

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SİYAH ÇAY ÜRETİMİNİN FARKLI AŞAMALARINDA ORTAYA ÇIKAN
ATIKLARIN DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ ARTTIRILMASI
AMAÇLI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Hatice ÖZMEN ALTAY

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SİYAH ÇAY ÜRETİMİNİN FARKLI AŞAMALARINDA ORTAYA ÇIKAN
ATIKLARIN DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ ARTTIRILMASI
AMAÇLI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Hatice ÖZMEN ALTAY

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2021

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYAH ÇAY ÜRETİMİNİN FARKLI AŞAMALARINDA ORTAYA ÇIKAN
ATIKLARIN DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ ARTTIRILMASI
AMAÇLI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hatice ÖZMEN ALTAY

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2019-4983 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEMMUZ 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYAH ÇAY ÜRETİMİNİN FARKLI AŞAMALARINDA ORTAYA ÇIKAN
ATIKLARIN DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ ARTTIRILMASI
AMAÇLI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hatice ÖZMEN ALTAY

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 08/07/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT

Prof. Dr. Nuriye Altınay PERENDECİ

ÖZET

SİYAH ÇAY ÜRETİMİNİN FARKLI AŞAMALARINDA ORTAYA ÇIKAN ATIKLARIN DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ ARTTIRILMASI AMAÇLI ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hatice ÖZMEN ALTAY

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Temmuz 2021; 104 sayfa

Bu çalışmada, ÇAYKUR'a ait üretim yöntemleri farklı iki fabrikadan, üç sürgün döneminde, siyah çay üretim hattının 4 farklı aşamasında ortaya çıkan çay atıkları çalışma materyali olarak kullanılmıştır. Bu atık çayların fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek birbirinden farkları ortaya konmuştur. Böylece çay atıklarının farklı şekillerde değerlendirilmesine katkı sağlamak amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında ilk olarak örnek alınan atık çaylar öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Bu örneklerin nem, su aktivitesi, yığın yoğunluğu ve kül miktarı gibi özellikleri belirlenip, atıklardan elde edilen ekstraktların polifenolik madde miktarı, toplam fenolik madde miktarı, kateşinler, kafein gibi kimyasal bileşenleri belirlenmiştir. Ayrıca atık çayların değerlendirilmesi açısından önemli olan selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde analizleri de bu örneklerde yapılmıştır. Bunlara ek olarak 44 gün süren inkübasyon ile biyokimyasal metan potansiyeli analizi de gerçekleştirilerek bu alanda özgün bir çalışma yapılmıştır.

Elde edilen bulgular ve yapılan istatistiksel analizler sonucunda, atık çayların yığın yoğunluğu üzerine üretim yöntemi, atık çayların alındığı üretim hattı bölümü (lokasyon), sürgün dönemi ve bunların birbiri ile interaksiyonları ($p<0.001$) önemli bulunurken; nem, su aktivitesi, su ekstraktı, kül miktarları üzerine üretim yöntemi hariç diğer parametreler ($p<0.001$) önemli derecede etkili bulunmuştur. Polifenolik madde analizinde birçok polifenol içeriği üzerine, bu üç parametre önemli etkide bulunurken, toplam fenolik madde miktarı üzerine atık çeşidi ($p<0.001$) ve sürgün dönemi ($p<0.01$) önemli etkide bulunmuştur. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde analizinde sürgün ve atık çeşidi ($p<0.001$) önemli derecede etkili bulunmuştur. Teorik metan potansiyelinde birbirine yakın olan sonuçlar, biyokimyasal metan potansiyelinde sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde farklılık göstermiştir. En yüksek metan üretimi ise 1. Sürgün dönemine ait çaylarda belirlenmiştir.

Bu sonuçlar, Türk çay sanayinde önemli bir sorun olan atıkların sürgün dönemi, atık çeşidi ve üretim yöntemine bağlı olarak farklı özellikler taşıdığını göstermiştir. Elde edilen veriler atık değerlendirme çalışmalarında araştırmacılara ve sanayi çalışanlarına yararlı olacak nitelikler taşımaktadır.

ANAHTAR KELİMELEER: Atık ay, Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP), Fenolik kompozisyon, Hemiselüloz, Lignin, Selüloz

JÜRİ: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT

Prof. Dr. Nuriye Altınay PERENDECİ



ABSTRACT

DETERMINING THE PROPERTIES OF TEA WASTE GENERATED AT DIFFERENT STAGES OF BLACK TEA PRODUCTION TO ENHANCE THE ASSESSMENT OPPORTUNITIES

Hatice Özmen ALTAY

MSc. Thesis in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

July 2021; 104 pages

In this study, tea wastes, occurred from 4 different stages of the black tea production line during three exile periods, from two factories of ÇAYKUR with different production methods were used as an example. The physical and chemical properties of the samples were determined and their differences from each other were revealed. Thus, it is aimed to contribute to the evaluation of tea wastes in different ways.

Within the scope of the study, first of all, the tea wastes taken as samples were ground and homogenized. The properties of the samples such as moisture, water activity, bulk density and ash content were determined, and chemical composition elements such as polyphenolic substance amount, total phenolic substance amount, catechins, caffeine of the extracts obtained from the wastes were determined. In addition, cellulose, hemicellulose, lignin and soluble matter analyzes, which are important for the evaluation of tea waste, were also performed in these samples. In addition to these, biochemical methane potential analysis was carried out with an incubation that lasted for 44 days, and the first original study in this area was made.

As a result of the findings and statistical analyzes, the production method, waste type, exile period and their interactions with each other are important on the bulk density of tea wastes; except for the production method, other parameters were found to be significantly effective on humidity, water activity, water extract, ash amounts. In the analysis of polyphenolic substances, these three parameters had a significant effect on the content of many polyphenols, while the type of waste ($p<0.001$) and the exile period ($p<0.001$) had a significant effect on the total amount of phenolic substances. In the analysis of cellulose, hemicellulose, lignin and soluble substances, exile period and waste types were found to be very effective. The results, which were close to each other in theoretical methane potential, differed in biochemical methane potential in exile period, location and production method. The highest methane production was determined in the teas belonging to the 1st exile period.

These results showed that the tea waste, which is an important problem in the Turkish tea industry, has different characteristics depending on the exile period, waste type and production method. The data obtained have the qualities that will be useful to researchers and industrial workers in tea waste evaluation studies.

KEYWORDS: Biochemical Methan Potential, Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Phenolic composition, Tea waste

COMMITTEE: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT

Prof. Dr. Nuriye Altınay PERENDECİ



ÖNSÖZ

Atık çayların değerlendirilerek tekrardan sanayiye kazandırılması gibi önemli bir konuda yazılmış olan bu tezin hazırlanma sürecindeki katkıları nedeniyle danışman hocam Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR'e teşekkür etmeyi borç bilirim. Yine zorlu olabilecek bu süreci kolaylaştırma adına desteklerini esirgemeyen Sinem SALMAN'a, Gülsüm ÖZ'e, Hilal ÜNYAY'a, laboratuvarlarını kullanmama müsaade eden ve bilgilerini bizden sakınmayan jüri üyesi Prof. Dr. Altınay PERENDECİ'ye ne kadar teşekkür etsem azdır. Ayrıca jürimde yer alan Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT'a da verdiği değerli katkılardan ötürü teşekkür ederim. Tezime mali destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve çalışanlarına da teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da tüm bu süreçteki desteklerinden ötürü eşim Ahmet Aykut ALTAY ve aileme de sonsuz minnettar olduğumu belirtmek isterim.



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Siyah Çay Üretiminin Farklı Aşamalarında Ortaya Çıkan Atıkların Değerlendirme Olanaklarının Arttırılması Amaçlı Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

08/07/2021

Hatice ÖZMEN ALTAY

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	i
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Çay ve Çayın Tarihi	3
2.2. Çayın Kimyasal Bileşenleri.....	6
2.3. Çay Üretim Aşamaları.....	11
2.3.1.Hammadde seçimi	11
2.3.2.Soldurma.....	12
2.3.3.Kıvrırma Kıvrırma	12
2.3.4.Fermantasyon	13
2.3.5.Kurutma	15
2.3.6.Tasnif ve paketleme.....	15
2.4. Atık Çay	17
2.4.1.Atık çaylarının değerlendirilmesi	19
3. MATERYAL VE METOT.....	23
3.1. Materyal	23
3.2. Metot	25
3.2.1.Ekstraksiyon	25
3.2.2.Nem ve su aktivitesi	25
3.2.3.Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu	25
3.2.4.Su ekstraktı tayini	25
3.2.5.Toplam fenolik madde miktarı tayini	26
3.2.6.Polifenolik madde kompozisyonu ve kafein miktarının belirlenmesi	26
3.2.7.Kül tayini	27
3.2.8.Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde analizi.....	27
3.2.9.Teorik metan potansiyeli	28

3.2.10.	Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)	29
3.2.10.1.	Toplam katı madde (TKM) analizi	30
3.2.10.2.	Uçucu katı madde (UKM) analizi	30
3.2.10.3.	Makro ve mikro besin elementleri ve tampon çözelti	30
3.2.10.4.	Gaz kompozisyonu analizi	31
3.2.10.5.	Üretilen biyogaz miktarının ölçülmesi	32
3.2.10.6.	Elemental analiz	32
3.3.	İstatistiksel Analiz	32
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1.	Nem Miktarı ve Su Aktivitesi	33
4.2.	Yığın Yoğunluğu.....	38
4.3.	Kül Tayini	42
4.4.	Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini.....	46
4.5.	Polifenolik Madde Kompozisyonu ve Kafein Miktarının Belirlenmesi	49
4.6.	Su Ekstraktı Tayini.....	70
4.7.	Selüloz, Hemiselüloz, Lignin ve Çözünür Madde Analiz Sonuçları	73
4.8.	Elemental Analiz	85
4.9.	Atık Çayın Teorik Metan Potansiyeli.....	85
4.10.	Biyokimyasal Metan Potansiyeli.....	86
4.11.	Teorik ve Biyokimyasal Metan Potansiyeli Değerlerinin Karşılaştırılması.....	88
5.	SONUÇLAR	90
6.	KAYNAKLAR.....	92
7.	EKLER	99
ÖZGEÇMİŞ		

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

µl	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
A	: Absorbans
A _w	: Su aktivitesi
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: kilogram
L	: Litre
m	: Metre
M	: Molar
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
°C	: Santigrad derece
s	: Saniye
sa	: Saat
S _f	: Seyreltme faktörü
K	: Kelvin

* Tezde ondalık ayırıcı olarak nokta (.) kullanılmıştır.

Kısaltmalar

ADF	: Asit Deterjan Lifi
ADL	: Asit Deterjan Lignin
ADS	: Asit Deterjan Çözeltisi

AÜ : Akdeniz Üniversitesi
BMP : Biyokimyasal Metan Potansiyeli
C : (+)- Kateşin
CG : (+)- Kateşin gallat
EC : (-)-Epikateşin
ECG : (-)-Epikateşin gallat
EGCG : (-)-Epigallokateşin gallat
GAE : Gallik asit eşdeğeri
GC : (-)-Gallokateşin
GC : Gaz Kromatografisi
GCG : (-)-Gallokateşin gallat
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
K : Kafein
KM : Kuru madde
KO : Kareler ortalaması
N : Örnek sayısı
NDF : Nötral Deterjan Lifi
NDS : Nötral Deterjan Çözeltisi
ODTÜ: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
SAS : Statistical Analysis Software
SD : Serbestlik Derecesi
TKM : Toplam Katı Madde
TS : Toplam Katı
UKM : Uçucu Katı Madde
VK : Varyasyon Kaynakları
VS : Uçucu Katı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bazı çay kateşinlerinin yapısı	8
Şekil 2.2. Çay Üretim Akış Şeması	11
Şekil 2.3. Kateşinlerin oksidasyonundaki ilk aşama.....	14
Şekil 2.4. Gallokateşinlerin oksidasyonu.....	14
Şekil 2.5. Theaflavin oluşumu	15
Şekil 2.6. Siyah çay sınıflandırma aşamaları	17
Şekil 2.7. Siyah Çay Üretim Akış Şeması ve Proseste Atık Çıkan Aşamalar (Lokasyonlar).....	18
Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan, iki farklı yöntemle üretilen atık çaylar (a,b,c :CTC yöntemi ile; d,e,f : Orthodox yöntemi ile üretilen çaydan çıkan atık çay)	24
Şekil 3.2. Analizde kullanılan BMP şişesi.....	29
Şekil 4.1. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri	35
Şekil 4.2. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri.....	35
Şekil 4.3. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri	36
Şekil 4.4. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri	36
Şekil 4.5. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri.....	37
Şekil 4.6. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri.....	37
Şekil 4.7. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri.....	38
Şekil 4.8. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri	38
Şekil 4.9. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların yığın yoğunluğu değerleri.....	41
Şekil 4.10. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların yığın yoğunluğu değerleri.....	41

Şekil 4.11. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların yığın yoğunluğu değerleri	42
Şekil 4.12. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların yığın yoğunluğu değerleri	42
Şekil 4.13. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların kül değerleri	45
Şekil 4.14. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların kül değerleri.....	45
Şekil 4.15. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların kül değerleri.....	46
Şekil 4.16. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların kül değerleri	46
Şekil 4.17. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların toplam fenolik madde değerleri.....	49
Şekil 4.18. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların GA değerleri	55
Şekil 4.19. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların GA değerleri	56
Şekil 4.20. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların GA değerleri.....	56
Şekil 4.21. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların GA değerleri.....	57
Şekil 4.22. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların GC değerleri.....	57
Şekil 4.23. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların GC değerleri	58
Şekil 4.24. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların GC değerleri	58
Şekil 4.25. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların GC değerleri	59
Şekil 4.26. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların EGC değerleri	59
Şekil 4.27. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların EGC değerleri.....	60
Şekil 4.28. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların EGC değerleri.....	60
Şekil 4.29. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların EGC değerleri.....	61
Şekil 4.30. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların C değerleri	61
Şekil 4.31. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların C değerleri	62
Şekil 4.32. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların K değerleri	62

Şekil 4.33. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların K değerleri.....	63
Şekil 4.34. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların K değerleri.....	63
Şekil 4.35. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların K değerleri.....	64
Şekil 4.36. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların EGCG değerleri	64
Şekil 4.37. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların EGCG değerleri.....	65
Şekil 4.38. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların EGCG değerleri.....	65
Şekil 4.39. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların EGCG değerleri.....	66
Şekil 4.40. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların EC değerleri.....	66
Şekil 4.41. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların CG değerleri.....	67
Şekil 4.42. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların toplam kateşin değerleri.....	67
Şekil 4.43. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların toplam kateşin değerleri.....	68
Şekil 4.44. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların toplam kateşin değerleri	68
Şekil 4.45. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların toplam kateşin değerleri	69
Şekil 4.46. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların su ekstrakt değerleri.....	72
Şekil 4.47. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların su ekstraktı değerleri.....	72
Şekil 4.48. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların su ekstraktı değerleri.....	73
Şekil 4.49. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların su ekstraktı değerleri.....	73
Şekil 4.50. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların çözünür madde değerleri.....	77
Şekil 4.51. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların çözünür madde değerleri.....	77

Şekil 4.52. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların çözünür madde değerleri	78
Şekil 4.53. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların çözünür madde değerleri	78
Şekil 4.54. . Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri.....	79
Şekil 4.55. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri.....	79
Şekil 4.56. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların hemiselüloz değerleri.....	80
Şekil 4.57. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların hemiselüloz değerleri	80
Şekil 4.58. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri.....	81
Şekil 4.59. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri.....	81
Şekil 4.60. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların hemiselüloz değerleri.....	82
Şekil 4.61. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların hemiselüloz değerleri	82
Şekil 4.62. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların lignin değerleri.....	83
Şekil 4.63. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların lignin değerleri	83
Şekil 4.64. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların lignin değerleri.....	84
Şekil 4.65. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların lignin değerleri	84
Şekil 4.66. Atık çay örneklerinden üretilen metan miktarlarının (mLCH ₄ /gUKM) zamanla değişimi.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ükelere göre 2019 yılı çay üretim miktarı.....	4
Çizelge 2.2. Ükelere göre 2019 yılı çay tarım alanı	4
Çizelge 2.3. Fenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması.....	6
Çizelge 3.1. Polifenolik madde ve kafein analizi HPLC şartları	26
Çizelge 3.2. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları.....	30
Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları	31
Çizelge 4.1. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların nem miktarı ve su aktivitesi (Aw) değerleri.....	33
Çizelge 4.2. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların nem miktarı ve su aktivitesi değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	34
Çizelge 4.3. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların nem miktarı ve su aktivitesi değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	34
Çizelge 4.4. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların yığın yoğunluğu değerleri	39
Çizelge 4.5. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların yığın yoğunluğu değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	40
Çizelge 4.6. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların yığın yoğunluğu değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	40
Çizelge 4.7. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam kül değerleri	43
Çizelge 4.8. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam kül değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	44
Çizelge 4.9. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam kül değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	44
Çizelge 4.10. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam fenolik madde değerleri.....	47
Çizelge 4.11. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam fenolik madde değerlerine ait varyans analizi sonuçları	48

Çizelge 4.12. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam fenolik madde ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları	48
Çizelge 4.13. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların polifenolik madde ve kafein değerleri.....	50
Çizelge 4.14. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların polifenolik madde ve kafein değerlerine ait varyans analizi sonuçları	53
Çizelge 4.15. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların polifenolik madde ve kafein değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları	54
Çizelge 4.16. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların su ekstraktı değerleri	70
Çizelge 4.17. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların su ekstraktı değerlerine ait varyans analizi sonuçları.....	71
Çizelge 4.18. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların su ekstraktı değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	71
Çizelge 4.19. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların çözünmüş madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerleri.....	74
Çizelge 4.20. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların çözünmüş madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerlerine ait varyans analizi sonuçları	75
Çizelge 4.21. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların çözünmüş madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları	76
Çizelge 4.22. Atık çayda bazı kaynaklardan alınan lignin, selüloz ve hemiselüloz değerleri.....	76
Çizelge 4.23. Farklı lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların C, H, N, S değerleri	85
Çizelge 4.24. Atık çayda bazı kaynaklardan alınan C, H, N değerleri	86
Çizelge 4.25. Atık çayların Buswell eşitliği ile hesaplanan teorik metan potansiye	86
Çizelge 4.26. Atık çayların kümülatif metan değerleri.....	88
Çizelge 4.27. Atık çayların pratik biyokimyasal metan üretim değerleri ve teorik biyokimyasal metan üretiminin karşılaştırması.....	89

1. GİRİŞ

Çay, Angiospermea çiçek açanlar bölümünden Dicotyledonea sınıfından Theaceae familyasına ait yapraklarını dökmeyen bir bitkidir. Çay bitkisinin kabul edilen adı *Camellia sinensis* (L.) O.Kuntze'dir ve botanikçiler morfolojik farklılıklarını göz önüne alarak çayın üç farklı varyetesi olduğu konusunda hemfikirdirler. Bunlar Çin çayı, Assam çayı ve Kamboçya çayıdır (Kacar 2010). Kendine özgü duyuşal özellikleri, canlandırıcı etkisi, sağlık üzerine olumlu etkileri ve diğer içeceklerle kıyaslandığında, kısmi ucuzluğu çayın popülaritesini artıran önemli unsurlardır (Hanay 2011).

Dünyada sudan sonra en fazla tüketilen içecek olan çay, farklı şekillerde üretilmekte ve fermentasyon derecesine göre yeşil, oolong ve siyah çay olarak temelde üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Yaş çay yaprağı, üretilecek çay çeşidine göre; soldurma, kıvrırma, fermentasyon, enzim inaktivasyonu ve kurutma gibi birçok işlem basamağından geçer. Hammadde iki buçuk yaprak esasına göre toplandıktan sonra ilk olarak soldurma işlemi yapılmaktadır. Burada amaç nem oranını azaltıp kuru madde oranını artırarak çayı sonraki işlemlere hazır hale getirmektir. Ardından çay kıvrırma işlemine tabi tutulur ve yapraklardaki öz suyun dışarı çıkması sağlanır. Öz suyun havayla teması sonucunda oksidasyon hızlanır. Kıvrırma ile başlayan fermentasyon bir sonraki aşamayı oluşturur. Üç saate kadar çıkabilen fermentasyon süresi çayın aroması ve tadı üzerinde oldukça etkilidir. Gerekinden daha kısa veya uzun fermentasyon istenmeyen sonuçlar ortaya çıkmasına sebep olabilir. Fermentasyon sonrası çay yaprakları fırınlarda ve döner kurutucularda kurutmaya gönderilir. Bu aşamada yapraklardaki nem miktarı %3-4 seviyesine kadar düşürülür. Son aşama, çayın partikül büyüklüğüne ve kalitesine göre tasnif edilip paketlenmesidir. Tüm bu aşamalardan geçen çay ambalajlanarak pazara sunulur.

2019 yılı verilerine göre (Anonymous 1) dünyada 6 512 080 ton çay üretilmekte ve bu üretim süreci atık çay oluşumunu da beraberinde getirmektedir. Üretim sırasında, elek üstünde, kurutma havası çıkışında ve elektrostatik tutucularda oluşan atık çaylar; lif, sap ve tozdan meydana gelmektedir. Türkiye'de, ÇAYKUR fabrikalarında yılda 30 000-40 000, özel fabrikalar da dahil edildiğinde 100 000-110 000 ton atık çay ortaya çıkmaktadır (Dok vd. 2016). Çay fabrikalarında bu atık ciddi problemlere sebep olur. Türkiye'de bu atık çaylar tarlalarda gübre kullanımı dışında herhangi bir endüstriyel alanda değerlendirilmemektedir (Gündoğdu 2010) denilmekle birlikte son yıllarda atıklardan çay konsantresi üretimi yapıldığı görülmektedir. Atıklardan kafein üretimi teşebbüsleri de bulunmaktadır. Bu nedenle her yıl ortaya çıkan tonlarca atık çayın daha iyi değerlendirilip ekonomiye kazandırılması için, atık çayların özelliklerinin belirlenip bunların ortaya konulması önemlidir.

Atık çayların çeşitli alanlarda değerlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle solucan gübresi ile karıştırılarak tarımda kullanım olanağı araştırılırken; atık çaydan biyogaz ve biyoyakıt olarak da faydalanılmaya çalışılmaktadır (Nzila vd. 2010; Soysa vd. 2016; Yadav vd. 2016; Basumatary vd. 2018; Ghosh vd. 2018; Manyuchi vd. 2018; Özenç ve Hut 2018). Boya malzemesi, çimento güçlendirici, sorpsiyon ve adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması konularında çeşitli çalışmalar yürütülmektedir (Demirbaş ve Aslan 1998; Çay vd. 2004; Wasewar vd. 2009; Wan vd. 2014; Weng vd. 2014; Peker 2015; Gundogdu vd. 2018).

Günümüzde Türkiye’de çay atıklarının bir kısmından siyah çay ekstraktı konsantresi üretilmektedir. Ancak eksraksiyondan sonra geriye yine hacimli bir atık kalmaktadır. Atıkların çay fabrikalarında yarattığı büyük problemi çözmek için bazı çay fabrikalarında çay işlemede kullanılan enerjinin bir kısmının sağlanması için atıklar buhar kazanlarında yakılarak ısı enerjisi elde edilmektedir. Atıkların diğer önemli ve yaygın bir değerlendirme şekli ise bu atıkları bölgedeki çay üreticisine bedelli veya bedelsiz olarak verilmesidir. Çay üreticileri bu atıkları besledikleri süt sığırlarına altlık olarak kullanmakta ve daha sonra da çay bahçelerine gübre olarak vermektedir. Ancak bazı hallerde bu çay atıkları elenip kırılıp normal çaylarla karıştırılarak veya başka yöntemler kullanılarak düşük kaliteli çay şeklinde piyasaya sürülebilmektedir.

Çalışma sonucunda çay atıklarının kullanılan alanlar dışında da değerlendirilebileceği, gerek toplam fenolik madde, polifenolik madde kompozisyonu miktarı gerekse de elde edilen metan potansiyeli sonuçlarına göre ortaya konulmuştur. Ulusal ekonomiler için atıkların çeşitli yöntemlerle geri kazanılması son derece önemlidir. Dünyanın önde gelen çay üreticilerinden olan ülkemiz bunun doğal sonucu olarak yine önemli bir atık çay üreticisidir. Öte yandan Türkiye’de çayın hasadının elle yapılmaması, hasadın kaba yapılması, bakım, budama ve çaylıkların yaşlanması nedeni ile atık miktarı diğer ülkelerden oransal olarak çok daha fazladır. Bu atık çayların yakılarak ya da çöp alanlarına atılarak bertaraf edilmesi yerine hammadde olarak yeniden değerlendirilmesi ülke ekonomisi için de olumlu sonuçlar doğuracaktır (Acar vd. 2016). Ekonomik boyutunun yanında çevrenin korunması açısından da atık çayların kaynak olarak başka alanlarda kullanılmaları ekolojik kirliliği azaltacaktır.

Bu bilgiler doğrultusunda tez kapsamında, farklı yöntemler (Çaykur ve CTC) ile üretim yapan Çaykur’a ait 2 fabrikadan, 3 sürgün döneminde atık çay örnekleri temin edilmiştir. İki farklı fabrikanın 4 ayrı lokasyonundan alınan atık çayların özelliklerinin belirlenmesi amacıyla polifenolik madde kompozisyonu, toplam fenolik madde miktarı, selüloz, hemiselüöz, lignin ve çözünür madde miktarı analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca atık çayların biyokimyasal metan potansiyeli ölçülerek hesaplanan teorik metan potansiyeli değerleri ile de karşılaştırılması yapılmıştır.

Çalışma kapsamında üç farklı sürgün döneminde dört farklı atık çay çeşidi incelenmiştir. Bu durum atık çayları sınıflandırma yönünde daha geniş bilgi sağlarken değerlendirilmesi için de farklı seçenekleri gündeme getirebilme olanağı sunmaktadır. Ek olarak biyometan potansiyeli çalışmalarının genellikle yeşil çay atığı üzerine yoğunlaştığını göz önüne alırsak, bu kadar çeşitli siyah atık çayın biyometan potansiyellerinin ölçülmesinin hem teze özgünlük sağlayacağı hem de literatüre önemli bir katkı sunacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Çay ve Çayın Tarihi

Türk Gıda Kodeksi, Çay Tebliği, (Tebliğ No: 2015/30)'ne göre siyah çay, “*Camellia sinensis* türünün farklı çeşitlerinin genç sürgünlerinden tepe tomurcuğu ve onu takip eden taze yapraklar ve taze tek yaprak, taze iki yaprak ve taze üç yapraklı sürgünler ile bunları birbirine bağlayan taze sap kısımlarının soldurma, kıvrırma, parçalama, oksidasyon ve kurutma gibi üretim aşamaları ile işlenmesi sonucu elde edilen ürün” olarak tanımlanmaktadır. Çay (*camellia sinensis* (L.) O Kuntze) bitkisinin, bu şekilde işlenmesi ile elde edilen ürün, sıcak su ile ekstrakte edilerek içecek tüketilmektedir. Ancak Türkçe’de çay; hem bitki hem içilen infüzyon (dem) hem de mamül çay ürünleri için kullanılan bir terimdir. Yukarıda sözü edilen temel işlem aşamalarında bazı değişikliklerle farklı özelliklerde çay ürünleri üretilebilmektedir. Ancak son ürün olarak başlıca üç tip çay vardır. Bunlar; fermente çay (siyah çay), yarı fermente çay (oolong çay) ve fermente olmamış (yeşil çay) çaydır (Özdemir 1995). Dünya genelinde siyah çay yaklaşık %78, yeşil çay %20 ve oolong çay %2 oranında üretilmektedir. Sudan sonra dünyanın en popüler ikinci içeceği olan çay, dünya nüfusunun üçte ikisinden fazlası tarafından tüketilmektedir. Günümüzde insanların günlük yaşamının önemli bir parçası haline gelen çay, keyifle tüketilmesinin yanında birçok hastalıkta tedavi edici veya tedaviye yardımcı özellikleri ile de dikkat çekmektedir (Cabrera vd. 2003).

Camellia sinensis (L.) O. Kuntze olarak bilinen çay bitkisinin morfolojik farklılıklar gösteren 3 türü vardır. Bunlar Çin çayı (*Camellia sinensis* var. *sinensis*), Assam çayı (*Camellia sinensis* var. *assamica*) ve Kamboçya çayı (*Camellia sinensis* var. *cambodiensis*)’dır. Ülkemizdeki mevcut çaylıklar Sovyetler Birliği’nden getirilmiş olan Çin çayı ve Assam çayı varyetelerinin melez tohumlarıyla kurulmuştur (Çalıkoglu ve Bayrak 2009; Nas ve Öksüz 1987; Usta 2004).

Yaklaşık 5000 yıl önce Güneybatı Çin’de ortaya çıkan çay, halen Asya ülkelerinde yaygın miktarda üretilmekte ve tüketilmektedir. Günümüzde çay üretiminin %87’si Asya kıtasında, %11.5’i Afrika kıtasında, %1.4’ü Amerika kıtasında ve geri kalan %0.1’lik kısım ise Okyanusya (Avusturalya ve Pasifik okyanusundaki ada ülkeleri)’da yapılmaktadır. Çin, Hindistan, Kenya, Sri Lanka, Vietnam, Türkiye, Endonezya, Myanmar, İran, Bangladeş, Arjantin ve Japonya diğer ülkelere oranla çay üretiminin daha çok yapıldığı ülkelerdir (Çizelge 2.1). 2019 yılı istatistiki verilerine göre Dünya’da üretilen çay miktarı 6 512 080 tondur ve Türkiye 261 000 ton çay üretimi ile Çin, Hindistan, Kenya, Sri Lanka, Vietnam’ın ardından 6. sırada yer almaktadır (Anonymous 1). Çayın tarımsal olarak üretimi ve endüstriyel olarak işlenmesi emek yoğun bir sektör olarak kabul edilmekle birlikte bu üretim ve sanayi dalı kırsal alanlarda insanlara iş olanağı yaratmaktadır. Dünya çapında milyonlarca insanın geçim kaynağı çay toplama ve işlemeye bağlıdır (Van Der Wal 2008). Nitekim çay gelişmekte olan pek çok ülkede hem istihdam alanı oluşturmakta hem de bu ülkelerin önemli bir ihracat ürünü olarak öne çıkmaktadır.

Çizelge 2.1. Ülkelere göre 2019 yılı çay üretim miktarı (Anonymous 1)

Ülkeler	Üretim miktarı (ton)
Çin	2 791 837
Hindistan	1 390 080
Kenya	458 850
Sri Lanka	300 120
Vietnam	269 281
Türkiye	261 000
Endonezya	137 803
Myanmar	132 494
İran	90 832
Bangladeş	90 685
Arjantin	85 730
Japonya	81 700
Diğer	421 668
Toplam	6 512 080

Çay bitkisi nemli, sıcak, yağışı bol iklimlerde ve asitli topraklarda başarılı şekilde yetiştirilir. Nitekim çayın anavatanı olarak bilinen Çin'in bazı bölgeleri bu özellikleri taşımaktadır. Zaman içinde çay bu bölgelerden iklim ve toprak özellikleri uygun 5 kıtada yaklaşık 30 ülkeye yayılmıştır. Dünyada çay üreten ülkeler arasında Türkiye, çay tarım alanlarının genişliği bakımından Çin, Hindistan, Kenya, Sri Lanka, Vietnam, Endonezya, Myanmar'ı takiben 84 880 hektar ile 8. sırada yer almaktadır (Çizelge 2.2) (Anonymous 1)

Çizelge 2.2. Ülkelere göre 2019 yılı çay tarım alanı (Anonymous 1)

Ülkeler	Çay tarım alanı (Ha)
Çin	3 185 311
Hindistan	628 199
Kenya	269 400
Sri Lanka	200 296
Vietnam	115 942
Endonezya	108 750
Myanmar	89 874
Türkiye	84 880
Bangladeş	54 001
Mozambik	45 129
Japonya	40 600
Arjantin	39 794

Çay tarımı binlerce yıl sadece Çin’de yapılmıştır. Zaman içinde Japonya gibi yakın ülkelere yayılmaya başlayan çayın dünya genelinde tanınması ve yayılması 16. yüzyıldaki coğrafi keşiflerle olmuştur. 1610 yılında Japon adalarından biri olan Hirado’dan satın alınan çay, Hollandalı gemiciler aracılığıyla Avrupa’ya getirilmiş ve nihayet 17 yy.’da da tüm Avrupa’ya yayılmıştır (Usta 2004). Sadece Japonya değil, Hollanda kolonisi olan Endonezya ve İngiliz sömürgesi olan Hindistan üzerinden de çay Avrupa’ya taşınmıştır (Weisburger 1997). Çin’den Rusya yoluyla Osmanlı Devleti’ne giren çayın, Anadolu’da içilme alışkanlığı 1600’lü yıllarda başlamıştır (Alikılıç 2016). Zamanla kahve gibi Osmanlı coğrafyasında yayılım gösteren çayın tüketimi artmaya ve toplum içinde çay tiryakileri görülmeye başlanmıştır. Çayın tanınmaya başlamasından Türkiye’de yetiştirilmesine ve kendi ihtiyacımızı karşılamaya başlayana kadar yaklaşık 400 yıl çay, ülkeye ithal edilerek getirilmiştir. Bu şekilde tüketimin artması ülkede çay yetiştirme faaliyetlerini de başlatmıştır. Nitekim Osmanlı döneminde Japonya’dan getirilen çay fidanları 1888 yılında Bursa’da dikilmiştir (Tekeli 1976). Ancak Bursa bölgesinin ekolojik koşulları çay yetiştirmeye uygun olmadığı için bu girişim başarılı olmamıştır. Ardından 1917 yılından sonra Batum’da incelemeler yapan heyette bulunan Prof. Ali Rıza Erten, Birinci Dünya Savaşı’ndan dolayı öncelikli yapılması gereken yatırımlar nedeniyle dikkate alınmayan raporunda Rize bölgesinde çay tarımının yapılmasını önermiştir (Alikılıç 2016; Ozdemir ve Sahin 2007).

Doğu Karadeniz bölgesinde var olan işsizlik ve yoksulluğun çözüme kavuşturulması için 6 Şubat 1924 tarihinde “Rize Vilayeti ile Borçka Kazasında Fındık, Portakal, Mandalina, Limon ve Çay Yetiştirilmesi” adı altında 407 sayılı kanun kabul edilmiştir. Kanun yürürlüğe girince Rize’de “Bahçe Kùltürleri İstasyonu” kurulmuş ve görevlendirilen Ziraat Mühendisi Zihni Derin tarafından Batum’dan getirilen çay tohumları ile çay fidanı üretimine başlanmıştır (Alikılıç 2016; Usta 2004). Ülkemizde çay yetiştirme hamlesi 1937 yılında kesin şeklini almış ve Sovyetler Birliği’nden Gürcistan kökenli 20 ton çay tohumu satın alınmıştır. 1938 yılında ilk çay hasadı yapılmış (135 kg) ve 30 kg siyah çay üretilmiştir (Alikılıç 2016; Usta 2004). 2019 yılı verilerine göre ise ülkemizde 84 880 hektar alanda çay üretimi yapılmakta ve 1 407 448 ton çay işlenmektedir (Anonim 2). İllere göre çaylık alanların dağılımına bakıldığında ise Rize (%66.49) ilk sırada iken onu sırası ile Trabzon (%19.46), Artvin (%11.53), Giresun–Ordu (%2.51) takip etmektedir (Kasapoğlu 2021).

Çay keşfedildiğinden beri sağlığa faydalı bir içecek olarak benimsenmiştir. MÖ 1100 ile MÖ 200 yılları arasında geleneksel Çin tıbbı, sağlıklı insanlara çay içmeyi önermiştir. T'ang hanedanına (MS 618-907) kadar, tıbbi özellikleriyle uzun zamandır benimsenen çayın bir saygı nesnesi haline gelmesi ülke içindeki çay ticaretini de geliştirmiştir. Çayın sağlık üzerine olumlu etkileri konusunda günümüzde de pek çok çalışma ve araştırmalar yapılmaktadır. Nitekim yapılan çalışmalarda çayın antioksidan (Taheri vd. 2011), antikanserojen (Cooper vd. 2005), antimikrobiyal (Hu vd. 2001), antidiabetik (Zeyuan vd. 1998), etkileri dikkat çekmektedir. Ayrıca son yıllarda ilaç endüstrisinde, çay kateşinleri ağız sağlığını iyileştirmek için diş macunlarında, gargaralarda ve nefes tazeleyicilerde kullanılmıştır (Wang vd. 2000). Ek olarak, tüketici sağlığını iyileştirmek için takviye tabletleri olarak veya içeceklerde kullanılmıştır. Havadaki virüslerden korunmak için "antiinfluenza" maskelerindeki hava filtrelerine de çay kateşinleri eklenmiştir (Yamada 2017). Kozmetik endüstrisinde çay kateşinleri, cildi

dinlendirici etkileri nedeniyle şampuanlar, nemlendirici kremler, parfümler ve güneş kremleri gibi çeşitli ürünlerde kullanılmıştır (Wang vd. 2000).

Güneydoğu Asya gıda endüstrisinde, yeşil çay kateşinleri hem ürünlerin raf ömrünü uzatmak hem de tüketiciler için ek sağlık yararları sağlamak için fonksiyonel gıda bileşenleri olarak geniş bir ticari ürün yelpazesinde kullanılmaktadır. Örneğin, çay kateşinleri tahıllara, keklere, bisküvilere, dondurmaya ve diğer süt ürünlerine, şekerleme ürünlerine, hazır eriştelere, kızarmış atıştırmalıklara, sosislere ve alkolsüz içeceklerle eklenerek bu gıdaların fonksiyonel özellikleri yanında besleyici nitelikleri de arttırılmıştır (Vuong vd. 2010).

2.2. Çayın Kimyasal Bileşenleri

Çay, polifenoller, aminoasitler, vitaminler, karbonhidratlar, kafein ve purin alkaloidleri, enzimler gibi bileşiklerin varlığından dolayı önemli fizyolojik özelliklere ve potansiyel sağlık yararlarına sahiptir (Cabrera vd. 2003; Alcazar vd. 2007).

Çay yaprağının ve üretilen çayın kimyasal bileşenleri; fenolik maddeler, fenolik olmayan maddeler, aromatik maddeler ve enzimler olmak üzere dört ana gruba ayrılır (Bokuchava ve Skobeleva 1969; Wu ve Wei 2002).

