



**T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
SU ÜRÜNLERİ ANABİLİM DALI**

**ÇEVRE DOSTU YENİ NESİL ULTRASON DESTEKLİ
EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK, *Cystoseira*
crinita MAKROALGİNDEN SODYUM ALGİNAT ÜRETİMİNİN
YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ İLE OPTİMİZASYONU
(Doktora Tezi)**

Neslihan ÖĞRETMEN

**Danışman
Prof. Dr. Emre ÇAĞLAK**

**RİZE
2025**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Su Ürünleri Anabilim Dalında, Prof. Dr. Emre ÇAĞLAK danışmanlığında, Neslihan ÖĞRETMEN tarafından hazırlanan *Çevre Dostu Yeni Nesil Ultrason Destekli Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak, Cystoseira crinita Makroalginden Sodyum Alginat Üretiminin Yanıt Yüzey Metodolojisi İle Optimizasyonu* adlı bu tez çalışması, 27/08/2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliğiyle/~~oy çokluğuyla~~ başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Ünvanı, Adı SOYADI	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Emre ÇAĞLAK	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Hakan KARAOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. Barbaros DİNÇER	
Üye	: Doç. Dr. Koray KORKMAZ	
Üye	: Doç. Dr. Barış BAYRAKLI	

ETİK BEYAN

Su Ürünleri Doktora Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “Çevre Dostu Yeni Nesil Ultrason Destekli Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak, *Cystoseira crinita* Makroalginden Sodyum Alginat Üretiminin Yanıt Yüzey Metodolojisi ile Optimizasyonu” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılabilecek bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

27/08/2025

Neslihan ÖĞRETMEN

ÖN SÖZ

Doktora tez çalışmamın her aşamasında, bilgi ve tecrübesi ile bu çalışmayı gerçekleştirmemde desteğini ve katkısını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Emre ÇAĞLAK’a, ayrıca tezin tüm süreçlerinde değerli katkılarda bulunan Tez İzleme Komitesi üyelerim Dr. Öğr. Üyesi Hakan KARAOĞLU ve Doç. Dr. Barbaros DİNÇER hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmama istatistiksel ve bilimsel olarak eşsiz değerler katan Doç. Dr. Şenol BAYRAKTAR hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Barış KARSLI’ya ayrıca teşekkür ederim.

Mevcut tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 124Y056 numaralı 1002-A Hızlı Destek Modülü ile desteklenmiştir. Bu kapsamda TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim süresince Yüksek Öğrenim Kurumu (YÖK) öncelikli alanlarda vermiş olduğu “100/2000 YÖK Doktora Burs Programı” ile desteklendiğim için YÖK’e teşekkür ederim.

Ayrıca doktora eğitimim döneminde çalışmakta olduğum AKERKO Su Ürünleri San. Nakl. Tarım Ürün. Ve Yetiştiriciliği LTD. ŞTİ’ Genel Müdürlerine; Sayın İsmail KOBYA ve Sayın Hüseyin YILMAZ’a göstermiş oldukları destek için teşekkürü borç bilirim.

Eskiden olduğu gibi şimdide tez çalışmamın her aşamasında maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen canım eşim Doç. Dr. Özen Yusuf ÖĞRETMEN’e ve sevgili çocuklarım Egemen ve Altan ÖĞRETMEN’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Neslihan ÖĞRETMEN
RİZE/2025

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN	II
ÖN SÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VIII
ABSTRACT.....	IX
KISALTMALAR	X
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ŞEKİLLER LİSTESİ	XIII
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	5
1.1. Algler ve Biyoteknolojik Önemleri.....	5
1.2. Makroalglerin Biyoteknolojik Uygulamaları.....	5
1.3. Denizel Makro Alglerinin Biyopolimer Üretimi Açısından Önemi.....	6
1.4. Alginik Asit ve Alginatlar	8
1.5. Alginik Asit ve Alginatların Tarihsel Gelişim	8
1.6. Alginatların Kimyasal Yapısı	9
1.7. Alginatların Özellikleri.....	10
1.7.1. Fiziksel Özellikler	11
1.7.2. Kimyasal Özellikler.....	12
1.7.3. Viskozite.....	13
1.7.4. M/G Oranı	14
1.7.5. Jel Oluşturma ve Jel Gücü.....	15
1.7.6. Film Oluşturma.....	17
1.7.7. Biyobozunurluk ve Biyoyumluluk	17
1.8. Alginat Kaynakları	17
1.9. <i>Cystoseira crinita</i> Genel Özellikleri ve Türkiye’deki Yayılışı.....	19
1.10. Alginatların Kullanım Alanları.....	21
1.11. Alginatların Ekstraksiyonu Yöntemleri.....	25
1.11.1. Geleneksel Yöntemler	25

1.11.2. Yeni Nesil Yöntemler	26
1.11.3. Geleneksel Yöntem ile Yeni Nesil Yöntemlerin Karşılaştırılması	27
1.12. Alginatların Standartları	28
1.13. Yanıt Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology - RSM)	29
1.14. Literatür Araştırması	300
1.15. Çalışmanın Amacı	433
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	45
2.1. Materyaller	45
2.1.1. Kahverengi Makroalg (<i>Cystoseira crinita</i>)	45
2.1.2. Ticari Sodyum Alginatlar	47
2.2. Metot	47
2.2.1. <i>Cystoseira crinita</i> Örneklerinin Hazırlanması	47
2.2.2. Değişkenlerin Belirlenmesi	50
2.2.2.1. Ekstraksiyon Sıcaklığı.....	51
2.2.2.2. Ekstraksiyon Süresi.....	52
2.2.2.3. Na ₂ CO ₃ Oranı.....	53
2.2.3. Deney Tasarımı.....	54
2.2.4. Sodyum Alginat Üretimi	56
2.2.5. Sodyum Alginat Kalite Analizleri	62
2.2.5.1. Sodyum Alginat Verimi	62
2.2.5.2. Nem Tayini (%).....	63
2.2.5.3. Ham Kül Tayini.....	63
2.2.5.4. Renk Ölçümü.....	63
2.2.5.5. pH Ölçümü.....	64
2.2.5.6. Jel Gücü Ölçümü.....	64
2.2.5.7. Viskozite Ölçümü.....	65
2.2.5.8. FTIR Ölçümü.....	65
2.3. İstatistiki Analiz	65
2.4. Optimizasyon	65
3. BULGULAR.....	67
3.1. Ticari Sodyum Alginatlara Ait Bulgular	67
3.2. Sodyum Alginat Verimine Ait Bulgular	71

3.3. Sodyum Alginat Nem Analiz Bulguları	71
3.4. Ham Kül Analiz Bulguları	71
3.5. pH Analiz Bulguları	72
3.6. Viskozite Analiz Bulguları	72
3.7. Jel Gücü Analiz Bulguları	73
3.8. Renk Analiz Bulguları.....	74
3.8.1. Soğuk Mevsime Ait Renk Analiz Bulguları	74
3.8.2. Sıcak Mevsime Ait Renk Analiz Bulguları	75
3.9. Fourier Dönüşümü-Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Bulguları.....	77
3.10. Yüzey Yanıt Metodolojisi ile Bulguların Değerlendirilmesi.....	84
3.10.1. Alginat Veriminin Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi	85
3.10.2. Ham Kül Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi	90
3.10.3. pH Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi	94
3.10.4. Viskozite Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi	98
3.10.5. Jel Gücü Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi	102
3.10.6. Renk Analizi Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi	107
3.10.6.1. L* Değeri.....	107
3.10.6.2. a* Değeri.....	112
3.10.6.3. b* Değeri.....	116
3.11. Optimizasyon	121
3.11.1. Soğuk Mevsim Örneklerinin Optimizasyon Verileri.....	121
3.11.2 Sıcak Mevsim Örneklerinin Optimizasyon Verileri	123
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	127
4.1. Elde Edilen Alginatın Veriminin Değerlendirilmesi	127
4.2. Elde Edilen Alginatın Nem Miktarının Değerlendirilmesi	129
4.3. Elde Edilen Alginatın Kül Miktarının Değerlendirilmesi	131

4.4. Elde Edilen Alginatın pH Değerlerinin Değerlendirilmesi	132
4.5. Elde Edilen Alginatın Viskozite Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	133
4.6. Elde Edilen Alginatın Jel Gücü Ölçümlerinin Değerlendirilmesi.....	135
4.7. Elde Edilen Alginatın Renk Analizlerinin Değerlendirilmesi	136
4.8. Elde edilen Sodyum Alginatın Ticari Alginatlar ile Karşılaştırılması	137
4.9. Optimal Koşulların Değerlendirilmesi.....	139
4.9.1 Model Uyum ve Hata Analizi.....	141
4.10. Genel Değerlendirme ve Öneriler	141
KAYNAKÇA.....	144



Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Anabilim Dalı : Su Ürünleri

Tez Türü : Doktora

Danışman : Prof. Dr. Emre ÇAĞLAK

Hazırlayan : Neslihan ÖĞRETMEN

Yıl : 2025

Sayfa Sayısı : 163

ÖZET

ÇEVRE DOSTU YENİ NESİL ULTRASON DESTEKLİ EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK, *Cystoseira crinita* MAKROALGİNDEN SODYUM ALGİNAT ÜRETİMİNİN YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ İLE OPTİMİZASYONU

Bu çalışmada, Karadeniz Rize kıyılarından yıllık olarak toplanan *Cystoseira crinita* kahverengi alginden sodyum alginat üretimi ve üretilen sodyum alginatın kalitesi belirlenmiştir. Yıllık olarak toplanan örnekler deniz suyu sıcaklığına göre soğuk ve sıcak mevsim olarak iki gruba ayrılmıştır. Ekstraksiyon işlemi geleneksel yöntemle karşılaştırmalı olarak çevre dostu yeni nesil bir yöntem olan ultrasonik destekli olarak yapılmıştır. Bu amaçla ultrasonik su banyosu kullanılmış, özellikle ekstraksiyon süresi ve enerjiden oldukça tasarruf edilmiştir.

Merkezî Kompozit Tasarım (Central Composite Design, CCD) kullanılarak Yanıt Yüzey Metodolojisi ile ekstraksiyon süreci; ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon sıcaklığı ve Na_2CO_3 oranı faktörleri dikkate alınarak her bir mevsim için ayrı olarak optimize edilmiştir. Ekstraksiyon verimi, ham kül miktarı, pH, viskozite, jel gücü ve renk parametreleri (a^* , b^* ve L^*) yanıt değişkenleri olarak değerlendirilmiştir. Analizlerde, bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki istatistiksel anlamlılık derecesi ve yanıt değişkenleri %95 güven düzeyinde varyans analizi (ANOVA) ve F-testi ile değerlendirilmiş, tahmin edilen koşullar deneysel olarak doğrulanmıştır. Elde edilen yanıtlar ayrıca üç farklı ticari alginat ile de karşılaştırılmıştır.

Optimum yanıtlar; ekstraksiyon verimi için %36,47 (soğuk mevsim) ve %30,38 (sıcak mevsim), ham kül miktarı için %26,97 (soğuk mevsim) ile %28,27 (sıcak mevsim) olarak belirlenmiştir. pH için optimum yanıtlar ise soğuk mevsimde 8,86; sıcak mevsimde 9,04 olmuştur. Minimum viskozite için optimum yanıtlar 5,07 mPa.s (soğuk mevsim) ile 4,41 mPa.s (sıcak mevsim) arasında iken maksimum viskozite için optimum yanıtlar 29,16 mPa.s (Soğuk mevsim) ile 19,17 mPa.s (sıcak mevsim) olarak tespit edilmiştir. Bir diğer kalite parametresi olan jel gücü optimum yanıtları soğuk mevsimde minimum 125,11g iken sıcak mevsimde 5,15g olmuştur. Aynı şekilde optimum jel gücü yanıtları ise sırası ile en çok 785,53g ve 693,75g olarak belirlenmiştir. Elde edilen alginat örnekleri acık renkte olup nem miktarları endüstriyel olarak alginat üretiminde kullanılan diğer türler ile benzerlik göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Cystoseira crinita*, sodyum alginat, ultrasonik destekli ekstraksiyon, yanıt yüzey metodolojisi (RSM), merkezi kompozit tasarım (CCD), ekstraksiyon verimi, jel gücü, viskozite, kahverengi algler, Karadeniz, optimizasyon

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Department of Aquaculture

Thesis Type : Doctoral Thesis

Supervisor : Prof. Dr. Emre ÇAĞLAK

Author : Neslihan ÖĞRETMEN

Year : 2025

Pages : 163

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF SODIUM ALGINATE PRODUCTION FROM *Cystoseira crinita* MACROALGAE USING AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY NEXT-GENERATION ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION METHOD BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

In this study, sodium alginate was produced from the brown seaweed *Cystoseira crinita* annually collected from the Rize coasts of the Black Sea, and the quality of the extracted sodium alginate was evaluated. The collected samples were categorized into two groups—cold and warm seasons—based on seawater temperature. Compared to the conventional extraction process, an environmentally friendly, next-generation ultrasonic-assisted extraction method was employed using an ultrasonic water bath, which significantly reduced both extraction time and energy consumption.

Using a Central Composite Design (CCD) under Response Surface Methodology (RSM), the extraction process was optimized separately for each season by considering the extraction time, extraction temperature, and Na_2CO_3 concentration as factors. The response variables were extraction yield, crude ash content, pH, viscosity, gel strength, and color parameters (a^* , b^* , and L^*). The statistical significance of the independent variables on the responses was analyzed at a 95% confidence level using analysis of variance (ANOVA) and F-test, and the predicted conditions were experimentally validated. Additionally, the obtained responses were compared with those of three different commercial alginates.

The optimum responses were determined as 36.47% (cold season) and 30.38% (warm season) for extraction yield, and 26.97% (cold season) and 28.27% (warm season) for crude ash content. The optimum pH values were 8.86 for the cold season and 9.04 for the warm season. Minimum viscosity values were optimized at 5.07 mPa·s (cold season) and 4.41 mPa·s (warm season), while maximum viscosity values reached 29.16 mPa·s and 19.17 mPa·s, respectively. Gel strength, another quality indicator, showed minimum values of 125.11 g (cold season) and 5.15 g (warm season), while maximum values reached 785.53 g and 693.75 g, respectively. The extracted alginate samples exhibited light coloration, and their moisture contents were comparable to those of alginates obtained from other species used in industrial production.

Keywords: *Cystoseira crinita*, sodium alginate, ultrasonic-assisted extraction, response surface methodology (RSM), central composite design (CCD), extraction yield, gel strength, viscosity, brown seaweed, Black Sea.

KISALTMALAR

a*	:	Kırmızılık değeri
A	:	Sıcaklık
b*	:	Sarılık değeri
B	:	Oran
C	:	Süre
CCD	:	Central Composite Desing (Merkezi Bileşen Tasarımı)
cm	:	Santimetre
dk	:	Dakika
FT-IR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	:	Gram
HCl	:	Hidroklorik asit
K	:	Soğuk mevsim
L*	:	Aydınlık değeri
mPa.s	:	Milipaskal
Na ₂ CO ₃	:	Sodyum karbonat
No.	:	Numara
Na-Alginat	:	Sodyum alginat
RSM.	:	Yanıt Yüzey Metodolojisi
vd.	:	ve diğerleri
vs.	:	Vesaire
Y	:	Sıcak mevsim

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1. Alginik asit ve alginatların çözünürlükleri	12
Tablo 2. <i>Cystoseira crinita</i> 'nın biyokimyasal içeriği ve uygulama alanları.	21
Tablo 3. Yeşil alginat ekstraksiyon proseslerinin geleneksel ekstraksiyon prosesleriyle karşılaştırılması (Saji vd., 2022)	27
Tablo 4. Alginik asit ve tuzlarının (E 400- E 404) tanımlanmasına (EFSA, 2017) ..	28
Tablo 5. EU L 83 mevzuatına göre sodyum alginat (E401) standartları	29
Tablo 6. Deniz suyu sıcaklıkları (MGM, 2022)	49
Tablo 7. Bağımsız Değişkenler ve Seviyeleri	55
Tablo 8. Deney tasarımı	55
Tablo 9. Calumpong vd., 1999'a göre çalışmada yapılan değişiklikler	57
Tablo 10. Bağımlı ve bağımsız değişkenler için amaç ve sınırlamalar	66
Tablo 11. Ticari Sodyum alginata ait bulgular	67
Tablo 12. Ticari Sodyum alginata ait renk analizi bulgular	67
Tablo 13. Soğuk mevsime ait sodyum alginat verimi ve kalite analizleri bulguları .	69
Tablo 14. Sıcak mevsime ait sodyum alginat verimi ve kalite analizleri bulguları ..	70
Tablo 15. Soğuk mevsime ait sodyum alginat renk analizi bulguları	74
Tablo 16. Sıcak mevsime ait sodyum alginat renk analizi bulguları.....	76
Tablo 17. Farklı çalışmalarda elde edilen sodyum alginata ait FTIR spektrum tepe değerleri ve bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar	78
Tablo 18. Verim için ANOVA analizleri tablosu	85
Tablo 19. Ham kül bulguları için ANOVA analizleri tablosu.....	90
Tablo 20. pH için ANOVA tablosu.....	94
Tablo 21. Viskozite için ANOVA tablosu	98
Tablo 22. Jel gücü için ANOVA tablosu.....	103
Tablo 23. L* için ANOVA tablosu	107
Tablo 24. a* değeri için ANOVA tablosu	113
Tablo 25. b* değeri için ANOVA tablosu.....	117
Tablo 26. Bağımlı ve bağımsız değişkenler için amaç ve sınırlamalar	122
Tablo 27. Amaç fonksiyonlarına göre optimum bağımsız değişken seviyeleri	122
Tablo 28. Deneysel ve optimum sonuçların karşılaştırılması	123

Tablo 29. Bağımlı ve bağımsız değişkenler için amaç ve sınırlamalar	124
Tablo 30. Amaç fonksiyonlarına göre optimum bağımsız değişken seviyeleri	124
Tablo 31. Deneysel ve optimum sonuçların karşılaştırılması	125



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Na alginatın moleküler yapısı (a) monomer (b) zincir konformasyonu (Zhang et al. 2022)	10
Şekil 2. Sodyum alginat ve Ca^{2+} iyonunun yumurta kutusu oluşturmaları (Yuan vd., 2021).	16
Şekil 3. Alginat üretimi için endüstriyel olarak hasat edilen deniz yosunu kaynaklarının dünya çapındaki dağılımı (Peteiro, 2018).	18
Şekil 4. Alginatın kullanım alanlarına ait bazı örnekler	22
Şekil 5. Sodyum alginat üretimi şematik diyagramı	25
Şekil 6. Çalışmada kullanılan <i>Cystoseira crinita</i> (Desf.) Bory esmer makroalgi (Orijinal, 2022)	46
Şekil 7. Aylık örneklerin toplandığı alana ait görüntüler (Orijinal 2022).....	46
Şekil 8. Örnekleme alanının yapıldığı alana ait uydu görüntüleri.....	47
Şekil 9. Kurutulmuş örneklerin kavanoz içerisinde depolanması (Orijinal, 2022) ...	48
Şekil 10. Örneklerin öğütülmesi (A-Öğütme öncesi, B-Öğütme sonrası) (Orijinal, 2022)	49
Şekil 11. Örneklerin Elenmesi (Orijinal, 2022).....	50
Şekil 12. Ekstraksiyon işleminin yapıldığı ultrasonik su banyosu (Orijinal 2024) ...	56
Şekil 13. Sodyum alginat üretim aşamaları	58
Şekil 14. Ultrasonik su banyosunda sodyum alginat ekstraksiyonu (Orijinal, 2024).59	
Şekil 15. Ekstraksiyon sonrası yapılan işlemlere ait görseller (Orijinal ,2024)	60
Şekil 16. Sodyum alginatın etanol ile çöktürülmesi (Orijinal, 2024)	61
Şekil 17. Aseton ile sodyum alginatın saflaştırılması (Orijinal, 2024).....	61
Şekil 18. Kurutulmuş ve öğütülen sodyum alginat (Orijinal, 2024)	62
Şekil 19. Sodyum alginatta jelgücü analizi (Original, 2024)	64
Şekil 20. Ticari sodyum alginatların FT-IR spektrumları.....	79
Şekil 21. Soğuk mevsime ait 1K, 2K, 3K, 4K ve 5K metotlarının FT-IR spektrumları	80
Şekil 22. Soğuk mevsime ait 6K, 7K, 8K, 9K ve 10K metotlarının FT-IR spektrumları	80

Şekil 23. Soğuk mevsime ait 11K, 12K, 13K, 14K ve 15K metotlarının FT-IR spektrumları	81
Şekil 24. Soğuk mevsime ait 16K, 17K, 18K, 19K ve 20K metotlarının FT-IR spektrumları	81
Şekil 25. Sıcak mevsime ait 1Y, 2Y, 3Y, 4Y ve 5Y metotlarının FT-IR spektrumları	82
Şekil 26. Sıcak mevsime ait 6Y, 7Y, 8Y, 9Y ve 10Y metotlarının FT-IR spektrumları	82
Şekil 27. Sıcak mevsime ait 11Y, 12Y, 13Y, 14Y ve 15Y metotlarının FT-IR spektrumları	83
Şekil 28. Sıcak mevsime ait 16Y, 17Y, 18Y, 19Y ve 20Y metotlarının FT-IR spektrumları	83
Şekil 29. Soğuk mevsim sodyum alginat verimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	87
Şekil 30. Sıcak mevsim sodyum alginat verimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri.....	89
Şekil 31. Soğuk mevsim sodyum alginat ham kül üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri.....	92
Şekil 32. Sıcak mevsim sodyum alginat ham kül üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	93
Şekil 33. Soğuk mevsim sodyum alginat pH değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	96
Şekil 34. Sıcak mevsim sodyum alginat pH değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	97
Şekil 35. Soğuk mevsim sodyum alginat viskozite değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	100
Şekil 36. Sıcak mevsim sodyum alginat viskozite değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	101
Şekil 37. Soğuk mevsim sodyum alginat jel gücü değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	105
Şekil 38. Sıcak mevsim sodyum alginat jel gücü değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri.....	106

Şekil 39. Soğuk mevsim sodyum alginat L^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	109
Şekil 40. Sıcak mevsim sodyum alginat L^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	111
Şekil 41. Soğuk mevsim sodyum alginat a^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	114
Şekil 42. Sıcak mevsim sodyum alginat a^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	115
Şekil 43. Soğuk mevsim sodyum alginat b^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	118
Şekil 44. Sıcak mevsim sodyum alginat b^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri	120

GİRİŞ

Algler, fotosentetik yetenekleri olan, sucul ortamlarda yaygın olarak bulunan ökaryotik ya da prokaryotik olabilen çeşitli mikroorganizmaları içeren bir organizma grubudur. Bu canlılar hem denizel hem de tatlısu ekosistemlerinin birincil üreticileri olarak ekosistem dengesinin sağlanmasında kritik rol oynarlar (Barsanti ve Gualtieri, 2014).

Algler, fotosentetik pigmentlerine, hücre yapısına ve yaşam döngüsüne göre çeşitli sınıflara ayrılır. Bunlar arasında mikroalgler (örneğin klorofitler, diyatome) ve makroalgler (örneğin kahverengi, kırmızı ve yeşil algler) yer alır (Gupta vd., 2023).

Mikro algler: Mikroskobik boyutlarda olan ve çoğunlukla planktonik yaşayan alglerdir. Örnek türler arasında *Chlorella*, *Spirulina*, *Dunaliella* gibi türler yer alır. Genellikle hızlı büyüme özellikleri ve biyokütle üretim kapasiteleri nedeniyle biyoteknolojik çalışmalarda yoğun ilgi görmektedirler (Gupta vd., 2023).

Makro algler, yani halk arasında bilinen adıyla deniz yosunları, denizel ortamlarda yaşayan ve çıplak gözle görülebilecek büyüklükte olan çok hücreli fotosentetik organizmalardır. Renklerine göre başlıca üç gruba ayrılırlar (Gupta ve Abu-Ghannam, 2011).

Kahverengi algler (Phaeophyceae): Örn. *Fucus*, *Ascophyllum*, *Cystoseira*

Kırmızı algler (Rhodophyceae): Örn. *Gracilaria*, *Gelidium*

Yeşil algler (Chlorophyceae): Örn. *Ulva*, *Codium*

Her grup, kendine özgü biyokimyasal bileşikler üretme kapasitesine sahiptir ve bu özellikleri onları farklı endüstriyel uygulamalar için değerli kılmaktadır (Holdt ve Kraan, 2011).

Yeşil algler, özellikle selüloz benzeri polisakkaritler ve biyoaktif lif yapıları açısından potansiyele sahiptir. *Ulva lactuca* gibi türlerden elde edilen ulvan, bağışıklık düzenleyici etkileri nedeniyle fonksiyonel gıdalarda ve biyomateryallerde değerlendirilmektedir (Lahaye ve Robic, 2007).

Kırmızı alglerden agar ve karragenan gibi maddeler elde edilir. Agar, mikrobiyolojik kültür ortamlarında kullanılırken; karragenan, süt ürünleri ve

kozmetikler gibi ürünlerde jelleştirici ve stabilizatör olarak görev yapar (Bixler ve Porse, 2011).

Kahverengi algler (örn. *Laminaria*, *Ascophyllum*, *Cystoseira*) ise biyoteknolojik olarak önemli polisakkaritlerin üretiminde kullanılır. Bunlar arasında alginat, laminaran ve fucoidan gibi bileşikler bulunur. Alginat, gıda sanayisinde kıvam arttırıcı, ilaç sanayinde ise kontrollü salım sistemlerinde ve yara örtüsü gibi biyomedikal ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Holdt ve Kraan, 2011).

Algler, fotosentetik aktiviteleri ve biyokimyasal zenginlikleri sayesinde hem doğanın dengesinin korunmasında hem de biyoteknolojik gelişmelerin sürdürülebilirliği açısından vazgeçilmez doğal kaynaklardır. Gerek mikroalgler gerekse makroalgler, farklı endüstri dallarına yönelik çok sayıda ürün ve uygulama geliştirilmesine olanak sunarak, günümüzün ve geleceğin biyolojik kaynak ihtiyacına yanıt verme potansiyeli taşımaktadır.

Özellikle alginattan agar'a, fenolik bileşiklerden biyogübreye, hata biyobozunur film yapımına kadar uzanan geniş ürün yelpazesi, onları sürdürülebilir biyoteknolojik çözümlerin merkezine yerleştirmektedir. Bu nedenle, denizel biyoçeşitliliğin korunması ve makroalg kaynaklarının sürdürülebilir şekilde kullanılması bilimsel ve ekonomik açıdan stratejik bir öneme sahiptir.

Denizel alglerin sürdürülebilir kullanımı, Avrupa Birliği'nin mavi biyoekonomi stratejisinde öncelikli konular arasında yer almaktadır (European Commission, 2018). Türkiye açısından da yerli türlerin değerlendirilmesi, çevreyle dost üretim yöntemlerinin yaygınlaştırılması ve katma değerli ürün geliştirme kapasitesinin artırılması açısından kritik bir fırsat sunmaktadır. Özellikle *Cystoseira crinita* gibi doğal stoklardan elde edilecek biyopolimerlerin, biyomedikal, gıda ve kozmetik gibi yüksek teknoloji gerektiren alanlarda kullanımı mümkündür.

Cystoseira crinita, Türkiye kıyılarında yaygın bulunan yerli bir makroalg türü olarak, sürdürülebilir biyopolimer üretimi ve biyoaktif madde kaynağı potansiyeli taşımaktadır. Bu türün hem bilimsel olarak daha detaylı karakterize edilmesi hem de endüstriyel ölçekte üretime kazandırılması, Türkiye'nin bioekonomik kapasitesini artıracaktır. Yerli makroalglerin kullanımı, dışa bağımlılığı azaltan, çevreye duyarlı ve katma değerli ürün odaklı stratejik bir yönelimi temsil etmektedir.

Genellikle dünya çapında alginat üretimi için kullanılan makroalgler ve bakteriler üzerine sayısız çalışmalar yapılmış ve pek çok farklı alginat üretim prosedürü patenti alınmıştır. Ancak ülkemizde özellikle Karadeniz kıyılarında sıkça yayılım gösteren *Cystoseira crinita* makroalgi üzerine alginat ekstraksiyonu çalışmaları oldukça sınırlı kalmıştır. Öte yandan teknolojinin ilerlemesi, çevre kirliliğinin artması ve karbon ayak izini azaltılmak istenmesi, endüstriyel alanda daha kısa sürede daha verimli çalışma koşullarının tercih edilmesi gibi nedenlerle birlikte makroalglerden alginat gibi polisakkaritlerin elde edilmesinde çevre dostu yeni nesil ekstraksiyon metotları üzerinde bilimsel çalışmaların hızla arttığı görülmektedir.

Bugün, rekabete dayalı piyasada optimizasyon teorisinin ve tekniklerinin uygulanması gereklidir. Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır.

Optimizasyon, ekstraksiyonun belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için (örneğin; maksimum verim) karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir (Banga vd., 2003).

Ekstraksiyon işlemlerinde optimizasyon çalışması yapılması fazla zaman kaybına ve kimyasal kullanımına neden olmaktadır. Kimyasal kullanımı fazla olması, birçok etkenin ekstraksiyon üzerine olan etkisinin belirlenmesinde analiz edilecek çok fazla grupların oluşması, fazla iş gücü ve zaman kaybına yol açması nedeni ile son yıllarda ekstraksiyon optimizasyonu işlemlerinin bu olumsuz yönlerini azaltmak için RSM (Response Surface Methodology) diğer bir ifade ile “Yanıt Yüzey Metodolojisi” kullanımı artmıştır.

Çalışmamızda sodyum alginat verimliliğini arttırmak, enerji tüketimini azaltmak ve atık üretimini en aza indirmek için, daha net bir ifade ile çevre dostu yeni nesil ultrasonik ekstraksiyon (yeşil ekstraksiyon) yöntemi ile geleneksel ekstraksiyon yönteminin eksik görülen yönlerini iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla yapılacak çalışma ile geleneksel ekstraksiyon metodundan farklı olarak saatler süren ekstraksiyon süresinin dakikalara sığdırılması hedeflenmiştir.

Yeni nesil ultrasonik destekli ekstraksiyon ile çok daha kısa sürede, geleneksel alginat üretimine kıyasla karakteristik özelliklerini ve kalitesini korumuş sodyum alginat üretilbileceği ve optimum koşulların tespit edilmesi amacı ile;

Rize kıyılarından toplanan *Cystoseira crinita* kahverengi makro alginden ultrasonik banyo yardımıyla sodyum alginat ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve süreç parametrelerinin optimizasyonu için Yanıt Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology- RSM) kullanılmıştır. Ultrasonik ekstraksiyon, klasik yöntemlere kıyasla daha hızlı, daha az kimyasal kullanımı gerektiren ve çevreye daha duyarlı bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. RSM ise deneysel veriler üzerinden matematiksel modellemeler yaparak en uygun işlem koşullarının diğer ifade ile optimizasyonunun istatistiksel olarak belirlenmesini sağlamıştır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Algler ve Biyoteknolojik Önemleri

Algler, doğal kaynak olarak sahip oldukları zengin biyokimyasal içerikleri sayesinde biyoteknolojik, çevresel ve ekonomik açıdan çok çeşitli uygulamalara sahiptir.

Algler, özellikle fotosentez yoluyla büyük miktarda karbondioksiti sabitleyerek atmosferdeki karbon dengesinin korunmasına katkı sağlar. Bu özellikleriyle iklim değişikliğiyle mücadelede doğal biyofiltre görevi görebilirler (Wang vd., 2008).

Mikro ve makroalgler, yüksek oranda karbonhidrat, protein ve lipid içerdikleri için yenilenebilir enerji üretimi (biyoetanol, biyodizel), fonksiyonel gıdalar, hayvan yemleri ve tarımsal biyogübreler gibi alanlarda kullanılabilirler (Chisti, 2007; Khan vd., 2009).

Alglerden elde edilen alginat, agar, karragenan, fucoidan gibi polisakkaritler; gıda, ilaç, tekstil, kozmetik ve biyomedikal endüstrilerde katkı maddesi veya fonksiyonel bileşen olarak kullanılmaktadır (Bixler ve Porse, 2011). Özellikle kahverengi alglerden elde edilen alginat, ilaç salım sistemleri ve doku mühendisliği uygulamaları için uygundur (Peasura vd., 2015).

Algler, doğal antioksidanlar, fenolik bileşikler, pigmentler (klorofiller, karotenoidler, fikobiliproteinler) ve sekonder metabolitler bakımından zengindir. Bu bileşikler antibakteriyel, antiviral, anti inflamatuvar ve antikanser özellikler gösterebilir (Plaza vd., 2008).

Bazı alg türleri, ağır metallerin ve organik kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Bu özellikleriyle atık su arıtımı, tarım arazilerinin temizlenmesi gibi çevresel uygulamalarda değerlendirilmektedir (Christenson ve Sims, 2011).

1.2. Makroalglerin Biyoteknolojik Uygulamaları

Makroalgler, özellikle kahverengi algler (örn. *Laminaria*, *Ascophyllum*, *Cystoseira*) biyoteknolojik olarak önemli polisakkaritlerin üretiminde kullanılır. Bunlar arasında alginatlar, laminaran ve fucoidan gibi bileşikler bulunur. Alginat, gıda

sanayisinde kıvam arttırıcı, ilaçlarda kontrollü salım sistemlerinde ve yara örtüsü gibi biyomedikal ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Holdt ve Kraan, 2011).

Kırmızı alglerden ise agar ve karragenan gibi maddeler elde edilir. Agar, mikrobiyolojik kültür ortamlarında kullanılırken; karragenan, süt ürünleri ve kozmetikler gibi ürünlerde jelleştirici ve stabilizatör olarak görev yapar (Bixler ve Porse, 2011).

Makro algler; yüksek lif, vitamin, mineral (özellikle iyot, kalsiyum, magnezyum) ve antioksidan bileşikler içerdiğinden insan sağlığına olumlu etkileri olan fonksiyonel gıdalar olarak kabul edilmektedir. Ayrıca bazı türlerde bulunan fenolik bileşikler ve pigmentler (örneğin fukoksantin) anti-inflamatuar, anti-tümör ve anti-viral etkilere sahiptir (Siriwardhana vd., 2008).

Cilt bakım ürünlerinde nemlendirici, yaşlanma karşıtı ve antioksidan özellikleri nedeniyle makroalgler kullanılmaktadır. Özellikle kahverengi alglerden türetilen bileşikler, UV hasarını önleyici ve kolajen üretimini teşvik edici etkileriyle dikkat çeker (Wijesinghe ve Jeon, 2012).

Makroalglerden izole edilen metabolitler arasında polifenoller, flavonoidler, steroller ve terpenoidler bulunur. Bu bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antikanser ve antienflamatuar etkileri olduğu gösterilmiştir (Plaza vd., 2008). Bu nedenle makroalgler, doğal ilaç geliştirme çalışmalarında önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır.

Makro alg ekstreleri, tohum çimlenmesini artırıcı, bitki büyümesini teşvik edici ve stres dayanıklılığını artırıcı özelliklere sahiptir. Ayrıca alglerin toprağa uygulanması, biyolojik gübre (biyogübre) olarak toprağın mikrobiyal yapısını ve verimliliğini iyileştirebilir (Khan vd., 2009).

Bazı kahverengi makroalg türleri ağır metaller ve besin fazlalığını absorbe ederek deniz ortamlarındaki kirliliğin azaltılmasında kullanılabilir. Özellikle *Cystoseira crinita* gibi türler, Karadeniz gibi kapalı deniz ekosistemlerinde doğal biyofiltrasyon işlevi görebilir (Sivagnanam vd., 2015).

1.3. Denizel Makro Alglerinin Biyopolimer Üretimi Açısından Önemi

Deniz makro algleri, doğal biyopolimer üretimi açısından son derece zengin ve sürdürülebilir bir kaynaktır. Özellikle makroalgler (deniz yosunları), çevre dostu,

biyobozunur ve fonksiyonel biyopolimerlerin üretiminde alternatif kaynaklar olarak ön plana çıkmaktadır (Rinaudo, 2008). Günümüzde gıda endüstrisinden ilaç sanayine, ambalaj materyallerinden doku mühendisliğine kadar birçok sektörde alg kökenli biyopolimerler yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Yeşil makro algler (Chlorophyceae), özellikle selüloz benzeri polisakkaritler ve biyoaktif lif yapıları açısından potansiyele sahiptir. *Ulva lactuca* gibi türlerden elde edilen ulvan, bağışıklık düzenleyici etkileri nedeniyle fonksiyonel gıdalarda ve biyomateryallerde değerlendirilmektedir (Lahaye ve Robic, 2007).

Kırmızı makro algler (Rhodophyceae), özellikle agar ve karragenan gibi suda çözünür jel oluşturunucu biyopolimerlerin üretiminde kullanılır. Agar, ağırlıklı olarak *Gelidium* ve *Gracilaria* türlerinden elde edilir ve mikrobiyolojik besiyerlerinde, gıda jelleştiricilerinde ve biyomalzemelerde kullanılır (Armisen, 1995). Karragenan ise *Kappaphycus* ve *Eucheuma* gibi türlerden izole edilir. Gıda sektöründe süt ürünleri ve tatlılarda stabilizatör olarak görev yaparken; farmasötik endüstride tablet yapımında bağlayıcı ve film oluşturunucu olarak değerlendirilir (Necas ve Bartosikova, 2013). Kırmızı alg kökenli bu biyopolimerler hem yüksek saflıkta elde edilebilmeleri hem de toksik olmamaları nedeniyle insan sağlığına yönelik uygulamalarda avantaj sunmaktadır.

Kahverengi makro algler (Phaeophyceae), hücre duvarlarında ve vakuollerinde depoladıkları çeşitli polisakkaritler sayesinde, gıda, farmasötik ve biyomedikal sektörler için yüksek katma değerli doğal ürün kaynakları arasında yer alır. Bu alglerden elde edilen başlıca polisakkaritler alginat, fucoidan ve laminarin' dir (Rupérez, 2002; Holdt ve Kraan, 2011). Özellikle alginik asit üretimi açısından büyük öneme sahiptir. Alginat, hücre duvarında yer alan yapısal polisakkarittir ve D-mannuronik asit (M) ile L-guluronik asit (G) birimlerinin blok diziliminden oluşur. Bu yapı, jelleşme kapasitesi ve viskozite özelliklerini doğrudan etkiler (Draget vd., 2005). Alginat, gıda endüstrisinde stabilizatör ve kıvam artırıcı; biyomedikal alanda ise yara örtüsü, hücre kapsülleme ve kontrollü ilaç salımı sistemlerinde kullanılmaktadır (Lee ve Mooney, 2012).

Türkiye'nin Karadeniz kıyılarında yaygın bulunan *Cystoseira crinita* gibi yerli kahverengi alg türlerinin yüksek kalitede alginat içerdiği ve biyopolimer üretimi için uygun olduğu çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur (Sivagnanam vd., 2015).

1.4. Alginik Asit ve Alginatlar

Esmer alglerin hücre duvarları arasında bulunan ve hücre duvarının güçlendirilmesinde önemli bir rol oynayan (Kloareg vd., 1988) Alginik asit, B-d mannoprünarik asidin 1:4 glikozidik zincirleriyle bağlanmasıyla meydana gelir (Atay, 1984). Alginik asit suda çözünmeyen beyaz sarımtırak bir maddedir (Plevneli, 1989).

Alginik asit ilk olarak İngiliz kimyager E.C.C. Stanford tarafından 1881 yılında Kelp adı ile bilinen Laminariales ailesine ait esmer alglerden faydalı ürünler arayışı sırasında keşfedilmiştir. Alginik asidin sodyum, kalsiyum ve potasyum gibi iyonlar ile bağlanması sonucunda ortaya çıkan tuzlar yani alginatlar, aynı zamanda algin olarak da bilinir ve alginik asidin tuzları veya bu bileşiğin herhangi bir türevinin genel adı olarak da adlandırılmaktadırlar (Peteiro., 2018).

Myklestad 1968 yılında yapmış olduğu çalışmalarda; alginik asidin hücrede esasen kalsiyum alginat formunda, kısmen magnezyum, potasyum ve sodyum alginat formunda olduğunu bulmuştur. Denizel makro alglerden elde edilen ekstrakt genellikle sodyum alginattır. 1883'te Kelp adı verilen makro algde sodyum alginatın keşfedilmesinden bu yana birçok bilim insanı sodyum alginat üzerine uzun vadeli araştırmalar yürütmüştür.

1.5. Alginik Asit ve Alginatların Tarihsel Gelişim

Kahverengi deniz alglerinin işlenmesine dayalı alginat endüstrisinin öncüsü E. C. C. Stanford'dır. Stanford, deniz yosunları üzerine birçok makale yayımlamış ve deniz yosunundan alginat üretimi için bir patent almıştır. En sık alıntılanan tarih 1884 olmasına rağmen, aslında patent 12 Ocak 1881'de verilmiştir. Bu dönemde üretilen ürünler yüksek seviyelerde azot içermekteydi. 1896'da Kreitling saf alginik ürettiğine dair başka bir patent almıştır. Ancak bu patentler üzerine de yapılan araştırmalar sonucunda üretilen ürünlerin yeteri kadar saf olmadığını göstermiştir (Clare, 1993).

1800 lü yılların sonu 1900 lü yılların ilk yıllarında denizel makro algler alginat üretimi amacıyla Birleşik Krallıkta birkaç şirket kurulmuştur.

Çin'de ise 1980'li yıllarda; yerel olarak yetiştirilen *Saccharina japonica*'dan düşük maliyetli ve düşük kaliteli (yalnızca tekstil baskı ve kâğıt kaplama gibi

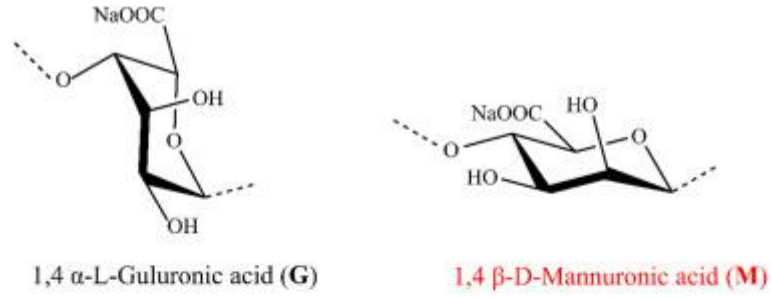
endüstriyel alanlarda kullanılabilen) alginat üretimine başlamıştır. 1990'lı yıllara gelindiğinde ise Çin'li üreticilerin, *S. japonica*'yı başarılı bir şekilde kültüre etmesi sonucunda bol miktarda alginat üretmeye başlamış ve Batı pazarıyla rekabet etmeye başlamışlardır. Şu anda, Çinli üreticiler, küresel pazarda alginat ürünlerinin çoğunluğunun üretmektedirler.

1929 yılında ABD'de büyük ölçekli endüstriyel üretimi başlamış, 1944'te gıda sektörüne uygun alginat üretimi başlamış, son 30 yıldır ise ilaç endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmakta olan alginik asit ve alginatların üretimi başlamıştır.

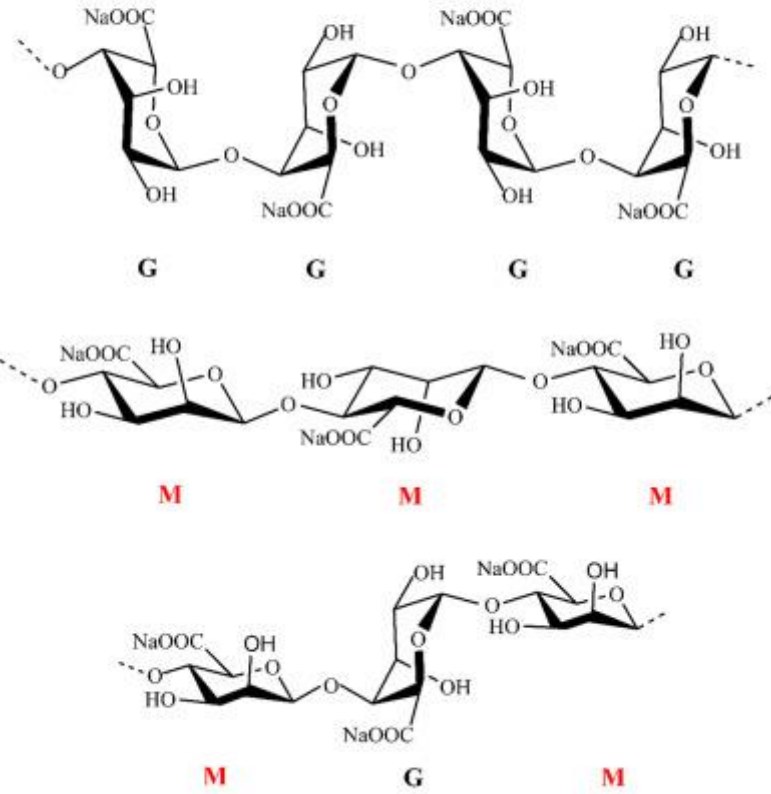
1983 yılında Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi, alginik asit ve alginatları; gıdanın bir bileşeni olarak doğrudan kullanımını onaylamıştır

1.6. Alginatların Kimyasal Yapısı

1955 yılında L-guluronat kalıntısının tanımlanmasından önce (Fischer ve Dörfel, 1955), alginatın başlıca bileşeninin D-mannuronat olduğu düşünülmektedir. Daha sonra, kalsiyum ve mangan tuzları kullanılarak yapılan fraksiyonel çöktürme işlemleri ile alginatın gerçek blok kopolimer yapısı ortaya konmuş ve mannuronat/guluronat oranının (M/G oranı) alginatın doğal kaynağına bağlı olduğu Haug ve arkadaşları tarafından doğrulanmıştır (Haug, 1959). Günümüzde iyi bilinmektedir ki, alginatlar dallanmamış polisakkaritlerdir ve β -(1→4) bağlarıyla bağlanmış D-mannuronik asit (M) ile α -(1→4) bağlarıyla bağlanmış L-guluronik asit (G) kalıntılarından oluşan iki doğrusal ikili kopolimer bloktan meydana gelirler (Şekli 1). Bu iki yapı taşı, polimer zinciri boyunca homopolimer (MM, GG) veya heteropolimer (MG, GM) blokları şeklinde dizilir (Draget vd., 2005; Rinaudo, 2008).



(A)



(B)

Şekil 1. Na alginatın moleküler yapısı (a) monomer (b) zincir konformasyonu (Zhang et al. 2022)

1.7. Alginatların Özellikleri

Alginatların fiziksel ve kimyasal özellikleri, onların birçok gıda ve endüstriyel uygulamada kullanımını mümkün kılmaktadır. Bu özellikler arasında suyu tutma ve su tutma kapasitesi; jelleştirici, viskozite artırıcı ve dengeleyici özellikler; emülsifiye edici özellikler ve kalsiyum gibi iki değerlikli katyonların varlığında sıcaklıktan

bağımsız olarak gerçekleşen çözelti/jel geçişi yer almaktadır (Draget ve ark., 2005). Alginatlar suyla kolayca bağlanarak düşük miktarlarda bile yüksek viskoziteye sahip kıvam artırıcılar oluşturabilir. Alginatın kimyasal bileşimi ve buna bağlı fiziksel özellikleri, elde edildiği makroalg türüne, yapısına ve çevresel koşullara göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, bazı türler güçlü jel oluşturan bir alginat sağlarken, diğer türler daha zayıf jel oluşturur; bazı türlerden kolaylıkla beyaz/krem renkte alginat elde edilirken, diğerlerinden ekstra işlem sonrası elde edilebilir ve genellikle rengin önemli olmadığı teknik uygulamalarda tercih edilir (McHugh ve Dennis, 2003). Ayrıca yetiştirme ortamı da etkilidir; alginatların iyon bileşimi, alglerin büyüdüğü deniz suyundaki iyon değişim dengesi tarafından belirlenmektedir (Pawar ve Edgar., 2012). Alginattaki guluronat miktarı da makroalg türüne, hasat zamanındaki yaşına, coğrafi konumuna ve çıkarılan bitki kısmına bağlı olarak değişir (Fett ve Chandi, 1995).

1.7.1. Fiziksel Özellikler

Alginatlar kokusuzdur ve beyazdan sarımsı kahverengiye kadar değişen renklerde bulunabilirler. Belirgin bir tatları yoktur. Sodyum alginatın kaynama ve erime noktası yokken 200°C'nin (392°F) üzerindeki sıcaklıklarda kendiliğinden tutuşmaktadır (Yang vd., 2011).

Alginatların çözünürlüğü, çözeltinin toplam iyonik gücünden, serbest kalsiyum konsantrasyonundan ve çözücünün pH'ından etkilenir (Van den Brink ve ark., 2009). Sodyum, potasyum ve amonyum alginatlar sıcak ve soğuk suda çözünür (Saltmarsh, 2013). İki değerlikli katyonlarla (örneğin Ca^{2+} , Mg^{2+}) oluşturulan alginatlar çözünmez; ancak suyla temas ettiklerinde şişerler (Khotimchenko vd., 2001). Amonyum, potasyum ve sodyum alginatlar etanol ve eterde çözünmez (FAO ve WHO, 1997). Kalsiyum alginat etanolde kısmen çözünür ve sodyum polifosfat veya sodyum karbonatta yavaşça çözünür. Alginatlar özellikle kalsiyum gibi iki değerlikli katyonlarla seçici olarak bağlanır ve bu nedenle kalsiyum içeriği yüksek süt veya sert sularda çözünmez hale gelir. Tüm alginat türleri yağlarda, katı yağlarda ve organik çözücülerde çözünmez. Alginatların sulu ortamlardaki davranışları Tablo 1'de verilmiştir (Yadav ve Ahmedi, 2019).

Tablo 1. Alginik asit ve alginatların çözünürlükleri

	Asidik Ortam	Alkali Ortam	İki Değerlikli Katyon Çözeltisi	Su (Soğuk/Sıcak)
Alginik Asit	Çözünmez	Çözünür	Çözünmez	Çözünmez
Sodyum Alginat	Çözünmez	Çözünür	Çözünmez	Çözünür
Potasyum Alginat	Çözünmez	Çözünür	Çözünmez	Çözünür
Kalsiyum Alginat	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez
Amonyum Alginat	Çözünmez	Çözünür	Çözünmez	Çözünür
Propilen Glikol Alginat	Çözünür	Çözünür	Çözünür	Çözünür

Sodyum alginatın çözünürlüğü pH değerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Nötr ve hafif alkali koşullarda (%4–10 pH aralığında) suda tamamen çözünür. Ancak pH değeri 3'ün altına düştüğünde, aljinat alginik asit formuna dönüşerek çözeltiden çöker ve çözünürlüğünü kaybeder. Bu özellik, pH kontrollü salım sistemleri gibi uygulamalarda alginatın kullanımını etkili kılar (Draget vd., 2005). Heterojen yapıdaki (MG bloklu) alginatlar, homojen blok yapısına sahip (MM veya GG) alginatlara göre daha düşük pH'da çöker. Alginatlar pH 10'a kadar alkali koşullarda kararlıdır; bu değerin üzerinde depolimerizasyon başlar (Yadav ve Ahmedî, 2019).

1.7.2. Kimyasal Özellikler

Alginatların yapısında karboksil ($-\text{COOH}$) ve hidroksil ($-\text{OH}$) grupları bulunmaktadır. Karboksil grupları, pH 6'nın üzerinde iyonlaşarak karboksilat ($-\text{COO}^-$) formuna dönüşür ve polimerin aniyonik karakterini artırır (Torres vd., 2022). Bu iyonik özellik, alginatların metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilmesine ve çözeltide yüksek iyon değişim kapasitesi göstermesine sebep olmaktadır (Rehm, 2009).

Alginatlar sulu çözeltilerde yüksek viskoziteli kolloidal yapılar oluştururlar. Alginat çözeltilerinin viskozitesi; polimerin molekül ağırlığına, polidispersite derecesine, M/G oranına, çözeltilinin iyonik gücüne ve pH değerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Torres vd., 2022). G-blok içeriği yüksek alginatlar daha sert ve kırılğan jeller oluştururken, M-blok içeriği yüksek olanlar daha elastik ve esnek yapılar meydana getirmektedirler (Draget vd., 1997). Bu özellik, alginatın uygulama

alanlarındaki (örneğin biyomedikal ve gıda endüstrileri) kimyasal davranışını belirleyen temel özelliktir.

Alginatlar, karboksilat grupları sayesinde metal iyonlarıyla şelatlanırlar ve bu özellikleri ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması veya iyon değişim sistemlerinde kullanılmalarına olanak sağlamaktadır (Rehm, 2009). Ayrıca, alginat zincirleri arasındaki hidrojen bağları ve iyonik etkileşimler, polimerin film oluşturma, kaplama ve stabilize edici ajan olarak kullanılmasında kimyasal stabiliteyi desteklemektedir (Lee ve Mooney, 2012).

Bununla birlikte, alginatlar kuvvetli asidik veya bazik ortamlarda kimyasal olarak kararsız hale gelebilirler. Asidik koşullarda karboksil gruplarının protonlanması zincirler arası bağları zayıflatırken, bazik ortamlarda β -eliminasyon mekanizması ile polimer zincirleri parçalanabilmektedir (Torres vd., 2022). Bu nedenle alginatların kimyasal dayanıklılığı pH, sıcaklık ve iyonik çevreye oldukça duyarlıdır.

1.7.3. Viskozite

Sodyum alginat, suda çözündüğünde çözeltinin viskozitesini önemli ölçüde artıran bir hidrofilik biyopolimerdir. Çözeltideki viskozite, polimerin moleküler ağırlığına, konsantrasyonuna, sıcaklığa ve pH gibi çevresel faktörlere bağlı olarak değişir. Özellikle moleküler ağırlığı yüksek olan alginat türleri, düşük konsantrasyonlarda bile yüksek viskozite sağlar (McHugh, 2003). Yapılan çalışmalar, %0,5'lik bir alginat çözeltisinin orta derecede viskoz bir yapı oluşturduğunu, %2–3 gibi daha yüksek konsantrasyonlarda ise oldukça yoğun kıvamlı ve jel benzeri yapılar elde edildiğini göstermiştir (Rinaudo, 2008). Bu özelliği sayesinde kalınlaştırıcı ve stabilize edici ajan olarak kullanılır (McHugh, 2003; Lee ve Mooney, 2012).

Alginatların viskozitesi, çeşitli kimyasal maddelerin eklenmesiyle değiştirilebilir ve artırılabilir. Ancak, alginatın suda %1'lik çözeltisinin viskozitesi, onun kıvam artırıcı olarak etkinliğinin bir ölçüsüdür. Agar gibi, alginatları kullanışlı kılan özellikler büyük ölçüde elde edildikleri hammadde kaynağına bağlıdır. Soğuk denizlerin makroalgleri, örneğin *Laminaria*, *Macrocystis* ve *Ascophyllum*, farklı viskozite sınıflarında sodyum alginatların üretilmesine olanak sağlar. Bu sınıflar genel olarak düşük (20–50 mPa·s veya cps), orta (400–500 mPa·s) ve yüksek (800–900 mPa·s) viskozite olarak kategorize edilebilir (Coppen, ve Nambiar, 1991). Bu

sınıflandırma haricinde viskozitesi 2000 cps'in üzerinde olan ürünler "yüksek viskoziteli", 10 cps'in altında olanlar ise "çok düşük viskoziteli" olarak sınıflandırılır (Yadav ve Ahmed, 2019).

G-blokları viskoziteyi artırır; çünkü glikozidik bağlar etrafındaki dönme kısıtlanır, polimer molekülleri çözeltide sert hâle gelir ve uzun sert moleküllerden oluşan çözelti yüksek viskoziteye sahiptir. Sıcaklık da viskoziteyi güçlü şekilde etkiler; 1°C artış yaklaşık %2,5 viskozite düşüşüne yol açar (Onsöyen, 2001). Bu değişim tersinirdir ve çözelti soğutulduğunda eski viskozitesine döner. Ancak yüksek sıcaklık uzun süre kalırsa moleküler zincirlerde kısmi depolimerizasyon gerçekleşebilir. Alginatlar ısıtıldığında pıhtılaşmaz veya jelleşmez; geniş bir sıcaklık aralığında akışkanlıklarını korurlar (Yadav ve Ahmed, 2019).

Suda çözünür alginat çözeltilerinin viskozitesi, pH 4–10 aralığında pH değişimlerinden çok az etkilenir. Nötral aralığa yakın pH değerlerinde (pH 6–8), zincir üzerindeki negatif yüklü karboksil gruplarının birbirini itici etkisi nedeniyle zincir uzamakta ve su bağlama kapasitesi artmakta, dolayısıyla viskozite hafifçe yükselmektedir. pH 4.5'in altına inildiğinde, serbest asidin çözünürlüğü azaldığı için viskozite artmaya başlar. pH 4'ün altına düştüğünde viskozite daha da yükselir ve pH 3–3.5 civarında jel oluşumu gözlenir. Yüksek alkali çözeltilerde, alginatın molekül ağırlığına bağlı olarak, eğer konsantrasyon %1–2'nin üzerindeyse pH 11.5–12 aralığında jel oluşumu gerçekleşir. Kalsiyum iyonları içeren alginat çözeltilerinde pH 9'un üzerine çıkıldığında viskozite azalır; çünkü hidroksit ve karbonat iyonları kalsiyum iyonlarını bağlayarak etkisiz hâle getirir. Bu tür çözeltiler de pH 11.5–12 civarında jel oluştururlar. Propilen glikol alginat, ester gruplarının alkali ortamlarda hidrolize uğraması nedeniyle asidik çözeltilerde kullanılır; bu tür alginatlar asitlerle jel oluşturmazlar (Yadav ve Ahmed, 2019).

1.7.4. M/G Oranı

Her türün içerdiği mannuronik (M) ve guluronik (G) asit oranı farklıdır. Bu oran, alginatın viskozite, jel sertliği ve çözünürlük gibi özelliklerini belirleyici olduğundan, uygulamaya göre uygun alg türü seçilmektedir (Lee ve Mooney, 2012).

Alginat yapısı temel olarak monomer bileşimine, ardışık yapısına ve polimerik zincirin moleküler ağırlığına bağlıdır. Bu yapısal parametreler, alginatın kimyasal ve

fiziksel özelliklerini etkiler ve bu özellikler de hem biyolojik hem de endüstriyel öneme sahiptir (Mooney DJ 2012; Helgerud vd., 2009). Genel olarak, alginatın kimyasal yapısı genellikle monadların (bir monomer birimi: M veya G), diyadların (iki monomer birimi içeren bloklar: MM, GG veya MG = GM) ve bazen de üçlülerin (üç monomer birimi içeren bloklar: GGG, MGM veya GGM = MGG) frekanslarıyla tanımlanır (Murillo-Álvarez ve Hernández-Carmona, 2007; Smidsrød ve Christensen 1991).

Makro alglerin farklı kısımları, yıl içindeki farklı hasat zamanları, mevsimsel değişiklikler alginat yapı bloklarını değiştirebilmektedir. Farklı tür makro alglerden elde edilen alginatların, M/G içerikleri ve blok uzunlukları bakımından gösterdikleri farklılıklar nedeni ile günümüzde bir çok farklı ürün üretilmiş durumdadır (Tonnesen ve Karisen, 2002).

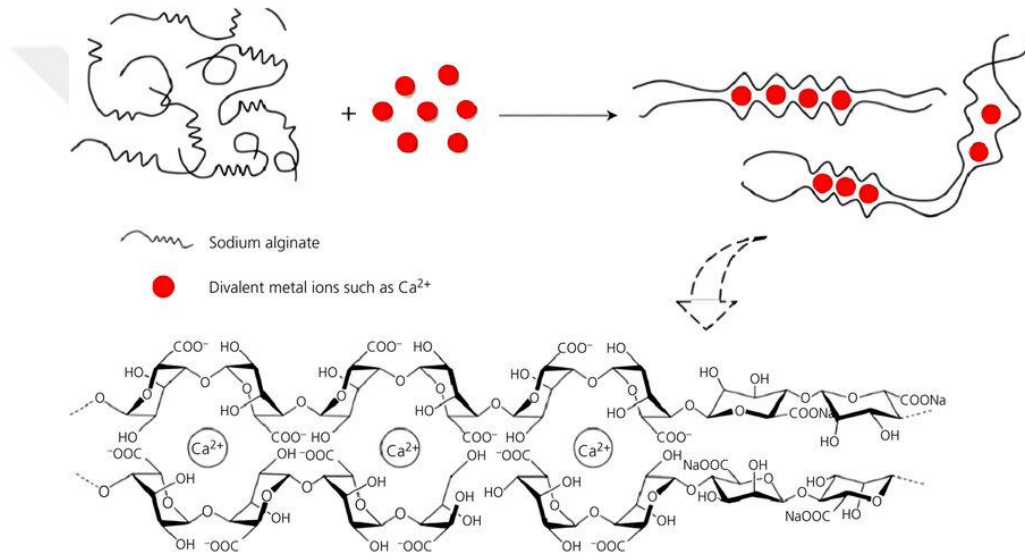
- Yüksek M içeriği: Daha elastik, yumuşak ve esnek jeller → kontrollü ilaç salımı için tercih edilir.
- Yüksek G içeriği: Daha sert, kırılğan ve dayanıklı jeller (Ca^{2+} ile güçlü çapraz bağlar). → yara örtüsü ve hücre enkapsülasyonu için uygundur.
- M/G oranı 0,5–1,0 arasında değişebilir. Alginatın fonksiyonu bu orana doğrudan bağlıdır. M/G oranı 1 civarında maksimum jel sertliği gözlemlenir.

1.7.5. Jel Oluşturma ve Jel Gücü

Alginatlar, özellikle divalent katyonlarla (en yaygın olarak Ca^{2+}) çapraz bağlanarak iyonik jeller oluşturur (Grant vd., 1973; Draget vd., 2005). Bu çapraz bağlanma karboksil gruplarıyla divalent katyonlar arasındaki etkileşim sonucu gerçekleşir. Dolayısıyla alginatların çözelti/jel geçişi sıcaklıktan bağımsızdır ve alginat jelleri ısıtıldığında kolayca erimez (Truong vd., 1995).

Alginat formülasyonları oda sıcaklığında jel oluşturabilir ve jelleşme süresi kontrol edilebilir. Su bazlı jeller yüksek berraklığa sahiptir. Formülasyondaki değişikliklerle, jellerin dokusu yumuşak ve hassas yapıdan sert ve elastik yapıya kadar çeşitlendirilebilir (Toft vd., 1986). Bu nedenle, alginat jelleri gıda, farmasötik ve endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Alginat jelleri genel olarak üç ana tipe ayrılır: Kalsiyum veya diğer iki/üç değerlikli metal tuzu jelleri, asit jelleri ve kalsiyum tuzu ve asit kombinasyon jelleri (Fu vd., 2011; Draget vd., 1993).

Alginatın jel oluşturma potansiyelini tam anlamıyla kavrayabilmek için, jel oluşumunun kimyasını anlamak önemlidir. Bir alginat molekülündeki guluronat monomer bölgeleri (G-blokları), kalsiyum iyonları veya diğer çok değerlikli katyonlar aracılığıyla başka bir alginat molekülündeki benzer bölgelerle bağ kurabilir (Şekil 2). İki değerlikli kalsiyum iyonu (Ca^{2+}), guluronat blok yapısına “yumurta kutusu modeli” olarak bilinen biçimde yerleşir (Pawar ve Edgar, 2012; Szekalska vd., 2016; Grant vd., 1973; Draget vd., 2005). Bu bağlanma, alginat polimerleri arasında birleşme bölgeleri oluşturarak jelleşmenin gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 2. Sodyum alginat ve Ca^{2+} iyonunun yumurta kutusu oluşturma (Yuan vd., 2021).

Zincir stabilitesinin, özellikle MG bloğu <MM bloğu <GG bloğu şeklindeki bir alginat bileşiminde arttığı bilinmektedir (Smidsrod vd., 1973).

Poliguluronat (GG) blokları, bitişik polimer molekülündeki guluronat blokları ile birleşerek divalent iyonlarla bir şelat yapısı oluşturur. Yüksek koordinasyon gereksinimi G-blokların yapısı tarafından sağlanır (Pajic-Lijakovic vd., 2010). Böylece oluşan birleşim noktaları kinetik olarak dissosiasyona karşı stabildir. Polimannuronat (MM) birimlerinin divalent katyon bağlanması ise normal polielektrolit özellikleri gösterir. İyon-blok bağının gücü, blok tipine bağlıdır; iyon sıralaması ise afinitede olduğu gibidir (Milivojevic vd., 2015):

- GG-blokları: $\text{Mg}^{2+} \ll \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$

- MM-blokları: $Mg^{2+} \ll Ca^{2+} \ll Sr^{2+} \ll Ba^{2+}$
- MG-blokları: $Mg^{2+} \ll Ca^{2+} \ll Sr^{2+} \ll Ba^{2+}$

Alginatlar, çeşitli katyonik çapraz bağlayıcılara karşı farklı afiniteler göstermektedir. Alginat jellerinin afinitedeki iyon sırası $Mn^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Cd^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$, $Cu^{2+} < Pb^{2+}$ şeklindedir (Rehm, 2009). Jel oluşturan iyonun seçimi, elde edilen mikro kapsüllerin şişme davranışı ve yapısal stabilitesi gibi önemli özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu durum, hedeflenen özelliklere sahip mikro kapsüllerin üretiminde uygun çapraz bağlayıcı ajan seçimini mümkün kılar. Katyonlar arasında en yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcı Ca^{2+} iyonudur. Bunun temel nedeni, Ca^{2+} iyonunun toksik olmaması ve biyouyumluluğunun yüksek olmasıdır. Ca^{2+} iyonu kaynağı olarak en çok tercih edilen bileşik ise kalsiyum klorür ($CaCl_2$)'dür. $CaCl_2$, suda yüksek çözünürlüğe sahip olması sayesinde alginat ile hızlı bir şekilde jel oluşumu sağlar (Gonzalez-Pujana vd., 2018).

1.7.6. Film Oluşturma

Alginattan hem suda çözünür hem de çözünmeyen çok çeşitli filmler hazırlanabilir (Sirviö vd., 2014; Ionita vd., 2013). Sodyum alginat filmleri suda çözünürken (Norajit vd., 2010), kalsiyum alginat filmleri çözünmez fakat suda şişer. Bu filmler genellikle berrak, dayanıklı ve esnektir (Lacroix ve Le Tien, 2005; Nieto, 2009). Yağ, gres, mum ve organik çözücü geçişine dirençli olmalarına karşın, su buharını geçirirler. Alginat filmleri gliserol ve sorbitol gibi plastifiyanlarla uyumludur (Jongjareonrak vd., 2006; Bergo vd., 2013; Aadil ve Jha, 2016).

1.7.7. Biyobozunurluk ve Biyouyumluluk

Alginat, canlı sistemlerde biyobozunur bir polimerdir. Doğal kökenli olması ve enzimatik olarak parçalanabilmesi nedeniyle biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, toksik olmayan ve immünolojik açıdan güvenli bir malzemedir (Lee ve Mooney, 2012).

1.8. Alginat Kaynakları

Alginat üretiminde kullanılmak üzere temelde iki kaynak vardır. Bunlar algal ve bakteriyel kaynaklardır (Smidsrød & Skjåk-Bræk, 1990).

Bakteriyel kaynaklar: *Azotobacter vinelandii* gibi özel bakteriler kullanılarak mikrobiyal fermantasyon yoluyla da üretilebilirler (Goh vd., 2012).

Algal Kaynaklar: Kelp (Laminariales), Gulf weed (Sargassum), ve *Ascophyllum*, *Macrocystis* ve *Ecklonia* gibi kahverengi algler başlıca alginat üretiminde kullanılan kaynaklardır (Şekil 3) (McHugh, 2003; Bixler ve Porse, 2011).



Şekil 3. Aljinat üretimi için endüstriyel olarak hasat edilen deniz yosunu kaynaklarının dünya çapındaki dağılımı (Peteiro, 2018).

- *Macrocystis pyrifera*: Endüstride en çok kullanılan türdür; özellikle ABD ve Şili kıyılarında bol miktarda bulunur. Yüksek moleküler ağırlıklı aljinat içerir (Rinaudo, 2008).
- *Laminaria digitata* ve *Laminaria hyperborea*: Avrupa'nın kuzey kıyılarında yoğun olarak kullanılır. Bu türlerden elde edilen aljinatlar, jel sertliği açısından tercih edilir (Draget vd., 2005).
- *Ascophyllum nodosum*: Kuzey Atlantik kıyılarında yaygındır; gıda ve tarımda kullanılan aljinatların başlıca kaynağıdır (Kraan, 2012).
- *Sargassum spp.*: Tropikal ve subtropikal sularda yetişen bu tür, özellikle Asya ülkelerinde alginat üretimi için yaygın kullanılır (Fleurence ve Levine, 2016).

Son yıllarda yapılan birçok çalışma ile farklı türlerdeki esmer deniz yosunlarının da alginat üretiminde kullanılabileceğini ortaya koyulmuştur. Karadeniz kıyılarında doğal olarak yetişen ve nispeten az çalışılmış bir tür olan *Sargassaceae*

familyasına ait *Cystoseira crinita* potansiyel bir hammadde olarak dikkat çekmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu türden elde edilen sodyum alginatın endüstriyel kaliteye sahip olduğunu göstermektedir (Zeybek vd., 2021; Ordu ve Aysel, 2019).

1.9.Cystoseira crinita Genel Özellikleri ve Türkiye'deki Yayılışı

Fucales takımına ait olan *Cystoseira crinita* morfolojik olarak, çok yıllık ve sarkık görünümlü kahverengi bir makro alg türüdür. Tipik olarak, dallı yapıya sahip, silindirik ve ince tallus (gövde) yapıları ile tanınır. Dallanma genellikle düzensizdir ve tallusun üst kısmı genellikle "tarak" benzeri uzantılarla sonlanır. Apikal kısımlarında çoğu zaman hava kesesi taşımaz. Renk, açık kahverengiden zeytin yeşiline kadar değişebilir (Sales ve Ballesteros, 2012). Yüzeye tutunma, holdfast adı verilen sağlam yapılarla sağlanır ve bu sayede kayalık altlıklara sıkı biçimde bağlanır. *C. crinita* ya ait sistematik bilgiler aşağıda verilmiştir.

Kingdom: Chromista

Phylum: Ochrophyta

Class: Phaeophyceae

Order: Fucales

Family: Sargassaceae

Genus: *Cystoseira*

Species: *Cystoseira crinita* (Desf.) Bory

C. crinita, "ekosistem mühendisi" olarak kabul edilir çünkü bulunduğu habitatlarda üç boyutlu bir yapı oluşturarak çok sayıda denizel organizmaya yaşam alanı sağlar. Bu tür, deniz ekosistemlerinde fitilasyon, sediman tutunması ve biyoçeşitlilik açısından kritik rol oynar (Vergés vd., 2009). Aynı zamanda su kolonunda besin ve ışık döngülerine katkıda bulunur.

C. crinita, Türkiye'nin doğu Karadeniz kıyılarında, özellikle Rize, Artvin ve Trabzon çevresinde tespit edilmiştir. Bu bölgelerdeki kayalık ve nispeten korunmuş kıyı alanları, türün tutunması ve yayılması için elverişli ortamlar sunar. Taşkın vd. (2012), Karadeniz'in doğusunda *C. crinita*'nın yerel popülasyonlarının stabil olduğunu, ancak antropojenik baskıların (kıyı betonlaşması, evsel atıklar, aşırı balıkçılık) tür dağılımını tehdit ettiğini belirtmiştir.

Marmara kıyılarında, özellikle Çanakkale Boğazı ve Güney Marmara adaları civarında *C. crinita* populasyonlarına rastlanmıştır. Ancak artan kentsel baskı, kirlilik ve sıcaklık değişimlerinin etkisiyle bu türün Marmara'daki varlığı tehdit altındadır. Öztürk ve Taşkın (2010), Dardanel bölgesinde türün populasyon yapısının düzensizleştiğini ve yerel olarak kaybolma riski taşıdığını bildirmiştir.

Ege kıyılarında *Cystoseira* türleri oldukça yaygındır ve *C. crinita*, özellikle Foça, Datça ve Gökova Körfezi gibi koruma altındaki kıyılarda yoğun populasyonlar oluşturmaktadır. Kıyı ekosistemlerinin yapısal çeşitliliğine katkıda bulunan *C. crinita*, bu bölgede tür zenginliği yüksek bentik habitatlar oluşturur (Vergés vd., 2009).

Türkiye'nin güney kıyılarında, özellikle Antalya, Mersin ve Hatay çevresinde *C. crinita*, diğer *Cystoseira* türleriyle birlikte yayılım göstermektedir. Bu bölgelerde tür, dalga enerjisi düşük olan koy içlerinde ve korunaklı alanlarda, 0–3 m derinlik aralığında yoğunlaşır. Akdeniz kıyılarında yapılan araştırmalarda, bu türün küresel ısınma ve istilacı türler nedeniyle baskı altında olduğu ancak koruma programlarının başarılı olduğu alanlarda sağlıklı populasyonların sürdüğü belirtilmektedir (Sales ve Ballesteros, 2012).

Hücre yapısında başta alginik asit, fukoidan, laminarin, mannitol, fenolik bileşikler ve çeşitli mineraller olmak üzere pek çok biyolojik aktif madde bulunur (Kadam vd., 2015; Orfanoudaki vd., 2020). Bu bileşenler hem sağlık alanında hem de endüstriyel uygulamalarda önemli kullanım potansiyeline sahiptir.

C. crinita, yüksek miktarda fenolik bileşikler (örneğin florotaninler) içermektedir. Bu bileşikler güçlü antioksidan etkiye sahiptir ve serbest radikallere karşı hücrel koruma sağlar (Hermund vd., 2018). Özellikle kozmetik ürünlerinde, cilt yaşlanmasına karşı doğal koruyucu olarak kullanılmaları mümkündür.

Her ne kadar kahverengi algler protein açısından kırmızı ve yeşil alglere kıyasla daha düşük oranda içerik sunsa da *C. crinita*'da çeşitli özgün aminoasitler ve esansiyel yağ asitleri tespit edilmiştir. Ayrıca, bu türde fukoksantin pigmenti yüksek oranda bulunur. Fukoksantin, karotenoid grubunda yer alan bir bileşik olup antikanser ve anti-obezite etkileriyle biyomedikal alanda dikkat çekmektedir (Miyashita, 2009).

C. crinita'nın zengin kimyasal içeriği, onu çok çeşitli alanlarda değerli kılmaktadır:

- Gıda endüstrisi: Kalınlaştırıcı, jel oluşturucu, emülgatör (alginat).

- İlaç endüstrisi: Antiviral, antitümör, antioksidan katkıları (fukoidan, fenoller).
- Kozmetik endüstrisi: Yaşlanma karşıtı ürünlerde doğal koruyucu ve nemlendirici.
- Tarım: Biyoaktif ekstraktlar, doğal gübre ve biyostimülan üretimi.
- Biyomalzeme: Doku mühendisliği ve kontrollü ilaç salımı sistemlerinde aljinat kullanımı (Lee ve Mooney, 2012).

Tablo 2. *Cystoseira crinita*'nın biyokimyasal içeriği ve uygulama alanları.

Bileşik/Bileşik Grubu	Öne Çıkan Özellikler	Potansiyel Kullanım Alanları
Alginik Asit (Alginat)	Jel oluşturucu, biyobozunur, viskozite artırıcı	Gıda katkısı, biyomedikal jel, ilaç salımı
Fukoidan	Antiviral, anti inflamatuvar, antitümör	İlaç endüstrisi, fonksiyonel gıda, kozmetik
Laminarin	Prebiyotik, immünolojik uyarıcı	Fonksiyonel gıda, sağlık destek ürünleri
Florotaninler	Güçlü antioksidan, hücre koruyucu	Kozmetik, anti-aging ürünler
Fukoksantin	Anti-obezite, antikanser, karotenoid pigment	Gıda takviyesi, farmasötik ürün
Mineraller (Mg, Ca, Fe)	Besleyici ve metabolik destek	Gıda ve takviye ürünler

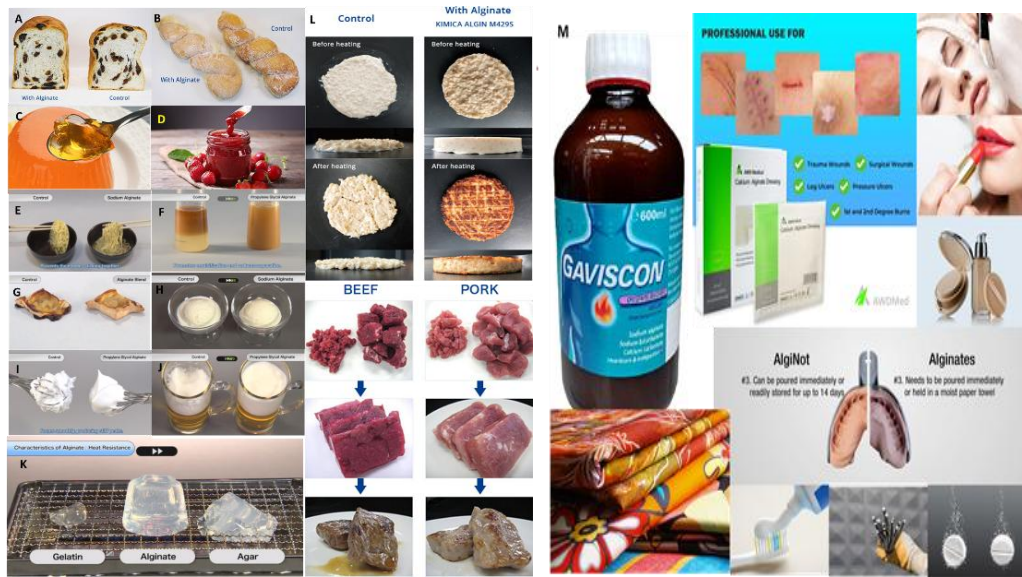
Ülke sularımızda geniş bir yayılıma sahip olması ve bünyesinde birçok değerli bileşiği barındırmasından dolayı bu çalışmada *C. crinita* tercih edilmiştir.

1.10. Alginatların Kullanım Alanları

Sodyum alginat; oldukça viskoz çözelti oluşturan, beyaz veya açık sarı bir tozdur. Kalınlaştırıcı, süspanse edici, emülsifiye edici, stabilizatör, jel ve film oluşturma özelliğine sahiptir. Bu nedenle gıda başta olmak üzere kâğıt ve kozmetik endüstrisinde uzun yıllardır geniş kullanım alanına sahiptir (Hirst vd., 1939). Modern farmakolojik çalışmalar, alginik asidin anti anafilaksi etkisiye (Jeong vd., 2006), immün modülatör aktiviteye (Bagni vd., 2005; Kumar vd., 2018), antioksidan aktiviteye (Sarithakumari vd., 2013; Wan vd., 2016), ve anti inflamatuvar etkiye

(Sarithakumari vd., 2013; Hasegawa vd., 1989; Fernando vd., 2018) sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca kahverengi makroalglerden ekstrakte edilen alginik asidin hipokolesterolemik etkilere ve antihipertansif potansiyele sahip olduğu da rapor edilmiştir. Literatür taraması sonucunda alginik asit ve alginatların; katalizör olarak (Dekamin vd., 2014; Dekamin vd., 2018), sağlık sektöründe (Castell vd., 1992), su arıtma (Fernando vd., 2018a; Lin vd., 2007), paketlenme (Pavlati vd., 1999; Badwaik vd., 2014), gıda endüstrisi (Hu, 2003) ve hücre immobilize edici (Sheldon ve Pelt 2013; Huang vd., 2012) gibi farklı alanlarda geniş bir uygulama alanına sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca alginatlar, doğal, yenilebilir, nispeten ucuz, yüksek hidrofiliteye sahip, biyouyumlu, biyo parçalanabilir özellikte iken toksik ve immünojenik olmaması, laboratuvar ortamında çalışma kolaylığı sunması gibi özelliklerinden dolayı mikroenkapsülasyon tekniğinde tercih edilen bir kaplama materyalidir (Gökbulut ve Öztürk, 2018). Şekil 4'te Alginatların kullanım alanlarına örnekler verilmiştir.

Alginatlar, film veya kaplama formunda kullanıldıklarında; iyi film oluşturma özelliği, O₂ ve buhara karşı düşük geçirgenlik, esneklik, su çözünürlüğü ve parlaklık gösterirler. Organik asitler, uçucu yağlar, bitki ekstraktları, bakteriyosinler ve nanomalzemeler gibi katkı maddeleriyle birleştirildiklerinde; nemin korunmasına, büzülmenin azaltılmasına, oksidasyonun yavaşlatılmasına, renk ve doku bozulmasının engellenmesine, mikrobiyal yükün azalmasına, duyuusal kabul edilebilirliğin artmasına ve pişirme kayıplarının en aza indirilmesine katkı sağlarlar.



Şekil 4. Alginatın kullanım alanlarına ait bazı örnekler

Şekil 4'te alginatların kullanımı ait görsel açıklamalar şu şekildedir:

A-Un içerisindeki protein üzerine etki ederek, hamurun su tutma özelliğini artırır, piştikten sonra ekmeğin hacmi artar ve ezilmeye karşı dayanıklı hale gelir.

B-Yağ absorpsiyonu özelliği ile kızarma sırasında ürünün fazla yağ çekmesini engeller, böylece tüketilen yağ miktarının azaltır.

C- Alginatlar sıcak ya da soğuk ortamlarda jelleşebildiklerinden jöle üretiminde kullanılırlar.

D- Düşük şeker içerikleri reçel üretimine ilave edildiklerinde katılaşmayan, iyi sürülebilir ve sinerezsiz reçel elde edilmesini sağlarlar.

E- Makarlara üretim aşamasında katılan alginat, makarnaların birbirine yapışmasını önler.

F- Asidik koşullarda kolayca çözünen alginat yüksek emülsifiye özelliğine sahip olduğundan salata soslarında dengeleyici olarak kullanılır. Aynı zamanda sos bileşenindeki baharatların ve gıda bileşenlerinin ayrılmamasını ve tortulaşmamasını sağlar.

G- Unlu gıdaların içerisinde kullanılan dolgular pişirildiklerinde eriyerek, sıvı hale gelir ve gıda içerisinden dışarıya akarlar. Gıda sektöründe istenmeyen bu durumun önüne geçilmesinde alginatlar kullanılabilir. Alginat ilavesi ile ısıya dayanıklı hale gelen dolgular pişirildiklerinde çözünmeden ve erimeden kalırlar.

H- Dondurmalar eklendiğinde dondurmanın viskozitesini ve kıvamını artırır. Dondurmayı ısı şokuna karşı dayanıklı hale getirerek erimesini geciktirir.

I-Yumurta beyazına ilave edildiğinde çırpılan yumurtaya kremşi bir görünüm ve pürüzsüz dokusunu daha uzun süre korumasını sağlamaktadır. Yine kem şantiye eklendiğinde kremşantiyi stabilize eder ve sonuç olarak şanti şeklini daha uzun süre korur.

J- Alginat eklenmiş biralarda köpük fazla olur ve uzun süre sönmeden hacmini korur.

K- Alginatın agar ve jelatine karşı ısı direnci daha yüksektir.

L- Alginat, kalsiyum ile reaksiyona girdiğinde ısıya dayanıklı bir jel oluşturur. Bu özelliğinden dolayı et parçalarını bağlayabilir ve kalıplayabilir. Ayrıca alginat jeli ısı ile çözünmediği için kalıplanmış et pişirildiğinde bile yapışkan durumu korunarak et parçalarının ayrılması önlenir. Kazein gibi süt türevi bileşenler içermediğinden

alerjen sorunu da yoktur. Yine vejetaryen köfte yapımında bitkisel kaynaklı bileşimleri yüksek bağlama kapasitesi sayesinde bağlar, böylece pişirildiklerinde bile formlarını koruyan vegan köfteler elde edilebilir. Ayrıca ürünlerin donmuş halde daha iyi şekilde saklanmalarına olanak sağlamaktadır.

M- Aşırı mide asidini bastırır, mide yanmasını ve mide şişkinliğini gideren ilaçların yapımında, yüksek iyileştirici etkisi olan yara bantlarının yapımında, dişçilikte, kozmetikte (rujların daha uzun süre dudakta kalmasını, fondötenlerin terden etkilenmemelerini sağlar, diş macununa ağza yapışmasını engeller, cilt maskesinde ise cildi nemlendirir ve kiri içerisinde hapseder), tekstil sanayinde baskı kalitesinin artırılmasında ve su geçirmez elbiselerin yapımında, ağız yolu ile alınan tabletlerin salınımının süresinin ayarlanmasında ve elektrot üretiminde kullanılır.

Deniz alglerinden elde edilen biyopolimerler, çevreye zarar vermeyen biyobozunur ambalaj malzemelerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Özellikle alginat ve agar bazlı filmler, oksijen geçirgenliğini azaltan ve su bariyeri oluşturan özellikleri sayesinde gıda ambalajı sektöründe büyük potansiyel taşımaktadır (Sánchez-García vd., 2010). Ayrıca antimikrobiyal bileşiklerin bu filmlere eklenmesi, aktif ambalaj teknolojilerinde kullanımını mümkün kılmaktadır.

Farmasötik endüstride alginik asit, başlıca kıvam artırıcı, stabilizatör, viskozite ve süspansiyon artırıcı, tablet bağlayıcı ve dağıtıcı olarak kullanılmakta; ayrıca kontrollü salım ve salım modifiye edici ajan olarak da görev yapmaktadır (Repka ve Singh, 2009). Sodyum alginat da benzer uygulamalara sahiptir, fakat kapsül formülasyonlarında dolgu maddesi olarak da kullanılabilir (Cable, 2009). Kalsiyum alginat, özellikle tablet dağıtıcı olarak kullanılırken (Shah ve Thassu, 2009), diğer daha az kullanılan alginatlar (amonyum aljinat ve propilen glikol aljinat – PGA) ise emülgatör, nem tutucu, renk açıcı, film oluşturun ve süspansiyon/viskozite artırıcı ajan olarak kullanılmaktadır (Nause vd., 2009).

Alginat hidrojeller içinde kapsüle edilen ilaçlar, oral yolla alınabilir veya minimal invaziv yöntemlerle enjekte edilebilir; bu da farmasötik endüstride pek çok uygulamaya olanak sağlar (Lee ve Mooney, 2012; Szekalska vd., 2016).

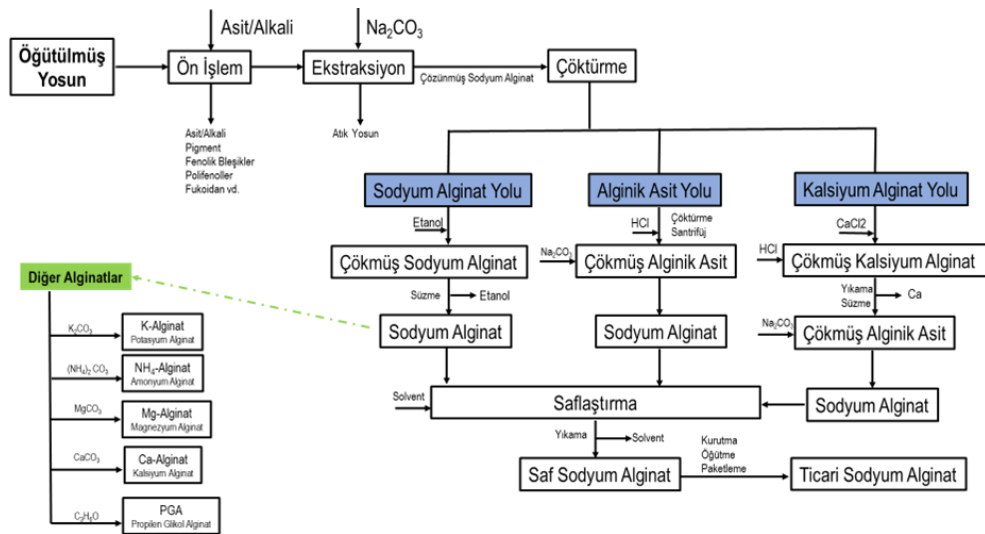
Biyomedikal uygulamalarda; boncuk, kapsül, film, lif veya belirli polimerlerle karışım halinde; yara örtüleri (Lee ve Mooney, 2012; Stojkowska vd., 2014) ve doku mühendisliğinde protein veya hücre taşıyıcı iskele olarak kullanılmaktadır (Leonard

vd., 2004; George ve Abraham, 2006; Lee ve Mooney, 2012). Ayrıca alginatların dış ölçü malzemeleri, gastrik reflü önleyici formülasyonlar ve vücuttaki radyoaktif toksinleri uzaklaştırmak için şelatlayıcılar olarak bazı özel kullanımları da vardır (Milivojevic vd., 2015; Rehm, 2009).

1.11. Alginatların Ekstraksiyonu Yöntemleri

1.11.1. Geleneksel Yöntemler

Makro alglerden alginatın elde edilmesi çok aşamalı bir süreçtir. Şekil 5, geleneksel alginat üretim yollarının sadeleştirilmiş şematik bir diyagramını göstermektedir. Kısaca özetlemek gerekirse, taze deniz makroalg öncelikle yıkanır, kurutulur ve toz haline getirilir. Ardından, toz haldeki makroalg biyokütlesi yeniden su kazanması için suda bekletilir ve istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla çeşitli kimyasallar eklenir. Daha sonra, bitki hücre duvarını parçalamak için asidik veya bazik bir ön işlem uygulanır. Bu adımı, alg biyokütle matrisinden suda çözünebilir alginatı elde etmek amacıyla sodyum karbonatla ekstraksiyon işlemi takip eder. Alginatın çözeltiden geri kazanılması için üç farklı çöktürme yolu bulunmaktadır: bunların ilki sodyum alginat yöntemi, ikincisi kalsiyum alginat yöntemi ve üçüncüsü ise alginik asit yöntemidir. Nihai ürün genellikle yaygın kullanım alanına sahip olan sodyum alginat formunda izole edilir.



Şekil 5. Sodyum alginat üretim şematik diyagramı

1.11.2. Yeni Nesil Yöntemler

Günümüz endüstrisinde; alginatların elde edilmesinde kullanılan yöntem tamamen geleneksel yöntemdir. Geleneksel yöntemlerde ön işlemlerin uzun zaman alması, yosun türüne ve işleme koşullarına bağlı olarak %20-40 ekstraksiyon verimi için alkali ekstraksiyonunun yüksek sıcaklıklarda (80-99 °C) 2 ila 5 saate kadar sürebilmesi geleneksel yöntemin dezavantajlarından bazılarıdır (Kok ve Wong 2018; Fauziee vd., 2021; Setyawidati vd., 2018; Fawzy vd., 2017; Torres vd., 2019). Bu nedenle geleneksel alginat üretimi yüksek sıcaklık gerekliliği ve zaman alıcı bir işlem olması nedeni ile çevresel ve ekonomik değildir. Son yıllarda yüksek alginat verimi elde etmek için enerji tüketimini ve ekstraksiyon süresini azaltabilen çevre dostu yeşil ve yeni tekniklerin bilimsel olarak uygulanabilirliği üzerine araştırmalar artmıştır.

Çevre dostu yeni nesil bu ekstraksiyonlar başlıca ultrason destekli ekstraksiyonlar (UAE) (Youssof vd., 2017; Kadam vd., 2015; Flórez-Fernández vd., 2019; Feng vd., 2017; Buxso vd., 2023; Bagela vd., 2023), mikrodalga destekli ekstraksiyonlar (Yuan ve Macquarrie, 2015; Torabi vd., 2022), enzim destekli ekstraksiyonlar (Borazjani vd., 2017), basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE) ve ekstrüzyon destekli ekstraksiyonlar (Sugiono vd., 2019)'dır. Bu teknolojilerin birçoğu kahverengi makroalglerden alginat ekstraksiyonu işleminde verimli bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu yeni teknikler arasında UAE, basitliği, daha hızlı ekstraksiyon oranı, artan verimin yanı sıra düşük maliyet ve işlem süresi nedeniyle endüstriyel seviye için en pratik olanıdır (Hanjabam vd. 2019). Endüstriyel olarak ölçeklendirilebilir ve diğerlerine kıyasla nispeten düşük bir maliyetle büyütülebilir (Rodrigues vd, 2015; Yao vd, 2020). Ayrıca UAE destekli ekstraksiyonlar enzimatik (Alboofetileh vd. 2019a) ve mikrodalga (Alboofetileh vd. 2019) gibi diğer geleneksel olmayan teknolojiler ile de birleştirilebilir. Nihayetinde UAE destekli ekstraksiyonlar hücre duvarlarını parçalamak, parçacık boyutunda azaltmak, difüzyonu hızlandırmak ve dolayısıyla kütle transferini arttırmak için kullanılır. Sonuç olarak, istenen bileşiklerin salınmasını kolaylaştıran solventlerin makroalglerle daha fazla nüfuz etmesi sağlanır (Mena-García vd, 2019; Praveen vd, 2019; Yao vd, 2020).

1.11.3. Geleneksel Yöntem ile Yeni Nesil Yöntemlerin Karşılaştırılması

Yeşil alginat ekstraksiyon süreçlerinin geleneksel alginat ekstraksiyon süreçleriyle karşılaştırması, Tablo 3'te gösterilmiştir. Geleneksel süreçlerdeki bireysel adımların artıları ve eksileri de Tablo 3'te özetlenmiştir.

Genel olarak, geleneksel süreçler bir asırdan fazla bir süredir araştırıldığı için, süreç verimliliğini daha da artırmak için inovasyonlar gerekli olsa da teknoloji nispeten olgundur. Yeşil ekstraksiyon süreçleri ise umut verici, çevre dostu seçenekler sunmaktadır, ancak endüstriyel uygulamaları henüz ticari ölçekte kanıtlanmamıştır.

Tablo 3. Yeşil alginat ekstraksiyon proseslerinin geleneksel ekstraksiyon prosesleriyle karşılaştırılması (Saji vd., 2022)

Geleneksel Ekstraksiyon	Artıları	Eksileri
Öğütme	Yüzey alanı artar Reaksiyon/ekstraksiyon hızında artış Reaksiyon süresinde azalma	Ekstra enerji maliyeti Formaldehitin alginatın molekül ağırlığını etkileme olasılığı
Formaldehit ile Ön Muamele	Makro alg yumuşatması, fenolik bileşiklerin ve pigmentlerin giderilmesi	Toksik, uzun işlem süresi, arıtma
Sodyum Alginat Yolu	Yüksek verim, az işlem basamağı, iyi reolojik özellik	Yüksek organik çözücü kullanımı, yüksek su ayak izi
Alginik Asit Yolu	Daha az çözücü kullanımı, düşük maliyet	Fazla işlem basamağı, düşük verim
Kalsiyum Alginat Yolu	Daha az çözücü kullanımı, düşük maliyet	Fazla işlem basamağı, düşük mekanik özellikler
<i>Yeşil Ekstraksiyon</i>	<i>Artıları</i>	<i>Eksileri</i>
Ultrasonik destekli	Düşük çözücü gereksinimi, çevre dostu, kolay kullanım, hızlı ekstraksiyon	Ek ekipman maliyeti, faydalarının belirlenmesi için daha fazla araştırma yapılması gereksinimi
Mikrodalga destekli	Hızlı ısıtma, hızlı ekstraksiyon, çevre dostu	Ölçek büyütme endişesi
Enzim destekli	Çevre dostu, toksik olmayan, hızlı işlem	Pahalı enzim maliyeti, ekstraksiyon koşullarına duyarlılık
Ekstrüzyon destekli	İyi karıştırma, yüksek katı oranı, düşük çözücü gereksinimi	Ölçek büyütme endişesi, araştırma eksikliği

Flórez-Fernández, vd., 2019 yapmış oldukları çalışmada; ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile geleneksel ekstraksiyon yöntemi karşılaştırıldığında, süre ve enerji bakımından ultrasonik destekli ekstraksiyonun önemli tasarruflar sağlandığı tespit etmişlerdir. Laboratuvar ölçeğinde önerilen işlem için tahmini enerji gereksinimi

4500 kJ iken, geleneksel yöntem için bu değer 45.000 kJ olarak hesaplanmışlardır. Ultrason destekli ekstraksiyonun (30 dakika) toplam üretim süresini 24 saatten 11 saate düşürdüğü, yani sürenin yarı yarıya azaldığı vurgulanmaktadır. Ayrıca, elde edilen alginatın gramı başına enerji maliyetinin önerilen yöntemde 0,04 €/g, geleneksel yöntemde ise 0,20 €/g olduğu hesaplanmıştır. Bu veriler, süreç verimliliğindeki artışın endüstriyel açıdan büyük bir avantaj sağladığını göstermektedir.

1.12. Alginatların Standartları

1983 yılında Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi, sodyum alginatın gıdanın bir bileşeni olarak doğrudan kullanımını onaylamıştır. Gıda ve Tarım Örgütü ve Dünya Sağlık Örgütü alginatı en güvenli gıda katkı maddelerinden biri olarak onaylamış (McHugh, 1987 ve Vijayalakshmi vd., 2017), Avrupa Komisyonu (EC) da alginik asit ve tuzlarını (E400–E404) izinli gıda katkı maddesi olarak listelemiştir (Younes, vd., 2017). EU L 83 mevzuatına göre alginik asit ve başlıca alginatlar, E 400 alginik asit, E 401 sodyum alginat, E 402 potasyum alginat, E 403 amonyum alginat ve E 404 kalsiyum alginat olarak tanımlanmışlardır. En fazla endüstriyel öneme sahip olan alginat ise alginik asidin sodyum tuzu olan Na-alginattır (McHugh 1987). Tablo 4’te Alginik asit ve tuzlarının (E 400- E 404) tanımlanmasına ilişkin bilgiler sunulmuştur.

Tablo 4. Alginik asit ve tuzlarının (E 400- E 404) tanımlanmasına (EFSA, 2017)

	Alginik asit (E400)	Sodyum Alginat (E401)	Potasyum Alginat (E402)	Amonyum Alginat (E403)	Kalsiyum Alginat (E404)
CAS Kayıt No	9005-32-7	9005-38-3	9005-36-1	9005-34-9	9005-35-0
EINECS No	232-680-1	-	-	-	-
Moleküler Formülü	(C ₆ H ₈ O ₆) _n	(C ₆ H ₇ NaO ₆) _n	(C ₆ H ₇ KO ₆) _n	(C ₆ H ₁₁ NO ₆) _n	(C ₆ H ₇ Ca·O ₆) _n
Formül Ağırlığı	176.13 (teorik) 200 (gerçek ortalama)	198.11 (teorik) 222 (gerçek ortalama)	214.22 (teorik) 238 (gerçek ortalama)	193.16 (teorik) 217 (gerçek ortalama)	195.16 (teorik) 219 (gerçek ortalama)
Eş Anlamlısı	-	Algin*	-	Analgin	Calginat, alginatın kalsiyum tuzu

CAS: Chemical Abstracts Service; EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances.

EU L 83 mevzuatına göre Sodyum Alginat (E401) için gerekli standartlar Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. EU L 83 mevzuatına göre sodyum alginat (E401) standartları

Saflık	Limit değeri
Kurutma kaybı (Nem)	%15'ten fazla olmayacak (105 °C, 4 saat)
Suda çözünmeyen madde	Susuz bazda %2'den fazla değil
Formaldehit	50 mg/kg'dan fazla değil
Arsenik	3 mg/kg'dan fazla değil
Kurşun	5 mg/kg'dan fazla değil
Civa	1 mg/kg'dan fazla değil
Kadmiyum	1 mg/kg'dan fazla değil
<i>Mikrobiyolojik Kriterler</i>	
Toplam plak sayısı	Gram başına 5.000 koloniden fazla değil
Maya ve küfler	Gram başına 500 koloniden fazla değil
Escherichia coli	5 g'da olmayacak
Salmonella spp	10 g'da olmayacak

1.13. Yanıt Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology - RSM)

RSM problemlerin modellenmesi ve analizinde yararlı olan bir dizi matematiksel ve istatistiksel tekniktir. Deneylerin dikkatli bir şekilde tasarlanması yoluyla, birçok bağımsız değişkenin (girdi değişkenlerinin) etkisi altında kalan bir yanıtın (çıkış değişkeninin) optimize edilmesi amaçlanır. Lamidi vd., 2022 tarafından belirtildiği gibi, RSM; deney tasarımı sayesinde, birden fazla bağımsız değişkenin etkilediği bir yanıtı maksimize etmek amacıyla kullanılabilecek matematiksel ve istatistiksel yöntemler bütünüdür.

Ayrıca, Khuri ve Mukhopadhyay 2010 RSM'nin, süreç içerisindeki bağımsız değişkenlerin etkilerinin tek tek ya da bir arada tanımlanmasına olanak sağladığını ifade etmektedir. Bu sayede, bağımsız değişkenlerle süreç yanıtları arasındaki gerçek işlevsel ilişkinin makul bir tahmin modeli başarılı bir şekilde kurulabilir ve elde edilebilir (Gunawan, vd., 2005; Lee, vd., 2006). Oluşturulan model, deneysel verilerin

analizine dayanarak yanıt fonksiyonunun hesaplanmasında ve sistem performansının herhangi bir deneysel noktada değerlendirilmesinde kullanılır.

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıta) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için (ör.; alginat verimi) karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir (Banga vd., 2003). Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır. Bilgisayar yazılımlarında matematiğin, sayısal analizin ve mühendisliğin uygulanması ile son yirmi yılda optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir. Deneme setlerinden türetilen basit empirik modellerin kullanıldığı RSM, ekstraksiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon tekniğidir.

1.14. Literatür Araştırması

Bertagnolli vd., 2014 Brezilya sahillerinden ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde topladıkları *Sargassum filipendula* esmer alginden %2 Na₂CO₃ kullanarak 60 °C’de 5 saat boyunca ekstraksiyon yapmış, Alginat verimini sonbaharda %17±0,1, ilkbaharda %17,2±20 ve yaz mevsiminde ise %15,1±0,1 olarak tespit etmişlerdir.

Kanada’nın Kebek kıyılarından toplanan *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* ve *Saccharina longicruris* makroalglerinden tek bir ekstraksiyon ile fukoidan, laminarin ve alginat elde eden Rioux vd., 2007 ilk olarak laminarin ve fukoidan karışımı elde ettikten sonra kalan yosun kalıntısından alginat elde etmişlerdir. Alginat elde etmek için, kalıntıyı %3 Na₂CO₃ 70°C’de 3 kez 3 saat boyunca ekstrakt etmiş ve verimi sırasıyla 24,0±0,3; 16,2±3,2; 20,0±1,1 olarak tespit etmiştir. Bu türlerde toplam kül miktarını ise sırasıyla 22,5±0,1; 24,8±0,2; 2,7±1,5 olarak bildirmişlerdir.

Hernández-Carmona vd., 1999 *Macrocystis pyrifera* makro alginden pilot ölçekli bir tesiste ve laboratuvar şartlarındaki üretimi karşılaştırmak amacı ile ön

işlemlerin alginat verimi kalitesi üzerine etkisini belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Pilot ve laboratuvar ölçekli çalışmalarda *Macrocystis pyrifera* türü üzerinde yapılan araştırmalar, formalinle hidrasyonun ardından uygulanan asit yıkama işlemlerinin kalsiyum/hidrojen iyon değişimini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Formaldehit ön işleminin yapılması, elde edilen alginatın rengini beyazlaştırmakta; asidik muamelelerin yoğunluğu ise ekstraksiyon verimi, değişen kalsiyum miktarı ve viskozite gibi kalite parametrelerini doğrudan etkilediğini tespit etmişlerdir. Örneğin, yüksek dereceli asidik işlem koşullarında alginatın viskozitesi 168 mPa.s iken, daha hafif asidik şartlarda bu değer 623 mPa.s'e kadar ulaşmıştır. Sonuç olarak, yüksek kaliteli ve yüksek viskoziteli sodyum alginat elde etmek için en uygun ön işlem protokolünü; makroalgin %0,1'lik formaldehit çözeltisinde bir gece boyunca bekletilmesi ve ardından hidroklorik asit ile sürekli karıştırılmalı sistemde kısa süreli (15 dk) yıkama işlemlerinin uygulanması olarak belirlemişlerdir.

Mohammed vd., 2018 yılında Karayip kıyılarından topladığı *Sargassum natans* türünden yaygın olarak kullanılan tek aşamalı işlemler yerine, çok aşamalı ekstraksiyon ve çöktürme süreçlerinin verim ve saflık üzerindeki etkilerinin optimize etmişlerdir. Mayıs ayında toplanan örnekler; farklı koşullarda asidik ön işlemlere tabii tutulmuş ardından farklı koşullardaki alkali ekstraksiyonu oranı (%5 ila %10 arasında değişen Na_2CO_3 oranı), örnek/çözelti oranı (1:5 ila 1:15), ekstraksiyon sıcaklığı (25°C ile 75°C arasında) ve ekstraksiyon süresinde (0,5 ile 6 saat) aşamalı olarak ekstraksiyona tabi tutmuşlardır. İlk ekstraksiyon sonrasında kalan posa tekrar ekstrakt edilmiş (5 kez) ve gerçek verimi hesaplamışlardır. Alkali ekstraksiyon için, 65 °C sıcaklıkta 1:15 (örnek: çözelti) hacim ve 2 saatlik ekstraksiyon süresinde %5 Na_2CO_3 konsantrasyonu kullanılarak maksimum %15 ham verim bildirmişlerdir. Ayrıca, yüksek asit ve alkali konsantrasyonlarında bozulmanın meydana geldiği ve bunun sonucunda düşük alginik asit dönüşümü ve düşük verim gözlemlemişlerdir. Çok aşamalı ekstraksiyon, sodyum alginatın ham verimini %17'ye çıkarmak için 2 aşamaya ihtiyaç duyulduğunu kanıtlarken, çok aşamalı çöktürme, bir aşamadan sonra ve gerçek verim (%19) ve gerçek saflığın (%67) elde edilebileceğini göstermiştir. Çok aşamalı çöktürme işleminin optimizasyonu araştırılmış ve sonuçlar, 3 aşamadan sonra maksimum sodyum alginat verimi ve saflık elde edilebileceğini göstermiştir; sırasıyla %12-16 ve %71-74.

Torres vd., 2007 yılında Brezilya menşeli *Sargassum vulgare* makroalginden %2 Na₂CO₃ kullanarak farklı sıcaklıklarda (25,60 ve 80°C) ve farklı sürede (1-5 saat aralığı) etanol çöktürme ile sodyum alginat üretimi yapmış; çalışma sonunda sıcaklık arttıkça verimin arttığını, bu artışın 5 saat ekstraksiyon süresine kadar devam ettiğini tespit etmişlerdir. Ekstraksiyonun beşinci saatinde 60°C ile 80°C de verimin (%16,9) 25 °C ‘ye oranla %40 daha fazla olduğu tespit etmişlerdir. Viskozite ise ekstraksiyonun 3 saatine kadar (60°C ile 80°C) düzenli olarak arttığı 25°C’de ise ikinci saatten sonra fazlaca bir artış olduğunu bildirmişlerdir. Her üç ekstraksiyon sıcaklığında da üçüncü saatten sonra örneklerin viskozitesinin belirgin bir şekilde azaldığı, dördüncü saatten sonra ise 60°C örneklerinde viskozitenin yeniden artış gösterdiği, 80°C’de azalma, 25°C’de ise çok hafif bir artış ile standart kaldığını gözlemlemişlerdir.

Fenoradosoa vd., 2017 yılında *Sargassum turbinarioides* alginden Calumpang vd., 1999’a göre sodyum alginat ekstraksiyonu yapmış ve verimi %10 olarak tespit etmişlerdir. %1 ve %3 çözeltide viskoziteyi ise sırası ile 0,69 -0,48 (Pas) olarak bildirmişlerdir.

Fas kıyılarındaki *Laminaria digitata* türünden Fertah vd., 2017 yılında sodyum alginat elde etmişlerdir. Ekstraksiyon öncesi yüzey alanının verim üzerindeki etkisini belirlemek amacı ile kurutulmuş algleri farklı boyutlarda öğütmüşlerdir (1mm den küçük ve 1-5 mm arasında). Ön işlemler sonrası ikinci bir ön işlem olarak örnekler %2 sodyum karbonat içerisinde 5 saat bekletmişler. Daha sonra örnekleri farklı sıcaklıklarda (25, 40 ve 60 °C) ekstraksiyon işlemine tabi tutmuşlardır. 1mm’den küçük boyutundaki örneklerden sıcaklığa bağlı olarak verimi sırasıyla %38,33; %51,80 ve %43,2 olarak, 1- 5mm boyutundaki örneklerde ise verimi; yine sıcaklığa bağlı olarak sırasıyla %35,28; %44,01 ve %40,2 olarak belirlemişlerdir. Viskozite ise 2,431 dL/g olarak bildirilmiştir.

Khajouei vd., 2018 Umman denizinde aralık ayında topladığı *Nizimuddinia zanardini* türünden Calumpang vd. 1999’a göre bazı değişiklikler yaparak elde ettikleri alginatın verimini %24±0,8 olarak bildirmişlerdir.

Latifi vd., 2015; İran körfezinden hasat ettiği *Sargassum sp* den CaCl₂ yolu, HCl-asidik ve H₂SO₄ yolu olarak adlandırdığı üç farklı yöntem ile sodyum alginat ekstraksiyonu yapmıştır. Ayrıca EDTA’nın ekstraksiyon üzerine olan etkisini araştırmak amacı ile aynı yolları kullanarak ekstraksiyon için kullanılan Na₂CO₃ ‘ta

ilave olarak her bir gruba 0,5 g EDTA eklemişlerdir. Böylelikle H₂SO₄/EDTA, H₂SO₄, HCl/EDTA, HCl, CaCl₂/EDTA ve CaCl₂ olmak üzere altı adet grup oluşturmuşlardır. Sırası ile %16,52, %12,3, %16,51, %13,5, %30,01 ve %25,02 alginat verimi tespit etmişlerdir. Sonuçlara göre EDTA ilavesinin alginat verimi üzerine olumlu bir etki gösterdiğini bulmuşlardır. Ancak aynı örneklerin nem içeriğini incelediklerinde sırası ile nem miktarlarının %19,1, %16,9, %17,15, %21,52, %18,12 ve %20,61 olduğunu H₂SO₄/EDTA örneklerinde nem değerinde bir iyileşme olmadığını diğer EDTA ilaveli örneklerde ise iyileşme olduğunu gözlemlemişlerdir. Örneklerin kül içeriği incelendiğinde CaCl₂/EDTA içeren örnekler sadece CaCl₂'ye göre küçük bir artışa neden olduğu (%73,01; %72,62), diğer örneklerde ise H₂SO₄/EDTA 'da kül içeriğini %68,03'ten %66,23'e; HCl/EDTA'nın ise %72,01 olan kül değerini %65,31'e düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Borazjani vd., 2017 yılında *Sargassum angustifolium* türünde dört farklı ekstraksiyon işlemi uygulamış (Su, Asidik, Alkalaz ve Selüloz enzimi) ve elde edilen alginatın bazı kalite parametrelerini incelemişlerdir. Bu farklı dört metot ile elde edilen alginatın verimini sırası ile %3,3; %3,40; %3,5 ve %3,47 olarak bildirmişlerdir.

Rhein-Knudsen vd., 2017 yılı yaz aylarında topladıkları *Sargassum natans*, *Sargassum vulgare*, *Padina gymnospora* ve *Padina antillarum* türlerinde yaptığı çalışmada sırasıyla alginat verimini %23±1,6; %17±4,4; %16±0,7 ve %22±1,1 olarak bulmuşlardır. *Sargassum* türlerinde ortalama viskozite 21 Pa/hr iken *Padina* türlerinde 157,1'den 217,1 Pa/hr kadar değişiklik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Truus vd., 2001 yılında kış mevsiminde Baltık denizi Kakume körfezinden topladığı *Fucus vesiculosus* dan soğuk, sıcak ve modifiye metot olmak üzere üç farklı ekstraksiyon ile alginat izole etmişlerdir. %3 Na₂CO₃ kullandığı çalışmada soğuk metot sıcaklık olmaksızın, sıcak metotta ise 50°C sıcaklık ve kısa süre 100°C sıcaklık uygulaması yapılan modifiye metot olmak üzere üç farklı metot denemişlerdir. Çalışma sonunda kül içeriğinin %14,20 ile %21,40 arasında, alginat veriminin sırasıyla %7, %8 ve %15 olduğu, relatif viskozitenin çözeltideki alginat miktarı artıkcça artış gösterdiğini, buna karşılık sıcaklık artışı ile relatif viskozitenin azaldığını bildirmişlerdir.

Yudiati ve Isnansetyo; *Sargassum siliquosum*'dan alginat elde etmek için üç farklı alginat üretim yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemler asidik alginat yolu,

sodyum alginat yolu ve kalsiyum alginat yoludur. Bu işlemlerde verimi sırası ile %11,51±0,15, %40,34±0,21 ve %4,8±0,09 olarak bildirmiştir (Yudiati ve Isnansetyo, 2017).

Calumpang vd., 1999 yılında Nehros adasından yıllık olarak topladığı *Sargassum ilicifolium*, *Sargassum cristaefolium*, *Sargassum feldmannii* ve *Sargassum polycystum* türlerin üreme, büyüme gibi gelişim evrelerinin alginat verimi üzerine olan etkisini araştırmışlardır. *S. polycystum*, *S. ilicifolium* ve *S. feldmannii* türlerinin farklı gelişim evreleri arasında alginat verimi açısından anlamlı farklılıklar olduğunu göstermiştir. Hem *S. polycystum* (2.7 ± 0.2 g) hem de *S. feldmannii* (3.6 ± 0.3 g) türlerinin sekonder (ikincil) büyüme evresinde, en yüksek sodyum alginat verimini sağlarken; buna karşılık, *S. polycystum*'un primer büyüme evresinde (2.7 ± 0.2 g) ve *S. feldmannii*'nin yaşlanmış (senescent) evresinde (1.6 ± 0.1 g) en düşük verimleri elde etmişlerdir. Öte yandan, *S. ilicifolium*, en düşük verimi sekonder büyümede (1.0 ± 0.3 g), en yüksek verimi ise üreme evresinde (2.5 ± 0.3 g) olarak tespit etmişlerdir. *S. cristaefolium*'un tüm gelişim evreleri arasında verim açısından anlamlı bir fark gözlemlenmediğini bildirmişlerdir. *S. polycystum* ve *S. ilicifolium*'dan elde edilen sodyum alginatın ortalama viskozite değerleri, her bir evre için anlamlı farklılık gösterdiğini, her iki türde de en yüksek viskozite değeri sekonder büyüme evresinde elde edildiğini bildirmişlerdir (*S. ilicifolium* için 72.6 ± 5.4 cps, *S. polycystum* için 31.6 ± 5.1 cps). Öte yandan *S. cristaefolium* ve *S. feldmannii* türlerinin evreleri arasında viskozite açısından anlamlı bir fark bulunmadığını tespit etmişlerdir.

Chee vd., 2011 *Sargassum baccularia*, *Sargassum binderi*, *Sargassum siliquosum* ve *Turbinaria conoides* türlerinden soğuk (27 °C oda ısısında %3 Na₂CO₃ gece boyu) ve sıcak metot (50 °C 3 saat manyetik karıştırıcıda) kullanarak alginat ekstraksiyonu yapmışlardır. Sırası ile soğuk metotta alginat verimleri %23,9, %28,7, %38,9 ve %40,5 iken sıcak metot da sırası ile %26,7, %38,7, %49,9 ve %41,4 olarak tespit etmişlerdir. Viskozite soğuk metotta sırası ile 15,6 (dLg⁻¹), 11 (dLg⁻¹), 10 (dLg⁻¹), 16,7(dLg⁻¹), iken sıcak metotta 2,6 (dLg⁻¹), 9,5 (dLg⁻¹), 8,4 (dLg⁻¹), 14,5(dLg⁻¹), dir.

Okolie vd., 2019 ticari olarak satışa sunulan kurumuş *Ascophyllum nodosum* türe algden pre ekstraksiyon, geleneksel, mikrodalga destekli, ultrasonik destekli ve

enzimatik destekli geleneksel ekstraksiyon yapmış sırası ile alginat verimini 72 ± 4 , 56 ± 1 , 70 ± 4 ve 90 ± 5 bulmuşlardır.

Sargassum wghtti ve *Sargassum filipendula* türleri ile dört farklı ekstraksiyon metodu uygulayan Jayasinghe vd., 2022; bu türlerden sırası ile *Sargassum wghtti* için verimi $22,02\pm02$ ile $47,3\pm1,2$ *Sargassum filipendula* için ise $19,3\pm0,43$ ile $40\pm0,67$ arasında bulunduğunu bildirmişlerdir. Yine farklı ekstraksiyon metotlarında farklı viskozite değerleri ölçtüklerini (*Sargassum wghtti* viskozite $90\pm1,06$ ile $120\pm1,034$; *Sargassum filipendula* viskozite $85\pm1,56$ ile $112\pm1,95$) belirtmişlerdir.

Gomez vd., 2009 yılında Arjantin sahilinden topladığı *M. pyrifera* dan sodyum alginat yolu, alginik asit yolu ve kalsiyum alginat yolu ile sodyum alginat elde etmişlerdir. Sırası ile alginat veriminin 33% , 29% ve 27% olarak bildirmişlerdir. Asidik ve kalsiyum alginat yolu ile elde ettikleri alginatın viskoelastik özelliklerinin zayıf olduğunu tespit etmişlerdir.

Mohammed vd., 2020; Karayip sularında topladığı *Sargassum valorization* örneklerinde alginat üretimine ekstraksiyon koşullarının etkisini tespit etmek ve optimal koşulları belirlemek için RSM yöntemi kullanmışlardır. Ekstraksiyon sıcaklığı ($22-80^{\circ}\text{C}$), alkali konsantrasyonu ($1-10\%$), çözelti ve örnek oranı ($5-15\text{ml Na}_2\text{CO}_3$: 1 gr kuru yosun) ve ekstraksiyon süresi ($0,5-6$ saat) değişkenleri için BBD modeli ile çalışma gruplarından alginat üreterek Derringer'ın desirability fonksiyonu analizine göre optimal koşulları belirlemişlerdir. Optimal koşullar şu şekildedir: Ekstraksiyon sıcaklığı: 80°C , Alkalın (baz) konsantrasyonu: $3,75\%$ (ağırlık/hacim, w/v), çözelti/örnek oranı: $1:12,63$ ve ekstraksiyon süresi: 6 saat olduğunu belirlemişlerdir. Bu şartlarda model tarafından maksimum verim $21,21\%$ olarak tahmin edilmiştir. Modelin verdiği optimal koşullar laboratuvar ortamında uygulandığında $20,76 \pm 0,73$ ($n = 3$) oranında deneysel ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir. Bu sonuç, modelin tahmin ettiği değere oldukça yakın olup, yalnızca $2,1\%$ deneysel hata payı gösterdiğini vurgulamışlardır.