Fenolik bileşikler bir veya daha fazla hidroksil grubunun bağlandığı benzen halkasına sahip ve fonksiyonel grubu olan, temel kaynağı olarak görülen bitkiler tarafından sekonder metabolit olarak üretilen bileşiklerdir (Harbowy vd. 1997). Bu fenolik maddeler çayın renk ve aromasından sorumludurlar. Bitkiler çeşitli fenolik bileşikleri, birbirinden farklılık gösteren konsantrasyon ve nitelikte üretirler (Atak ve Uslu 2018). Yeşil çay polifenolleri 15 ve daha fazla karbon atomundan oluşurken, bu polifenollerin daha ileri düzeyde kimyasal değişime uğramasıyla oluşan siyah çay polifenolleri 30 ve üzeri karbon atomundan oluşurlar (Harbowy vd. 1997). Fenolik maddeler Çizelge 2.3'te gösterildiği üzere flavanoid olanlar ve flavanoid olmayanlar şeklinde ikiye ayrılırlar.

Çizelge 2.3. Fenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması (Karabulut ve Yemiş 2019)

POLİFENOLLER	
Flavanoid olmayanlar	Flavanoidler
Fenolik Asitler C6-C1	Flavanoller
-Benzoik asitler	Kateşin, Epikateşin, Epigallokateşin
Gallik asit	Flavonoller
- Sinnamik asitler	Kuersetin, Kaemferol
Kafeik asit, Ferulik asit, Kumarik asit	Flavonlar
Stilbenler C6-C2-C6	Flavanonlar
Rasveratol, Pikeid	Naringenin, Hesperidin
Lignanlar	İsoflavonlar
Pinoresinol	Genstein
	Antosiyaninler
	Delfinidin, Siyanidin, Malvidin

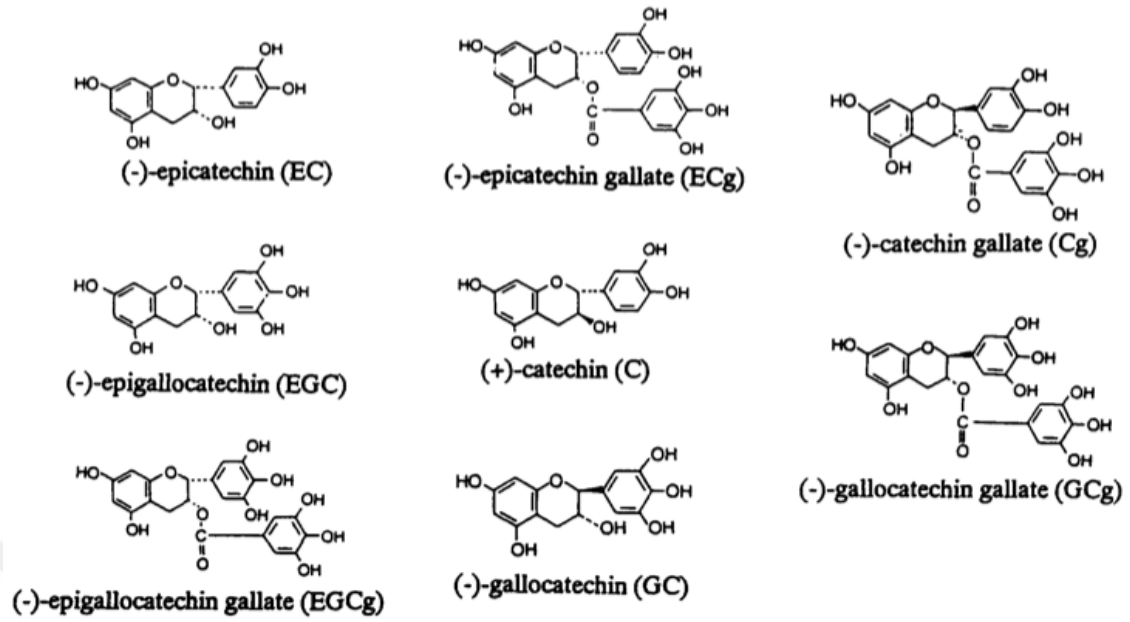
Çay, flavonoidler yönünden zengin bir bitkidir. Çay yaprakları, çoğu kateşin ailesinin flavonoidleri olan çok miktarda polifenol içerir. Özellikle flavanollerin kuru maddede %20'ye ulaşan varlığı çayın bu zenginliğinin göstergesidir (Punyasiri vd. 2004). Bir bardak çayda yaklaşık olarak 180-240 mg fenolik madde bulunmaktadır (Harbowy vd 1997). Çay bitkisindeki polifenollerin gallik asit ve kateşin türevleri olması, gallik asidin de en bilinen türevlerinin tanenler olması nedeniyle çay polifenollerini uzunca süre tanenler olarak adlandırılmıştır. Ne var ki çaydaki polifenollerin hiçbirinin tanen özelliği göstermemesi nedeniyle bu adlandırmadan vazgeçilmiştir (Kacar 2010). Çay yaprağındaki polifenollerin yaklaşık $\frac{3}{4}$ 'ünü flavanoller, flavanollerin de % 60-70'ini (-)-epi gallokateşin-3-gallat oluşturur (Tosun ve 2005). Çayın yapısında var olan başlıca flavanoller ve kimyasal yapıları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Flavanol grubundan olan kateşinler, iki aromatik halka ve birkaç hidroksil grubu ile C6 – C3 – C6 genel yapısına sahiptirler (Şekil 2.1). Kateşinler iki gruba ayrılır; serbest kateşinler ve esterlenmiş kateşinler. Serbest kateşinler; kateşin, gallokateşin, epikateşin (EC), epigallokateşin (EGC) iken, esterleştirilmiş kateşinler EGCG, epikateşin gallat (ECG), gallokateşin gallat (GCG) ve kateşin gallattır (CG). Esterleştirilmiş kateşinler önemli ölçüde burukluk ve acı bir tada katkıda bulunurken, serbest kateşinler çok daha az buruktur ve biraz tatlı bir tada sahiptir (Hara 2017).

Çay yaprağında yüksek miktarda bulunan EGCG'nin taze çay filizinin kantitatif olarak ana bileşeni olduğu tespit edilmiştir. Çay yaprağının taze sürgünlerinin birinci ve ikinci yaprakları kateşin bakımından en zengin kısımdır. Yaprak yaşlandıkça, EGCG ve ECG miktarı hızla düşerken EGC ve EC miktarı ise yükselir ancak toplam kateşin içeriği azalır. Dolayısı ile yaşlı ve kart yapraklardan işlenen çayların kalitesi düşük olur (Bokuchava ve Skobeleva 1969). Ayrıca Cabrera vd.'nin (2003) yaptığı araştırmaya göre ticari çaylardaki kateşin, gallik asit, kafein ve eser elementlerin bileşimi türlere, mevsime, bahçede uygulanan kültürel tedbirlere ve özellikle üretim süreci sırasındaki fermantasyon derecesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir.

Flavanoller, kuru yeşil çay yapraklarının % 6-16'sını oluşturur (Balentine vd. 1997). Siyah ve oolong çayların üretim sürecinde, çay yapraklarındaki flavanoller, kıvrırma işleminde polifenol oksidaz ile oksidasyon ve polimerizasyona uğrayarak TF (%2-6) ve TR (%20)'ye dönüşür. Kıvrırma işlemi ile yapraklar ezilir, parçalanır, kıvrılır, yırtılır. Böylece hücre suyu ortaya çıkar ve fenolik bileşikler okside olur, TF ve TR gibi daha polimer yapıda bileşikler bu şekilde oluşur (Subramanian vd. 1999). Bu polimerler, siyah çayın karakteristik parlak kırmızı rengini oluşturur ve demdeki buruk ve acılıkla beraber keskinliği sağlar. Siyah çay prosesinde oksidasyonla polifenollerin ana fraksiyonu olan kateşinlerin bir kısmı korunurken, büyük çoğunluğu ise TF ve TR'lerin oluşumuna katılır (Yang vd. 2001).

Çayın sağlık yönünden var olan olumlu etkilerinin de polifenolik madde içeriğinden kaynaklandığı bildirilmektedir. Yapılan çalışmalarda polifenoller, *in vitro* ve *in vivo* olarak güçlü antioksidan aktivite göstermiştir (Wu ve Wei 2002). Çay çeşidine ve fenolik madde miktar ve kompozisyonuna bağlı olarak antioksidan aktivitesi değişir. Yeşil çay içerdiği yüksek flavanol sebebiyle, siyah çay ise flavanol içeriği yanında enzimatik oksidasyon aşamasında oluşan TF ve TR'ler gibi sekonder fenolik bileşikler nedeniyle yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir (Tosun ve Karadeniz 2005).



Şekil 2.1. Bazı çay kateşinlerinin yapısı (Goto vd. 1996)

Çay içeriğinde yüksek miktarda bulunan, iklim şartlarına, hammadde çeşidine ve işleme yöntemine göre değişen fenolik bileşenler çayın birçok olumlu etkisi ile ilişkilendirilmiştir. Bu özelliklerinin yansıran canlandırıcı tadı ve aromasıyla da oldukça dikkat çeken çayın üretimi giderek artmaktadır. Bu yüksek miktarda çay üretimi atık çay oluşumunu da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle atık çay bileşiminde bulunan fenolik bileşen miktarının belirlenmesi atık çayların değerlendirilme imkanları açısından önemlidir. Bu amaçla farklı çay çeşitlerinin üretiminde ve üretimin farklı aşamalarından alınan atık çay örneklerinde toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Ülkemizde Bulut vd. (2020), Mortaş ve Awad (2020) ve Bostancı (2016) yeşil atık çaydaki toplam fenolik madde miktarı üzerine çalışmalarda bulunmuşlardır ancak siyah atık çay ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dünyada ise Martono (2010) hem yeşil hem siyah atık çay üzerine çalışmışken Taheri vd. (2011) siyah atık çay üzerine araştırmalarda bulunmuştur. Bu konuda yapılan araştırmalar atık çay liflerinin fonksiyonel gıda ürünü geliştirme dahil her türlü ürünün zenginleştirilmesinde ve antioksidan bileşik üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Ayrıca çay üretiminde oluşan atık çayların kateşin, kafein ve antioksidan aktivitelerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur (Serdar vd. 2017, Bostancı 2016, Uğurlu 2017). Bu çalışmalar sonucunda yeşil çay atıklarının önemli bir antioksidan ve EGCG kaynağı olduğu ayrıca bu atıkların kayda değer miktarda kafein içerdiği rapor edilmiştir.

Çayda bulunan, ancak fenolik olmayan maddeler değişik şekillerde gruplandırılır. Bunlar; karbonhidratlar, pektik maddeler, alkaloid, protein ve aminoasitler, klorofil ve diğer pigmentler, organik asitler, reçineli maddeler, vitaminler ve mineral maddelerdir.

Diğer bitkilere benzer şekilde çay bitkisi, basit şekerlerden kompleks polisakkaritler-selüloz ve hemiselüloza kadar değişen çeşitli karbonhidratlar içerir. Çay yaprağında kuru maddede %20-25 civarında karbonhidrat vardır ve bunun üçte birini selüloz ve hemiselüloz oluşturur (Kacar 2010). Yaprığın yaşlanmasıyla birlikte, selüloz ve hemiselüloz içeriği keskin bir şekilde artmaktadır (Harbowy vd. 1997). Moleküler düzeydeki deneyler, basit şekerlerin çay aromasını oluşturmada rol oynadığını göstermektedir. (Bokuchava ve Skobeleva 1969).

Çay üretiminin farklı aşamalarında oluşan atık çayda selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarı üzerine ülkemizde çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Tiftik 2006; Akgül vd. 2016; Esen 2016; Demirbaş 1999). Söz konusu çalışmalarda selüloz miktarı %13.08-28.8, hemiselüloz miktarı %18.9-36.3, lignin miktarı %32.04-37.8 arasında değişim göstermiştir.

Çayın popülaritesinin bir diğer nedeni alkaloidlerden kaynaklanmaktadır. Bu alkaloidler; kafein, teobromin ve teofilindir. Bunlar bitki metabolizmasına aktif olarak katılan metillenmiş pürin türevleridir. Acı tada sahip kristal bir madde olan kafein, çay, kahve, guarana ve kakaonun doğal bileşenidir. Kafein merkezi sinir ve kas sistemlerinin uyarıcısı olarak görev yapmaktadır ve bu özelliği ile insan vücudu için değerli bir ajan haline gelmiştir (Gürü ve İçen 2004). Kafein vücutta birikmediği için yüksek miktarda çay tüketiminden kaynaklanacak toksik etki olasılığı da ortadan kalkmaktadır (Bokuchava ve Skobeleva 1969). Elmas ve Gezer (2019) bir fincan (237 ml) yeşil çayda 30 mg, siyah çayda ise 50 mg kafein bulunduğunu bildirmektedirler. Atık çayda yapılan araştırmalarda ise kafein içeriği farklılık göstermiş ve bu değerler %0.92 ile 7.31 arasında değişmiştir (Serdar vd. 2017; Uğurlu 2017; Bostancı 2016; Gürü ve İçen 2004). Pek çok araştırma sonucu yeşil ve siyah çayın kafein içeriklerinde önemli bir farklılık bulunmadığını göstermiştir. Yapılan çalışmalarda çaylarda kafein içeriğinin genellikle çay hasat normuna, bakım ve gübreleme koşullarına göre değiştiği bildirilmiştir (Özdemir vd. 1993; Özdemir vd. 2018).

Çay kalitesi için önemli bir parametre olan kafein miktarı, çay infüzyonuna canlılık kazandırılmasında da önemlidir. Bazı tüketiciler kafein tüketimine karşı olmaları nedeni ile çay içmekten sakınırlar. Bu nedenle kafein tüketmeden çay flavanollerinin sağlığa olan faydalarından yararlanmanın uygun bir yolunu tüketiciye sağlamak amacı ile kafeinsiz yeşil ve siyah çaylar üretilmektedir. Ayrıca kafeinsiz çay özütü diyet takviyeleri de mevcuttur (Henning vd. 2003).

Çayda bulunan bir diğer bileşen olan proteinler çayın tat ve lezzetine katkı sağlar. Yüksek protein içeriği, üretilen çayın tat ve lezzetini olumsuz etkiler. Protein içeriğinin taze çay yapraklarında ve sürgün dönemlerinin başlangıcında, sonunda olduğundan çok daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Bokuchava ve Skobeleva 1969). Çaya özgü bir protein olan ve polifenollerin biyosentezinde yer alan theanin hem yeşil hem de siyah çayda görülen ve sadece çay bitkisinde olduğu bilinen bir aminoasittir (Harbowy vd. 1997; Salman vd. 2021; Yılmaz vd. 2020). Çaydaki aminoasit konsantrasyonu soldurma aşamasında en yüksek iken, kıvrırma, fermentasyon ve kurutma aşamalarında tekrar düşmektedir. Yapraklar ne kadar gençse serbest aminoasit miktarı o kadar yüksektir (Yılmaz vd. 2020).

Çay bitkisi, diğer yeşil bitkiler gibi, klorofilin yanı sıra karoten ve ksantofil de içerir. Çay yaprağında bulunan klorofilin büyük kısmı fermentasyon ve kurutma aşamalarında parçalanır. Siyah çay üretimindeki pigment azalması yeşil çaya göre daha fazladır. Çay bitkisi ilkbahara göre yaz aylarında daha çok klorofil içerir. Bitki büyüdükçe de yapraktaki klorofil içeriği artar (Kacar 2010). Ayrıca çayın oksidasyonu sırasında çay aromasından sorumlu olan bazı uçucu maddeler (doymamış aldehytler ve ketonlar) karotenoid kaynaklı bileşiklerdir (Harbowy vd. 1997).

Çay tüketiminin temel sebeplerinden biri olan çay aroması, uçucu yağlara ve reçinelere bağlıdır. Çay bitkisindeki reçine miktarının sonbahar- kış döneminde arttığı, yüksek rakımlarda yetişen çayda yine bu maddelerin kısmen çayda daha yüksek miktarda bulunduğu ve bunların bitkinin soğuğa dayanıklılığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Bokuchava ve Skobeleva 1969).

Önemli miktar ve sayıda kateşin içeren çay aynı zamanda önemli bir P vitamini kaynağıdır (Yan vd. 2020). Çay ayrıca diğer bazı vitaminleri de içerdiğinden besleyici ve fizyolojik açıdan da önemli bir içecektir. Çay yaprağı ve yeşil çay yüksek C vitamini içerir. Ancak askorbik asit yaprağın işlenmesi, fermentasyon ve kurutma aşamalarında kayba uğrar. Yeşil çay üretiminde fermentasyon basamağı olmadığı için daha düşük askorbik asit kaybı olur. Yeşil ve sarı çaylar siyah çayların on katı kadar C vitamini içerir. Askorbik asit çay üretiminde biyokimyasal öneme sahiptir. Aminoasitlerin oksidatif deaminasyonu ile aldehyt oluşumunda askorbik asidin önemi büyüktür. Ayrıca çay bitkisinde K ve B vitamini dahil birçok başka vitamin de bulunmaktadır (Bokuchava ve Skobeleva 1969).

Çayda bulunan bir diğer bileşen grubu olan mineraller hücre metabolizmasını doğrudan etkiler ve biyokimyasal reaksiyonların katalizörü olarak işlev görürler. Mineral maddeler, taze çay yaprağının kuru maddesinin % 4-5'ini ve imal edilmiş çayın kuru maddesinin %5-6'sını oluşturur. Genç çay yapraklarının külündeki ana bileşen %50'ye ulaşan potasyumdur. Potasyum eksikliği çay bitkisini öldürebilir. Çay bitkisi ayrıca dikkate değer miktarda fosfor, kalsiyum, magnezyum ve kükürt içerirken sınırlı düzeyde demir bulundurur. Demir fizyolojik olarak önemli bir organik bileşendir ve peroksidaz enziminin bir parçasıdır. Çayın mineral bileşenleri genellikle çözünür ve çözünmez olmak üzere iki gruba ayrılır ve tüketici için önemli olanı, çözünür olması dolayısı ile çay likörüne geçen gruptur. Çay bitkisinin alüminyum biriktirdiği de bilinmektedir (Harbowy vd. 1997). Çayda bulunan minerallerin yaklaşık % 50 si suda çözünür nitelikte olup deme geçer. Bu yolla çay tüketimi ile önemli bir miktarda mineral madde ihtiyacı karşılanmış olur (Özdemir 1992).

Ayrıca çay, insan sağlığı için gerekli olan eser elementler de içerir. Krom, manganez, selenyum ve çinko insan metabolizmasında önemli bir rol oynamaktadır (Wu ve Wei, 2002). Fakat mineraller açısından zengin olmasına rağmen çay tüketiminin mineral kaynağı olarak insan beslenmesindeki rolü tartışılabilir. Çünkü bu, günlük tüketilen çay ile doğrudan ilişkili bir durumdur (Cabrera vd. 2003).

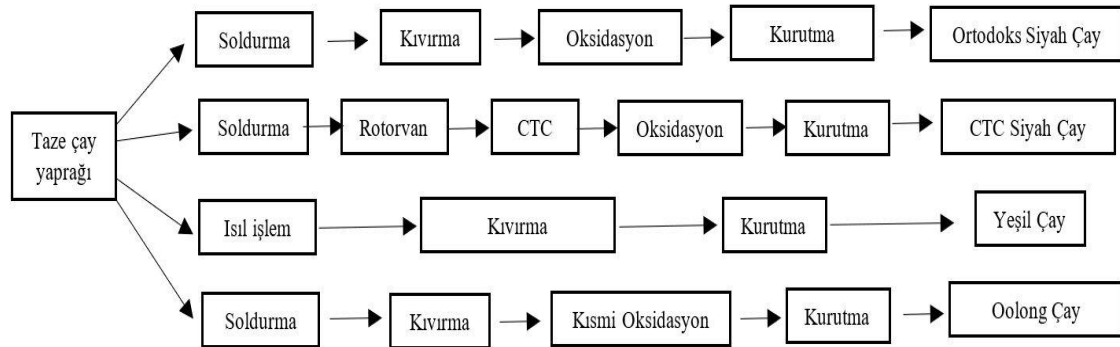
Çaylarda kül miktarı genelde %5.5 civarında bulunmaktadır (Özdemir 1992). Çayda kül tayini üzerine bir çok çalışma bulunmakla birlikte çay üretimi ile oluşan atık çayların kül miktarı üzerine de ülkemizde çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Uzun vd.

2010; Tiftik 2006; Yagmur vd. 2008; Yadav vd. 2016). Söz konusu çalışmalarda kül miktarının %3.88-5.06 arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir. Ancak beslenme açısından çayın kül miktarından ziyade suda çözünen kül miktarı daha önemlidir ki bu çayda % 50 civarındadır.

Çayın sıklıkla tüketilmesinde önemli etkisi bulunan aroma bileşenleri genellikle üretim sırasında soldurma ve fermentasyon işlemleri aşamalarında gelişir. Çay filizinin enzimleri biyokimyasal dönüşümlere neden olarak aroma maddelerinin oluşumunu teşvik eder (Chaturvedula ve Prakash 2011). Çayın belirgin aromasının oluşumu büyük oranda lipidlerin ve karotenoidlerin çay üretimi sırasında dönüşümüne bağlıdır. Bununla birlikte, hidrolize olabilen veya oksitlenebilen diğer bileşikler, çayın özel aromasına katkıda bulunmaktadır. Nitekim çay üretimi için önemli bir diğer bileşen grubu olan enzimlerin de aroma oluşumuna katkı sağladığı görülmektedir. Çay bitkisinin birincil oksidatif enzimlerinin polifenol oksidaz ve peroksidaz olduğu bilinmektedir. Çay bitkisi oksidatif enzimlerin yanı sıra invertaz, amilaz, beta- glukozidaz, oksinitrilaz, proteaz ve pektinaz da içerir (Ho vd. 2015).

2.3. Çay Üretim Aşamaları

Temel olarak çayın üretim aşamaları Şekil 2.2 de verilmiştir. Daha önceki bölümlerde de sözü edildiği ve Şekil 2.2 de gösterildiği gibi siyah çay üretiminin temel aşamaları soldurma, kıvrırma, fermentasyon ve kurutmadır. Yeşil çay üretimi, polifenol oksidaz dahil tüm yükseltgenme enzimlerini inaktif hale getirmek için yüksek sıcaklık veya buharla enzim inaktivasyonu, kıvrırma ve kurutma; siyah çay üretimi, soldurma, kıvrırma, enzimatik oksidasyon ve kurutma; oolong çay üretimi ise hafif soldurmadan sonra kıvrırma, kısmen enzimatik oksidasyon ve kurutma aşamalarını içermektedir (Tosun ve Karadeniz 2005). Siyah çay işlem aşamalarından aşağıda detaylıca söz edilmiştir.



Şekil 2.2. Çay Üretim Akış Şeması (Pou vd. 2019)

2.3.1. Hammadde seçimi

Çay üretiminin ilk aşaması çay bitkisinin hasadıdır. Çay, tepe tomurcuğu ve bunu takip eden taze yapraklar ile toplamda 2.5 yaprak olarak hasat edilir. Ekvator bölgesi ülkelerde sıcak ve nemli hava koşullarının yıl boyu devam etmesi ve kış soğukları bulunmaması nedeniyle çay bitkisinde büyüme ve gelişme 12 ay boyunca devam ederken Türkiye gibi kuzey ülkelerde çay kış aylarında büyüme ve gelişmesine

devam edemez. Bu nedenle bu gibi ülkelerde hasat dönemi Mayıs-Ekim ayları arasındaki üç sürgün döneminde devam eder. İlk hasat sezonu mayıs ayının ilk haftalarında başlar ve yıllık çay üretiminin %40-45'i gerçekleşir. İkinci hasat mevsimi Temmuz ayında başlar ve Ağustos ayı sonuna kadar devam eder; üçüncü hasat mevsimi ise Eylül- Ekim aylarında yapılır (Özdemir 1992).

Vasıfsız çay ürününden üretilen çay yeterince kaliteli olmamakta ve üretim maliyeti yüksek olmaktadır. Ayrıca vasıfsız yaprak kuru çay randımanını düşürmekte ve imalat artığı miktarını arttırmaktadır (Kamacı 1989). Bu yüzden çay hasadı çay üretimi için çok önemli bir aşamadır.

2.3.2. Soldurma

Çay üretiminde soldurma aşaması hasat edilerek fabrikaya getirilen taze çay yaprak ve filizlerinin sıcak hava akımında (yaklaşık 32°C) veya doğal olarak kapalı alanlara serilerek içerdiği su miktarının bir kısmının uçurulması işlemidir. Bu işlem basamağı çayın hem kalitesi üzerine etki etmekte hem de çay yapraklarının fiziksel durumunu değiştirerek, yaprakların elastik bir yapı kazanmasını sağlar (Ozdemir vd. 2017).

Soldurma, çay üretim sistemlerinde uygulanan ilk teknolojik işlem olup amacı, yaprağın kırılmadan ağır ağır kıvrılıp bükülmesine ve bu esnada özsuyunun yapraklardan dışarı çıkmasına engel olmayacak fiziksel koşulları sağlamaktır. Toplama öncesi canlı dokudaki fizyolojik ve biyokimyasal süreçler soldurmada farklılaşarak devam eder. Soldurma, çay yaprağının kimyasal bileşimini ve fiziksel özelliklerini daha sonraki işlem prosedürlerine hazırlamak için değiştirir (Bokuchava ve Skobeleva 1969). Soldurma ile yeşil yaprakta %75-80 oranındaki su %60-65'e indirilir. Soldurma işlemi sürecinde yaprakta solunum durmaz. Bu yolla toplam kuru maddede %3-4 düşüş meydana gelebilir. Soldurma sırasında kafein toplam aminoasit miktarında artışlar olduğu bildirilmiştir (Nas ve Öksüz 1987; Yılmaz vd. 2020).

2.3.3. Kıvrırma

Soldurma ile nem miktarı azalmış, kurumadde miktarı oransal olarak artmış olan çay yaprakları bu işlemi takiben kıvrırma işlemine tabi tutulur. Kıvrırma, temel olarak çayın parçalanması ve çaya şekil verilmesi işleminin başlangıç noktasıdır. Kıvrırmada esas amaç, yaprak hücrelerinde bulunan maddelerin dışarıya çıkarılmasını sağlayarak, polifenollerin hava ile teması sonucunda oksidasyonun hızlandırılmasıdır (Nas ve Öksüz 1987). Kıvrırma işlemi bu amaçla üretilmiş ve farklı prensiplerle çalışan özel kıvrırma makineleri ile yapılır. Bu aşamada çay yaprakları kıvrılır, yırtılır, ezilir, kesilir ve parçalanır. Böylece yaprak fiziksel olarak zarar görür, hücre duvarları parçalanır ve hücre özsuğu dışarı çıkarak polifenolik maddeler ile polifenol oksidaz enzimi ve diğer enzimlerle etkileşime girer. Kıvrırma aşamasının en başından itibaren, enzimatik oksidatif süreçler, çay yaprağının tüm bileşenlerinde önemli dönüşümlere yol açar. Bu kimyasal değişiklikler, yaprak renginin koyu yeşilden bakımsız kırmızı ve kahverengiye kademeli olarak değişmesiyle ve belirli bir hoş kokunun gelişmesiyle kendini gösterir. Bu değişiklikler fiziksel kıvrırma işleminin kimyasal sonuçlarıdır (Bokuchava ve Skobeleva 1969).

Ülkemizde kıvrırma işlemi için ortodoks, rotarvan, C.T.C. (Crushing, Tearing, Curling) olmak üzere üç farklı çay üretim tekniği uygulanmakta olup yaygın eğilim bu teknolojilerin kombine olarak kullanılmasıdır. Ortodoks teknik ile üretimde, standart kalitede ürün üretimi imalata etki eden faktörlerin kontrolü daha güç olduğu için zordur. C.T.C. metodunda çayda kaba ve odunsu kısımların fazlalığı makinalarda aksama ve bozulmalara neden olabilmektedir. Bu nedenle C.T.C. metodunda yaş çayın kalitesi yüksek ise kaliteli bir çay üretilir. Rotorvan ise kaba ve düşük kaliteli çay yapraklarını ezip parçalayabilmek için geliştirilmiş özel bir makinedir (Nas ve Öksüz 1987; Özdemir 1992). Ortodoks kıvrırma metodu ile işlenen çaylarda çay filizinin sapları daha iyi ayrıldığı, CTC de ise bu kısımlar ve yaprak damarları tamamen parçalandığı belirtilmektedir. Böylece farklı kıvrırma metotlarının atık çeşitlerini ve atık yapılarını etkilediği sonucu ortaya çıkmaktadır.

C.T.C üretim metodunda diğer metotlara kıyasla işçilik, enerji ve zamandan tasarruf söz konusudur (Özdemir 1992). Ayrıca kaliteli ürün için gereken yüksek seviyede aroma oluşumu, hücrelerin tamamen parçalanmasına bağlı olarak hücre özsuyunun dışarıya çıkması sonucu polifenolik maddelerin tamamen okside olmasıyla sağlanmış olur. Rotorvan üretim teknolojisi ile elde edilen siyah çayda ise renk, parlaklık, keskinlik özelliklerine karşılık ortodoks imalatta görülen burukluk ve aroma görülmemektedir. İki sistemin kombine kullanılması kalite açısından daha iyi netice verebilmektedir (Nas & Öksüz, 1987). Yüksek kalitede çay elde etmek için, genç yaprakların ve tomurcukların yüksek kalitesinden dolayı (kateşin ve kafein içeriği) iki yaprak ve bir tomurcuk şeklinde toplanması tercih edilir. Bu aynı zamanda çayın kolay işlenmesini sağlar. Ülkemizde birinci sürgün dönemi çaylar ortodoks metotla işlendiğinde kuvvetli dem oluşturlar. Yani çay demi sert ve dolgundur (Özdemir 1997).

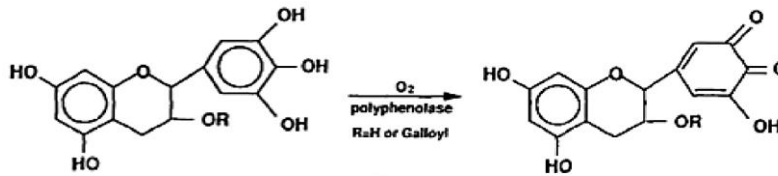
Kıvrırma yöntemi ve koşulları çay bileşenlerinin oluşumunda ve kalitesinde önemlidir. Çay yaprağı dokuları, örneğin donma ve çözme yoluyla da kolaylıkla yok edilebilir, ancak bu yöntem çay proteinlerinde istenmeyen kimyasal değişiklikler meydana getirir ve çaya hoş olmayan bir tat ve koku verir. Veya çay yaprakları sıcak kıvrırma ile ezilebilir, ancak bu teknik aynı zamanda oksidatif süreçlerin çok hızlı gelişmesine neden olarak çözünür maddelerin çözünmez hale gelmesine sebep olabilir (Bokuchava ve Skobeleva 1969).

2.3.4. Fermentasyon

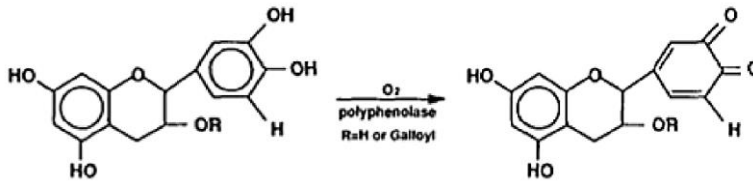
Çay üretiminde, en önemli işlemlerden biri fermentasyon olarak çay literatürüne giren ancak mikrobiyal bir işlem olmayan oksidasyon aşamasıdır. Aslında oksidasyon, çay özsuyunun hava ile temasa geçmeye başladığı kıvrırma sürecinde başlar. Oksidasyon işleminde oldukça önemli olan oksidasyon süresi çayın tazeliğine, kıvrılma şartlarına, sıcaklığa, nem ve oksijen varlığına göre 90-120 dk arasında değişir. Hampton (1992) ise bu süreyi 40 dak. – 3 sa olarak vermektedir. Bu sürede kateşinler enzimatik yolla theaflavinleri oluşturlar. Bu oluşuma ait kimyasal dönüşümler Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de verilmiştir. Theaflavinler çay deminde kuvvet, burukluk, canlılık gibi kalite göstergelerinin belirlenmesinde etkili olan bileşiklerdir (Nas ve Öksüz 1987; Alcazar vd. 2007). Theaflavinler kendi aralarında daha kompleks yapılar oluşturur ve çayın koyu kırmızı renginden sorumlu olan thearubiginler ortaya çıkar.

Theaflavinler ile thearubiginler arasındaki oran 1/10 olduğu zaman siyah çayda en yüksek kalite ortaya çıkar. Eğer oksidasyona optimum noktada son verilmezse theaflavinler theabuginlere dönüşmeye devam eder ve böylece çayın bileşiminde TF'ler azalırken TR'ler artar. Bu çayın deminde rengin koyu kırmızı olması ile sonuçlanırken çayda önemli kalite kriteri olan canlılık ve burukluk gibi özellikler kaybolur (Nas ve Öksüz 1987).

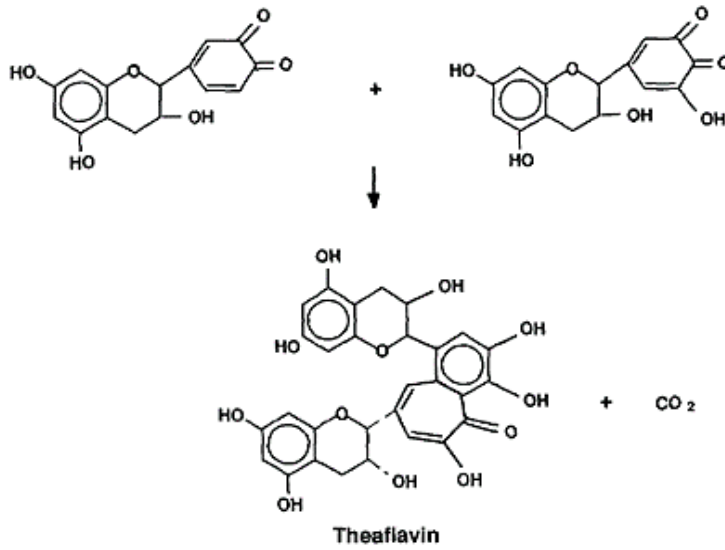
Yetersiz fermentasyon sonucu çay deminde bazı istenmeyen durumlar oluşabilir. Bunlar çay demini tanımlarken ham, sert gibi kavramlar ortaya çıkarır. Bu terimler sert, keskin ve acı bir demi işaret eder. Eğer fermentasyon süresi uzarsa da çay deminin tanımlanmasında koyu, donuk gibi kavramları ortaya çıkarır. Depolamanın uzaması sonucu uzayan fermentasyon süresi TR miktarını artırır. TF 'ler de TR'lere dönüşerek koyu, donuk çay demini oluşturur (Özdemir 1997). Çayın hammaddesi kaliteli olduğunda ve fermentasyonu tam yapıldığında ise çay demi dolgun karakterdedir. Yani çay demi kuvvetli fakat az keskindir (Özdemir 1997).



Şekil 2.3. Kateşinlerin oksidasyonundaki ilk aşama (Graham 1992)



Şekil 2.4. Gallokateşinlerin oksidasyonu (Graham 1992)



Şekil 2.5. Theaflavin oluşumu (Graham 1992)

2.3.5. Kurutma

Çay, okside olmuş nemli yaprak partiküllerinin ısıtılmış hava akımına maruz bırakılmasıyla kurutulur. Kurutmanın amacı, çay yaprağında bulunan nem içeriğini belli bir düzeye çekerek oksidasyonu durdurmak, kazanılan özelliklerin ve oluşan aroma bileşenlerinin kaybolmasına engel olmaktır (Çalikoğlu ve Bayrak 2009). Kurutma sırasında meydana gelen uçucu yağların % 75-80'inin yine kurutma aşamasında uçtuğu saptanmıştır (Bokuchava ve Skobeleva 1969). Kaynama noktası düşük olan aroma bileşenleri buharlaşırken siyah çayın çok önemli bazı aroma bileşenleri oluşur (Wang vd. 2001). Nihai ürünün lezzet özelliklerinden bazıları, kurutma işlemi sırasında yaprak ısınırken geliştirilir ve sonuçta yaprak sıcaklığı ve nem seviyeleri, ürünün korunması için gerekli enzim yıkımına veya inaktivasyona neden olur (Hampton 1992).