Kumar ve Sahoo 2017, *Sargassum wightii* ile yapmış oldukları çalışmada aylık olarak örnekleme yapmış ve örneğin bütün halinden, ana gövdesinden, genç ve yaşlı dallarından ayrı ayrı alginat ekstraksiyonu yapmışlardır. Mevsimsel olarak verim incelendiğinde mart ayında en yüksek (32%), temmuz ayında ise en düşük (24%)

olduğu bildirmişlerdir. Aynı zaman da örnek gövdesinden yaklaşık %30 oranında alginat verimi elde ederken genç dallarda bu oran %24 olduğunu tespit etmişlerdir.

Abraham vd., 2019; mart ayında Rivoli körfezinden topladığı *Durvillaea potatorum* dan fucoidan, laminarin ve alginat elde etmişlerdir. Asidik ve alkali olmak üzere iki metodu geleneksel metot ile karşılatırmışlardır. Metot değişkenlerinin optimisasyonu için değişkenleri HCl oranı (0,1M, 0,05M, 0,025M), sıcaklık (40°C, 60°C ve 80°C) ve süre (1, 2, 3, 4, 5 saat) belirlemişlerdir. Çalışma sonrası geleneksel metotta verim %38,97±4,05, asidik ekstraksiyonda 13,32±0,17 ve alkali ekstraksiyonda ise %23,23±0,80 olarak tespit etmişlerdir. Sırası ile viskozite değerleri 71,5±14,8; 19,15±2 ve 366,7±8,2 mPa/s; Ph değerlerini 3,8; 2,5 ve 2,8 ve elde edilen alginatların renklerinin ise sırasıyla açık kahve, krem ve açık kahve renginde olduğunu bildirmişlerdir. Asidik ekstraksiyonda optimal şartların 60°C, 0,05M HCl ve 3 saat süre olduğunu tespit etmişlerdir.

Flórez-Fernández vd., 2021 *Himanthalia elongata* örneklerinde alginat elde etmek için subcritical water ekstraksiyonu kullanarak alginat elde etmişlerdir. Sodyum alginat verimi yaklaşık %5,9 olarak belirlemişlerdir.

Torabi vd., 2022 *Nizimuddinia zanardini* makro alginden mikro dalga destekli sodyum alginat elde etmişler ve optimizasyonunu belirlemişlerdir. Ekstraksiyon değişkenlerini; ekstraksiyon sıcaklığı (45-75°C), mikrodalga gücü (300-500W), ekstraksiyon süresi (10-30 dakika) ve çözücü ve çözünen oranı (10-30mL/g) olarak belirlemişler ve BBD'e göre ekstraksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda optimal şartların 61°C, 412W, 22 dakika ve 20mL/g olarak tespit etmişlerdir.

Ağustos ayında Danimarka'dan *Sargassum muticum* makroalgleri Mazumder ve arkadaşları tarafından toplanmış ve RSM yöntemi kullanılarak alginat ekstraksiyonu optimize edilmiştir. Bağımsız değişkenleri ise; ekstraksiyon sıcaklığı (50, 60, 70, 80, 90 ve 100°C), alkali yüzdesi (%0,5, %1, %2, %3, %4 ve %5) ve ekstraksiyon süresi (1, 1,5, 2, 2,5, 3 ve 3,5 saat) olarak belirlenmişlerdir. Ekstraksiyon koşullarına ek olarak çöktürme işleminde kullanılan etanolün % derişimi (50, 60, 70, 80, 90 ve 100) içinde yanıt yüzey metodolojisini kullanmışlardır. Optimal şartların 86°C, %3 Na₂CO₃ ve %93 etanol derişimi ile sağlandığını tespit etmişlerdir (Mazumder vd., 2016).

Flórez-Fernández vd., 2019 yılında İspanya Ponteyedra kıyılarından *Sargassum muticum* toplamış ve yeşil ekstraksiyon yöntemi ile alginat üretmişlerdir. Ekstraksiyon işleminde geleneksel manyetik karıştırıcı kullanımına karşın yeni nesil ultrasonik banyo kullanmışlardır. 25°C sabit ekstraksiyon sıcaklığında 5-30 arasında (5-10-15-20-25-30) ekstraksiyon süresi ile ultrasonik banyo kullanılarak ekstraksiyon yapmışlardır. Alginat verimi 5 dk ile 30 dk. arasında %5,7 ile %15 arasında değişim gösterdiğini ve süre ile verim arasında neredeyse doğrusal bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir.

Youssef vd., 2017 yılında *Sargassum binderi* ve *Turbinaria ornata* dan alginat ve kırmızı alglerden *Kappaphycus alvarezii* ve *Euchema denticulatum* den karragenanların ultrason yardımıyla ekstraksiyon yapmışlardır. Optimal ekstraksiyon koşullarını belirlemek amacıyla pH, sıcaklık, alg/su oranı, ultrason gücü ve süresi gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmişlerdir. Ultrasonik ekstraksiyon ile kısa bir sürede (15–30 dakika) %55 verim elde ederken geleneksel ekstraksiyon ile 2 saatte %27 verim elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Zhu vd., 2023 kahverengi makro alg *Alaria esculenta*'dan biyo-rafineri sürecini hidrodinamik kavitasyon (HDC) kullanarak incelemişlerdir. İşlem süresi, çözücü seçimi ve HDC koşullarının kontrolü ile laminarin, alginat, mannitol ve proteinleri kademeli olarak elde etmek için iki aşamalı bir süreç geliştirmişlerdir. 2 % Na₂CO₃ (w/v) kullanıldıktan sonra, sodyum alginatın çöktürülmesinde etanol kullanılmış ve alginat verimini %65, 13 ± 5,14 olarak bildirmişlerdir.

Zhang vd., 2023 yüksek basınçlı homojenizasyon (HPH) ile yeni bir işlem yöntemi kullanarak *Laminaria japonica*'dan sodyum alginat elde etmişlerdir. Optimal koşullar altında (HPH basıncı 100 MPa, 4 döngü, pH 6, 0,5% EDTA (w/v), 3 saat) verimi %34 olarak bildirmişlerdir.

Mousavi vd., 2023; Basra Körfezi kıyılarına özgü kahverengi makro alglerden *Sargassum angustifolium* türünde ultrasonik yöntem ile sodyum alginat üretmişlerdir. Ekstraksiyon koşullarının (sıcaklık, süre, makroalg kütlesi/çözücü hacmi oranı ve ultrasonik güç) etkisi RSM ile (merkezi bileşen tasarımı-CCD) incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda maksimum verimin %46 olduğunu ve bu değer tropikal iklimlerdeki makroalgler için bildirilenlerden daha yüksek olduğunu; bu durumun, ultrason kullanımının ekstraksiyon sürecini kolaylaştırmadaki etkinliğini gösterdiğini

bildirmişlerdir. En yüksek verim, sıcaklık 65 °C, ultrasonikasyon süresi 25 dk, yosun/çözücü oranı (A/W) 0,05 ve ultrasonik güç 640 W iken elde edilmişken, en düşük verim 25 °C, 5 dk, A/W 0,05 ve 320 W değerlerinde gözlemlendiği tespit etmişlerdir.

Montes vd., 2021 yılında *Ascophyllum nodosum* makroalgi kullanılarak ultrasonik destekli sodyum alginat üretimi yapmış ve üretilen alginatta üç farklı kurutma işlemi kullanarak, kurutma işleminin alginat verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla alginat örnekleri mekanik bir kurutucu kurutulmadan (kurutulmamış) ve kurutarak (50°C ve 90°C) üretmişlerdir. Verim; kurutma koşullarına bağlı olarak anlamlı şekilde değişmiştir (p <0,05); sırasıyla 20,3 ± 0,9 (kurutulmamış), 23,7 ± 0,5 (50°C’de kurutma) ve 18,3 ± 0,4 (90°C’de kurutma) olarak belirlenmiş ve maksimum verim, 50 °C’de kurutma sonrası elde edildiğini bildirmişlerdir. 90 °C’de kurutma sonrası verimde azalma bildirmişlerdir.

Lei vd., 2012 yılında enzim-ultrasonik kombine sistemini kullanarak *Laminaria japonica* dan alginat üretimi yapmış ve optimal koşulları enzim (selüloz ve proteaz ilave oranı) %8 (w/v), pH 4, sıcaklık 50 °C, ultrason gücü 160 W ve enzim çözeltisi süresi 3,5 saat olarak bildirmişlerdir. Optimal koşullarda verimi %23,1 olarak tespit edilmiş ve bu oranın geleneksel yöntemlere göre %27 daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

James vd., 2024 *Ascophyllum nodosum* türü makroalg kullanarak farklı yeni nesil metotlar (termokimyasal, mikrodalga, ultrasonik ve subkritik) kullanarak, fukoidan ve sodyum alginat üretmişler ve elde edilen alginatın kalitesini belirlemişlerdir. Etanol ile ön işlem yapılmış ve yapılmamış olarak iki grupta ekstraksiyonu işlemini yapmışlardır. Sodyum alginat ekstraksiyonunda Na₂CO₃ kullanılmıştır. Etanolsüz ön işlemde sodyum alginat verimini %3,33 (mikrodalgada), %5,53 (termokimyasal), %5,02 (ultrasonik) ve %0,43 (subkritik) olarak; etanollü ön işlemde ise verimi sırası ile %8,82, %5,08, %6,38 ve 2,11 olarak belirlemişlerdir. Etanol ön işleminin alginat verimi üzerine olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür.

Feng vd., 2017 satın almış olduğu ticari sodyum alginatta ultrasonik frekansların etkisini belirlemek amacı ile analizler yapmışlardır. Ticari alginatta molekül ağırlığı (Mw) $1,927 \times 10^5$ g/mol, molekül numarası (Mn) ise $4,852 \times 10^4$ g/mol olarak belirlemişlerdir. Ultrason işlemine tabi tutulan alginatta ise Mw değeri,

$3,50 \times 10^4$ g/mol'den $7,34 \times 10^4$ g/mol'e kadar kademeli olarak artarken, Mn değeri ultrason frekansındaki artışa bağlı olarak önce arttığı, ardından ise azaldığı, 40 kHz Mn değeri maksimuma ($9,988 \times 10^4$ g/mol) ulaştığını bildirmişlerdir. Bu bulgular, ultrasonun alginat üzerinde hem parçalanma (degradasyon) hem de yeniden düzenlenme (reorganizasyon) oluşturabildiğini gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca ultrasonun M/G oranını değiştirerek jel gücünü artırabileceğini tespit etmişlerdir (135 kHz). Bu özellik, enzim immobilizasyonu ve birçok biyofarmasötik uygulama açısından son derece arzu edilen bir nitelik olduğunu belirtmişlerdir.

Buxoo vd., 2023 yılında *Padina gymnospora* (PG) türünden alginat elde etmiş ve bu işlem sırasında farklı partikül boyutu (0,295–0,495 mm ve 0,146–0,246 mm) ve iki farklı organik asit (oksalik ve formik asit) ön işlemi uygulayarak; mikrodalga ve ardından düşük güç ve genlikte ultrason işlemlerinin ardışık kombinasyonu işlemlerini uygulamışlardır. Mikrodalga-ultrason sisteminin kısa işlem sürelerinde (her biri 15 dakika) alginat veriminin de yapısal bütünlüğü bozmadan artırdığını belirtmişlerdir. En yüksek alginat verimi (~%64), formik asit ve küçük partikül boyutu aralığı (0,146–0,246 mm) kullanıldığında elde etmişlerdir. Buna karşın düşük guluronik asit içeriğine sahip, yüksek M/G oranı ($7,7 \pm 1,0 - 9,3 \pm 0,1$) ve düşük viskozite ($2,92 \pm 0,09 - 3,05 \pm 0,06$ cP) gösteren alginat elde etmişleridir.

Abu-Khudir vd., 2021 yılında Mısır kıyılarından topladığı *Sargassum linearifolium* ve *Cystoseira crinita* makro alglerinin ham ekstraktlarının antioksidan, antimikrobiyal ve antikanser etkileri araştırmışlardır. *C. crinita* soğuk metanolik ekstraktı (CCME) ve *S. linearifolium* sıcak sulu ekstraktında (SHAE) çok sayıda aktif ikincil metabolit bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak, elde ettikleri bulgular; her iki makroalgde de antioksidan, antimikrobiyal ve antikanser etkilerinin bulunduğunu ve bu türlerin terapötik uygulamalarda kullanılabilirliğini ortaya çıkarmıştır.

Hentati vd., 2018; Tunus kıyılarından topladığı *Cystoseira compressa*'dan fukoidan (CCF) ve sodyum alginat (CCSA) izole edilip saflaştırmışlardır. Mannuronik ve guluronik asit oranı M/G = 0,77 olup, CCSA'nın sırasıyla %44 mannuronik ve %56 guluronik asit içerdiği belirlenmişlerdir. Ayrıca her iki polisakkaritte, demir iyonu selasyonu, ferrik iyon indirgeme ve DPPH radikal süpürme testlerinde etkili antioksidan aktiviteye sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

Akdeniz kahverengi makroalg türlerinden (*Cystoseira sedoides*, *Cystoseira compressa* ve *Cystoseira crinita*) elde edilen fukoidanın fizikokimyasal özelliklerini belirlemek ve bunların serbest radikal giderici, anti-inflamatuar ve gastroprotektif aktivitelerini değerlendirmek amacıyla Ammar vd., 2015'te bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu türlerden elde ettikleri fukoidanın 50 mg/kg (i.p.) dozda belirgin anti-inflamatuar aktiviteye sahip olduğunu ve ödem inhibisyon yüzdeleri sırasıyla *C. sedoides*, *C. compressa* ve *C. crinita* için %51, %57 ve %58 olarak bulunmuşlardır. Aynı dozda, *C. sedoides* ve *C. compressa*'dan elde edilen fukoidanların, kontrol grubuna kıyasla gastrik mukozal hasarın oranını %68 oranında azaltırken, *C. crinita*'dan elde edilen fukoidanın daha zayıf bir gastroprotektif etki gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, izole edilen fukoidanların belirgin serbest radikal süpürme aktivitesi sergilediklerini de tespit etmişlerdir (Ammar vd., 2015).

Apostolova vd., 2022'de yapmış oldukları çalışmada, *Cystoseira crinita*'dan fukoidan elde etmişler ve elde ettikleri fukoidanın sıçanlarda histamin ile indüklenen pençe inflamasyonu üzerindeki etkilerini ve sistemik inflamatuvar üzerine etkisini belirlemişlerdir. *C. crinita*'dan elde edilen fukoidan, sıçan pençe ödemi modelinde daha güçlü anti-inflamatuar etki göstermiş ve bu etkiyi deneyin tüm aşamalarında gözlemlemişlerdir. Ayrıca kontrol grubuyla ve ticari olarak temin edilen *Fucus vesiculosus* fukoidanı ile karşılaştırıldığında, *C. crinita* fukoidanının deneyin 60., 90. ve 120. dakikalarında da anti-inflamatuar aktivite sergilediğini tespit etmişlerdir.

Trica vd., 2019 Romanya sahillerinden alınan *C. barbata*'dan elde ettikleri alginatın (%3 sodyum karbonat 60 °C) verimini $19 \pm 1,5$ olarak bildirmişlerdir.

Zrid vd., 2016'da Akdeniz'in Fas kıyılarından topladıkları *Cystoseira humilis* makroalginden sodyum alginat üretimi yapmışlardır. Çalışmada etanol ve CaCl_2 kullanarak iki farklı çöktürme işlemi yapılmış ve sırasıyla sodyum alginat verimini %5,43 ve %19,21 olarak belirlemişlerdir.

Lukova vd., 2020 yılında Karadeniz'in Bulgaristan kıyılarından topladıkları *Cystoseira crinita* (Desf.) Bory. 'dan beş farklı ekstraksiyon metodu kullanarak fukoidan elde etmişlerdir. Elde ettikleri fukoidanın veriminin %2,53 ila %5,84 arasında olduğunu ve ortalama olarak kuru ağırlıkta %5 oranında bulunduğunu tespit etmişlerdir.

Kokova vd. 2023'te Karadeniz'in Bulgaristan kıyılarından temmuz ayında topladıkları *Cystoseira crinita*'dan (%3 Na₂CO₃, 60°C, 2 saat ve etanol ile çöktürme) sodyum alginat ekstraksiyonu yapmışlar ve verimi %20,18±1,72 olarak tespit etmişlerdir. Daha sonra elde edilen sodyum alginat kullanılarak ratlarda pençe ödemeine karşı denemeler yapmışlar ve sodyum alginatın pençe ödemeine karşı anti-inflamatuar etki gösterdiğini bildirmişlerdir.

Sellimi vd., 2015'te Tunus, Sfax adasından kasım ayında topladıkları *Cystoseira barbata* makroalgini farklı ön işlemlerden geçirdikten sonra %3 Na₂CO₃ kullanarak ekstrakt etmiş (60°C'de 2 saat) ve sodyum alginat verimini %9,9±0,8 olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca elde ettikleri alginatın %23,9±1,9 oranında ham kül içerdiğini, çözelti konsantrasyonu arttıkça (0,5-2) viskozite değerinde artışın, ekstraksiyon sıcaklığındaki (25-60°C) artış ile de viskozitede azalma olduğunu bildirmişlerdir.

Çelenk ve Sukatar, 2020 yılında, İzmir Körfezi'nden toplanan 22 deniz makroalginin hipoglisemik, hipolipidemik ve sitotoksik potansiyelleri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Bu 22 makroalgin içerisinde *Cystoseira* türü olan *Cystoseira crinita*, *Cystoseira barbata* ve *Cystoseira compressa* nın antoksidan aktivitesini sırası ile %91,9, %90,7 ve %89,8 olarak bildirmişlerdir. Ayrıca aynı türlerin pankreatik lipazın güçlü inhibitörleri olduğu da bildirmişlerdir. Sitotoksikite testi ise, bu türden elde edilen ekstraktların MCF-7 hücre hattında hücre canlılığını azaltmadığını; maltoz-glikoz testi sonuçlarında ise, *Cystoseira*'nın soğuk metanolik ekstraktlarının, HT29 hücre hattında yüksek oranda maltoz tüketimini engellediğini dolaylı olarak ortaya koymuşlardır. Bu tarama çalışmasının sonuçlarında, söz konusu *Cystoseira* türlerinin, kardiyovasküler hastalık ve diyabetes mellitus gibi bulaşıcı olmayan hastalıkların kontrolünde toksik olmayan biyoaktif ajanlar olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Gara vd., 2017'de yüksek yağlı gıdalar ile beslenen sıçanlarda; *Cystoseira crinita* makro alginden elde edilen sülfatlanmış polisakkaritin (CCSP) olası hipolipidemik ve antioksidan etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla yüksek yağlı gıdalar ile beslenmiş sıçanlara CCSP'nin uygulanması sonucunda sıçanların vücut ağırlığının azaldığını ve hem plazma hem de ince bağırsakta lipid metabolizması ve emiliminde rol oynayan başlıca enzimler olan lipaz aktivitesini potansiyel olarak

inhibe ettiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca bu durumun, yüksek yağlı besinlerde beslenen sıçanlarında LDL-kolesterol (LDL-Ch) ve trigliserid (TG) düzeylerinde belirgin bir azalmaya ve HDL-kolesterol (HDL-Ch) düzeylerinde artışa yol açtığını bildirmişlerdir. Aynı zamanda CCSP'nin, plazmadaki aspartat transaminaz (AST), alanin transaminaz (ALT), laktat dehidrojenaz (LDH) ve kreatin fosfokinaz (CPK) aktivitelerini ve kreatinin, albümin, total bilirubin, ürik asit ve üre düzeylerini düşürerek karaciğer ve böbrek fonksiyonlarını etkin şekilde koruduğu tespit etmişlerdir.

Lukova vd., 2023'te *Cystoseira crinita* 'dan fukoidan elde etmiş ve elde edilen fukoidanın tek dozlarının sıçanlarda karragenan ile indüklenen pençe inflamasyonu üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Subkronik tedavi, bozulmuş karragenan ile indüklenen pençe ödeminin geç evresinde (karragenan enjeksiyonundan sonraki 3-5. saatler) inflamasyonu azalttığı ve maksimum etki uygulamanın 3. saatinde gözlendiğini tespit etmişlerdir. *C. crinita* dan elde edilen fukoidanın her iki dozu (25 ve 50 mg/kg vücut ağırlığı) sıçanlardaki pro-inflamatuar sitokin (IL-1 β , TNF- α ve IL-6) düzeylerini anlamlı şekilde azaltmış, ancak anti-inflamatuar sitokin IL-10 üzerinde etkili olmadığını bildirmişlerdir.

Mansur 2022'de *C. tamariscifolia* ve *C. crinita* metanol ekstraktlarının Anti-proinflamatuar aktiviteleri araştırmıştır. Ve bu ekstraktların TNF- α ve IL-1 β salınımını önemli ölçüde inhibe ettiğini ve *C. crinita*'dan elde edilen C1c süp-fraksiyonunun anlamlı bir anti-proinflamatuar etki gösterdiğini bildirmiştir.

Güven ve Tekinalp (1971), Marmara Denizi, Erdek ve Marmara Adası kıyılarından topladıkları *Sargassum vulgare* esmer deniz yosununda mannitol veriminin %2,4, alginik asit veriminin ise %5 olduğunu bildirmişlerdir.

Güven ve Bergıradı (1973), ağustos ayında Şile kıyılarından toplanarak açık havada kurutulan *Cystoseira barbata*'da mannitol verimini %0.45, alginik asit verimini ise %27 olarak tespit etmişlerdir.

Güven ve Güvenir (1981), 1976-1978 yılları arasında Temmuz-Ekim aylarında Marmaris sahil bölgesinden topladıkları *Stypocaulon scoparium* türünün alginik asit verimi üzerine bir çalışma yapmışlar ve %12,25 verim elde edildiğini bildirmişlerdir.

Yenigül ve Sertdemir (1983), Ören, Çanakkale ve Ayvalık yörelerinden 1-5 m. derinlikten toplanmış *Cystoseira discors*, *Cystoseira abratolifelia*, *Cystoseira crinata*

ve *Cystoseira corniculata* türlerini güneş altında kurutmuşlar ve alginik asit içeriğinin bu örneklerde %6,3- %24,5 arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Kodalak, 2008’de yaptığı çalışmada Sinop kıyılarından, iki farklı lokasyondan toplanan *Cystoseira barbata* türü esmer deniz yosunlarından yıl boyunca alginat üretimi yapmış ve alginat veriminin 12 ay boyunca %7,5 ile %27,5 arasında değişim gösterdiğini tespit etmiştir.

Koçoğlu 2010 yılında Çanakkale Boğazı’ndan farklı istasyonlardan örneklediği, 12 farklı kahverengi deniz yosununda, alginat veriminin %4 ila %22 arasında değişim gösterdiği bildirmiştir.

1.15. Çalışmanın Amacı

Alginat ekstraksiyon işlemlerdeki her bir değişim, ekstraksiyon işlemi sonrasında elde edilen alginatın fizikokimyasal özelliği ve kullanılabilirliği üzerinde farklılıkların görünmesine yol açmaktadır. Genellikle dünya çapında alginat üretimi için kullanılan makroalgler ve hatta bakteriler ile ilgili sayısız çalışmalar yapılmış ve pek çok farklı alginat üretim prosedürü patenti alınmıştır. Ancak ülkemiz sularında bulunan ve ülke ekonomisine kazandırılması planlanan *Cystoseira crinita* makroalgi üzerine alginat ekstraksiyonu çalışmaları oldukça sınırlı kalmıştır. Öte yandan teknolojinin ilerlemesi, çevre kirliliğinin artması ve karbon ayak izini azaltılmak istenmesi, endüstriyel alanda daha kısa sürede daha verimli çalışma koşullarının tercih edilmesi gibi nedenlerle birlikte makroalglerden alginat gibi polisakkaritlerin elde edilmesinde çevre dostu yeni nesil ekstraksiyon metotları üzerinde bilimsel çalışmaların hızla arttığı görülmektedir. Bu neden ile çalışmamızda sodyum alginat verimliliğini arttırmak, enerji tüketimini azaltmak ve atık üretimini en aza indirmek için, daha net bir ifade ile çevre dostu yeni nesil ultrasonik ekstraksiyon yani yeşil ekstraksiyon yöntemini ile, geleneksel ekstraksiyon yönteminin eksik görülen yönlerini iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla yapılacak çalışma ile geleneksel ekstraksiyon metodundan farklı olarak saatler süren ekstraksiyon süresinin dakikalara sığdırılması hedeflenmiştir. Yeni nesil ultrasonik destekli ekstraksiyon ile çok daha kısa sürede, geleneksel alginat üretimine kıyasla karakteristik özelliklerini ve kalitesini korumuş sodyum alginat üretilbileceği tezin diğer bir amacı olmuştur. *C. crinita* türü için ilk kez uygulanacak olan ultrasonik destekli alginat üretiminde, elde edilecek alginatın

verimini ve kalitesini etkileyecek olan değişkenlerin (ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı, Na_2CO_3 oranı) optimizasyonunun yapılması diğer bir hedefimizdir. Optimizasyonun yapılmasında yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılacaktır. Yanıt yüzey metodolojisi ile *C. crinita* makro alginden elde edilen sodyum alginatın her bir kalite parametreleri için optimum koşullar belirlenerek, literatürde var olan boşlukların doldurulması ve ilerleyen zamanda yapılabilecek bilimsel araştırmalara ışık tutan, temel bir çalışma olmasıda bu tezim amaçları arasında yer almaktadır.

Aynı zamanda üretilecek alginatın kalite parametreleri; ticari alginat ile karşılaştırılarak yorumlanacaktır. Bu yorumlama ile elde edilen sodyum alginatın ticari olarak kullanılabilirliği de yorumlanmış olacaktır.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyaller

2.1.1. Kahverengi Makroalg (*Cystoseira crinita*)

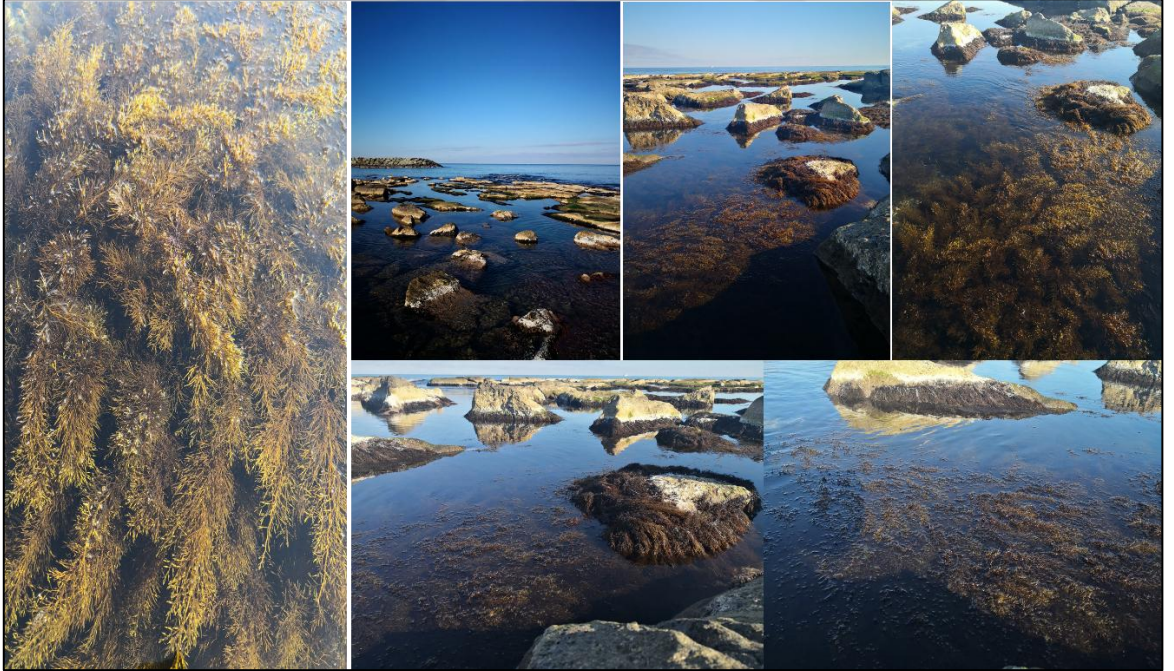
Cystoseira crinita (*C. crinita*), Akdeniz bölgesi ve Karadeniz'de geniş dağılıma sahip bir makroalgdir. Akdeniz kıyılarındaki *C. crinita* üzerine bazı araştırmalar yapılmış olsa da Karadeniz bölgesindeki kahverengi makroalgler üzerindeki çalışmalar sınırlı kalmıştır (Apostolova vd., 2022). Karadeniz'deki *C. crinita* üzerinde yapılan çalışmalar daha çok bu türün antioksidan etkisi (Gentscheva vd 2022) antimikrobiyal etkisi (Yücel 2022), fukoidan elde edilmesi (Apostolova vd., 2022, Lukova vd 2020) ve bu fukoidanın antioksidan etkisi (Lukova vd 2023) üzerinde olmuştur. Karadeniz Bulgaristan kıyılarından *C. crinita*'dan alginat eldesi ve karakterizasyonu üzerine Kokova vd. 2023 yılında bir çalışma yapmıştır.

Ülkemizde kahverengi makroalgler kullanılarak alginik asit ve alginatların elde edilmesi üzerine sayılı çalışmalar yapılmış olması ve *Cytoseira* türü esmer alglerin ülkemiz sularında geniş yayılım göstermesi nedeni ile çalışmamızda Phaeophyceae sınıfı, Sargassaceae ailesi, *Cystoseira* cinsine ait kahverengi bir makroalg olan *Cystoseira crinita* (Desf.) Bory türü kullanılmıştır (Şekil 6).

C. crinita makroalgleri Rize ili, İyidere ilçesi (41°01'31" Kuzey ve 40°23'04" Doğu) Şekil 8'de gösterilen alandan 2021 Ekim ayı ile 2022 Eylül ayı arasında aylık olarak yıl boyunca toplanmıştır. Şekil 7'de aylık örneklerin toplandığı alana ait resimler verilmiştir.



Şekil 6. Çalışmada kullanılan *Cystoseira crinita* (Desf.) Bory esmer makroalgi (Orijinal, 2022)



Şekil 7. Aylık örneklerin toplandığı alana ait görüntüler (Orijinal 2022)



Şekil 8. Örneklemenin yapıldığı alana ait uydu görüntüleri

2.1.2. Ticari Sodyum Alginatlar

Elde edilen sodyum alginata ait verilerin karşılaştırılmasında üç farklı ticari alginat kullanılmıştır ve bu ticari alginatlar T1, T2 ve T3 olarak adlandırılmıştır.

T1: Aromel Kimya Medikal A.Ş.'den temin edilen Çin meşeli food grade sodyum alginat (CAS-No: 9005-38-3).

T2: Kahverengi alglerde elde edilmiş Sigma Aldrick marka CAS-No: 9005-38-3 olan immobilizatör özellikli sodyum alginat.

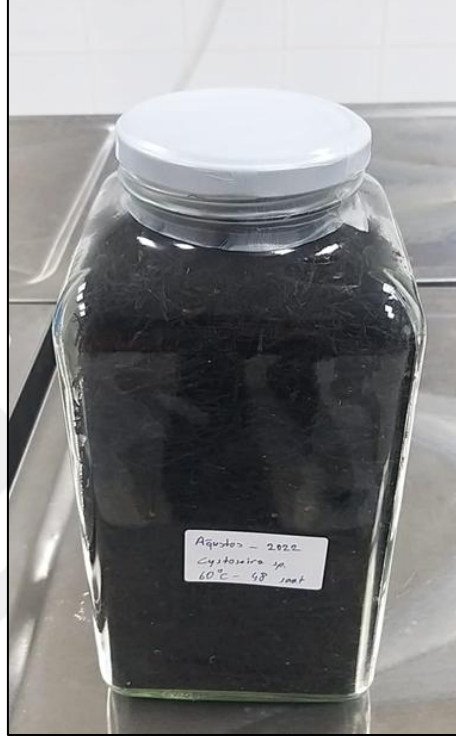
T3: Sigma Aldrick firmasının kahverengi alglerden ürettiği düşük viskoziteli sodyum alginat (CAS-No: 9005-38-3).

2.2. Metot

2.2.1. *Cystoseira crinita* Örneklerinin Hazırlanması

Her ayın üçüncü haftası 0-1,5m derinlikten kayalar üzerinden spatül yardımı ile kökleriyle birlikte koparılarak örnekleme yapılmıştır (Yaklaşık olarak 10 kg/yaş ağırlık). Toplanan örnekler vakit kaybetmeden Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi İşleme Laboratuvarına getirilmiştir. Morfolojik olarak türün tespiti yapılmış ve örnekler üzerinde bulunan farklı tür algler, midye gibi yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla temizlenmiştir. Temizlenen örnekler kurutma dolabında 60

°C’da 48 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler el ile kabaca parçalandıktan sonra cam kavanoza koyulmuş ve hava almaması için kavanoz kapakları kapatıldıktan sonra parafilm ile sarılarak etiketlenmiş (Şekil 9) ve oda sıcaklığında, kuru bir yerde depolanmıştır.



Şekil 9. Kurutulmuş örneklerin kavanoz içerisinde depolanması (Orijinal, 2022)

Yaş makroalg örneklerinin aylık toplanması bittikten sonra kurutulmuş ve depolanmış örnekler mevsimsel olarak (Sıcak ve soğuk mevsim) ayrılmıştır. Örneklerin mevsimsel olarak ayrılmasında deniz suyu sıcaklığı verileri kullanılmıştır. Meteoroloji genel müdürlüğü verilerine göre 2021 yılı Karadeniz yıllık ortalama deniz suyu sıcaklığı 15,90°C iken, 2022 yılı ortalama deniz suyu sıcaklığı ise 15,72 °C olmuştur (MGM 2022) (Tablo 6). Bu nedenle aylık olarak toplanan örnekler 15 °C sıcaklığın altındaki ve üstündeki deniz suyu sıcaklığına sahip aylar kendi aralarında birleştirilmiştir. Haziran -Temmuz-Ağustos-Eylül ve Ekim ayları sıcak mevsimi, Kasım-Aralık-Ocak-Şubat-Mart-Nisan ve Mayıs ayları ise soğuk mevsimi temsil etmiştir.

Tablo 6. Deniz suyu sıcaklıkları (MGM, 2022)

Aylar	2021	2022
Ocak	11,5	9,7
Şubat	9,8	8,5
Mart	9,1	7,9
Nisan	10	9,5
Mayıs	14,2	13,6
Haziran	19,2	20,1
Temmuz	24,5	23
Ağustos	24,7	25,4
Eylül	22,2	23,4
Ekim	18,5	18,7
Kasım	15,1	15,5
Aralık	12,1	13,4
ORTALAMA	15,9	15,7

Mevsimsel örneklerin oluşturulması amacı ile mevsimi temsil eden her bir aydan 250 gr kuru örnek tartılarak alınmıştır. Mevsimi temsil eden ve 250 gr olarak tartılarak ayrılmış kuru örnekler bir araya getirilerek soğuk ve sıcak mevsim örneği oluşturulmuştur. Mevsimsel örnekler iyice karıştırıldıktan sonra mekanik öğütücü yardımıyla öğütülmüştür (Şekil 10). Böylece mevsimsel etkilerin Sodyum alginat verimi ve kalitesi üzerine olan etkisi araştırılabilmiştir.



Şekil 10. Örneklerin öğütülmesi (A-Öğütme öncesi, B-Öğütme sonrası) (Orijinal, 2022)

Öğütülmüş örnekler 1 mm çapındaki elekten geçirilerek elenmiştir (Şekil 11). Böylece sodyum alginat üretiminde kullanılacak örneklerin boyutunun 1 mm ve 1 mm'den küçük olması sağlanmıştır.



Şekil 11. Örneklerin Elenmesi (Orijinal, 2022)

2.2.2. Değişkenlerin Belirlenmesi

Alginat üretimini ve elde edilecek alginatın kalitesi; kullanılan makroalg cinsine, yetiştiği mevsime ve ekstraksiyon koşullarına bağlıdır. Torres vd., 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada *Sargassum vulgare* makroalgini farklı sıcaklıklarda (20 °C, 60 °C ve 80 °C) ve farklı ekstraksiyon zamanlarında (1, 2, 3, 4 ve 5 saat) ekstraksiyona tabi tutmuşlardır. Çalışma sonucunda 3 saatlik 60 ve 80°C deki ekstraksiyonlarda alginat veriminin benzer olduğunu ve en iyi verime 5 saat 60 ve 80°C deki ekstraksiyonda elde ettiklerini bildirmişlerdir. Yine aynı çalışmada ekstraksiyon süresi ve sıcaklığının özgül viskozite üzerindeki etkisi incelenmiş ve 60 °C'de 5 saat ekstraksiyon, 80°C'dekinden biraz daha yüksek viskoziteye sahip olduğu ve *S. vulgare*'den alginat elde etmek için en uygun ekstraksiyon sıcaklığını 60 °C olarak uygulanması gerektiğini belirlemişlerdir. Mazumder vd., 2016 yılında *Sargassum nuticum* üzerinde yaptığı çalışmada farklı sıcaklıklarda, farklı alkali ve alkali oranı kullanmış ve en iyi verimi 86°C'de %3 alkali ve %93 ethanol ile yapılan denemede olduğunu saptamıştır. Yapılan literatür taramaları sonrasında ekstraksiyon

değişkenlerinin (Sıcaklık, süre ve çözelti konsantrasyonu) farklı türler üzerinde farklı sonuçlara neden olduğunu görülmüş ve bu çalışmada değişkenler bu bilgiler ışığında belirlenmiştir.

2.2.2.1. Ekstraksiyon Sıcaklığı

Geleneksel alginat ekstraksiyonunda 20-100 °C arasında değişen bir sıcaklıkta %2 (w/v) sodyum karbonat kullanılır (Fertah vd., 2017, Calumpong vd., 1999, Fawzy ve Gomaa 2021, Giyatmi vd., 2021, Mazumder vd., 2016). Ekstraksiyon sıcaklığındaki artış, deniz yosunu biyokütlesinden salınan alginat miktarının artmasına ve dolayısıyla daha yüksek verime yol açmaktadır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklık alginat polisakkarit zincirinin bozulmasını arttırarak daha düşük viskoziteli bir alginata yol açmaktadır. Fertah vd, 2017 *Laminaria digitata* kullanarak ekstraksiyon sıcaklığının alginat verimi üzerindeki etkisini incelemek için üç farklı ekstraksiyon sıcaklığı kullanmışlardır (25, 40 ve 60 °C). Ve en yüksek ekstraksiyon veriminin (%51,8) 1 mm'den küçük partikül boyutundaki ve 40 °C'deki ekstraksiyonda elde edildiğini söylemişlerdir. Ekstraksiyon sıcaklığındaki daha fazla artışın polimer zincirlerinin bozulmasına ve daha düşük verime yol açtığını bulmuşlardır. Literatürde bildirilen ekstraksiyon işlemlerinin çoğu 40-60 °C civarında gerçekleştirilmiştir (Trica vd. 2019, Fawzy ve Gomaa 2021, Giyatmi vd., 2021, Mazumder vd. 2016). Literatür genellemesinden farklı olarak Mazumder vd, 2016 yılında farklı sıcaklıklarda (50, 60, 70, 80, 90 ve 100 °C) *Sargassum muticum*'dan alginat ekstraksiyonunu yapmış ve 50 °C verimi %6, 90 °C'de verimin yaklaşık %10 olduğunu bildirmişlerdir. Alginat ekstraksiyonlarında yüksek verim için optimum ekstraksiyon sıcaklığı deniz yosununun türüne bağlıdır (Fertah vd. 2017, Mazumder vd. 2016, Hernández-Carmona vd. 1999). Bu bilgiler ışığında çalışmamızda optimizasyonun gerekliliği bir kez daha göstermektedir, ayrıca verim; ekstraksiyon süresi, pH gibi diğer ekstraksiyon parametrelerinden de etkilenir. Ancak yüksek verim, alginat ekstraksiyon işleminde her zaman çok istenen hedef değildir; alginat ürününün viskozite, moleküler ağırlık ve M/G oranı özellikleri bazen alginat uygulaması için çok daha önemlidir. Bu nedenle, alginat ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının optimizasyonu verim yerine genellikle diğer parametrelerin optimizasyonu ile gerçekleştirilir (Saji ve diğ., 2022). Geleneksel yöntemde olduğu gibi yapılan yeni nesil ultrasonik ekstraksiyonlarda da

alginat verimini etkileyen en önemli değişkenin sıcaklık olduğu görülmüştür. Fawzy vd., 2017 ekstraksiyon sıcaklığını 25 °C'den 45 °C'ye çıkartmanın alginat veriminde iki kat artışa neden olduğunu bildirmişlerdir. Mousavi vd. 2023' te ultrason destekli alginat ekstraksiyonunda en yüksek verimi 65 °C, en düşük verimi ise 25 °C'de tespit etmişlerdir. Ultrason destekli ekstraksiyon sıcaklığı ile alakalı olarak Kadam vd., 2015'in bildirildiğine göre 70°C'de verimdeki artışa rağmen alginatın bozulma riskinin olduğunu bildirmişlerdir. Bu nedenle çalışmamızda 30°C, 40°C, 50°C ve 60 °C ekstraksiyon sıcaklıklarının alginat ekstraksiyonu üzerine etkisi araştırılmıştır.

2.2.2.2. Ekstraksiyon süresi

Ekstraksiyon süresi, alginatın verimini ve alginatın kalitesini etkileyen bir diğer kritik değişkendir. Literatürde çoğunlukla 2 ila 3 saat aralığında çeşitli ekstraksiyon süreleri kullanılmıştır. 1937'de yayınlanan patent, doğrudan buharlı ısıtmanın kullanıldığı alginatın ekstrakt edilmesi için 20-40 dakikalık ekstraksiyonun yeterli olduğunu iddia etmiştir (Clark ve Green, 1936). Hernández-Carmona vd., 1999 tarafından yürütülen bir çalışmada, *Macrocystis pyrifera*'dan ekstrakt edilen alginatın verim üzerinde farklı ekstraksiyon sürelerinin (1-9 saat) etkisini incelemiş ve verimin 3,5 saatlik ekstraksiyonda maksimuma ulaştığı (%43) ve daha sonra azaldığı sonucuna varmışlardır. Yine, Mazumder vd., 2016 tarafından yapılan bir çalışmada, *Sargassum muticum*'un alginat ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresi ile verim arasında doğrudan bir korelasyon tespit etmişlerdir. Verimin 3 saate kadar ekstraksiyon süresiyle birlikte arttığı ve daha sonra azaldığı sonucuna varmışlardır. Ekstraksiyon süresinin alginatın reolojik özellikleri üzerinde de etkisi vardır. Truus, vd., 2001'de ekstraksiyon süresinin ve sıcaklığının artırılmasının alginat zincirinin polimerizasyonunu hızlandığını, bunun da daha düşük viskoziteli bir alginat ürünüyle sonuçlandığını göstermişlerdir. Ancak, Torres vd., tarafından 2007 yılında yapılan yeni bir çalışmada, tam tersi bir gözlem rapor edilmiştir. *Sargassum vulgare*'den alginat ekstraksiyonunda, 60 °C'de 1 saatlik ekstraksiyondan sonra "düşük viskoziteli" bir alginat elde edilirken; ekstraksiyon süresi 5 saate çıkarıldığında "yüksek viskoziteli" bir alginat elde edilmiştir. Ekstraksiyon süresindeki artışın, alkali çözeltide çözünen yüksek moleküler ağırlıklı polisakkarite yol açtığı açıklanmıştır (Saji vd., 2022). Ultrason destekli çalışmalar ise geleneksel yöntemle oranla çok daha kısa sürede yüksek verimli alginatlar elde edildiğini ortaya koymuştur. Flórez-Fernández vd., 2019 yapmış

oldukları çalışmada 5 dk ve 30 dk ultrasona maruz bıraktıkları *Sargassum muticum* dan sırası ile %5,7 ve %15 lik bir verim elde etmişlerdir. Elde ettikleri verilere göre alginat verimi ile ultrason süresi arasında neredeyse doğrusal bir bağımlılığı gözlemlediklerini vurgulamışlardır. Youssouf vd., 2017 *Sargassum binderi* ve *Turbinaria ornata*'dan ultrason destekli alginat üretimi için 2 saatlik geleneksel alkali ekstraksiyonuna oranla daha kısa sürede (15-30 dk) gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca aynı araştırmacılar önemli yapısal değişiklikler olmadan alginat elde edilebilmesi için maksimum 30 dk ekstraksiyon süresinin uygulanması gerektiğini öne sürmüşlerdir. Yine Bagale vd., 2023'te yaptıkları çalışmada ultrason muamelesinin ilk 15 dakikasında moleküler ağırlığın maksimuma ulaştığını sonrasında ise düştüğünü bulmuşlardır. Dolayısıyla ultrason destekli ekstraksiyon sırasında ultrason süresinin kritik öneme sahip olduğu ve bu değişkenin alginat bileşimi ve dolayısıyla alginatın jelleşme kapasitesini belirgin şekilde etkilediği bildirilmiştir (Flórez-Fernández vd., 2019). Bu bilgiler ışığında gerçekleştirilecek çalışmada ultrason süreleri 10 dk-20 dk ve 30 dk ayrıca varsa yapısal değişimi tespit etmek için 40 dk olarak belirlenmiştir.

2.2.2.3. Na₂CO₃ Oran

Sodyum karbonat (Na₂CO₃) düşük maliyeti nedeniyle ekstraksiyon aşamasında ağırlıklı olarak kullanılır ve ekstraksiyon aşamasında istenen pH'a (11 veya üzeri) kolayca ulaşılmasını sağlamaktadır (Mazumder vd., 2016, Labowska, vd., 2019). Alginat ekstraktında pH'ın doğrudan ayarlanması, özellikle endüstriyel üretimlerde zordur ve pH değişim aralığı küçüktür (%0,5 Na₂CO₃ 'de 11,7'den %5 Na₂CO₃ 'de 12,4'e) (Mazumder vd., 2016). Bu nedenle, çoğu araştırma pH'ın etkisini araştırmak için Na₂CO₃ konsantrasyonunu kullanılmıştır. Yine Mazumder vd., 2016 yılında *Sargassum muticum*'dan alginat ekstraksiyonunda %1-5 (w/v) optimum Na₂CO₃ konsantrasyonunun %3 olduğu sonucuna varmışlardır. Mohammed vd., 2018 *Sargassum natans*'tan alginat ekstraksiyonunda %5 ila %10 (w/v) Na₂CO₃ konsantrasyonu aralığını araştırmışlardır. Sodyum karbonat konsantrasyonu literatür taramasında %2 ila %4 konsantrasyon aralığında kullanıldığını ve %5 konsantrasyon oranının en iyisi olduğunu, daha yüksek konsantrasyondaki Na₂CO₃ 'ın verimde azalmaya neden olduğunu göstermiştir (Saji vd., 2022). Literatür taraması sonrasında yeni nesil çevre dostu ultrasonik ekstraksiyonlarda ekstraksiyon kimyasalının oranı

sabit tutulurken, farklı alg/çözelti oranı (w/v)   zerinde incelemeler yapılmıştır. Farklı alg/çözelti oranı daha çok sonikatör kullanılarak yapılan ultrason destekli ekstraksiyonlarda önem kazanmıştır. Çalışmada ultrasonik banyo ile ekstraksiyon yapılacağından alg/çözelti oranı sabit tutulacaktır (1/10 w/v). Kullanılacak ekstraksiyon kimyasalının oranı ise %2-%3-%4 ve %5 olarak belirlenmiştir

2.2.3. Deney Tasarımı

Yanıt yüzey metodolojisi girdi ve çıktı, diğer bir ifade ile bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki çeşitli modeller ile tespit edilebilmektedir. Bundan farklı olarak, farklı bağımsız değişken noktalarında veri setlerinin oluşturulması veya bu noktalardaki tepkilerin tahmin edilmesine de imkân sağlamaktadır (Kılıç vd., 2019).

Ekstraksiyon işlemlerinde karşılaşılan en büyük zorluklardan biri bağımlı değişken üzerindeki istenmeyen etkenlerin etkisini ortadan kaldırmanın zorluğudur. Yanıt yüzey metodolojisi, deney bağımsız değişkenleri ile oluşturulacak olası yöntemler arasında seçim yaparak deney sayısını azaltabilmekte ve böylece laboratuvar çalışmalarımızda çözücü tasarrufu ve kısa zamanda deneylerin yapılabilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır (De Oliveira vd., 2016; Hossain vd., 2011).

Bu bağlamda yapılan çalışmada ekstraksiyon koşullarının, üretilen sodyum alginatın kalitesi üzerindeki etkisinin belirlenmesi ve optimum koşullarının tespiti için deneysel tasarımdan yararlanılmıştır. Ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu Yanıt Yüzey Metodolojisi (Response Surface Methodology, RSM) ile gerçekleştirilmiştir.

Yanıt yüzeyi yöntemi, farklı bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkinin belirlenmesine dayanan ampirik bir modelleme yaklaşımıdır. Amaç, bağımsız değişkenlerin yanıtlar üzerindeki etkisini araştırmak ve bu yanıtları optimize etmektir. Optimizasyon için üç bağımsız değişkenin (-1, 0, +1) etkisi Merkezi Kompozit Dizayn (Central Composite Dizayn, CCD) kullanılarak araştırılmıştır. Sodyum alginat ekstraksiyonu için deneylerin saptanmasında belirlenen üç bağımsız değişkenin birincisi ekstraksiyon sıcaklığı (X1), ikincisi ekstraksiyon süresi (X2),     nc  s   ise çözeltinin konsantrasyonu- oran (X3) olarak belirlenmiştir. Tablo 7'de bağımsız değişkenler ve seviyeleri gösterilmiştir.

Tablo 7. Bağımsız Değişkenler ve Seviyeleri

Kod	Bağımsız Değişken	Seviyeler			
X1	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	30	40	50	60
X2	Ekstraksiyon süresi (Dakika)	10	20	30	40
X3	Çözelti konsantrasyonu - Oran (%)	2	3	4	5

Değişkenlerin etkisini araştırmak üzere deney tasarımına göre 20 adet ekstraksiyon yöntemi belirlenmiştir (Tablo 8). Bu ekstraksiyon yöntemi soğuk ve sıcak mevsim için ayrı ayrı 3 paralel olarak yapılmıştır.

Tablo 8. Deney tasarımı

Deney No:	Sıcaklık (°C)	Çözelti Konsantrasyonu Oran (%)	Süre (Dakika)
1	60	2	10
2	45	3,5	25
3	45	3,5	10
4	45	3,5	40
5	45	3,5	25
6	45	3,5	25
7	60	5	40
8	30	2	40
9	45	3,5	25
10	30	2	10
11	45	5	25
12	30	5	40
13	30	5	10
14	60	5	10
15	60	2	40
16	45	3,5	25
17	30	3,5	25
18	45	2	25
19	45	3,5	25
20	60	3,5	25

Yanıt fonksiyonları (Y) sodyum alginat verimi (%), pH, Ham Kül, Viskozite, Jel gücü ve renk (L*, a* ve b*) değerleridir. Yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için ikinci dereceden polinomiyal modeller kullanılmıştır

İki değişkenli merkezi kompozit dizayn için kullanılan matematiksel model Eşitlik 1’da verilmiştir:

$$Y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_{11}X_1^2+\beta_{22}X_2^2+\beta_{12}X_1X_2+e \quad (1)$$

İkinci dereceden polinomsal modelin regresyon katsayısı olan β_0 sabit terim, β_i lineer etki, β_{ii} kuadratik etki, β_{ij} interaksiyon etki olarak tanımlanmaktadır. Modelin uyumu, regresyon katsayıları ve istatistiksel önem varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Deney tasarımının oluşturulmasında ayrıca yanıtlar ve bağımsız değişkenler arasında olan ilişkiyi gorselleştirme amacıyla polinomsal regresyon eşitliklerin yüzey yanıtları ve kontur grafikleri ve hedef yanıtlar için optimum şartlar Minitab 17 istatistik programı ile elde edilmiştir. Analizlerde, bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki istatistiksel anlamlılık derecesi, ANOVA (Analysis of variance) ile ortaya konulmuştur (Kıyak vd., 2016). İstatistiksel anlamlılık derecesi %95 güven seviyesi veya $P<0,05$ kriteri ile belirlenmiştir (Labidi vd., 2018).

2.2.4. Sodyum Alginat Üretimi

Geleneksel sodyum alginat ekstraksiyon yöntemlerine karşın bu çalışmada farklı olarak yeni nesil ultrasonik destekli ekstraksiyon ile üretim yapılmıştır. Bu amaçla çalışmada 620W gücünde ve 50 Hz. frekansda Lab companion marka Jeiotech UC-20 ultrasonik su banyosu kullanılmıştır (şekil 12).



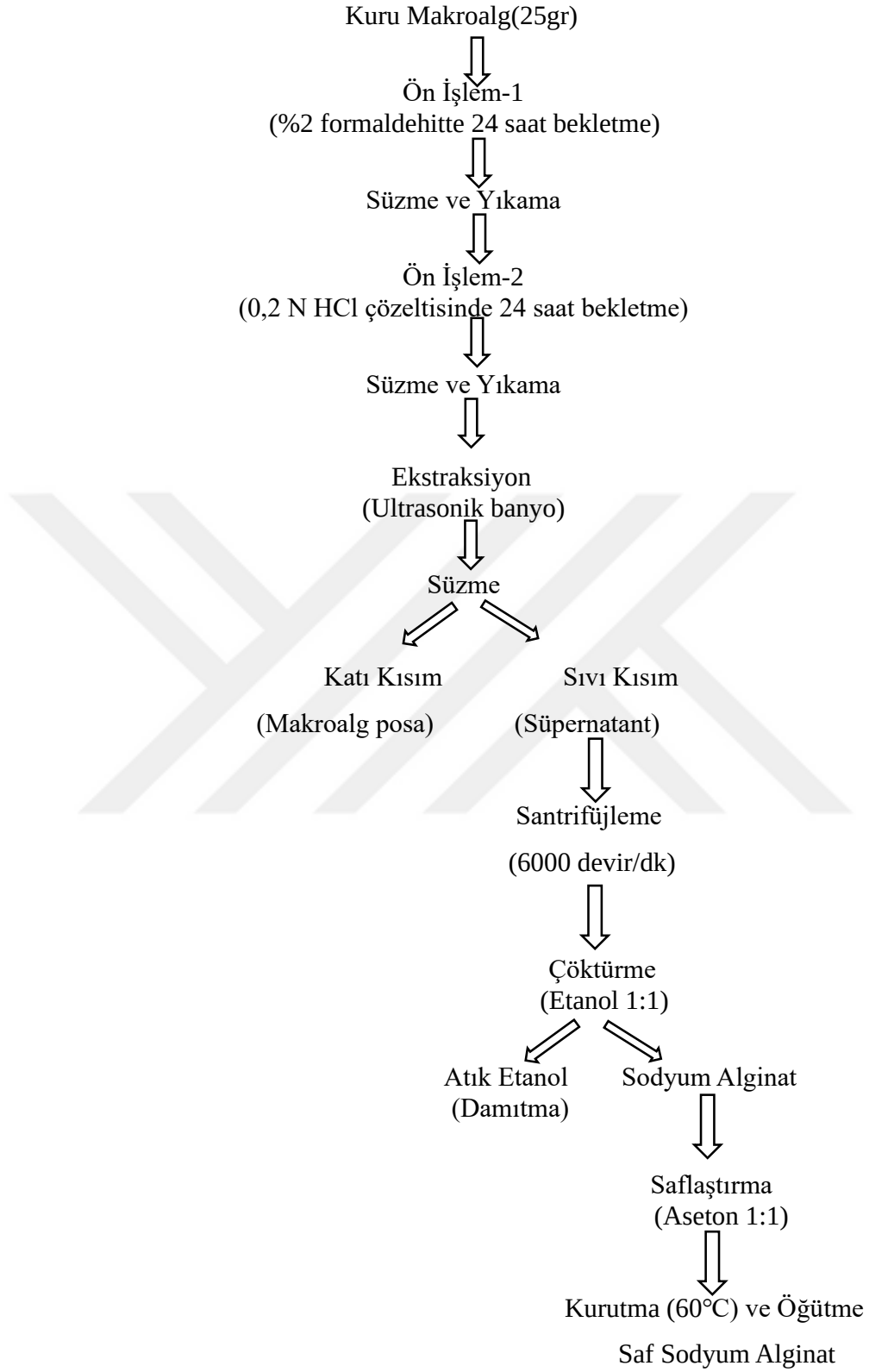
şekil 12. Ekstraksiyon işleminin yapıldığı ultrasonik su banyosu (Oriğinal 2024)

Sodyum alginat üretim metodu ise Calumpong vd., 1999’a göre bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir (Tablo 9).

Tablo 9. Calumpong vd., 1999’a göre çalışmada yapılan değişiklikler

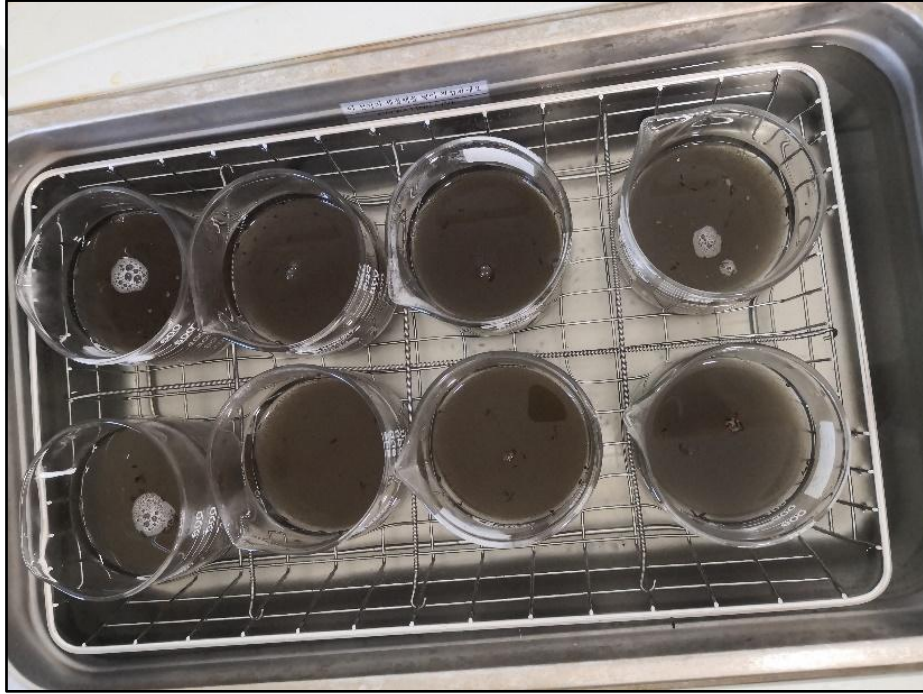
İşlem Basamakları	Calumpong vd., 1999	Ultrasonik Banyo	Değişiklik
Ön işlem 1	%2 Formaldehitte 24 saat bekletme (Oda sıcaklığında)	%2 Formaldehitte 24 saat bekletme (Oda sıcaklığında)	Yok
Ön işlem 2	0,2 N HCL ile 24 saat bekletme (Oda sıcaklığında)	0,2 N HCL ile 24 saat bekletme (Oda sıcaklığında)	Yok
Ekstraksiyon	%2 Na ₂ CO ₃ ile 3 saat sürekli karıştırarak 50 °C	Ultrasonik ses dalgası	Var
Çöktürme	Izopropil Alkol	Etanol	Var
Saflaştırma	Yok	Aseton ile yıkama	Var
Kurutma	60 °C’de sabit ağırlığa kadar	60 °C’de sabit ağırlığa kadar	Yok
Öğütme	Mekanik öğütme	Mekanik öğütme	Yok

Sodyum alginat ekstraksiyonu başlıca ön işlem, ekstraksiyon, çöktürme, saflaştırma öğütme ve kurutma işlemlerinden oluşmuştur. Şekil 13’de Sodyum alginat üretim aşamaları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 13. Sodyum alginat üretim aşamaları

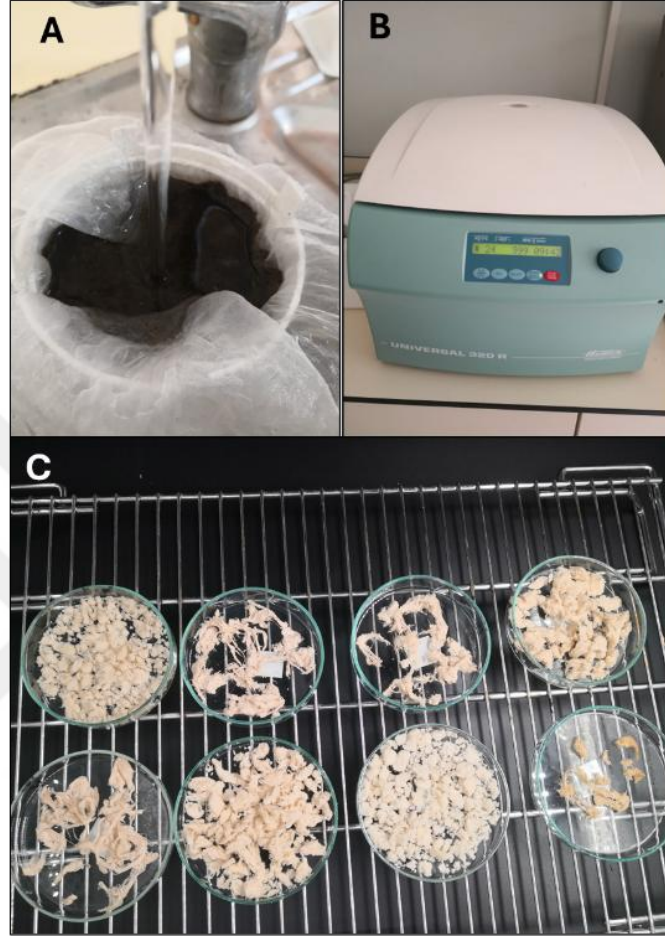
25 gr kurutulmuş ve öğütülmüş örnek %2'lik formaldehit çözeltisi içinde (1:10, gr/ml) oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra tülbent yardımı ile süzülerek saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonrasında pH nötr hale gelen örnek tekrardan bir behere alınarak üzerine 0,2 N HCl çözeltisi ilave edilmiştir (1:10, gr/ml). Yine oda sıcaklığında 24 saat beklenmesi sağlanmıştır. Tülbentten süzülerek saf su ile pH nötr olana dek yıkanmıştır. İkinci yıkama işlemi sonrasında örnek cam balon içerisine alınmış ve daney tasarımında belirlenen bağımsız değişken seviyelerine göre sıra ile ekstrakt edilmiştir. Ekstraksiyonda kullanılan ultrasonik su banyosu ve örnekler Şekil 14'de verilmiştir.



Şekil 14. Ultrasonik su banyosunda sodyum alginat ekstraksiyonu (Orijinal, 2024).

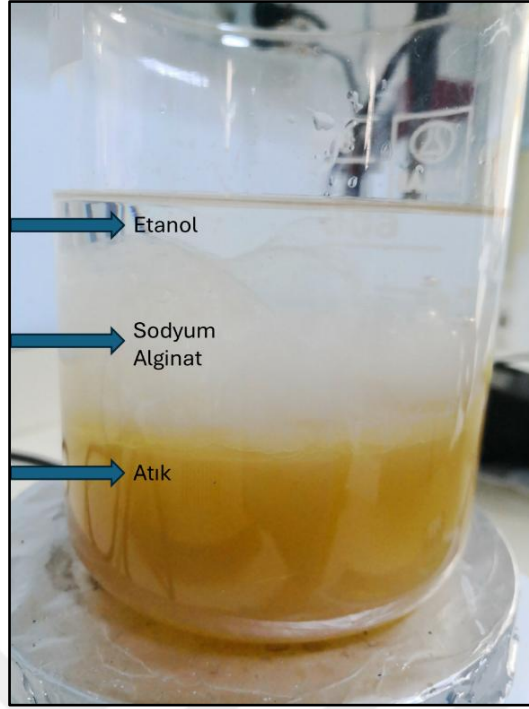
Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstrakt önce tülbent yardımı ile sonra kaba filtre kâğıdı ile süzülmüştür. Süzme işlemi sonrasında oluşan posa (makroalg) kısmı uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan sıvı kısım (süpernatant) santrifüj yardımı ile içerisinde kalan makro alg partiküllerinden ayrılmıştır. Santrifüjleme işlemi 6000devir/dakikada 10 dakika süre ile yapılmıştır. Santrifüjlenen sıvı kısım bir beher içerisinde toplanmış ve çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonrası çöktürme işlemine kadar

yapılan tüm işlemlere ait görseller Şekil 15’de verilmiştir (A-Süzme işlemi, B-Santrifüjleme ve C-Sodyum alginat).



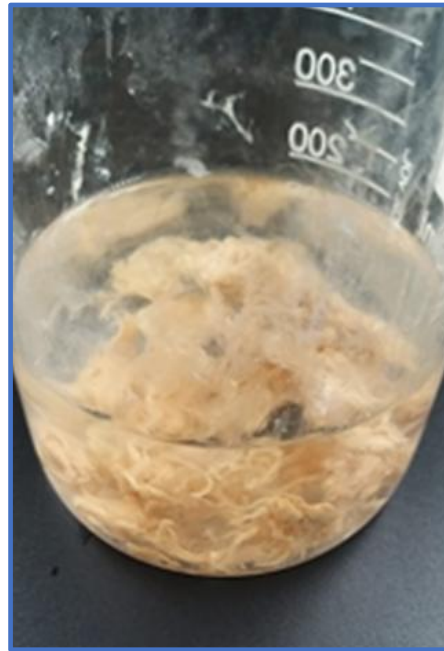
Şekil 15. Ekstraksiyon sonrası yapılan işlemlere ait görseller (Orijinal ,2024)

Beherde toplanan süpernatant manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve 350 rpm’de oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken yavaş yavaş 1:1 oranda etanol ilavesi yapılmıştır (Şekil 16). Etanol ilavesi ile sodyum alginatın çökeltilmesi sağlanmıştır.



Şekil 16. Sodyum alginatın etanol ile çökeltilmesi (Orijinal, 2024)

Çökelen sodyum alginat süzülerek alınmış, kalan sıvı kısım ise etanolün geri alınması amacıyla rotary evaporatörde damıtılmıştır. Elde edilen sodyum alginat saflaştırılmak amacı ile 1:1 oranında aseton ile yıkanmıştır (Şekil 17).



Şekil 17. Aseton ile sodyum alginatın saflaştırılması (Orijinal, 2024)

Saflaştırma işlemi sonrasında sodyum alginat kurutma dolabında 60 °C sıcaklıkta sabit tartıma gelene dek kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında mekanik parçalayıcı yardımı ile sodyum alginat, boyutu 250 µm den küçük olacak şekilde öğütülmüştür. şekil 18’de kurutulmuş ve daha sonrasında öğütülmüş sodyum alginata ait resimler görülmektedir.



şekil 18. Kurutulmuş ve öğütülen sodyum alginat (Orijinal, 2024)

Öğütme sonrası elenen sodyum alginat kalite analizlerinin yapılması için almayacak şekilde paketlenmiş ve kuru bir yerde muhafaza edilmiştir.

Yüzey yanıt yöntemine göre belirlenen 20 farklı ekstraksiyon yönteminin hem soğuk mevsim hemde sıcak mevsim için her biri 2 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Böylece analizler için 40 adet soğuk mevsim, 40 adet sıcak mevsim olmak üzere toplamda 80 adet ekstre sodyum alginat elde edilmiştir.

2.2.5. Sodyum Alginat Kalite Analizleri

2.2.5.1. Sodyum Alginat Verim

Elde edilen kurutulmuş ve öğütülmüş sodyum alginat miktarı, ekstraksiyonda kullanılan deniz yosunu miktarına bölünerek sodyum alginat verim % olarak hesaplanmıştır.

$$\%Verim = \frac{\text{Sodyum Alginat Miktarı}}{\text{Kullanılan Makroalg miktarı}} \times 100 \quad (2)$$

2.2.5.2. Nem Tayini (%)

Sodyum alginatın nem içeriği AOAC (Association of Official Analytical Chemists) 1995'e göre yapılmıştır. Belirli ağırlıktaki sodium alginat 105 °C'deki etüvde sabit tartıma ulaşana dek (12 saat) tutulmuş daha sonra desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan örnekler hassas terazi ile tartılarak aşağıdaki formülde nem miktarı % olarak hesaplanmıştır.

$$\%Nem Miktarı = \frac{\text{İlk Tartım} - \text{Son Tartım}}{\text{Örnek Ağırlığı}} \times 100 \quad (3)$$

2.2.5.3. Ham Kül Tayini

Ham kül analizi AOAC (Association of Official Analytical Chemists)'a göre yapılmıştır. Kül analizi için kullanılacak olan porselen krozeler 105°C'deki etüvde kurutulmuş ve ardından desikatörde sabit tartım ağırlığa gelene dek soğutulmuştur. Soğuyan krozeler hassas terazi ile tartılarak daraları alınmıştır. Daha sonra her bir kroze içine yaklaşık 2 g örnek tartılmıştır. 550°C sıcaklığa sahip kül fırını içerisine yerleştirilen örnekler sıcaklığı kademeli olarak yükselterek yakılmıştır. Toplamda 4-5 saat arasında yakma işlemi uygulanmıştır. Yakma işlemi sonrasında krozeler tekrardan desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Soğuyan krozeler (Dara+Kül) hassa terazi ile tartılarak aşağıdaki formül ile örneklere ait ham kül içeriği hesaplanmıştır.

$$\%Ham Kül Miktarı = \frac{\text{Son Tartım(Dara+Kül)} - (\text{Dara})}{\text{Örnek Ağırlığı}} \times 100 \quad (4)$$

2.2.5.4. Renk Ölçümü

Renk analizi için sodyum alginat örneği homojen şekilde karıştırılmıştır. Konica Minolta (CR-200, Osaka, Japon) marka kolorimetre cihazı kullanılarak L*, a* ve b* değerleri tespit edilmiştir. L*, a* ve b* değerleri üç boyutlu renk ölçümünü esas alan Uluslararası Aydınlatma Komisyonu "CIELAB" (Commision Internationale de l'E Clairage) tarafından verilen kriterlere göre yapılmıştır. L*= 0, siyah; L*=100,

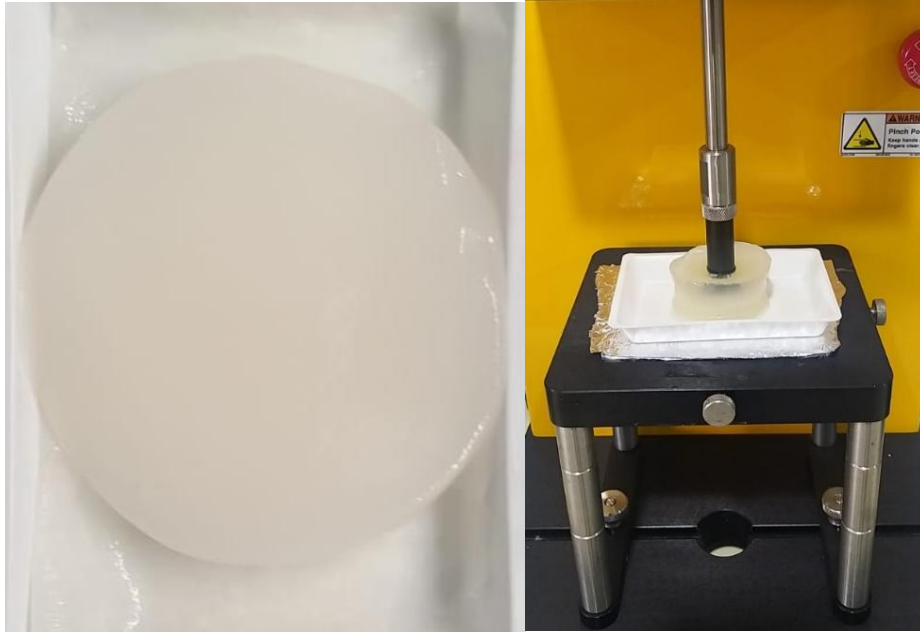
beyaz; a^* ; $+a^*$ = kırmızı, $-a^*$ =yeşil: ve b^* ; $+b^*$ =sarı, $-b^*$ = mavi renk yoğunluklarını ifade etmektedir (Amanatidou vd. 2000, Gobantes vd. 1998).

2.2.5.5. pH Ölçümü

Sodyum alginatların pH ölçümü AOAC (Association of Official Analytical Chemists) 1995'e göre yapılmıştır. 1 g sodyum alginat 100 ml saf suda çözündürülerek %1'lik sodyum alginat çözeltisi elde edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında pH metre (Mettler Seven Compact- Toledo AG 8603) ile pH değeri ölçülmüştür.

2.2.5.6. Jel Gücü Ölçümü

Sodyum alginatların jel gücü Loa-Ramirez ve ark. 2022'e göre analiz edilmiştir. Analiz için %1 (w/v) oranında distile suda hazırlanan sodyum alginat çözeltisi, 5 cm çapında ve 2,5 cm yüksekliğinde diyaliz membranı tüplerine doldurulmuş ve jel oluşumunu sağlamak amacıyla %10 (w/v) kalsiyum klorür çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra jel oluşumunun tamamlanması için oda ısısında 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen jellerin (Şekil 19) mekanik dayanımı, Brookfield CT3 model doku analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Cihaz probu sodyum alginat jeline 2 cm derinliğe kadar penetrasyon uygulayacak şekilde daldırılmış ve 5 saniyelik bir ölçüm yapılmıştır.



Şekil 19. Sodyum alginatta jelgücü analizi (Original, 2024)

2.2.5.7. Viskozite Ölçümü

Sodyum alginat örneklerinde viskozite ölçümü için %1 oranında sodyum alginat çözeltisi hazırlanmış ve SOIF NDJ-85 model viskozimetre ile 2 nolu rotor kullanılarak oda sıcaklığında 60 rpm devirde viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Jayasinghe vd., 2022).

2.2.5.8. FTIR Ölçümü

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) ile üretilen sodyum alginatın yapısının karakterizasyonu Spectrum 100 spektrometre sistemi (Perkin Elmer, Wellesley, MA, ABD) ve Spectrum™ One yazılımı kullanılarak yapılmıştır. FTIR Spektrometresi tek spektrumda 4000-600cm⁻¹ dalga boyu aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte ortalama olarak 4 tarama yapılarak test edilmiştir.

2.3. İstatistiki Analiz

Çalışma sonucunda elde edilen tüm sonuçların ortalaması ve standart sapmaları ($\pm$ Std) “Microsoft Office Excel 2016 pro” kullanılarak belirlenmiştir. Tüm verilere tek yönlü varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Verilerin normal dağılım gösterip göstermediğini belirlemek için tüm verilere “JMP Pro 13 paket programı, istatistiksel analizlerde regresyon modelleri ise Minitab 17.0 paket programıyla belirlenmiştir. Testlerde P<0,05 değeri anlamlı olarak kabul edilmiştir.

2.4. Optimizasyon

Bağımsız değişkenleri her biri ve arzu edilen deneysel çıktılar için istenen hedef seçimi, verim, kül, pH, viskozite, jel gücü, L*, a* ve b* değerlerinin minimize/maksimize edilebilmesine göre yapılmıştır. Bu amaçla arzu edilebilirlik fonksiyonu (Desirability function) yaklaşımı tercih edilmiştir. Optimizasyon işlemlerinde Tablo 10’de verilen amaç ve sınırlamalar kullanılmıştır.

Tablo 10. Bağımlı ve bağımsız değişkenler için amaç ve sınırlamalar

Bağımsız Değişkenler	Amaç	Alt Sınır	Üst Sınır	Ağırlık	Önem
Sıcaklık	Limit aralığı	30	60	1	1
Oran (Çözelti Konsantrasyonu)		2	5		
Zaman-		10	40		
<i>Bağımlı Değişkenler</i>	<i>Amaç</i>	<i>Alt Sınır</i>	<i>Üst Sınır</i>	<i>Ağırlık</i>	<i>Önem</i>
Verim (%)	Maksimum				
Ham Kül (%)	Minimum				
pH	Minimum				
Viskozite	Maksimum/Minimum	Çalışma sonunda elde edilen min/maks değerler		1	1
Jel Gücü	Maksimum/Minimum				
L	Maksimum				
a	Minimum				
b	Minimum				

3. BULGULAR

Bir yıl boyunca aylık olarak toplanmış *Cystoseira crinita* örnekleri deniz suyu sıcaklığına bağlı olarak iki gruba ayrılmıştır. Haziran -Temmuz-Ağustos-Eylül ve Ekim aylarında toplanan örnekler sıcak mevsimi, Kasım-Aralık-Ocak-Şubat-Mart-Nisan ve Mayıs aylarında toplanan örnekler ise soğuk mevsimi temsil etmiştir ve elde edilen bulgular kendi içerisinde değerlendirilmiştir. Soğuk mevsime ait örnekler “K” harfi ile sıcak mevsime ait örnekler ise “Y” harfi ile kodlanmıştır. Deney tasarımıdaki her bir deney numarası 1K, 2K.....ve 1Y, 2Y....olarak kısaltılmıştır.

3.1. Ticari Sodyum Alginatlara Ait Bulgular

Çalışma sonucunda elde edilen sodyum alginatların kalite analizinin sonuçları üç farklı ticari alginat ile karşılaştırılması amacı ile ticari sodyum alginatlarda aynı koşullarda analize tabi tutulmuş ve analiz sonuçları Tablo 11 ve Tablo 12’te verilmiştir.

Tablo 11. Ticari sodyum alginata ait bulgular

	Nem (%)	Ham kül (%)	pH	Viskozite (mPa.s)	Jel gücü (g)
T1	17.17±0.24 ^A	20.49±0.14 ^A	5.28±0.05 ^A	373.75±1.06 ^A	660.00±70.71 ^A
T2	12.52±0.11 ^B	22.96±0.00 ^A	5.62±0.06 ^B	100.50±2.12 ^B	740.00±49.49 ^A
T3	11.25±0.41 ^C	23.60±0.25 ^B	6.13±0.02 ^C	3.50±0.00 ^C	212.50±3.53 ^B

Aynı sütundaki rakamlar üzerindeki farklı harfler gruplar arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($P<0.05$). Tüm parametreler ortalama±Std olarak verilmiştir (n= 3 örnek).

Tablo 12. Ticari sodyum alginata ait renk analizi bulgular

Metot	L*	a*	b*
T1	83.25±0.21 ^A	4.75±0.35 ^B	17.15±0.21 ^C
T2	74.05±0.07 ^B	6.95±0.35 ^{AB}	23.60±0.28 ^B
T3	66.85±0.35 ^C	9.25±1.20 ^A	29.55±1.20 ^A

Aynı sütundaki rakamlar üzerindeki farklı harfler gruplar arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($P<0.05$). Tüm parametreler ortalama±Std olarak verilmiştir (n= 3 örnek).

Ekstraksiyon sıcaklığı, süresi ve çözelti konsantrasyonu- oranı (değişkenler) elde edilen sodyum alginat üzerine olan etkisinin tespiti amacı yapılan bu çalışmada Tablo 13 ve 14’te verildiği üzere farklılıklar tespit edilmiştir. Her bir kalite parametresi kendi içinde istatistiksel olarak benzerlikler ve farklılıklar göstermiştir.



Tablo 13. Soğuk mevsime ait sodyum alginat verimi ve kalite analizleri bulguları

Deney No	Verim (%)	Nem (%)	Ham Kül (%)	pH	Viskozite (mPa.s)	Jel gücü (g)
1K	17.64±0.26 ^{DEFG}	16.99±0.04 ^B	28.07±0.24 ^N	9.34±0.01 ^{IJ}	25.75±0.35 ^B	777.50±3.53 ^{AB}
2K	14.89±0.18 ^{FGHIJ}	12.80±0.00 ^{EFG}	38.48±0.013 ^J	9.60±0.03 ^{EF}	11.50±0.70 ^E	577.50±38.89 ^{ABCDE}
3K	11.39±0.53 ^{JK}	12.59±0.30 ^{FGH}	43.95±0.94 ^D	9.75±0.00 ^{CDE}	12.75±0.35 ^{DE}	382.50±88.38 ^{EF}
4K	16.81±0.38 ^{DEFG}	11.41±0.02 ^J	40.19±0.34 ^{HI}	9.74±0.00 ^{CDE}	14.50±0.70 ^D	575.00±28.28 ^{BCDE}
5K	12.17±0.82 ^{IJ}	12.44±0.01 ^{FGHI}	37.46±0.07 ^J	9.68±0.00 ^{DEF}	14.25±0.35 ^D	447.50±10.60 ^{EF}
6K	13.64±0.55 ^{FGIJ}	10.02±0.07 ^L	42.08±0.12 ^{EF}	9.88±0.03 ^{BC}	9.50±0.70 ^F	417.50±3.53 ^{EF}
7K	37.54±1.93 ^A	16.15±0.07 ^C	55.41±0.01 ^C	9.98±0.00 ^B	9.50±0.00 ^F	307.50±17.67 ^{FG}
8K	12.72±0.39 ^{HIJ}	10.73±0.00 ^K	39.19±0.14 ^K	8.95±0.13 ^K	24.75±0.35 ^B	430.00±14.14 ^{EF}
9K	17.98±1.30 ^{DEF}	12.85±0.00 ^{EF}	38.34±0.07 ^J	9.39±0.03 ^{GHI}	13.75±0.35 ^D	710.00±56.56 ^{ABC}
10K	7.62±0.08 ^K	12.01±0.33 ^I	31.50±0.17 ^L	9.20±0.00 ^J	17.25±0.35 ^C	497.50±130.81 ^{CDEF}
11K	23.93±1.66 ^C	11.45±0.25 ^J	55.50±0.07 ^C	9.37±0.04 ^{HI}	6.5±0.00 ^G	412.50±3.53 ^{EF}
12K	24.39±3.09 ^C	12.31±0.02 ^{GHI}	63.43±0.13 ^B	9.74±0.00 ^{CDE}	6.5±0.00 ^G	105.00±0.00 ^{GH}
13K	17.02±0.14 ^{DEFG}	13.89±0.07 ^D	66.01±0.10 ^A	10.16±0.01 ^A	5.25±0.35 ^G	87.50±3.53 ^H
14K	31.41±1.25 ^B	13.96±0.02 ^D	64.44±0.07 ^A	9.84±0.01 ^{BCD}	6.25±0.35 ^G	165.00±14.14 ^{GH}
15K	20.92±0.14 ^{CD}	13.20±0.02 ^E	30.16±0.05 ^M	9.25±0.07 ^{IJ}	29.50±0.70 ^A	790.00±127.27 ^A
16K	16.32±0.21 ^{EFGHI}	8.73±0.05 ^M	40.79±0.43 ^{GH}	9.37±0.00 ^{HI}	18.25±0.35 ^C	457.50±17.67 ^{EF}
17K	15.89±0.45 ^{FGHI}	12.28±0.12 ^{HI}	41.34±0.26 ^{FG}	9.39±0.01 ^{HI}	12.75±0.35 ^{DE}	485.00±0.00 ^{DEF}
18K	14.09±0.87 ^{FGHIJ}	16.30±0.09 ^C	29.89±0.04 ^M	9.26±0.03 ^{IJ}	24.00±0.70 ^B	675.00±35.35 ^{ABCD}
19K	16.14±0.24 ^{FGHI}	18.03±0.02 ^A	39.63±0.09 ^I	9.52±0.05 ^{F^{GH}I}	12.75±0.35 ^{DE}	452.50±38.89 ^{EF}
20K	20.54±0.65 ^{CDE}	13.19±0.00 ^E	43.08±0.08 ^{DE}	9.56±0.01 ^{FG}	9.0±0.00 ^F	315.00±70.71 ^{FG}

Aynı sütundaki rakamlar üzerindeki farklı harfler gruplar arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir ($P<0.05$). Tüm parametreler ortalama±Std olarak verilmiştir (n= 3 örnek).

Tablo 14. Sıcak mevsime ait sodyum alginat verimi ve kalite analizleri bulguları

Deney No	Verim (%)	Nem (%)	Ham kül (%)	pH	Viskozite (mPa.s)	Jel gücü (g)
1Y	14.94±0.24 ^{DEFGH}	10.75±0.07 ^{HI}	31.07±0.09 ^J	9.45±0.04 ^{EFG}	20.50±0.00 ^A	537.50±10.66 ^{DE}
2Y	17.10±1.23 ^{CDE}	13.27±0.00 ^{CD}	38.38±0.03 ^{GH}	9.65±0.04 ^{CDE}	14.00±0.00 ^D	407.50±38.89 ^F
3Y	11.73±1.26 ^{GH}	14.01±0.00 ^B	37.77±0.13 ^H	9.70±0.02 ^{BC}	12.50±0.00 ^E	455.50±35.35 ^{EF}
4Y	17.29±1.66 ^{CDE}	12.73±0.06 ^{DE}	40.02±0.09 ^E	9.73±0.01 ^{BC}	12.25±0.35 ^{EF}	392.50±10.60 ^{FG}
5Y	15.86±0.74 ^{DEFG}	13.52±0.04 ^{BC}	38.31±0.12 ^{GH}	9.66±0.00 ^{CD}	14.00±0.70 ^D	422.50±10.60 ^F
6Y	16.99±1.08 ^{CDE}	14.94±0.00 ^A	39.01±0.20 ^{FG}	9.64±0.00 ^{CDE}	11.25±0.35 ^F	245.00±21.21 ^{HI}
7Y	28.55±2.07 ^A	12.21±0.15 ^{EF}	56.61±0.16 ^C	10.12±0.02 ^A	8.00±0.00 ^H	177.50±3.53 ^{IJ}
8Y	11.34±0.22 ^H	8.69±0.07 ^J	32.48±0.25 ^I	9.47±0.07 ^{DEFG}	17.00±0.00 ^C	685.00±56.56 ^{BC}
9Y	17.01±0.58 ^{CDE}	13.82±0.04 ^{BC}	39.44±0.19 ^{EF}	9.56±0.03 ^{CDEF}	12.75±0.35 ^E	290.00±0.00 ^{GHI}
10Y	6.72±0.15 ^I	10.59±0.66 ^{HI}	26.66±0.41 ^K	9.30±0.02 ^{GH}	17.00±0.00 ^C	372.50±67.17 ^{FG}
11Y	20.85±0.23 ^{BC}	11.75±0.34 ^{FG}	58.84±0.61 ^B	10.10±0.06 ^A	6.50±0.00 ^I	105.00±14.14 ^J
12Y	22.91±2.55 ^B	13.39±0.13 ^{BCD}	63.69±0.02 ^A	10.20±0.00 ^A	3.00±0.00 ^J	122.50±17.67 ^J
13Y	17.93±0.02 ^{CDE}	13.27±0.02 ^{CD}	64.49±0.08 ^A	10.20±0.00 ^A	6.25±0.35 ^I	77.50±3.53 ^J
14Y	32.42±0.22 ^A	12.01±0.03 ^{EF}	59.65±0.42 ^B	9.87±0.07 ^B	6.25±0.35 ^I	347.50±10.66 ^{FGH}
15Y	15.74±0.84 ^{DEFG}	12.49±0.05 ^E	29.59±0.10 ^K	8.86±0.13 ^I	18.75±0.35 ^B	725.00±7.07 ^B
16Y	15.59±0.33 ^{DEFGH}	15.20±0.01 ^A	38.30±0.16 ^{GH}	9.27±0.09 ^{GH}	11.25±0.35 ^F	250.00±35.35 ^{HI}
17Y	13.81±0.12 ^{EFGH}	9.15±0.02 ^J	42.55±0.33 ^D	9.36±0.00 ^{FGH}	12.75±0.35 ^E	552.50±24.74 ^{DE}
18Y	12.53±0.39 ^{FGH}	11.23±0.01 ^{GH}	30.14±0.22 ^{JK}	9.24±0.02 ^H	16.00±0.00 ^C	415.00±42.42 ^F
19Y	16.38±1.13 ^{DEF}	14.87±0.02 ^A	39.52±0.13 ^{EF}	9.63±0.01 ^{CDE}	9.25±0.35 ^G	915.00±0.00 ^A
20Y	19.03±1.03 ^{BCD}	10.44±0.08 ^I	39.86±0.04 ^{EF}	9.69±0.01 ^{BC}	13.25±0.35 ^{DE}	590.00±7.07 ^{CD}

Aynı sütundaki rakamlar üzerindeki farklı harfler gruplar arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir (P<0.05).
Tüm parametreler ortalama ± Std olarak verilmiştir (n= 3 örnek).

3.2. Sodyum Alginat Verimine Ait Bulgular

Yapılan çalışma sonucunda soğuk mevsimine ait en yüksek verim $\%37,54 \pm 1,93$ (Deney no: 7K; 60°C, %5 ve 40dk.), en düşük verimin ise $7,62 \pm 0,08$ (Deney no: 10K; 30°C, %2 ve 10dk.) olduğu belirlenmiştir (Tablo 13).

Sıcak mevsim örneklerinin alginat verimi ise $\%32,42 \pm 0,22$ (14Y nolu deney; 60°C, %5 ve 10 dk.) ile $\%6,72 \pm 0,15$ (10Y no'lu deney; 30°C, %2 ve 10 dk.) arasında değiştiği tespit edilmiştir (Tablo 14).

Mevsimsel olarak bakıldığında en düşük verim her iki mevsimde de aynı deneyde bulunmuştur. Ancak en yüksek verim ise 40 dk (soğuk mevsim), 10 dk (sıcak mevsim) olan ekstraksiyon süresinde, aynı sıcaklık ve oranda tespit edilmiştir.

Sıcak ve soğuk mevsim alginat verimi bulguları incelendiğinde uygulanan deneysel metotlar arasında benzerlikler ve önemli farklıklar bulunmuştur ($P < 0,05$).

3.3. Sodyum Alginat Nem Analiz Bulguları

Çalışmada elde edilen sodyum alginat örneklerinde %nem miktarı, soğuk mevsimde en düşük 16K ($8,73 \pm 0,05$) no'lu deneyde elde edilmiştir. En yüksek nem içeren alginatlar ise 19K ($18,03 \pm 0,02$) no'lu deneyden elde edilmiştir. Sıcak mevsimde ise en yüksek nem içeriği 16Y ($15,20 \pm 0,01$), en düşük nem içeriği ise 8Y ($8,69 \pm 0,07$) olarak tespit edilmiştir.

Genel olarak nem değeri tavsiye edilen %15 limitin (EFSA 2018) altında bulunmuştur. Tablo 13 ve Tablo 14'te nem miktarının deney metotlarına göre değişimi görülmektedir ($P < 0,05$).

3.4. Ham Kül Analiz Bulguları

Soğuk mevsime örneklerinde ham kül değerleri %28.07 (1K no'lu deney; 60°C, %2 ve 10 dk.) ile %66.01 (13K no'lu deney; 30°C, %5 ve 10 dk.) arasında geniş bir aralıkta değişiklik göstermiştir. 13K (%66.01; 30°C, %5 ve 10 dk) ve 14K (%64,44; 60°C, %5 ve 10 dk) no'lu deneylerde soğuk mevsim için en yüksek kül içeriklerine sahipken, sıcak mevsim örneklerinde ham kül değerleri %26,66 (10Y no'lu deney; 30°C, %2 ve 10 dk) ile %64,49 (13Y no'lu deney; 30°C, %5 ve 10 dk) arasında değişmiştir. Sıcak mevsime ait 13Y, 12Y ve 14Y no'lu deneylerde istatistiksel olarak en yüksek kül içeriğine sahip olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Bu durum daha fazla

mineral veya inorganik madde kalıntısı içeren ürünlerin elde edildiğini göstermektedir. 1K ve 10Y no'lu deneylerde ise düşük kül miktarı ile daha saf alginat üretimi açısından öne çıkmaktadır.

Hem sıcak hem de soğuk mevsime ait örneklerde yüksek alkali (%5 Na₂CO₃) ile ekstraksiyon yapılan örneklerin en yüksek ham kül miktarını verdiği görülmüştür (Tablo 13 ve Tablo 14).

3.5. pH Analiz Bulguları

Soğuk mevsim örneklerinin pH değerleri 8.95 (8K nolu deney; 30°C, %2 ve 40dk.) ile 10.16 (13K no'lu deney; 30°C, %5 ve 10dk) arasında değişmiştir. En yüksek pH değeri 13K no'lu deneyde (10.16) kaydedilmiş olup bu değer, bazik karakterin yoğun olduğunu göstermektedir. pH açısından en düşük değer ise 8K (%8,95; 30°C, %2 ve 40dk) no'lu deneye ait olup bu yöntemle daha asidik özellikte ürünler elde edilmiştir. Çoğu deneylerin pH değeri ise 9.2–9.8 aralığında seyretmiştir (Tablo 13).

Sıcak mevsime ait pH değerleri 8.86 (15Y no'lu deney; 60°C, %2 ve 40dk) ile 10.20 (12Y no'lu deney; 30°C, %5 ve 40dk; 13Y no'lu deney, 30°C, %5 ve 10dk) arasında değişmiştir. En yüksek pH değerleri 12Y (30°C, %5 ve 40dk), 13Y (30°C, %5 ve 10dk.) ve 11Y (45°C, %5 ve 25dk) deneylerinde gözlenmiş olup, bazik karakterin baskın olduğunu göstermektedir. En düşük pH değeri ise 15Y (60°C, %2 ve 40 dk) no'lu deneyde ölçülmüş olup, daha nötr bir yapıya işaret etmektedir. Genel olarak, pH değerleri sıcak mevsimde daha geniş bir aralıkta dağılmıştır (P<0,05).

3.6. Viskozite Analiz Bulguları

Viskozite değerleri soğuk mevsim örneklerinde 5.25 ile 29,50 mPa.s arasında değişmiştir (Tablo 13). En yüksek viskozite 15K (60°C, %2 ve 40 dk) numaralı deneyde 29,50 mPa.s olarak ölçülmüş olup bu durum, yüksek moleküler ağırlıklı polimer yapısına işaret etmektedir. Diğer yüksek viskozite değerleri 1K (25,75 mPa.s; 60°C, %2 ve 10 dk), 8K (24,75 mPa.s; 30°C, %2 ve 40 dk) ve 18K (24,00 mPa.s; 45°C, %2 ve 25 dk) deneylerinde gözlenmiştir. En düşük viskozite değeri ise 13K (5,25 mPa.s; 30°C, %5 ve 10 dk) deneyde belirlenmiş ve bu durum daha kısa zincirli, düşük moleküler yapılı aljinaların elde edildiğini göstermektedir.

Sıcak mevsim örneklerindeki viskozite değerleri ise 3,00 mPa.s (12Y no'lu örnek; 30°C, %5 ve 40 dk) ile 20,50 mPa.s (1Y nolu örnek; 60°C, %2 ve 10 dk) arasında değişmiştir. 1Y no'lu deney en yüksek viskoziteye sahip olup, uzun zincirli ve yüksek moleküler ağırlıklı alginat yapısına işaret etmektedir. Yüksek viskozite grupları arasında 15Y (18,75 mPa.s; 60°C, %2 ve 40 dk), 10Y ve 8Y (17,00 mPa.s; 30°C, %2 ve 10 dk; 30°C, %2 ve 40 dk) numaralı deneyler yer almaktadır (Tablo 14). Hem soğuk hem de sıcak mevsim bulguları kendi içlerinde değerlendirildiğinde bulgular arasında istatistiksel olarak benzerlik ve farklılıkların olduğu gözlenmiştir ($P<0,05$).

3.7. Jel Gücü Analiz Bulguları

Çalışmada elde edilen sodyum alginat örneklerinin diğer bir önemli kalite parametresi jel gücü analizi olup; soğuk mevsimde 87,50 g (13K no'lu deney; 30°C, %5 ve 10 dk) ile 790,00 g (15K no'lu deney; 60°C, %2 ve 40 dk) arasında değişirken sıcak mevsim de en yüksek jel gücü değeri 19Y (45°C, %3,5 ve 25 dk) no'lu deneyde 915,00 g olarak kaydedilmiştir (Tablo 13 ve Tablo 14) ($P<0,05$).

Soğuk mevsim örneklerinden 15K (790,00 g) ve 1K (777,50 g) no'lu deneyler en yüksek jel gücüne sahip örneklerdir ve bu durum, bu yöntemlerle elde edilen alginatların daha fazla G blok içeriğine sahip olduğunu ve çapraz bağ yapma kapasitelerinin yüksek olduğunu göstermektedir. 9K (710,00 g) ve 18K (675,00 g) gibi deney grupları da yüksek jel gücüne sahip olarak öne çıkmaktadır. Jel gücünün en düşük olduğu gruplar ise 13K (87,50 g; 30°C, %5 ve 10 dk), 12K (105,00 g; 30°C, %5 ve 40 dk) ve 14K (165,00 g; 60°C, %5 ve 10 dk) no'lu deneylerdir. Bu deneyler ile elde edilen alginatların jel oluşturma potansiyeli düşüktür.

Sıcak mevsim örneklerinde; jel gücü bakımından gruplar arasında belirgin farklılıklar gözlemlenmiştir ($P<0,05$). En yüksek jel gücü değeri 19Y (45°C, %3,5 ve 25 dk) no'lu deneyde 915,00 g olarak kaydedilmiş ve bu deney, soğuk mevsim dahil tüm örnekler arasında en yüksek jel oluşturma kapasitesine sahip olarak öne çıkmıştır. Diğer yüksek jel gücü değerleri ise 15Y (725,00 g; 60°C, %2 ve 40 dk), 8Y (685,00 g; 30°C, %2 ve 40 dk) ve 20Y numaralı (590,00 g; 60°C, %3,5 ve 25 dk) deneylerde gözlenmiştir. En düşük jel gücü değerleri ise 13Y (77,50 g; 30°C, %5 ve 10 dk), 12Y (122,50 g; 30°C, %5 ve 40 dk) ve 11Y no'lu (105,00 g; 45°C, %5 ve 25 dk) deneylerde

ölçülmüştür (Tablo 14). Bu deneylerle elde edilen alginatların düşük G blok içeriği nedeniyle jel oluşturma yeteneklerinin zayıf olduğu düşünülmektedir.

3.8. Renk Analiz Bulguları

Soğuk mevsimde elde edilen sodyum alginat örneklerinin renk özellikleri L* (aydınlık), a* (kırmızı-yeşil), ve b* (sarı-mavi) parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Tüm parametrelerde gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar ve bazı deneyler arasında ise benzerlikler bulunmuştur (P<0.05).

3.8.1. Soğuk Mevsime Ait Renk Analiz Bulguları

Soğuk mevsim örneklerine ait renk (L*, a* ve b*) değerleri bulguları Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15. Soğuk mevsime ait sodyum alginat renk analizi bulguları

Deney No	L*(Aydınlık)	A*(Kırmızı/Yeşil)	B*(Mavi/Sarı)
1K	61.30±0.21 ^J	13.25±0.07 ^{ABC}	32.35±0.35 ^{DEF}
2K	63.30±0.21 ^{HI}	11.85±0.07 ^{BCD}	32.70±0.42 ^{CDEF}
3K	67.10±0.21 ^E	10.70±0.00 ^{DEF}	32.85±0.07 ^A
4K	63.40±0.21 ^{HI}	11.70±0.14 ^{BCD}	33.60±0.28 ^{CDE}
5K	66.40±0.21 ^{EF}	10.45±0.07 ^{DEF}	33.70±1.13 ^{CDE}
6K	68.90±0.21 ^D	8.90±0.84 ^{FG}	33.65±0.63 ^{CDE}
7K	70.05±0.21 ^{CD}	9.30±0.14 ^{EF}	27.70±0.42 ^{GH}
8K	65.65±0.21 ^F	11.05±0.21 ^{DE}	29.15±0.07 ^G
9K	64.25±0.21 ^{GH}	11.70±0.14 ^{BCD}	34.20±0.14 ^{BCD}
10K	65.30±0.21 ^{FG}	11.65±0.35 ^{BCD}	31.60±0.28 ^F
11K	71.05±0.21 ^{BC}	8.85±0.21 ^{FG}	27.90±0.28 ^{GH}
12K	71.65±0.21 ^B	8.85±0.21 ^{FG}	27.60±0.00 ^{GH}
13K	75.95±0.21 ^A	7.05±0.07 ^G	23.70±0.14 ^I
14K	72.15±0.21 ^B	9.00±0.70 ^{FG}	27.20±0.14 ^H
15K	57.80±0.21 ^K	14.30±0.56 ^A	33.35±0.21 ^{CDEF}
16K	66.30±0.21 ^{EF}	11.05±1.48 ^{DE}	32.55±1.20 ^{CDEF}
17K	62.85±0.21 ^I	14.40±0.28 ^{ABC}	35.85±0.49 ^B
18K	62.25±0.21 ^{IJ}	13.45±0.07 ^{AB}	34.40±0.00 ^{BC}
19K	64.10±0.21 ^{GH}	14.75±0.07 ^A	39.35±0.35 ^A
20K	66.50±0.21 ^{EF}	11.45±0.07 ^{CD}	32.05±0.49 ^{EF}

Aynı sütundaki rakamlar üzerindeki farklı harfler gruplar arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir

(P<0.05). Tüm parametreler ortalama±Std olarak verilmiştir (n= 10 örnek).

L* değeri, ürünün açıklık/koyuluk seviyesini belirtmektedir. Değerler 57,80 ile 75,95 arasında değişmiştir. En yüksek L* değeri 13K no'lu deneye aittir (75,95; 30°C, %5 ve 10 dk) ve bu değer istatistiksel olarak anlamlı şekilde en açık renkli örneği temsil etmektedir. 12K ve 14K gibi deneylerde de yüksek L* değerleri (%71,65; 30°C, %5 ve 40 dk ve %72,15; 60°C, %5 ve 10 dk) gözlemlenmiştir. En düşük L* değeri ise 15K no'lu deneyde ölçülmüş olup (%57,80; 60°C, %2 ve 40 dk), bu yöntem ile elde edilen alginat daha koyu tonlara sahiptir

a* değerleri 7,05 (13K; 30°C, %5 ve 10 dk) ile 14,75 (19K; 45°C, %3,5 ve 25 dk) arasında değişmiştir. Pozitif a* değerleri kırmızı tonlarını temsil eder. 19K (14,75; 45°C, %3,5 ve 25 dk), 17K (14,40; 30°C, %3,5 ve 25 dk) ve 15K (14,30; 60°C, %2 ve 40 dk) no'lu deneyler kırmızılık yönünden anlamlı şekilde daha doygun renkler sunarken; 13K (7,05; 30°C, %5 ve 10 dk) ve 12K (30°C, %5 ve 40 dk) –11K (45°C, %5 ve 25 dk) no'lu deneyler daha düşük a* değeri ile daha az kırmızı renk göstermektedir. Bu durum, ekstraksiyon şartlarının renkli bileşenlerin çözünürlüğü üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır.

b* değerleri 23,70 ile 39,35 arasında değişmiştir. En yüksek b* değeri 19K (45°C, %3,5 ve 25 dk) no'lu deneyden (39,35) elde edilmiş olup bu yöntem ile daha sarı tonlara sahip alginat üretilmiştir. Bu sonucu 17K (35,85; 30°C, %3,5 ve 25 dk) ve 18K (34,40; 45°C, %2 ve 25 dk) no'lu deneyler takip etmektedir. En düşük b* değerleri ise 13K (23,70; 30°C, %5 ve 10 dk), 12K (27,60; 30°C, %5 ve 40 dk) ve 14K (27,20; 60°C, %5 ve 10 dk) deneylerinde kaydedilmiş olup bu gruplarda daha az sarımsı veya daha nötr-maviye yakın tonlar hakimdir.

Renk Verilerine Genel Değerlendirme: en açık renkli alginat: 13K (yüksek L*, düşük a* ve b*); en kırmızımsı ürün: 19K (yüksek a* ve b*), en sarımsı ürün: 19K ve en koyu ürün: 15K (düşük L*, yüksek a*, orta b*) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu bulgular, ekstraksiyon yöntemlerinin sadece kimyasal içerik değil, aynı zamanda görsel kalite üzerinde de belirgin etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle pigment kalıntılarının, renk bileşenlerinin çözünürlüğüyle ilişkili olduğu ve işlem koşullarının nihai ürün estetiğini etkilediği anlaşılmaktadır.

3.8.2. Sıcak Mevsime Ait Renk Analiz Bulguları

Sıcak mevsime ait renk analizleri (L*, a* ve b*) bulguları Tablo 16'de verilmiştir.

Tablo 16. Sıcak mevsime ait sodyum alginat renk analizi bulguları

Deney No	L*(Aydınlık)	A*(Kırmızı/Yeşil)	B*(Mavi/Sarı)
1Y	60.80±0.14 ^{LM}	12.65±1.06 ^A	35.00±0.42 ^B
2Y	68.40±0.14 ^{EF}	9.95±0.77 ^{CD}	32.75±0.21 ^{CDE}
3Y	70.15±0.49 ^D	10.65±0.07 ^{ABCD}	31.95±0.63 ^{DEF}
4Y	63.00±0.14 ^{IJ}	12.55±0.49 ^{AB}	34.15±0.07 ^{BC}
5Y	66.75±0.21 ^{GH}	10.65±0.77 ^{ABCD}	32.50±0.42 ^{CDE}
6Y	65.70±0.70 ^H	11.20±0.14 ^{ABC}	33.35±0.07 ^{BCDE}
7Y	68.85±0.07 ^{EF}	9.55±0.07 ^{CDE}	30.65±0.49 ^A
8Y	59.95±0.49 ^M	12.75±0.91 ^A	37.10±0.56 ^A
9Y	69.10±0.00 ^{DE}	10.30±0.28 ^{BCD}	31.70±0.56 ^{EF}
10Y	63.95±0.21 ^I	11.70±0.28 ^{ABC}	35.00±0.70 ^B
11Y	73.15±0.07 ^{BC}	7.40±0.00 ^{EF}	27.45±0.07 ^{GF}
12Y	74.35±0.07 ^{AB}	7.50±0.00 ^{EF}	25.65±0.07 ^{HI}
13Y	75.55±0.21 ^A	7.25±0.21 ^F	25.45±0.07 ^I
14Y	72.90±0.00 ^C	8.45±0.77 ^{DEF}	28.70±1.27 ^G
15Y	59.85±0.63 ^M	12.50±0.42 ^{AB}	32.35±0.07 ^{CDEF}
16Y	67.65±0.07 ^{FG}	11.30±0.00 ^{ABC}	33.45±0.07 ^{BCDE}
17Y	68.75±0.35 ^{EF}	9.65±0.91 ^{CDE}	37.45±0.21 ^A
18Y	61.60±0.14 ^{KL}	11.10±0.14 ^{ABC}	33.75±0.07 ^{BCD}
19Y	67.15±0.07 ^G	10.65±0.63 ^{ABCD}	33.20±0.42 ^{BCDE}
20Y	62.62±0.07 ^{JK}	11.70±0.70 ^{ABC}	34.85±0.21 ^B

Aynı sütündeki rakamlar üzerindeki farklı harfler gruplar arasındaki farkın önemli olduğunu ifade etmektedir (P<0.05). Tüm parametreler ortalama±Std olarak verilmiştir (n= 10 örnek).

L* değeri sıcak mevsim örneklerinde ve 59,85 ile 75,55 arasında değişmiştir. En yüksek L* değeri 13Y (30°C, %5 ve 10 dk) no'lu örneğe ait olup (75,55), bu grup istatistiksel olarak en açık renkli alginat örneklerini temsil etmektedir. 12Y (74,35; 30°C, %5 ve 40 dk), 11Y (73,15; 45°C, %5 ve 25 dk) ve 14Y (72,90; 60°C, %5 ve 10 dk) gibi metotlar da açık renk skalasında yer almıştır. Buna karşılık en düşük L* değeri ise 8Y (59,95; 30°C, %2 ve 40 dk) ve 15Y (59,85; 60°C, %2 ve 40 dk) yöntemlerinde tespit edilmiş olup, bu yöntemlerle elde edilen ürünlerin daha koyu renkte olduğu görülmüştür. Bu durum, renkli bileşenlerin çözünürlüğü ya da pigment kalıntılarının ekstrakta geçmesiyle ilişkili olabilir.

a* değeri 7,25 (13Y; 30°C, %5 ve 10 dk) ile 12,75 (8Y; 30°C, %2 ve 40 dk) arasında değişmiştir. Değerler pozitif olduğu için tüm örnekler kırmızıya yakın tonlar içermektedir. En yüksek a* değerleri 8Y (12,75; 30°C, %2 ve 40 dk), 1Y (12,65; 60°C,

%2 ve 10 dk), 4Y (12,55; 45°C, %3,5 ve 40 dk) ve 15Y (12,50; 60°C, %2 ve 40 dk) no'lu örneklerde tespit edilmiştir. Bu durum bu örneklerin daha kırmızımsı tonlarda alginatların üretildiğini göstermektedir. En düşük a^* değerleri ise 13Y (7,25), 11Y (7,40) ve 12Y (7,50) metotlarında elde edilmiş olup, bu örneklerin daha nötr ya da yeşilimsi tonlara yakın olduğu söylenebilir.

b^* değeri ürünün sarılık tonunu yansıtır ve 25,45 ile 37,45 arasında değişmiştir. En yüksek b^* değeri 17Y metoduna (37,45) aittir. 8Y (37,10) ve 1Y/10Y (35,00) gibi gruplar da daha sarı tonlara sahip ürünleri temsil etmektedir. Bu tür ürünlerin sıcak sarımsı görünüşleri, alginatın içeriğindeki renkli bileşenlerin daha fazla ekstrakt edilmesiyle ilişkili olabilir. Öte yandan, en düşük b^* değeri 13Y (25,45) ve 12Y (25,65) gibi metotlarda ölçülmüş, bu da daha az sarı ve nötr tonlu ürünleri işaret etmektedir.

Renk analizi genel olarak değerlendirildiğinde sıcak mevsime ait en açık ürün (L^*) 13Y, 12Y, 11Y, en koyu ürün (L^*) 15Y, 8Y, en kırmızımsı (a^*) 8Y, 1Y, 4Y, en az kırmızı (a^*) 13Y, 11Y, 12Y, en sarı tonlu (b^*) 17Y, 8Y, 1Y, 10Y ve en az sarı (b^*) 13Y, 12Y numaralı ürünlerdir.

3.9. Fourier Dönüşümü-Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analiz

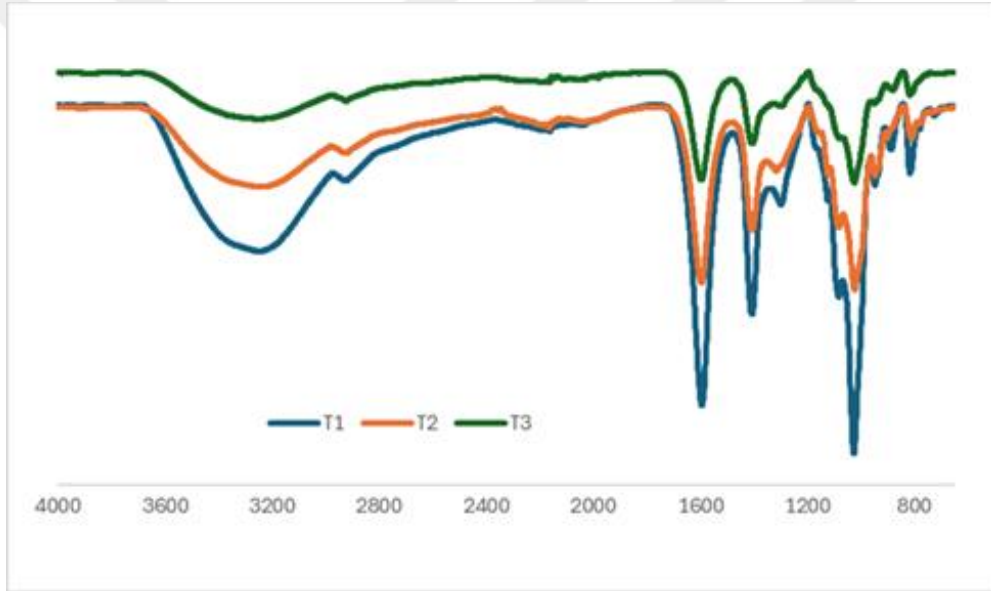
Bulguları

FT-IR Analizi alginatın yapısal özelliklerini ve fonksiyonel gruplarını doğrulamak için kullanılan bir yöntemdir. Özellikle, hidroksil ve karboksil gruplarının varlığını ve yapısal bütünlüğü göstermek amacıyla kullanılır. Ayrıca, ürün kalitesinin kontrolü ve saflaştırma süreçlerinde de önemli bir rol oynar. İlgili spektrumda görülen bantların konumu ve şiddeti, alginatın kimyasal durumu ve yapısal özellikleri hakkında detaylı bilgi sağlar. Farklı bilimsel araştırmalar sonucunda elde edilen sodyum alginata ait FT-IR spektrumları ve bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar Tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 17. Farklı çalışmalarda elde edilen sodyum alginata ait FTIR spektrum tepe değerleri ve bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup	Açıklama	Kaynaklar
3200–3600	–OH (hidroksil)	Geniş bant; aljinatın bol miktarda hidroksil içermesinden kaynaklanır. Bu bölgedeki geniş ve güçlü bant, aljinatın yapısında bulunan hidroksil (–OH) gruplarının intra- ve intermoleküler hidrojen bağları nedeniyle oluşan gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Genellikle 3410–3440 cm^{-1} arasında rapor edilmiştir	Pawar ve Edgar, 2012 Zhang vd., 2014; Wasikiewicz vd., 2005
1600–1650	–COO [–] asimetrik gerilme	Karboksilat grubunun asimetrik gerilmesi; genellikle ~1620–1630 cm^{-1} civarında gözlenir. Karboksilat grubuna ait asimetrik gerilme titreşimidir. Bu bölgedeki pikler, aljinatın karboksil gruplarının tuz formuna dönüşmesiyle belirgin hale gelir. Literatürde yaygın olarak 1616–1635 cm^{-1} aralığında bildirilmiştir. Karboksilat grubunun simetrik gerilmesi; genellikle 1410–1440 cm^{-1} aralığında tanımlanır. Karboksilat gruplarının simetrik gerilme titreşimlerini temsil eder. Bu pikler, aljinatın tuz formundaki karboksil gruplarının kimyasal çevresine duyarlıdır. Yaygın pik değerleri 1410–1419 cm^{-1} arasında raporlanmıştır. Aljinatın polisakkarit yapısındaki glikozidik bağlara (C–O–C) ve C–O gerilmelerine karşılık gelir. Bu bölge, omurga yapısındaki esnekliği ve bileşimi tanımlar. Pikler genellikle 1030–1080 cm^{-1} aralığında görülür	Zhang vd., 2014; Lee ve Mooney, 2012; Barikani vd., 2012
1408–1450	–COO [–] simetrik gerilme		Barikani vd., 2012 Draget vd., 2005; Wasikiewicz vd., 2005
1020–1100	C–O–C ve C–O (polisakkarit)	Glikozidik bağlar ve aljinatın omurgasındaki C–O gerilme titreşimleri. Aljinatın polisakkarit yapısındaki glikozidik bağlara (C–O–C) ve C–O gerilmelerine karşılık gelir. Bu bölge, omurga yapısındaki esnekliği ve bileşimi tanımlar. Pikler genellikle 1030–1080 cm^{-1} aralığında görülür.	Lee ve Mooney, 2012 Pawar ve Edgar, 2012; Rhim, 2004
2920–2940 cm^{-1} :	Alifatik C–H Gerilme	Aljinat zincirindeki metil ve metilen gruplarının C–H bağlarına ait gerilme titreşimleridir. Genellikle 2924–2930 cm^{-1} civarında raporlanır.	Barikani vd., 2012; Wasikiewicz vd., 2005
935–950	Halkasal C–O–H ve C–C–H Bükülme Titreşimleri	Polisakkarit yapısında halkasal yapıya özgü C–H deformasyon titreşimleri. Uronik asit halkasındaki C–O–H veya C–C–H türü bükülme (deformasyon) titreşimlerini yansıtır. Pikler sıklıkla 935, 945 cm^{-1} olarak bildirilmiştir. Sodyum iyonunun karboksil grubu ile etkileşimine işaret edebilir (zayıf pik).	Wasikiewicz vd., 2005; Zhang vd., 2014
580–620	Na–O	Uronik asit halkasındaki C–O–H veya C–C–H türü bükülme (deformasyon) titreşimlerini yansıtır. Pikler sıklıkla 935, 945 cm^{-1} olarak bildirilmiştir	Draget vd., 2005

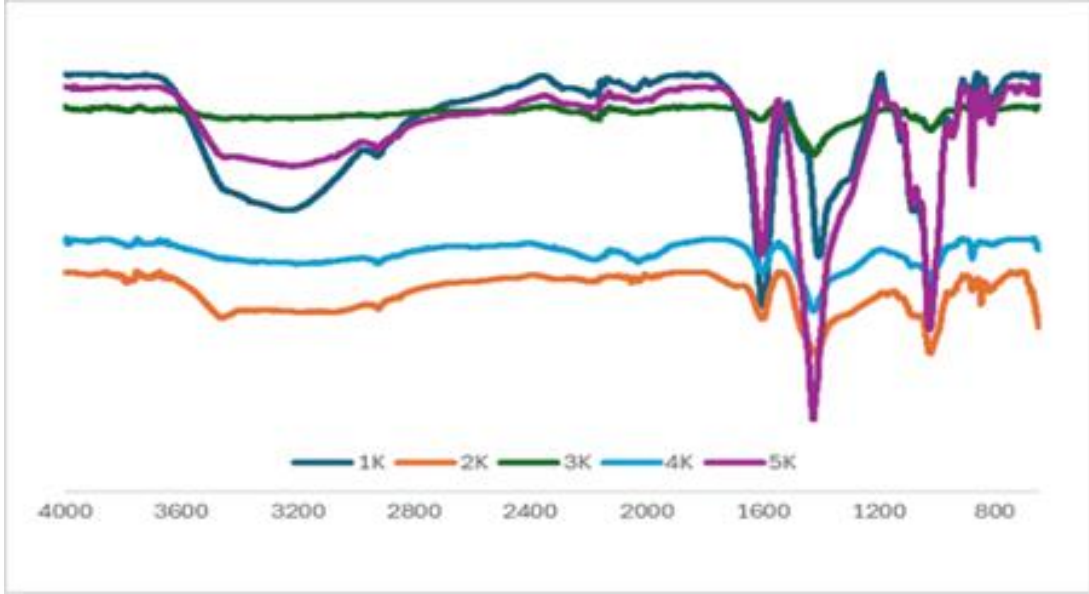
Şekil 20’de ticari olarak satın alınan sodyum alginatlara ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Bu alginatların her biri belirli dalga boylarında farklı absorpsiyon özellikleri sergilemiştir. Spektrumlar, dalga boyu aralığında ($4000-650\text{ cm}^{-1}$) çeşitli absorpsiyon bantlarına işaret etmektedir. T1 (mavi) spektrumunda, özellikle $1600-1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında genellikle karbonil (C=O) veya aromatik halkalara işaret eden belirgin derin absorpsiyonlar vermiştir. T2 (turuncu) spektrumunda, bazı absorpsiyon bantlarının derinliği ve konumu T1’e göre değişiklik göstermiştir, T3 (yeşil) spektrumunda ise, genel olarak daha yüksek bir absorpsiyon seviyesine sahip ve bazı bantlar daha belirgin olarak gözlemlenmiştir.