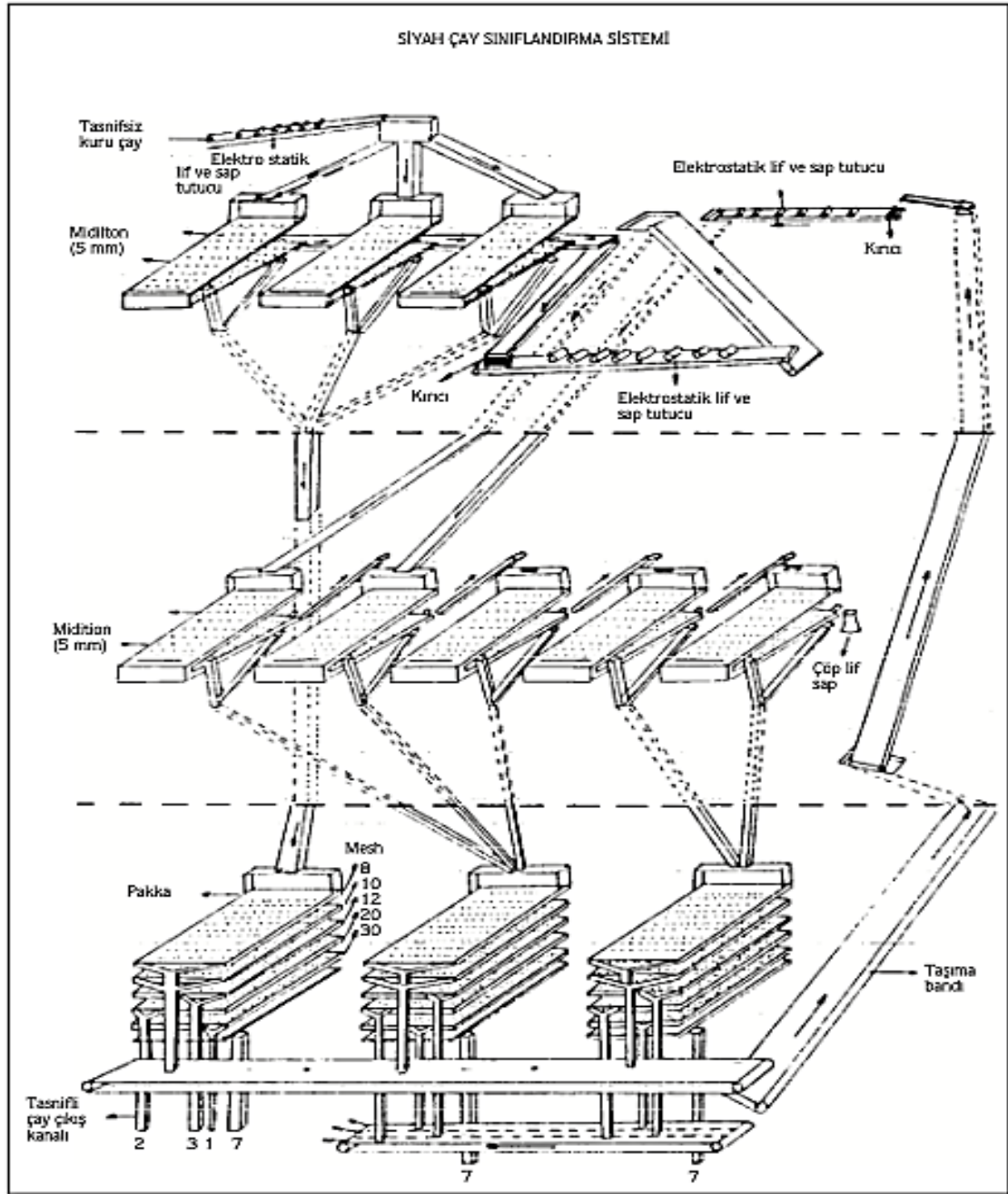
İlk kurutmada çaylar, Marshall tipi düz fırınlardan geçirilerek kurutulur. Fırın giriş sıcaklığı 50-60 °C, çıkış sıcaklığı ise 50 °C'dir. Çaylar bu fırında yaklaşık 17 dakika ile kısmi bir kurutmaya tabi tutulur. Ardından ikinci kıvrımdan gelen çaylar kendi eksenini etrafında dönen kurutucuya yüklenir. Çaylar bir taraftan son kıvrım şeklini alırken diğer taraftan kurutularak çayın su oranı %60-72'den %3-4 'e düşürülür (Hampton 1992). Tüm bu kurutma aşamaları sırasında kurutma havası ile ayrılan lif ve toz gibi atık çaylar oluşmaktadır.

2.3.6. Tasnif ve paketleme

Kurutucudan çıkan kurutulmuş çay, farklı partikül boyutlarının bir karışımından oluşur ve belli bir sap ve lif yüzdesi içerir. Ayırma ekipmanı, farklı boydaki çay partiküllerini eşit boyutlu kısımlara ayırmak için makine ile birleştirilmiş sap ve lif çıkarma aparatından oluşur. Bu genellikle, çayların sürekli sallanan veya titreyen, üst üste monte edilen bir dizi elek üzerinden geçirilmesiyle elde edilir. Daha büyük gözenek

boyutlu elek üsttedir, çay yığından geçip bir alt eleğe ilerledikçe gözenek boyutu azalır. İstifin sonundaki veya yanındaki çıkışlarda çeşitli boyuttaki fraksiyonlar ortaya çıkar. Şekil 2.6’da verilen görselde siyah çay sınıflandırma sistemi ayrıntılı bir şekilde görülmektedir. Çaylar birden fazla kez elenebilir ve yaprak, ayırma odasındaki çeşitli konveyörler boyunca hareket ederken, tercihen elyafı ve sapı çeken elektrostatik olarak yüklü silindirlerin arasından veya altından geçer. Böylece sapsız ve lifsiz bir dizi temiz çay üretilirken, ayrılan bu sap ve lifler atık çayları oluşturmaktadır. Ayırma odasındaki nem seviyesi önemlidir. Kuru çaylar sadece atmosferdeki nemi tutmakla kalmaz aynı zamanda çok fazla nem varsa elektrostatik silindirlerin hareketi de bozulur (Hampton 1992).

ÇAYKUR’un 2019 yılsonu itibari ile 3651 ton paketli, 106 051 ton dökme olmak üzere toplam 109.702 ton dökme çay stoku bulunmaktadır. ÇAYKUR’un yaş çay işleme fabrikalarında üretilen kuru çayın %81’i Rize, kalan %19’u ise Ankara illerinde bulunan iki paketleme fabrikasında paketlenmektedir. Özel sektör firmaları tarafından üretilen kuru çaylar ise değişik illerde paketlenmektedir (Anonim 3).



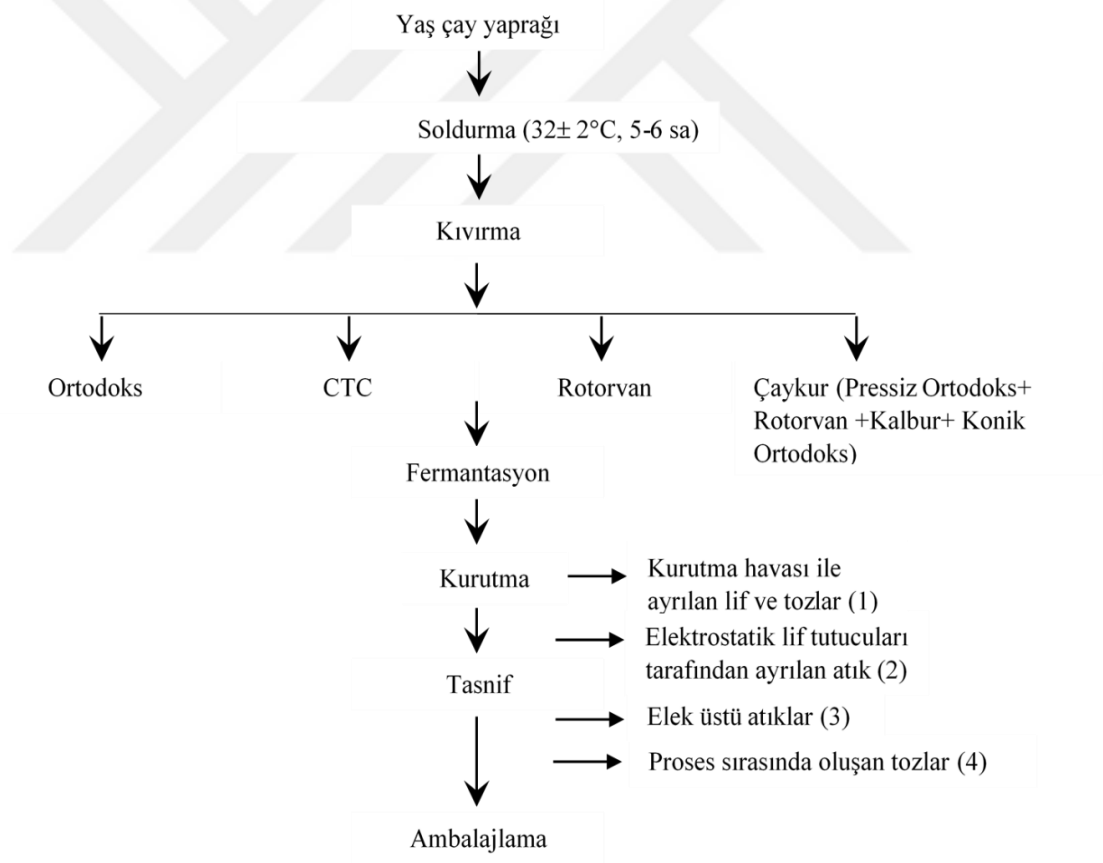
Şekil 2.6. Siyah çay sınıflandırma aşamaları (Özdemir vd. 1999)

2.4. Atık Çay

Küresel çay üretimi, artan çay tüketimi nedeniyle 1995'ten 2015'e kadar yaklaşık %110 artmıştır. Bu, ciddi atık yönetimi sorunlarına yol açan büyük miktarda atık çayın ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Khayum vd. 2018). Gelişen ve büyüyen endüstri, hayvansal ve tarımsal atıkları ortaya çıkarmıştır. Atıkların kontrol altına alınamaması durumunda çevre kirliliğinin üstesinden gelinememekte ve insan sağlığı tehdit altına girmektedir (Zou vd. 2016).

Ülkemizde çay tarımının yapıldığı Doğu Karadeniz bölgesinde yaş çay yaprağının siyah çaya dönüştürülmesi sırasında organik kökenli çöp, lif ve tozdan oluşan katı atıklar ortaya çıkmaktadır. Bünyesinde çeşitli bitki besinlerini de bulunduran atık çay, bu yönüyle değerlendirilmesi gereken önemli bir organik madde rezervi olarak karşımıza çıkmaktadır (Kütük vd. 1995). Ülkemizde yılda toplam 100.000-110.000 ton dolayında atık çay elde edildiği düşünülürse, konunun önemli bir ekonomik boyutunun da olduğu açıkça görülecektir (Arcak vd. 1997; Dok vd. 2016).

Çay atıkları genel olarak çay fabrikalarının sahalarında ya da kente ait atık deponi alanlarında depolanmaktadır. Çay fabrikalarının kullanım sahaları içinde oldukça fazla yer kaplayan bu atıklar gerektiği şekilde değerlendirilmediğinde, Doğu Karadeniz bölgesinin coğrafi ve jeolojik yapısından kaynaklanan atık deponi alanlarının sınırlı olması sürekli gündemde olan bir çevre sorunudur (Arcak vd. 1997). Bu atıklar çoğu zaman işletmelerin çalışma sahalarında büyük alanlar işgal ederek iş düzeninin aksamasına yol açabilmektedir. Çay imalatı ile oluşan binlerce ton atık miktarı üreticiden alınan çay bitkisinin tazelik durumuna göre değişmektedir. Çay bahçelerinden çay alım yerleri ve fabrikalara gelen ham madde ne kadar taze olursa oluşan atık çay miktarı da o oranda azalmaktadır (Müftüoğlu vd. 2019).



Şekil 2.7. Siyah Çay Üretim Akış Şeması ve Proseste Atık Çıkan Aşamalar (Lokasyonlar)

Çayın işlenme süreci atık çay oluşumunu da beraberinde getirir. Atık çaylar işleme esnasında 4 farklı aşamada ortaya çıkar. Bunlar kurutma aşamasında kurutma havasıyla ayrılan lif ve tozlar, tasnif aşamasında bulunan elektrostatik lif tutucular ile ayrılan atıklar, elek tarafından ayrıştırılan elek üstü çöpler ve ambalajlama öncesi elektrostatik lif tutucular tarafından tutulan atıklardır. Bu atıkların çıktığı lokasyonlar Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

Taze yeşil yaprak, bir miktar lif ve sap içermektedir ve bunun yüzdesi hasadın iyi olup olmadığına bağlıdır. Yaprığın sapa oranını etkileyen bir başka faktör özel yetiştirme koşulları yani sıcaklık, yağış miktarı ve güneş ışığıdır. Düşük rakımda yüksek sıcaklık ve nem altında hızlı büyüme, daha çok sap ve iri yaprak verme eğilimindeyken yüksek rakımlarda daha soğuk ve kuru koşullarda yavaş büyüme, daha az sapla daha ince yaprak verir (Hampton 1992).

Atık çayların kimyasal özelliklerine incelediğimizde ise toplam azot miktarlarının %1.31- %3.79, toplam fosfor miktarlarının % 0.15-% 0.41, toplam potasyum değerlerinin de % 2.85- % 5.20 arasında değiştiği görülmektedir (Kütük vd. 1995). Kacar vd. (1980) tarafından yapılan bir araştırmada da atık çayın toplam azot içeriği %2.6 ve potasyum içeriği ise % 1.40 olarak belirlenmiştir. Gürü ve İçen'in (2004) bir çalışmasında ise azot miktarı Türk çay lifi ve sapından kafein verimi belirlenen optimum koşullarda sırasıyla %1.16 ve %0.92 bulunmuştur.

2.4.1. Atık çaylarının değerlendirilmesi

Atık çayların değerlendirilmesi ve atık çayların bertarafında alternatif ürünlerin üretimi konusunda literatürde yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Zhao vd. (2018) oolong çay atıklarının değerlendirilmesi ile ilgili yaptığı çalışmada, hidrolizin mikrokristal selüloz elde etmek için uygun bir teknik olduğunu ve atık çayın mikrokristal selülozunun biyokompozitler ve adsorbanlar üretmek için güvenli ve ümit verici bir kaynak olabileceğini belirtmiştir.

Ağır metal giderimi önemli bir sorundur ve bu giderim için adsorpsiyon umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Aktif karbon, en yaygın kullanılan adsorbenttir. Fakat nispeten pahalıdır. Bu yüzden düşük maliyetli ve kolay bulunabilen adsorban araştırması sonucunda atık çaylar bu işleve uygun bulunmuştur (Yang vd. 2016).

Gokce ve Aktas (2014) yaptıkları çalışmada mikrodalga aktivasyonu yardımıyla atık çaydan hazırlanan aktif karbonun nitrik asit (HNO_3) modifikasyonunu araştırmıştır. Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş aktif karbon numuneleri yapısal, morfolojik ve kimyasal özellikler açısından karakterize edilmiştir. Sonuç olarak modifiye edilmiş aktif karbonun yüzeyinde oksijen içeren grupların artmasının adsorpsiyonu arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Bir başka adsorpsiyon çalışmasında ise Wasewar vd. (2009), atık çayın çinkonun uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak uygunluğunu değerlendirmiştir. Rengi uzaklaştırılan ve boyutlandırılan atık çay, oda sıcaklığında ve pH 4.2’ de çok iyi adsorpsiyon kapasitesi sunmuştur. Her bir gram atık çay için maksimum çinko adsorblama kapasitesi 8.9 mg olarak hesaplanmış ve düşük maliyetli atık çayın potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceği kanıtlamıştır. Weng vd.

(2014) ise atık çayın Cu (II) adsorpsiyonunu araştırmıştır. Rengi uzaklaştırılan ve toz haline getirilen atık çaylar bakır iyonlarının adsorpsiyonu için en iyi ön işlem yöntemini bulmak amacıyla baz yıkama, ultrasonik işlem, asit yıkama ve formaldehit yıkama dahil olmak üzere birkaç işleminden geçirilmiştir. En yüksek verimliliği baz solüsyonu ile yapılan muamele vermiştir. Atık çay için 43.18 mg g^{-1} maksimum Cu (II) adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Gundogdu vd. (2018) yaptığı çalışmada atık çaylardan yüksek maliyetli bir karbonizasyon fırınına ihtiyaç duymadan, basit bir fırın kullanarak laboratuvar koşullarında yeni düşük maliyetli bir aktif karbon üretmiştir. Adsorpsiyon performansı sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında yüksek performans göstermiştir. Yani herhangi bir amaçla kullanılmayan ve doğrudan çevreye atılan atık çaylardan etkili bir şekilde kullanılabilecek aktif karbon üretilmiştir.

Yeşil çay üretiminde ortaya çıkan atık çayın kurşun, kadmiyum ve bakır için sorpsiyon kabiliyetini araştırıldığı bir çalışmada (Wan vd. 2014) farklı sıcaklıklarda atık çay tarafından soğurulma işlemleri hem Langmuir hem de Freundlich izotermi tarafından tatmin edici bir şekilde açıklanabilmiştir. Bildirilen tüm sonuçlar, atık çayın kirlenmiş sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması için ekonomik ve mükemmel bir biyo-adsorban olarak kuvvetli potansiyeli olduğunu göstermiştir. Çay vd. (2004) ekonomik değeri çok düşük olan atık çayın sulu sistemlerden Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Atık çay yakıt üretimi için de bir alternatif olarak öne çıkmıştır. Soysa vd. (2016) atık çaydan biyoyakıt üretimi denemesi yapmıştır. Atık çayın üst ısı değeri 15.6 MJ/kg olarak bulunmuştur. Yapılan başka bir çalışmada atık çayın biyoyakıt olarak kullanımını araştırılmıştır (Basumatary vd. 2018). Maksimum biyoyakıt veriminin (%26.80) $40 \text{ }^{\circ}\text{C/dak.}^{-1}$ lık bir ısıtma hızıyla $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik bir son sıcaklıkta elde edildiğini göstermiştir. Elde edilen biyoyakıtın ısıtma değeri 29.11 MJ/kg^{-1} olarak bulunmuştur. Sonuç olarak atık çayın yakılarak enerji üretiminde kullanılabilecek potansiyeli olduğu görülmüştür.

Atık çay, çay üretimi sırasında tonlarca üretilen, bozunması zor ve lifli bir atık malzemedir. Atık çay yüksek miktarda besin içermesine rağmen yüksek fenolik bileşik içeriği ve lifli yapısı tarımda doğrudan kullanımını sınırlamaktadır. Atık çayın tarımda kullanımını arttırmaya yönelik bir çalışmada Ghosh vd. (2018) atık çayın solucan gübresi yoluyla geri dönüşüm olasılığını değerlendirmiştir. Bunun için en az 1:1 (w/w) oranında atık çay ile sığır gübresi karıştırıldığında solucanların hayatta kalabildiğini görmüştür. Atık çay/sığır gübresi 1:3 (w/w) oranında karıştırıldığında ise tek başına sığır gübresi ile yapılandan daha kaliteli bir solucan gübresi elde edilmiştir.

Literatürde farklı atıklardan anaerobik parçalanma prosesi ile biyogaz üretimi konusunda çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Atık çay da biyogaz üretimi için alternatif bir atık materyal olabilmektedir.

Atık çayın değerlendirildiği bir başka yöntem ise metan üretimidir ve bu konuda literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Nzila vd. (2010) çalışmalarında içinde atık çayın da olduğu beş farklı atıktan biyogaz üretimi için toplam enerji potansiyellerini değerlendirmiştir. Yapılan biyokimyasal metan potansiyeli testi sonucunda metan üretim verimi atık çayda $67 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$ VS bulunmuştur. Çalışma

sonunda, elde edilen metan miktarı diğer atık türlerine göre az olsa da metan üretimi için atık çayların potansiyel substrat ve takviye olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Yadav vd. (2016) atık çay, gıda atığı ve çamur karışımının biyogaz üretim potansiyelini araştırdığı bir çalışmada çamur/atık çay ve çamur/gıda atığı karışımlarında gözlenen, biyogaz üretim süresinin sığır gübresi/atık çay kombinasyonu ile aynı çıktığını rapor etmiştir. Bununla birlikte, toplam gaz üretiminin diğer kombinasyonlara göre sığır gübresi/atık çayda çok daha yüksek bulunduğunu belirtmiştir. Atık çay ve çamur karışımının biyogaz üretimi yaklaşık 150 ml/gün bulunmuştur ve gaz üretimi başlangıç süresinin daha yüksek gaz üretiminin bir göstergesi olmadığı sonucu elde edilmiştir. Bu durum atık çaydaki yüksek lignin içeriğinin anaerobik parçalanma prosesinde bulunan mikroorganizmalar tarafından kolayca parçalanmamasına bağlanabilmektedir. Sonuç olarak, atık çaydan gıda atıklarına göre daha az miktarda biyogaz üretimi elde edilmiştir. İçeriğindeki yüksek lignin miktarının anaerobik parçalanmada gaz üretimine başlama oranını etkilediği bildirilmiştir (Yadav vd. 2016).

Üretilebilecek biyogaz miktarının artırılabilmesi için atık ham maddeye bazı ön işlemler (dezintegrasyon) uygulanmaktadır. Bu ön işlemler, biyo-atığın metan fermentasyonunun enerji verimliliğini artırırken, kalan atık miktarını azaltmak için iyi bir çözümdür (Myszograj 2019). Ayrıca atık çaylardan üretilen biyogaz miktarı alıkonma süresinin uzatılması ile de artırılabilir. Manyuchi vd. (2018) çalışmada alıkonma süresinin 30 güne artırılmasıyla biyogaz miktarı da artmıştır. Üretilen biyogaz miktarındaki artış alıkonma süresince tüm atık çayların parçalanmasına ve bozunmasına bağlanmıştır. Ortalama %70 oranında bir dönüşüm kaydedilmiş ve kalan atık çay biyo-katıya dönüştürülmüştür. Üretilen biyogazın metan içeriği %60 ile %65 arasında değişmiş ve kullanılan atık çayın biyogaz verimi, 0.19 L/g ile 0.20 L/g arasında tespit edilmiştir. Yüksek metan içeriği, atık çayların anaerobik parçalanma yoluyla biyogaza dönüştürülmesinin başarısını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, atık çayın biyogaz üretimi için potansiyel bir hammadde olduğunun iyi bir göstergesidir. Atık çaydan elde edilen biyogaz %30- %35 karbondioksit de içermektedir. Karbondioksit, metanın kalorifik değerini artırmak ve elektrik üretimi için kullanılmasını sağlamak için membran ayırma ve adsorpsiyon gibi teknolojiler kullanılarak biyogazdan ayrılabilir (Manyuchi vd. 2018). Anaerobik parçalanma prosesi sonunda üretilen azot, fosfor ve potasyum yönünden zengin olan katı-sıvı toprak iyileştirici maddenin, organik tarımda biyogübre olarak kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir ve atık çayların değerlendirilmesinde etkili bir atıktan enerjiye dönüşüm stratejisi olarak tanımlanmıştır (Manyuchi vd. 2018).

Çay üretimi aşamasında oluşan atık çayların değerlendirilmesi konusunda bir çalışma da Peker (2015) tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmada atık çaydan doğal boyar madde olarak faydalanma olanakları araştırılmıştır ve atık çay ekstraktının oduna tutunması bakımından su bazlı sistemler içinde olumlu sonuç verdiği bildirilmiştir. İnsan ve çevre sağlığı yönüyle elde edilen boya doğal yapısıyla her alanda kullanım özelliğine sahip olduğu rapor edilmiştir.

Demirbaş ve Aslan (1998) ise çalışmada dört farklı atığın çimento karışımında kullanılabilirliğini araştırmıştır. Elde edilen basınç ve eğilme dayanımları analizleri sonucu lignoselülozik malzeme örneklerinin beton üretiminde çimentolu

malzeme olarak kullanılamayacağı belirtilmiştir. Böylece atık çayların katkı maddesi veya agrega olarak kullanılmasının uygun olmadığı tespit edilmiştir.

Çay atıklarından kompost üretimi konusunda yapılan çalışmalar da literatürde yer bulmuştur. Özenç ve Hut (2018) yaptıkları çalışmada farklı oranlarda toprağa karıştırılan atık çay kompostu ve farklı tuz konsantrasyonlarının biber bitkisinin gelişimi üzerine etkilerini sera koşullarında yürüttükleri denemelerle tespit etmişlerdir. Atık çayın %4 ve %8 oranında uygulamaları ile kök-gövde ağırlıklarında 2 kat, meyve ağırlığında %49 artış sağlanmış ancak, meyve sayısına etkisi önemsiz bulunmuştur.

Bu çalışmada, 3 sürgün döneminde, farklı üretim yöntemi kullanan 2 farklı siyah çay üretim fabrikasının 4 ayrı lokasyonundan alınan atık çayların farklı alanlarda değerlendirilme imkanları araştırılmıştır. Bu amaçla atık çayların fiziksel ve kimyasal bazı kalite özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca söz konusu atık çayların biyogaz üretim olanaklarının araştırılması amacı ile biyokimyasal metan potansiyeli belirlenmiştir.

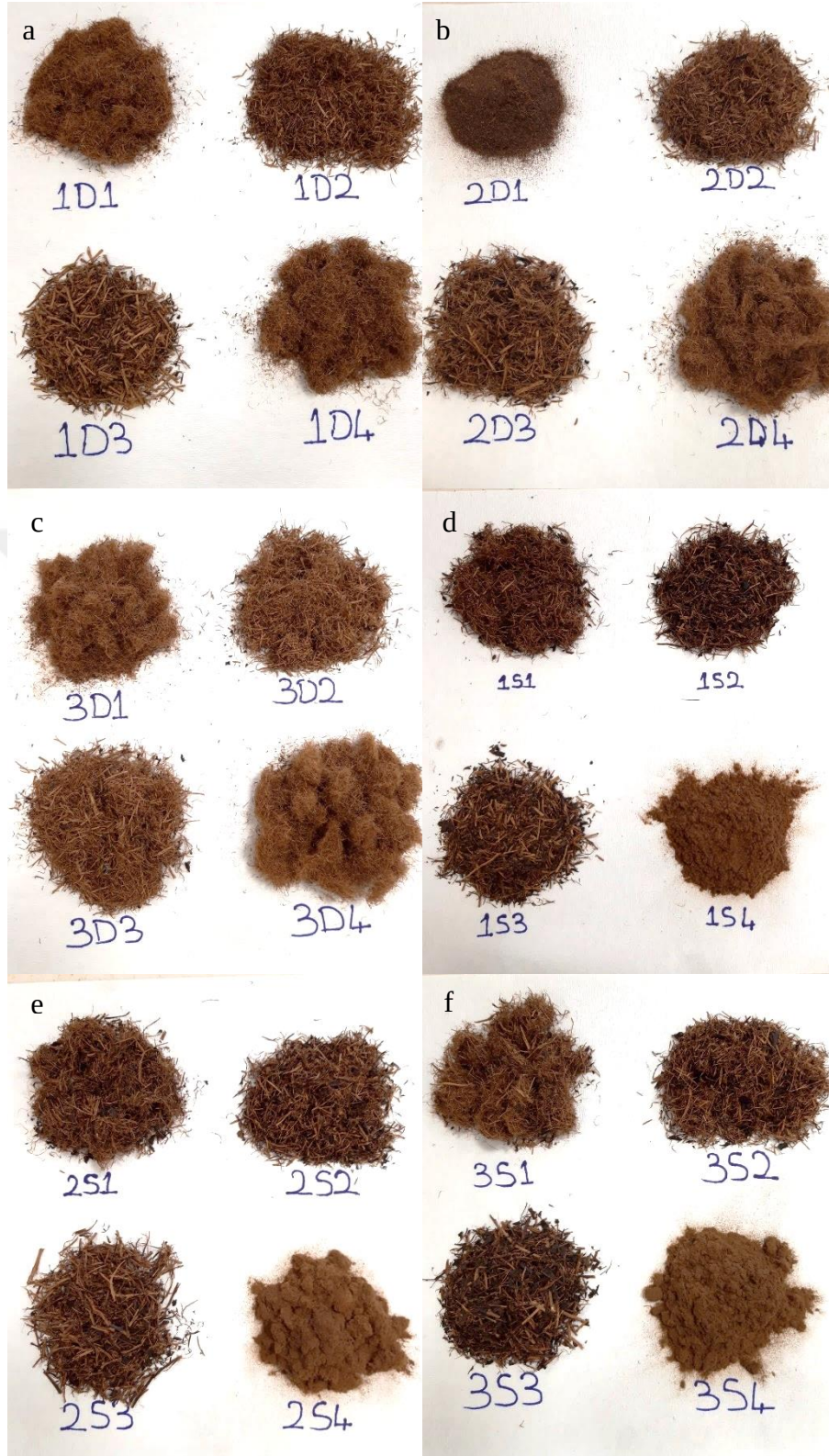


3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Araştırmada materyal olarak kullanılan 4 farklı siyah atık çay üç sürgün döneminde ÇAYKUR'a ait 2 farklı fabrikadan 2019 yılı üretim sezonunda temin edilmiştir. ÇAYKUR'a ait fabrikalar seçilirken üretim yöntemleri dikkate alınmış ve biri Çaykur (Ortodoks + Rotorvan + Presli Ortodoks), diğeri 3xRotorvan + 3xCTC ile siyah çay işleyen fabrikalardan alınan örnekler çalışma materyali olarak kullanılmıştır. Çaykur üretim yöntemine sahip Derapazarı Çay Fabrikası atıkları tezde (D) harfi ile isimlendirilirken, 3xRotorvan + 3xCTC yöntemine sahip Işıklı Çay Fabrikası atıkları (S) harfi ile isimlendirilmiştir. Bu 2 farklı üretim yönteminde 1 sürgün döneminde oluşan 4 farklı atık lokasyon kelimesi ile tanımlanmıştır. Lokasyon 1, 2, 3 ve 4 sırasıyla; kurutma havası ile ayrılan lif ve tozlar, elektrostatik lif tutucuları tarafından ayrılan atık, elek üstü atıklar ve tasnif odasında oluşan üretim tozlarıdır. Çay atıklarını tanımlamak için verilen 3 haneli kodun ilk hanesindeki rakam sürgün dönemini, ikinci hanesindeki harf üretim yöntemini, üçüncü hanesindeki rakam ise lokasyon parametresini ifade etmektedir.

Çalışma kapsamında, 3 sürgün döneminde (3), iki fabrikanın (2) 4 farklı lokasyonundan (4) alınan toplam 24 (3x2x4) çay atığı örneği hava almayacak şekilde paketlenildikten sonra laboratuvar ortamına getirilmiştir ve waring blendırda 2 dakika boyunca öğütülmüş, hava almayacak şekilde karanlık ortamda cam kavanozlar içerisinde analizler gerçekleştirilene kadar muhafaza edilmiştir. Araştırmada kullanılan çay atıklarına ait fotoğraflar Şekil 3.1' de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan, iki farklı yöntemle üretilen atık çaylar (a,b,c :CTC yöntemi ile; d,e,f : Orthodox yöntemi ile üretilen çaydan çıkan atık çay)

3.2. Metot

3.2.1. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon 3 sürgün döneminde 2 farklı üretim yöntemi ve bir yöntemde 4 farklı noktadan alınan atıklar ile cam balonlarda gerçekleştirilmiştir. 1 g örnek 100 mL %50'lik metanolde 50 °C su banyosunda 150 rpm'de 2 saat süre ekstrakte edilmiş ve işlem sonucunda filtre kağıdından süzölmüştür.

3.2.2. Nem ve su aktivitesi

Çay fabrikası atıklarının nem miktarı gravimetrik olarak belirlenmiştir. Örnekler yaklaşık 1 g tartılıp etüvde 103 ±2 °C'de sabit tartıma ulaşana dek kurutulmuştur.

$$Nem (\%) = 100 - T1 \times \frac{100}{T0} \quad (3.1)$$

T₀: Örnek ilk ağırlığı, g

T₁: Kurutulmuş örnek ağırlığı, g

Su aktivitesi (aw) ise su aktivitesi ölçme cihazı (Aqualab 4TE) kullanılarak belirlenmiştir. Yaklaşık 1 gram örnek cihazın örnek kabına konulmuş ve 25°C'de denge haline gelen aw dijital göstergeden kaydedilmiştir.

3.2.3. Sıkıştırılmış yığın yoğunluğu

Atık çayda sıkıştırılmış yığın yoğunluğu Beristain vd. (2001)'e göre belirlenmiştir. 2g örnek 100ml'lik bir mezürde tartılıp hacmi sabitlenene kadar yüzeye vurulmuştur. Örnek miktarı bu son hacme bölünerek yığın yoğunluğu hesaplanmış ve sonuçlar kg/m³ olarak verilmiştir.

3.2.4. Su ekstraktı tayini

Çay fabrikası atığının su ekstraktı analizi için öğütölen numune, sıcak su ile işleme tabi tutulmuş, suya geçen çözünebilir maddelerin toplamı ise Yao vd. (2006)'a göre belirlenmiştir. 2 g örnek 500ml'lik balona aktarılıp, üzerine 200ml sıcak distile su eklenmiş ve 1 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılmıştır. 20°C ye kadar soğutulup 500ml'ye seyreltilen ekstrakt filtre kağıdından süzölmüş ve süzöntüden pipetle 50 ml alınarak darası alınmış bir beher içine aktarılmıştır. Daha sonra etüvde 103°C ±2°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve tartım yapılarak sonuçlar aşağıda verilen (3.2) formölüne göre hesaplanmıştır.

$$WE = m1 \times \frac{500}{50} \times \frac{100}{m0} \times \frac{100}{K} \quad (3.2)$$

m1: Kurutulmuş örnek

m0: Numune ağırlığı

K: % kuru madde

3.2.5. Toplam fenolik madde miktarı tayini

Toplam fenolik madde miktarı analizi spektrofotometrik yöntemle Dincer vd. (2012) 'ye göre gerçekleştirilmiştir. 0,5 ml ekstrakt üzerine 2,5 ml 0,2 N Folin-ciocalteu reaktifi eklenmiş ardından 2 ml Na₂CO₃ (%7.5) eklenip karışım 5 dk 50 °C 'de inkübe edilmiştir. Bu süre sonunda oda sıcaklığında soğutularak, absorbansı aynı şartlarda ekstrakt yerine saf su ile hazırlanmış köre karşı spektrofotometrede (Shimadzu UV-vis 160A, Japonya) 760 nm de okutulmuştur. Sonuçlar elde edilen absorbans değerleri kullanılarak gallik asit çözeltileri ile oluşturulan eğri (Ek.1) yardımıyla g gallik asit eşdeğeri (GAE)/100 g kuru örnek ağırlığı cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.6. Polifenolik madde kompozisyonu ve kafein miktarının belirlenmesi

Atık çaylarının polifenolik madde kompozisyonu ve kafein miktarı Wang vd. (2000) tarafından uygulanan metoda göre belirlenmiştir. Bu amaçla ekstrakte edilen atık çay örnekleri 10 kat seyreltilmiştir ve 0.45µm'lik membran filtreden süzülerek ekstraktlar HPLC (Shimadzu, Japonya) sistemine enjekte edilmiştir ve Çizelge 3.1'de belirtilen şartlarda analiz edilmiştir.

HPLC sistemi DGU-20A5 degaz ünitesi, LC-20AD pompa ünitesi, SIL-20AD otomatik örnekleyici, CTO-20AC kolon fırını ve SPD-20M20A diode array detektörden oluşmaktadır. Ayırım Inertsil ODS 3 (250×4.6 mm, 5µm) (GL Sciences, Japonya) kolonda gerçekleştirilmiştir. Mobil faz A olarak %0.1 ortofosforik asit içeren su, mobil faz B olarak ise %0,1 ortofosforik asit içeren metanol kullanılmıştır. Akış hızı 1 ml/dk olarak ayarlanmış olup, akış programı 0-5 dk %20 B, 5-7 dk %20-24 B, 7- 10 dk %24 B, 10-20 dk %24-40 B ve 20-25 dk %40-50 B, şeklinde uygulanmıştır. Dedeksiyon işlemi 280 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Tanımlama işlemi için dış standart yöntemi kullanılmış ve bu amaçla gallik asit (GA), gallokateşin (GC), epigallokateşin (EGC), kateşin (C), epigallokateşingallat (EGCG), epikateşin (EC), gallokateşingallat (GCG), kateşingallat (CG), epikateşin gallat (ECG), kafein (K), theaflavin (TF) ve Theaflavin-3'-gallat (TF3) standartları kullanılmıştır. Kateşin standartları Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Almanya) temin edilmiştir. Bileşenlerin tanımlanması standart pikinin alıkonma zamanları, UV spektrumları ve benzerlik indeksleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerdeki kateşin miktarı, örneklerle aynı koşullarda cihaza enjekte edilen 5 farklı konsantrasyondaki standart çözeltileri ile oluşturulan eğri yardımıyla hesaplanmıştır (Ek 1).

Çizelge 3.1. Polifenolik madde ve kafein analizi HPLC şartları

Kolon	Intersil ODS 3
Kolon sıcaklığı	30 °C
Hareketli faz	Su (%0.1 ortofosforik asit içeren)
Akış hızı	1 mL/dk
Dedektör	Diode Array, 280 nm.
Enjeksiyon miktarı	10 µL
Analiz süresi	33 dk

3.2.7. Kül tayini

Atık çay örneklerinin kül tayini Gürses ve Artık'a (1987) göre belirlenmiştir. Öğütülmüş örneklerden yaklaşık olarak 5.00 ± 0.05 g tartılıp porselen bir krozeye aktarılmış ve 525 ± 25 °C'de kül fırınında yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ara tartımlardan sonra sabit tartıma gelen krozelede kalan kül göz önüne alınarak girdinin yüzde kül içeriği aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kül} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

m_0 = Başlangıç deney numunesi, g

m_1 = Toplam kül, g'dır.

3.2.8. Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde analizi

Çay atıklarında, selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde analizi Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır. Bu analizlerde Gerhardt- FBS6 Van Soest Seti kullanılmıştır. Numuneler, sırası ile nötral ve asidik deterjan ile muamele edilmiştir. Bunun için ilk olarak NDS (Nötral Deterjan Çözeltisi) ve ADS (Asit Deterjan Çözeltisi) hazırlanmıştır. NDS çözeltisi için sodyum dodecyl sülfat, borax decahydrate, EDTA ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. ADS çözeltisi için CTAB (Hexadecyltrimethylammonium) ve H_2SO_4 (%96) kullanılmıştır. Nötral ve asit deterjan ile muamele sonrasında numuneler %72'lik H_2SO_4 ile muamele edilmiştir (İşlem ADL olarak adlandırılmaktadır).