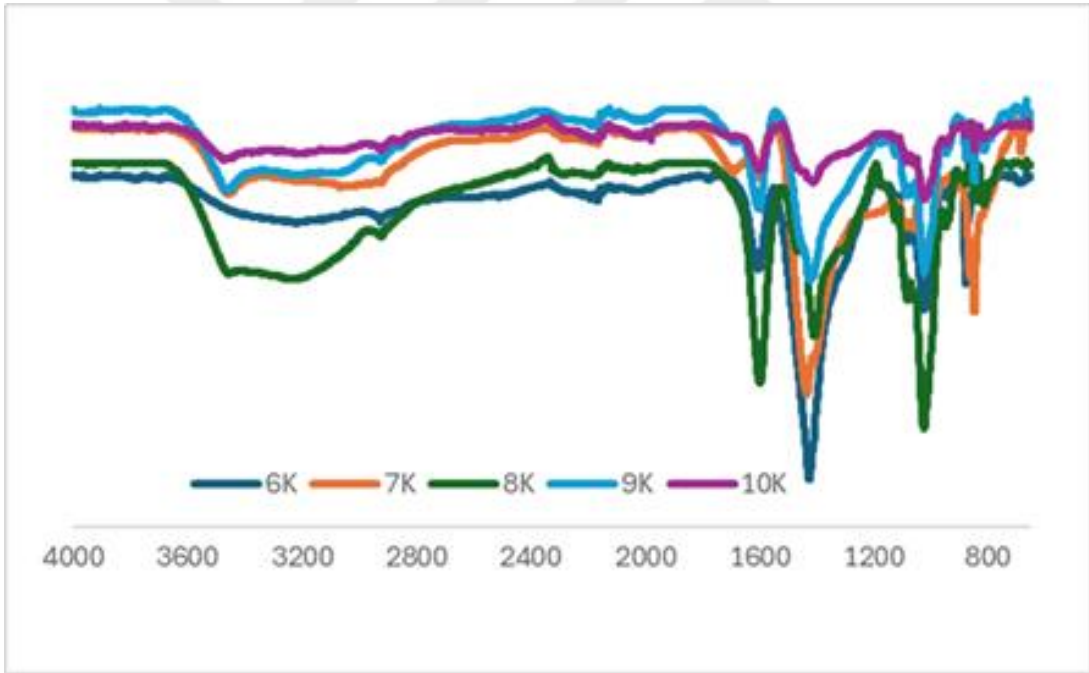
Şekil 20. Ticari sodyum alginatların FT-IR spektrumları

T1: Aromel Kimya Medikal A.Ş.’den temin edilen Çin meşeli food grade sodyum alginat.
T2: Kahverengi alglerde elde edilmiş Sigma aldrick marka immobilizatör özellikli sodyum alginat.
T3: Sigma aldrick firmasının kahverengi alglerden ürettiği düşük viskoziteli sodyum alginat.

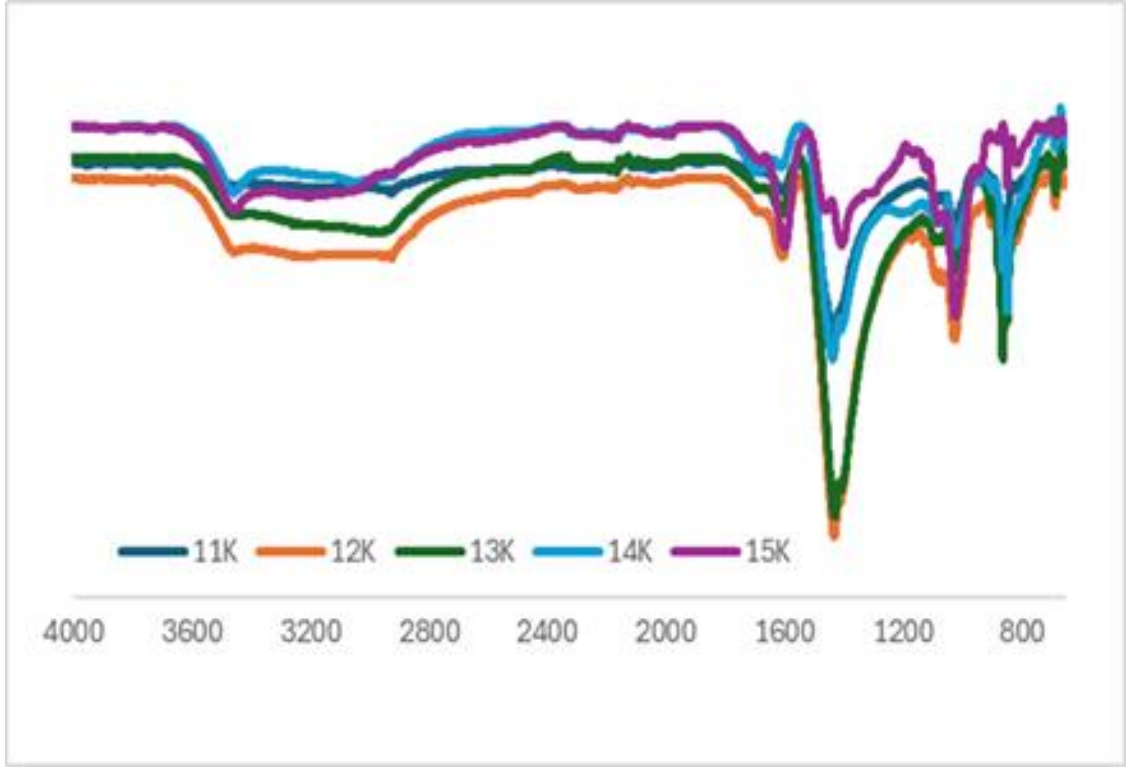
Soğuk mevsime ait örneklerle ait FT-IR spektrumu tepe değerleri Şekil 21 (1K, 2K, 3K, 4K ve 5K), Şekil 22 (6K, 7K, 8K, 9K ve 10K), Şekil 23 (11K, 12K, 13K, 14K ve 15K) ve Şekil 24’te (16K, 17K, 18K, 19K ve 20K) verilmiştir.



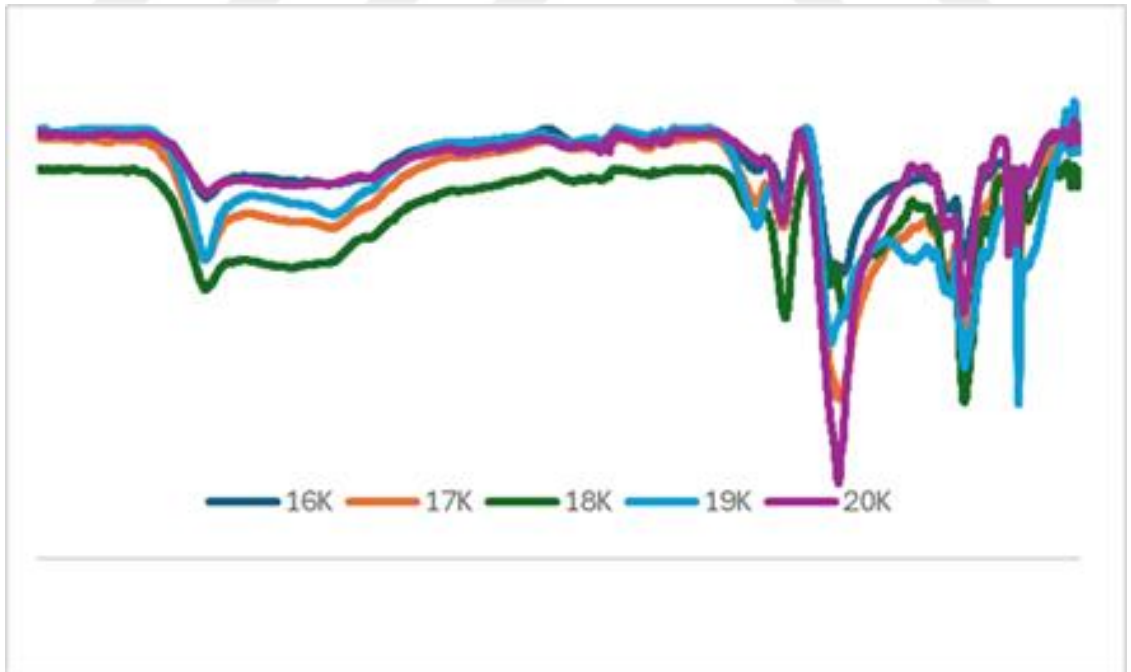
Şekil 21.. Soğuk mevsime ait 1K, 2K, 3K, 4K ve 5K metotlarının FT-IR spektrumları



Şekil 22. Soğuk mevsime ait 6K, 7K, 8K, 9K ve 10K metotlarının FT-IR spektrumları

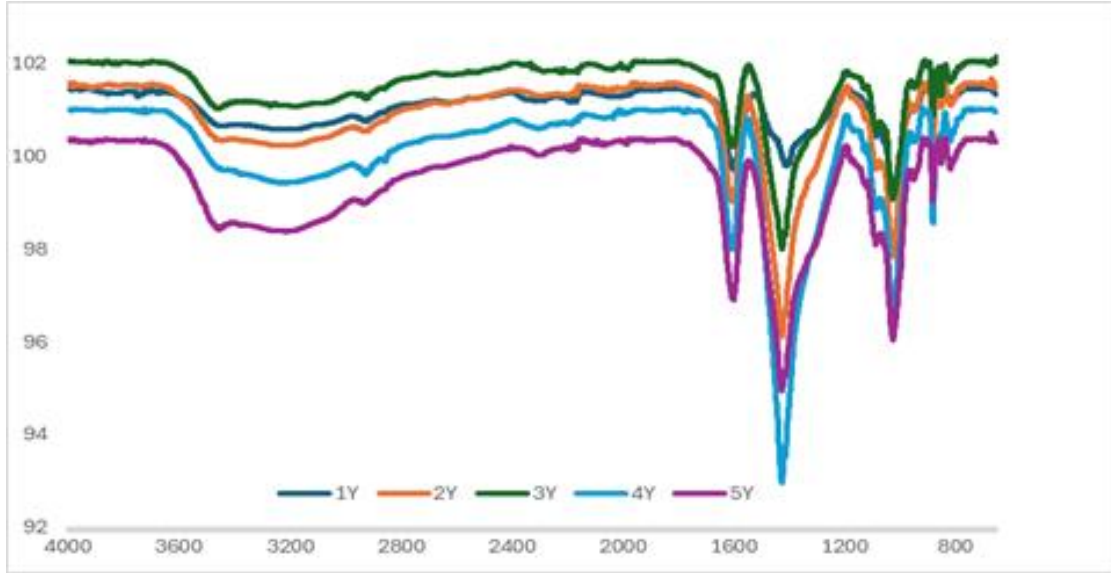


Şekil 23. Soğuk mevsime ait 11K, 12K, 13K, 14K ve 15K metotlarının FT-IR spektrumları

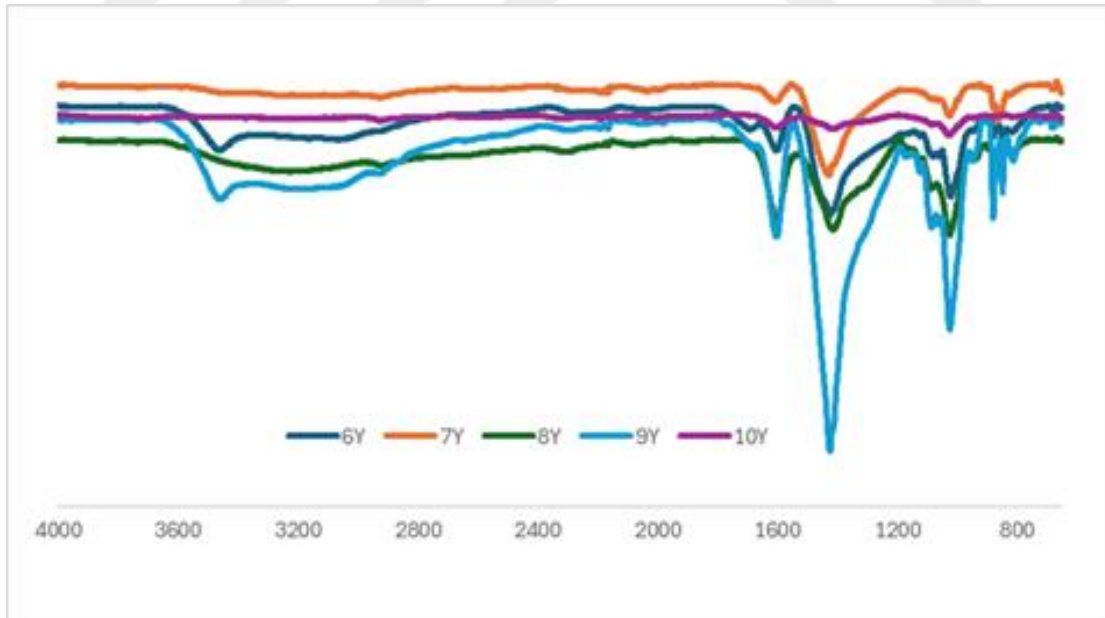


Şekil 24. Soğuk mevsime ait 16K, 17K, 18K, 19K ve 20K metotlarının FT-IR spektrumları

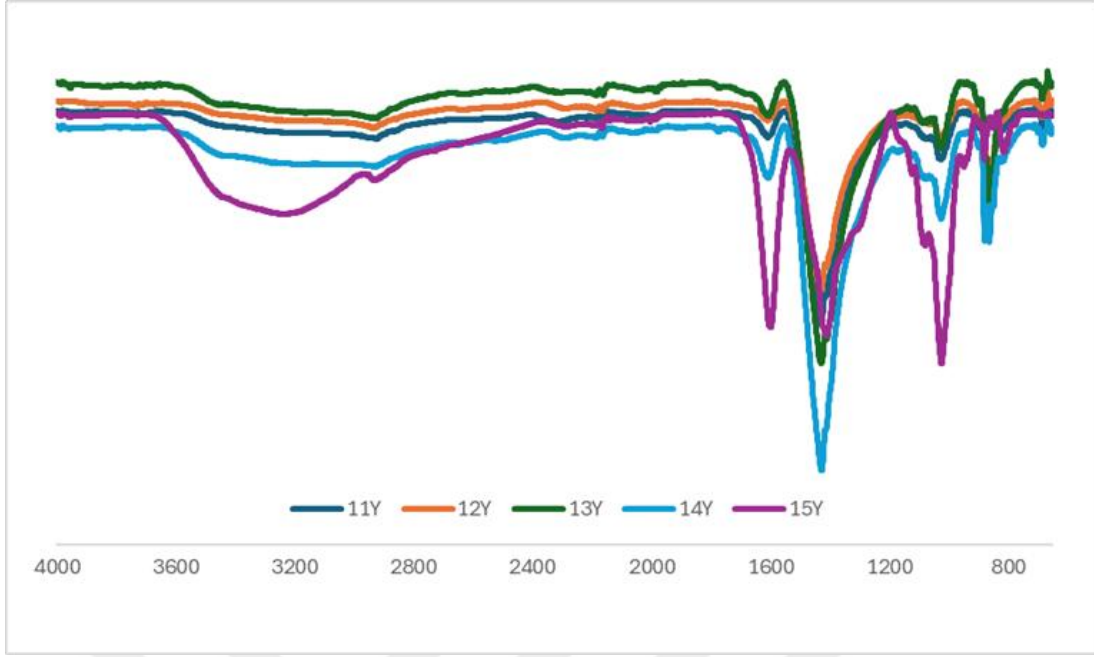
Sıcak mevsim örneklerine ait FT-IR verileri Şekil 25 (1Y, 2Y, 3Y, 4Y ve 5Y), Şekil 26 (6Y, 7Y, 8Y, 9Y ve 10Y), Şekil 27 (11Y, 12Y, 13Y, 14Y ve 15Y) ve Şekil 28'de (16Y, 17Y, 18Y, 19Y ve 20Y) verilmiştir.



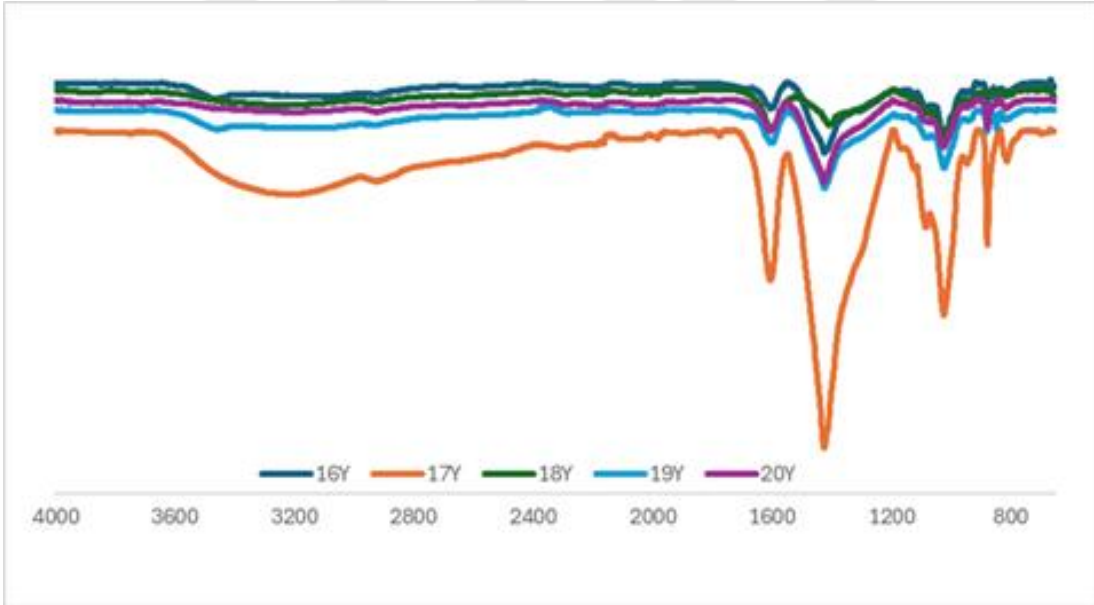
Şekil 25. Sıcak mevsime ait 1Y, 2Y, 3Y, 4Y ve 5Y metotlarının FT-IR spektrumları



Şekil 26. Sıcak mevsime ait 6Y, 7Y, 8Y, 9Y ve 10Y metotlarının FT-IR spektrumları



Şekil 27. Sıcak mevsime ait 11Y, 12Y, 13Y, 14Y ve 15Y metotlarının FT-IR spektrumları



Şekil 28. Sıcak mevsime ait 16Y, 17Y, 18Y, 19Y ve 20Y metotlarının FT-IR spektrumları

Farklı sıcaklık, süre ve sodyum karbonat oranları kullanılarak elde edilen alginat örneklerinin FT-IR spektrumları ile üç farklı ticari alginatın (T1, T2, T3) spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Şekil 20).

Alginat yapısına özgü karakteristik bantlar, tüm örneklerde benzer konumlarda gözlenmiştir. 3400–3450 cm^{-1} civarındaki geniş bant, hidroksil (–OH) gruplarının gerilme titreşimlerine; 2920–2940 cm^{-1} bandı ise C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

1620–1650 cm^{-1} ve 1410–1440 cm^{-1} civarında yer alan bantlar, sırasıyla karboksilat (–COO[–]) gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu bantlar, mannuronik (M) ve guluronik (G) asit birimlerinden oluşan tipik alginat yapısını doğrulamaktadır.

1020–1080 cm^{-1} bölgesinde gözlenen güçlü sinyaller, C–O–C ve C–O gerilme titreşimlerine ait olup, polimer zincirindeki glikozidik bağların varlığını göstermektedir.

Ticari alginat örneklerinde (T1, T2, T3) bant konumlarının laboratuvarında elde edilen örneklerle büyük oranda benzer olduğu görülmüştür. Ancak ticari alginatların spektrumları genellikle daha keskin ve tanımlı pikler göstermektedir. Bu durum, ticari ürünlerin daha saf ve homojen yapıda olduklarını ortaya koymaktadır.

Buna karşılık, ekstrakt edilen örneklerde bazı bantların (özellikle 3400 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} civarındaki) daha geniş ve düşük şiddetli olduğu görülmüştür. Bu fark, ham alg kaynağındaki safsızlıkların veya kısmi yapısal düzensizliklerin FT-IR sinyallerini zayıflatmasından kaynaklanabilir.

Genel olarak FT-IR sonuçları, tüm ekstraksiyon koşullarında elde edilen örneklerin alginatın karakteristik fonksiyonel gruplarını koruduğunu, dolayısıyla yapısal olarak alginatın başarıyla örneklerden ekstrakte edildiğini göstermektedir. Ticari alginatlarla karşılaştırma, özellikle optimum ekstraksiyon koşullarında (örneğin orta sıcaklık ve Na₂CO₃ oranı) elde edilen örneklerin, ticari ürünlerle yüksek yapısal benzerlikte olduğunu ortaya koymuştur.

3.10. Yüzey Yanıt Metodolojisi ile Bulguların Değerlendirilmesi

Belirlenen deney tasarımları ile elde edilen sodyum alginatlarda verim, ham kül, pH, viskozite, jel gücü ve renk analizleri (L*, a* ve b*) bulguları yanıt yüzey metodolojisi yöntemi kapsamında Minitab 17.0 yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir. Analizlerde, bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki istatistiksel anlamlılık derecesi, ANOVA (Analysis of variance) ile ortaya

konulmuştur. ANOVA analizinde kareler toplamı, serbestlik derecesi, karelerin ortalaması, F değeri, p değeri ve R^2 değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sodyum alginatta bu değerlerde ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve Na_2CO_3 oranı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Böylece *Cystoseira crinita* 'dan elde edilen sodyum alginatın verim, ham kül, pH, viskozite, jel gücü ve renk (L^* , a^* ve b^*) bulgularının optimum koşulları belirlenmiştir.

3.10.1. Alginat Veriminin Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi

Yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak elde edilen deneysel bulguların değerlendirilmesi işlemi soğuk mevsim ve sıcak mevsim örneklerinde ayrı ayrı yapılmıştır.

RSM'de, çıkış tepkilerine göre soğuk ve sıcak mevsim alginat verimleri için elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 18'da gösterilmiştir.

Tablo 18. Verim için ANOVA analizleri tablosu

	Kaynak*	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-Değeri	P-Değeri	Gözlem
Soğuk Mevsim	<i>Soğuk mevsim anova sonuçları</i>						
	Model	9	878,788	97,643	22,30	0,000	Önemli
	Lineer	3	704,408	234,803	53,63	0,000	Önemli
	A	1	254,115	254,115	58,04	0,000	Önemli
	B	1	375,784	375,784	85,83	0,000	Önemli
	C	1	74,509	74,509	17,02	0,002	Önemli
	Kareler	3	159,074	53,025	12,11	0,001	Önemli
	A*A	1	26,462	26,462	6,04	0,034	Önemli
	B*B	1	41,740	41,740	9,53	0,011	Önemli
	C*C	1	2,829	2,829	0,65	0,440	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	15,307	5,102	1,17	0,371	Önemsiz
	A*B	1	10,842	10,842	2,48	0,147	Önemsiz
	A*C	1	1,176	1,176	0,27	0,616	Önemsiz
	B*C	1	3,289	3,289	0,75	0,406	Önemsiz
	Hata	10	43,782	4,378	-	-	-
	Uyum Eksikliği	5	22,193	4,439	1,03	0,488	Önemsiz
	Saf Hata	5	21,589	4,318	-	-	-
	Toplam	19	922,570	-	-	-	-
	R^2 : 95,25						

Tablo 18 (Devam). Verim için ANOVA analizleri tablosu

	Model	9	597,739	66,415	20,56	0,000	Önemli
	Lineer	3	535,808	178,603	55,28	0,000	Önemli
	A	1	144,288	144,288	44,66	0,000	Önemli
	B	1	376,903	376,903	116,67	0,000	Önemli
	C	1	14,617	14,617	4,52	0,048	Önemli
	Kareler	3	32,540	10,847	3,36	0,063	Önemli
	A*A	1	5,771	5,771	1,79	0,211	Önemsiz
	B*B	1	8,130	8,130	2,52	0,144	Önemsiz
	C*C	1	0,581	0,581	0,18	0,681	Önemsiz
	2-	3	29,391	9,797	3,03	0,080	Önemsiz
	Etkileşim						
	A*B	1	7,031	7,031	2,18	0,171	Önemsiz
	A*C	1	20,031	20,031	6,20	0,032	Önemli
	B*C	1	2,330	2,330	0,72	0,416	Önemsiz
	Hata	10	32,306	3,231			-
	Uyum eksikliği	5	30,188	6,038	14,25	0,006	Önemli
	Saf hata	5	2,118	0,424			-
	Toplam	19	630,045				
	R ² : 94,87						

A: Sıcaklık, B: Na₂CO₃ Oranı ve C: Süre

Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlik seviyesinde, soğuk mevsimde; sıcaklık (A), oran (B), zaman (C), sıcaklık*sıcaklık (A*A) ve oran*oran (B*B) değişkenlerinin $P < 0,05$ kriterine göre verim üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R^2 : 95,25 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Soğuk mevsimde verim için elde edilen regresyon modeli eşitlik 6'de verilmiştir.

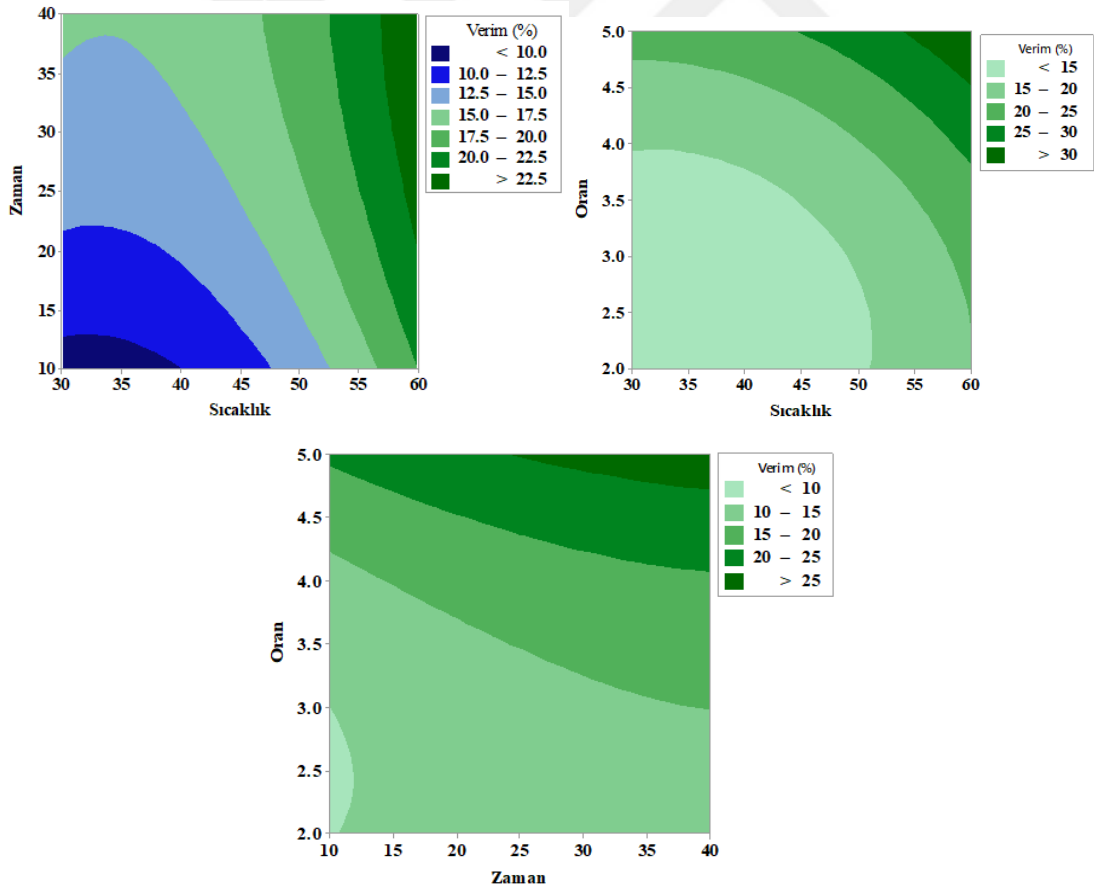
$$\text{Verim (\%)} = 36.2 - 1.043 A - 11.07 B + 0.384 C + 0.01379 A^2 + 1.732 B^2 - 0.00451 C^2 + 0.0517 AB - 0.00170 AC + 0.0285 BC \quad (6)$$

Sıcak mevsimde ise; %95 güvenirlik seviyesinde, sıcaklık (A), oran (B), zaman (C) ve sıcaklık*zaman (A*C) değişkenlerinin $P < 0,05$ kriterine göre verim üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayısının R^2 : 94,87 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel

sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Sıcak mevsim sodyum alginat verimi için elde edilen regresyon modeli eşitlik 7’te verilmiştir.

$$\text{Verim (\%)} = 5.82 - 0.296A - 2.53B + 0.583C + 0.00644A^2 + 0.764B^2 - 0.00204C^2 + 0.0417AB - 0.00703AC - 0.0240BC \quad (7)$$

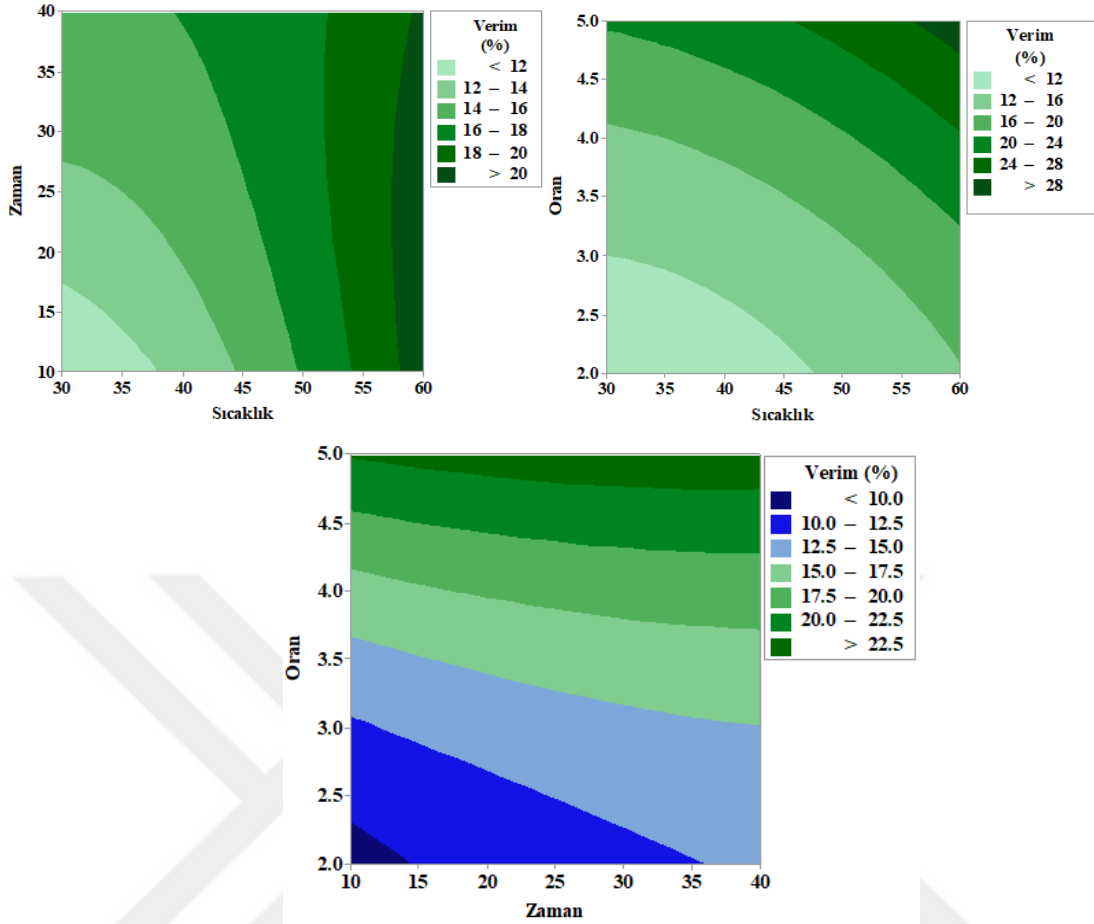
Cystoseira crinita makroalginden ultrasonik destekli ekstraksiyon ile sodyum alginat üretim verimi üzerindeki ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve Na₂CO₃ oranının etkisini belirlemek için yüzey yanıt yönteminde 2 boyutlu kontur grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 29’da soğuk mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman- Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin verim üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri, Şekil 30’da ise sıcak mevsime ait 2D kontur grafikleri verilmiştir.



Şekil 29. Soğuk mevsim sodyum alginat verimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Kontur grafikleri incelendiğinde 55°C üzerindeki ekstraksiyon sıcaklığı ve 25 dk ve üzeri ekstraksiyon sürelerinde sodyum alginat veriminin arttığı; %4,5 oran ve yüksek ekstraksiyon sıcaklığında ve %5 Na₂CO₃ oranında ekstraksiyon süresi arttıkça verimde de artışın olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık oran grafiğinde ekstraksiyon sıcaklığının 50°C'yi geçmiş olmasına rağmen Na₂CO₃ oranının %4'e yaklaşması ile alginat veriminde artış başlamış olması dikkat çekmektedir.

Soğuk mevsim örneklerinin kontur grafikleri incelendiğinde, sodyum alginat veriminin ekstraksiyon sıcaklığı, süresi ve Na₂CO₃ oranına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Sıcaklık-zaman grafiği incelendiğinde 30-40°C arasındaki düşük sıcaklıklarda verimin oldukça düşük (<%12) olduğu, sıcaklığın 45°C ve üzerine çıkmasıyla verimin belirgin biçimde arttığı görülmüştür. Sıcaklık-oran grafiğinde oran arttıkça (özellikle %4-5 seviyelerinde) verimin kademeli olarak arttığı gözlemlenmiştir. Zaman-oran grafiği ise zaman artışıyla birlikte veriminde düzenli arttığını ancak artışın belli bir süre sonra yani 30-40 dakikanın üzerine çıkması verimi anlamlı olarak arttırmadığı anlaşılmıştır. Bu da ekstraksiyonun belli bir dengeye ulaşacağını, daha uzun süren işlemlerin enerji açısından verimsiz olabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak soğuk mevsimde verim üzerine sıcaklığın daha belirleyici olduğu zamanın ise ikincil bir etki gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 30. Sıcak mevsim sodyum alginat verimi üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcak mevsim örneklerinde verim; 55 ila 60°C’de zamana paralel olarak önce artış, 25dk’dan sonra ise verimde bir miktar düşüş olduğu ancak buna rağmen 55 ila 60°C’de 10dk ile 40dk arasındaki ekstraksiyon koşullarında en yüksek sodyum alginat verimi elde edilmiştir. Oran-Sıcaklık grafiği incelendiğinde 60°C’de %4,5 Na_2CO_3 oranında en yüksek verim değerlerinin saptandığı, %5 Na_2CO_3 oranda zaman arttıkça alginat veriminin de pozitif yönde artış gösterdiği görülmüştür. Na_2CO_3 oranı ve ekstraksiyon süresi azaldıkça alginat veriminde azaldığı görülmektedir.

Sıcaklık, zaman ve oran değişkenlerinin sodyum alginat verimi üzerindeki etkisini gösteren kontür grafiklerine göre, sıcaklık artışı verim üzerinde en belirgin etkiye sahip olmuştur. Sıcaklığın 35°C’den 60°C’ye yükselmesiyle birlikte alginat veriminde belirgin bir artış gözlenmiştir. Ekstraksiyon süresinin 10 dakikadan 40 dakikaya uzaması verimi olumlu yönde etkilese de ekstraksiyon sıcaklığına oranla

verim üzerindeki etkisi daha sınırlı kalmıştır. Oran değişkeni özellikle %4-%5 aralığında verimi arttırmıştır. Yüksek sıcaklık (55-60°C) ve yüksek oranda (%4-%5) kombinasyonunda en yüksek verim değerlerinin (%22-28) elde edildiği görülmektedir. Zaman-oran grafiğine bakıldığında ise oran artışının verimi arttırdığı, ancak ekstraksiyon süresinin daha düşük düzeyde kaldığını göstermektedir.

Soğuk ve sıcak mevsimlerde elde edilen kontur grafikleri karşılaştırıldığında çevresel koşulların alginat verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Soğuk mevsim grafikleri incelendiğinde, yüksek verimin 55–60 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Buna karşın sıcak mevsimde benzer veya daha yüksek verim değerlerinin 45–50 °C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklarda elde edilebildiği belirlenmiştir. Ayrıca, sıcak mevsim konturlarında ekstraksiyon süresinin verim üzerindeki etkisinin sınırlı kaldığı, buna karşın soğuk mevsimde zamanın artışıyla verimin daha belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu fark, düşük sıcaklıklarda difüzyon hızının azalması nedeniyle ekstraksiyonun daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Genel olarak, sıcak mevsimde elde edilen sodyum alginat verimleri soğuk mevsime kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

3.10.2. Ham Kül Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi

Tablo 19’de çıkış tepkilerine göre ham kül için elde edilen ANOVA sonuçları soğuk ve sıcak mevsim için verilmiştir.

Tablo 19. Ham kül bulguları için ANOVA analizleri tablosu

	Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P	Gözlem
Soğuk Mevsim	Model	9	2580,29	286,70	57,03	0,000	Önemli
	Lineer	3	2343,78	781,26	155,41	0,000	Önemli
	A	1	20,54	20,54	4,09	0,071	Önemsiz
	B	1	2309,81	2309,81	459,47	0,000	Önemli
	C	1	13,44	13,44	2,67	0,133	Önemsiz
	Kareler	3	190,47	63,49	12,63	0,001	Önemli
	A*A	1	14,32	14,32	2,85	0,122	Önemsiz
	B*B	1	21,11	21,11	4,20	0,068	Önemsiz
	C*C	1	12,67	12,67	2,52	0,143	Önemsiz

Tablo 19 (Devam). Ham kül bulguları için ANOVA analizleri tablosu

Soğuk Mevsim	2-Etkileşim	3	46,04	15,35	3,05	0,079	Önemsiz
	A*B	1	0,16	0,16	0,03	0,861	Önemsiz
	A*C	1	8,11	8,11	1,61	0,233	Önemsiz
	B*C	1	37,77	37,77	7,51	0,021	Önemli
	Hata	10	50,27	5,03	-	-	-
	Uyum eksikliği	5	35,42	7,08	2,38	0,181	Önemsiz
	Saf hata	5	14,85	2,97	-	-	-
	Toplam	19	2630,56	-	-	-	-
	R ² : 98,09						
Sıcak Mevsim	Model	9	2518,45	279,83	384,72	0,000	Önemli
	Lineer	3	2285,71	761,90	1047,49	0,000	Önemli
	A	1	25,84	25,84	35,52	0,000	Önemli
	B	1	2259,87	2259,87	3106,93	0,000	Önemli
	C	1	0,01	0,01	0,01	0,931	Önemsiz
	Kareler	3	210,40	70,13	96,42	0,000	Önemli
	A*A	1	11,01	11,01	15,14	0,003	Önemli
	B*B	1	76,86	76,86	105,67	0,000	Önemli
	C*C	1	0,26	0,26	0,35	0,567	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	22,34	7,45	10,24	0,002	Önemli
	A*B	1	13,64	13,64	18,75	0,001	Önemli
	A*C	1	5,34	5,34	7,34	0,022	Önemli
	B*C	1	3,36	3,36	4,62	0,057	Önemsiz
	Hata	10	7,27	0,73			-
	Uyum eksikliği	5	5,64	1,13	3,46	0,100	Önemsiz
	Saf hata	5	1,63	0,33			-
	Toplam	19	2525,72				-
	R ² : 99,71						

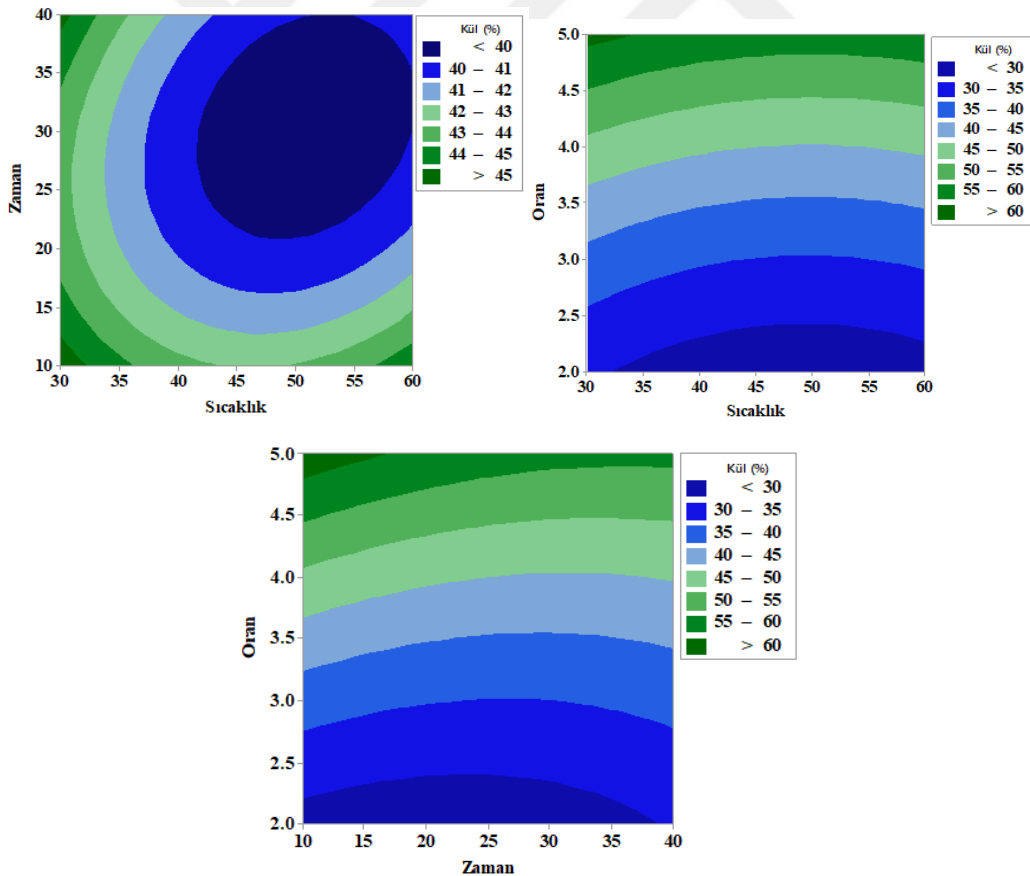
ANOVA verilerine göre soğuk mevsim deneylerinde; %95 güvenirlik seviyesinde, oran (B) ve oran*zaman (B*C) değişkenlerinin P <0,05 kriterine göre ham kül miktarı üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 98,09 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Kül için elde edilen regresyon modeli eşitlik 8’te verilmiştir.

$$\text{Ham Kül (\%)} = 37.5 - 0.874 A + 4.21 B - 0.015 C + 0.01014 A^2 + 1.231 B^2 + 0.00954 C^2 - 0.0063 AB - 0.00447 AC - 0.0966 BC \quad (8)$$

Çıkış tepkilerine göre sıcak mevsime ait ham kül için elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 20’de verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlik seviyesinde, sıcaklık (A), oran (B), oran*oran(B²), sıcaklık*sıcaklık (A²), sıcaklık*oran (AB) ve sıcaklık*zaman (AC) değişkenlerinin P <0,05 kriterine göre ham kül üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayısının R²: 99,71 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Kül için elde edilen regresyon modeli eşitlik 9’da verilmiştir.

$$\text{Ham Kül (\%)} = 38.97 - 0.614A - 3.09B + 0.330C + 0.00889A^2 + 2.350B^2 - 0.00135C^2 - 0.0580AB - 0.00363AC - 0.0288BC \quad (9)$$

Soğuk mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman-Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin ham kül miktarı üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri verilmiştir Şekil 31’de verilmiştir.

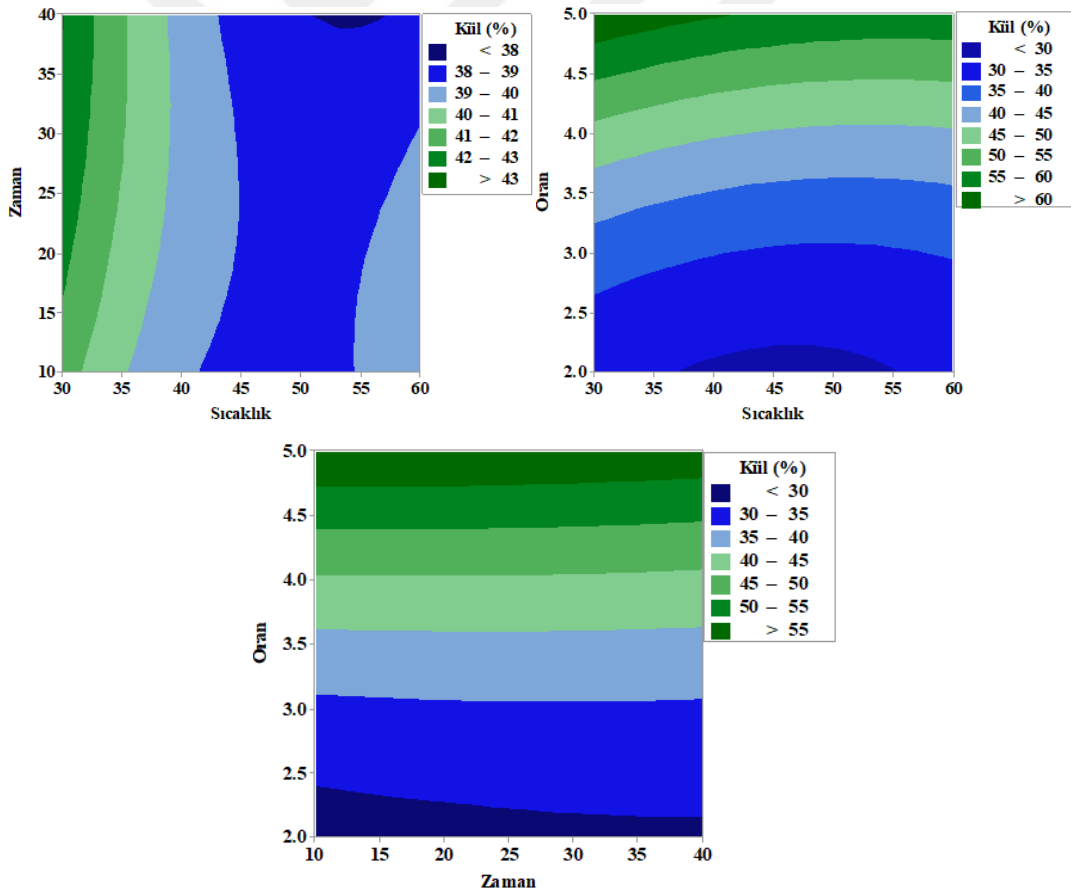


Şekil 31. Soğuk mevsim sodyum alginat ham kül üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Zaman-sıcaklık grafiğine bakıldığında yüksek sıcaklık (55-60°C) ve uzun ekstraksiyon süresinde (25-30dk) ham kül içeriği belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Buna karşın 40–45 °C sıcaklıklarda ve kısa süreli işlemlerde ham kül miktarı daha yüksek kalmıştır.

Na₂CO₃ oranı ve sıcaklık arasındaki ilişkiye bakıldığında sıcaklık arttıkça ham kül miktarı azalmış, özellikle 45–55 °C aralığında ve %2,5-3 oranlarında ham kül miktarı en düşük değerleri vermiştir. Na₂CO₃ oranı ve zaman arasındaki etkileşime bakıldığında zaman arttıkça ham kül miktarı genellikle azalma eğiliminde olmuştur. Ancak Na₂CO₃ oranı arttıkça ham kül miktarı da artmıştır.

Sıcak mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman-Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin ham kül miktarı üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri ise Şekil 32’de verilmiştir.



Şekil 32. Sıcak mevsim sodyum alginat ham kül üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcak mevsim deneylerinin 2D kontür grafikleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça (30–55 °C) ve ekstraksiyon süresi uzadıkça (20–35 dk) ham kül miktarı düşme eğilimi göstermiştir. Özellikle 45–50 °C sıcaklık ve 25–30 dk süre aralığında en düşük kül değerleri gözlenmiştir. Oran-sıcaklık grafiği incelendiğinde düşük–orta oranlarda (%2,5–3,5) ve 45–50 °C arasındaki sıcaklıklarda kül içeriği minimum düzeye inmiştir. Yüksek Na₂CO₃ oranlarda (%4,5–5,0) kül içeriği maksimum seviyeye ulaşmıştır.

Her iki mevsimde de sıcaklık, ekstraksiyon süresi ve çözücü-hammadde oranı kül miktarını önemli ölçüde etkilemiştir.

3.10.3. pH Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi

Deneysel tasarım ile elde edilen sodyum alginatların soğuk ve sıcak mevsimlere ait bulguların ANOVA ile istatistiksel olarak incelenmesine ait veriler Tablo 20’de verilmiştir.

Tablo 20. pH için ANOVA tablosu

	Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P	Gözlem
Soğuk Mevsim	Model	9	1.30478	0.144976	3.69	0.027	Önemsiz
	Lineer	3	1.01642	0.338805	8.63	0.004	Önemli
	A	1	0.02809	0.028090	0.72	0.417	Önemsiz
	B	1	0.95172	0.951723	24.24	0.001	Önemli
	C	1	0.03660	0.036602	0.93	0.357	Önemsiz
	Kareler	3	0.18932	0.063106	1.61	0.249	Önemsiz
	A*A	1	0.00415	0.004154	0.11	0.752	Önemsiz
	B*B	1	0.10604	0.106036	2.70	0.131	Önemsiz
	C*C	1	0.15011	0.150111	3.82	0.079	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	0.09905	0.033017	0.84	0.502	Önemsiz
	A*B	1	0.03380	0.03380	0.86	0.375	Önemsiz
	A*C	1	0.06480	0.06480	1.65	0.228	Önemsiz
	B*C	1	0.00045	0.00045	0.01	0.917	Önemsiz
	Hata	10	0.39266	0.39266	-	-	-
	Uyum eksikliği	5	0.20817	0.041635	1.13	0.449	Önemsiz
	Saf hata	5	0.18449	0.036898	-	-	-
	Toplam	19	1.69744	-	-	-	-
	R ² : 76,870						

Tablo 20 (Devam). pH için ANOVA tablosu

Sıcak Mevsim	Model	9	368,321	40,925	14,49	0,000	Önemli
	Lineer	3	363,837	121,279	42,94	0,000	Önemli
	A	1	11,556	11,556	4,09	0,071	Önemsiz
	B	1	351,056	351,056	124,31	0,000	Önemli
	C	1	1,225	1,225	0,43	0,525	Önemsiz
	Kareler	3	3,148	1,049	0,37	0,775	Önemsiz
	A*A	1	1,691	1,691	0,60	0,457	Önemsiz
	B*B	1	2,566	2,566	0,91	0,363	Önemsiz
	C*C	1	0,070	0,070	0,02	0,878	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	1,336	0,445	0,16	0,922	Önemsiz
	A*B	1	0,008	0,008	0,00	0,959	Önemsiz
	A*C	1	1,320	1,320	0,47	0,510	Önemsiz
	B*C	1	0,008	0,008	0,00	0,959	Önemsiz
	Hata	10	28,241	2,824			-
	Uyum eksikliği	5	11,033	2,207	0,64	0,681	Önemsiz
	Saf hata	5	17,208	3,442			-
	Toplam	19	396,562				-
	R ² : 84,12						

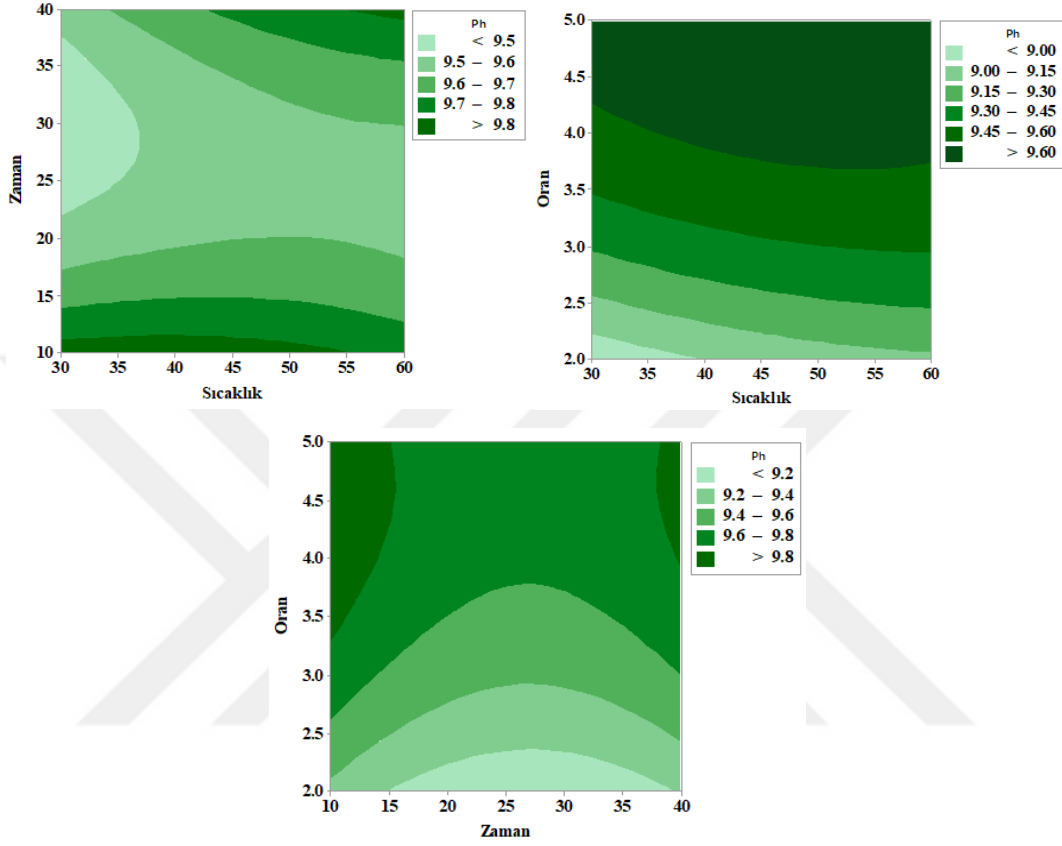
A: Sıcaklık, B: Na₂CO₃ Oranı ve C: Süre

Tablo 20’de çıkış tepkilerine göre pH için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlik seviyesinde, sadece oran (B) değişkeninin P <0,05 kriterine göre pH üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 76,87 (Soğuk mevsim) ve R²: 84,12 (Sıcak mevsim) olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Soğuk mevsime ait pH için elde edilen regresyon modeli eşitlik 10’da sıcak mevsim için elde edilen regresyon modeli eşitlik 11’de verilmiştir.

$$\text{pH} = 8.03 + 0.0192 A + 0.938 B - 0.0751 C - 0.000173 A^2 - 0.0873 B^2 + 0.001038 C^2 - 0.00289 AB + 0.000400 AC + 0.00033 BC \quad (10)$$

$$\text{pH} = 8.85 + 0.0335A - 0.044 B - 0.0266C - 0.000341A^2 + 0.0314B^2 + 0.000503C^2 + 0.00019AB - 0.000281AC + 0.00375BC \quad (11)$$

Soğuk mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman-Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin pH üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri Şekil 33'te verilmiştir.

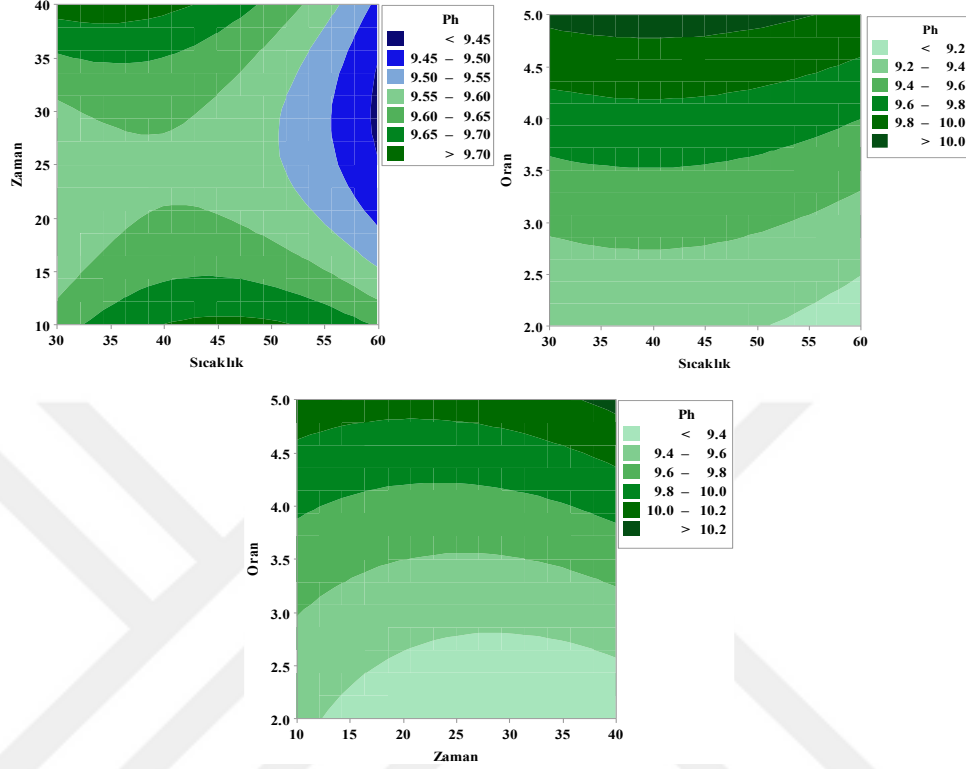


Şekil 33. Soğuk mevsim sodyum alginat pH değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Kontur grafiklerinde bağımsız değişkenlerin pH üzerine de belirli düzeylerde etkili olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkisini gösteren grafikte görüldüğü üzere pH değeri sıcaklık ve zaman artışıyla birlikte kademeli olarak yükseldiği görülmektedir. Özellikle 50-60°C sıcaklık aralığında ve 30-40dk sürelerde pH değerinin 9,7'nin üzerine çıktığı belirlenmiştir.

Sıcaklı-oran grafiğinde ise sıcaklık ve oran artışına paralel olarak pH değerinin de düzenli bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür. Bu artışın özellikle 50°C ve üzerindeki sıcaklıkta daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Na₂CO₃ oranı ve zaman grafiğinde artan oran birlikte pH değerinin yükseldiği, süreninde artışı ile doygunluk eğilimi oluşturduğu görülmektedir.

Sıcak mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman-Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin pH üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri ise Şekil 34'te verilmiştir.