Kül fırınında 2 saat boyunca yakılan beherler içinde Van Soest bag'lerine yaklaşık 0.5 g örnek tartılmıştır. Daha sonra NDS çözeltisinde 1 saat kaynatılıp saf su ile yıkayıp 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Tartımdan sonra aynı işlemler ADS ile de tekrarlanmıştır. Daha sonra H_2SO_4 (%72) çözeltisinde 3 saat bekletip yıkandıktan sonra 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Bu üç işlemde geçen kuru örnek, tartıldıktan sonra 550 °C'de 2 saat yakılmıştır. Her işlem sonunda sabit tartıma getirme işlemi yapılmıştır. Bu tartımlardan NDF, ADF ve ADL değerleri sırasıyla Eşitlik 3.4, Eşitlik 3.5, Eşitlik 3.6'ya göre hesaplanmıştır. Bu değerlerden de çözünür fraksiyon, selüloz, hemiselüloz ve lignin değerleri Eşitlik 3.7, Eşitlik 3.8, Eşitlik 3.9, Eşitlik 3.10'a göre hesaplanmıştır. Çözünür fraksiyon, nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. Hemiselüloz, nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. Selüloz, %72'lik H_2SO_4 ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. Lignin fraksiyonu ise bu ekstraksiyonlardan sonra elde edilen ekstraktın yakılması ile elde edilmektedir.

$$NDF = \frac{(M1 - M4 - 0.992 \times \text{bag})}{(M0 \times 1 \times \frac{VS}{TS})} \quad (3.4)$$

$$ADF = \frac{(M2 - M4 - 0.992 \times \text{bag})}{(M0 \times 1 \times \frac{VS}{TS})} \quad (3.5)$$

$$ADL = \frac{(M3 - M4 - 0.992 \times \text{bag})}{(M0 \times 1 \times \frac{VS}{TS})} \quad (3.6)$$

M0 = Örnek ağırlığı

M1 = NDS ile muamele edilme ve kurutma işleminden sonraki ağırlık

M2 = ADS ile muamele edilme ve kurutma işleminden sonraki ağırlık

M3 = H₂SO₄(%72) ile muamele ve kurutma işleminden sonraki ağırlık

M4 = 550°C yakma işleminden sonra ölçülen tartım değeri

TS(g/kg) = Toplam katı

VS(g/kg) = Uçucu katı

Fraksiyon Hesaplaması

$$\% \text{ Çözünür Fraksiyon} = (1 - NDF) \times 100 \quad (3.7)$$

$$\% \text{ Hemiselüloz} = (NDF - ADF) \times 100 \quad (3.8)$$

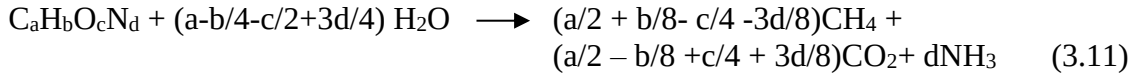
$$\% \text{ Selüloz} = (ADF - ADL) \times 100 \quad (3.9)$$

$$\% \text{ Lignin} = ADL \times 100 \quad (3.10)$$

3.2.9. Teorik metan potansiyeli

Teorik metan potansiyelinin tespit edilmesinde yaygın olarak materyalin elemental analiz içeriklerinden hesaplanan Buswell eşitliği kullanılmaktadır. Bu eşitlik materyalin elemental bileşimi olan C, O, H ve N elementlerine dayalı kimyasal bileşimini ele alarak oluşturulan ve teorik metan potansiyelinin hesaplanmasında kullanılan bir eşitliktir (Symons ve Buswell 1933). Buswell denklemi, organik materyalin (C_nH_aO_bN_c) tamamen CH₄ ve CO₂'ye indirgendiği varsayımına dayanmaktadır. Ancak gerçekte organik kısmın sadece %80'i tam olarak ayrışabilmektedir (Taşpınar 2008). Bu yöntem hızlı bir yöntem olsa da maddenin

tamamının organik olmaması, biyolojik parçalanabilir ve parçalanmayan (kül ve lignin) kısımlar arasında bir ayırım yapılamaması sebebiyle metan potansiyelini olduğundan yüksek hesaplamaktadır. Buswell Eşitliği, Eşitlik 3.11’de verilmiştir. Ayrıca materyalin metan üretim potansiyelinin hesaplanması için kullanılan Eşitlik de Eşitlik 3.12 sunulmuştur.



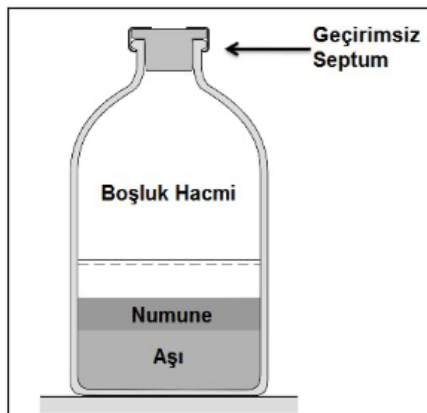
$$\text{Metan Potansiyeli} = 22.4 \times \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} \right) / (12a + b + 16c + 14d) \quad (3.12)$$

3.2.10. Biyokimyasal metan potansiyeli (BMP)

BMP testi, organik biyokütlenin anaerobik ortamda aktif anaerobik mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanabilirliğini ve metan potansiyelini belirleyebilmek için kullanılan bir yöntemdir. BMP testinde temel amaç standart sıcaklık ve basınçta metan üretim veriminin tespit edilmesidir. Deney süresince üretilen gaz miktarı ve gaza ait kompozisyon ölçümleri yapılarak üretilen metan miktarı hesaplanmaktadır (Us, 2010).

Çay atıklarının uygulanabilir pratik metan üretim miktarının tespit edilmesi amacıyla BMP testleri Carrère vd. (2009) ve Us ve Perendeci (2012) tarafından belirtilen metoda göre yapılmıştır. BMP testi, yaygın olarak kullanılan siyah çay üretim yöntemine (CTC yöntemi) ait atık çaylara uygulanmıştır.

Bu tezde BMP testi, BMP şişesi içine örnek haricinde aşı çamuru ve aktivitenin devamı için makro ve mikro besin ilave edilerek yapılmıştır. Analizde kullanılan aşı çamur, atık su arıtma alanından temin edilen arıtma çamurudur. Reaktör içerisine pH değişiminin tamponlanması için $NaHCO_3$ ilave edilmiştir. İnkübasyon öncesi şişenin içindeki oksijenin giderilmesi için N_2/CO_2 (%70/30) gaz karışımı kullanılmıştır. Daha sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre (35°C) yerleştirilmiştir. Şekil 3.2’ de BMP analizinde kullanılan reaktör konfigürasyonu verilmiştir.



Şekil 3.2. Analizde kullanılan BMP şişesi

BMP testleri 500 ml şişelerde 35 °C’de 44 gün süre ile devam ettirilmiştir. Şişelerde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz-su yer değiştirme prensibi ile ölçülmüştür. Ayrıca biyogaz kompozisyonu mikro gaz kromatografi cihazı (GC-Varian CP4900) ile belirlenmiştir. Aşı çamurundan kaynaklanan metan üretimini belirlemek için aşı çamur şahit olarak kullanılmıştır. Ayrıca saf glikoz standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır. BMP şişelerine ilave edilecek aşı miktarının tespit edilebilmesi için aşı çamurunda Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM) analizleri yapılmıştır.

3.2.10.1. Toplam katı madde (TKM) analizi

TKM analizleri Standart Metot 2540-C’ye göre yapılmıştır. TKM, örneğin etüvde (WTW Binder ED115) 103-105 °C’de sabit tartıma gelene kadar yaklaşık 24 saat bekletilmesi ile uçan su sonrası kalan katı miktarını ifade etmektedir (APHA 2005; Ünyay 2020).

3.2.10.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi

UKM analizleri Standart Metot 2540-C’ye göre yapılmıştır. TKM analizi sonrası örneğin 550 C’de kül fırınında 2 saat yakılması ile oluşan ağırlık kaybından hesaplanmaktadır (APHA 2005; Ünyay 2020).

3.2.10.3. Makro ve mikro besin elementleri ve tampon çözelti

NH₄Cl (26.6 g/L), KH₂PO₄ (10 g/L), MgCl₂.6H₂O (6 g/L) ve CaCl₂.2H₂O (3 g/L) içeren stok makro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.2’de verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde makro element çözeltisi ilave edilmiştir (Ünyay 2020).

Çizelge 3.2. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları

Kimyasal	Konsantrasyon (mg/L)
NH ₄ Cl	172
KH ₂ PO ₄	65
MgCl ₂ .6H ₂ O	39
CaCl ₂ .2H ₂ O	19

FeCl₂.4H₂O (2 g/L), CoCl₂.6H₂O (0.5 g/L), MnCl₂.4H₂O (0.1 g/L), NiCl₂.6H₂O (0.1 g/L), ZnCl₂ (0.05 g/L), H₃BO₃ (0.5 g/L), Na₂SeO₃ (0.05 g/L), CuCl₂.2H₂O (0.04 g/L), Na₂MoO₄.2H₂O (0.01 g/L) içeren stok mikro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.3’te verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde mikro element çözeltisi ilave edilmiştir (Ünyay 2020).

Çizelge 3.3. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları

Kimyasal	Konsantrasyon (mg/L)
FeCl ₂ .4H ₂ O	20
CoCl ₂ .6H ₂ O	5
MnCl ₂ .4H ₂ O	1
NiCl ₂ .6H ₂ O	1
ZnCl ₂	0.5
H ₃ BO ₃	0.5
Na ₂ SeO ₃	0.5
CuCl ₂ .2H ₂ O	0.4
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0.1

BMP şişesi içerisinde hedeflenen optimum pH 7.0-8.0 aralığındadır. BMP şişelerinde uçucu organik asit üretimi ve birikimi kaynaklı inhibisyon oluşumunun önlenmesi ve pH dengelemesi yapılmak üzere tampon ilavesi yapılmıştır. Bunun için 50 g/L NaHCO₃ stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP reaktörü içerisinde NaHCO₃ konsantrasyonu 2.6 g/L olacak şekilde stok NaHCO₃ çözeltisi ilave edilmiştir.

3.2.10.4. Gaz kompozisyonu analizi

BMP şişeleri içinde oluşan biyogaz bileşenleri (metan (CH₄), karbondioksit (CO₂) ve azot (N₂)) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografisi (GC) cihazı ile belirlenmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü ile donatılmış ve PPQ kolon (10 m)'a sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110 °C ve 70 °C'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25mL/dk.) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır (Ünyay 2020).

Gaz kromatografisi cihazında gaz bileşenlerinin tespit edilebilmesi amacıyla oluşturulan metot ile saf gazlar kullanılarak saf gazların eğri alanları tespit edilmiştir. BMP testlerinde üretilen gaz numuneleri bileşenlerinin gaz eğri alanları da aynı metot ile ölçülmüştür. Saf gazlar için elde edilen eğri alanları kullanılarak numunelerdeki gazların yüzdeleri hesaplanabilmektedir. Metan gazının yüzde miktarının hesaplanmasında Eşitlik 3.13 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Metan Miktarı} = \frac{0.995 \times A1}{A2} \times 100 \quad (3.13)$$

Eşitlikte kullanılan A1, numunedeki CH₄ gazının eğri alanını, A2 ise %99.5 saflıktaki CH₄ gazına ait eğri alanını ifade etmektedir.

3.2.10.5. Üretilen biyogaz miktarının ölçülmesi

Üretilen biyogaz miktarını ölçebilmek için gaz-su yer değiştirme metodu kullanılmıştır. Deney düzeneği dereceli silindir, asidik tuz çözeltisi ve pompadan oluşur. Pompa sayesinde dereceli silindire asidik tuz çözeltisi doldurulup boşaltılmıştır. Analizde kullanılan pompa, Masterflex peristaltik pompadır. Deney düzeneğinde CO₂ gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH 1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi hazırlanmıştır. Asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye uygun hazırlanmıştır (APHA 2005; Ünyay 2020).

3.2.10.6. Elemental analiz

Atık çaylarının elemental analizleri (C, H, N, O) Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi laboratuvarında dış hizmet alımı ile yaptırılmıştır. Elemental analiz LECO, CHNS-932 elemental analizör ile yapılmıştır.

3.3. İstatistiksel Analiz

Atık çayların analizleri paralelli olarak yürütülmüştür. Çalışmada elde edilen veriler varyans analizine tabi tutulmuş, sonuçların ortalamalarına ait önemli bulunan farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiştir (Düzgüneş vd. 1987). Varyans analizi ve Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi SAS istatistik programı (V9, SAS Institute, North Carolina, ABD) kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Nem Miktarı ve Su Aktivitesi

Farklı üretim yöntemi ile ortaya çıkan atık çayın, üç sürgün döneminde 4 farklı lokasyondan alınan örneklerinin % nem miktarı ve su aktivite değerleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Örneklerin nem değerleri %4.83-10.07 arasında değişirken, su aktivitesi değerleri 0.17- 0.56 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların nem miktarı ve su aktivitesi (Aw) değerleri

Atık çay çeşidi	Nem miktarı (%)	Aw
1S1	8.47 ± 0.09	0.54 ± 0.00
1S2	7.87 ± 0.08	0.44 ± 0.00
1S2	7.97 ± 0.02	0.46 ± 0.00
1S4	7.69 ± 0.03	0.54 ± 0.00
2S1	8.46 ± 0.01	0.47 ± 0.00
2S2	8.64 ± 0.38	0.50 ± 0.00
2S3	8.40 ± 0.41	0.47 ± 0.00
2S4	8.46 ± 0.47	0.56 ± 0.01
3S1	7.91 ± 0.01	0.47 ± 0.00
3S2	6.49 ± 0.01	0.17 ± 0.00
3S3	4.83 ± 0.02	0.19 ± 0.00
3S4	10.07 ± 0.08	0.78 ± 0.00
1D1	8.48 ± 0.07	0.53 ± 0.00
1D2	8.97 ± 0.57	0.54 ± 0.00
1D3	8.53 ± 0.66	0.49 ± 0.00
1D4	8.51 ± 0.06	0.53 ± 0.00
2D1	8.15 ± 0.04	0.48 ± 0.00
2D2	8.34 ± 0.18	0.50 ± 0.00
2D3	8.14 ± 0.02	0.51 ± 0.00
2D4	8.88 ± 0.12	0.47 ± 0.01
3D1	7.76 ± 0.13	0.40 ± 0.00
3D2	7.47 ± 0.07	0.37 ± 0.00
3D3	7.09 ± 0.08	0.33 ± 0.01
3D4	7.83 ± 0.12	0.43 ± 0.04

Farklı yöntemlerle üretilen, fabrika üretim hattının 4 farklı yerinden alınan ve üç sürgün döneminde oluşan atık çayların nem miktarı ve su aktivitesi değerlerine ait varyans analiz tablosu Çizelge 4.2.’de, Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.3’te verilmiştir. Üretim yöntemi, sürgün dönemi, lokasyonunun ve bunların birbirleri ile interaksyonunun nem ve Aw değerleri üzerine önemli derecede ($P<0.001$) etkili olduğu saptanmıştır. Üretim yönteminin ise Aw değeri üzerine önemli düzeyde bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.2. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların nem miktarı ve su aktivitesi değerlerine ait varyans analizi sonuçları

VK	SD	Nem (%)		Aw	
		KO	F	KO	F
Üretim Yöntemi(Ü)	1	0.69360208	11.68*	0.00001875	0.21
Sürgün (S)	2	4.77030625	80.35***	0.06455833	720.65***
Lokasyon (L)	3	2.44984097	41.26***	0.04939097	551.34***
Ü*S	2	0.55222708	9.3***	0.00232500	25.95***
Ü*L	3	0.97251875	16.38***	0.03760764	419.81***
S*L	6	2.13257014	35.92***	0.02985556	333.27***
Ü*S*L	6	1.49701875	25.22***	0.01435556	160.25***
Hata	24	0.05936875		0.00008958	

(***) P<0.001 seviyesinde farklılık ifade eder.

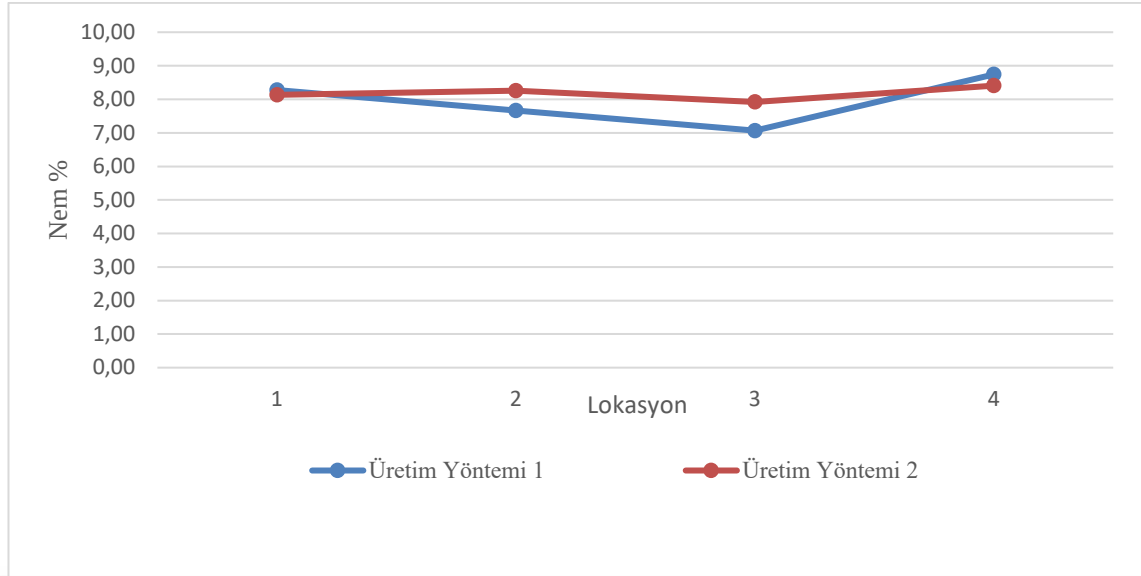
Çizelge 4.3. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların nem miktarı ve su aktivitesi değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

VK	N	Nem (%)		Aw	
Sürgün	1	16	8.31 ^a ± 0.47	0.51 ^a ± 0.04	
	2	16	8.43 ^a ± 0.31	0.50 ^b ± 0.03	
	3	16	7.43 ^b ± 1.43	0.50 ^c ± 0.18	
Üretim Yöntemi	S	24	7.94 ^b ± 1.26	0.47 ^a ± 0.16	
	D	24	8.18 ^a ± 0.58	0.47 ^a ± 0.07	
Lokasyon	1	12	8.20 ^b ± 0.31	0.48 ^b ± 0.05	
	2	12	7.96 ^c ± 0.88	0.42 ^c ± 0.13	
	3	12	7.49 ^d ± 1.36	0.41 ^d ± 0.12	
	4	12	8.57 ^a ± 0.83	0.55 ^a ± 0.12	

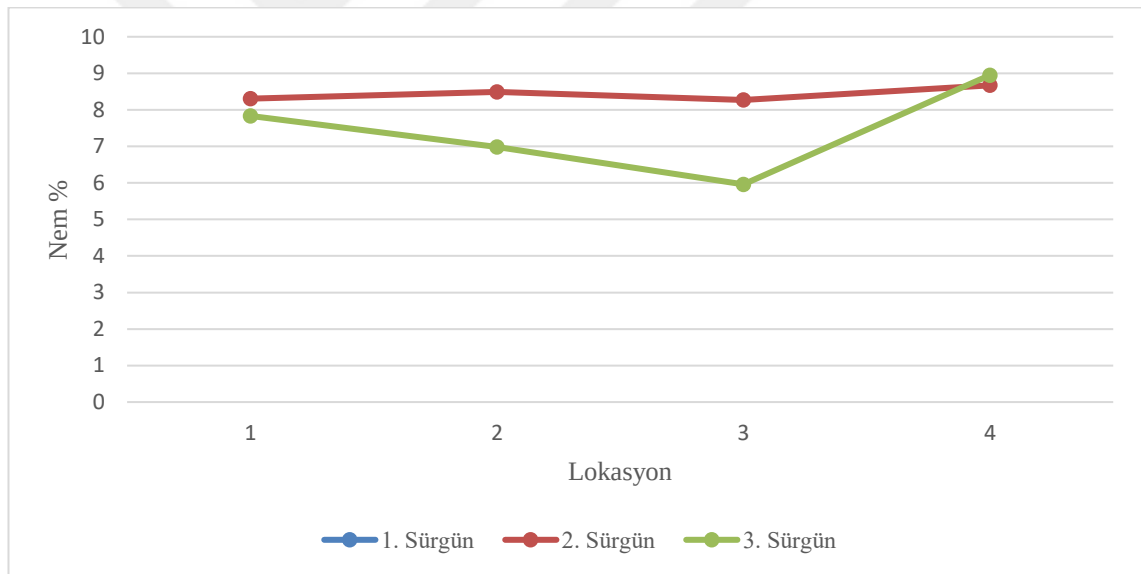
Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Örneklerin su aktivitesi ve nem miktarları paralellik göstermekle birlikte değerler geniş bir aralıkta bulunmaktadır. Bunun sebebi atık çayların, çay üretiminin farklı aşamalarından alınmasıdır.

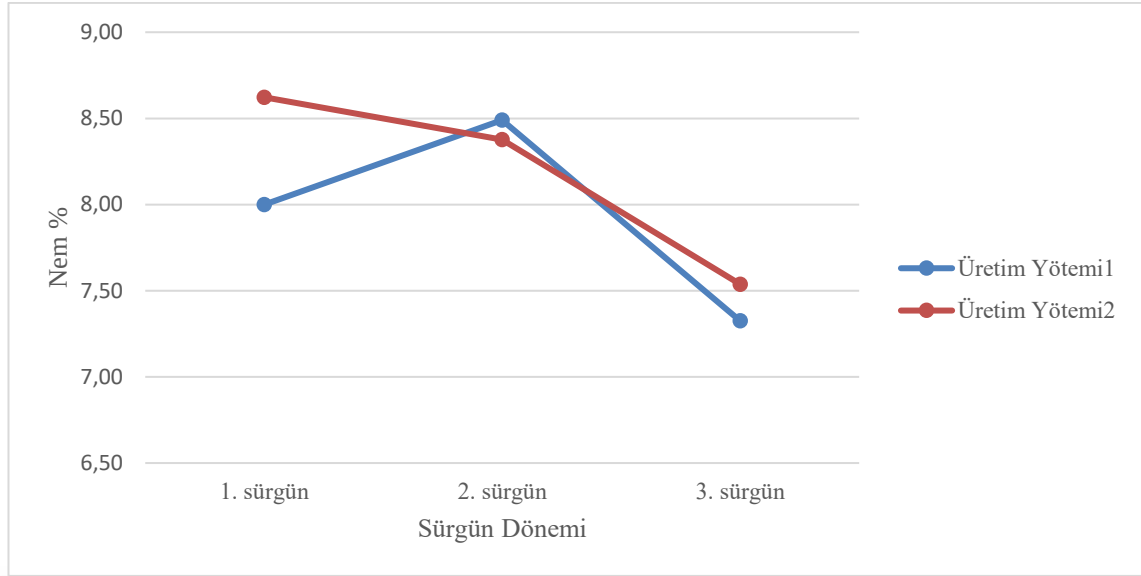
Nem için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu P<0.001 düzeyinde önemli bulunmuştur ve interaksyonlara ait grafikler sırasıyla şekil 4.1, şekil 4.2, şekil 4.3, şekil 4.4'te gösterilmiştir.



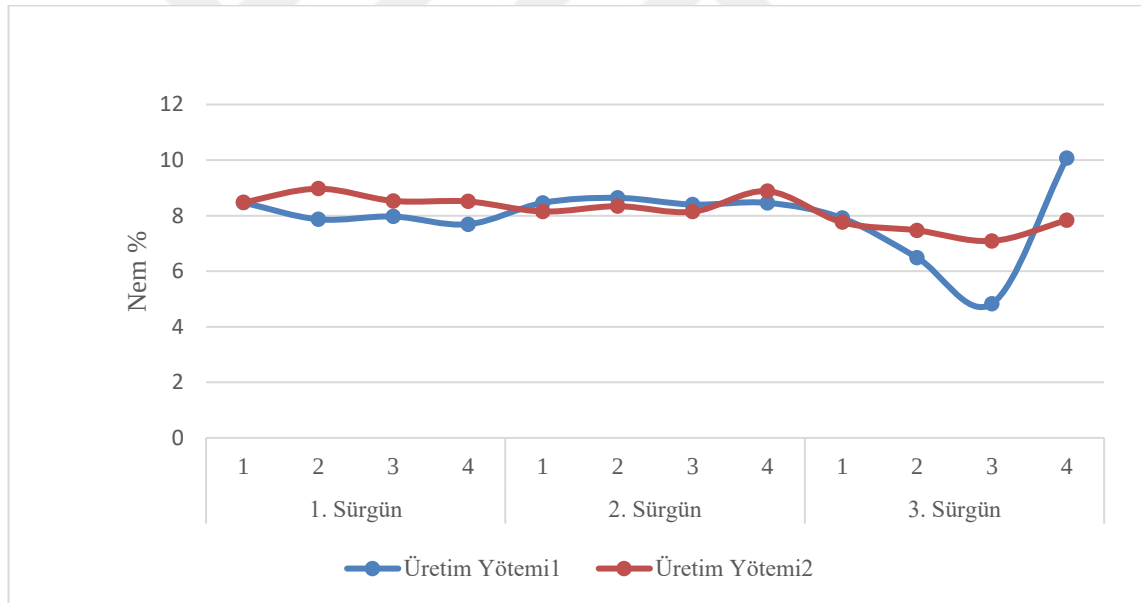
Şekil 4.1. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri



Şekil 4.2. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri

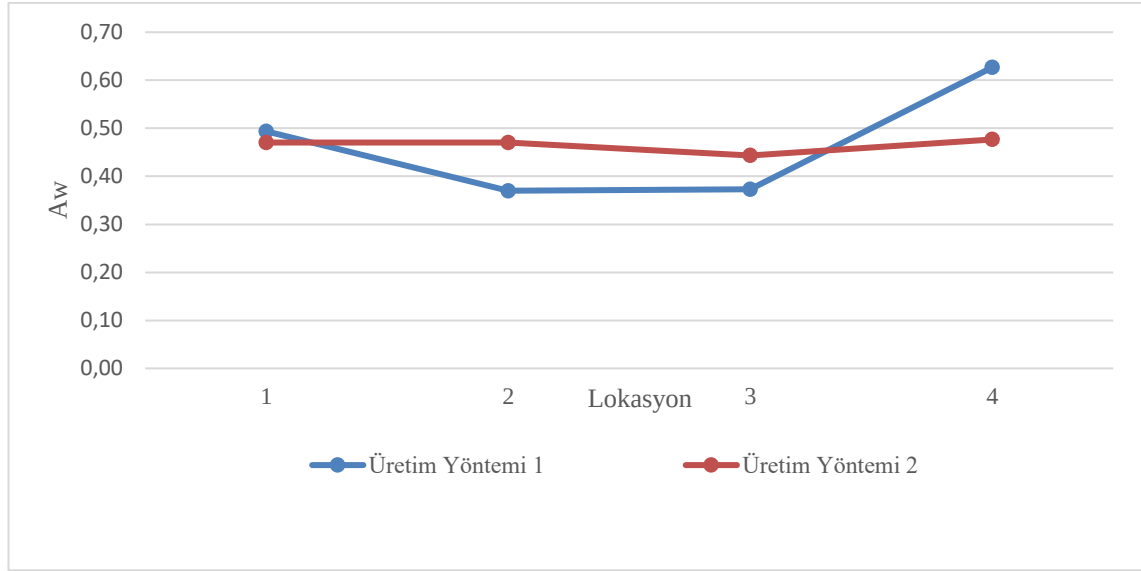


Şekil 4.3. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri

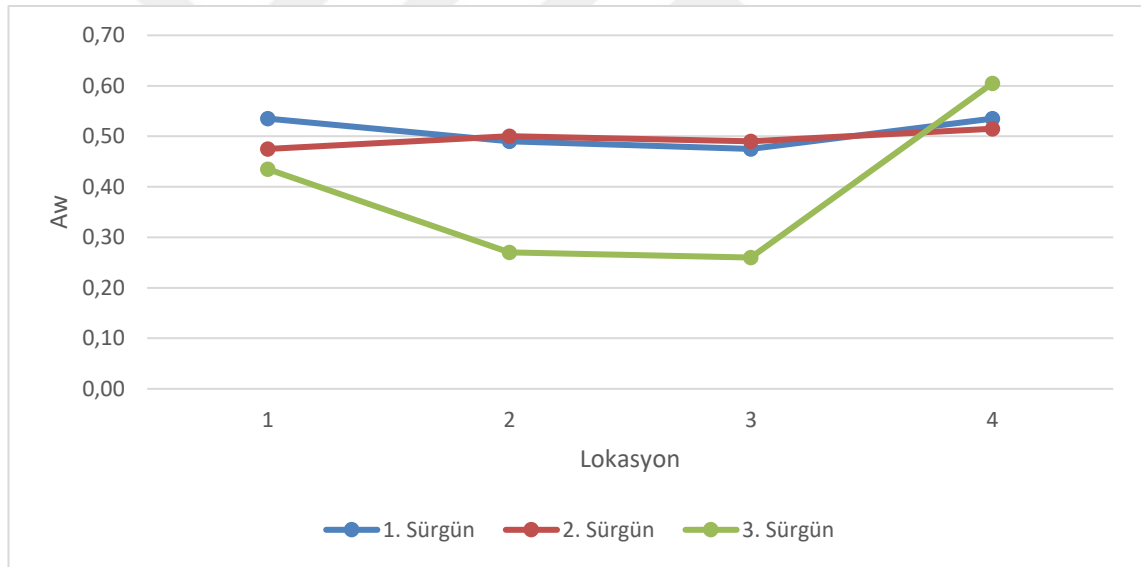


Şekil 4.4. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde ortaya çıkan atık çayların nem miktarı değerleri

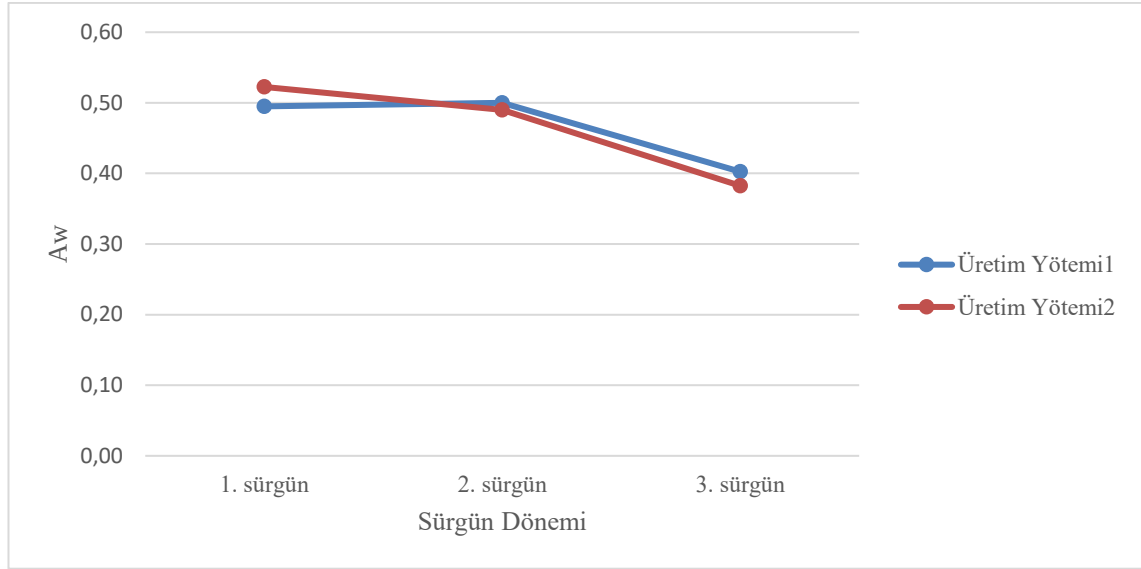
Aw için üretim yöntemi*lokasyon interaksiyonu $P < 0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksiyonu $P < 0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksiyonu $P < 0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksiyonu $P < 0.001$ düzeyinde önemlidir ve interaksiyonlar sırasıyla şekil 4.5, şekil 4.6, şekil 4.7, şekil 4.8'te gösterilmiştir.



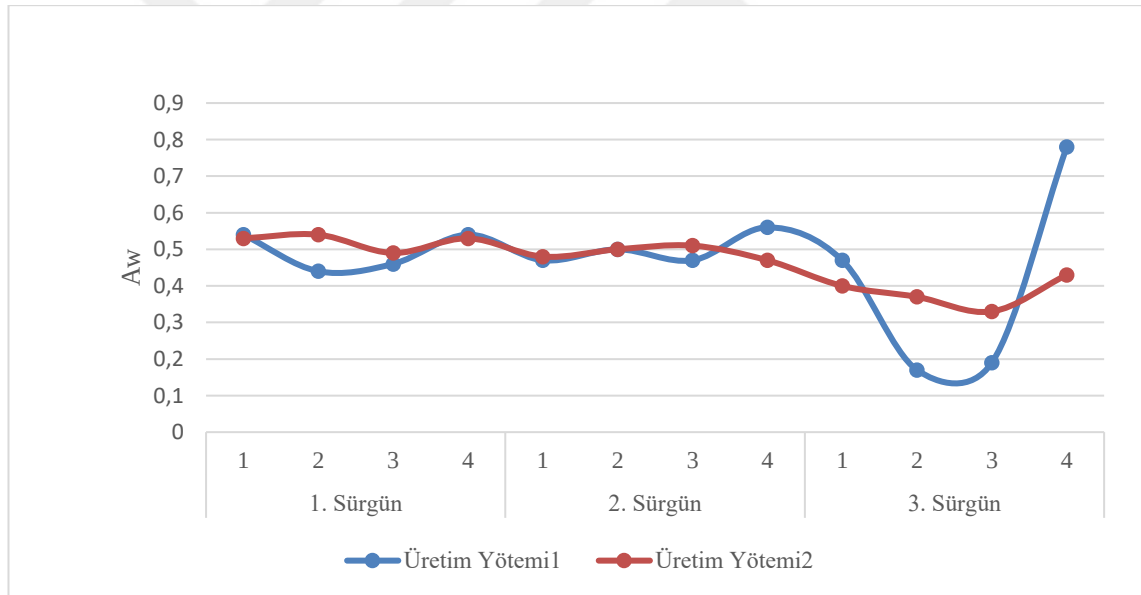
Şekil 4.5. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri



Şekil 4.6. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri



Şekil 4.7. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri



Şekil 4.8. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde ortaya çıkan atık çayların Aw değerleri

4.2. Yığın Yoğunluğu

Farklı üretim yöntemi ile ortaya çıkan atık çayın, üç sürgün döneminde 4 farklı lokasyondan alınan örneklerinin yığın yoğunluğu değerleri Çizelge 4.4' te verilmiştir. Örneklerin yığın yoğunluğu değerleri 22.51-208.45 kg/m³ arasında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.4. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların yığın yoğunluğu değerleri

Atık çay çeşidi	Yığın Yoğunluğu (kg/m ³)
1S1	46.38 ± 2.42
1S2	60.29 ± 1.02
1S2	108.79 ± 0.02
1S4	263.30 ± 0.17
2S1	44.71 ± 1.10
2S2	64.14 ± 0.02
2S3	65.01 ± 1.13
2S4	178.60 ± 0.01
3S1	38.54 ± 1.63
3S2	51.61 ± 0.69
3S3	72.53 ± 1.41
3S4	208.45 ± 0.09
1D1	57.50 ± 0.92
1D2	59.63 ± 2.04
1D3	87.83 ± 2.07
1D4	25.59 ± 3.23
2D1	326.17 ± 0.05
2D2	52.16 ± 1.48
2D3	59.57 ± 0.04
2D4	27.84 ± 1.10
3D1	29.94 ± 0.62
3D2	59.58 ± 2.00
3D3	49.09 ± 1.36
3D4	22.51 ± 0.36

Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çaylarının yığın yoğunluğu miktarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.5.'te, bu değerlerin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.6'da verilmiştir. Üretim yöntemi, sürgün dönemi, lokasyonun ve bunların birbirleri ile interaksiyonunun yığın yoğunluğu değerleri üzerine çok önemli derecede ($P<0.001$) etkili olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.5. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların yığın yoğunluğu değerlerine ait varyans analizi sonuçları

VK	SD	Yığın Yoğunluğu	
		KO	F
Üretim Yöntemi (Ü)	1	9.914,7254	5409.29***
Sürgün (S)	2	5.207,0853	2840.89***
Lokasyon (L)	3	8.748,9966	4773.29***
Ü*S	2	9.859,7558	5379.30***
Ü*L	3	42.593,8802	23238.4***
S*L	6	8.580,5248	4681.37***
Ü*S*L	6	6.171,9141	3367.28***
Hata	24	1.8329	

(***) P<0.001 seviyesinde farklılık ifade eder.

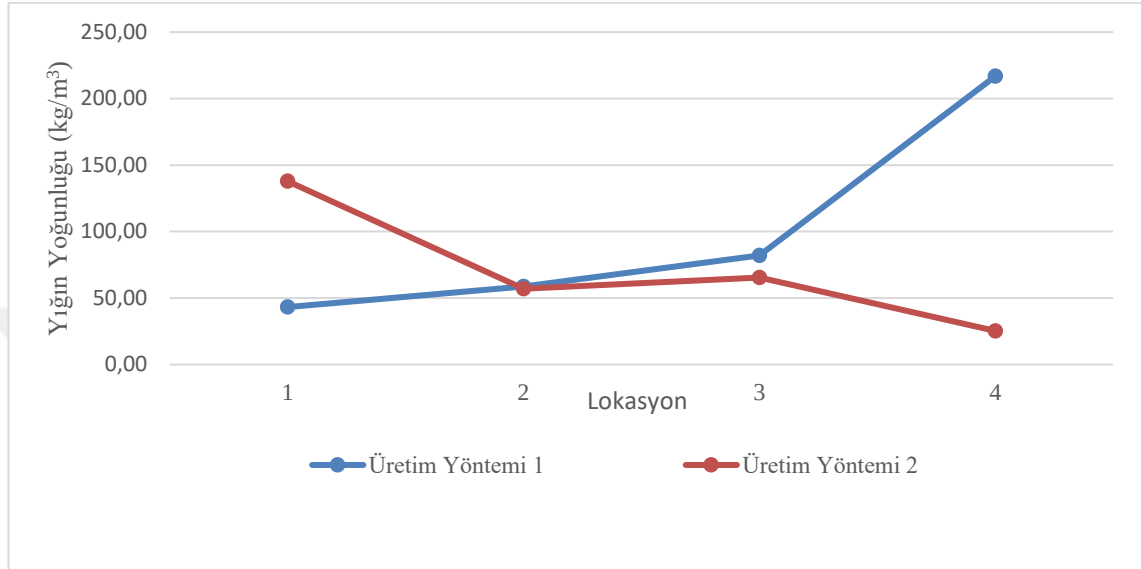
Çizelge 4.6. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların yığın yoğunluğu değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

VK		N	Yığın Yoğunluğu
Sürgün	1	16	88.66 ^b ± 72.39
	2	16	102.28 ^a ± 97.97
	3	16	66.53 ^c ± 57.53
Üretim Yöntemi	S	24	100.20 ^a ± 73.18
	D	24	71.45 ^b ± 80.64
Lokasyon	1	12	90.54 ^b ± 110.41
	2	12	57.90 ^d ± 4.84
	3	12	73.80 ^c ± 20.53
	4	12	121.05 ^a ± 103.31

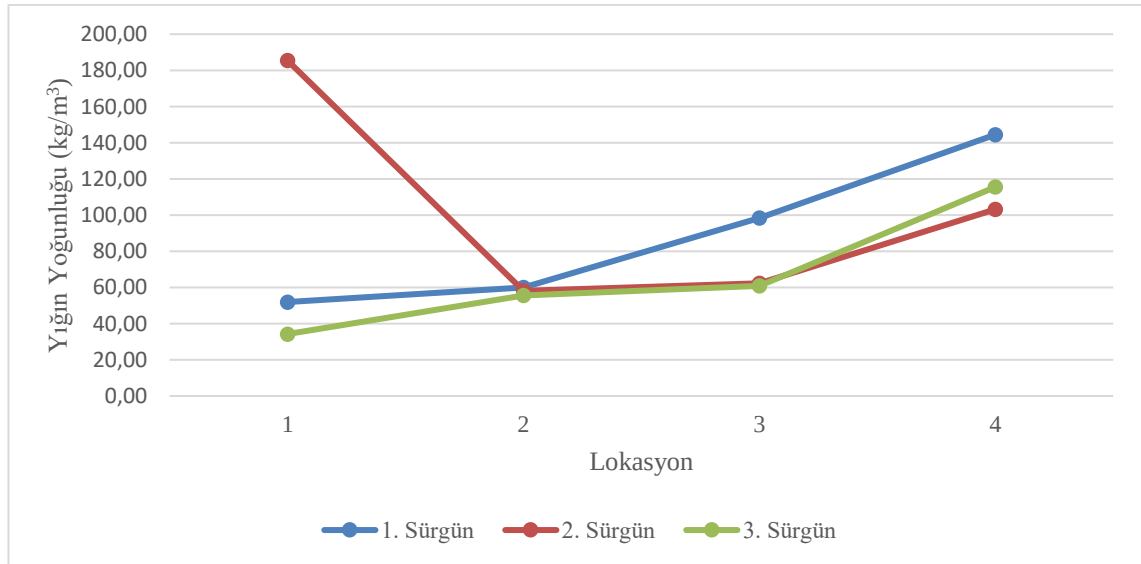
Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Sürgün dönemi, üretim yöntemi ve lokasyonların atık çayların yığın yoğunluğu üzerinde önemli farklılıklar oluşturduğu görülmektedir. Fiziksel olarak birbirlerinden çok farklı olan ve homojen olmayan atık çay örneklerinde lif, dal ve odunsu yapılar bulunması sonuçlarda farklılıklar oluşmasına sebep olmuştur. Çizelge 4.6. incelendiğinde 4 numaralı lokasyondan temin edilen atık çayların diğer lokasyonlara göre daha yüksek yığın yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca üretim yöntemi ve sürgün döneminin atık çayların yığın yoğunluğunu üzerine önemli derecede etki ettiği görülmüştür. Özdemir (1992) yaptığı çalışmada sürgün dönemi ve üretim yöntemine göre çayların yığın yoğunluğunu incelemiştir. Çalışma sonucunda 2. ve 3. sürgün döneminde üretilen çayların yığın yoğunluğu değerlerinin 1. Sürgün dönemine göre daha yüksek olduğu belirtmiştir ve bu artışı selüloz miktarının artması ile ilişkilendirmiştir. Ayrıca CTC ve Çaykur üretim yöntemlerini de karşılatırmış ve üretim yönteminin yığın yoğunluğu miktarı üzerinde önemli etkisi olduğunu tespit etmiştir.

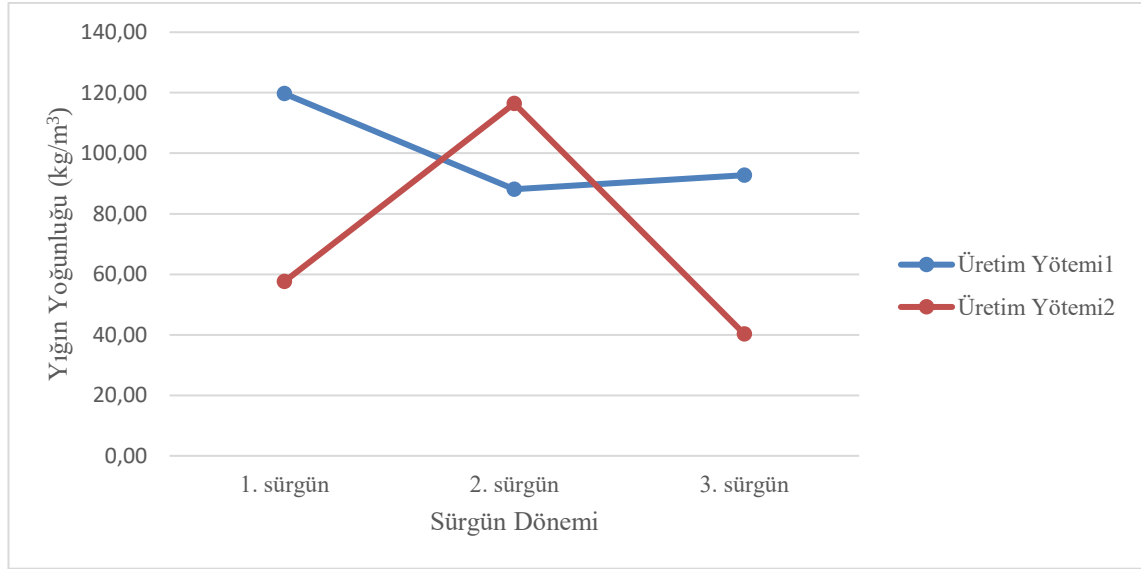
Yığın yoğunluğu için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.8, şekil 4.9, şekil 4.10, şekil 4.11’de gösterilmiştir.



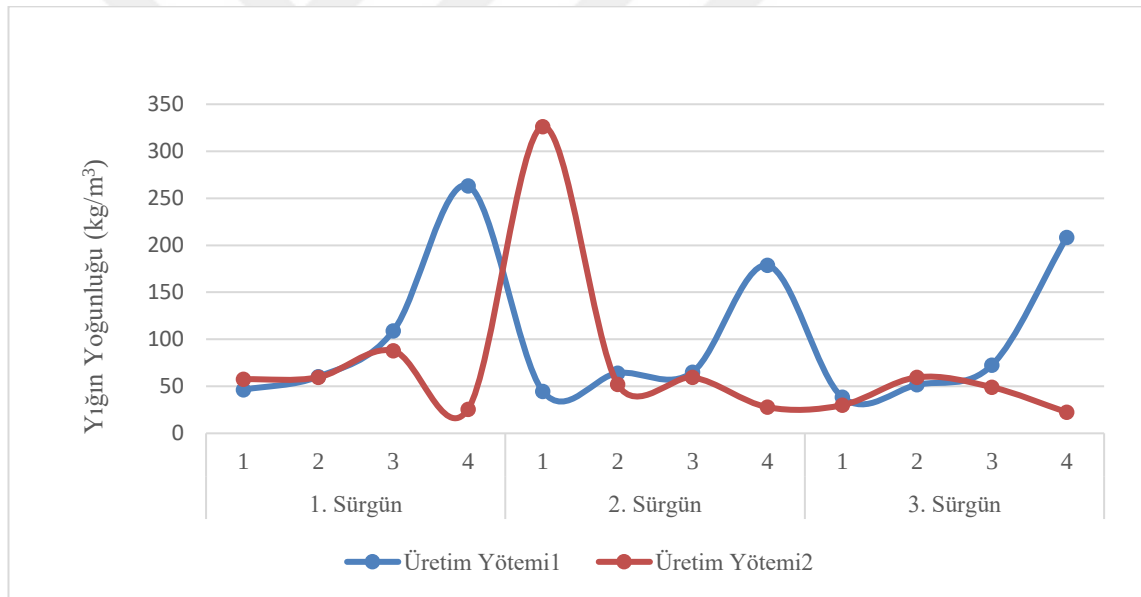
Şekil 4.9. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların yığın yoğunluğu değerleri



Şekil 4.10. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların yığın yoğunluğu değerleri



Şekil 4.11. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların yığın yoğunluğu değerleri



Şekil 4.12. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların yığın yoğunluğu değerleri

4.3. Kül Tayini

Farklı üretim yöntemi ile ortaya çıkan atık çaylarda, üç sürgün döneminde 4 farklı lokasyondan alınan örneklerinin kül değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir. Örneklerin kül değerleri %4.13-6.71 arasında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.7. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam kül değerleri

Atık çay çeşidi	Kül (%)
1S1	4.72 ± 0.02
1S2	5.22 ± 0.09
1S2	4.43 ± 0.02
1S4	4.88 ± 0.00
2S1	4.71 ± 0.10
2S2	4.47 ± 0.04
2S3	3.98 ± 0.00
2S4	4.63 ± 0.18
3S1	4.28 ± 0.02
3S2	4.61 ± 0.14
3S3	4.70 ± 0.13
3S4	5.32 ± 0.04
1D1	5.27 ± 0.02
1D2	5.13 ± 0.01
1D3	4.40 ± 0.28
1D4	4.64 ± 0.08
2D1	6.71 ± 0.07
2D2	4.22 ± 0.04
2D3	4.33 ± 0.15
2D4	4.67 ± 0.02
3D1	4.76 ± 0.02
3D2	3.71 ± 0.03
3D3	4.06 ± 0.00
3D4	4.13 ± 0.16

Farklı yöntemlerle üretilen, fabrika üretim hattının 4 farklı yerinden alınan ve üç sürgün döneminde oluşan atık çayların varyans analiz sonuçları Çizelge 4.8.'de, bu değerlerin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.9'da verilmiştir. Üretim yönteminin kül miktarı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmişken, sürgün dönemi, lokasyon ve bunların birbirleri ile interaksyonunun % kül değerleri üzerine çok önemli derecede ($P<0.001$) etkili olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.8. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam kül değerlerine ait varyans analizi sonuçları

VK	SD	Kül	
		KO	F
Üretim Yöntemi (Ü)	1	0.00040833	0.04
Sürgün (S)	2	0.64401458	67.49***
Lokasyon (L)	3	1.21139444	126.96***
Ü*S	2	1.22257708	128.13***
Ü*L	3	1.42250278	149.08***
S*L	6	0.68800069	72.10***
Ü*S*L	6	0.12777986	13.39***
Hata	24	0.00954167	

(***) P<0.001 seviyesinde farklılık ifade eder.

Kül miktarı değerleri üzerine üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu P<0.001 düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.13, şekil 4.14, şekil 4.15 ve şekil 4.16'da gösterilmiştir.

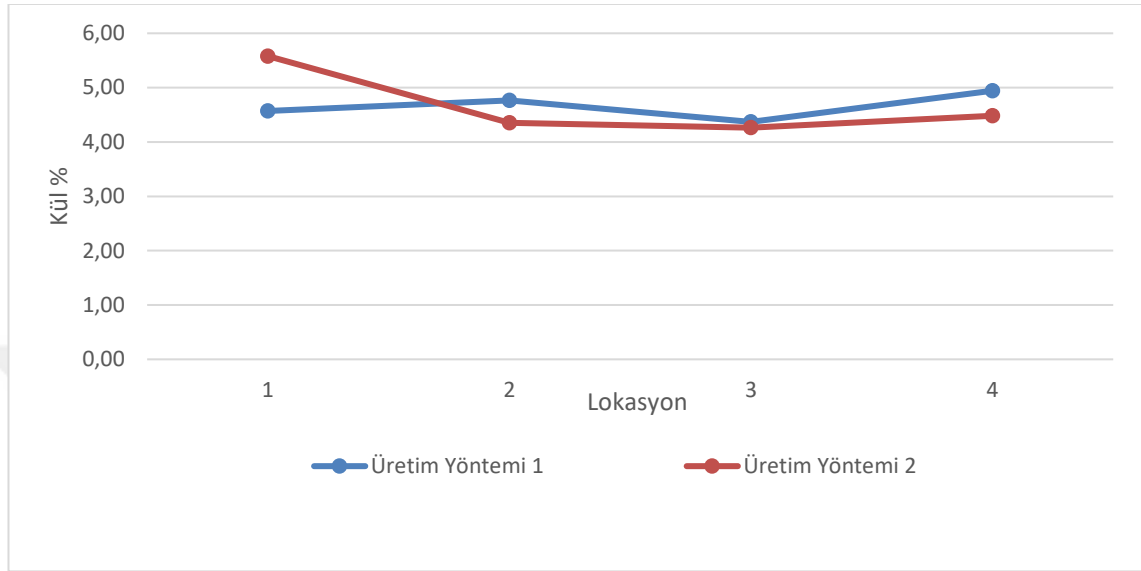
Çizelge 4.9. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam kül değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

VK	N	Kül (%)
Sürgün	1	4.84 ^a ± 0.34
	2	4.72 ^b ± 0.82
	3	4.44 ^c ± 0.49
Üretim Yöntemi	S	4.66 ^a ± 0.37
	D	4.67 ^a ± 0.77
Lokasyon	1	5.07 ^a ± 0.82
	2	4.56 ^c ± 0.54
	3	4.32 ^d ± 0.27
	4	4.71 ^b ± 0.38

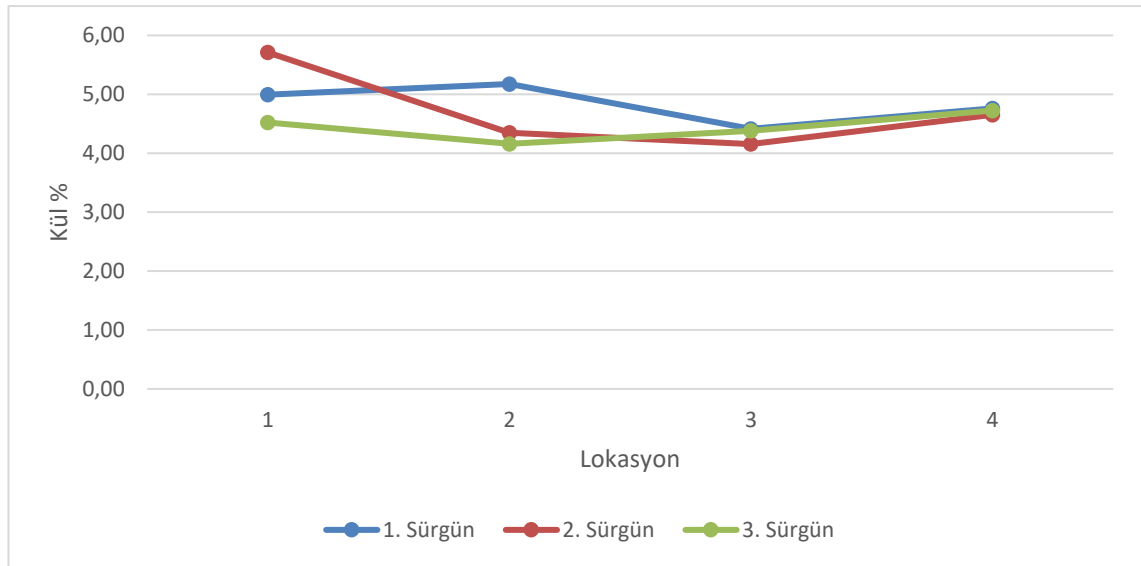
Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam kül değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları incelendiğinde sürgün döneminin ve atıkların alındığı lokasyonların kül miktarı üzerinde önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. En yüksek kül değeri 1. lokasyondan alınan atık çay örneklerinde, en düşük değer ise 3. lokasyondan alınan örneklerde belirlenmiştir. Ayrıca sürgün dönemlerine göre kül miktarları incelendiğinde en yüksek kül içeriğinin birinci sürgün döneminde olduğu görülmüştür. Özdemir'in (1992) yaptığı çalışma incelendiğinde farklı kül içeriklerinin sebebinin işleme sırasında çaya mineral madde bulaşması olabileceği bildirilmiştir.

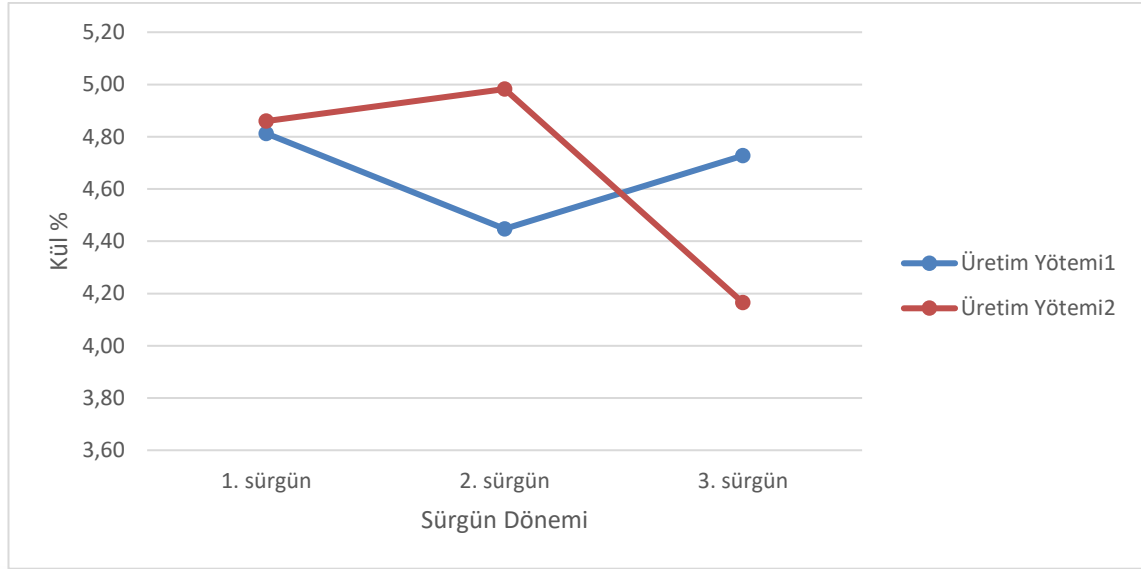
Atık çayların kül değerleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bu değerlerin %3.88 (Uzun vd. 2010), %4.44 (Tiftik 2006), %4.40 (Yagmur vd. 2008) ve %5.06 (Yadav vd. 2016) olarak değiştiği görülmüştür. Bu değerler, tez analizlerinde bulunan kül değerleri ile paralellik göstermiştir.



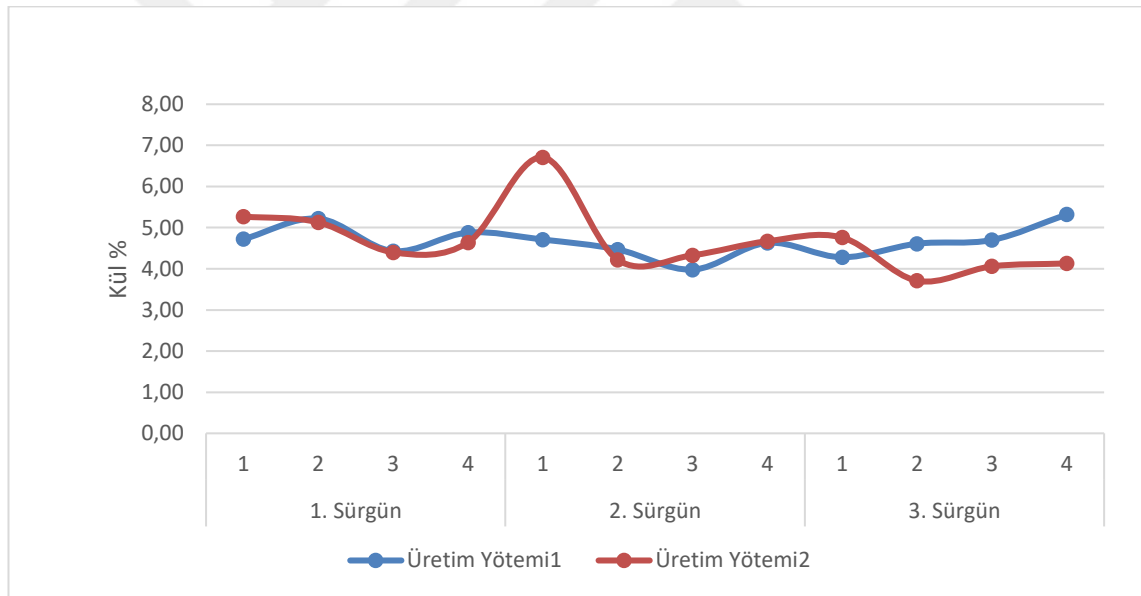
Şekil 4.13. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların kül değerleri



Şekil 4.14. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların kül değerleri



Şekil 4.15. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların kül değerleri



Şekil 4.16. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların kül değerleri

4.4. Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini

Farklı üretim yöntemi ile ortaya çıkan atık çayların, üç sürgün döneminde farklı lokasyondan alınan örneklerinin toplam fenolik madde değerleri Çizelge 4.10' da verilmiştir. Örneklerin toplam fenolik madde değerleri 4.75-7.40 (g GAE/100g KM) arasında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.10. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam fenolik madde değerleri

Atık çay çeşidi	Toplam Fenolik Madde Miktarı (g GAE/100g KM)
1S1	7.02 ± 0.58
1S2	6.59 ± 0.10
1S2	5.95 ± 0.31
1S4	7.19 ± 0.74
2S1	6.91 ± 0.50
2S2	6.75 ± 0.59
2S3	5.46 ± 0.60
2S4	7.02 ± 1.48
3S1	5.90 ± 0.74
3S2	5.97 ± 0.62
3S3	5.48 ± 0.54
3S4	7.30 ± 0.03
1D1	8.02 ± 0.43
1D2	6.96 ± 0.16
1D3	4.75 ± 1.34
1D4	7.39 ± 1.05
2D1	8.65 ± 0.58
2D2	7.14 ± 0.02
2D3	6.42 ± 0.61
2D4	7.40 ± 0.43
3D1	6.99 ± 0.53
3D2	6.03 ± 0.37
3D3	4.89 ± 1.15
3D4	6.64 ± 0.36

Farklı yöntemlerle üretilen, fabrika üretim hattının 4 farklı yerinden alınan ve üç sürgün döneminde oluşan atık çayın varyans analiz sonuçları Çizelge 4.11.'de, bu değerlerin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.12'de verilmiştir. Lokasyon faktörünün toplam fenolik madde üzerine çok önemli ($P<0.001$) olduğu bulunurken sürgün dönemi önemli ($P<0.01$), üretim yöntemi ve lokasyonun birbirleri ile interaksyonunun toplam fenolik madde değerleri üzerine etkili olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.11. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam fenolik madde değerlerine ait varyans analizi sonuçları

VK	SD	Toplam Fenolik Madde Miktarı	
		KO	F
Üretim Yöntemi (Ü)	1	1.17187500	2.51
Sürgün (S)	2	2.85058958	6.11**
Lokasyon (L)	3	7.85078056	16.83***
Ü*S	2	0.93229375	2.00
Ü*L	3	1.39861389	3.00*
S*L	6	0.30678681	0.66
Ü*S*L	6	0.27044097	0.58
Hata	24		

(***) P<0.001. (**) P<0.01. (*) P<0.05 seviyesinde farklılık ifade eder.

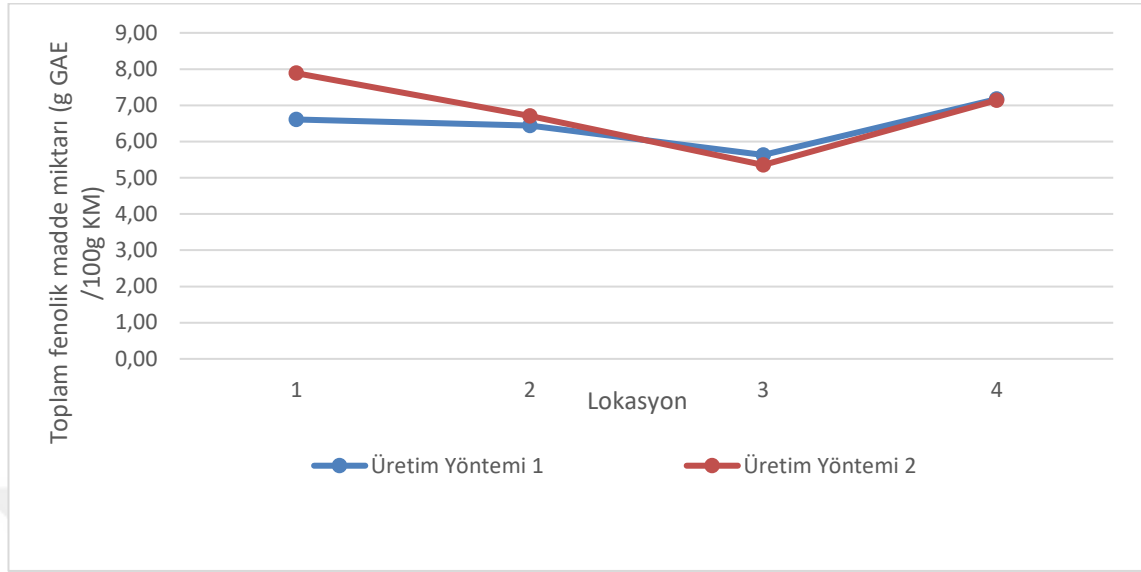
Çizelge 4.12. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam fenolik madde ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

VK		N	Toplam Fenolik Madde Miktarı
Sürgün	1	16	6.73 ^a ± 1.10
	2	16	6.97 ^a ± 1.01
	3	16	6.15 ^b ± 0.89
Üretim Yöntemi	S	24	6.46 ^a ± 0.81
	D	24	6.77 ^b ± 1.23
Lokasyon	1	12	7.25 ^a ± 1.01
	2	12	6.57 ^b ± 0.54
	3	12	5.49 ^c ± 0.87
	4	12	7.16 ^a ± 0.67

Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların toplam fenolik madde miktarı değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları incelendiğinde en düşük değer 3. sürgün örneklerinde tespit edildiği, 1 ve 2. sürgün örneklerinin ise istatistiksel olarak farklı olmadığı görülmüştür. Lokasyona göre atık çayların toplam fenolik madde içerikleri incelendiğinde 1 ve 4 numaralı örneklerin diğer iki lokasyona göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üretim yöntemine göre atık çayların toplam fenolik madde miktarları değişim göstermiştir. Yapılan literatür taramalarında Keleşoğlu (2012) siyah çay lif atığı, yeşil çay gövde atığı, yeşil çay yaprak atığı olarak adlandırdığı atıkların fenolik madde değerlerini sırası ile 18, 34 ve 59 mg eşdeğer kateşin/g olarak bulmuştur. Bostancı (2016) ise yaptığı çalışmada yeşil atık çayın fenolik madde değerlerini 16.96-24.84 mg GAE/g aralığında bulmuştur. Tez kapsamında elde edilen toplam fenolik madde içeriğinin literatürden daha yüksek olmasının sebebi örnekler içerisinde bulunan çay kalıntıları olduğu düşünülmektedir.

Toplam fenolik madde için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P<0.05$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksiyon şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların toplam fenolik madde değerleri

4.5. Polifenolik Madde Kompozisyonu ve Kafein Miktarının Belirlenmesi

Farklı üretim yöntemi ile ortaya çıkan atık çayın, üç sürgün döneminde farklı lokasyonlardan alınan örneklerinin polifenolik madde ve kafein değerleri Çizelge 4.13’te verilmiştir. Örneklerin GA değeri 0.47-0.61, GC değeri 0.66-0.94, EGC değeri 0.83-0.97, C değeri 0.81-1.06, K değeri 1.33-2.54, EGCG değeri 0.70-0.92, EC değeri 0.08-0.14, GCG değeri 0.52-0.57, ECG değeri 0.48-0.53, CG değeri 0.07-0.09, TF3 değeri 7.08-17.03, TF değeri 0.55-0.76, toplam kateşin ise 4.34-4.90 g /100g KM arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların polifenolik madde ve kafein değerleri

Atık çay çeşidi	Polifenolik madde ve kafein (%)						
	GA	GC	EGC	C	K	EGCG	EC
1S1	0.52 ± 0.00	0.87 ± 0.01	0.90 ± 0.01	0.88 ± 0.10	1.99 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.12 ± 0.01
1S2	0.53 ± 0.00	0.88 ± 0.01	0.93 ± 0.01	0.92 ± 0.09	1.97 ± 0.01	0.82 ± 0.01	0.12 ± 0.00
1S2	0.56 ± 0.00	0.81 ± 0.01	0.88 ± 0.01	0.91 ± 0.01	1.54 ± 0.00	0.75 ± 0.01	0.12 ± 0.05
1S4	0.54 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.87 ± 0.00	0.90 ± 0.01	1.86 ± 0.00	0.70 ± 0.00	0.08 ± 0.00
2S1	0.50 ± 0.00	0.76 ± 0.01	0.95 ± 0.01	0.89 ± 0.01	1.69 ± 0.01	0.86 ± 0.00	0.11 ± 0.00
2S2	0.57 ± 0.00	0.75 ± 0.01	0.95 ± 0.01	0.97 ± 0.01	1.63 ± 0.01	0.86 ± 0.01	0.12 ± 0.01
2S3	0.61 ± 0.01	0.71 ± 0.01	0.95 ± 0.04	0.87 ± 0.06	1.25 ± 0.02	0.71 ± 0.01	0.12 ± 0.01
2S4	0.55 ± 0.00	0.80 ± 0.00	0.95 ± 0.01	0.95 ± 0.11	2.04 ± 0.01	0.87 ± 0.01	0.10 ± 0.01
3S1	0.54 ± 0.00	0.77 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.89 ± 0.06	1.55 ± 0.00	0.77 ± 0.01	0.11 ± 0.00
3S2	0.55 ± 0.01	0.77 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.92 ± 0.01	1.56 ± 0.00	0.79 ± 0.00	0.11 ± 0.01
3S3	0.51 ± 0.00	0.76 ± 0.01	0.86 ± 0.01	0.93 ± 0.01	1.37 ± 0.00	0.75 ± 0.01	0.10 ± 0.01
3S4	0.53 ± 0.00	0.83 ± 0.01	0.90 ± 0.01	1.06 ± 0.01	2.00 ± 0.00	0.88 ± 0.00	0.09 ± 0.00
1D1	0.52 ± 0.00	0.97 ± 0.01	0.91 ± 0.00	0.88 ± 0.02	2.26 ± 0.01	0.80 ± 0.01	0.09 ± 0.00
1D2	0.53 ± 0.01	0.89 ± 0.00	0.88 ± 0.01	0.80 ± 0.01	1.80 ± 0.01	0.70 ± 0.02	0.11 ± 0.01
1D3	0.47 ± 0.00	0.81 ± 0.01	0.85 ± 0.00	0.81 ± 0.07	1.37 ± 0.01	0.66 ± 0.01	0.17 ± 0.01
1D4	0.46 ± 0.00	0.94 ± 0.00	0.89 ± 0.01	0.98 ± 0.01	2.14 ± 0.00	0.75 ± 0.00	0.09 ± 0.00
2D1	0.45 ± 0.00	0.86 ± 0.00	0.93 ± 0.01	1.03 ± 0.01	2.54 ± 0.00	0.89 ± 0.01	0.09 ± 0.00
2D2	0.55 ± 0.00	0.71 ± 0.01	0.97 ± 0.01	0.96 ± 0.00	1.72 ± 0.00	0.82 ± 0.00	0.13 ± 0.00
2D3	0.54 ± 0.00	0.70 ± 0.01	0.95 ± 0.00	0.93 ± 0.08	1.63 ± 0.00	0.82 ± 0.00	0.14 ± 0.01
2D4	0.56 ± 0.00	0.73 ± 0.01	0.96 ± 0.01	0.99 ± 0.00	1.89 ± 0.00	0.86 ± 0.01	0.10 ± 0.00
3D1	0.53 ± 0.00	0.72 ± 0.00	0.84 ± 0.00	0.95 ± 0.01	1.79 ± 0.01	0.92 ± 0.01	0.10 ± 0.00
3D2	0.51 ± 0.00	0.66 ± 0.01	0.84 ± 0.00	0.85 ± 0.01	1.33 ± 0.00	0.76 ± 0.01	0.11 ± 0.01
3D3	0.51 ± 0.00	0.67 ± 0.01	0.83 ± 0.00	0.87 ± 0.01	1.36 ± 0.00	0.79 ± 0.01	0.12 ± 0.00
3D4	0.52 ± 0.00	0.71 ± 0.00	0.85 ± 0.01	0.93 ± 0.01	1.68 ± 0.00	0.89 ± 0.00	0.11 ± 0.01

Çizelge 4.13'ün devamı

Atık çay çeşidi	Polifenolik madde ve kafein (%)					Toplam Katesin
	GCG	ECG	CG	TF3	TF	
1S1	0.57 ± 0.01	0.52 ± 0.00	0.07 ± 0.01	14.82 ± 8.31	0.69 ± 0.13	4.66 ± 0.08
1S2	0.57 ± 0.00	0.53 ± 0.00	0.08 ± 0.00	9.45 ± 0.36	0.64 ± 0.02	4.84 ± 0.06
1S2	0.55 ± 0.00	0.53 ± 0.00	0.07 ± 0.00	8.76 ± 2.55	0.62 ± 0.06	4.60 ± 0.04
1S4	0.56 ± 0.00	0.49 ± 0.00	0.09 ± 0.00	8.86 ± 0.08	0.63 ± 0.01	4.44 ± 0.02
2S1	0.57 ± 0.00	0.51 ± 0.00	0.08 ± 0.00	11.27 ± 2.96	0.67 ± 0.07	4.73 ± 0.03
2S2	0.57 ± 0.02	0.53 ± 0.00	0.08 ± 0.00	8.80 ± 0.49	0.63 ± 0.01	4.81 ± 0.04
2S3	0.56 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.07 ± 0.00	7.08 ± 0.01	0.62 ± 0.03	4.47 ± 0.04
2S4	0.56 ± 0.02	0.50 ± 0.01	0.09 ± 0.00	12.62 ± 1.10	0.71 ± 0.06	4.80 ± 0.15
3S1	0.55 ± 0.00	0.48 ± 0.00	0.08 ± 0.01	11.59 ± 4.31	0.65 ± 0.08	4.53 ± 0.06
3S2	0.55 ± 0.00	0.49 ± 0.00	0.07 ± 0.00	7.73 ± 0.17	0.58 ± 0.01	4.59 ± 0.01
3S3	0.52 ± 0.01	0.47 ± 0.00	0.07 ± 0.00	7.55 ± 0.01	0.55 ± 0.00	4.44 ± 0.01
3S4	0.55 ± 0.00	0.51 ± 0.00	0.09 ± 0.00	10.25 ± 0.18	0.63 ± 0.00	4.90 ± 0.02
1D1	0.56 ± 0.00	0.49 ± 0.00	0.09 ± 0.01	15.00 ± 1.48	0.71 ± 0.01	4.77 ± 0.02
1D2	0.56 ± 0.01	0.51 ± 0.00	0.08 ± 0.00	10.30 ± 2.76	0.62 ± 0.04	4.51 ± 0.04
1D3	0.55 ± 0.00	0.52 ± 0.00	0.06 ± 0.00	11.26 ± 6.53	0.62 ± 0.08	4.42 ± 0.06
1D4	0.57 ± 0.01	0.50 ± 0.00	0.08 ± 0.00	14.42 ± 0.63	0.70 ± 0.00	4.79 ± 0.02
2D1	0.59 ± 0.00	0.49 ± 0.00	0.09 ± 0.00	17.03 ± 1.00	0.76 ± 0.01	4.95 ± 0.00
2D2	0.57 ± 0.01	0.52 ± 0.00	0.08 ± 0.00	13.02 ± 1.03	0.69 ± 0.01	4.75 ± 0.01
2D3	0.57 ± 0.00	0.51 ± 0.00	0.08 ± 0.00	10.73 ± 2.76	0.64 ± 0.06	4.69 ± 0.08
2D4	0.57 ± 0.02	0.51 ± 0.01	0.08 ± 0.00	12.10 ± 1.83	0.68 ± 0.05	4.79 ± 0.01
3D1	0.55 ± 0.00	0.50 ± 0.00	0.08 ± 0.00	12.95 ± 0.97	0.70 ± 0.00	4.65 ± 0.00
3D2	0.54 ± 0.01	0.51 ± 0.00	0.07 ± 0.00	9.84 ± 1.32	0.65 ± 0.04	4.34 ± 0.01
3D3	0.54 ± 0.00	0.52 ± 0.00	0.07 ± 0.01	9.30 ± 2.38	0.62 ± 0.06	4.39 ± 0.01
3D4	0.55 ± 0.00	0.50 ± 0.00	0.07 ± 0.00	12.52 ± 0.40	0.68 ± 0.03	4.60 ± 0.00

Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların polifenolik madde ve kafein değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.14'te, bu değerlerin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.15'te verilmiştir. Üretim yöntemi, sürgün, lokasyon ve bunların birbiri ile etkileşimi GA, K, EGCG üzerine çok önemli ($P<0.001$) bulunmuştur. GC miktarı üzerine ise üretim yönteminin etkili ($P<0.05$) olduğu, sürgün dönemi, lokasyon ve bunların birbiri ile etkileşimi çok önemli ($P<0.001$) düzeyde olduğu görülmüştür. EGC miktarı üzerine üretim yöntemi ve lokasyon ikili etkileşimi önemli ($P<0.05$) bulunurken; üretim yöntemi, sürgün, lokasyon ve bunların etkileşimi çok önemli ($P<0.001$) bulunmuştur. C miktarı üretim yöntemi; sürgün dönemi ve lokasyon ikili etkileşimi; üretim yöntemi, sürgün ve lokasyon üçlü etkileşimi önemsiz bulunurken; sürgün, lokasyon, üretim yöntemi ve sürgün etkileşimi önemli ($P<0.01$), üretim yöntemi, lokasyon etkileşimi etkili ($P<0.05$) bulunmuştur. EC miktarı üzerine lokasyon ve üretim yöntemi, lokasyon etkileşimi etkili ($P<0.05$) bulunurken, diğer tüm parametreler etkisiz bulunmuştur. GCG üzerine sürgün dönemi çok önemli ($P<0.001$) bulunurken, lokasyon önemli ($P<0.01$), diğer tüm parametreler önemsiz bulunmuştur. CG üzerine lokasyon çok önemli ($P<0.001$) bulunurken, üretim yöntemi ve lokasyon etkileşimi etkili ($P<0.05$), diğer tüm parametreler önemsiz bulunmuştur. TF3 üzerine üretim yöntemi ve lokasyon önemli ($P<0.01$) bulunurken diğer tüm parametreler önemsiz bulunmuştur. TF üzerine lokasyon çok önemli ($P<0.001$), üretim yöntemi etkili ($P<0.05$) bulunurken diğer tüm parametreler önemsiz bulunmuştur. Toplam kateşin üzerine üretim yöntemi önemsiz bulunurken, sürgün dönemi, lokasyon ve bunların birbiri ile etkileşimi çok önemli ($P<0.001$) bulunmuştur.