Şekil 34. Sıcak mevsim sodyum alginat pH değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcaklık-zaman etkileşimini gösteren 2D kontur grafiği incelendiğinde özellikle 50-60°C sıcaklık aralığında ve 25-35dk işlem süresinde pH değerinde belirgin bir artış gözlenmiştir.

Sıcaklık ve oran değişkenlerinin birlikte etkisi incelendiğinde pH değerinin artan oranla birlikte kademeli olarak yükseldiği, sıcaklık artışının ise bu etkiyi sınırlı düzeyde değiştirdiği görülmektedir.

Zaman-oran grafiği incelendiğinde oran artışı ile pH değerinin arttığı, sürenin uzamasıyla bu etkinin doyum noktasına ulaştığı görülmüştür. Özellikle 30-35dk. ve %4-4,5 oran aralığında pH değerinin 9,8-10 aralığında maksimum seviyeye ulaştığı görülmüştür. Genel olarak sıcak mevsim pH değerleri üzerinde yüksek sıcaklık, orta süre ve artan oran koşulları pH üzerinde pozitif yönde etki göstermiştir.

Sıcak ve soğuk mevsim koşullarında sodyum alginat çözeltisinin pH değerlerinde gözlenen değişimler karşılaştırıldığında, bağımsız değişkenlerin (sıcaklık-zaman ve oran) etkilerinin mevsim koşullarına bağlı olarak farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Her iki mevsimde de sıcaklık artışının pH değerini yükselttiği ancak bu etkinin sıcak mevsimde daha belirgin olduğu görülmektedir.

3.10.4. Viskozite Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi

Viskozite bulgularına ait ANOVA sonuçları Tablo 21’de soğuk ve sıcak mevsim için verilmiştir.

Tablo 21. Viskozite için ANOVA tablosu

Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P	Gözlem
<i>Soğuk mevsim</i>						
Model	9	869,151	96,572	12,32	0,000	Önemli
Lineer	3	810,106	270,035	34,45	0,000	Önemli
A	1	18,225	18,225	2,33	0,158	Önemsiz
B	1	761,256	761,256	97,12	0,000	Önemli
C	1	30,625	30,625	3,91	0,076	Önemsiz
Kareler	3	42,271	14,090	1,80	0,211	Önemsiz
A*A	1	6,568	6,568	0,84	0,382	Önemsiz
B*B	1	22,017	22,017	2,81	0,125	Önemsiz
C*C	1	3,990	3,990	0,51	0,492	Önemsiz
2-Etkileşim	3	16,773	5,591	0,71	0,566	Önemsiz
A*B	1	10,695	10,695	1,36	0,270	Önemsiz
A*C	1	0,383	0,383	0,05	0,830	Önemsiz
B*C	1	5,695	5,695	0,73	0,414	Önemsiz
Hata	10	78,383	7,838	-	-	-
Uyum eksikliği	5	34,800	6,960	0,80	0,595	Önemsiz
Saf hata	5	43,583	8,717	-	-	-
Toplam	19	947,534	-	-	-	-
R ² : 91,73						
<i>Sıcak mevsim</i>						
Model	9	1,94496	0,21611	5,89	0,005	Önemli
Lineer	3	1,77418	0,59139	16,11	0,000	Önemli
A	1	0,02916	0,02916	0,79	0,394	Önemsiz
B	1	1,74306	1,74306	47,48	0,000	Önemli
C	1	0,00196	0,00196	0,05	0,822	Önemsiz

Tablo 21 (Devam). Viskozite için ANOVA tablosu

Kareler	3	0,08179	0,02726	0,74	0,551	Önemsiz
A*A	1	0,01623	0,01623	0,44	0,521	Önemsiz
B*B	1	0,01374	0,01374	0,37	0,554	Önemsiz
C*C	1	0,03523	0,03523	0,96	0,350	Önemsiz
2-Etkileşim	3	0,08898	0,02966	0,81	0,518	Önemsiz
A*B	1	0,00015	0,00015	0,00	0,950	Önemsiz
A*C	1	0,03188	0,03188	0,87	0,373	Önemsiz
B*C	1	0,05695	0,05695	1,55	0,241	Önemsiz
Hata	10	0,36711	0,03671			-
Uyum eksikliği	5	0,25162	0,05032	2,18	0,206	Önemsiz
Saf hata	5	0,11548	0,02310			-
Toplam	19	2,31206				-
R ² : 92,88						

A: Sıcaklık, B: Na₂CO₃ Oranı ve C: Süre

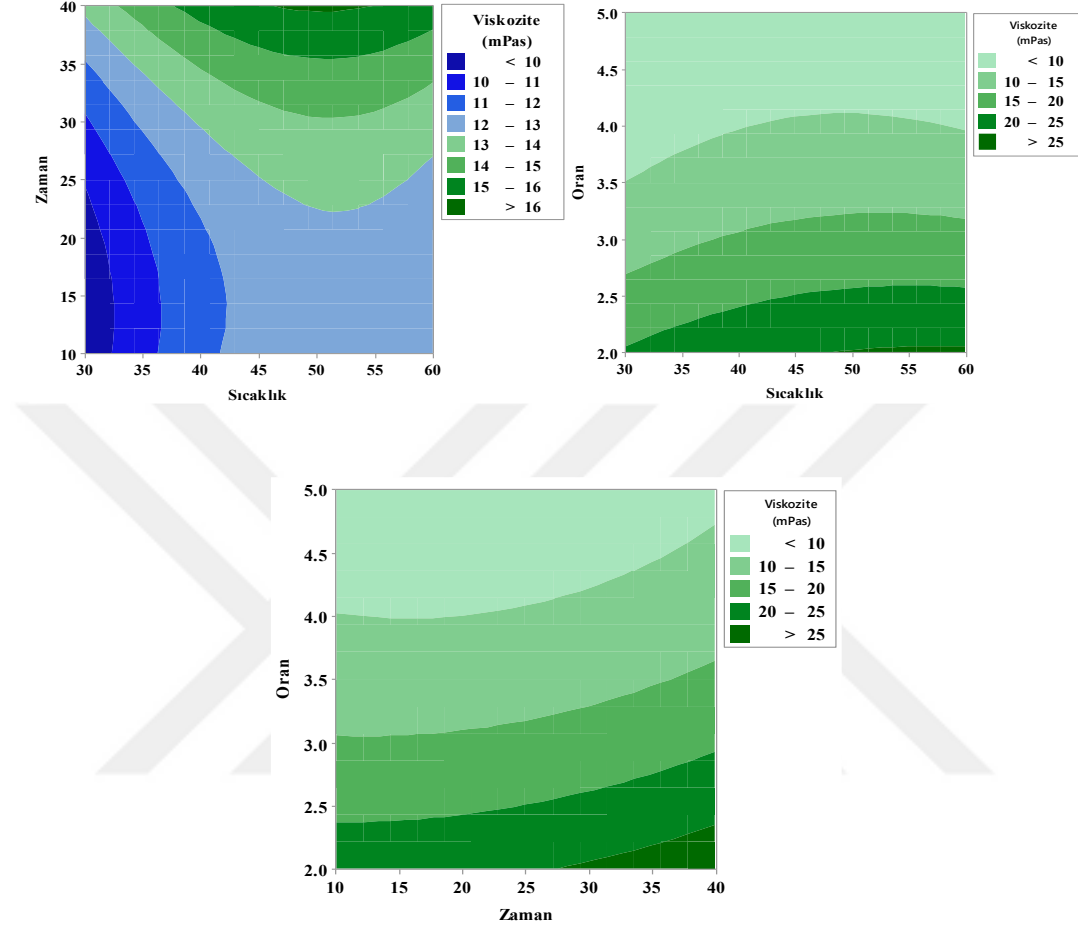
Tablo 21’te çıkış tepkilerine göre viskozite için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlik seviyesinde, soğuk mevsimde sadece oran (B) değişkeninin P <0,05 kriterine göre viskozite üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 91,73 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Viskozite için elde edilen regresyon modeli eşitlik 12’de verilmiştir.

$$\text{Viskozite (mPa.s)} = 18.7 + 0.912A - 11.37B + 0.024C - 0.00687A^2 + 1.258B^2 + 0.00535C^2 - 0.0514AB - 0.00097AC - 0.0375BC \quad (12)$$

Sıcak mevsimde, %95 güvenirlik seviyesinde, sadece oran (B) değişkeninin P <0,05 kriterine göre viskozite üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 92,88 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Viskozite için elde edilen regresyon modeli eşitlik 13’te verilmiştir.

$$\text{Viskozite (mPa.s)} = 27.49 - 0.282A - 0.92B - 0.145C + 0.00348A^2 - 0.429B^2 + 0.00071C^2 - 0.0014AB + 0.00181AC + 0.0014BC \quad (13)$$

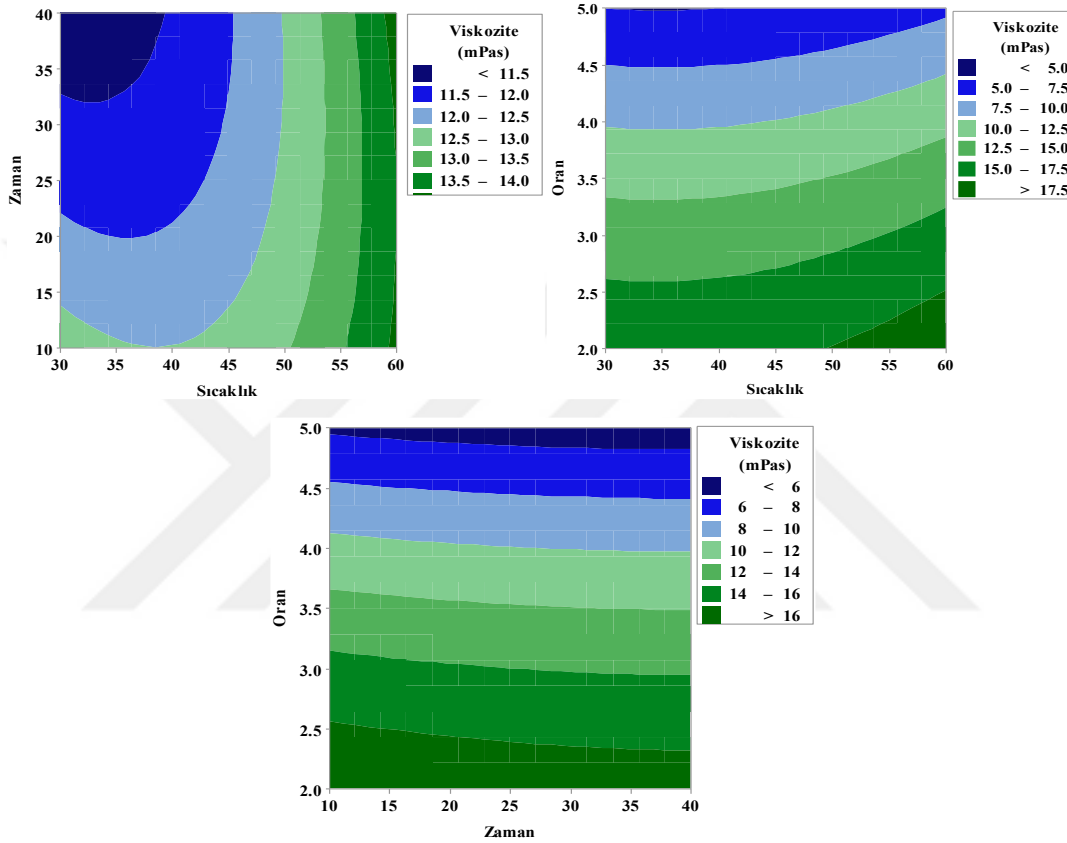
Soğuk ve sıcak mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman- Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin pH üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri sırası ile Şekil 35 ve Şekil 36’da verilmiştir.



Şekil 35. Soğuk mevsim sodyum alginat viskozite değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Soğuk mevsimde elde edilen sodyum alginat örneklerinde viskozite değerinin sıcaklık, ekstraksiyon süresi ve oran bağımsız değişkenlerinden önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir (Şekil 35). Sıcaklık ve süre arttıkça viskozite değerinde genel bir artış eğilimi gözlenmiş, özellikle 50–55 °C sıcaklık ve 30–35 dakika aralığında maksimum değerlere ulaşılmıştır. Bu durum, ekstraksiyon koşullarının alginat zincirlerinin çözünürlüğünü artırarak çözeltinin yoğunluğunu yükselttiğini göstermektedir. Ancak çok yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde viskozitede bir doygunluk eğilimi gözlenmiş, uzun sürelerde (35-40dk) viskozite artışı sınırlı kalmıştır. Bu durum, ekstraksiyon süresi belli bir noktadan sonra etkin madde çözünmesinin tamamlanmasıyla dengeye ulaştığını göstermektedir. Ayrıca Na_2CO_3

oranındaki artış da viskoziteyi pozitif yönde etkilemiş; yüksek oranlarda (>%4) elde edilen örneklerde viskozite değerlerinin belirgin biçimde yükseldiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, viskozitenin maksimum seviyeye ulaşması için orta-yüksek sıcaklık, yeterli süre ve yüksek oran kombinasyonunun optimum koşulları temsil ettiğini göstermektedir.



Şekil 36. Sıcak mevsim sodyum alginat viskozite değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcak mevsim viskozite bulgularına ait 2D kontur grafikleri incelendiğinde; düşük sıcaklık (30–35 °C) ve kısa sürelerde (10–15 dk) viskozite değerlerinin düşük (yaklaşık 12.5–13 mPa.s) olduğu görülmektedir. Sıcaklık ve zaman arttıkça viskozite değerlerinde kademeli bir artış gözlenmektedir; 55–60 °C ve 35–40 dk civarında viskozite 13.5–14.0 mPa.s seviyelerine ulaşmıştır. Yine Na₂CO₃ oranı yükseldikçe (%4–%5) ve 50 °C üzerindeki sıcaklıklarda viskozite 15–17.5 mPa.s seviyelerine ulaşmıştır. Bu sonuç, daha yoğun çözeltilerin daha yüksek polimer konsantrasyonu nedeniyle viskoziteyi artırdığını düşündürmektedir.

Zaman ve Na_2CO_3 oran birlikte değerlendirildiğinde, her iki değişkenin artışıyla viskozite değerinin belirgin biçimde yükseldiği görülmektedir. Uzun ekstraksiyon süreleri (35–40 dk) ve yüksek oranlarda (>4) viskozite $16 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 'nin üzerine çıkmıştır. Bu eğilim, ekstraksiyon süresi uzadıkça alginatın çözünürlüğünün artmasına ve çözeltideki polimer ağ yapısının güçlenmesine işaret etmektedir. Sıcaklık ve süre artışıyla birlikte viskozite değerlerinde kademeli bir artış gözlenmiş, 50–55 °C sıcaklık ve 30–35 dakikalık ekstraksiyon koşullarında maksimum değerlere ulaşılmıştır. Oran değişkeni de viskozite üzerinde belirgin bir etki göstermiş; özellikle yüksek oranlarda ($>4,0$) viskozite değerleri artış eğilimi sergilemiştir. Ancak genel olarak sıcak mevsim örneklerinin viskozite değerleri, soğuk mevsim örneklerine kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu durumun, sıcak mevsimde elde edilen alginatların yapısal özelliklerindeki (örneğin M/G oranı veya polimerizasyon derecesi) farklılıklardan kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Genel olarak; soğuk ve sıcak mevsimlerden elde edilen sodyum alginat örneklerinin viskozite değişimleri karşılaştırıldığında, viskozite değerlerinin mevsimsel olarak farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Soğuk mevsim örneklerinde viskozite değerleri genel olarak daha yüksek bulunmuş, bu durum alginatın moleküler yapısındaki daha uzun polimer zincirleri ve daha yüksek G (guluronik asit) blok oranı ile ilişkilendirilmiştir. Buna karşın sıcak mevsim örneklerinde viskozite değerleri daha düşük seyretmiş, bu da yüksek sıcaklıkların alginat yapısında kısmi depolimerizasyona veya M/G oranındaki değişimlere neden olabileceğini düşündürmektedir. Her iki mevsim örneğinde de sıcaklık, süre ve oran parametrelerinin artışı viskoziteyi pozitif yönde etkilemiş, ancak soğuk mevsim örneklerinde bu artış daha belirgin olmuştur.

3.10.5. Jel Gücü Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi

Jel gücü analizi bulgularına ait ANOVA sonuçları Tablo 22’te verilmiştir.

Tablo 22. Jel gücü için ANOVA tablosu

	Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P	Gözlem
Soğuk Mevsim	Model	9	600,273	66,697	4,34	0,016	Önemli
	Lineer	3	502,956	167,652	10,91	0,002	Önemli
	A	1	56,250	56,250	3,66	0,085	Önemsiz
	B	1	437,856	437,856	28,50	0,000	Önemli
	C	1	8,851	8,851	0,58	0,465	Önemsiz
	Kareler	3	70,085	23,362	1,52	0,269	Önemsiz
	A*A	1	35,016	35,016	2,28	0,162	Önemsiz
	B*B	1	2,627	2,627	0,17	0,688	Önemsiz
	C*C	1	3,196	3,196	0,21	0,658	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	27,231	9,077	0,59	0,635	Önemsiz
	A*B	1	16,200	16,200	1,05	0,329	Önemsiz
	A*C	1	5,253	5,253	0,34	0,572	Önemsiz
	B*C	1	5,778	5,778	0,38	0,553	Önemsiz
	Hata	10	153,618	15,362	-	-	-
	Uyum eksikliği	5	90,538	18,108	1,44	0,351	Önemsiz
	Saf hata	5	63,080	12,616	-	-	-
	Toplam	19	753,891	-	-	-	-
	R ² : 79,62						
Sıcak Mevsim	Model	9	573971	63775	1,88	0,170	Önemsiz
	Lineer	3	404874	134958	3,97	0,042	Önemli
	A	1	32206	32206	0,95	0,353	Önemsiz
	B	1	362902	362902	10,69	0,008	Önemli
	C	1	9766	9766	0,29	0,603	Önemsiz
	Kareler	3	104019	34673	1,02	0,424	Önemsiz
	A*A	1	52595	52595	1,55	0,242	Önemsiz
	B*B	1	82262	82262	2,42	0,151	Önemsiz
	C*C	1	233	233	0,01	0,936	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	65078	21693	0,64	0,607	Önemsiz
	A*B	1	1800	1800	0,05	0,823	Önemsiz
	A*C	1	14450	14450	0,43	0,529	Önemsiz
	B*C	1	48828	48828	1,44	0,258	Önemsiz
	Hata	10	339555	33956	-	-	-
	Uyum eksikliği	5	17959	3592	0,06	0,997	Önemsiz
	Saf hata	5	321596	64319	-	-	-
	Toplam	19	913526	-	-	-	-
	R ² : 62,83						

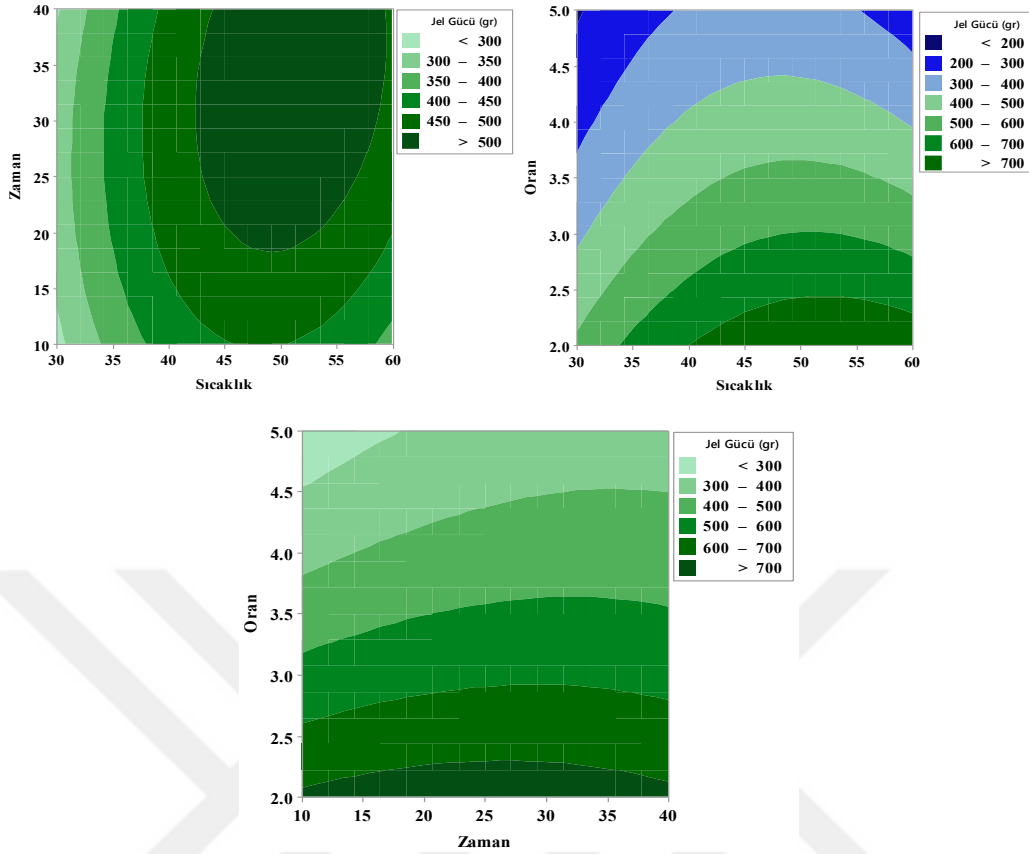
Tablo 22’de çıkış tepkilerine göre soğuk mevsim jel gücü için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlilik seviyesinde, sadece Na₂CO₃ oran (B) değişkeninin P <0,05 kriterine göre jel gücü üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 79,62 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. Jel gücü için elde edilen regresyon modeli eşitlik 14’te verilmiştir.

$$\text{Jel Gücü (gr)} = -299 + 54,3A - 176B + 0,3C - 0,502A^2 + 13,7B^2 - 0,152C^2 - 2,00AB + 0,114AC + 1,19BC \quad (14)$$

Aynı tabloda çıkış tepkilerine göre sıcak mevsim jel gücü için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlilik seviyesinde, sadece Na₂CO₃ oran (B) değişkeninin P <0,05 kriterine göre jel gücü üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayısının R²: 62,83 olarak belirlendiği görülmüştür. Jel gücü için elde edilen regresyon modeli eşitlik 15’te verilmiştir.

$$\text{Jel Gücü (gr)} = 514 - 49,1A + 468B + 24,8C + 0,615A^2 - 76,9B^2 - 0,041C^2 + 0,67AB - 0,189AC - 3,47BC \quad (15)$$

Cystoseira crinita makroalginden ultrasonik destekli ekstraksiyon ile sodyum alginat jel gücü üzerindeki ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve Na₂CO₃ oranının etkisini belirlemek için yüzey yanıt yönteminde 2 boyutlu kontur grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 37’de soğuk mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman- Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin jel gücü üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri, Şekil 38’de ise sıcak mevsime ait 2D kontur grafikleri verilmiştir



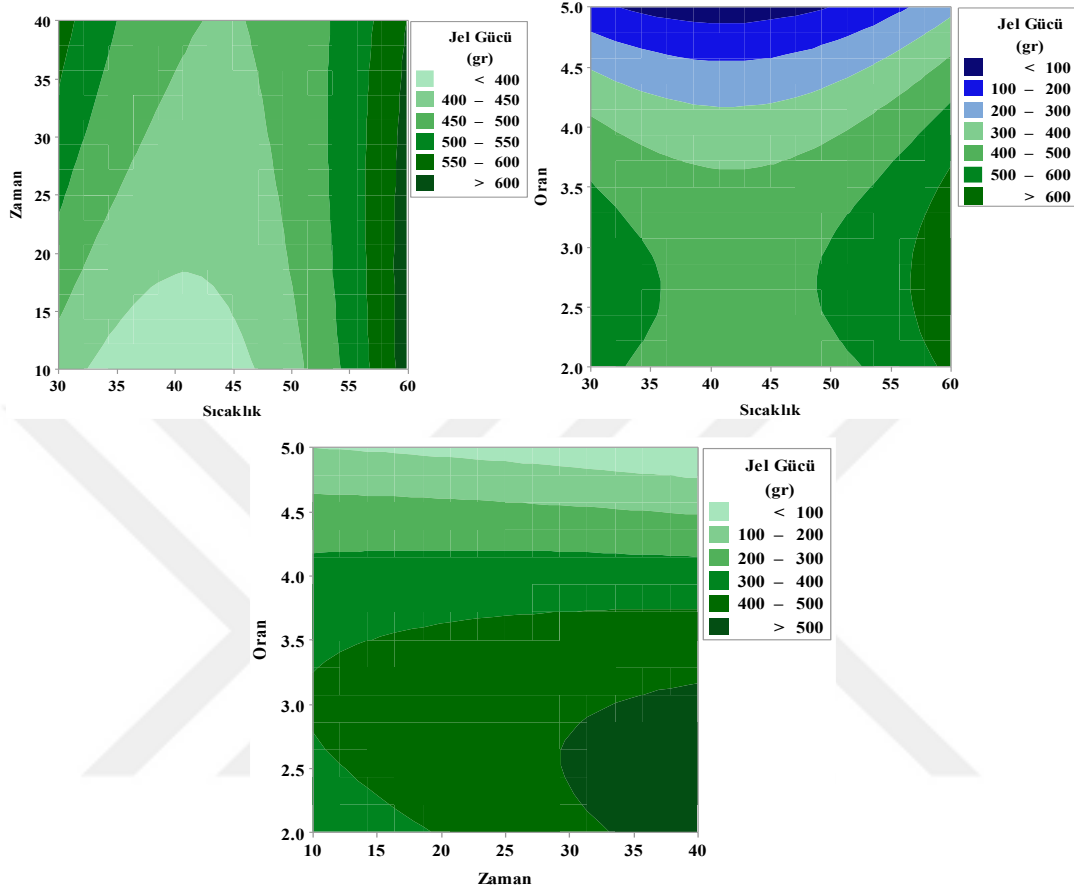
Şekil 37 Soğuk mevsim sodyum alginat jel gücü değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcaklık – Zaman etkileşimi grafiği incelendiğinde 40–45 °C ve 20-25 dk süre 20–25 dk) koşullarında jel gücü maksimum değerlerde olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklık ve kısa sürelerde jel gücü daha düşük bulunmuş; buna karşın (30 dk üzeri) uzun sürelerde ve yüksek sıcaklıklarda jel gücünde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklık ve uzun işlem süresinin jel yapısında parçalanmalara neden olabileceğini göstermektedir.

Sıcaklık – Oran etkileşimi grafiğinde, jel gücü değerlerinin 400–650 g aralığında değiştiği görülmektedir. %2,5–3,5 Na_2CO_3 oran aralığında jel gücü maksimum düzeye ulaşırken, oran arttıkça jel gücünün azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık artışının belirli bir seviyeye kadar jel gücünü artırdığı, ancak 50 °C üzerindeki sıcaklıklarda bu etkinin azaldığı belirlenmiştir. Bu, yüksek sıcaklıklarda polimer zincirlerinin kısmen bozulmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Zaman – Oran etkileşimi grafiği incelendiğinde 20–25 dk ve düşük Na_2CO_3 oranlarda maksimum jel gücü elde edilmiştir. Zamanın uzamasıyla jel gücünün hafif

şekilde azaldığı, oran artışıyla ise jel gücünde belirgin bir düşüş yaşandığı tespit edilmiştir.



Şekil 38. Sıcak mevsim sodyum alginat jel gücü değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcaklık – Zaman etkileşimi grafiği (Şekil 38) incelendiğinde, jel gücü değerlerinin yaklaşık 400–600 g aralığında değiştiği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça jel gücü değerinin belirli bir seviyeye kadar yükseldiği, ancak soğuk mevsim örneklerinde olduğu gibi yüksek sıcaklık ve uzun işlem sürelerinde bu artışın azaldığı hatta sabitlendiği gözlenmiştir. Bu durum, aşırı sıcaklık ve uzun süreli işlemin jel yapısında olası bozulmalara yol açarak jel gücünü sınırlayabileceğini göstermektedir.

Sıcaklık – Oran etkileşimi incelendiğinde, jel gücü değerinin 100–600 g arasında değiştiği ve özellikle düşük oran (%2–3) ile orta sıcaklık koşullarında (yaklaşık 40–45 °C) maksimum değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Buna karşın yüksek oranlarda (%4,5–5) jel gücü değerinin azaldığı görülmektedir. Bu bulgu, sıcaklık ve

oran faktörlerinin ters yönlü bir etkileşim gösterdiğini ve oran artışının jel gücünü sınırlayıcı etki yapabileceğini göstermektedir.

Zaman – Oran etkileşimi grafiğinde ise jel gücü değerlerinin %3– %3,5 oranlarında ve yaklaşık 20–25 dk ekstraksiyon süresinde maksimum düzeyine ulaştığı, ancak yüksek oranlarda jel gücünün belirgin biçimde azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, yüksek oranların sistemin jel yapısını olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. Bu bulgular, sıcak mevsim koşullarında jel yapısının sıcaklık ve oran parametrelerine karşı oldukça duyarlı olduğunu ve bu faktörlerin uygun şekilde optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Sıcak ve soğuk mevsimlerden elde edilen sodyum alginat örneklerinin jel gücü değerleri karşılaştırıldığında, genel olarak soğuk mevsim örneklerinin daha yüksek jel gücü sergilediği görülmektedir.

3.10.6. Renk Analizi Bulgularının Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile Değerlendirilmesi

3.10.6.1. L* değeri

Renk analizi L*, a* ve b* değerleri için ölçülmüş olup soğuk ve sıcak mevsim L analizi için ANOVA sonuçları Tablo 23'te, b değeri için ANOVA sonuçları Tablo 24'te ve a değeri için Tablo 25'te verilmiştir.

Tablo 23. L* için ANOVA tablosu

	Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P	Gözlem
Soğuk Mevsim	Model	9	299,237	33,249	6,13	0,005	Önemli
	Lineer	3	271,763	90,588	16,70	0,000	Önemli
	A	1	18,496	18,496	3,41	0,095	Önemsiz
	B	1	235,710	235,710	43,46	0,000	Önemli
	C	1	17,556	17,556	3,24	0,102	Önemsiz
	Kareler	3	20,614	6,871	1,27	0,338	Önemsiz
	A*A	1	0,056	0,056	0,01	0,921	Önemsiz
	B*B	1	9,228	9,228	1,70	0,221	Önemsiz
	C*C	1	0,513	0,513	0,09	0,765	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	6,861	2,287	0,42	0,742	Önemsiz

Tablo 23 (Devam). L* için ANOVA tablosu

Soğuk Mevsim	A*B	1	5,200	5,200	0,96	0,351	Önemsiz
	A*C	1	0,340	0,340	0,06	0,807	Önemsiz
	B*C	1	1,320	1,320	0,24	0,632	Önemsiz
	Hata	10	54,232	5,423	-	-	-
	Uyum eksikliği	5	32,870	6,574	1,54	0,324	Önemsiz
	Saf hata	5	21,362	4,272	-	-	-
	Toplam	19	353,469	-	-	-	-
	R ² : 84,66						
Sıcak Mevsim	Model	9	410,720	45,636	17,12	0,000	Önemli
	Lineer	3	404,710	134,903	50,60	0,000	Önemli
	A	1	30,625	30,625	11,49	0,007	Önemli
	B	1	343,982	343,982	129,03	0,000	Önemli
	C	1	30,102	30,102	11,29	0,007	Önemli
	Kareler	3	2,993	0,998	0,37	0,774	Önemsiz
	A*A	1	2,353	2,353	0,88	0,370	Önemsiz
	B*B	1	1,547	1,547	0,58	0,464	Önemsiz
	C*C	1	0,007	0,007	0,00	0,960	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	3,017	1,006	0,38	0,771	Önemsiz
	A*B	1	3,001	3,001	1,13	0,314	Önemsiz
	A*C	1	0,005	0,005	0,00	0,966	Önemsiz
	B*C	1	0,011	0,011	0,00	0,949	Önemsiz
	Hata	10	26,659	2,666			-
	Uyum eksikliği	5	19,352	3,870	2,65	0,154	Önemsiz
	Saf hata	5	7,307	1,461			-
	Toplam	19	437,379				-
	R ² : 93,90						

A: Sıcaklık, B: Na₂CO₃ Oranı ve C: Süre

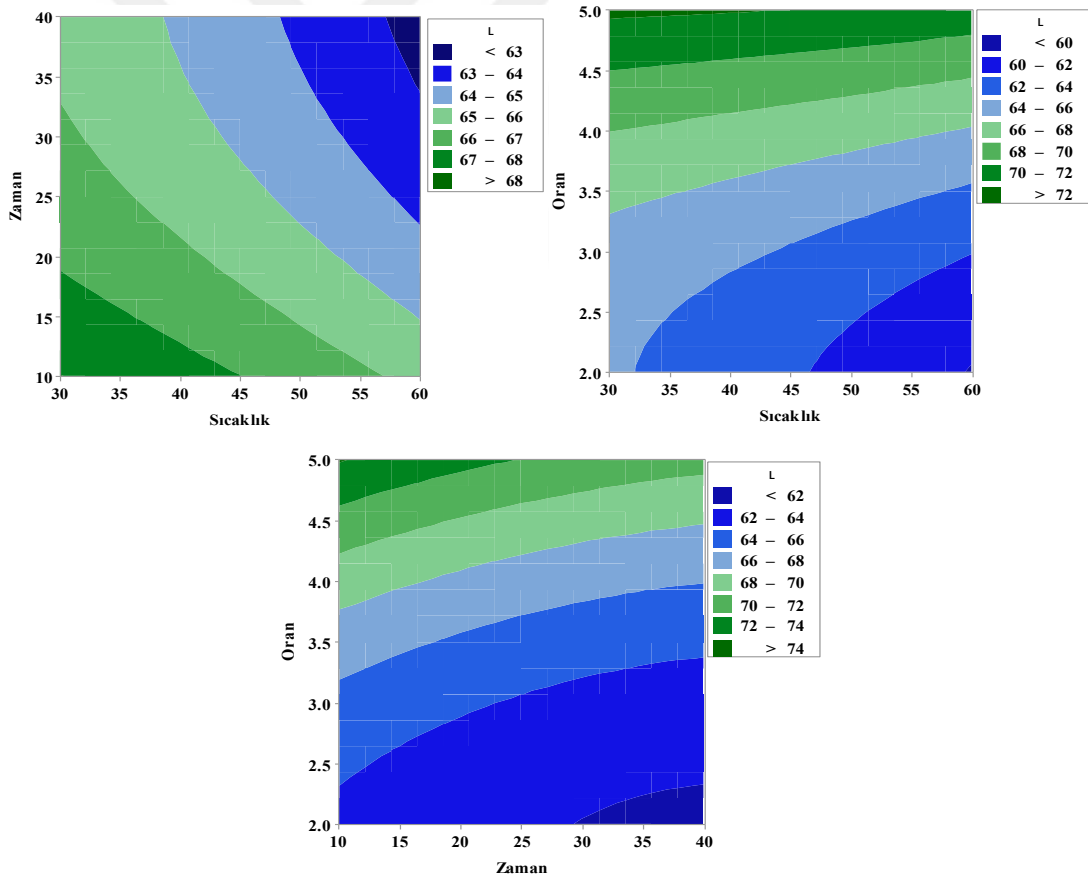
Elde edilen sonuçlar, %95 güvenirlik seviyesinde, soğuk mevsimde sadece oran (B) değişkeninin $P < 0,05$ kriterine göre L* üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğunu göstermektedir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 84,66 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. L* değeri için elde edilen regresyon modeli eşitlik 16'da verilmiştir. Sıcak mevsimde ise %95 güvenirlik seviyesinde, sıcaklık(A), oran(B) ve zaman (C) değişkeninin $P < 0,05$ kriterine göre L* üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayısının R²: 93,90 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayısının deneysel sonuçlar ile model

arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. L değeri için elde edilen regresyon modeli eşitlik 17’de verilmiştir.

$$L^* = 73,1 - 0,136A - 3,62B - 0,080C - 0,00064A^2 + 0,814B^2 + 0,00192C^2 + 0,0358AB - 0,00092AC - 0,0181BC \quad (16)$$

$$L^* = 52.89 + 0.346A + 2.84B - 0.104C - 0.00411A^2 + 0.333B^2 - 0.00022C^2 - 0.0272AB + 0.00011AC - 0.0017BC \quad (17)$$

L* değeri üzerinde ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve Na₂CO₃ oranının etkisini belirlemek için yüzey yanıt yönteminde 2 boyutlu kontur grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 39’de soğuk mevsim örneklerine ait Sıcaklık-Zaman, Zaman-Oran ve Zaman- Sıcaklık bağımsız değişkenlerinin L* değeri üzerine etkisini gösteren 2D kontur grafikleri, Şekil 38’de ise sıcak mevsime ait 2D kontur grafikleri verilmiştir



Şekil 39. Soğuk mevsim sodyum alginat L* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

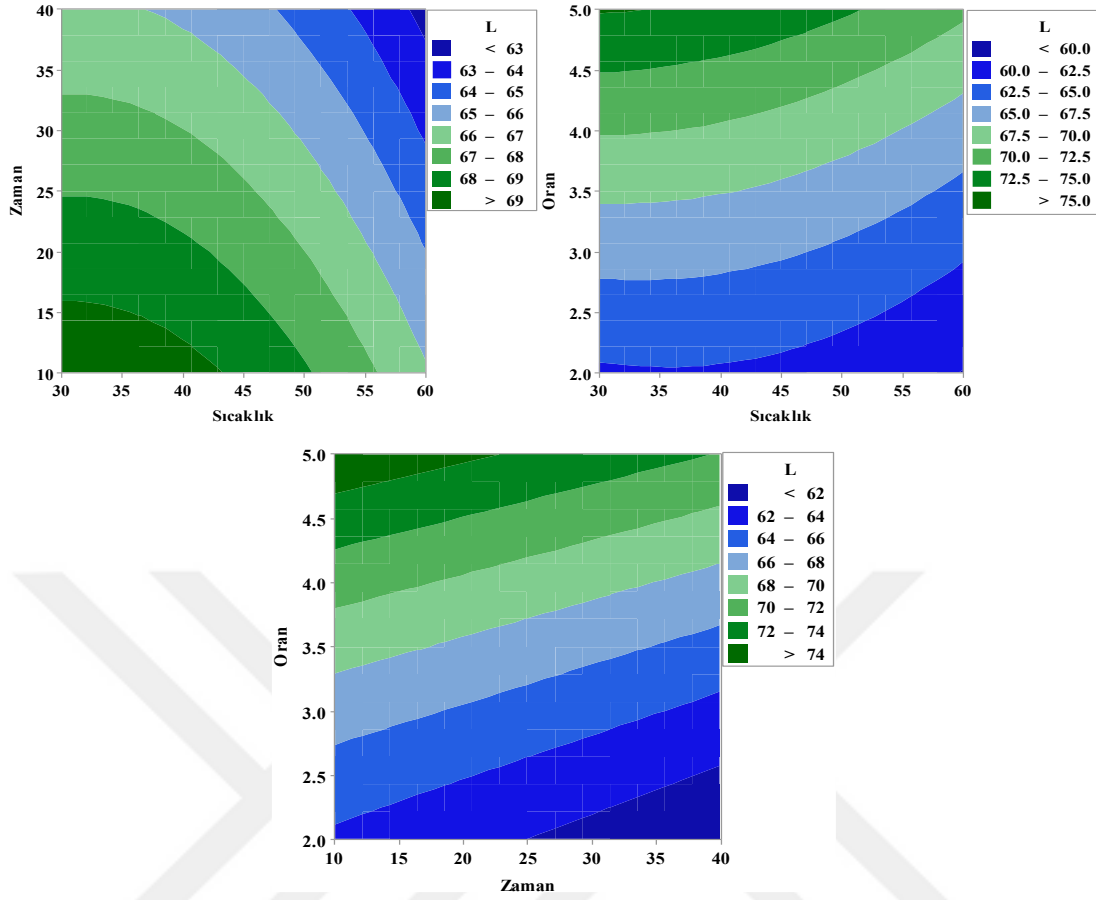
L* değeri, numunelerin renk parlaklığını ifade etmekte olup, yüksek L* değeri daha açık ve parlak bir görünümü göstermektedir. Sıcaklık – Zaman etkileşimi grafiği

incelendiğinde, L* değerinin düşük sıcaklık (30–35 °C) ve kısa süre (10–15 dk) koşullarında daha yüksek olduğu, buna karşın sıcaklık ve sürenin artmasıyla L* değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklık ve uzun işlem süresinin numunede renk koyulaşmasına neden olabileceğini, dolayısıyla ısıtma işleminin renk stabilitesini olumsuz etkilediğini göstermektedir.

Sıcaklık – Oran etkileşimi grafiği incelendiğinde, sıcaklık arttıkça L* değerinin azaldığı; buna karşın oran arttıkça L* değerinin kısmen yükseldiği görülmektedir. Özellikle düşük sıcaklık (30–40 °C) ve yüksek oran (%4,5–5) koşullarında en yüksek L* değerleri (yaklaşık 72–74) elde edilmiştir. Bu sonuç, oran artışının alginat çözeltisinin daha homojen ve yoğun bir yapı kazanmasına, dolayısıyla ışık yansıtma kapasitesinin artmasına bağlı olabilir.

Zaman – Oran etkileşimi grafiği incelendiğinde ise, L* değerinin düşük zaman (10–20 dk) ve yüksek oran (%4–4,5) koşullarında en yüksek seviyede olduğu; zaman uzadıkça L* değerinin azaldığı gözlenmektedir. Bu durum, uzun işlem süresinin oksidatif reaksiyonları artırarak renk koyulaşmasına yol açtığını düşündürmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, soğuk mevsimden elde edilen sodyum alginat örneklerinde yüksek L* değeri (daha açık renk), düşük sıcaklık (30–35 °C), kısa işlem süresi (10–15 dk) ve yüksek oran (%4–5) koşullarında elde edilmiştir.



Şekil 40. Sıcak mevsim sodyum alginat L* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Şekil 40'ta, sıcak mevsimde elde edilen sodyum aljinatın L* değerine ilişkin sıcaklık, zaman ve oran değişkenlerinin etkilerini gösteren kontur grafikleri incelendiğinde; L* değerinin düşük sıcaklık (30–35 °C) ve kısa sürelerde (10–15 dk) yüksek olduğu, sıcaklık ve sürenin artışıyla birlikte L* değerinde azalma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir.

Sıcaklık–oran grafiğinde, oran arttıkça (%2,0 → %5) L* değerinin genellikle yükseldiği; ancak yüksek sıcaklık (>55 °C) koşullarında bu etkinin azaldığı görülmektedir.

Zaman–oran grafiği, oran artışının L* değerini olumlu etkilediği, ancak işlem süresi uzadıkça bu etkinin azaldığını göstermektedir. Kısa sürede gerçekleştirilen işlemlerde daha yüksek L* değerleri elde edilmiş, bu da renk stabilitesinin süreyle ters orantılı olduğunu göstermektedir.

Her iki mevsimde de sıcaklık ve işlem süresi arttıkça L* değerinin azaldığı, yani renk koyulaşmasının meydana geldiği belirlenmiştir. Ancak sıcak mevsimde elde edilen sodyum alginatlar, soğuk mevsime göre daha koyu renkli olup, bu farkın algilerin biyokimyasal bileşimindeki mevsimsel değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.10.6.2. a* Değeri

Tablo 24'te çıkış tepkilerine göre soğuk mevsim de elde edilen a* değerlerinin ANOVA sonuçları verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, %95 güvenirlilik seviyesinde, sadece Na₂CO₃ oranı (B) değişkeninin P<0,05 kriterine göre a* üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu tespit edilmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 66,83 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. a* değeri için elde edilen regresyon modeli eşitlik 18'te verilmiştir.

$$a^*=11,22-0,117A+1,43B+0,150C+0,00220A^2-0,346B^2-0,00324C^2-0,0136AB+0,00008AC+0,0092BC \quad (18)$$

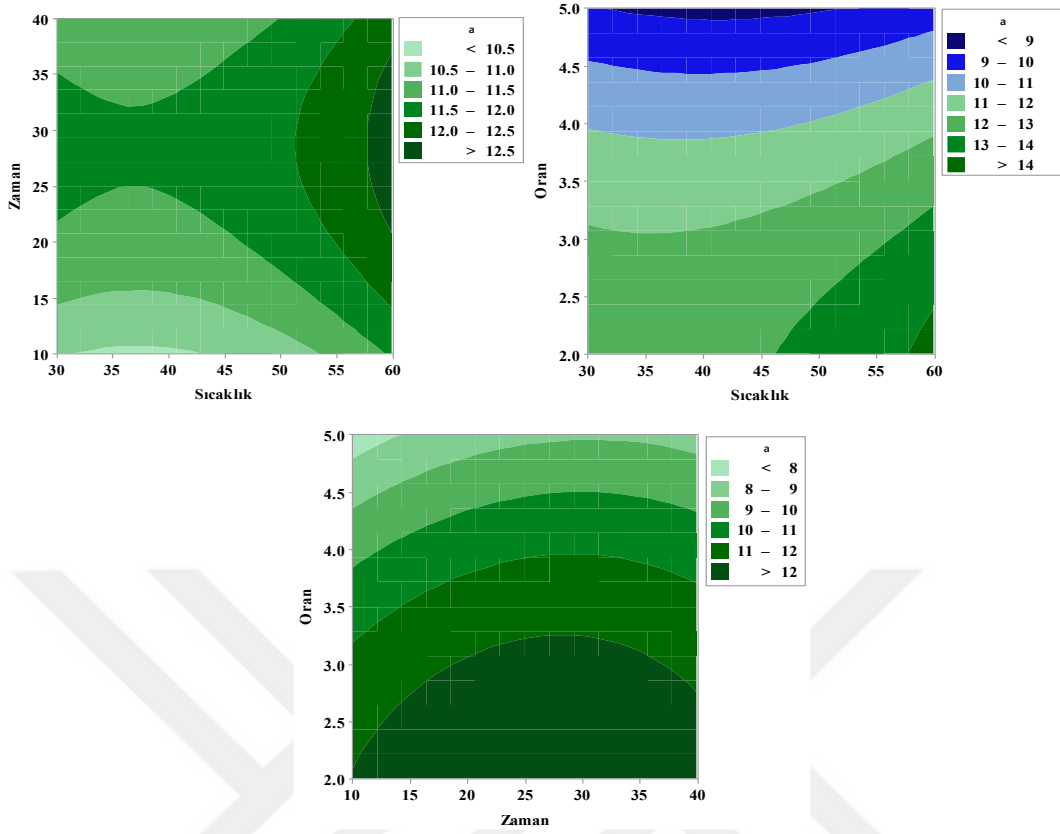
Çıkış tepkilerine göre a* değeri için elde edilen sıcak mevsim ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlilik seviyesinde, sıcaklık (A), Na₂CO₃ oranı (B), zaman (C), oran*oran (B²) ve zaman*zaman (C²) değişkenlerinin P<0,05 kriterine göre a* üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayısının R²: 94,56 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayısının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. a* değeri için elde edilen regresyon modeli eşitlik 19'da verilmiştir.

$$a^* = 10.75-0.022A +2.23B-0.1875C +0.00019A^2-0.614B^2 +0.00430C^2+0.01417AB -0.000194AC+0.00250B \quad (19)$$

Tablo 24. a* değeri için ANOVA tablosu

	Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P	Gözlem
Soğuk Mevsim	Model	9	53,6581	5,9620	2,24	0,113	Önemsiz
	Lineer	3	46,7115	15,5705	5,85	0,014	Önemli
	A	1	2,8090	2,8090	1,05	0,329	Önemsiz
	B	1	42,6422	42,6422	16,01	0,003	Önemli
	C	1	1,2603	1,2603	0,47	0,507	Önemsiz
	Kareler	3	5,8532	1,9511	0,73	0,556	Önemsiz
	A*A	1	0,6751	0,6751	0,25	0,626	Önemsiz
	B*B	1	1,6712	1,6712	0,63	0,447	Önemsiz
	C*C	1	1,4637	1,4637	0,55	0,475	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	1,0934	0,3645	0,14	0,936	Önemsiz
	A*B	1	0,7503	0,7503	0,28	0,607	Önemsiz
	A*C	1	0,0028	0,0028	0,00	0,975	Önemsiz
	B*C	1	0,3403	0,3403	0,13	0,728	Önemsiz
	Hata	10	26,6274	2,6627	-	-	-
	Uyum eksikliği	5	7,8524	1,5705	0,42	0,820	Önemsiz
	Saf hata	5	18,7750	3,7550	-	-	-
	Toplam	19	80,2855	-	-	-	-
	R ² : 66,83						
Sıcak Mevsim	Model	9	54,5150	6,0572	19,31	0,000	Önemli
	Lineer	3	47,5525	15,8508	50,52	0,000	Önemli
	A	1	3,6000	3,6000	11,47	0,007	Önemli
	B	1	42,2302	42,2302	134,60	0,000	Önemli
	C	1	1,7223	1,7223	5,49	0,041	Önemli
	Kareler	3	6,1090	2,0363	6,49	0,010	Önemli
	A*A	1	0,0051	0,0051	0,02	0,901	Önemsiz
	B*B	1	5,2509	5,2509	16,74	0,002	Önemli
	C*C	1	2,5778	2,5778	8,22	0,017	Önemli
	2-Etkileşim	3	0,8534	0,2845	0,91	0,472	Önemsiz
	A*B	1	0,8128	0,8128	2,59	0,139	Önemsiz
	A*C	1	0,0153	0,0153	0,05	0,830	Önemsiz
	B*C	1	0,0253	0,0253	0,08	0,782	Önemsiz
	Hata	10	3,1374	0,3137			-
	Uyum eksikliği	5	1,8037	0,3607	1,35	0,374	Önemsiz
	Saf hata	5	1,3337	0,2667			-
	Toplam	19	57,6524				-
	R ² : 94,56						

A: Sıcaklık, B: Na₂CO₃ Oranı ve C: Süre



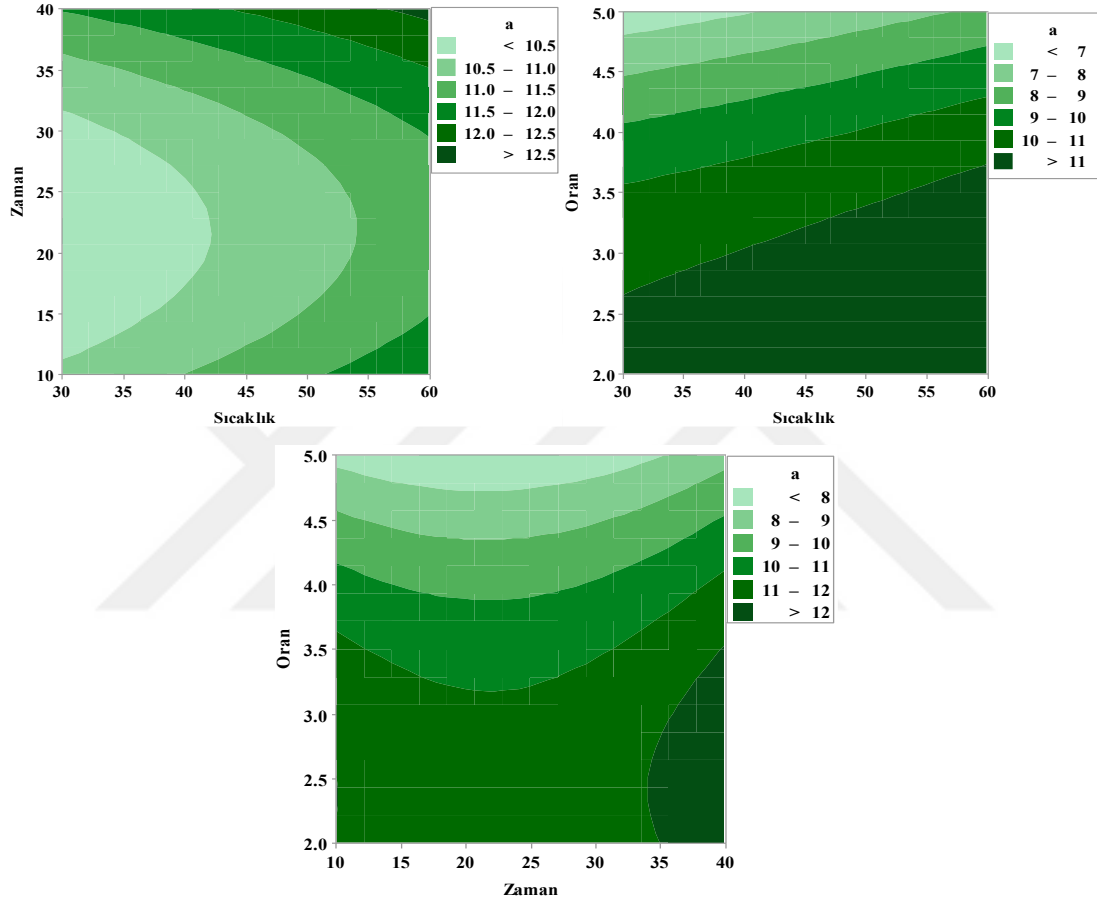
Şekil 41. Soğuk mevsim sodyum alginat a^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcaklık – Zaman grafiği incelendiğinde, düşük ekstraksiyon sıcaklığı (30–35 °C) ve kısa işlem sürelerinde a^* değerinin nispeten düşük olduğu, buna karşılık sıcaklık ve zamanın artışıyla birlikte a^* değerinde artış eğilimi gözlemlendiği tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklık ve uzun işlem süresinin renk tonunu hafifçe kırmızıya kaydırabileceğini göstermektedir.

Sıcaklık – Oran etkileşimi incelendiğinde, özellikle düşük oranlarda (%2–3) ve yüksek sıcaklıklarda (55–60 °C) a^* değerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu sonuç, sıcaklık ve oran parametreleri arasında anlamlı bir etkileşim bulunduğunu ve sıcaklık arttıkça, oran düşük olduğunda a^* değerinin yükseldiğini göstermektedir. Dolayısıyla, bu koşulların ürün renginde kırmızı tonun artmasına neden olduğu söylenebilir.

Zaman – Oran etkileşimi incelendiğinde, a^* değerinin zamanın artışıyla birlikte hafif bir artış eğiliminde bulunduğu gözlenmiştir. Oran değişkeninin bu durumda a^* değeri üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu, ancak orta düzey oranlarda (%3–4) ve uzun işlem sürelerinde a^* değerinin maksimuma ulaştığı belirlenmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, soğuk mevsim sodyum alginat örneklerinde a^* değeri düşük sıcaklık ve kısa sürelerde minimum seviyede kalmakta, sıcaklık ve zamanın artışıyla birlikte kısmen artış göstermektedir. Elde edilen bulgular, renk parametresi a^* değerinin (kırmızı-yeşil eksen) özellikle sıcaklık faktörüne duyarlı olduğunu, oran ve zamanın ise ikinci derecede etkili olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 42. Sıcak mevsim sodyum alginat a^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcaklık – Zaman grafikleri incelendiğinde sıcaklık arttıkça a^* değerinde hafif bir artış eğilimi gösterdiği, bu durum yüksek sıcaklık koşullarında renk tonunun daha kırmızıya kayabileceğini göstermektedir. Ancak genel olarak a^* değerindeki değişim sınırlı olup, sistemin sıcaklık ve zaman değişimlerine karşı renk açısından kararlı bir yapı sergilediği söylenebilir.

Sıcaklık – Oran etkileşimi incelendiğinde; özellikle düşük sıcaklık (30–35 °C) ile yüksek oran (%4,5–5) koşullarında minimum seviyelere indiği belirlenmiştir. Buna

karşın yüksek sıcaklık (55–60 °C) ve düşük oran değerlerinde a* değerinde artış gözlenmiştir. Bu durum, sıcaklık ve oran değişkenlerinin renk parametresi üzerinde ters yönlü bir etkileşim oluşturduğunu göstermektedir.

Yaklaşık 25–30 dk ile yaklaşık %3–3,5 oran koşullarında a* değerinin maksimum değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu bulgu, oran ve zaman faktörlerinin birlikte a değeri üzerinde belirli bir etkileşim yarattığını, ancak bu etkinin genel eğilimi değiştirecek kadar güçlü olmadığını göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, sıcak mevsim koşullarında sodyum alginat örneklerinin a değeri 7–12,5 aralığında değişmekte olup, bu değerler soğuk mevsim sonuçlarına göre daha geniş bir varyasyon göstermektedir. Bu durum, sıcak mevsim koşullarında renk parametresi a* değerinin çevresel faktörlere karşı daha duyarlı olduğunu ortaya koymaktadır. Sıcaklık artışı, renk tonunu kısmen kırmızıya kaydırırken; oran artışı bu etkinin tersine bir eğilim göstermektedir.

Sonuç olarak, sıcak mevsimde sıcaklık ve oran değişkenleri a değeri üzerinde en belirgin etkiye sahip faktörler olarak öne çıkmakta; zaman faktörünün etkisi ise sınırlı kalmaktadır.