Çizelge 4.14. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların polifenolik madde ve kafein değerlerine ait varyans analizi sonuçları

VK	SD	GA		GC		EGC		C		K		EGCG	
		KO	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F
Üretim Yöntemi (Ü)	1	0.01020833	1225.00***	0.00060208	7.41*	0.00500208	51.09***	0.00075208	0.35	0.09540833	1908.17***	0.00163333	21.78***
Sürgün (S)	2	0.00268958	322.75***	0.07850208	966.18***	0.02970625	303.38***	0.01710833	7.97**	0.35372708	7074.54***	0.04070208	542.69***
Lokasyon (L)	3	0.00179444	215.33***	0.01400764	172.40***	0.00146875	15.00***	0.01479097	6.89**	0.79228889	15845.8***	0.01907222	254.30***
Ü*S	2	0.00083958	100.75***	0.02682708	330.18***	0.00307708	31.43***	0.01355833	6.31**	0.14653958	2930.79***	0.00535208	71.36***
Ü*L	3	0.00069167	83.00***	0.00579097	71.27***	0.00036319	3.71*	0.00888542	4.14*	0.19216389	3843.28***	0.00926111	123.48***
S*L	6	0.00358403	430.08***	0.00296597	36.50***	0.00058125	5.94***	0.00239722	1.12	0.04779931	955.99***	0.00389097	51.88***
Ü*S*L	6	0.00140625	168.75***	0.00449097	55.27***	0.00076319	7.79***	0.00484167	2.25	0.06092847	1218.57***	0.00436319	58.18***
Hata	24	0.00000833		0.00008125		0.00009792		0.00214792		0.00005000		0.00007500	

(***) P<0.001, (**) P<0.01, (*) P<0.05 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.14.'ün devamı

VK	SD	EC		GCG		CG		TF3		TF		Toplam Katesin	
		KO	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F	KO	F
Üretim Yöntemi (Ü)	1	0.00140833	1.84	0.00010208	1.00	0.00003333	0.29	91.9640333	10.83**	0.01613333	6.90*	0.00213333	0.90
Sürgün (S)	2	0.00079375	1.04	0.00263333	25.80***	0.00005208	0.45	7.9999021	0.94	0.00680833	2.91	0.15454375	64.84***
Lokasyon (L)	3	0.00337222	4.40*	0.00056319	5.52**	0.00092222	7.90***	63.0946139	7.43**	0.01755000	7.51***	0.12289444	51.56***
Ü*S	2	0.00018958	0.25	0.00023333	2.29	0.00028958	2.48	5.9911021	0.71	0.00173333	0.74	0.04568958	19.17***
Ü*L	3	0.00271389	3.54*	0.00014653	1.44	0.00036667	3.14*	1.4617056	0.17	0.00039444	0.17	0.06710556	28.16***
S*L	6	0.00072431	0.94	0.00014444	1.41	0.00009931	0.85	4.3912076	0.52	0.00015000	0.06	0.02488819	10.44***
Ü*S*L	6	0.00132014	1.72	0.00007778	0.76	0.00023125	1.98	7.8441243	0.92	0.00196944	0.84	0.04122847	17.30***
Hata	24	0.00076667		0.00010208		0.00011667		8.4948167		0.00233750		0.00238333	

(***) P<0.001, (**) P<0.01, (*) P<0.05 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.15. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların polifenolik madde ve kafein değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

VK	N	GA	EGC	C	K	EGCG	
Sürgün	1	16	0.51 ^c ± 0.03	0.89 ^b ± 0.02	0.88 ^b ± 0.07	1.86 ^a ± 0.29	0.74 ^c ± 0.05
	2	16	0.54 ^a ± 0.05	0.95 ^a ± 0.02	0.95 ^a ± 0.06	1.80 ^b ± 0.37	0.83 ^a ± 0.05
	3	16	0.52 ^b ± 0.01	0.86 ^c ± 0.03	0.92 ^a ± 0.06	1.58 ^c ± 0.23	0.82 ^b ± 0.07
Üretim Yöntemi	S	24	0.54 ^a ± 0.03	0.91 ^a ± 0.03	0.92 ^a ± 0.06	1.70 ^b ± 0.26	0.79 ^b ± 0.06
	D	24	0.51 ^b ± 0.03	0.89 ^b ± 0.05	0.91 ^a ± 0.08	1.79 ^a ± 0.36	0.80 ^a ± 0.08
Lokasyon	1	12	0.51 ^d ± 0.03	0.90 ^{ba} ± 0.04	0.92 ^b ± 0.07	1.97 ^a ± 0.36	0.83 ^a ± 0.06
	2	12	0.54 ^a ± 0.02	0.91 ^a ± 0.04	0.90 ^b ± 0.07	1.67 ^c ± 0.21	0.79 ^b ± 0.05
	3	12	0.53 ^b ± 0.04	0.88 ^c ± 0.05	0.88 ^b ± 0.06	1.42 ^d ± 0.13	0.74 ^c ± 0.06
	4	12	0.52 ^c ± 0.03	0.90 ^b ± 0.04	0.97 ^a ± 0.06	1.93 ^b ± 0.15	0.82 ^a ± 0.08

Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

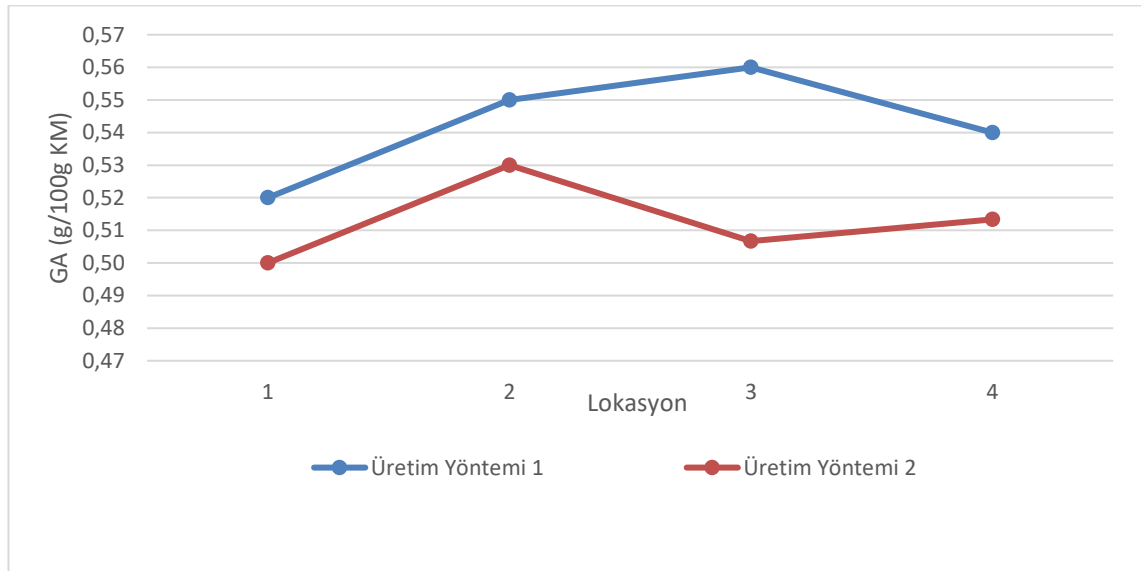
Çizelge 4.15'in devamı

VK		N	EC		GCG		CG		TF3		TF		Toplam Katesin
Sürgün	1	16	0.11 ^a ± 0.03		0.56 ^b ± 0.01		0.08 ^a ± 0.01		11.60 ^a ± 3.93		0.65 ^{ba} ± 0.06		4.63 ^b ± 0.16
	2	16	0.10 ^a ± 0.04		0.57 ^a ± 0.01		0.08 ^a ± 0.02		11.14 ^a ± 4.15		0.67 ^a ± 0.05		4.75 ^a ± 0.14
	3	16	0.10 ^a ± 0.03		0.54 ^c ± 0.01		0.07 ^a ± 0.01		10.21 ^a ± 2.38		0.63 ^b ± 0.05		4.55 ^c ± 0.17
Üretim Yöntemi	S	24	0.10 ^a ± 0.03		0.56 ^a ± 0.02		0.08 ^a ± 0.02		9.60 ^b ± 3.67		0.63 ^b ± 0.06		4.65 ^a ± 0.16
	D	24	0.11 ^a ± 0.03		0.56 ^a ± 0.02		0.08 ^a ± 0.01		12.37 ^a ± 2.87		0.67 ^a ± 0.05		4.64 ^a ± 0.19
Lokasyon	1	12	0.10 ^b ± 0.03		0.57 ^a ± 0.02		0.08 ^a ± 0.01		13.77 ^a ± 1.07		0.70 ^a ± 0.06		4.71 ^a ± 0.14
	2	12	0.10 ^{ba} ± 0.03		0.56 ^a ± 0.02		0.08 ^a ± 0.00		9.86 ^{bc} ± 0.57		0.63 ^{bc} ± 0.04		4.64 ^b ± 0.19
	3	12	0.13 ^a ± 0.03		0.55 ^b ± 0.02		0.06 ^b ± 0.02		8.52 ^c ± 1.12		0.61 ^c ± 0.05		4.50 ^c ± 0.12
	4	12	0.09 ^b ± 0.03		0.56 ^a ± 0.01		0.08 ^a ± 0.01		11.79 ^{ba} ± 0.57		0.67 ^{ba} ± 0.04		4.72 ^a ± 0.17

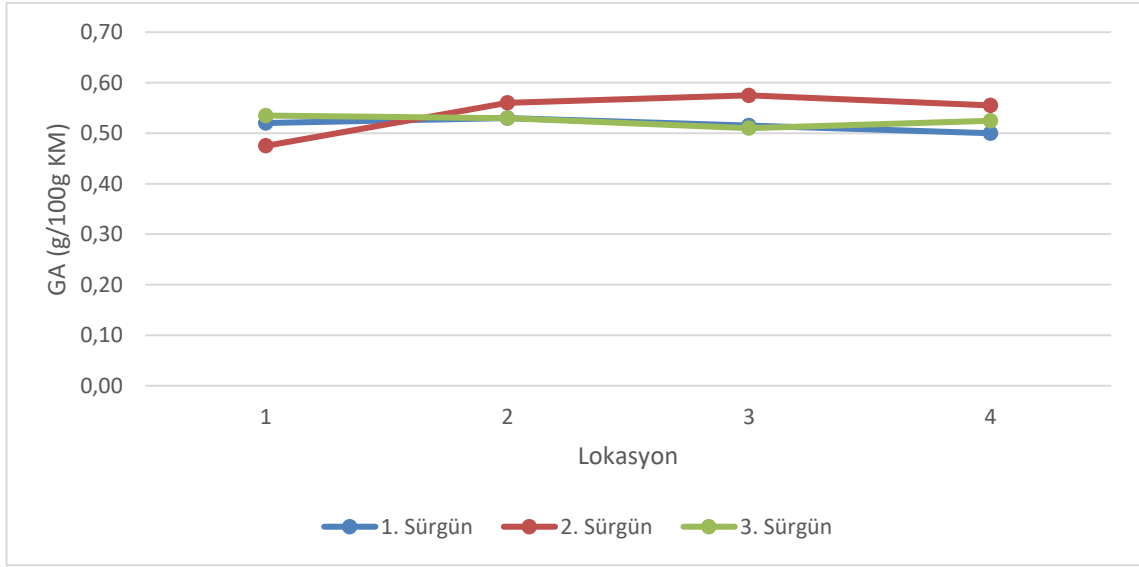
Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Farklı üretim yöntemi, sürgün dönemi ve lokasyona bağlı atık çayın kateşin ve kafein değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları incelendiğinde siyah atık çay örneklerinin TF3 içerikleri sürgün dönemi ile istatistiki açıdan farklılık göstermezken, bu değer üretim yöntemi ve lokasyon farklılığı ile değişim göstermiştir. Çaykur üretiminin yapıldığı D kodlu fabrikadan alınan atık çayların TF3 değerleri diğer üretim yöntemine göre daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca kurutma havası ile ayrılan lif ve tozları içeren 1 nolu lokasyon atıkları diğer lokasyondaki atıklardan daha fazla TF3 içerdiği belirlenmiştir. Atık çay örneklerinin sürgün dönemine göre kafein miktarları incelendiğinde en yüksek kafein içeriğinin 1.sürgün döneminde bulunduğu sürgün dönemi ilerledikçe kafein içeriğinin azaldığı görülmüştür. Üretim yöntemine göre atık çay örneklerinin kafein miktarlarının değiştiği görülmüştür ve Çaykur yöntemi kullanılan fabrikadan alınan atık çay örneklerinin kafein içeriğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Toplam kateşin miktarı incelendiğinde ise üretim yönteminin istatistiksel olarak bir fark yaratmadığı belirlenirken sürgün dönemine göre bu değer değiştiği tespit edilmiştir. Lokasyonun da atık çay örneklerinin kateşin miktarına etki ettiği belirlenmiştir ve 1 ve 4 nolu lokasyondan alınan örneklerin daha yüksek toplam kateşin içerdiği görülmüştür.

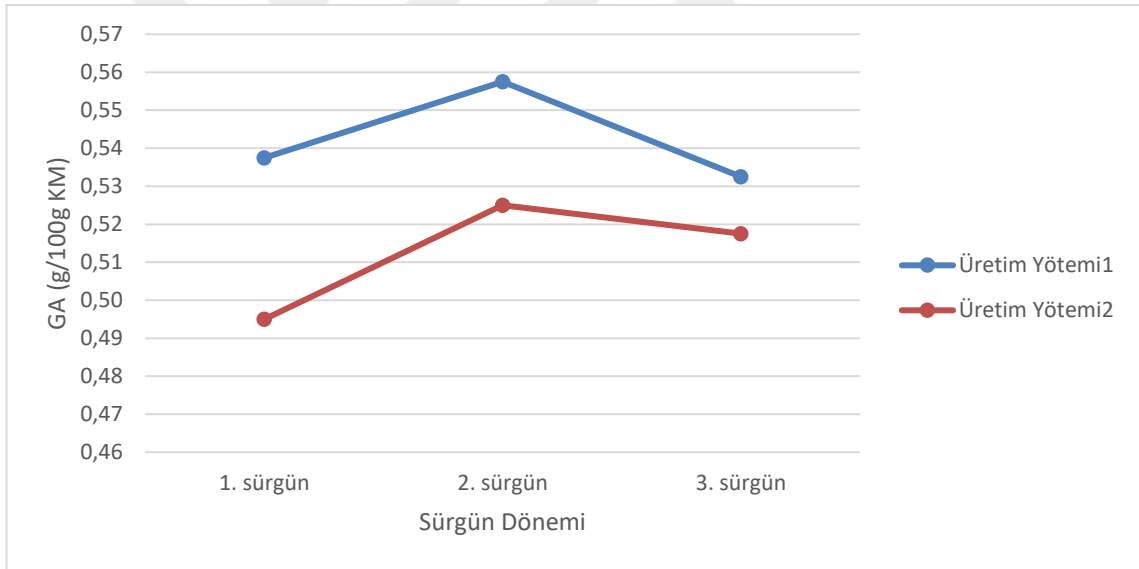
GA için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.18, şekil 4.19, şekil 4.20, şekil 4.21’de gösterilmiştir.



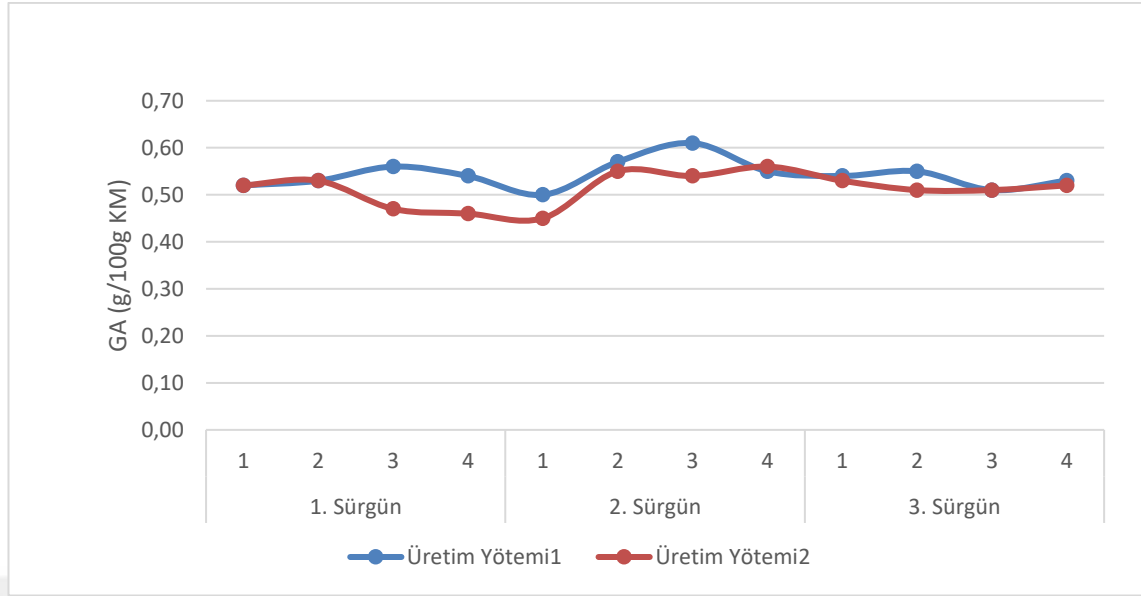
Şekil 4.18. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların GA değerleri



Şekil 4.19. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların GA değerleri

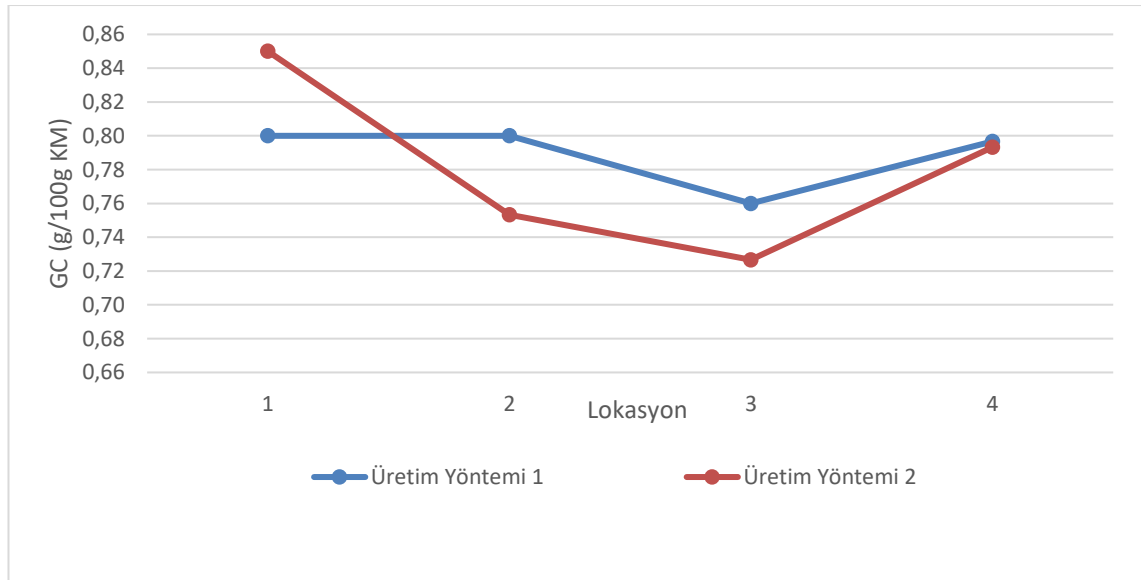


Şekil 4.20. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların GA değerleri

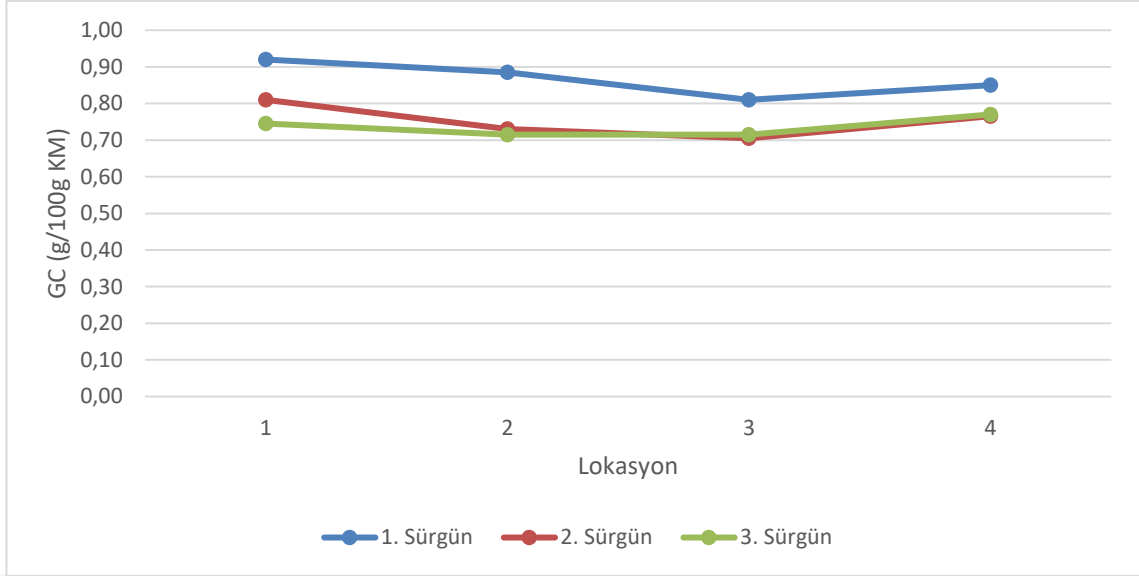


Şekil 4.21. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların GA değerleri

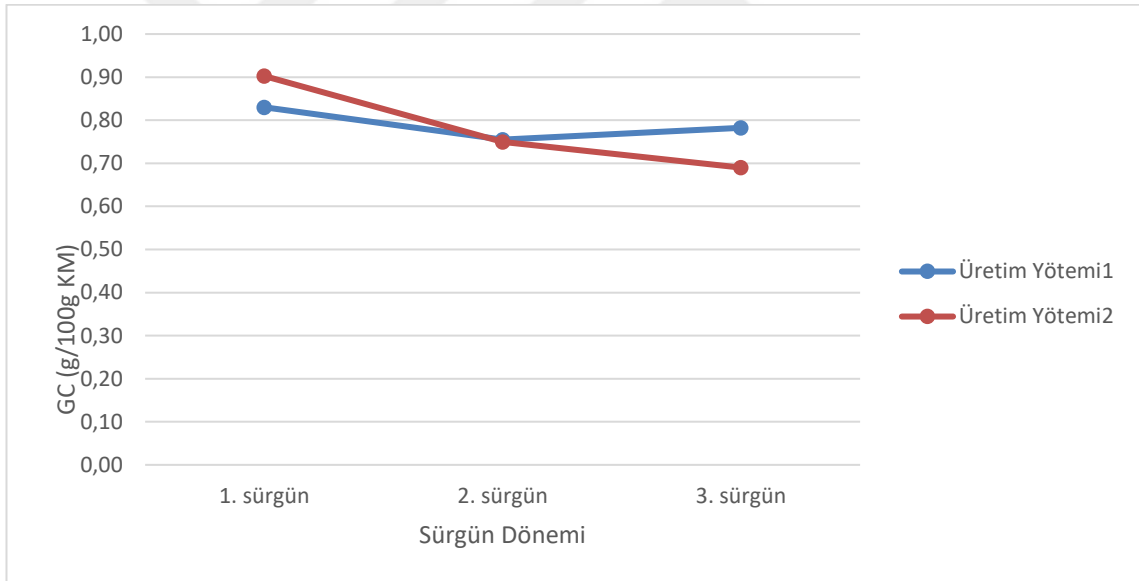
GC için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.22, şekil 4.23, şekil 4.24, şekil 4.25'te gösterilmiştir.



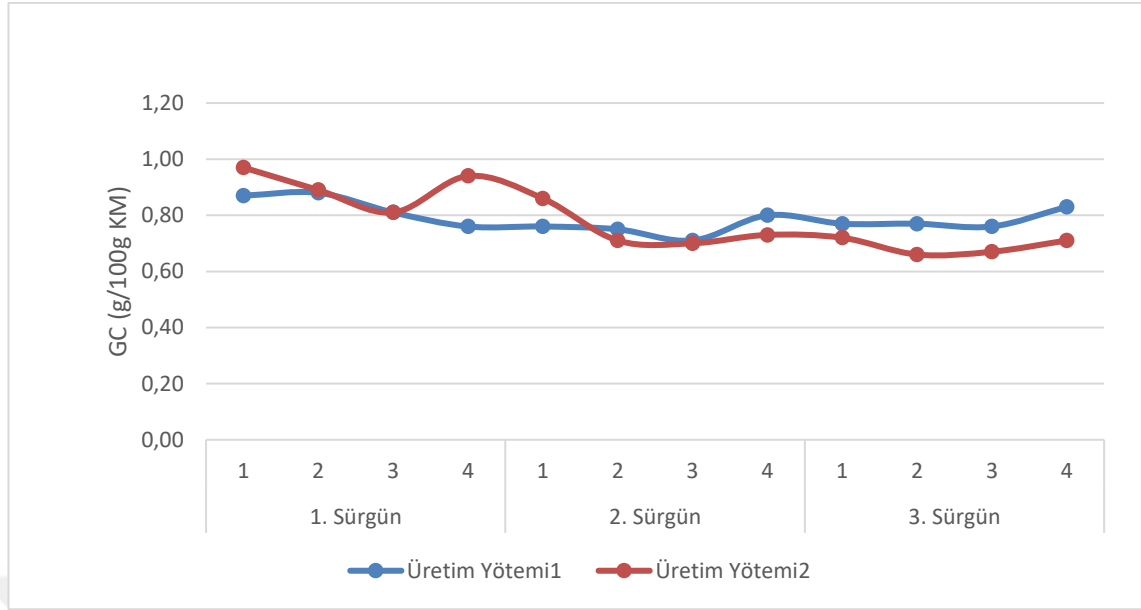
Şekil 4.22. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların GC değerleri



Şekil 4.23. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların GC değerleri

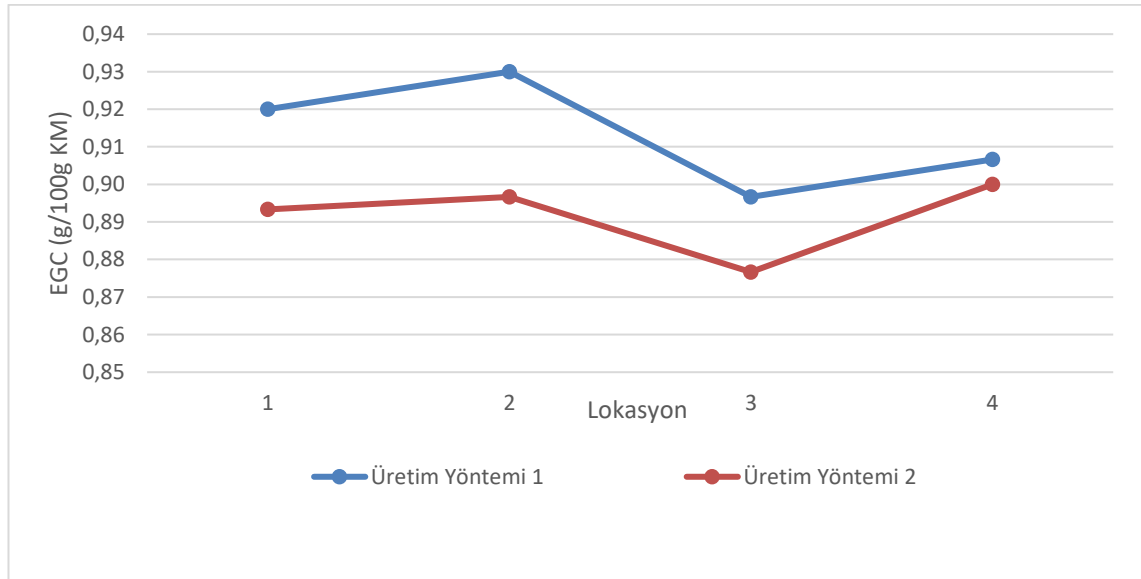


Şekil 4.24. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların GC değerleri

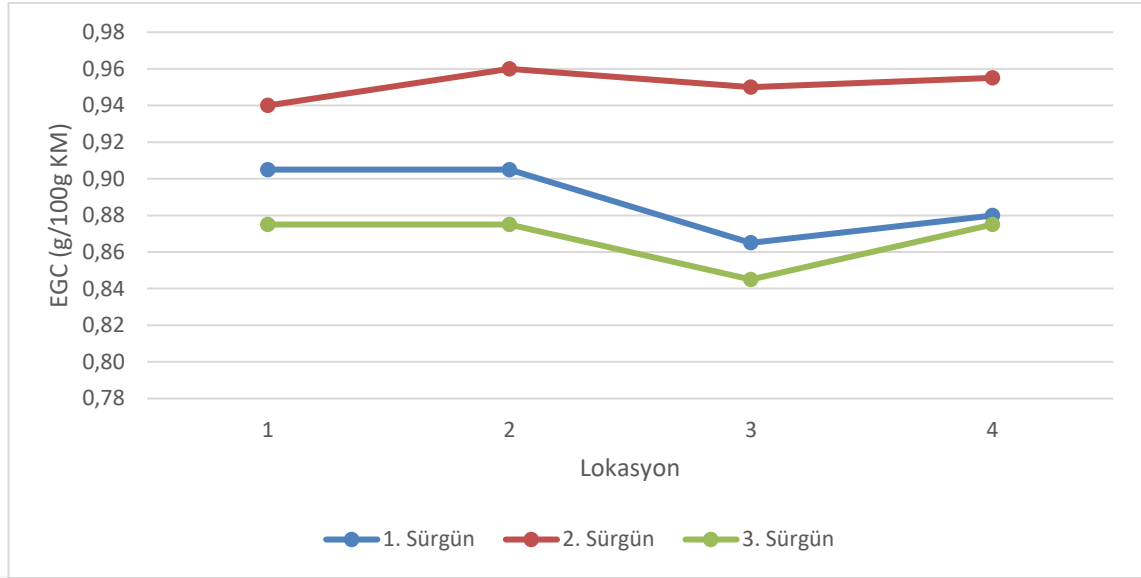


Şekil 4.25. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların GC değerleri

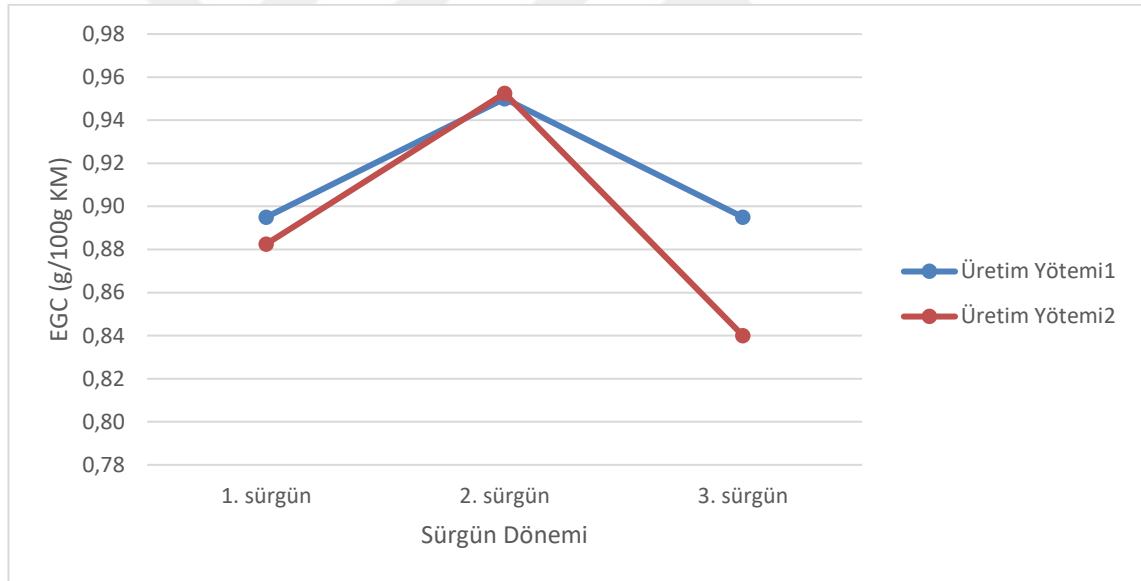
EGC için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P<0.05$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.1, şekil 4.2, şekil 4.3, şekil 4.4'te gösterilmiştir.



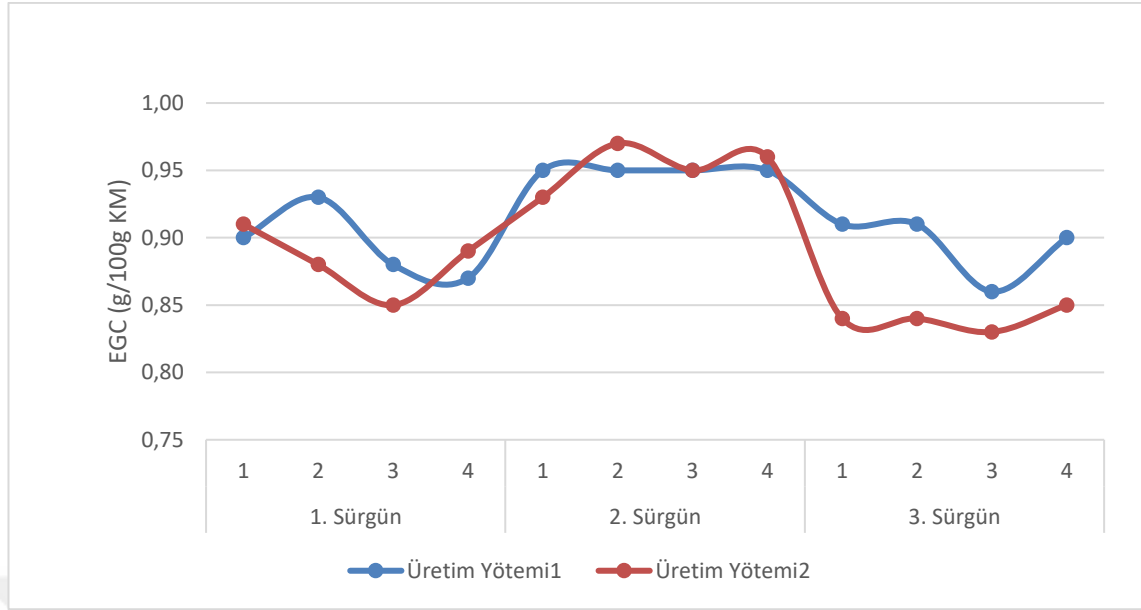
Şekil 4.26. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların EGC değerleri



Şekil 4.27. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların EGC değerleri

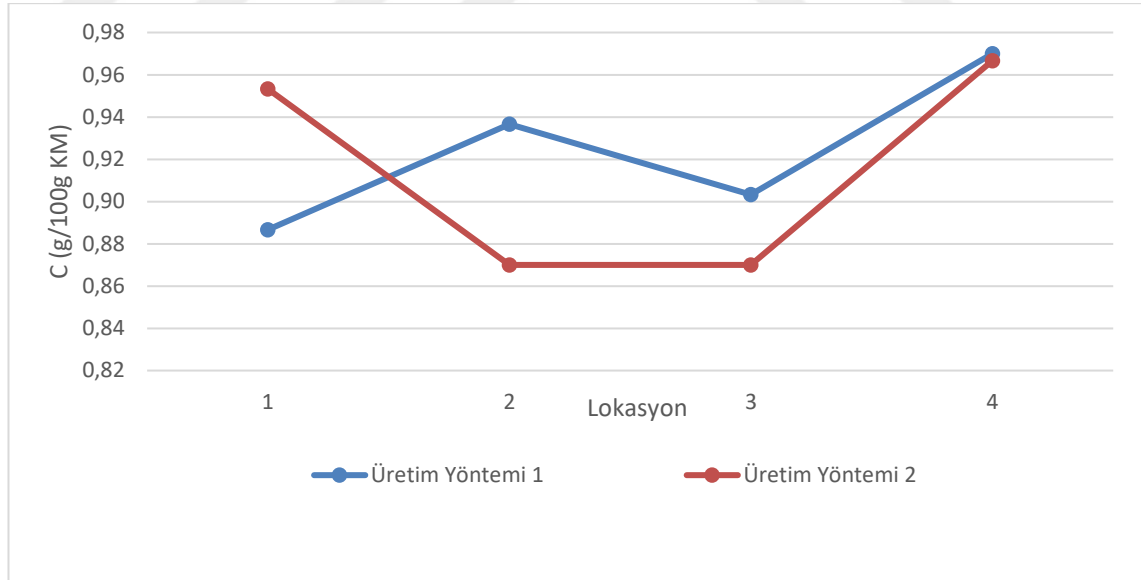


Şekil 4.28. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların EGC değerleri

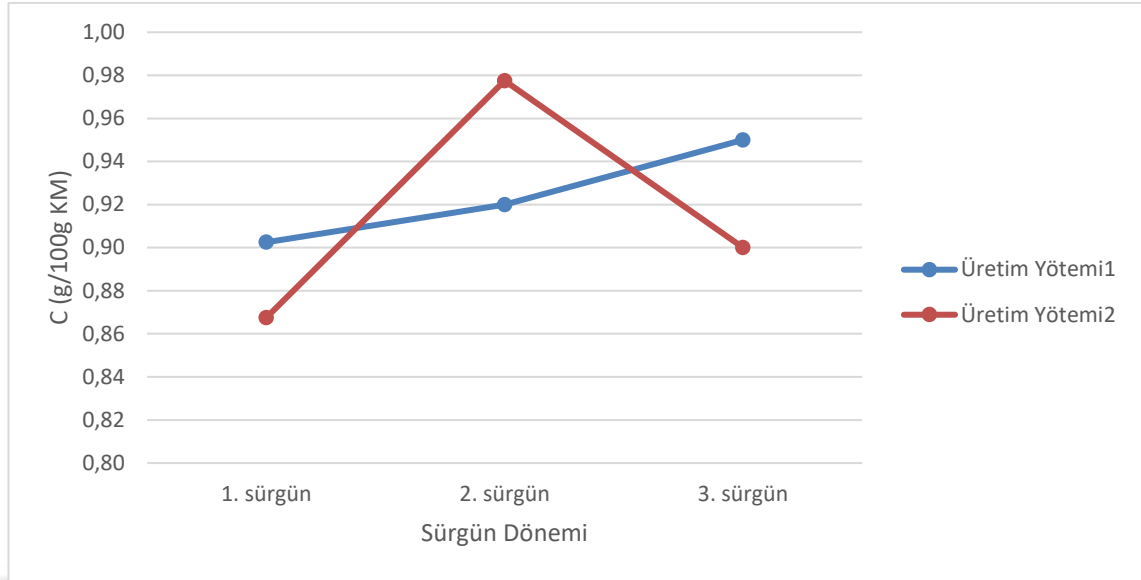


Şekil 4.29. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların EGC değerleri

C için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P < 0.05$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P < 0.01$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar şekil 4.30, şekil 4.31’de gösterilmiştir.

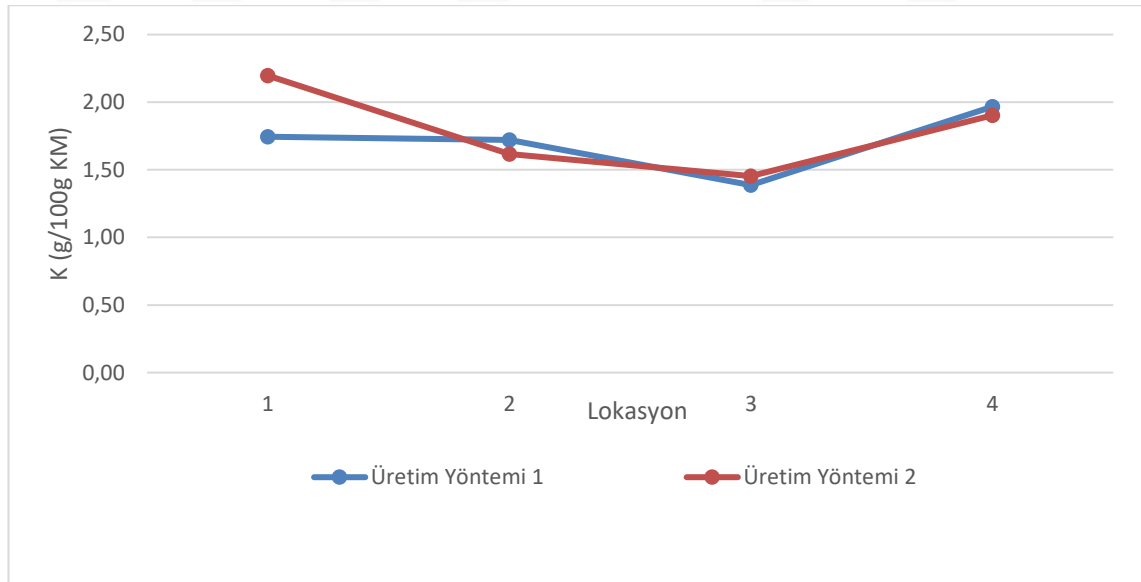


Şekil 4.30. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların C değerleri

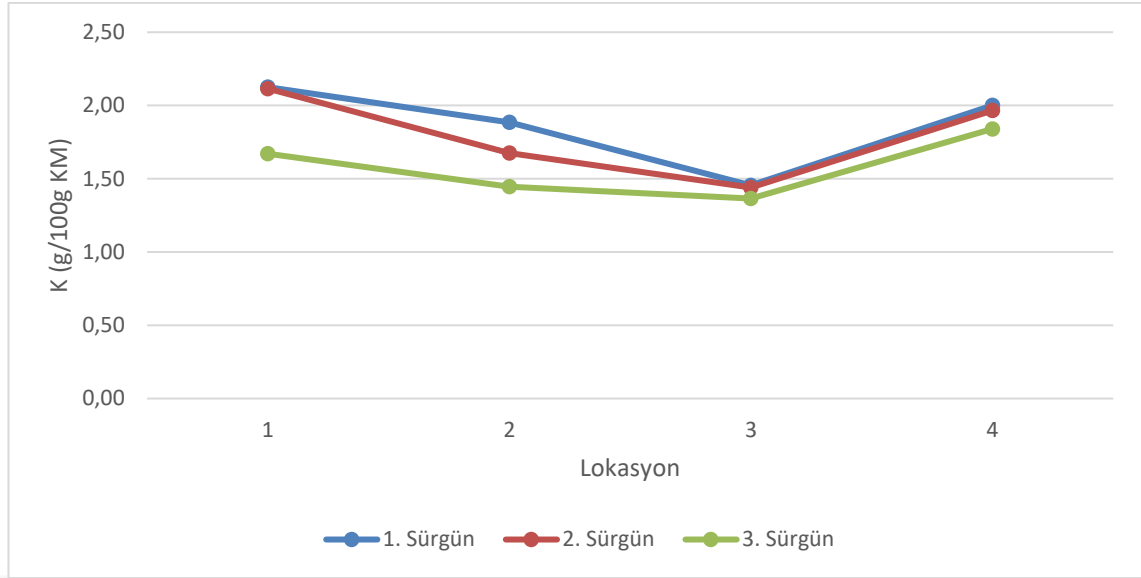


Şekil 4.31. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların C değerleri

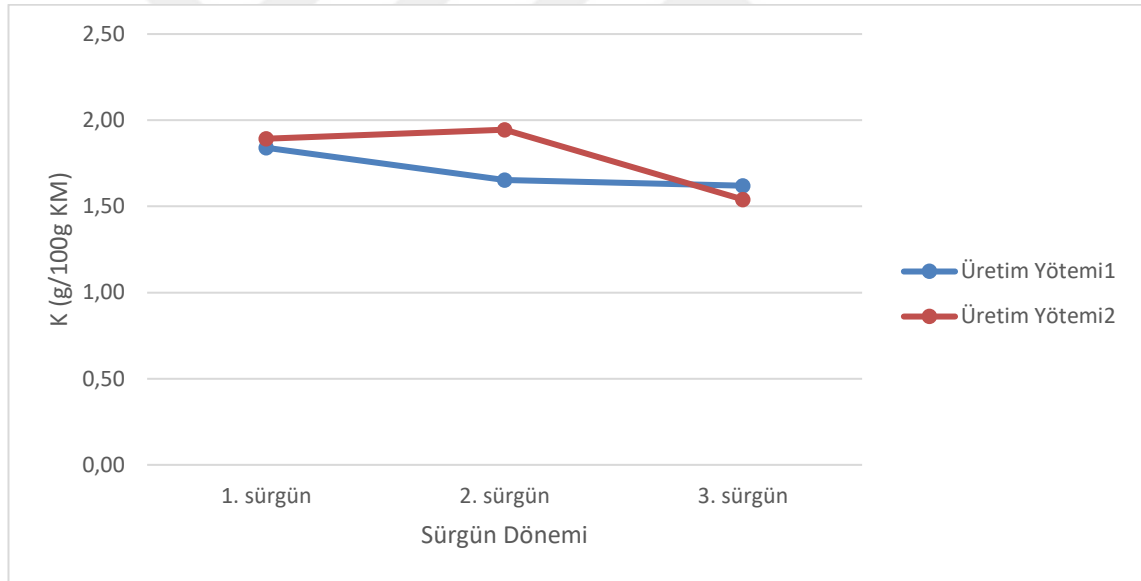
K için üretim yöntemi*lokasyon interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksiyonlar sırasıyla şekil 4.32, şekil 4.33, şekil 4.34 ve şekil 4.35'te gösterilmiştir.



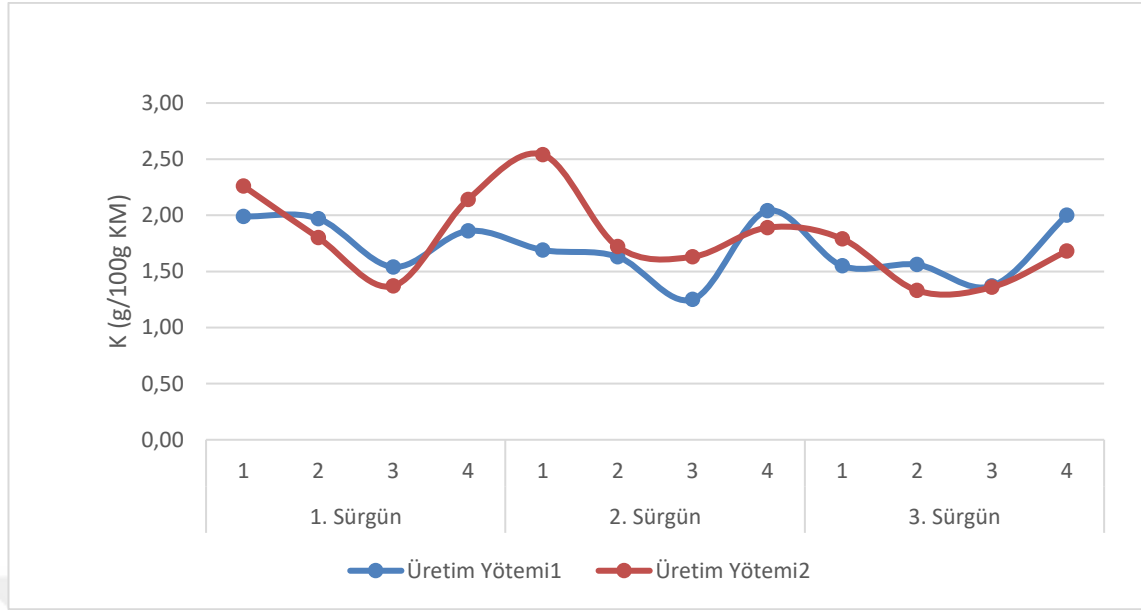
Şekil 4.32. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların K değerleri



Şekil 4.33. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların K değerleri

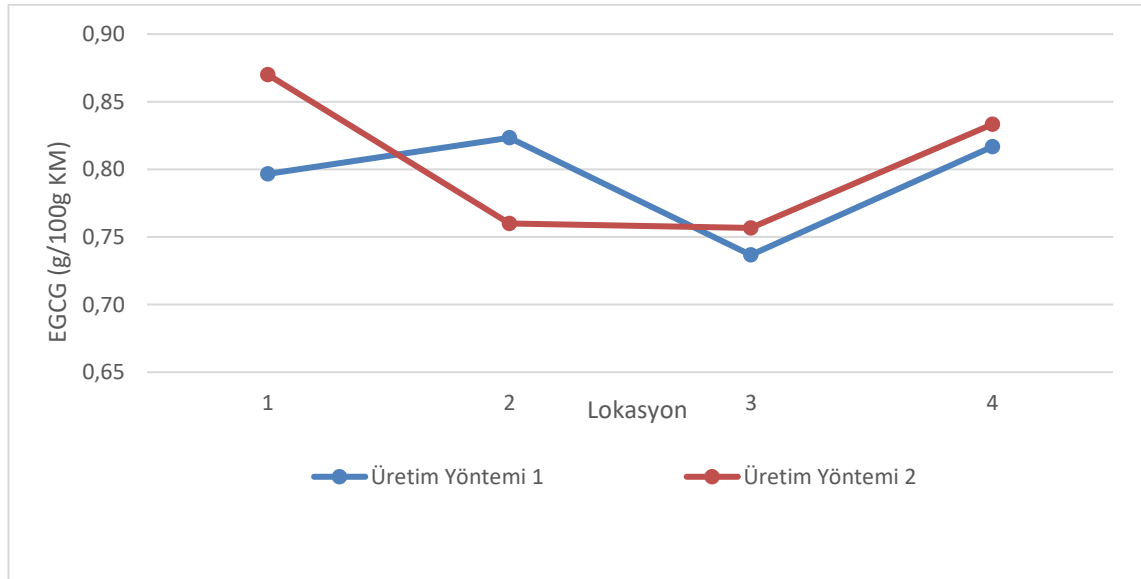


Şekil 4.34. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların K değerleri

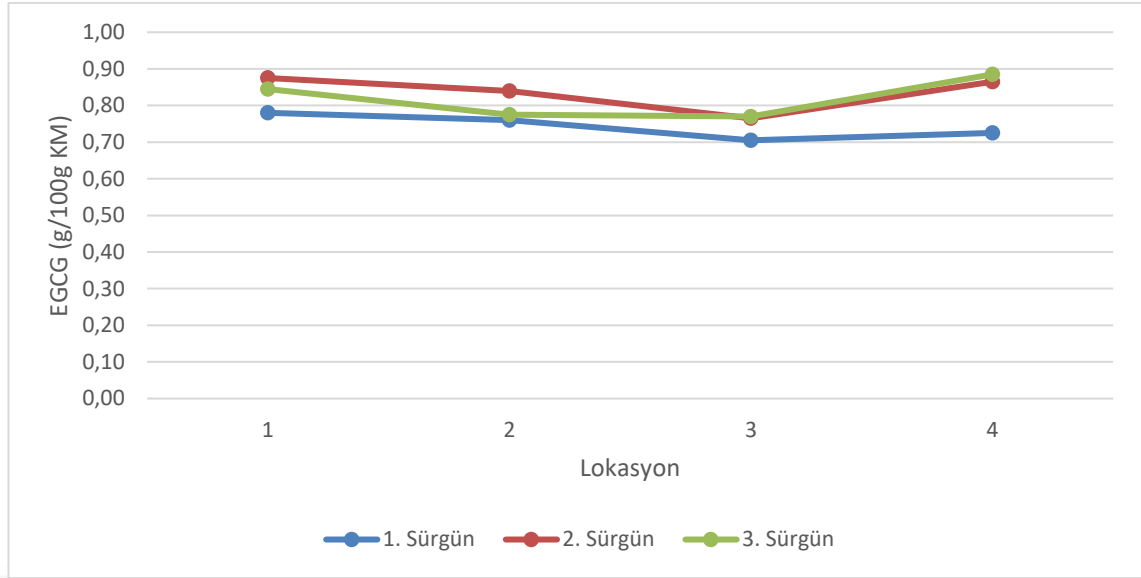


Şekil 4.35. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların K değerleri

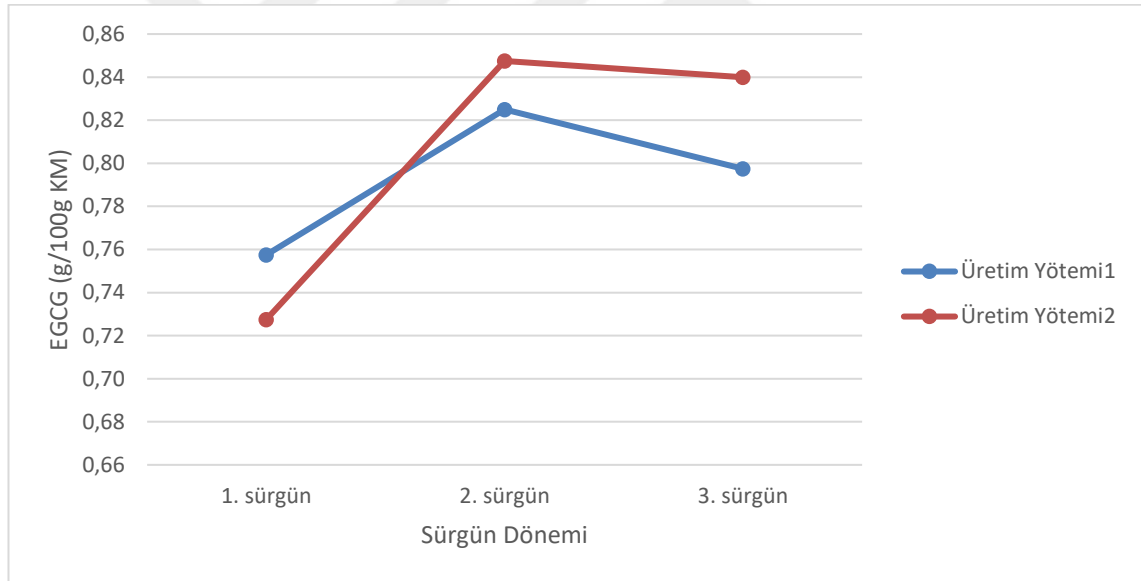
EGCG için üretim yöntemi*lokasyon etkileşimi $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon etkileşimi $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi etkileşimi $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi etkileşimi $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve etkileşimler sırasıyla şekil 4.36, şekil 4.37, şekil 4.38 ve şekil 4.39’da gösterilmiştir.



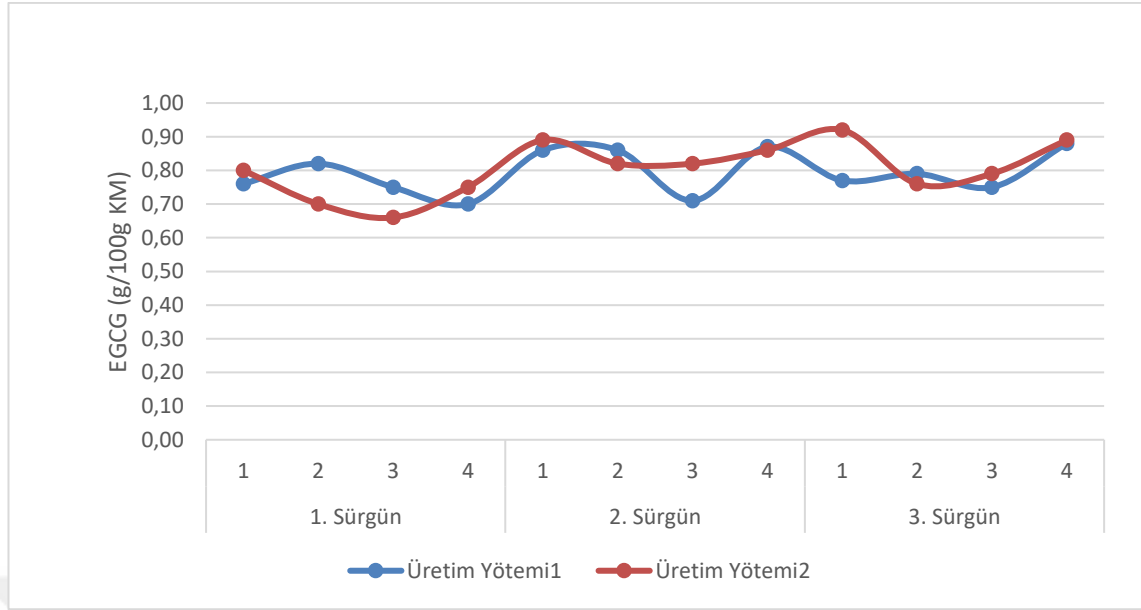
Şekil 4.36. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların EGCG değerleri



Şekil 4.37. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların EGCG değerleri

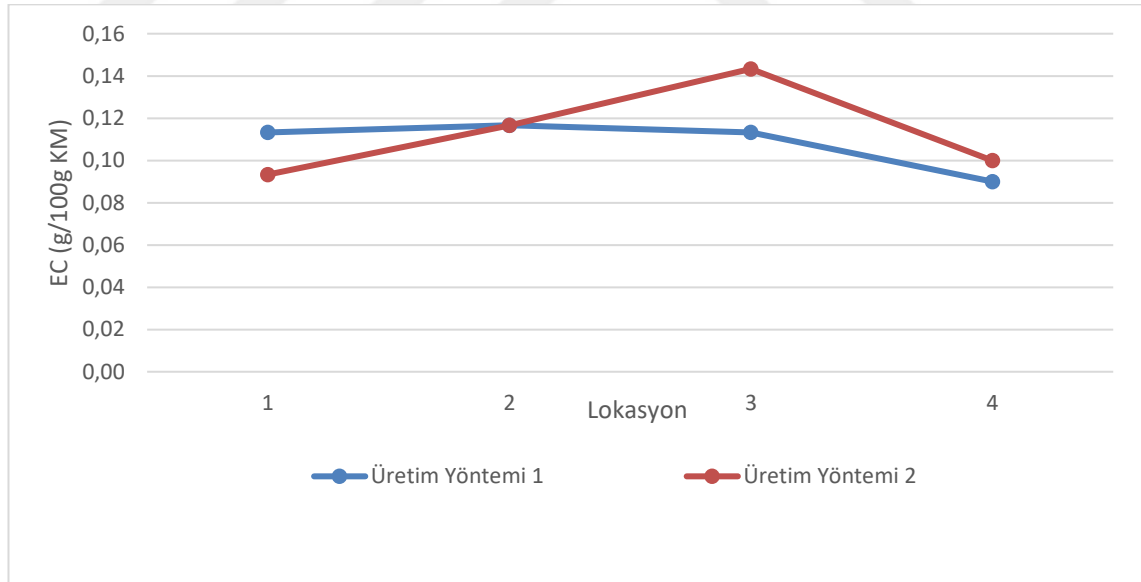


Şekil 4.38. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların EGCG değerleri



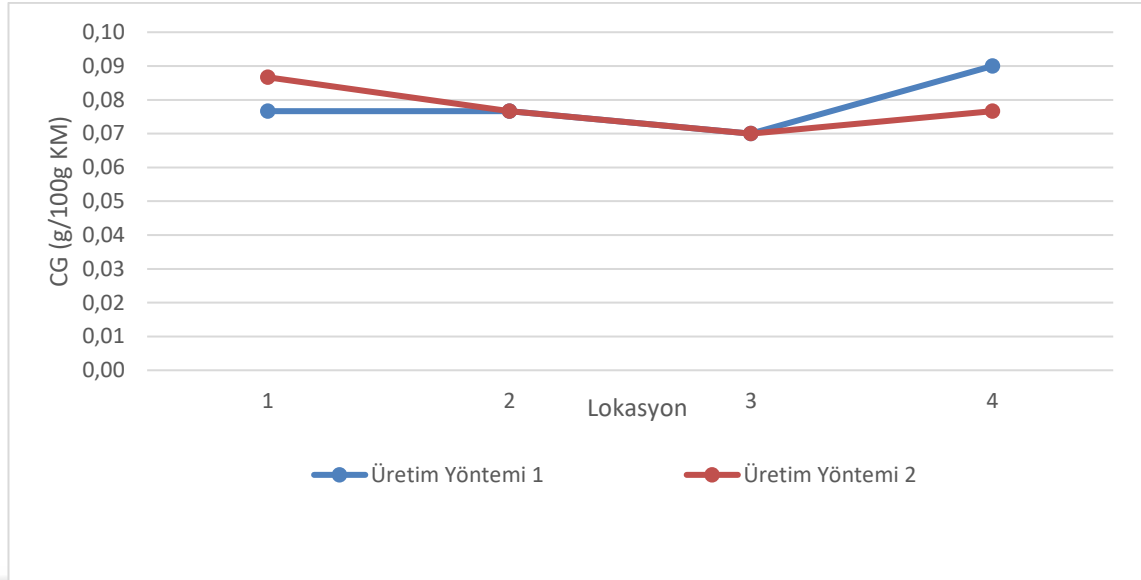
Şekil 4.39. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların EGCG değerleri

EC için üretim yöntemi*lokasyon etkileşimi $P < 0.05$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve etkileşim şekil 4.40'ta gösterilmiştir.



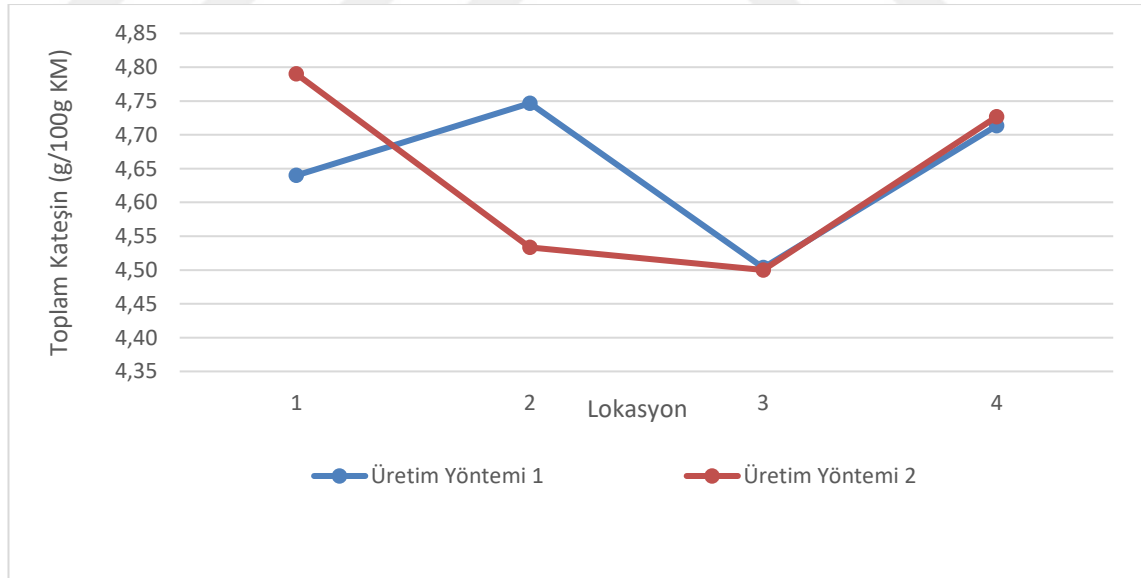
Şekil 4.40. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların EC değerleri

CG için üretim yöntemi*lokasyon etkileşimi $P < 0.05$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve etkileşim şekil 4.41'de gösterilmiştir.

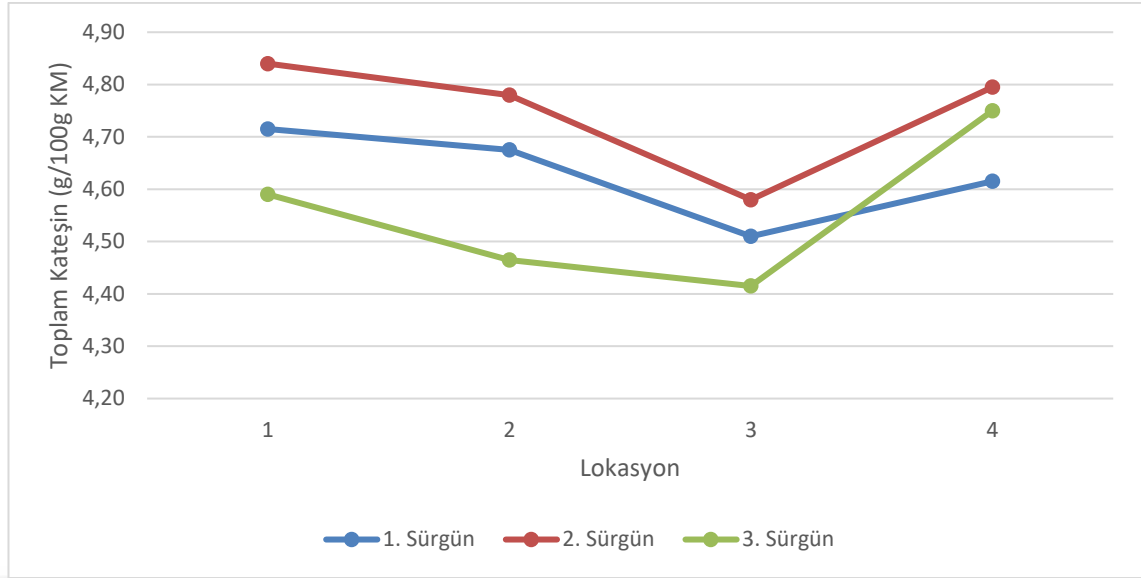


Şekil 4.41. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların CG değerleri

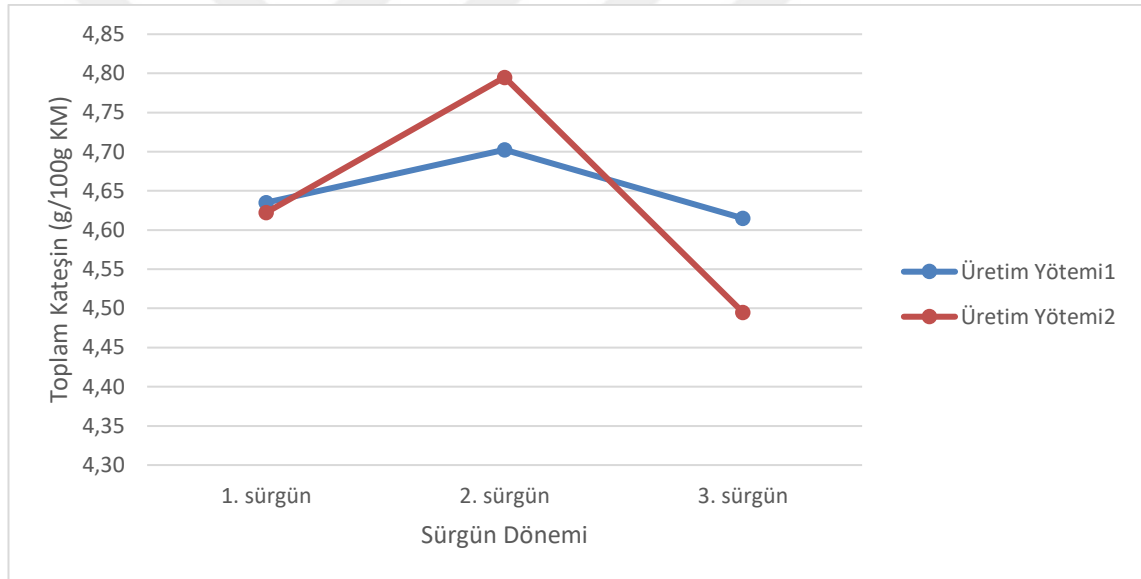
Toplam kateşin için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.42, şekil 4.43, şekil 4.44 ve şekil 4.45'te gösterilmiştir.



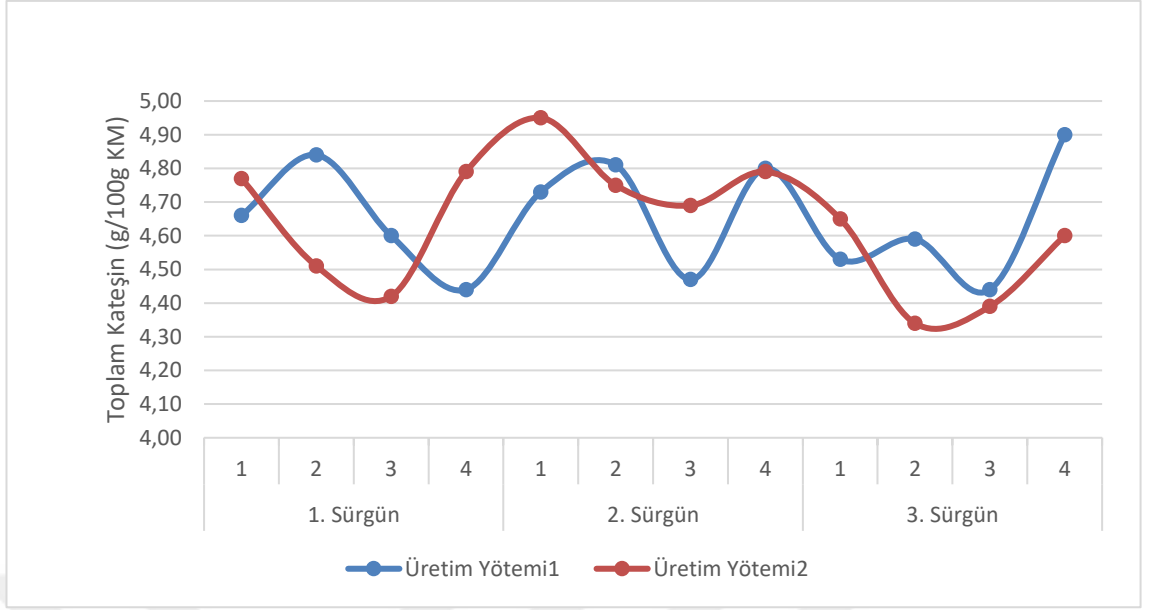
Şekil 4.42. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların toplam kateşin değerleri



Şekil 4.43. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların toplam kateşin değerleri



Şekil 4.44. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların toplam kateşin değerleri



Şekil 4.45. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların toplam kateşin değerleri

4.6. Su Ekstraktı Tayini

Farklı üretim yöntemi ile ortaya çıkan atık çayların, üç sürgün döneminde farklı lokasyondan alınan örneklerinin su ekstraktı değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Örneklerin su ekstraktı değerleri %22.87- 33.67 arasında değişim göstermiştir. En düşük değer 3. sürgün atık çayda iken en yüksek değer 1. sürgün atık çayda bulunmuştur.

Çizelge 4.16. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların su ekstraktı değerleri

Atık çay çeşidi	Su ekstraktı (%)
1S1	30.15 ± 0.27
1S2	32.03 ± 0.69
1S2	28.07 ± 0.11
1S4	29.50 ± 0.27
2S1	26.71 ± 0.27
2S2	26.80 ± 0.08
2S3	23.96 ± 0.42
2S4	29.11 ± 0.35
3S1	27.13 ± 0.61
3S2	27.73 ± 0.26
3S3	23.95 ± 0.11
3S4	24.72 ± 0.63
1D1	33.67 ± 0.42
1D2	31.76 ± 0.19
1D3	26.63 ± 0.35
1D4	31.46 ± 0.23
2D1	33.46 ± 0.23
2D2	25.57 ± 0.19
2D3	24.84 ± 0.15
2D4	26.90 ± 1.20
3D1	25.13 ± 0.08
3D2	23.79 ± 0.57
3D3	22.87 ± 1.36
3D4	25.71 ± 0.38

Atık çaylarının su ekstraktı analizine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.17'de, Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.18'de verilmiştir. Üretim yöntemi su ekstraktı miktarı üzerine önemsiz bulunurken; sürgün, lokasyon, üretim yöntemi*sürgün, üretim yöntemi*lokasyon, sürgün*lokasyon, üretim yöntemi*lokasyon*sürgün dönemi ikili ve üçlü etkileşimlerinin su ekstraktı miktarı üzerine çok önemli ($P<0.001$) düzeyde etki gösterdiği bulunmuştur.

Çizelge 4.17. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların su ekstraktı değerlerine ait varyans analizi sonuçları

VK	SD	Su ekstraktı	
		KO	F
Üretim Yöntemi (Ü)	1	0.3217687	1.25
Sürgün (S)	2	113.4012062	442.12***
Lokasyon (L)	3	39.3864021	153.56***
Ü*S	2	8.3526938	32.56***
Ü*L	3	11.1113854	43.32***
S*L	6	4.3405646	16.92***
Ü*S*L	6	7.0422854	27.46***
Hata	24	0.2564938	

(***) P<0.001, seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.18. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların su ekstraktı değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

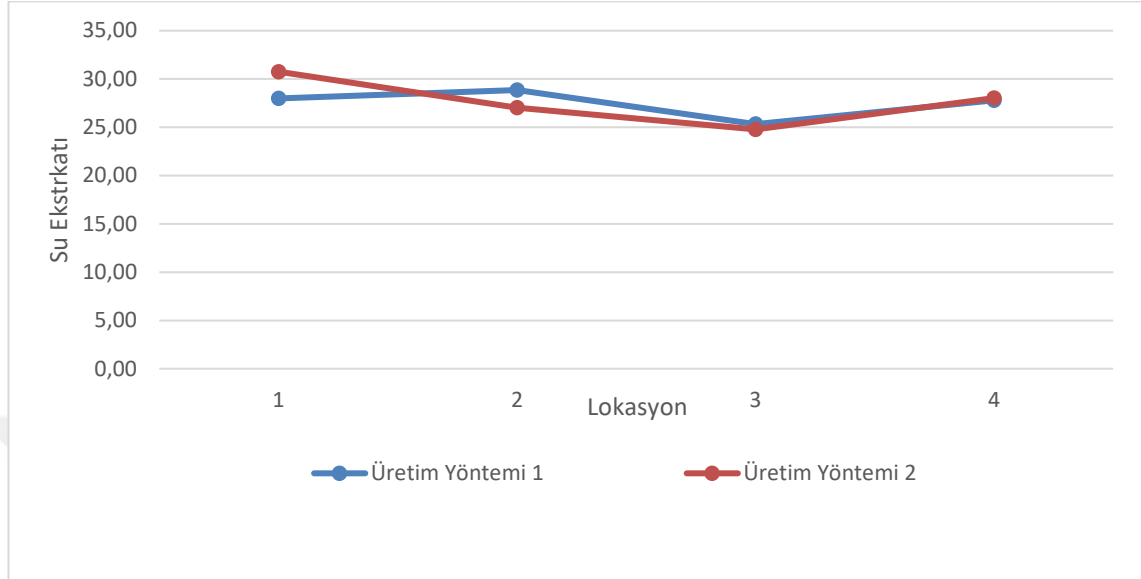
VK		N	Su ekstraktı
Sürgün	1	16	30.41 ^a ± 2.23
	2	16	27.17 ^b ± 2.90
	3	16	25.13 ^c ± 1.68
Üretim Yöntemi	S	24	27.49 ^a ± 2.46
	D	24	27.65 ^a ± 3.79
Lokasyon	1	12	29.38 ^a ± 3.47
	2	12	27.95 ^b ± 3.19
	3	12	25.05 ^c ± 1.90
	4	12	27.90 ^b ± 2.48

Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

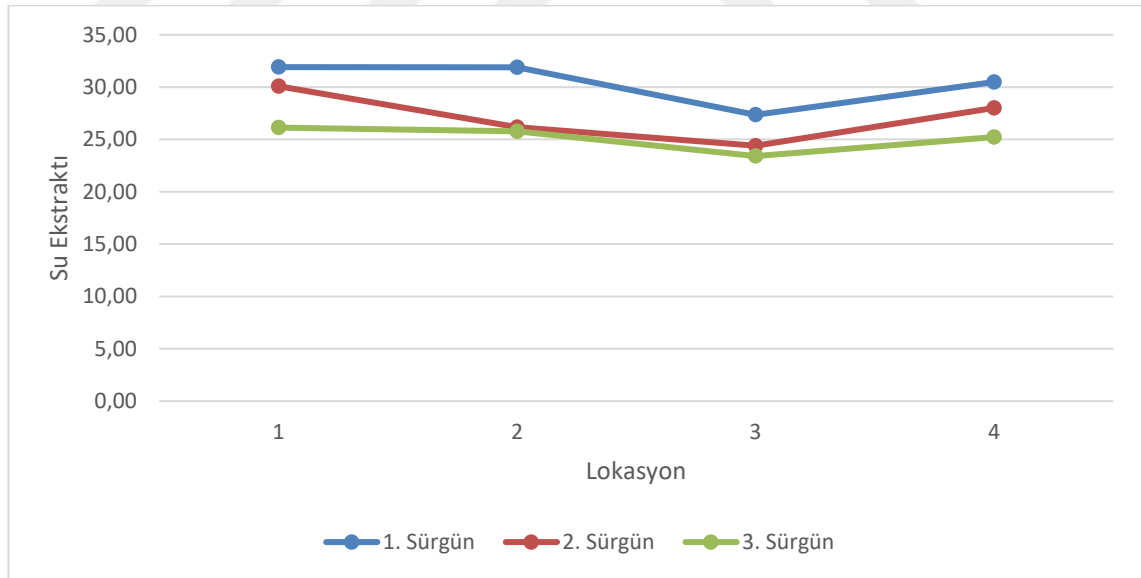
Atık çaylarının su ekstraktı miktarının ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.18) sürgün bakımından en yüksek değer sırasıyla 1, 2, ve 3. sürgün olduğu, üretim yönteminin su ekstraktı miktarı üzerine varyans analizinde de görüldüğü gibi istatistiksel olarak önemli olmadığı, lokasyon bakımından en yüksek su ekstraktı miktarının 1. lokasyon olduğu, 2. Sırada 2.ve 3. lokasyonun olduğu, 3. sırada 4. lokasyonun olduğu görülmektedir. Literatürde siyah çayın su ekstrakt değerinin en az %29 olduğu belirtilmektedir (Anonim 4). Ancak atık çay örneklerinde tespit edilen su ekstraktı değerleri neredeyse bu literatür değerindedir. Bu nedenle atık çayların değerlendirilmesinin oldukça önemli olduğu düşünülmektedir.