3.10.6.3. b* Değeri

Tablo 25’te çıkış tepkilerine göre b* değeri için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlilik seviyesinde, oran ve oran*oran değişkenlerinin P<0,05 kriterine göre b* değeri üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayılarının R²: 76,15 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayılarının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. b* değeri için elde edilen regresyon modeli eşitlik 20’de verilmiştir.

$$b^* = 5,2 + 0,661A + 11,15B - 0,183C - 0,00671A^2 - 1,915B^2 + 0,00118C^2 - 0,0075AB + 0,00003AC + 0,0325BC \quad (20)$$

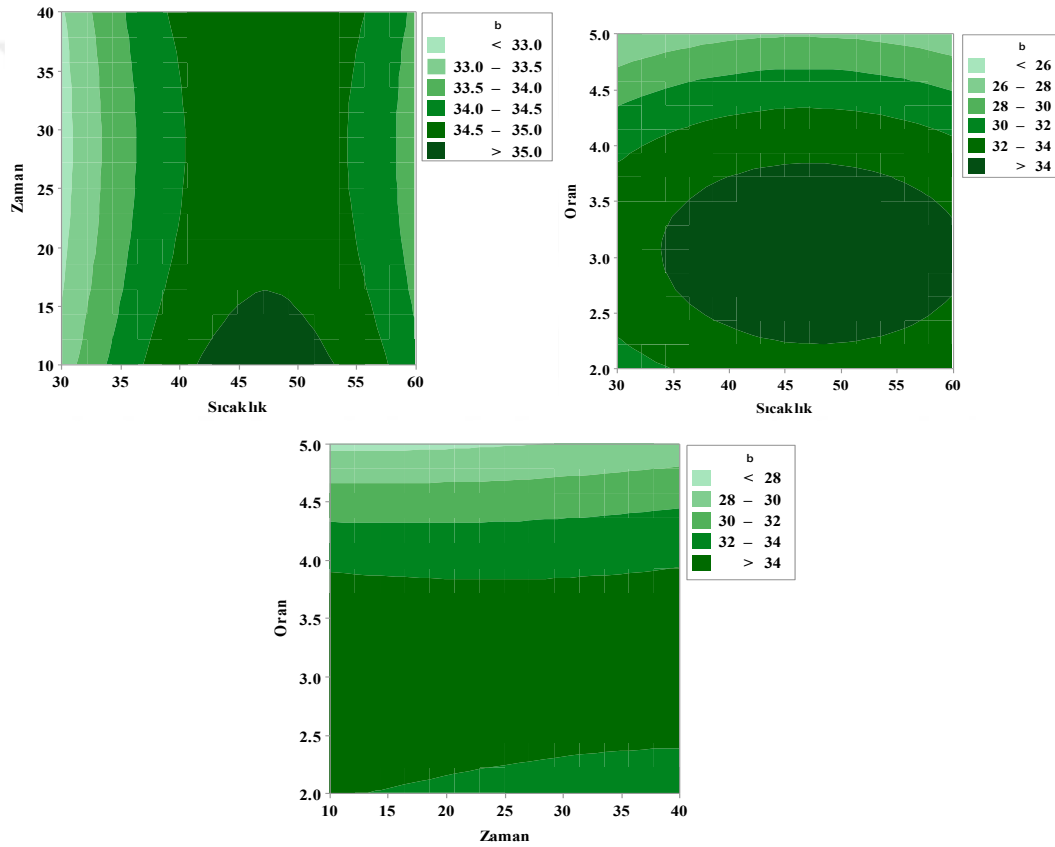
Tablo 25. b* değeri için ANOVA tablosu

	Kaynak	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	P	Gözlem
Soğuk Mevsim	Model	9	212,803	23,6448	3,55	0,031	Önemli
	Lineer	3	73,981	24,6605	3,70	0,050	Önemli
	A	1	2,256	2,2563	0,34	0,574	Önemsiz
	B	1	71,556	71,5562	10,74	0,008	Önemli
	C	1	0,169	0,1690	0,03	0,877	Önemsiz
	Kareler	3	134,316	44,7720	6,72	0,009	Önemli
	A*A	1	6,263	6,2627	0,94	0,355	Önemsiz
	B*B	1	51,063	51,0627	7,66	0,020	Önemli
	C*C	1	0,194	0,1944	0,03	0,868	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	4,506	1,5020	0,23	0,877	Önemsiz
	A*B	1	0,228	0,2278	0,03	0,857	Önemsiz
	A*C	1	0,000	0,0003	0,00	0,995	Önemsiz
	B*C	1	4,278	4,2778	0,64	0,442	Önemsiz
	Hata	10	66,639	6,6639	-	-	-
	Uyum eksikliği	5	34,742	6,9484	1,09	0,464	Önemsiz
	Saf hata	5	31,897	6,3794	-	-	-
	Toplam	19	279,442	-	-	-	-
	R ² : 76,15						
Sıcak Mevsim	Model	9	192,819	21,424	12,14	0,000	Önemli
	Lineer	3	126,134	42,045	23,82	0,000	Önemli
	A	1	0,081	0,081	0,05	0,835	Önemsiz
	B	1	124,609	124,609	70,58	0,000	Önemli
	C	1	1,444	1,444	0,82	0,387	Önemsiz
	Kareler	3	43,523	14,508	8,22	0,005	Önemli
	A*A	1	14,119	14,119	8,00	0,018	Önemli
	B*B	1	29,659	29,659	16,80	0,002	Önemli
	C*C	1	1,913	1,913	1,08	0,322	Önemsiz
	2-Etkileşim	3	23,161	7,720	4,37	0,033	Önemli
	A*B	1	21,125	21,125	11,97	0,006	Önemli
	A*C	1	1,125	1,125	0,64	0,443	Önemsiz
	B*C	1	0,911	0,911	0,52	0,489	Önemsiz
	Hata	10	17,654	1,765			-
	Uyum eksikliği	5	15,470	3,094	7,08	0,055	Önemsiz
	Saf hata	5	2,184	0,437			-
	Toplam	19	210,472				-
	R ² : 91,61						

A: Sıcaklık, B: Na₂CO₃ Oranı ve C: Süre

Tablo 25’te çıkış tepkilerine göre b* değeri için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, %95 güvenirlik seviyesinde, oran, sıcaklık*sıcaklık, oran*oran ve sıcaklık*oran değişkenlerinin $P<0,05$ kriterine göre b* üzerinde istatistiksel olarak öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Analizlerde korelasyon katsayısının R^2 : 91,61 olarak belirlendiği ve bu korelasyon katsayısının deneysel sonuçlar ile model arasındaki uyumun başarılı olduğunu göstermektedir. b* değeri için elde edilen regresyon modeli eşitlik 21’de verilmiştir.

$$b^* = 51.59 - 1.111A + 4.24B + 0.233C + 0.01007A^2 - 1.460B^2 - 0.00371C^2 + 0.0722AB - 0.00167AC + 0.0150BC \quad (21)$$



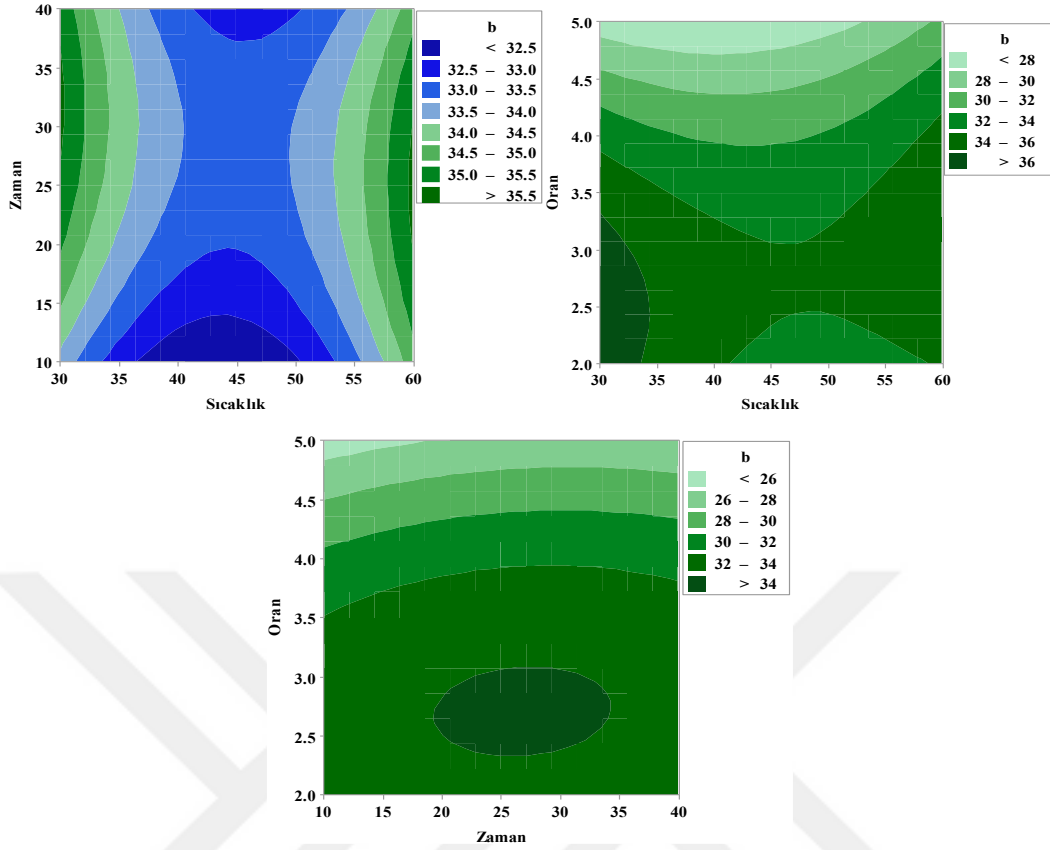
Şekil 43. Soğuk mevsim sodyum alginat b* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri.

Sıcaklık – Zaman etkileşimi incelendiğinde, b* değerinin 33–35 aralığında değiştiği ve kontur çizgilerinin birbirine paralel seyrettiği görülmektedir. Bu durum, sıcaklık ve işlem süresinin b* değeri üzerinde anlamlı bir etkileşim göstermediğini, yani renk parametresinin bu koşullar altında oldukça stabil kaldığını göstermektedir.

Sıcaklık – Oran etkileşimi incelendiğinde ise b^* değerinde daha belirgin bir değişim gözlenmektedir. Özellikle orta düzey sıcaklık (yaklaşık 40–45 °C) ve orta düzey oran (yaklaşık %3) aralığında b^* değerinin minimum seviyeye indiği belirlenmiştir. Bu durum, sıcaklık ve oran parametrelerinin birlikte renk oluşumu üzerinde etkili olabileceğini ve optimum bir etkileşim bölgesinin varlığını düşündürmektedir.

Zaman – Oran etkileşimi grafiğinde ise b^* değeri büyük ölçüde sabit kalmakta, kontur çizgileri yatay bir dağılım göstermektedir. Bu bulgu, zaman ve oran değişkenlerinin b^* değeri üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğunu ve sistemin bu parametrelere karşı kararlı bir davranış sergilediğini ortaya koymaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, b^* değerinin tüm koşullarda 33–35 aralığında değişmesi, sodyum alginatın renk stabilitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, b^* değeri üzerine en belirgin etkiyi sıcaklık ve oran etkileşimi yaparken, zaman faktörünün tek başına veya diğer değişkenlerle birlikte anlamlı bir etkisi bulunmamaktadır.



Şekil 44. Sıcak mevsim sodyum alginat b^* değeri üzerine bağımsız değişkenlerin etkisini gösteren 2D kontur grafikleri

Sıcak mevsim kontur grafikleri incelendiğinde, 40–45 °C ve kısa işlem sürelerinde b^* değerinin minimum seviyeye indiği belirlenmiştir. Bu durum, sıcaklığın artmasıyla birlikte b^* değerinde belirli bir azalma eğilimi olduğunu göstermektedir.

Sıcaklık – Oran etkileşimi incelendiğinde, b^* değerinin yaklaşık 40–45 °C sıcaklıklarda ve %2,5–3 Na_2CO_3 oranında minimum seviyede olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, sıcaklık ve oran faktörlerinin renk oluşumu üzerinde belirgin bir etki yarattığını göstermektedir. Özellikle düşük oranlarda sıcaklığın artışı, b^* değerinde düşüşe neden olmaktadır.

Zaman – Oran etkileşimi grafiğinde ise b^* değerinin genellikle 32–34 aralığında değiştiği ve 25–30 dk ekstraksiyon süresi ile düşük oran (%2,5–3) seviyelerinde minimum değerlere ulaştığı görülmektedir. Bu bulgu, oran parametresinin zamanla birlikte b^* değeri üzerinde sınırlı fakat yönlü bir etkisi bulunduğunu göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, sıcak mevsim sodyum alginat örneklerinde b^* değeri soğuk mevsime kıyasla daha geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu durum, sıcak mevsim koşullarında renk parametresinin çevresel faktörlere karşı daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Elde edilen kontur grafikleri, sıcaklık ve oran etkileşiminin b^* değeri üzerinde en belirgin etkiye sahip olduğunu; buna karşın zaman parametresinin etkisinin görece sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, mevsimsel farklılıklar sodyum alginatın b^* değeri üzerinde anlamlı bir etki oluşturmuştur. Soğuk mevsimde sistem daha kararlı bir renk dağılımı sergilerken, sıcak mevsimde sıcaklık ve oran değişimlerine bağlı olarak b değerinde daha geniş bir varyasyon gözlenmiştir. Bu bulgu, üretim sürecinde mevsimsel faktörlerin dikkate alınmasının önemli olduğunu göstermektedir.

Mevsimsel olarak L^* , a^* ve b^* değerlerini karşılaştıracak olursak;

Genel olarak, soğuk mevsimde elde edilen sodyum alginatlar daha açık ve parlak renklidir; sıcak mevsim örnekleri ise daha koyu tonlara sahiptir. Karşılaştırma sonucunda, sıcak mevsimde elde edilen alginatların daha yüksek a değerine sahip olduğu, yani renklerinin daha kırmızımsı ve doygun olduğu belirlenmiştir. Yine sıcak mevsimde üretilen alginatlar daha sarı tonlu, soğuk mevsimdekiler ise daha soluk veya nötr renkli görünmektedir.

3.11. Optimizasyon

3.11.1. Soğuk Mevsim Örneklerinin Optimizasyon Verileri

Bağımsız değişkenleri her biri ve arzu edilen deneysel çıktılar için istenen hedef seçimi, verim, nem, kül, pH, viskozite, jel gücü, L , a ve b değerlerinin minimize/maksimize edilebilmesine göre yapılmıştır. Bu amaçla arzu edilebilirlik fonksiyonu (Desirability function) yaklaşımı tercih edilmiştir. Optimizasyon işlemlerinde Tablo 26’da verilen amaç ve sınırlamalar kullanılmıştır.

Sodyum alginatlar jel oluşturma ve viskozite özelliklerine göre farklı alanlarda kullanıma sahiptirler. Bu nedenle elde edilen sodyum alginat örneklerinin jel gücü ve viskozite değerleri hem maksimum hem de minimum sonuçlara göre optimize edilmiştir.

Tablo 26. Bağımlı ve bağımsız değişkenler için amaç ve sınırlamalar

Bağımsız değişkenle	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Ağırlık	Önem
Sıcaklık		30	60		
Oran	Limit aralığı	2	5	1	1
Zaman		10	40		
Verim	Maksimum	7,619	37,54		
Kül	Minimum	28,074	66,016		
pH	Minimum	8,955	10,160		
Viskozite	Minimum/Maksimum	5,250	29,500		
Jel gücü	Minimum/Maksimum	87,500	790,000	1	1
L*	Maksimum	57,800	75,950		
a*	Minimum	7,050	14,750		
b*	Minimum	23,700	39,350		

Optimizasyon sonuçlarına göre verim, ham kül, pH, viskozite, jel gücü, L*, a* ve b* için optimum bağımsız değişken parametreleri, optimum yanıt ve arzu edilebilirlik değerleri Tablo 27’de verilmiştir.

Tablo 27. Amaç fonksiyonlarına göre optimum bağımsız değişken seviyeleri

Yanıt	Sıcaklık	Zaman	Oran	Optimum Yanıt	Arzu Edilebilirlik
Verim (%)	60	40	5	36,47	0,96
Kül (%)	48,78	22,42	5	26,97	1
pH	30	30	2	8,86	1
Viskozite (min)	30	17,87	5	5,07	1
Viskozite (maksimum)	56,06	40	2	29,16	0,98
Jel gücü (minimum)	30	10	5	125,11	0,94
Jel gücü (maksimum)	53,33	28,78	2	785,53	0,99
L*	30	10	5	74,30	0,91
a*	41,81	10	5	7,48	0,94
b*	30	10	5	25,67	0,87

Arzu edilebilir değerlerinin 0,874–1,000 aralığında değişmesi, tüm yanıtların arzu edilen bölgede optimize edildiğini ve modelin istatistiksel açıdan güvenilir olduğunu kanıtlamaktadır.

Deneysel sonuçlar ile optimum sonuçlar karşılaştırıldığında yüzdelik hata oranlarının -2,85-53,32 arasında değiştiği ve bu sonuçları oldukça uyumlu olduğu değerlendirilmiştir (Tablo 28).

Tablo 28. Deneysel ve optimum sonuçların karşılaştırılması

Sıcaklık	Zaman	Oran	Tepki sembolü	Deneysel sonuç	Optimum Yanıt	Hata (%)
60	40	5	Verim	37,54	36,47	-2,85
48,787	22,424	5	Kül	26,45	26,97	1,95
30	30	2	Ph	7,26	8,86	12,90
30/56,06	17,878	5	Viskozite (min)	4,65	5,07	9,03
56,06	40	2	Viskozite (maks)	26,75	29,16	9,02
30	10	5	Jel gücü (min)	87,5	125,11	42,50
53,333	28,787	2	Jel gücü (maks)	624,73	785,53	25,73
30	10	5	L*	75,95	74,30	-2,16
41,818	10	5	a*	4,88	7,48	53,32
30	10	5	b*	23,70	25,67	8,31

Optimum ve deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında tahmini (optimum) değerler ile deneysel olarak elde edilen sonuçlar arasındaki farkların çoğunlukla %10'un altında seyrettiği görülmektedir. Bu durum, modelin genel olarak yüksek doğrulukta çalıştığını göstermektedir. Özellikle kül (%1,95), viskozite (maksimum, %9,02) ve L* değeri (%2,16) parametrelerinde gözlenen düşük hata oranları, modelin yüksek öngörü gücünü desteklemektedir. Bu bulgular, modelin hem fizikokimyasal hem de reolojik yanıtları başarıyla yakalayabildiğini ortaya koymaktadır. Buna karşın, jel gücü (min) ve a* değeri için hesaplanan yüksek hata oranlarının (sırasıyla %42,50 ve %53,32) R² değerine bağlı olduğu düşünülmektedir.

3.11.2 Sıcak Mevsim Örneklerinin Optimizasyon Verileri

Bağımsız değişkenleri her biri ve arzu edilen deneysel çıktılar için istenen hedef seçimi, verim, nem, kül, pH, viskozite, jel gücü, L*, a* ve b* değerlerinin minimize/maksimize edilebilmesine göre yapılmıştır. Bu amaçla arzu edilebilirlik

fonksiyonu (Desirability function) yaklaşımı tercih edilmiştir. Optimizasyon işlemlerinde Tablo 29’da verilen amaç ve sınırlamalar kullanılmıştır.

Tablo 29. Bağımlı ve bağımsız değişkenler için amaç ve sınırlamalar

		Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Ağırlık	Önem
Bağımsız değişkenler	Sıcaklık		30	60	1	1
	Oran	Limit aralığı	2	5		
	Zaman		10	40		
Bağımlı değişkenler	Verim	Maksimum	6,72	32,42	1	1
	Kül	Minimum	29,59	64,49		
	pH	Minimum	8,86	10,20		
	Viskozite	Minimum/Maksimum	3	20,50		
	Jel gücü	Minimum/Maksimum	77,50	915,00		
	L*	Maksimum	59,85	75,550		
	a*	Minimum	7,250	12,750		
	b*	Minimum	25,45	37,45		

Optimizasyon sonuçlarına göre verim, ham kül, pH viskozite, jel gücü, L*, a* ve b* değerleri için optimum bağımsız değişken parametreleri, optimum yanıt ve arzu edilebilirlik değerleri Tablo 30’da verilmiştir.

Tablo 30. Amaç fonksiyonlarına göre optimum bağımsız değişken seviyeleri

Yanıt	Sıcaklık	Zaman	Oran	Optimum Yanıt	Arzu Edilebilirlik
Verim	60	10	5	30,38	0,92
Kül	43,03	10	2	28,27	1
Ph	60	35,75	2	9,04	0,86
Viskozite (min)	31,21	40	5	4,41	0,92
Viskozite (maks)	60	40	2	19,17	0,92
Jel gücü (min)	43,33	40	5	5,15	1
Jel gücü (maks)	60	40	2,39	693,75	0,73
L*	30	10	5	76,92	1
a*	30	20,90	5	6,27	1
b*	38,18	10	5	24,40	1

Arzu edilebilir değerlerin 0,735–1,000 arasında değişmesi, modelin yanıt optimizasyonu açısından yüksek uygunluk göstermiştir.

Deneysel sonuçlar ile optimum sonuçlar karşılaştırıldığında yüzdelik hata oranlarının -6,28.-59,17. arasında değiştiği ve bu sonuçları oldukça uyumlu olduğu değerlendirilmiştir (Tablo 31).

Tablo 31. Deneysel ve optimum sonuçların karşılaştırılması

Sıcaklık	Zaman	Oran	Tepki sembolü	Deneysel sonuç	Optimum Yanıt	Hata (%)
60	10	5	Verim	32,42	30,38	-6,28
43,030	10	2	Kül	28,18	28,27	0,31
60	35,75	2	pH	8,60	9,04	5,07
31,212	40	5	Viskozite (min)	4,10	4,41	7,68
60	40	2	Viskozite (maks)	18,75	19,17	2,23
43,333	40	5	Jel gücü (min)	3,24	5,15	58,75
60	40	2,39	Jel gücü (maks)	435,88	693,75	59,17
30	10	5	L*	75,55	76,92	7,81
30	20,90	5	a*	5,93	6,27	5,76
38,181	10	5	b*	22,35	24,40	9,16

Sıcak mevsim koşullarına ait deneysel veriler incelendiğinde ise, tahmini (optimum) ve deneysel değerler arasındaki farkların soğuk mevsimde olduğu gibi büyük çoğunluğunun %10'un altında kaldığı görülmektedir. Bu sonuç, Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) ile geliştirilen modelin yüksek tahmin gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle kül (%0,31), viskozite (maksimum, %2,23), pH (%5,07) ve a* değeri (%5,76) parametrelerinde gözlenen düşük hata oranları, modelin hem kimyasal hem de fiziksel yanıtları yüksek doğrulukla öngörebildiğini ortaya koymaktadır. Bu düzeydeki uyum, modelin sıcaklık, zaman ve Na₂CO₃ oran değişkenleri arasındaki etkileşimleri etkin biçimde yansıttığını göstermektedir.

Buna karşılık, jel gücü (min) ve jel gücü (maks) parametrelerinde sırasıyla %58,75 ve %59,17 oranlarında belirlenen hata değerleri, modelin bu tepkilerdeki varyasyonları sınırlı biçimde açıklayabildiğini göstermektedir. Bu yüksek sapmalar, sıcak koşullarda meydana gelen jel ağ yapısının sıcaklık kaynaklı bozulmalarına, polimer zincirlerinin denatürasyonuna veya ölçümdeki tekrarlanabilirlik hatalarına bağlanabilir. Jel gücü parametrelerinin sıcaklığa karşı oldukça duyarlı olduğu

literatürde de vurgulanmış olup, bu durumun benzer şekilde *Sargassum muticum* (Feng et al., 2017) ve *Ascophyllum nodosum* (Kadam et al., 2015) türleri üzerine yapılan RSM tabanlı optimizasyon çalışmalarında da raporlandığı bilinmektedir.

Diğer taraftan, verim (%-6,28), viskozite (min, %7,68), L* (%7,81) ve renk b* (%9,16) değerlerinde gözlenen düşük hata oranları, modelin reolojik ve renk parametrelerini büyük ölçüde doğru tahmin ettiğini göstermektedir. Sonuç olarak, sıcak mevsim koşullarına ait model doğrulama bulguları, oluşturulan modelin genel anlamda yüksek güvenilirliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Elde Edilen Alginatın Veriminin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada *Cystoseira crinita* türü kahverengi makroalg kullanılarak elde edilen sodyum alginat verimleri soğuk mevsim örnekleri için %7,62 ile %37,54 arasında değişmiştir. Elde edilen bu verim aralığı, literatürde kahverengi alglerden elde edilen alginatlar için bildirilen değerlerle büyük ölçüde uyumludur (Kowalonek vd., 2021; Haug vd., 1967). En yüksek verim $37,54 \pm 1,93$ ile 7K deneyinde gözlenmiş olup, bu değer birçok ticari türle karşılaştırıldığında oldukça rekabetçi bir seviyede olduğu görülmüştür.

Özellikle bu yüksek verim, geleneksel ekstraksiyon yöntemleri yerine ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) yönteminin kullanılması ile ilişkilendirilebilir. Ultrasonik ekstraksiyonun, hücre duvarlarını parçalayarak hücre içi bileşenlerin ekstraksiyon çözeltisine daha fazla geçmesini sağladığı; dolayısıyla polisakkarit verimini önemli ölçüde artırdığı bilinmektedir (Kadam vd., 2015; Cikoš vd., 2020). Ultrasonik yöntemin sağladığı mikro kavitasyon etkisi, alginat gibi hücre duvarına bağlı bileşenlerin çözünmesini kolaylaştırmakta ve ekstraksiyon süresini kısaltmaktadır. Bu bağlamda, ultrasonik ekstraksiyonun geleneksel yöntemlere kıyasla daha sürdürülebilir, düşük enerjili ve yüksek verimli bir alternatif sunduğu belirtilmektedir (Tiwari, 2015).

Verimlerin oldukça geniş bir aralıkta dağılması ($7,62 \pm 0,08$ – $37,54 \pm 1,93$), yalnızca ekstraksiyon yöntemine değil; aynı zamanda mevsimsel farklılıklara, biyokütle bileşimine, Na_2CO_3 oranı, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelere de bağlıdır. Nitekim, kahverengi alglerdeki alginat içeriği yıl boyunca büyük dalgalanmalar gösterebilmektedir. *Cystoseira crinita* için de benzer mevsimsel varyasyonların verim üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Düşük verim gösteren örnekler ($7,62 \pm 0,08$ – $13,64 \pm 0,55$ aralığı; gruplar 10K ve 6K deneyleri), daha düşük ekstraksiyon sıcaklığı (30°C), düşük Na_2CO_3 oranı (%2) ve kısa ekstraksiyon süresi (10dk.) bağlı olduğu tespit edilmiştir ($P < 0.05$).

Sıcak mevsimde *Cystoseira crinita* türünden elde edilen sodyum alginat verimleri %6,72 ile %32,42 arasında değişmektedir. Bu geniş varyasyon, mevsimsel etkilerin, biyokütle kalitesinin, ekstraksiyon parametrelerinin ve ultrasonik

ekstraksiyonun etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Elde edilen en yüksek verim ($32,42 \pm 0,22$) 14Y no'lu deneyinde bulunmuştur. Her iki mevsimde de en yüksek alginat verimi 60 °C sıcaklıkta, %5 Na₂CO₃ konsantrasyonda elde edilmiştir. Soğuk mevsimde ekstraksiyon süresi 40 dk. iken sıcak mevsimde bu süre 10dk. kadar düştüğü görülmüştür.

Soğuk ve sıcak mevsim örneklerinde en düşük verim 10K ve 10Y (30°C, %2 Na₂CO₃ ve 10 dk.) deneylerinde tespit edilmiştir. Düşük ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi, Na₂CO₃ oranının azalması verimi negatif yönde oldukça etkilediği görülmüştür ($P < 0,05$).

Sıcak mevsimde elde edilen maksimum alginat verimleri, *Laminaria digitata*, *Ascophyllum nodosum* ve *Sargassum spp.* gibi ticari türlerden elde edilen alginat verimleriyle büyük oranda örtüşmektedir (Kadam vd., 2015; Lee ve Mooney, 2012). Özellikle %28–32 düzeyindeki örnekler, endüstriyel üretim açısından yüksek verimli ve uygulanabilir olarak değerlendirilebilir.

Sonuç olarak elde edilen alginat verimi değerleri literatürde bildirilen en yüksek alginat verimine sahip kahverengi alg türleriyle benzerlik göstermekte, hatta bazılarında yüksektir. Ultrasonik destekli ekstraksiyonun (UAE) özellikle sıcak mevsimde daha etkili çalıştığı; çünkü hücre duvarlarının yapısal olarak daha zayıf olduğu dönemlerde kavitasyon etkisinin daha verimli polisakkarit salımı sağladığı literatürde belirtilmektedir (Cikoš vd., 2020; Tiwari, 2015). Ayrıca sıcak mevsimde, fotosentetik aktivitenin ve hücre çoğalmasının daha yoğun olması nedeniyle alginat ve benzeri hücre duvarı bileşenlerinin üretimi artış gösterebilir (Holdt ve Kraan, 2011).

Alginat verimi miktarındaki bu değişimler; literatürde de özellikle alglerin yaş, mevsimsel koşul ve tür özelliklerine bağlı olarak bildirilmektedir (Pereira vd., 2009). Buna ek olarak, alglerin kurutulma, depolanma ve ekstraksiyon koşullarının da alginatın ekstraksiyon verimini ve kalitesini etkileyebileceği de gösterilmiştir (Zhu vd., 2019). Çalışma verilerimiz aynı tür algden elde edilen alginatın verimi üzerine ekstraksiyon değişkenlerinin etkisini ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, ultrasonik destekli yöntemle *Cystoseira crinita*'dan elde edilen sodyum alginat verimlerinin literatürle uyumlu, hatta bazı türlere karşı oldukça yüksek verime sahip olduğu görülmüştür. Bu türün, yerli ve sürdürülebilir bir kaynak olarak

endüstriyel sodyum alginat üretimi için ciddi bir potansiyele sahip olduğu ve yeni, güçlü ve yerli bir alginat kaynağı alternatifi olarak değerlendirilmiştir.

4.2. Elde Edilen Alginatın Nem Miktarının Değerlendirilmesi

Sodyum alginat gibi hidrofilik polisakkaritlerde nem içeriği, ürünün raf ömrü, mikrobiyal stabilitesi, toz akışkanlığı ve fonksiyonel özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Özellikle nem oranı %12'nin üzerine çıktığında, yapışma, topaklanma ve yapısal bozulmalar gözlenebilir (McHugh, 2003). Bu nedenle, gıda ve farmasötik uygulamalarda genellikle %10–15 aralığı tercih edilmektedir (Lee ve Mooney, 2012; Pereira vd., 2009).

Bu çalışmada, soğuk mevsim örneklerinden elde edilen sodyum alginatların nem içerikleri $8,73 \pm 0,05$ ile $18,03 \pm 0,02$ arasında değişirken, sıcak mevsim örneklerinde bu aralık $8,69 \pm 0,07$ ile $15,20 \pm 0,01$ olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Lee ve Mooney (2012), sodyum alginatın nem içeriğinin özellikle viskozite, jel oluşturma kapasitesi ve raf ömrü üzerinde belirleyici olduğunu vurgulamaktadır. Aynı çalışmada %10–15 aralığındaki nem oranı, ticari kalite açısından optimal kabul edilmektedir. Kusumaningrum et al. (2021), *Sargassum polycystum* türünden elde edilen sodyum alginatın nem içeriğini $11,2 \pm 0,7$ olarak rapor etmiş ve bu değer ürün stabilitesi açısından uygun olduğunu belirtmiştir. Mojica vd. (2020), farklı sıcaklıklarda kurutulan *Sargassum muticum* alginatlarının nem içeriğinin %9,3 ile %17,5 arasında değiştiğini bildirmiştir. Bu değerler, *Cystoseira crinita*'dan elde edilen alginatlarla büyük ölçüde uyumludur. Zhang vd. (2015), endüstriyel alginat üretiminde %12 civarındaki nem miktarının ürünün raf ömrü açısından ideal olduğunu vurgulamıştır.

Sıcak mevsimde elde edilen sodyum alginat örneklerinin nem içerikleri ise %8,69 ile %15,20 arasında değişmiştir. Sıcak mevsim örnekleri %15 nem miktarını aşmazken; soğuk mevsim örnekleri 1K, 7K, 18K ve 19K değerlerinde bu değeri aşmıştır. Bu değerler, yetersiz kurutma, yüksek ortam nemi, ya da ekstraksiyon sonrasında suyun tam olarak uzaklaştırılamaması gibi nedenlerle açıklanabilir. Ultrasonik ekstraksiyonun hücre içi bileşenlerin serbestleşmesini hızlandırırken aynı zamanda jelleşmeye neden olabileceği, bu nedenle kuruma sürecinin yavaşlayabileceği literatürde bildirilmektedir (Cikoš vd., 2020). Kurutma işlemleri

sırasında uygulanan sıcaklık ve süre koşulları standartlaştırılmalı, böylece nem içeriği %10–15 aralığında sabitlenmelidir. Özellikle yüksek nemli örneklerde (%17–18) daha uzun kurutma süresi veya daha yüksek kurutma sıcaklığı uygulanarak ürün stabilitesi artırılmalıdır. Ayrıca, ultrasonik ekstraksiyon sonrası daha düşük viskoziteye sahip ürünlerin, kurutma aşamasında daha hızlı nem kaybı yaşadığı gözlenmiştir (Kadam vd., 2015).

Sodyum alginatın nem oranı %15'i aştığında, ürünün mikrobiyal bozulma riski, raf ömrü kısalması ve akışkanlık gibi özelliklerinde olumsuzluklar oluşabilmektedir (McHugh, 2003). Bu gruptaki örneklerde yüksek nem oranı, yetersiz kurutma, yoğun jelleşme sonucu hapsolmuş su ya da ortam bağlı neminin yüksek olması gibi nedenlerden kaynaklanabilir. Özellikle ultrasonik ekstraksiyonun yüksek enerjili kavitasyon etkisi, alginat çözeltisinde yüksek nem tutma kapasitesi oluşturarak kurutma süresini uzatabilir (Cikoš vd., 2020).

%8,73±0,05–12,01±0,33 aralığındaki örnekler düşük nem içerikli olup, özellikle 8.73% ile temsil edilen 16K no'lu deneyde, sodyum alginatın depolama stabilitesi açısından avantaj sağlar. Düşük nem oranı, ürünün daha uzun süre bozulmadan saklanabilmesini sağlar. Ancak çok düşük nemin (örneğin <8%) ürünün toz akışkanlığı, çözünürlük ve jelleşme hızı üzerinde olumsuz etkiler oluşturabileceği de bildirilmiştir (Pereira et al., 2009). Ayrıca çözünürlük hızında yavaşlamaya veya toz formda topaklanmaya neden olabilir (Kowalonek vd., 2021).

Sıcak mevsimde deniz yosunları, yapısal olarak daha yumuşak ve su içeriği açısından daha zengindir. Bu da elde edilen alginatın daha yüksek nem kapasitesine sahip olmasına yol açabilir (Holdt ve Kraan, 2011). Ancak, ultrasonik ekstraksiyonun sağladığı daha kısa işlem süresi ve hücre duvarı parçalanması, kurutma öncesi daha fazla suyun salınmasına da olanak sağlayabilir. Bu dinamik, nem içeriği açısından dengeleyici bir rol oynar (Tiwari, 2015). Ek olarak, ekstraksiyon sonrası kurutma sıcaklığı ve süresi, alginatın moleküler yapısını ve nem tutma kapasitesini doğrudan etkiler. Yüksek sıcaklıkta hızlı kurutma, düşük nem sağlar ancak yapısal zarar riski taşır; düşük sıcaklıkta uzun süreli kurutma ise polimer zincirlerinin korunmasına yardımcı olur (Zhu vd., 2019).

Elde edilen nem değerleri, literatürde bildirilen aralıklarla büyük oranda uyumludur ve endüstriyel sodyum alginat üretimi açısından uygunluk göstermektedir.

4.3. Elde Edilen Alginatın Kül Miktarının Değerlendirilmesi

Sodyum alginatta ham kül içeriği, alginat ürününün inorganik kalıntı yükünü gösterir ve bu değer ne kadar düşükse ürün o kadar saf kabul edilir. Gıda ve farmasötik kalite için düşük kül (%30'un altında), teknik uygulamalar içinse %60'a kadar değerler tolere edilebilir (McHugh, 2003). Yüksek kül içeriği ürünün yüksek miktarda mineral içerdiğini gösterir ve bu durum genellikle yetersiz yıkama, alg yapısındaki yüksek mineral tuzları veya ekstraksiyon sırasında kalsiyumun yeterince uzaklaştırılamaması ile ilişkilidir (Haug ve Smidsrød, 1965). Özellikle *Cystoseira* türlerinin doğal yapısında bulunan kalsiyum alginat yapıları, asidik ön muameleye rağmen tam çözünmeyebilir ve kül içeriğini artırabilir. Ayrıca ultrasonik ekstraksiyon, hücre duvarı parçalanmasını hızlandırırken, bazı çözünmeyen inorganik kalıntıların da ekstrakte edilmesine neden olabilir (Cikoš vd., 2020).

Çalışma sonunda elde edilen kül verileri incelendiğinde; soğuk mevsimde elde edilen örneklerinin ham kül oranı %28,07 ile %66,01 arasında değişmektedir. Sıcak mevsimde ise ham kül oranları %26,66 ile %64,49 arasında değişmektedir. Bu geniş aralık, ekstraksiyon verimliliği, biyokütle kalitesi, ön arıtma, yıkama yeterliliği ve denizel ortamın mineral içeriği gibi birçok faktöre bağlıdır (Draget vd., 2005; Lee ve Mooney, 2012). Soğuk mevsimde elde edilen örneklerle kıyasla, sıcak mevsim örneklerinde kül oranı biraz daha dengesiz dağılmıştır. Bunun nedeni, sıcak aylarda yosunun metabolik aktivitesinin artması, mineral içeriğinin daha fazla olması ve ultrasonik ekstraksiyonun hücre yapısını daha fazla bozarak mineral tuzları çözündürmesi olabilir (Holdt ve Kraan, 2011).

Alkali ekstraksiyon aşamasında kullanılan sodyum karbonat miktarı, alginatın çözünürlüğünü artırırken, aynı zamanda biyokütlerde bulunan bazı inorganik tuzların da çözünürlüğünü etkiler (Lee ve Mooney, 2012). Daha yüksek Na_2CO_3 oranları (örneğin %5), alginat moleküllerinin çözünürlüğünü artırabilir ve bu süreçte kalsiyum, magnezyum gibi divalent katyonların daha etkin bir şekilde uzaklaştırılması beklenir (Draget vd., 2005). Ancak, aşırı alkali ortam bazı çözünmeyen inorganik bileşenlerin çökmesine veya yeni tuzların oluşmasına yol açarak kül içeriğinin artmasına da sebep olabilir.

Kadam vd., (2015) yaptığı çalışmada, farklı alkali konsantrasyonlarının hem ekstraksiyon verimini hem de kül içeriğini doğrudan etkilediği belirtilmiştir. Latifi

vd. 2015'te yapmış oldukları çalışmada kül içeriğinin %65,31 ila %73,01 arasında değişiklik gösterdiğini bildirmiştir. Truus vd., 2001'de çalışmalarında kül miktarının %14,20 ve %21,40; Rioux vd., 2007'de ise %22,50; %24,8 ve %2,7 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda elde edilen ham kül verileri incelendiğinde %5 Na₂₃ ile ekstraksiyon edilen örneklerde hem soğuk (%66,01±0,10) hem de sıcak mevsimde (%64,49±0,08) en yüksek değerler görülmüştür. Buna karşın en düşük ham kül değeri ise en düşük konsantrasyondaki (%2 Na₂CO₃) oranda tespit edilmiştir (28,07±0,24, 1K no'lu deney ve 26,66±0,41, 10Y no'lu deney). Bu veriler diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir.

Gıda ve farmasötik uygulamalar için kül içeriğinin düşük olması tercih edilirken, bazı teknik kullanımlarda daha yüksek kül oranı tolere edilebilir (Draget vd., 2005; Tiwari, 2015; Zhu et al., 2019).

Sonuç olarak elde edilen sodyum alginat ham kül içerikleri geniş bir spektrumda dağılmıştır. Yüksek kül içerikli örneklerin teknik amaçlara uygun olduğu, düşük kül içerikli örneklerin ise daha saf ve ileri uygulamalara uygun olduğu belirlenmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon, kül içeriğini doğrudan etkilemese de hücresel yapıları parçalayıp minerallerin serbestleşmesine neden olabilir. Bu nedenle ekstraksiyon sonrası yıkama, dekalsifikasyon (kalsiyum uzlaştırma) ve filtrasyonun titizlikle yapılması, ürün kalitesi açısından kritik öneme sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı zaman da yüksek kül içerikli örnekler yeniden saflaştırma işlemi yapılarak kül içerikleri düşürülebilir.

4.4. Elde Edilen Alginatın pH Değerlerinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada *Cystoseira crinita* türünden elde edilen sodyum alginat örneklerinde; pH değerleri, sıcak mevsim örneklerinde 8,86±0,15 (15Y) ile 10,20±0,00 (12Y) arasında, soğuk mevsim örneklerinde ise 8,95±0,13 (8K) ile 10,16±0,01 (13K) arasında tespit edilmiştir. Her iki mevsimde elde edilen pH değerleri, literatürde alginat ekstraktlarının alkalın ortamda ve genellikle 9-11 aralığında bulunmasıyla uyumludur (Draget vd., 2005; Lee ve Mooney, 2012).

Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi, özellikle polimerlerin yapısını bozmadan hücre duvarı ve matrikste sıkışmış polisakkaritlerin daha etkin çıkarılmasına olanak tanır (Chemat ve Khan, 2011). Bu yöntem, klasik ekstraksiyon tekniklerine göre daha

kısa sürede ve daha yüksek verimle ekstraksiyon sağlar (Polat vd., 2021). Mevsim farklılıklarına rağmen pH değerlerinin benzer aralıkta olması, ultrasonik uygulamanın ekstraktların kimyasal yapısını stabilize edebildiğini ve ekstraksiyon koşullarının pH üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

Sıcak mevsim örneklerinde (örneğin 11Y, 12Y, 13Y) pH değerlerinin $10,10\pm0,06$; $10,20\pm0,00$; $10,20\pm0,00$ arasında daha yüksek olması, Kumar vd., 2019'un bildirdiği gibi sıcaklık etkisiyle deniz yosununda bulunan organik asitlerin azalmasına ve ekstraktın daha bazik hale gelmesine bağlı olabilir. Bu durum, jel oluşumu ve viskozite özellikleri için önemlidir çünkü alkalın ortam molekül yapısını stabil tutar ve polimer zincirlerinin açılmasını sağlar (Wang ve Wang, 2017). Ayrıca yüksek pH, jel gücünün artmasına da katkıda bulunabilir (Draget vd., 2005). Soğuk mevsim örneklerinde pH değerlerinin nispeten biraz daha düşük olmasına karşın yine alkalın aralıkta olması, ekstraksiyon koşullarının ve ultrasonik etkinin standart olduğunu göstermektedir. Bu da ekstraktların kimyasal yapısının korunduğunu ve ekstraksiyon yönteminin mevsimsel değişikliklerden büyük ölçüde bağımsız olarak etkili olduğunu ortaya koymaktadır (Polat vd., 2021). Soğuk mevsimde deniz suyu sıcaklığı düştüğünden, yosundaki organik asit ve bazik bileşiklerin konsantrasyonunda değişiklikler meydana gelir (Kumar vd., 2019). Bu durum ekstraktın pH değerlerine yansımaktadır. Ancak ultrasonik yöntem sayesinde ekstraksiyon süreci kontrollü ve optimize edilerek pH'ta çok büyük dalgalanmalar önlenmektedir (Chemat vd., 2017). Sonuç olarak, sıcak ve soğuk mevsim örneklerinde ultrasonik destekli ekstraksiyonun pH kalite parametreleri açısından tutarlı ve optimize edilebilir bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

4.5. Elde Edilen Alginatın Viskozite Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Soğuk mevsime ait sodyum alginat örneklerinin viskozite değerleri $5,25\pm0,35$ ile $29,50\pm0,70$ mPa.s arasında değişiklik göstermiştir. Sıcak mevsimde ise elde edilen sodyum alginatların viskozite değerleri $3,00\pm0,00$ ile $20,50\pm0,00$ mPa.s arasında değişmiştir. Bu geniş aralık, Draget vd., 2005 ve Synytsya vd., 2014'ün belirttiği gibi ekstraksiyon parametrelerinin yanı sıra mevsimsel etkilerin polimer yapısı ve moleküler ağırlık dağılımı üzerindeki etkisi ile açıklanabilir.

Benzer şekilde, *Padina pavonica* türü üzerinde yapılan çalışmada da viskozite değerlerinin mevsimsel olarak değiştiği, özellikle ilkbahar sonu ve yaz başında moleküler zincir uzunluklarının kısalmasıyla birlikte viskozitede düşüş görüldüğü rapor edilmiştir (Bouissil vd., 2014). Ayrıca, *Laminaria japonica* gibi türlerde viskozite değerlerinin yaz aylarında artış gösterdiği ve bu durumun G-blok oranındaki artışa bağlı olabileceği ifade edilmiştir (FAO, 1987).

Yüksek viskozite değerleri (örneğin $20,50 \pm 0,00$ mPa.s ve $18,75 \pm 0,35$ mPa.s) genellikle optimum sıcaklık, ekstraksiyon süresi ve ultrasonik gücün bir kombinasyonu ile elde edilmiştir. Ultrasonik dalgaların sağladığı kaviteasyon etkisi, hücre duvarının etkin parçalanmasını destekleyerek yüksek moleküler ağırlıklı alginatların çözünmesini kolaylaştırır ve bu da viskozite artışına katkı sağlar (Chemat vd., 2017). Ayrıca, sıcak mevsimde yosundaki biyokimyasal bileşimde polimerizasyon derecesinin artması, yüksek moleküler ağırlıklı alginat üretimini destekleyerek viskozitenin artmasına neden olabilir (Skjåk-Bræk vd., 2018).

Nizamuddiniazanardinii üzerine yapılan bir çalışmada, ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen alginatların viskozite değerlerinin klasik yöntemlere yakın olduğu, ancak mikrodalga yönteminin daha yüksek viskozite sağladığı belirlenmiştir. Bu durum, ekstraksiyon parametrelerinin moleküler zincir bütünlüğü üzerindeki etkisini göstermektedir (Golkar vd., 2024).

Bununla birlikte, 12Y (3.00 ± 0.00 mP.as); 13K ($5,25 \pm 0.35$ mP.as) deneylerindeki viskozite değerleri Polat vd., 2021'in belirttiği gibi ekstraksiyon süresi veya ultrasonik yoğunluğun yetersiz olması, ya da aşırı uzun ve güçlü ultrasonik işlem sonucu polimer zincirlerinin kırılması ile ilişkilendirilebilir. Aynı zamanda Na_2CO_3 oranının fazla olduğu metotların tümünde (%5 Na_2CO_3) düşük viskozite değerler saptanmıştır. Buda Na_2CO_3 oranının üretilen sodyum alginat üzerindeki etkisini ortaya koyması açısından oldukça önemlidir. Ayrıca düşük viskozite değeri; düşük molekül ağırlıklı alginatların varlığı veya polimer zincirlerinin kısalması ultrasonik işlem esnasında aşırı kırılmalara bağlı olabilir (Polat vd., 2021). Buda kalite parametreleri için ekstraksiyon koşulunun optimal değerlerinin belirlenmesini oldukça önemli kılan bir etken olarak belirlenmiştir.

Sargassum muticum örneklerinde yapılan bir çalışmada, ekstraksiyon sıcaklığının viskozite üzerinde en etkili faktör olduğu; süre ve Na_2CO_3 oranının da

ikinci derecede önemli olduğu belirtilmiştir. Uygun koşullar sağlandığında daha yüksek viskozite değerleri elde edilebileceği ortaya konmuştur (Yuan et al., 2023).

Sıcak mevsim örneklerinde gözlenen viskozite değerlerinin genel olarak soğuk mevsimle benzer aralıklarda seyretmesine rağmen, sıcak mevsimde moleküler yapıdaki farklılıklar ve polimer zincirlerinin farklı uzunlukları ekstrakt kalitesini etkileyebilir (Wang ve Wang, 2017). Ultrasonik ekstraksiyonun, klasik yöntemlere kıyasla sıcak mevsimde de yüksek kaliteli ve yüksek viskoziteli alginat elde edilmesine olanak sağladığı literatürde desteklenmektedir (Chemat vd., 2017). Soğuk mevsimde makroalg biyokimyasal içeriğinde bulunan farklı polisakkarit ve protein oranları da viskozite üzerinde etkili olmaktadır. Mevsimsel olarak yosunda polimer zincir uzunlukları ve M/G (mannuronat/guluronat) oranları değişiklik gösterebilir; bu da viskoziteyi önemli ölçüde etkiler (Draget vd., 2005; Skjåk-Bræk vd., 2018).

Çalışmada deney gruplarından elde edilen viskozite değerleri; T1: $373,75 \pm 1,06$ mP.as; T2: $100,50 \pm 2,12$ mP.as ve T3: $3,5 \pm 0,00$ mP.as olarak ölçülen ticari alginatlardan sadece T3 ile paralellik göstermiştir.

4.6. Elde Edilen Alginatın Jel Gücü Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Soğuk mevsimde *Cystoseira crinita* türü kahverengi alglerden ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen sodyum alginatların jel gücü değerleri $87,50 \pm 3,35$ g (13K) ile $790,00 \pm 127,27$ g (15 K) arasında değişkenlik gösterirken; sıcak mevsim örneklerinin jel gücü değerleri ise $77,50 \pm 3,53$ g (13 Y) ve $915,00 \pm 0,00$ (19Y) arasında önemli bir değişkenlik göstermiştir. Jel gücü, alginatların jel oluşturma kapasitesini ve bu materyalin uygulama alanlarındaki performansını belirleyen kritik bir parametredir.

Jel gücü, alginatların jel oluşturma kapasitesini belirleyen temel kalite parametrelerinden biri olup, polimerin yapısal bütünlüğü ve bileşimi ile doğrudan ilişkilidir (Draget, vd., 2005; Skjåk-Bræk, vd., 2018).

Yüksek jel gücü değerleri (790.00 ± 127.27 g ve 777.50 ± 3.53 g), uygulanan ekstraksiyon koşullarının polimer zincir yapısını koruduğunu ve ultrasonik dalgaların hücre duvarı yapısını etkin şekilde parçalayarak yüksek moleküler ağırlıklı, G-blok oranı yüksek alginatların çözünmesine imkân sağladığını göstermektedir (Chemat vd, 2017). Jel gücü ile alginatın G-blok içeriği arasında doğrusal bir ilişki

olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur. G-blok oranı arttıkça zincirler arası çapraz bağlanma kabiliyeti artmakta ve bu da daha sağlam jel yapılarına neden olmaktadır (Maynard vd., 2011; Bouissil vd., 2020). Çalışma verilerine göre %2,5 ve %3 Na₂CO₃ kullanılarak elde edilen alginatlara ait jel gücü değerlerinin %5 Na₂CO₃ 'e göre daha yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur. Ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı arttıkça jel gücü değerinde artış görülmüştür.

Elde edilen jel gücü değerleri ticari alginatlar ile karşılaştırıldığında (T1: 660,00±70,71g; T2: 740,00±49,49g; T3: 212,50±3,53) sonuçların benzer olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, mevsimsel farklılıklar alginatın jel oluşturma kapasitesini etkileyen önemli faktörler arasında yer almakta, özellikle G-blok oranı ve zincir uzunluğu gibi yapısal özellikler jel gücünün belirleyicisi olmaktadır. Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi, bu yapısal bütünlüğü koruyacak şekilde optimize edildiğinde hem soğuk hem sıcak mevsim örneklerinden yüksek kaliteli, güçlü jel oluşturabilen sodyum alginatların üretimini mümkün kılmaktadır. Ayrıca çalışma, ultrasonik ekstraksiyonun soğuk ve sıcak mevsimlerin her ikisi içinde *Cystoseira crinita* alginat üretiminde jel kalitesi açısından etkin bir yöntem olduğunu göstermektedir.

4.7. Elde Edilen Alginatın Renk Analizlerinin Değerlendirilmesi

Cystoseira crinita'dan ultrasonik ekstraksiyonla elde edilen sodyum alginat örneklerinin renk parametreleri (L*, a*, b*) üzerinde önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. Renk analizi, alginatların kalitesi ve tüketici kabulü açısından kritik bir parametre olup, ekstraksiyon koşulları ve hammadde yapısına bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Chen vd., 2017; López-Sánchez vd., 2020).

L* değeri alginat örneklerinin aydınlık seviyesini göstermekte olup, soğuk mevsim örneklerinde; 57,80±0,21 (15K) ile 75,95±0,21 (örnek 13K) arasında değişmiştir. Sıcak mevsimde ise en düşük 59,85±0,63 (15Y), en yüksek 75,55±0,21 (13Y) olarak ölçülmüştür.

L* değerleri, alginatın daha açık renkte olduğunu ve saflıkla ilişkili olduğunu göstermektedir (Kumar vd., 2018). Örneğin, 13K ve 14K numaralı deneyden elde edilen örneklerin L* değerleri yüksek olup, bu durum ekstraksiyon parametrelerinin

bu örneklerde daha açık renkli, muhtemelen daha saf alginat elde edilmesine imkân verdiğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, 8Y ve 15Y gibi deney örneklerinde daha düşük L* değerleri, ekstraksiyon koşullarına veya hammadde pigmentasyonuna bağlı olarak renk koyuluğunun arttığını göstermektedir (Li vd., 2021).

a (Kırmızı/Yeşil) değeri 13K no'lu deneyde $7,05 \pm 0,07$ ile en düşük değerde ölçülürken 19K no'lu deneyde en fazla ölçülmüştür ($14,75 \pm 0,07$). Sıcak mevsim örneklerinde ise soğuk mevsimde olduğu gibi 13Y nolu deneyde en düşük değer ($7,25 \pm 0,21$), 8Y no'lu deneyde en yüksek değer ($12,75 \pm 0,91$) ölçülmüştür. Bu durum ekstraksiyonun renk pigmentlerini daha etkin uzaklaştırdığına işaret eder. Düşük a* değerleri, ekstraksiyon sırasında renk pigmentlerinin daha az korunmuş ya da uzaklaştırılmış olduğunu, yüksek değerler ise daha yoğun pigment içerdiğini işaret eder (Nair vd., 2019). 13K ve 13Y no'lu deney örneklerinde a* değerlerinin düşük olması, ekstraksiyonun renk açıcı etkisi olduğunu düşündürmektedir.

b* (Sarı/Mavi) değeri en yüksek 18Y ve 19K no'lu deney örneklerinde sırası ile $37,45 \pm 0,21$ ve $39,35 \pm 0,35$ olarak ölçülmüştür. Yüksek b* değerleri, alginat örneklerinin sarımsı tonlarının baskın olduğunu göstermektedir ki bu durum özellikle kahverengi alglerin doğal pigmentlerinden (örneğin, fucoxanthin) kaynaklanabilir (Li vd., 2021; Chen vd., 2017). 13K ($23,70 \pm 0,14$) ve $25,45 \pm 0,07$ (13Y) no'lu deney örneklerinde b* değerinin düşük olması, ekstraksiyonun pigmentleri uzaklaştırmadaki etkinliğini göstermektedir.

Yüksek L* ve düşük a* değerleri genellikle daha yüksek beyazlık indeksine karşılık gelir ve beyazlık ekstraksiyon verimliliği ile doğrudan ilişkilidir (Fang ve ark., 2019). Yüksek L* ve düşük a* değerlerine sahip örneklerin yüksek beyazlık indeksine sahip olması beklenir. Bu da ekstraksiyon parametrelerinin en yüksek saflık ve renk kalitesi sağladığını desteklemektedir.

4.8. Elde edilen Sodyum Alginatın Ticari Alginatlar ile Karşılaştırılması

Bu çalışmada ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle *Cystoseira crinita* türünden elde edilen sodyum alginat örneklerinin fizikokimyasal özellikleri ve renk parametreleri, ticari olarak satılan sodyum alginatlar (T1, T2, T3) ile karşılaştırılmıştır.

Ultrasonik olarak ekstrakt edilen alginatların nem ve kül içerikleri ticari ürünlere göre değişkenlik göstermektedir. Ticari ürünlerde özellikle nem oranı T1'de

(%17,17) yüksek olmakla birlikte, diğerlerinde %12,52 ve %11,25 olarak daha düşüktür. Bu değerler ultrasonik ekstraksiyon ürünlerindeki nem içeriğiyle benzer veya bazı durumlarda daha düşük seviyelerde olabilirliğini göstermiştir.

Ham kül içeriği ticari alginatlarda $20,49 \pm 0,14$ ile $23,60 \pm 0,25$ arasında olup, özellikle T3'te en yüksek kül oranı görülmüştür. Kül içeriği yüksek ürünlerin mineral ve tuz kalıntısı açısından daha fazla olabileceği düşünülmektedir. Ultrasonik ekstraksiyon ile elde edilen alginatlarda kül oranı özellikle ekstraksiyonda kullanılan Na_2CO_3 derişimi ile alakalı olduğu düşünülmektedir.

Ticari alginatların pH değerleri 5.28-6.13 aralığında değişirken, mevcut çalışma bulgularında 8-10 arası daha nötr-alkali pH değerleri gözlenmiştir. Bu farklılık ekstraksiyon ve saflaştırma yöntemlerinden kaynaklanabilir.

Ticari ürünler arasında T1, yüksek viskozite ($373,75 \pm 1,06$ mPa.s) ve güçlü jel ($660 \pm 70,71$ g) özellikleriyle üstünlük göstermektedir. T2 düşük viskozite ($100,5 \pm 2,12$ mPa.s) ancak yüksek jel gücüne ($740,00 \pm 49,49$ g) sahipken, T3 hem viskozite hem jel gücü açısından düşük değerler sergilemiştir. Ultrasonik ekstraksiyon ürünleri genellikle ticari ürünlerin orta ve yüksek segmenti ile karşılaştırılabilir düzeyde viskozite ve jel gücü değerlerine sahiptir. Bu, ultrasonik ekstraksiyonun ticari alginat üretimi için yeterince rekabetçi olduğunu göstermektedir.

Ticari ürünler L^* değerine göre aydınlık sıralamasında T1 ($83,25 \pm 0,21$) en parlak ve beyaz, T3 ($66,85 \pm 0,35$) ise en koyu üründür. Bu çalışmadaki renk değerleri ticari ürünlerin orta segmentine yakın olup, özellikle L^* ve b^* değerlerinde rekabet edebilir seviyededir. Bu durum, ultrasonik ekstraksiyonun pigmentlerin giderilmesi ve renk iyileştirmede başarılı olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen sodyum alginatlar, ticari ürünlerle kıyaslandığında nem, kül, pH, viskozite, jel gücü ve renk açısından tatmin edici ve endüstriyel standartlara yakın sonuçlar sunmaktadır. Ticari ürünlerde görülen farklılıklar, hammadde kaynakları, ekstraksiyon koşulları ve saflaştırma tekniklerinden kaynaklanmakta olup, ultrasonik yöntemin adaptasyonu ile istenen özelliklerin optimize edilmesi mümkündür.

Ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi, *Cystoseira crinita* gibi doğal kaynaklardan yüksek kaliteli sodyum alginat üretimi için etkili ve verimli bir

alternatiftir. Ticari ürünlerle karşılaştırıldığında, ultrasonik metotla elde edilen alginatların:

- Nem ve kül içeriği kontrollü ve uygun düzeydedir,
- pH değerleri, jel performansı ve viskozite açısından optimize edilerek ticari ürünlere eşdeğer kalite sağlanabilir,
- Renk kalitesi bakımından rekabet edebilir seviyededir,
- Jel gücü ve viskozite değerleri, endüstriyel uygulamalarda kullanım için uygun potansiyele sahiptir.

Ultrasonik ekstraksiyonun çevresel ve ekonomik açıdan sürdürülebilirliği üzerine yapılacak çalışmalar, yönteminin endüstriyel ölçekte benimsenmesini destekleyecektir.

4.9. Optimal Koşulların Değerlendirilmesi

Soğuk mevsimde optimum verim %36,47 iken, sıcak mevsimde %30,38 olarak bulunmuştur. Deneysel doğrulama sonuçları ise sırasıyla %37,54 ve %32,42'dir. Hem deneysel hem de optimal sonuçlarda soğuk mevsim örneklerinin daha fazla sodyum alginat verimine sahip olduğu görülmektedir. Flórez-Fernández vd., (2021) ve Mousavi vd., (2023), düşük sıcaklıklarda alg hücrelerinin stres koşullarında karbonhidrat üretimini artırdığını ve bu nedenle ekstraksiyon veriminin yükseldiğini bildirmiştir. Ayrıca, sıcak mevsimde 10 dk olan optimum ekstraksiyon süresinin soğuk mevsimde 40 dakika olması, alg bünyesindeki polimer çözünürlüğünü artırmış ve kütle transfer verimliliğini yükseltmiş olduğu dolayısı ile daha fazla verime neden olduğu düşünülmektedir.

Soğuk mevsimde kül oranı %26,45 (deneysel) – %26,97 (optimum), sıcak mevsimde ise %28,18 (deneysel) – %28,27 (optimum) aralığında tespit edilmiştir. Soğuk mevsimde daha düşük kül miktarı, safsızlıkların (Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Na^{+} gibi) daha etkin bir biçimde uzaklaştırıldığını göstermektedir.

Soğuk mevsimde pH deneysel ve optimum değeri sırası ile 7,26–8,86 aralığında iken sıcak mevsimde deneysel ve optimum pH değerleri 8,6–9,04 aralığında değişmiştir. McHugh (1987) ve Draget vd. (2005) pH 7–9 aralığının alginat stabilitesi için optimum olduğunu bildirmiştir. Ancak sıcak mevsimde pH değeri soğuk mevsime oranla biraz daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeninin Na_2CO_3 çözünürlüğünün

sıcakla artması ve ekstraksiyon sırasında daha fazla sodyum iyonunun polimer zincirine bağlanmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Soğuk mevsimde optimum viskozite 29,17 mPa·s (deneysel 26,75 mPa·s), sıcak mevsimde ise 19,17 mPa·s (deneysel 18,75 mPa·s) olarak belirlenmiştir. Sıcak mevsim ile soğuk mevsim viskozite değerleri arasında yaklaşık %40–50 farklılık bulunmasının nedeninin soğuk mevsim de elde edilen alginatların zincir uzunluğu ve G-blok oranındaki mevsimsel farklılıklara bağlı olabileceği düşünülmektedir. Fenoradosa vd., (2017) tarafından da belirtildiği üzere, soğuk mevsimde elde edilen alginatlar daha yüksek moleküler ağırlığa ve uzun zincir yapılarına sahiptirler. Ayrıca sıcak mevsimde ultrasonik enerjinin etkisiyle yapısal zincirlerin kısalması da viskoziteyi düşüren diğer bir faktör olduğu düşünülmektedir.

Jel gücü değerleri ise mevsimsel farklılıkları en belirgin şekilde göstermiştir. Soğuk mevsimde optimum jel gücü 785,53 g/cm² (deneysel 624,73 g/cm²), sıcak mevsimde ise 693,75 g/cm² (deneysel 435,88 g/cm²) olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında soğuk mevsim örneklerinde jel gücünün daha yüksek olmasının G-blok yoğunluğunun ve Ca²⁺ köprülenmesinin bu mevsimde daha etkin gerçekleştiğini göstermektedir. Draget vd., (2005) ve Yadav ve Ahmed (2019) de düşük sıcaklıklarda elde edilen alginatların daha dayanıklı jel yapısı oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sıcak mevsimde jel gücü için hata oranının yüksek olmasının (%59,17) ultrasonik parçalanma nedeni ile olabileceği tahmin edilmiştir.

Soğuk mevsimde L* değeri 74,31 iken sıcak mevsimde 76,92'dir; bu da her iki durumda açık renkli ürünlerin elde edildiğini göstermektedir. Her iki mevsimde de L değerinin düşük sıcaklıkta (30°C) ve kısa süreli (10 dk) ekstraksiyonda elde edilmiş olması pigmentlerin oksidasyonunun az olması nedeni ile açık renkli alginat oluşumunu desteklediği düşünülmektedir. Aynı şekilde Flórez-Fernández vd., (2021) ve Montes vd., (2021) tarafından da benzer şekilde düşük sıcaklıkta daha açık renkli ürünler rapor edilmiştir. Ancak sıcak mevsimde “a” (kırmızılık) ve “b” (sarılık) değerleri biraz daha yüksek olup (a=6,28, b=24,40), bu durum sıcak ortamda fenolik bileşiklerin ve karotenoidlerin çözünürlüğünün artmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Flórez-Fernández vd., (2021) ve Montes vd., (2021) de yüksek sıcaklıkta pigment çözünürlüğünün arttığını ve renk doygunluğunun yükseldiğini bildirmişlerdir.

4.9.1. Model Uyumu ve Hata Analizi

Her iki mevsim için desirability katsayıları genellikle 0,9'un üzerindedir (soğuk mevsim 0,874–1,000; sıcak mevsim 0,735–1,000). Bu durum, modellerin güçlü tahmin yeteneğini göstermektedir. Ancak Soğuk mevsimde hata oranlarının çoğu %10'un altında kalırken, sıcak mevsimde özellikle jel gücü için yüksek hata oranı (%59,17) gözlenmiştir. Bunun nedeni, sıcak ortamda ultrasonun zincir kopmalarını artırarak jel ağının düzensizleşmesine yol açması olabilir. Soğuk mevsimde ise polimer zincir bütünlüğü daha iyi korunmuş ve modelin doğruluk payı artmıştır. Ayrıca yüksek hata oranlarının R^2 ye bağlı olarak yüksek bulunduğu düşünülmektedir.

4.10. Genel Değerlendirme ve Öneriler

Bu çalışmada, *Cystoseira crinita* türünden sıcak ve soğuk mevsimlerde ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen sodyum alginat örneklerinin, renk değerleri, pH, viskozite ve jel gücü parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. Analizler, mevsimsel farklılıkların ve ekstraksiyon koşullarının alginat kalitesi ve uygulama potansiyeli üzerinde belirleyici olduğunu göstermiştir.

Mevsimsel Etkiler: Soğuk ve sıcak mevsim örnekleri arasında özellikle pH, viskozite, jel gücü ve renk parametrelerinde anlamlı farklılıklar gözlenmiştir. Soğuk mevsimde elde edilen alginat örneklerinin genellikle daha yüksek jel gücü ve viskozite değerlerine sahip olduğu, sıcak mevsimde ise renk kalitesinin (aydınlık ve beyazlık indeksi) daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, alglerin biyokimyasal yapısının mevsimsel değişimlere bağlı olarak polisakkarit içerik ve pigment oranlarında farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır (Kumar vd., 2018; López-Sánchez vd., 2020).

Ultrasonik Ekstraksiyonun Verimliliği: Ultrasonik destekli ekstraksiyon, geleneksel yöntemlere kıyasla daha kısa sürede yüksek verimlilikte alginat elde edilmesini sağlamıştır. Ultrason dalgalarının hücre yapısını etkili şekilde parçalayarak polisakkaritlerin çözünürlüğünü artırması, ekstraksiyon verimini olumlu etkilemiştir (Fang vd., 2019). Ayrıca, ultrasonik yöntem pigmentlerin kontrollü uzaklaştırılmasında da avantaj sağlamış ve alginatın renk kalitesini iyileştirmiştir.

pH ve Viskozite İlişkisi: Örneklerin pH değerleri genel olarak hafif asidik- nötr aralıkta seyretmiş olup, pH'ın elde edilen alginatın moleküler yapısı ve viskozitesi

üzerinde doğrudan etkisi olduğu görülmüştür. Yüksek viskozite değerleri, özellikle soğuk mevsimde düşük pH koşullarında elde edilmiştir.

Renk Parametreleri: Renk analizleri hem sıcak hem de soğuk mevsim örneklerinde alginatın aydınlık (L^*) ve beyazlık indekslerinin ultrasonik ekstraksiyon ile optimize edilebildiğini göstermiştir. Pigmentlerin (a^* ve b^* değerleriyle ölçülen) ekstraksiyon koşullarına bağlı olarak değişmesi, ürünün endüstriyel uygulamalarda estetik ve kalite açısından avantaj sağlamasına olanak tanımıştır.

Jel Gücü ve Endüstriyel Uygulamalar: Jel gücü, alginatın endüstride özellikle gıda, kozmetik ve ilaç sektöründe kullanımını doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Soğuk mevsim ekstraksiyonundan elde edilen alginatlarda jel gücü değerlerinin daha yüksek olması, bu ürünlerin özellikle yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda tercih edilebileceğini göstermektedir.

Optimizasyon: Elde edilen sonuçlar genel olarak göstermektedir ki, soğuk mevsimde elde edilen alginatlar, hem yapısal hem de reolojik açıdan daha kaliteli ve kararlıdır. Soğuk mevsim örneklerinden elde edilen sodyum alginatlar sıcak mevsim örneklerine göre daha yüksek verime (%36,47'ye karşı %30,38), daha düşük kül içeriğine (%26,97'ye karşı %28,27), daha yüksek viskoziteye (29,17'ye karşı 19,17 mPa·s) ve daha yüksek jel gücüne (785,5'e karşı 693,7 g/cm²) sahip olmuşlardır.

Bu farklılıkların, alglerin biyolojik metabolizmasının sıcaklığa bağlı olarak değişmesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Kış mevsimi makro alg bünyesinde; polisakkarit sentezinin artmasına, soğuğa karşı hücre duvarının kalınlaşmasına, daha uzun G-blok zincirlerine ve daha kararlı polimer ağlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu benzer eğilim *Cystoseira barbata* (Sellimi vd., 2015) ve *Sargassum* türlerinde (Mohammed vd., 2018; Mousavi vd., 2023) de rapor edilmiştir.

Bu sonuçlar, soğuk mevsimde *Cystoseira crinita*'dan sodyum alginat üretiminde mevsimsel optimizasyonun dikkate alınması gerektiğini, proses verimliliğini ve ürün kalitesini daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Laboratuvar ölçeğinde başarılı olan ultrasonik ekstraksiyon yöntemi, pilot ve endüstriyel ölçekte verimlilik ve kalite açısından değerlendirilmelidir. Bu süreçte enerji tüketimi ve ekonomik analizler de göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek viskozite ve jel gücü gibi özellikleriyle kaliteli alginatlar biyomedikal alanlarda (doku mühendisliği, kontrollü ilaç salımı) potansiyel taşımaktadır. Bu nedenle ileri

uygulamalar için moleküler yapının detaylı karakterizasyonu önerilir. Alg ekstraksiyonunda kullanılan çözücülerin ve yöntemlerin çevre dostu ve ekonomik olması hedeflenmeli, ayrıca deniz biyomasının sürdürülebilir kullanımına yönelik hatta yetiştiriciliği için gerekli çalışmalar yapılmalıdır.

Sonuç olarak, *Cystoseira crinita*'dan ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen sodyum alginat, mevsimsel değişimlerin etkisine rağmen yüksek kalite ve fonksiyonellik sergilemektedir.

Cystoseira crinita'nın Türkiye kıyılarında kolay erişilebilir olması, sürdürülebilir yönetim stratejileriyle birlikte düşünüldüğünde, yerli sanayi için büyük bir biyokimyasal hammadde potansiyeli oluşturmaktadır. Gelecekte farklı *Cystoseira* türleriyle karşılaştırmalı analizlerin yapılması önerilmektedir

KAYNAKÇA

- Aadil, K. R., & Jha, H. (2016). Physico-chemical properties of lignin–alginate based films in the presence of different plasticizers. *Iranian Polymer Journal*, 25(8), 661-670.
- Abka Khajouei, R., Keramat, J., Hamdami, N., Ursu, A.-V., Delattre, C., Laroche, C., Gardarin, C., Lecerf, D., Desbrières, J., Djelveh, G., & Michaud, P. (2018). Extraction and characterization of an alginate from the Iranian brown seaweed *Nizimuddinia zanardini*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118(Pt A), 1073–1081.
- Abu-Khudir, R., Ismail, G. A., & Diab, T. (2021). Antimicrobial, antioxidant, and anti-tumor activities of *Sargassum linearifolium* and *Cystoseira crinita* from Egyptian Mediterranean Coast. *Nutrition and cancer*, 73(5), 829-844.
- Abraham, R. E., Su, P., Puri, M., Raston, C. L., & Zhang, W. (2019). Optimisation of biorefinery production of alginate, fucoidan and laminarin from brown seaweed *Durvillaea potatorum*. *Algal Research*, 38, 101389.
- Alboofetileh, M., Behdad, S., & Yousefi, R. (2019). Microwave-ultrasound combined extraction of bioactive polysaccharides from brown seaweed. *Food Chemistry*, 285, 90–99.
- Alboofetileh, M., Rezaei, M., Tabarsa, M., & You, S. (2019a). Ultrasound-assisted extraction of sulfated polysaccharide from *Nizamuddinia zanardinii*: Process optimization, structural characterization, and biological properties. *Journal of Food Process Engineering*, 42(2), e12979.
- Amanatidou, A., Schlüter, O., Lemkau, K., Gorris, L. G. M., Smid, E. J., & Knorr, D. (2000). Effect of combined application of high pressure treatment and modified atmospheres on the shelf life of fresh Atlantic salmon. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 1(2), 87-98.
- AOAC 1995. Association of Official Analytical Chemists, Official methods of analysis 16th Ed. Washington DC, USA.
- Apostolova, E., Lukova, P., Baldzhieva, A., Delattre, C., Molinié, R., Petit, E., ... & Kokova, V. (2022). Structural characterization and in vivo anti-inflammatory activity of fucoidan from *Cystoseira crinita* (Desf.) Borry. *Marine drugs*, 20(11), 714.
- Armisen, R. (1995). World-wide use and importance of Gracilaria. *Journal of Applied Phycology*, 7, 231–243.
- Atay, D. (1984). Alginatın elde edilmesi, özellikleri ve bazı kullanım alanları [Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi]. Ege Üniversitesi Kütüphanesi.

- Bagale, U., Kadi, A., Malinin, A., Anjum, V., & Potoroko, I. (2023). Ultrasound assisted comparative study of fucolam and sodium alginate and impact on their physiochemical proper-ties using Box-Behnken Design. *Karbala International Journal of Modern Science*, 9(3), 14.
- Bagni, M., Romano, N., Finoia, M. G., Abelli, L., Scapigliati, G., Tiscar, P. G., ... & Marino, G. (2005). Short-and long-term effects of a dietary yeast β -glucan (Macrogard) and alginic acid (Ergosan) preparation on immune response in sea bass (*Dicentrarchus labrax*). *Fish & Shellfish Immunology*, 18(4), 311-325.
- Badwaik, L. S., Borah, P. K., & Deka, S. C. (2014). Antimicrobial and enzymatic antibrowning film used as coating for bamboo shoot quality improvement. *Carbohydrate polymers*, 103, 213-220.
- Banga, J. R., Balsa-Canto, E., Moles, C. G., & Alonso, A. A. (2003). Improving food processing using modern optimization methods. *Trends in Food Science & Technology*, 14(4), 131–144.
- Barikani, M., Saidi, M., & Hosseini, S. (2012). FTIR characterization of alginate gels: Effect of cations on gelation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(5), 1175–1180. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.01.022>
- Barsanti, L., & Gualtieri, P. (2014). *Algae: Anatomy, Biochemistry, and Biotechnology* (2nd ed.). CRC Press
- Bergo, P., & Sobral, P. J. D. A. (2007). Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21(8), 1285-1289.
- Bertagnolli, C., Espindola, A. P. D., Kleinübing, S. J., Tasic, L., & da Silva, M. G. C. (2014). *Sargassum filipendula* alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics. *Carbohydrate polymers*, 111, 619-623.
- Bixler, H. J., & Porse, H. (2011). A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry. *Journal of Applied Phycology*, 23(3), 321–335. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9529-3>
- Borazjani, N. J., Tabarsa, M., You, S., & Rezaei, M. (2017). Effects of extraction methods on molecular characteristics, antioxidant properties and immunomodulation of alginates from *Sargassum angustifolium*. *International journal of biological macromolecules*, 101, 703-711.
- Bouissil, S., El Wahidi, M., El Hachimi, M. L., & El Amraoui, B. (2014). Seasonal variation on the viscosity of alginate of *Padina pavonica*. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4(10), 1-6.
- Bouزيد, L., Yallese, M. A., Chaoui, K., Mabrouki, T., & Boulanouar, L. (2015). Mathematical modeling for turning on AISI 420 stainless steel using response

- surface methodology. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 229(1), 45–61.
- Buxoo, S., Ramasawmy, H., & Jeetah, P. (2023). Enhanced Yield of Sodium Alginate Extracted from *Padina gymnospora* Using a Greener Microwave and Ultrasound Hybrid System. *ChemistrySelect*, 8(38), e202301406.
- Cable, C. G. (2009). Sodium alginate. In R. C. Rowe, P. J. Sheskey, & M. E. Quinn (Eds.), *Handbook of pharmaceutical excipients* (6th ed., pp. 622–624). London, UK: Pharmaceutical Press.
- Calumpang, H. P., Maypa, A. P., & Magbanua, M. (1999). Population and alginate yield and quality assessment of four *Sargassum* species in Negros Island, central Philippines. *Hydrobiologia*, 398, 211-215.
- Castell, D. O., Dalton, C. B., Becker, D., Sinclair, J., & Castell, J. A. (1992). Alginic acid decreases postprandial upright gastroesophageal reflux: comparison with equal-strength antacid. *Digestive diseases and sciences*, 37, 589-593.
- Cikoš, A. M., Jokić, S., & Šubarić, D. (2020). Ultrasound assisted extraction of polysaccharides from macroalgae. *Marine Drugs*, 18(8), 424. <https://doi.org/10.3390/md18080424>
- Chee, S. Y., Wong, P. K., & Wong, C. L. (2011). Extraction and characterisation of alginate from brown seaweeds (Fucales, Phaeophyceae) collected from Port Dickson, Peninsular Malaysia. *Journal of Applied Phycology*, 23(2), 191-196.
- Chemat, F., Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813-835.
- Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A. G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A. S., & Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 540-560.
- Chen, X., Wang, J., Liu, J., & Liu, Y. (2017). Effect of extraction method on physicochemical properties and antioxidant activities of polysaccharides from brown seaweed. *Food Chemistry*, 224, 217-223.
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3), 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>
- Christenson, L., & Sims, R. (2011). Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. *Biotechnology Advances*, 29(6), 686–702.
- Clare, K. (1993). Algin. In A. G. Stephen (Ed.), *Industrial Gums* (pp. 105–143). Academic Press.

- Clark, D.E.; Green, H.C. (1936). Alginic Acid and Process of Making Same. United States Patent US2036922A, 16 October 1936.
- Coppen, J. J. W., & Nambiar, P. (1991). Agar and alginate production from seaweed in India (BOBP/WP/69). Natural Resources Institute ve Bay of Bengal Programme. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Çelenk, F. G., & Sukatar, A. (2020). Macroalgae of Izmir Gulf: *Cystoseira barbata*, *Cystoseira compressa* and *Cystoseira crinita* species have high α -glucosidase and Moderate Pancreatic Lipase Inhibition Activities. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR*, 19(2), 391.
- Çiçek, A., Kıvak, T., & Ekici, E. (2015). Optimization of drilling parameters using Taguchi technique and response surface methodology (RSM) in drilling of AISI 304 steel with cryogenically treated HSS drills. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 26(2), 295–305.
- De Oliveira, A. E., da Conceição, E. C., & Leles, M. I. (2016). Multiresponse optimization of an extraction procedure of carnosol and rosmarinic and carnosic acids from rosemary. *Food Chemistry*, 211, 465-473.
- Dekamin, M. G., Ilkhanizadeh, S., Latifidoost, Z., Daemi, H., Karimi, Z., & Barikani, M. (2014). Alginic acid: a highly efficient renewable and heterogeneous biopolymeric catalyst for one-pot synthesis of the Hantzsch 1, 4-dihydropyridines. *RSC Advances*, 4(100), 56658-56664
- Dekamin, M. G., Karimi, Z., Latifidoost, Z., Ilkhanizadeh, S., Daemi, H., Naimi-Jamal, M. R., & Barikani, M. (2018). Alginic acid: A mild and renewable bifunctional heterogeneous biopolymeric organocatalyst for efficient and facile synthesis of polyhydroquinolines. *International journal of biological macromolecules*, 108, 1273-1280.
- Draget, K. I., Simensen, M., Onsøyen, E., & Smidsrød, O. (1993). Gel strength of Ca-limited alginate gels made in situ. *Hydrobiologia*, 260(1), 563-565.
- Draget, K. I., Skjåk-Bræk, G., & Smidsrød, O. (1997). Alginate based new materials. *International journal of biological macromolecules*, 21(1-2), 47-55.
- Draget, K. I., Smidsrød, O., & Skjåk-Bræk, G. (2005). Alginates from algae. In B. A. Whistler & R. L. Bemiller (Eds.), *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility* (2nd ed., pp. 289–334). CRC Press
- EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), European Commission. (2018). Blue bioeconomy: Situation report and perspectives. Publications Office of the European Union.
- FAO. (1987). *Seaweed resources of the world*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations. Retrieved from

- Fang, Z., Bhandari, B., & Wang, N. (2019). Effect of processing methods on the color and antioxidant properties of alginate from brown seaweed. *Food Hydrocolloids*, 96, 52-60.
- Fauziee, N. A. M., Chang, L. S., Mustapha, W. A. W., Nor, A. R. M., & Lim, S. J. (2021). Functional polysaccharides of fucoidan, laminaran and alginate from Malaysian brown seaweeds (*Sargassum polycystum*, *Turbinaria ornata* and *Padina boryana*). *International journal of biological macromolecules*, 167, 1135-1145.
- Fawzy, M. A., Gomaa, M., Hifney, A. F., & Abdel-Gawad, K. M. (2017). Optimization of alginate alkaline extraction technology from *Sargassum latifolium* and its potential antioxidant and emulsifying properties. *Carbohydrate polymers*, 157, 1903-1912.
- Feng, L., Cao, Y., Xu, D., Wang, S., & Zhang, J. (2017). Molecular weight distribution, rheological property and structural changes of sodium alginate induced by ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 609-615.
- Fenoradosoa, T. A., Ali, G., Delattre, C., Laroche, C., Petit, E., Wadouachi, A., & Michaud, P. (2017). Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow. **International Journal of Biological Macromolecules*,
- Fernando, I. S., Jayawardena, T. U., Sanjeewa, K. A., Wang, L., Jeon, Y. J., & Lee, W. W. (2018). Anti-inflammatory potential of alginic acid from *Sargassum horneri* against urban aerosol-induced inflammatory responses in keratinocytes and macrophages. *Ecotoxicology and environmental safety*, 160, 24-31.
- Fernando, I. S., Sanjeewa, K. A., Kim, S. Y., Lee, J. S., & Jeon, Y. J. (2018a). Reduction of heavy metal (Pb²⁺) biosorption in zebrafish model using alginic acid purified from *Ecklonia cava* and two of its synthetic derivatives. *International journal of biological macromolecules*, 106, 330-337.
- Fertah, M., Belfkira, A., Taourirte, M., & Brouillette, F. (2017). Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3707-S3714.
- Fett, W. F., & Chandi, G. K. (1995). Physical properties of alginates. *Journal of Industrial Microbiology*, 15, 292-299.
- Fischer, F. G., & Dörfel, H. (1955). Die polyuronsäuren der braunalgen (Kohlenhydrate der Algen I).
- Fleurence, J., & Levine, I. (2016). Seaweed proteins: biochemical, nutritional aspects and potential uses. In Y. Li (Ed.), *Seaweed in health and disease prevention* (pp. 115-134).

- Flórez-Fernández, N., Domínguez, H., & Torres, M. D. (2019). A green approach for alginate extraction from *Sargassum muticum* brown seaweed using ultrasound-assisted technique. *International journal of biological macromolecules*, 124, 451-459.
- Flórez-Fernández, N., Domínguez, H., & Torres, M. D. (2021). Functional features of alginates recovered from *Himanthalia elongata* using subcritical water extraction. *Molecules*, 26(16), 4726.
- Fu, S., Thacker, A., Sperger, D. M., Boni, R. L., Buckner, I. S., Velankar, S., ... & Block, L. H. (2011). Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties. *Aaps Pharmscitech*, 12(2), 453-460.
- Gara, A. B., Kolsi, R. B. A., Chaaben, R., Hammami, N., Kammoun, M., Patti, F. P., ... & Belghith, K. (2017). Inhibition of key digestive enzymes related to hyperlipidemia and protection of liver-kidney functions by Cystoseira crinita sulphated polysaccharide in high-fat diet-fed rats. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 85, 517-526.
- Gentscheva, G., Milkova-Tomova, I., Pehlivanov, I., Gugleva, V., Nikolova, K., Petkova, N., ... & Pisanova, E. (2022). Chemical characterization of selected algae and cyanobacteria from Bulgaria as sources of compounds with antioxidant activity. *Applied Sciences*, 12(19), 9935.
- George, M., & Abraham, T. E. (2006). Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan—a review. *Journal of controlled release*, 114(1), 1-14.
- Giyatmi, G., Irianto, H. E., Anggoro, B., & Fransiska, D. (2021, June). Use of basil leaf ethanol extract in alginate base edible film. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1933, No. 1, p. 012001). IOP PublishingGoh, C. H.,
- Gomez, C. G., Lambrecht, M. V. P., Lozano, J. E., Rinaudo, M., & Villar, M. A. (2009). Influence of the extraction–purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). *International journal of biological macromolecules*, 44(4), 365-371.
- Gonzalez Pujana, A., Orive, G., Pedraz, J. L., Santos Vizcaíno, E., & Hernández, R. M. (2018). Alginate microcapsules for drug delivery (Bölüm 3). Bernd H. A. Rehm & M. Fata Moradali (Ed.), *Alginates and their biomedical applications* (ss. 67–100). Springer Singapore.
- Gupta, S., & Abu-Ghannam, N. (2011). Bioactive potential and possible health effects of edible brown seaweeds. *Trends in Food Science & Technology*, 22(6), 315–326.
- Gupta, P. L., Lee, S. M., & Choi, H. J. (2023). Microalgae-based biorefinery: A promising approach toward sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 170, 113007.

- Guo, R., Li, R., Li, X., Zhang, L., Jiang, X., & Liu, B. (2009). Dual-functional alginic acid hybrid nanospheres for cell imaging and drug delivery. *Small*, 5(6), 709-717.
- Gökbulut, İ., & Öztürk, F. S. (2018). Gıda mikrokapsülasyonunda aljinat kullanımı. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 8(1/2), 16-28.
- Gunawan, E. R., Basri, M., Rahman, M. B. A., Salleh, A. B., & Rahman, R. N. Z. A. (2005). Study on response surface methodology (RSM) of lipase-catalyzed synthesis of palm-based wax ester. *Enzyme and Microbial Technology*, 37(7), 739-744.
- Güven, K. C., & Tekinalp, B. (1971). Short communication about *Sargassum vulgare* Agardh.
- Güven, K. C., & Bergisadi, N. (1973). Studies on *Cystoseira barbata* J. ag. *Botanica marina*.
- Güven, K. C., & Güvener, B. (1981). Biochemical Investigations On *Halopteris scoparia* (LINN) Sauvageau. *Chim. Acta Turc*, 9(2), p389-394.
- Gobantes, I., Choubert, G., & Gómez, R. (1998). Quality of pigmented (astaxanthin and canthaxanthin) rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets stored under vacuum packaging during chilled storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4358-4362.
- Goh, C. H., Heng, P. W. S., & Chan, L. W. (2012). Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. *Carbohydrate polymers*, 88(1), 1-12.
- Golkar, P., Zamani, A., & Babashpour-Asl, M. (2024). Comparison of microwave and ultrasound-assisted extraction on the viscosity and structural characteristics of sodium alginate from *Nizamuddinina zanardinii*. *Journal of Applied Phycology*, 36, 1123–1134.
- Grant, G. T., Morris, E. R., & Carbohyd, D. A. (1973). D. a. Rees, PJC Smith, D. Thom. *FEBS Letters*, 32, 195-198.
- Hadj Ammar, H., Lajili, S., Ben Said, R., Le Cerf, D., Bouraoui, A., & Majdoub, H. (2015). Physico-chemical characterization and pharmacological evaluation of sulfated polysaccharides from three species of Mediterranean brown algae of the genus *Cystoseira*. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23(1), 1.
- Hanjabam, M. D., Kumar, A., Tejpal, C. S., Krishnamoorthy, E., Kishore, P., & Kumar, K. A. (2019). Isolation of crude fucoidan from *Sargassum wightii* using conventional and ultra-sonication extraction methods. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 20, 100200.

- Hasegawa, T., Takahashi, T., Inada, Y., Yamada, C., & Tanaka, Y. (1989). Reparative effects of sodium alginate (Alloid G) on radiation stomatitis. *Nihon Igaku Hoshasen Gakkai zasshi. Nippon Acta Radiologica*, 49(8), 1047-1051.
- Haug, A., Claeson, K., Hansen, S. E., Sömme, R., Stenhagen, E., & Palmstierna, H. (1959). Fractionation of alginic acid. *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 601-603.
- Haug, A., & Smidsrød, O. (1965). The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. *Acta Chemica Scandinavica*, 19, 341-351.
- Haug, A., Larsen, B., & Smidsrød, O. (1967). Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. *Acta Chemica Scandinavica*, 21, 691-704.
- Helgerud, N., Lindberg, E., Strand, B. L., & Espevik, T. (2009). Alginate hydrogels for controlled delivery of protein drugs. *Biotechnology and Bioengineering*, 103(5), 1033-1043.
- Hentati, F., Delattre, C., Ursu, A. V., Desbrieres, J., Le Cerf, D., Gardarin, C., ... & Pierre, G. (2018). Structural characterization and antioxidant activity of water-soluble polysaccharides from the Tunisian brown seaweed *Cystoseira compressa*. *Carbohydrate Polymers*, 198, 589-600.
- Hermund, D. B., Plaza, M., Turner, C., & Jäger, A. K. (2018). Structure and antioxidant properties of polyphenols from brown seaweeds. *Phytochemistry Reviews*, 17, 1-17.
- Hernández-Carmona, G., McHugh, D. J., & López-Gutiérrez, F. (1999). Pilot plant scale extraction of alginates from *Macrocystis pyrifera*. 2. Studies on extraction conditions and methods of separating the alkaline-insoluble residue. *Journal of Applied Phycology*, 11, 493-502.
- Hirst, E. L., Jones, J. K. N., & Jones, W. O. (1939). Structure of alginic acid. *Nature*, 143(3629), 857-857.
- Holdt, S. L., & Kraan, S. (2011). Bioactive compounds in seaweed: Functional food applications and legislation. *Journal of Applied Phycology*, 23, 543-597.
- Hossain, M. B., Barry-Ryan, C., Martin-Diana, A. B., & Brunton, N. P. (2011). Optimisation of accelerated solvent extraction of antioxidant compounds from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), marjoram (*Origanum majorana* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) using response surface methodology. *Food Chemistry*, 126(1), 339-346.
- Hu, G.H. (2003). *Functional Food Glue*, vol. 11, Chemical Industry Press, Beijing, 312-323.
- Huang, J., Xie, S., He, J., & Wang, P. (2012). Effects of ionic liquids on the growth of *Arthrobacter simplex* and improved biodehydrogenation in an ionic liquid-

- containing system with immobilized cells. *Applied biochemistry and biotechnology*, 167, 2131-2143.
- Ionita, M., Pandele, M. A., & Iovu, H. (2013). Sodium alginate/graphene oxide composite films with enhanced thermal and mechanical properties. *Carbohydrate polymers*, 94(1), 339-344.
- James, K., Ramirez, J., Barner, L., & Moghaddam, L. (2024). Technology comparison for sequential extraction of fucoidan and sodium alginate from *Ascophyllum nodosum* using a glycerol and choline chloride solvent. *Cleaner Engineering and Technology*, 18, 100707.
- Jayasinghe, C., Perera, S., & Wijesinghe, W. (2022). Extraction and characterization of sodium alginate from *Sargassum* species: Physicochemical properties and applications. *Journal of Applied Phycology*, 34(3), 1235–1245.
- Jeong, H. J., Lee, S. A., Moon, P. D., Na, H. J., Park, R. K., Um, J. Y., Kim, H. M., & Hong, S. H. (2006). Alginic acid has anti-anaphylactic effects and inhibits inflammatory cytokine expression via suppression of nuclear factor- κ B activation. *Clinical and Experimental Allergy*, 36(6), 785–794.
- Joint, F. A. O., & WHO Expert Committee on Food Additives. (1997). Compendium of Food Additive Specifications: Addendum 5 (No. 52). Food & Agriculture Org.
- Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W., Prodpran, T., & Tanaka, M. (2006). Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper. *Food Hydrocolloids*, 20(4), 492-501.
- Kadam, S. U., Tiwari, B. K., Smyth, T. J., & O'Donnell, C. P. (2015). Optimization of ultrasound assisted extraction of bioactive components from brown seaweed *Ascophyllum nodosum* using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 308-316.
- Khalil, H., Sulaiman, O., Shahrin, S., & Balakrishnan, S. (2021). Extraction and characterization of alginate from brown seaweed: Effect of seasonal and processing variables. *Marine Drugs*, 19(6), 321.
- Khan, W., Rayirath, U. P., Subramanian, S., Jithesh, M. N., Rayorath, P., Hodges, D. M., ... & Critchley, A. T. (2009). Seaweed extracts as biostimulants of plant growth and development. *Journal of Plant Growth Regulation*, 28, 386–399.
- Khajouei, R. A., Keramat, J., Hamdami, N., Ursu, A. V., Delattre, C., Laroche, C., ... & Michaud, P. (2018). Extraction and characterization of an alginate from the Iranian brown seaweed *Nizimuddinia zanardini*. *International journal of biological macromolecules*, 118, 1073-1081.
- Khotimchenko, Y. S., Kovalev, V. V., Savchenko, O. V., & Ziganshina, O. A. (2001). Physical–chemical properties, physiological activity, and usage of alginates,

- the polysaccharides of brown algae. Russian Journal of Marine Biology, 27(Suppl 1), S53-S64.
- Khuri, A. I., & Mukhopadhyay, S. (2010). Response Surface Methodology. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2(2), 128–149.
- Kıvık, T., Ekici, E., Uzun, G., 2016. The Experimental and Statistical Investigation of The Effects of Cutting Parameters and Coating Materials on the Machinability of Hadfield Steel. Gazi University Journal of Science, 29(1), 9-17
- Kloareg, B., & Quatrano, R. S. (1988). Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides. Oceanography And Marine Biology: An Annual Review., 26, 259-315.
- Koçoğlu, Z. G. (2010). Çanakkale Boğazındaki (Çanakkale, Türkiye) bazı kahverengi alglerde alginat miktarının yıllık değişimi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kodalak, N. (2008). Sinop kıyılarındaki “*Cystoseira barbata*” deniz yosunundan alginat üretimi üzerine bir araştırma. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kontominas, M. G. (2020). Use of alginates as food packaging materials. *Foods*, 9(10), 1440.
- Kokova, V., Lukova, P., Baldzhieva, A., Katsarov, P., Delattre, C., Molinié, R., ... & Apostolova, E. (2023). Extraction, Structural Characterization, and In Vivo Anti-Inflammatory Effect of Alginate from *Cystoseira crinita* (Desf.) Borry Harvested in the Bulgarian Black Sea. *Marine drugs*, 21(4), 245.
- Kok, J. M. L., & Wong, C. L. (2018). Physicochemical properties of edible alginate film from Malaysian *Sargassum polycystum* C. Agardh. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9, 87-94.
- Kowalonek, J., Ratajczak, K., & Frydrych, D. (2021). Alginates from brown algae: Extraction and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 103–113.
- Kumar, S., & Sahoo, D. (2017). A comprehensive analysis of alginate content and biochemical composition of leftover pulp from brown seaweed *Sargassum wightii*. *Algal Research*, 23, 233-239.
- Kumar, S., Prakash, C., Chadha, N. K., Gupta, S. K., Jain, K. K., & Pandey, P. K. (2018). Effects of dietary alginic acid on growth and haemato-immunological responses of *Cirrhinus mrigala* (Hamilton, 1822) fingerlings. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 19(5), 373-382.
- Kumar, S., Yadav, A. N., & Kumar, V. (2019). Seasonal variability in the production of polysaccharides from brown seaweeds and their industrial applications. *Carbohydrate Polymers*, 223, 115106.

- Kusumaningrum, H. P., Pratama, F., & Nurhayati, N. (2021). Extraction and characterization of sodium alginate from *Sargassum polycystum* with different pretreatment methods. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 674(1), 012004.
- Labidi, A., Tebassi, H., Belhadi, S., Khettabi, R., & Yallese, M. A. (2018). Cutting Conditions Modeling and Optimization in Hard Turning Using RSM, ANN and Desirability Function. Journal of Failure Analysis and Prevention, 18(4), 1017-1033
- Łabowska, M. B., Michalak, I., & Detyna, J. (2019). Methods of extraction, physicochemical properties of alginates and their applications in biomedical field: A review. International Journal of Biological Macromolecules.
- Lacroix, M., & Le Tien, C. (2005). Edible films and coatings from nonstarch polysaccharides. In Innovations in food packaging (pp. 338-361). Academic Press.
- Lahaye, M., & Robic, A. (2007). Structure and function properties of Ulvan, a polysaccharide from green seaweeds. *Biomacromolecules*, 8(6), 1765–1774.
- Lamidi, S., Olaleye, N., Bankole, Y., Obalola, A., Aribike, E., & Adigun, I. (2022). Applications of Response Surface Methodology (RSM) in Product Design, Development, and Process Optimization. Response Surface Methodology-Research Advances and Applications.
- Latifi, A. M., Sadegh Nejad, E., & Babavalian, H. (2015). Comparison of extraction different methods of sodium alginate from brown alga *Sargassum* sp. localized in the southern of Iran. Journal of Applied Biotechnology Reports, 2(2), 251–256.
- Lee, W. C., Yusof, S., Hamid, N. S. A., & Baharin, B. S. (2006). Optimizing conditions for enzymatic clarification of banana juice using response surface methodology (RSM). Journal of food Engineering, 73(1), 55-63.
- Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). Alginate: Properties and biomedical applications. Progress in Polymer Science, 37(1), 106–126.
- Lei, Y., Du, B., Qian, Y. F., Ye, F., & Zheng, L. J. (2012). Sodium Alginate Extraction by Enzyme-Ultrasonic combined method. *Advanced Materials Research*, 535, 2326-2329.
- Leonard, M., De Boisseson, M. R., Hubert, P., Dalencon, F., & Dellacherie, E. (2004). Hydrophobically modified alginate hydrogels as protein carriers with specific controlled release properties. Journal of controlled release, 98(3), 395-405.
- Li, J., Xu, S., & Wang, F. (2021). Pigments and color changes in brown algae during extraction processes. Journal of Food Science and Technology, 58, 1441-1451.

- Lin, Y., Xing, J., & Sun, W. (2007). The research of sodium alginate on heavy metal pollution control. *Environmental Science and Mangement*, 32(9), 85-88.
- Loa-Ramírez, I., Rodríguez-Montesinos, Y. E., Arvizu-Higuera, D. L., & Hernández-Carmona, G. (2022). Adaptation of the alginate production process for the brown alga *Sargassum horridum* (Fucales, Sargassaceae). *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 23(2), 1–10.
- López-Sánchez, P., Méndez-Pérez, D., & Meléndez-Martínez, A. J. (2020). Colorimetric evaluation of polysaccharides extracted from brown algae. *Food Research International*, 131, 108944.
- Lukova, P., Katsarov, P., Nalbantova, V., Kokova, V., Apostolova, E., Nikolova, M., ... & Delattre, C. (2020). Purification of fucoidan from Bulgarian Black sea algae *Cystoseira crinita* (Desf.) Bory.
- Lukova, P., Apostolova, E., Baldzhieva, A., Murdjeva, M., & Kokova, V. (2023). Fucoidan from eicaria crinita alleviates inflammation in rat paw edema, downregulates pro-inflammatory cytokine levels, and shows antioxidant activity. *Biomedicines*, 11(9), 2511.
- Mansur, A. A. F. (2022). Evaluation of the anticancer and anti-inflammatory potential of the brown seaweed *Cystoseira*.
- Maynard, D. M., & Geesey, G. G. (2011). The effect of guluronic acid content on the gel strength of alginate gels. *Carbohydrate Polymers*, 85(2), 345-351
- Mazumder, A., Holdt, S. L., De Francisci, D., Alvarado-Morales, M., Mishra, H. N., & Angelidaki, I. (2016). Extraction of alginate from *Sargassum muticum*: process optimization and study of its functional activities. *Journal of Applied Phycology*, 28, 3625-3634.
- Mena-García, A., Ruiz-Matute, A. I., Soria, A. C., & Sanz, M. L. (2019). Green techniques for extraction of bioactive carbohydrates. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 119, Article 115612.
- McHugh, D. J. (1987). Production, properties and uses of alginates. In *Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds* (pp. 58–115). FAO Fisheries Technical Paper No. 288. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- McHugh, D. J. (2003). A guide to the seaweed industry.
- McHugh, D. J., & Dennis, J. H. (2003). Alginates. In A. Steinbüchel (Ed.), *Biopolymers* (Vol. 4, pp. 35–67).
- McHugh, D. J., & Dennis, J. (2003). A guide to the seaweed industry. FAO Fisheries Technical Paper No. 441. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

- MGM (2022)., T.C Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü Karadeniz Deniz Suyu Sıcaklığı Verileri
- Milivojevic, M., Pajic-Lijakovic, I., Levic, S., Nedovic, V., & Bugarski, B. (2015). Alginic acid: sources, modifications and main applications. *Alginic Acid—Chemical Structure, Uses and Health Benefits*, ed A. Moore (New York, NY: Nova Science Publishers, Inc.), 45-88.
- Miyashita, K. (2009). The carotenoid fucoxanthin from brown seaweed affects obesity. *Lipids*, 44(3), 295–302.
- Mohammed, A., Bissoon, R., Bajnath, E., Mohammed, K., Lee, T., Bissram, M., & Ward, K. (2018). Multistage extraction and purification of waste *Sargassum natans* to produce sodium alginate: An optimization approach. *Carbohydrate polymers*, 198, 109-118.
- Mohammed, A., Rivers, A., Stuckey, D. C., & Ward, K. (2020). Alginate extraction from *Sargassum* seaweed in the Caribbean region: Optimization using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, 245, Article 116419.
- Mojica, E. R. E., Tongco, J. V., & Cordero, A. B. (2020). Characterization of sodium alginate from *Sargassum muticum* using different drying temperatures. *Philippine Journal of Science*, 149(1), 131–140.
- Montes, L., Gisbert, M., Hinojosa, I., Sineiro, J., & Moreira, R. (2021). Impact of drying on the sodium alginate obtained after polyphenols ultrasound-assisted extraction from *Ascophyllum nodosum* seaweeds. *Carbohydrate Polymers*, 272, 118455.
- Mousavi, S. E., Hatamipour, M. S., & Yegdaneh, A. (2023). Ultrasound-assisted extraction of alginic acid from *Sargassum angustifolium* harvested from Persian Gulf shores using response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 226, 660-669.
- Mooney, D. J. (2012). Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(1), 106–126.
- Murillo-Álvarez, J. I., & Hernández-Carmona, G. (2007). Characterization of alginate blocks by NMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 67(4), 470–477.
- Myklestad, S. (1968). Ion-exchange properties of brown algae I. Determination of rate mechanism for calciumhydrogen ion exchange for particles from *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata*. *Journal of Applied Chemistry*, 18(1), 30-36.
- Nause, R. G., Reddy, R. D., & Soh, J. L. P. (2009). Propylene glycol alginate. In R. C. Rowe, P. J. Sheskey, & M. E. Quinn (Eds.), *Handbook of pharmaceutical excipients* (6th ed., pp. 594–595). London, UK: Pharmaceutical Press.

- Nečas, J., & Bartošíková, L. (2013). Carrageenan: A review. *Veterinární medicína*, 58, 187–205.
- Nieto, M. B. (2009). Structure and function of polysaccharide gum-based edible films and coatings. In *Edible films and coatings for food applications* (pp. 57-112). New York, NY: Springer New York.
- Norajit, K., Kim, K. M., & Ryu, G. H. (2010). Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. *Journal of Food Engineering*, 98(3), 377-384.
- Okolie, C. L., Mason, B., Mohan, A., Pitts, N., & Udenigwe, C. C. (2019). The comparative influence of novel extraction technologies on in vitro prebiotic-inducing chemical properties of fucoidan extracts from *Ascophyllum nodosum*. *Food Hydrocolloids*, 90, 462-471.
- Onsøyen, E. (2001). Alginate production, composition, physicochemical properties, physiological effects, safety, and food applications. In S. S. Cho & M. L. Dreher (Eds.), *Handbook of dietary fiber* (1st ed., pp. 659–674). Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- Orfanoudaki, M., Katsaros, C., & Gkelis, S. (2020). Evaluation of biochemical composition and bioactivities of brown seaweeds from the Aegean Sea. *Journal of Applied Phycology*, 32(5), 3025–3036.
- Ordu, S., & Aysel, M. (2019). Sodyum aljinatın gıda sektöründeki kullanımı ve özellikleri. *Gıda Teknolojileri Dergisi*, 12(2), 100–110.
- Öztürk, M., & Taşkin, E. (2010). Distribution and seasonal variation of marine macroalgae at the Dardanelles (Çanakkale Strait), Turkey. *Journal of the Black Sea/Mediterranean Environment*, 16(3), 275–294.
- Pajić-Lijaković, I., Plavšić, M. B., Nedović, V., & Bugarski, B. (2010). Ca-alginate hydrogel rheological changes caused by yeast cell growth dynamics. In A. Méndez-Vilas (Ed.), *Current research, technology and education topics in applied microbiology and biotechnology* (Book Series No. 2, pp. 1486–1493). Badajoz, Spain: Formatex Research Center.
- Pavlat, A. E., Gossett, C., Camirand, W., & Robertson, G. H. (1999). Ionomeric films of alginic acid. *Journal of Food Science*, 64(1), 61-63.
- Pawar, S. N., & Edgar, K. J. (2012). Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, 33(11), 3279-3305.
- Peasura, N., Laosinwattana, C., & Jaisamut, P. (2015). Extraction and Characterization of Sodium Alginate from Brown Algae *Sargassum polycystum* and Its Application as an Edible Coating. *Journal of Food Science and Technology*, 52(4), 2141–2150.

- Pereira, L., Gheda, S. F., & Ribeiro-Claro, P. J. A. (2009). Analysis by vibrational spectroscopy of seaweed polysaccharides with potential use in food, pharmaceutical, and cosmetic industries. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2009, 1–7.
- Peteiro, C. (2018). Alginate production from marine macroalgae, with emphasis on kelp farming. In B. H. A. Rehm & F. Moradali (Eds.), *Alginates and Their Biomedical Applications* (pp. 27–66).
- Plaza, M., Cifuentes, A., & Ibáñez, E. (2008). In the search of new functional food ingredients from algae. *Trends in Food Science & Technology*, 19(1), 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.07.012>
- Plevneli, A. (1989). Alginik asit ve türevlerinin elde edilmesi ve değerlendirilmesi [Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi]. Ege Üniversitesi Kütüphanesi.
- Polat, E., Ulusoy, H. İ., & Özcan, T. (2021). Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Cystoseira foeniculacea*: Optimization and characterization. *Algal Research*, 52, 102137.
- Praveen, M. A., Parvathy, K. K., Balasubramanian, P., & Jayabalan, R. (2019). An overview of extraction and purification techniques of seaweed dietary fibers for immunomodulation on gut microbiota. *Trends in Food Science & Technology*, 92, 46–64.
- Rehm, B. H. (2009). Alginate production: precursor biosynthesis, polymerization and secretion. In *Alginates: Biology and applications* (pp. 55–71). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Repka, M. A., & Singh, A. (2009). Alginic acid, in handbook of pharmaceutical excipients. pharmaceutical press, London, UK, 6, 20–22.
- Rhein-Knudsen, N., Ale, M. T., Ajalloueian, F., & Meyer, A. S. (2017). Characterization of alginates from Ghanaian brown seaweeds: *Sargassum spp.* and *Padina spp.* *Food Hydrocolloids*, 71, 236–244.
- Rinaudo, M. (2008). Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polymer International*, 57(3), 397–430
- Rioux, L.-E., Turgeon, S. L., & Beaulieu, M. (2007). Characterization of polysaccharides extracted from brown seaweeds. *Carbohydrate Polymers*, 69(3), 530–537.
- Rodrigues, D., Sousa, S., Silva, A., Amorim, M., Pereira, L., Rocha-Santos, T. A. P., Gomes, A. M. P., Duarte, A. C., & Freitas, A. C. (2015). Impact of enzyme- and ultrasound-assisted extraction methods on biological properties of red, brown, and green seaweeds from the Central West Coast of Portugal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(12), 3177–3188.

- Rupérez, P., Ahrazem, O., & Leal, J. A. (2002). Potential antioxidant capacity of sulfated polysaccharides from the edible marine brown seaweed *Fucus vesiculosus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(4), 840–845.
- Saji, S., Hebden, A., Goswami, P., & Du, C. (2022). A brief review on the development of alginate extraction process and its sustainability. *Sustainability*, 14(9), 5181.
- Sales, M., & Ballesteros, E. (2012). Seasonal dynamics and annual production of *Cystoseira crinita* (Fucales: Ochrophyta) dominated assemblages from the northwestern Mediterranean. *Scientia Marina*, 76(2), 391–401.
- Saltmarsh, M. (Ed.). (2013). *Essential guide to food additives*. Royal Society of Chemistry.
- Sarithakumari, C. H., Renju, G. L., & Kurup, G. M. (2013). Anti-inflammatory and antioxidant potential of alginic acid isolated from the marine algae, *Sargassum wightii* on adjuvant-induced arthritic rats. *Inflammopharmacology*, 21, 261–268.
- Sellimi, S., Younes, I., Ayed, H. B., Maalej, H., Montero, V., Rinaudo, M., ... & Nasri, M. (2015). Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed. *International journal of biological macromolecules*, 72, 1358–1367.
- Setyawidati, N. A. R., Puspita, M., Kaimuddin, A. H., Widowati, I., Deslandes, E., Bourgougnon, N., & Stiger-Pouvreau, V. (2018). Seasonal biomass and alginate stock assessment of three abundant genera of brown macroalgae using multispectral high resolution satellite remote sensing: A case study at Ekas Bay (Lombok, Indonesia). *Marine pollution bulletin*, 131, 40–48.
- Shah, S. A., & Thassu, D. (2009). Ammonium alginate. In R. C. Rowe, P. J. Sheskey, & M. E. Quinn (Eds.), *Handbook of pharmaceutical excipients* (6th ed., p. 41). London, UK: Pharmaceutical Press.
- Sheldon, R. A., & van Pelt, S. (2013). Enzyme immobilisation in biocatalysis: why, what and how. *Chemical Society Reviews*, 42(15), 6223–6235.
- Siriwardhana, N., Jeon, Y. J., & Lee, K. W. (2008). Potential cholesterol-lowering effects of seaweed extract. *Journal of Food Science and Nutrition*, 13(1), 19–24.
- Sirviö, J. A., Kolehmainen, A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., & Hormi, O. E. (2014). Biocomposite cellulose-alginate films: Promising packaging materials. *Food chemistry*, 151, 343–351.
- Sivagnanam, S. P., Yin, S., Choi, J. H., Dufossé, L., & Kim, S. K. (2015). Biological properties of fucoxanthin: A review. *Journal of Medicinal Food*, 18(6), 606–616.

- Skjåk-Bræk, G., Grasdalen, H., & Smidsrød, O. (2018). Inhomogeneous polysaccharide ionic gels. *Carbohydrate Polymers*, 10(1), 31–54.
- Smidsrød, O., Glover, R. M., & Whittington, S. G. (1973). The relative extension of alginates having different chemical composition. *Carbohydrate research*, 27(1), 107-118.
- Smidsrød, O., & Skjåk-Bræk, G. (1990). Alginate as immobilization matrix for cells. *Trends in Biotechnology*, 8, 71–78.
- Smidsrød, O., & Christensen, B. E. (1991). Alginates. In S. Dumitriu (Ed.), *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility* (pp. 245–282). Marcel Dekker.
- Stojkovska, J., Kostić, D., Jovanović, Ž., Vukašinović-Sekulić, M., Mišković-Stanković, V., & Obradović, B. (2014). A comprehensive approach to in vitro functional evaluation of Ag/alginate nanocomposite hydrogels. *Carbohydrate polymers*, 111, 305-314.
- Sugiono, S., Masruri, M., Estiasih, T., & Widjanarko, S. B. (2019). Optimization of extrusion-assisted extraction parameters and characterization of alginate from brown algae (*Sargassum cristaefolium*). *Journal of food science and technology*, 56(8), 3687-3696.
- Szekalska, M., Puciłowska, A., Szymańska, E., Ciosek, P., & Winnicka, K. (2016). Alginate: current use and future perspectives in pharmaceutical and biomedical applications. *International journal of polymer science*, 2016(1), 7697031.
- Taşkın, E., Öztürk, M., Kurt, O., & Satıl, F. (2012). Marine macroalgae of the Eastern Black Sea coast of Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 36(2), 123–138.
- Tiwari, B. K. (2015). Ultrasound: A clean, green extraction technology. *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100–109.
- Tønnesen, H. H., & Karlsen, J. (2002). Alginate in drug delivery systems. *Drug development and industrial pharmacy*, 28(6), 621-630.
- Torabi, P., Hamdami, N., & Keramat, J. (2022). Microwave-assisted extraction of sodium alginate from brown macroalgae *Nizimuddinia zanardini*, optimization and physicochemical properties. *Separation Science and Technology*, 57(6), 872-885.
- Torres, M. R., Sousa, A. P. A., Silva Filho, E. A. T., Melo, D. F., Feitosa, J. P. A., de Paula, R. C. M., & Lima, M. G. S. (2007). Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil. *Carbohydrate Research*, 342(14), 2067–2074.

- Torres, M. L., Fernandez, J. M., Dellatorre, F. G., Cortizo, A. M., & Oberti, T. G. (2019). Purification of alginate improves its biocompatibility and eliminates cytotoxicity in matrix for bone tissue engineering. *Algal Research*, 40, 101499.
- Torres, M. L., Pérez, M. D., & García, M. A. (2022). Alginates: Structure, properties, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(6), 510–522. <https://doi.org/10.1002/app.510>
- Trica, B., Delattre, C., Gros, F., Ursu, A. V., Dobre, T., Djelveh, G., & Oancea, F. (2019). Extraction and characterization of alginate from an edible brown seaweed (*Cystoseira barbata*) harvested in the Romanian Black Sea. *Marine drugs*, 17(7), 405.
- Truong, V. D., Walter Jr, W. M., & Giesbrecht, F. G. (1995). Texturization of sweetpotato puree with alginate: effects of tetrasodium pyrophosphate and calcium sulfate. *Journal of food science*, 60(5), 1054-1059.
- Truus, K., Vaher, M., & Taure, I. (2001). Algal biomass from *Fucus vesiculosus* (Phaeophyta): Investigation of the mineral and alginate components. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2), 95-103.
- Toft, K., Grasdalen, H., & Smidsrød, O. (1986). Synergistic gelation of alginates and pectins.
- van den Brink, P., Zwijnenburg, A., Smith, G., Temmink, H., & van Loosdrecht, M. (2009). Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, 345(1-2), 207-216.
- Vergés, A., Alcoverro, T., & Ballesteros, E. (2009). Role of fish herbivory in structuring the vertical distribution of canopy algae *Cystoseira* spp. in the Mediterranean Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 375, 1–11.
- Vijayalakshmi, K., Latha, S., Rose, M. H., & Sudha, P. N. (2017). Industrial applications of alginate. In *Industrial applications of marine biopolymers* (pp. 545-575). CRC press.
- Wang, B., Li, Y., Wu, N., & Lan, C. Q. (2008). CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79, 707–718.
- Wang, W., & Wang, Y. (2017). Seasonal variation in biochemical composition and alginate extraction from *Sargassum horneri*. *Algal Research*, 24, 43–49.
- Wan, J., Jiang, F., Xu, Q., Chen, D., & He, J. (2016). Alginic acid oligosaccharide accelerates weaned pig growth through regulating antioxidant capacity, immunity and intestinal development. *Rsc Advances*, 6(90), 87026-87035.

- Wijesinghe, W. A. J. P., & Jeon, Y. J. (2012). Biological activities and potential industrial applications of fucoidans and other brown-algal polysaccharides: A review. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 13–20.
- Wasikiewicz, J. M., Lewandowska, M., & Nowak, J. (2005). FTIR studies of alginate and its derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(8), 1891–1897.
- Yadav, M., & Ahmadi, Y. (2019). Alginates: Source, chemistry, and properties. In *Alginates* (pp. 1-24). Apple Academic Press.
- Yang, H., Yu, Q., Yang, X., & Li, X. (2011). Thermal degradation kinetics of sodium alginate. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1187–1192.
- Yao, L., Li, X., & Wang, Q. (2020). Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from macroalgae: A review. *Food Chemistry*, 330, 127228.
- Yenigül, M., ve Sertdemir, Ö., (1983). Alginik asit ve alginatların bazı özellikleri üzerine çalışmalar, *Doğa Bilim Dergisi*, Temel Bilm., Cilt 7, 1983.
- Yuan, Y., & Macquarrie, D. J. (2015). Microwave assisted step-by-step process for the production of fucoidan, alginate sodium, sugars and biochar from *Ascophyllum nodosum* through a biorefinery concept. *Bioresource technology*, 198, 819-827.
- Yuan, Y., Chen, J., Sun, Y., & Wang, C. (2021). Preparation and characterization of sodium alginate-based hydrogel films for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1677–1685.
- Yuan, Y., Liu, Q., Zhang, Y., & Wu, X. (2023). Optimization of alginate extraction from *Sargassum muticum* using response surface methodology: Yield, viscosity and molecular weight distribution. *Carbohydrate Polymers*, 320, 120957.
- Yudiati, E., & Isnansetyo, A. (2017). Characterizing the Three Different Alginate Type of *Sargassum siliculosum*. *ILMU KELAUTAN: Indonesian Journal of Marine Sciences*, 22(1), 7–14.
- Yücel, T. B. (2022). Comparison of volatile chemical components of *Cystoseira crinita* Duby by hydrodistillation (HD) and solid-phase microextraction (SPME) methods and antimicrobial and scolicidal activities of essential oil and extracts. *Turkish Journal of Chemistry*, 46(2), 378-393.
- Youssouf, L., Lallemand, L., Giraud, P., Soulé, F., Bhaw-Luximon, A., Meilhac, O., ... & Couprie, J. (2017). Ultrasound-assisted extraction and structural characterization by NMR of alginates and carrageenans from seaweeds. *Carbohydrate Polymers*, 166, 55-63.
- Younes, M., Aggett, P., Aguilar, F., Crebelli, R., Filipič, M., ... & Dusemund, B. (2017). Re-evaluation of alginic acid and its sodium, potassium, ammonium and calcium salts (E 400–E 404) as food additives. *EFSA Journal*, 15(11), e05049.

- Zeybek, N., Yılmaz, B., & Kaya, M. (2021). Deniz yosunlarından elde edilen biyopolimerlerin özellikleri ve uygulama alanları. *Uluslararası Biyoteknoloji Dergisi*, 15(3), 45–58.
- Zhang, L., Li, Z., Liu, H., & Wang, P. (2014). Extraction and characterization of sodium alginate from brown seaweed. *Carbohydrate Polymers*, 103, 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.044>
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, A., & Cheng, X. (2015). Characterization and application of sodium alginate extracted from *Undaria pinnatifida*. *Carbohydrate Polymers*, 119, 207–214.
- Zhang, B., Lan, W., & Xie, J. (2022). Chemical modifications in the structure of marine polysaccharide as serviceable food processing and preservation assistant: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 223, 1539-1555.
- Zhang, X., Chen, J., Shao, X., Li, H., Jiang, Y., Zhang, Y., & Yang, D. (2023). Optimizing Extraction Condition and Characterization the Structural and Physical property of the Alginate Pretreated by High-pressure Homogenization.
- Zhu, B., Ni, F., Sun, Y., Yao, Z., & Chen, Y. (2019). Effects of drying methods on physicochemical properties and bioactivities of polysaccharides from brown seaweed *Laminaria japonica*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 1295–1302.
- Zhu, X., Healy, L., Das, R. S., Bhavya, M. L., Karuppusamy, S., Sun, D. W., ... & Tiwari, B. K. (2023). Novel biorefinery process for extraction of laminarin, alginate and protein from brown seaweed using hydrodynamic cavitation. *Algal Research*, 74, 103243.
- Zrid, R., Bentiss, F., Ali, R. A. B., Belattmania, Z., Zarrouk, A., Elatouani, S., ... & Sabour, B. (2016). Potential uses of the brown seaweed *Cystoseira humilis* biomass: 1-Sodium alginate yield, FT-IR, 1 H NMR and rheological analyses. *J. Mater. Environ. Sci*, 7, 613-620.