Su ekstraktı için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi

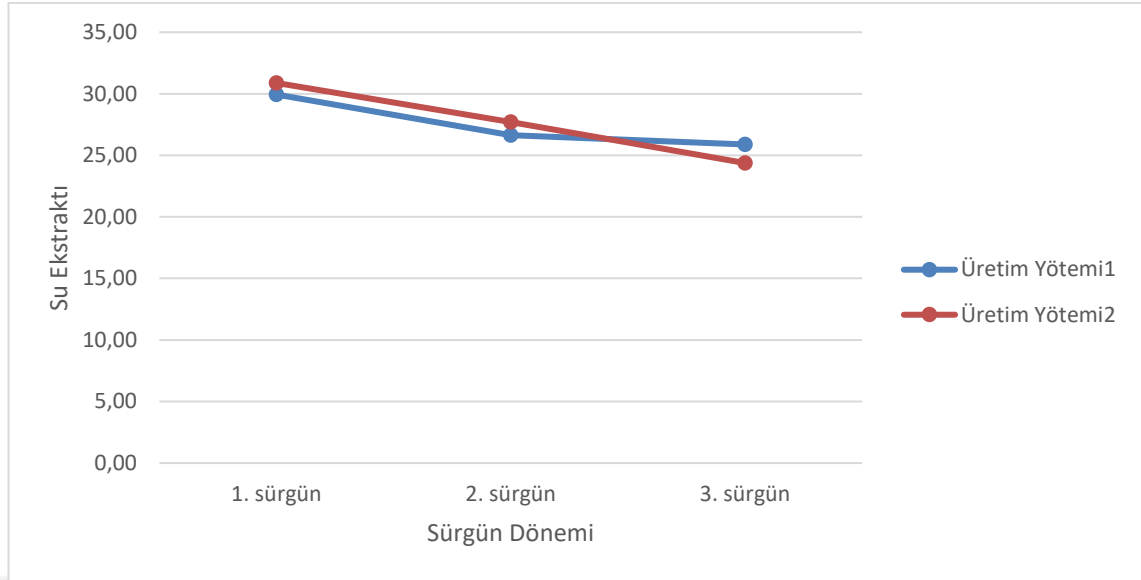
interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksiyonlar sırasıyla şekil 4.46, şekil 4.47, şekil 4.48 ve şekil 4.49’da gösterilmiştir.



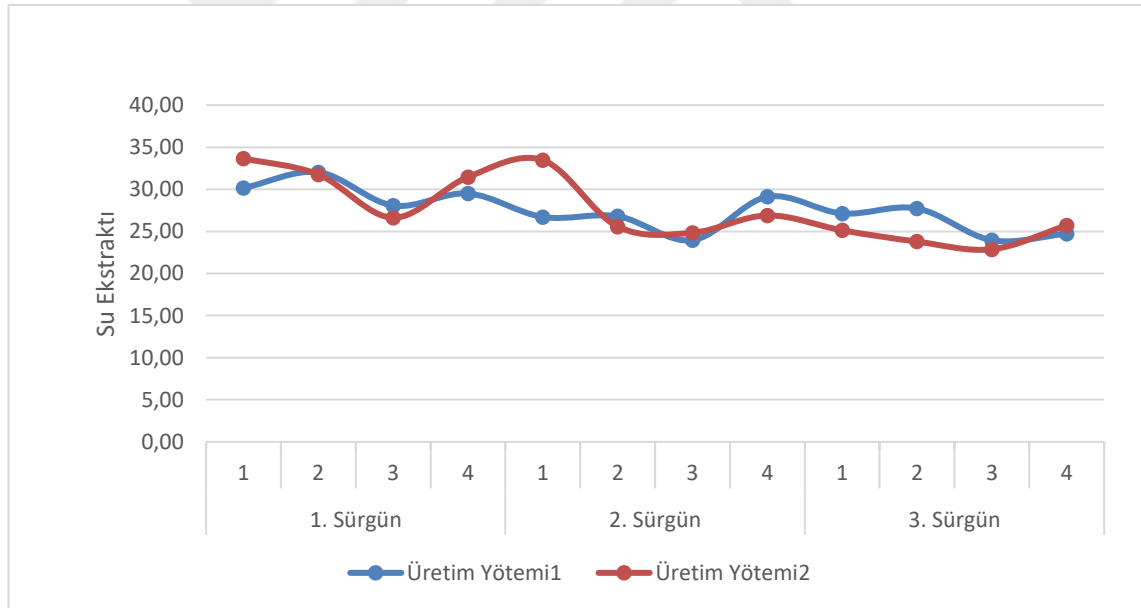
Şekil 4.46. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların su ekstrakt değerleri



Şekil 4.47. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların su ekstraktı değerleri



Şekil 4.48. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların su ekstraktı değerleri



Şekil 4.49. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların su ekstraktı değerleri

4.7. Selüloz, Hemiselüloz, Lignin ve Çözünür Madde Analiz Sonuçları

Farklı üretim yöntemleri sonucunda oluşan atık çayların, üç sürgün döneminde farklı lokasyondan alınan örneklerinin selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde değerleri Çizelge 4.19’da verilmiştir. Örneklerin çözünür madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerleri sırasıyla %35.82- 78.45, % 8.24-13.35, %2.41-33.65, % 11.89-25.56 arasında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.19. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların çözünmüş madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerleri

Atık Çay Çeşidi	Çözünmüş Madde (%)	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)
1D1	57.33 ± 0.59	9.20 ± 0.27	16.39 ± 2.19	17.08 ± 1.34
1D2	48.16 ± 0.29	11.61 ± 0.18	25.92 ± 0.01	14.31 ± 0.12
1D3	38.48 ± 3.67	12.12 ± 0.08	25.02 ± 0.42	24.39 ± 4.17
1D4	52.56 ± 3.00	11.14 ± 0.16	24.40 ± 1.84	11.89 ± 1.01
2D1	78.45 ± 1.99	4.44 ± 0.07	2.41 ± 0.00	14.70 ± 2.07
2D2	43.67 ± 0.76	11.57 ± 0.16	30.08 ± 0.92	14.68 ± 0.00
2D3	45.42 ± 1.25	9.38 ± 0.02	26.76 ± 0.37	18.44 ± 1.65
2D4	42.23 ± 1.58	10.40 ± 0.05	29.98 ± 0.93	17.39 ± 2.56
3D1	44.55 ± 2.57	10.55 ± 0.15	26.12 ± 2.36	18.78 ± 0.36
3D2	36.25 ± 1.42	11.03 ± 0.10	33.65 ± 0.63	19.08 ± 0.69
3D3	37.08 ± 0.73	11.33 ± 0.54	31.84 ± 0.10	19.75 ± 0.29
3D4	36.74 ± 4.66	10.80 ± 0.60	33.45 ± 5.70	19.00 ± 0.45
1S1	53.61 ± 1.23	8.50 ± 0.43	25.44 ± 0.88	12.46 ± 0.08
1S2	53.07 ± 0.70	9.09 ± 0.17	24.81 ± 1.11	13.03 ± 0.25
1S3	48.77 ± 0.86	10.03 ± 0.06	26.53 ± 0.77	14.66 ± 1.57
1S4	58.88 ± 1.59	8.24 ± 0.04	14.07 ± 4.66	18.81 ± 3.11
2S1	52.79 ± 0.34	10.26 ± 0.15	20.72 ± 1.08	16.22 ± 0.59
2S2	47.18 ± 0.29	10.59 ± 0.30	25.98 ± 0.04	16.25 ± 0.03
2S3	38.41 ± 0.79	10.78 ± 0.51	27.95 ± 0.72	22.86 ± 0.57
2S4	56.94 ± 0.68	13.35 ± 0.07	21.93 ± 0.31	26.94 ± 0.42
3S1	42.28 ± 0.16	10.93 ± 0.42	26.50 ± 0.74	20.29 ± 0.48
3S2	47.53 ± 0.15	11.85 ± 0.95	24.72 ± 0.86	15.90 ± 0.23
3S3	41.58 ± 0.52	11.92 ± 0.29	23.42 ± 1.09	23.08 ± 1.32
3S4	35.82 ± 1.73	11.22 ± 0.22	27.40 ± 2.59	25.56 ± 0.65

Atık çayların çözünmüş madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin analizine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.20’de, Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.21’de verilmiştir. Üretim yönteminin, çözünmüş madde miktarı üzerine önemli derecede ($P<0.05$) etkili olduğu görülürken; sürgün, lokasyon ve bunların ikili ve üçlü etkileşimlerinin ise $P<0.001$ önem seviyesinde etkili olduğu görülmüştür. Üretim yöntemi hemiselüloz bakımından önemsiz bulunurken; sürgün, lokasyon ve bunların ikili ve üçlü etkileşimleri önemli düzeyde ($P<0.001$) etkili bulunmuştur. Üretim yöntemi, sürgün dönemi, lokasyon ve bunların ikili ve üçlü interaksiyonları selüloz üzerine önemli düzeyde ($P<0.001$) etkili bulunmuştur. Üretim yöntemi ve sürgün dönemi*lokasyon etkileşiminin lignin üzerine önemli derecede ($P<0.05$) etkili olduğu görülürken; sürgün, lokasyon ve bunların ikili ve üçlü etkileşimlerinin ise $P<0.001$ önem seviyesinde etkili olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.20. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların çözünmüş madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerlerine ait varyans analizi sonuçları

VK	SD	Çözünür Madde (%)		Hemiselüloz (%)		Selüloz (%)		Lignin (%)	
		KO	F	KO	F	KO	F	KO	F
Üretim Yöntemi (Ü)	1	21.186919	7.04*	0.29296875	2.64	54.9338021	15.63***	11.2423521	5.40*
Sürgün (S)	2	620.702400	206.23***	12.75801458	114.85***	189.8256521	54.01***	75.9600188	36.49***
Lokasyon (L)	3	362.919152	120.58***	10.47370764	94.29***	158.6708576	45.15***	62.5352188	30.04***
Ü*S	2	74.820225	24.86***	11.03674375	99.35***	39.2903396	11.18***	30.5481896	14.68***
Ü*L	3	199.046035	66.13***	6.39816319	57.60***	218.0456743	62.04***	33.9536187	16.31***
S*L	6	121.504192	40.37***	1.85518681	16.70***	64.3578326	18.31***	5.9348188	2.85*
Ü*S*L	6	84.242500	27.99***	3.43793819	30.95***	40.0115868	11.39***	17.0795396	8.21***
Hata	24	3.009823		0.1110854		3.5143900		2.0815021	

(***) P<0.001, (*) P<0.05 seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.21. Farklı üretim yöntemi, lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların çözünmüş madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerlerinin ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

VK	N	Çözünür madde (%)	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	
Sürgün	1	16	51.36 ^a ± 6.31	9.99 ^b ± 1.43	22.82 ^b ± 4.84	15.83 ^c ± 4.29
	2	16	50.64 ^a ± 12.28	9.46 ^c ± 2.18	22.09 ^b ± 9.48	17.81 ^b ± 3.16
	3	16	40.23 ^b ± 4.51	11.21 ^a ± 0.59	28.39 ^a ± 4.27	20.18 ^a ± 2.88
Üretim	S	24	48.07 ^a ± 7.22	10.14 ^a ± 1.33	23.36 ^b ± 5.06	18.42 ^a ± 4.28
Yöntemi	D	24	46.74 ^b ± 11.77	10.30 ^a ± 2.00	25.50 ^a ± 8.62	17.46 ^b ± 3.42
Lokasyon	1	12	54.83 ^a ± 12.35	8.98 ^c ± 2.30	19.60 ^c ± 8.92	16.59 ^c ± 2.79
	2	12	45.97 ^b ± 5.40	10.96 ^a ± 1.03	27.53 ^a ± 3.46	15.54 ^c ± 2.00
	3	12	41.62 ^c ± 4.57	10.93 ^a ± 1.06	26.92 ^a ± 2.79	20.53 ^a ± 3.78
	4	12	47.20 ^b ± 9.94	10.02 ^b ± 1.33	23.69 ^b ± 8.45	19.10 ^b ± 4.55

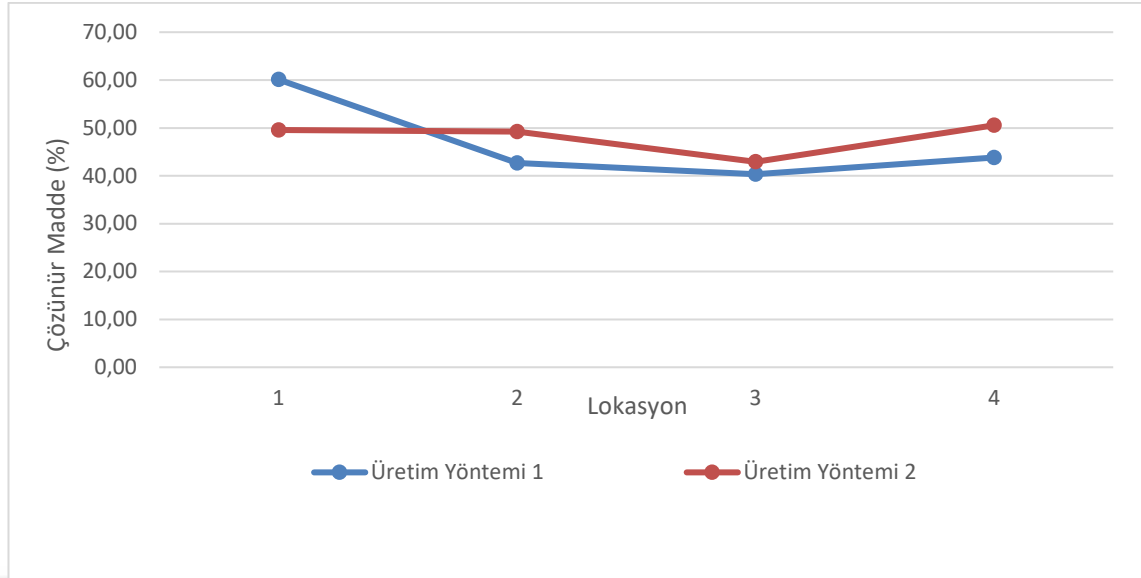
Her bir varyasyon kaynağı için aynı sütundaki farklı harfler ortalamaların P<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Atık çayların çözünür madde, hemiselüloz, selüloz ve lignin yüzdelerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.21) sürgün döneminin hemiselüloz, selüloz ve lignin değerleri üzerine etkisi değerlendirildiğinde 3. Sürgün döneminde en yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. Lokasyon değerleri üzerine etkisi incelendiğinde ise en yüksek hemiselüloz, selüloz ve lignin değerlerine 3. lokasyonda olduğu görülmüştür. İkinci yüksek değer ise 4. lokasyondur. Yapılan literatür taramalarında atık çaylarında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin değerleri Çizelge 4.22’de verilmiştir. Bu çizelgeden de görüleceği gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin değerleri çalışmalara göre farklılık göstermektedir. Bu farklılıkların kullanılan çay hammaddesinden ve işleme yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim, Özdemir (1992) yaptığı çalışmada işleme yöntemine göre çayın parçalanması ve ezilmesinin farklı oranlarda olmasının, tasnif sırasında lif tutucu sistemlerce lif ve saplarının farklı oranlarda ayrılmasından kaynaklanabileceğini bildirmiştir.

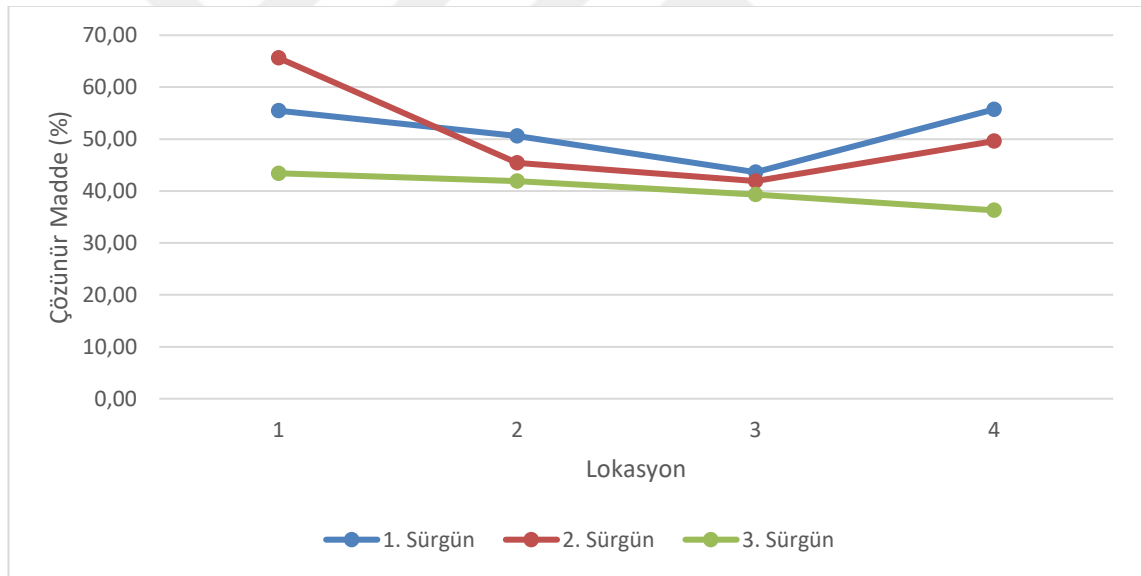
Çizelge 4.22. Atık çayda bazı kaynaklardan alınan lignin, selüloz ve hemiselüloz değerleri

Kaynak	Lignin (%)	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)
Çağlar 2007	37.8	28.8	18.9
Ceylan vd. 2020	24.42	24.93	37.2
Tutuş vd. 2015	36.94	29.42	31.39
Esen 2016	32.04	22.42	35.23
Tiftik 2006	36.1	15.3	36.3

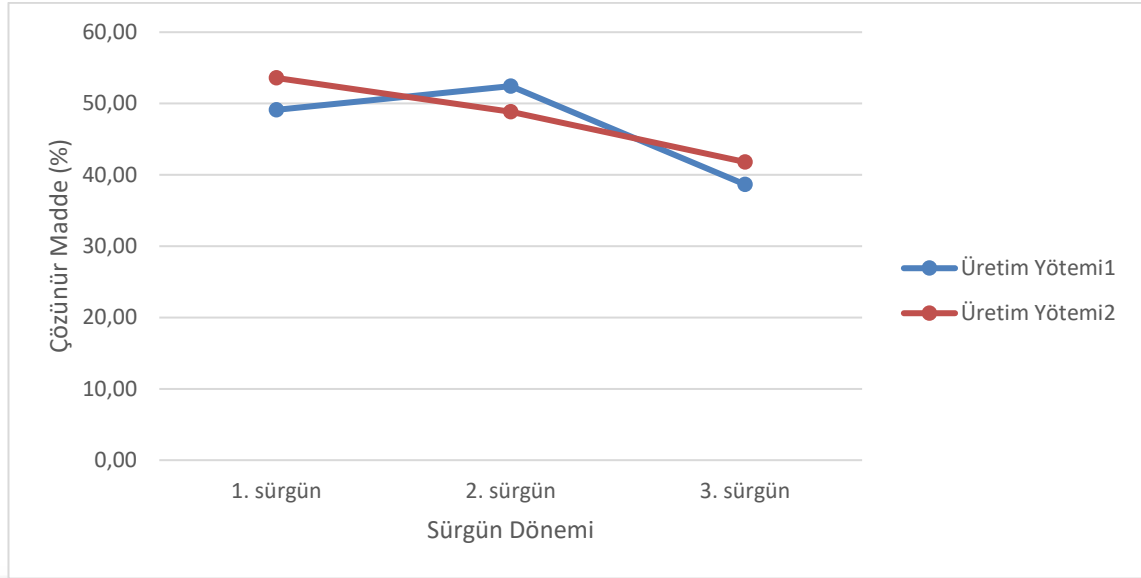
Çözünür madde için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu P<0.001 düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu P<0.001 düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu P<0.001 düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksiyonlar sırasıyla şekil 4.50, şekil 4.51, şekil 4.52 ve şekil 4.53’te gösterilmiştir.



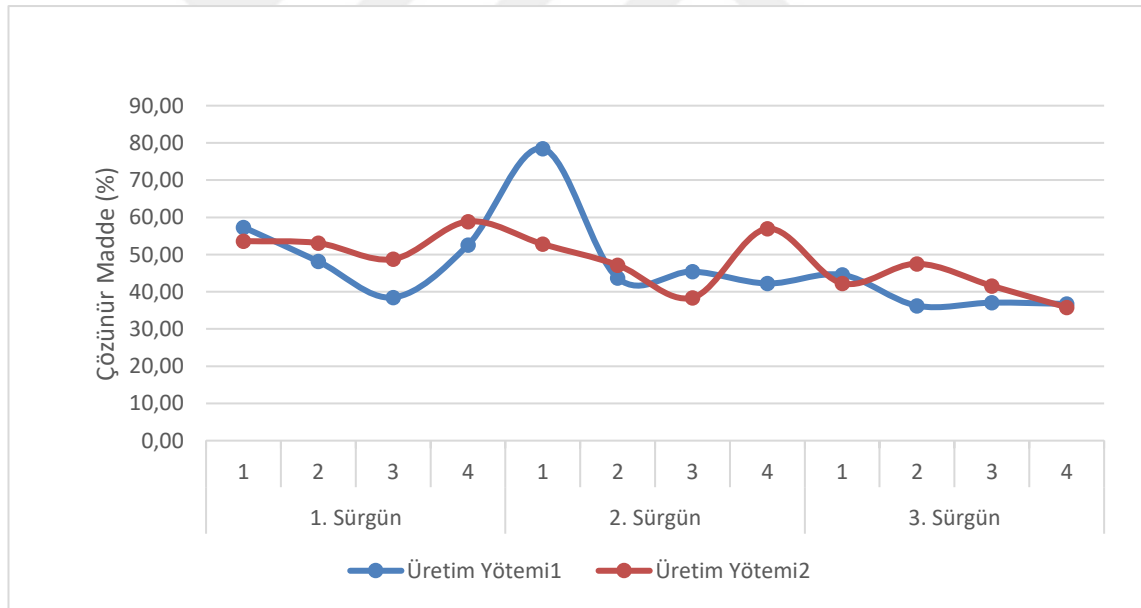
Şekil 4.50. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların çözünür madde değerleri



Şekil 4.51. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların çözünür madde değerleri

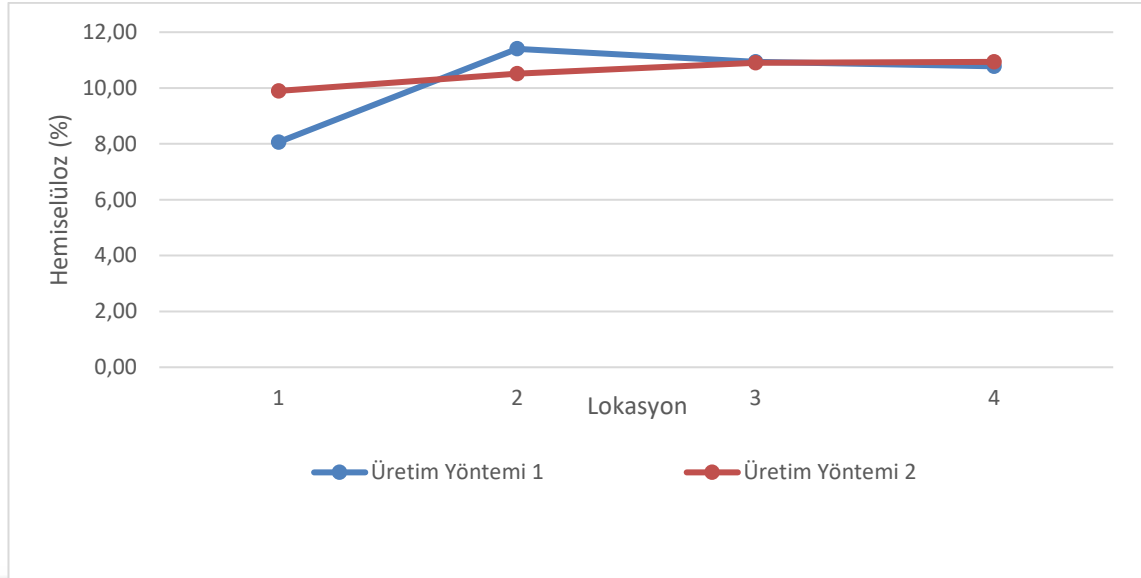


Şekil 4.52. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların çözünür madde değerleri

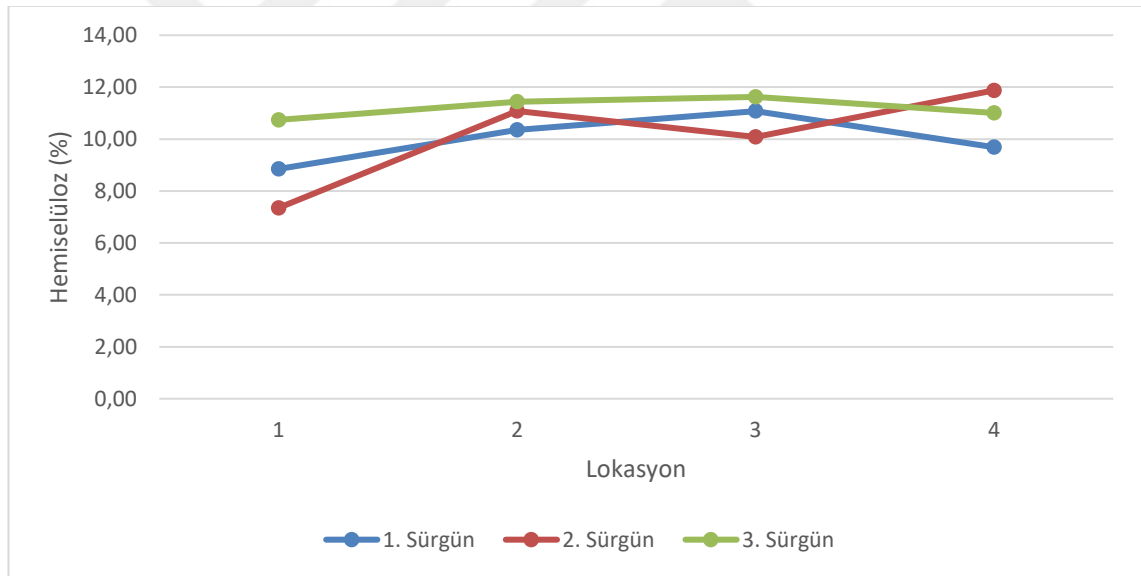


Şekil 4.53. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların çözünür madde değerleri

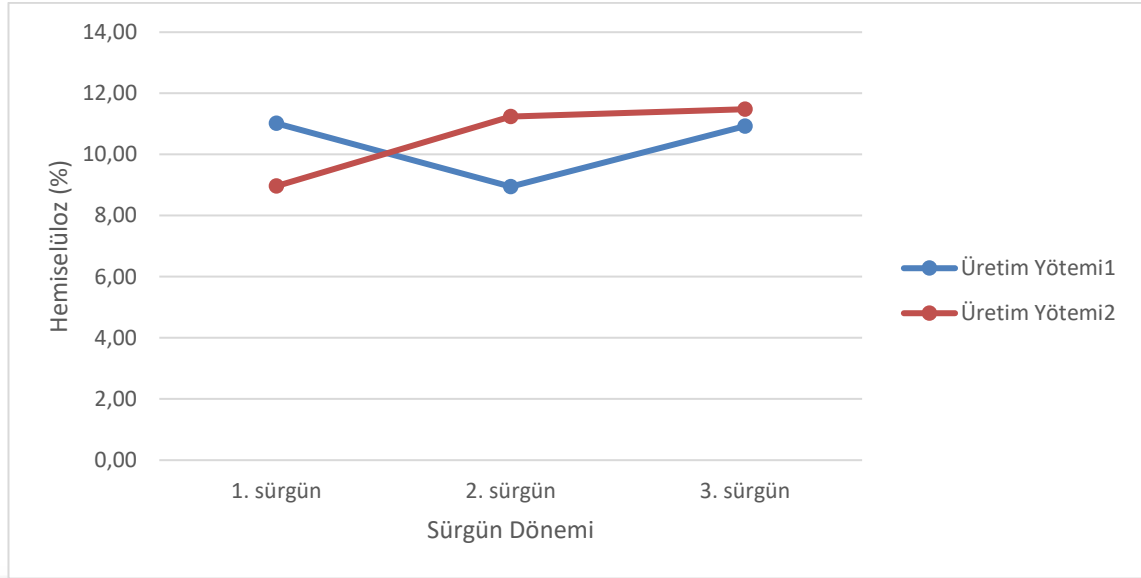
Hemiselüloz için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.54, şekil 4.55, şekil 4.56 ve şekil 4.57’de gösterilmiştir.



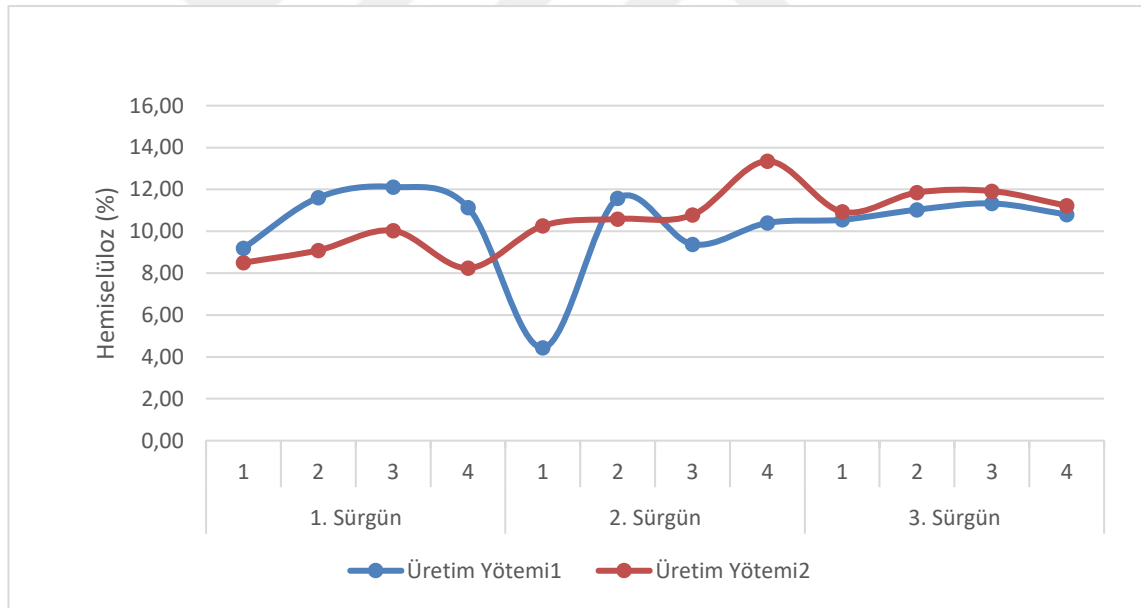
Şekil 4.54. . Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri



Şekil 4.55. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri

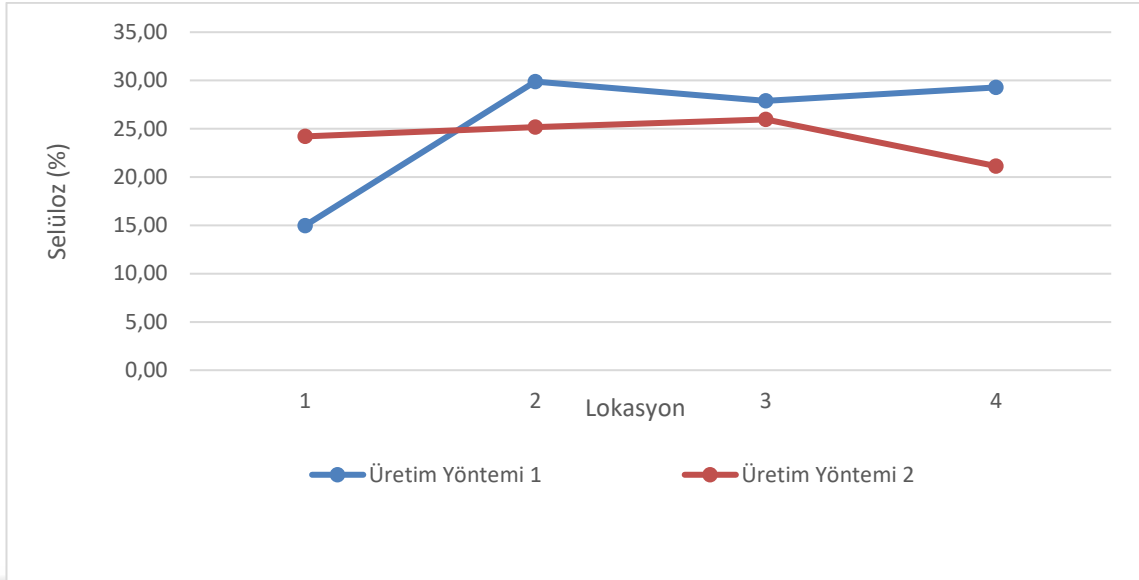


Şekil 4.56. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların hemiselüloz değerleri

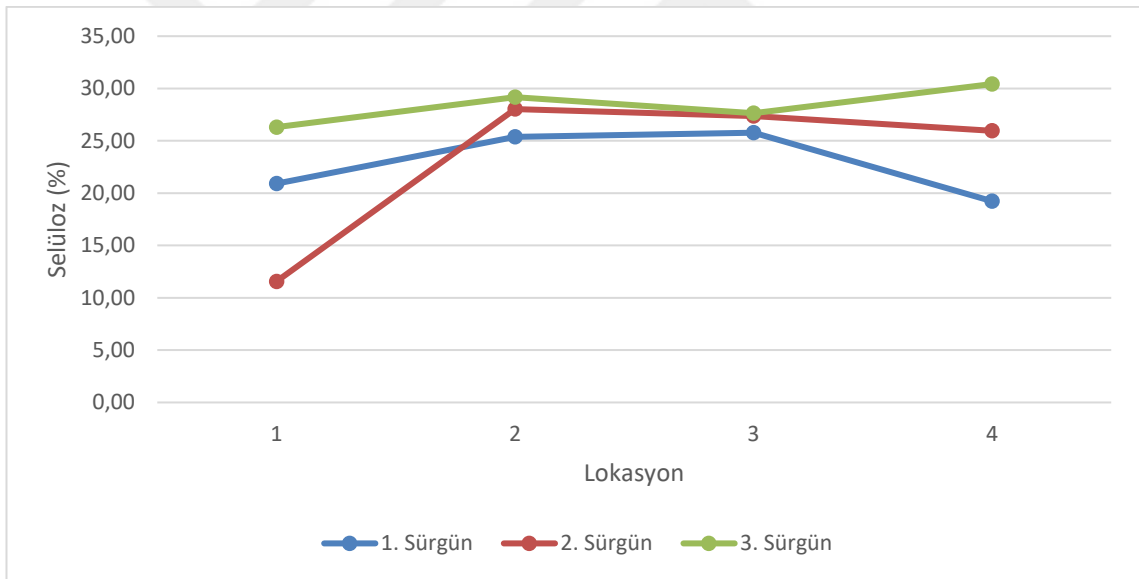


Şekil 4.57. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların hemiselüloz değerleri

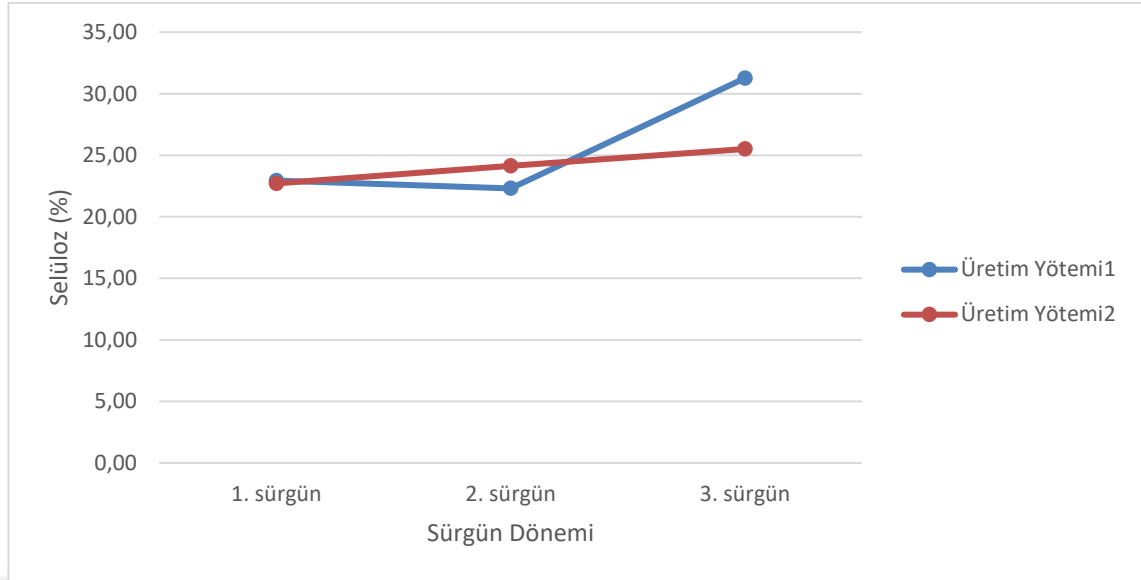
Selüloz için üretim yöntemi*lokasyon interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksiyonu $P<0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksiyonlar sırasıyla şekil 4.58, şekil 4.59, şekil 4.60 ve şekil 4.61’de gösterilmiştir.



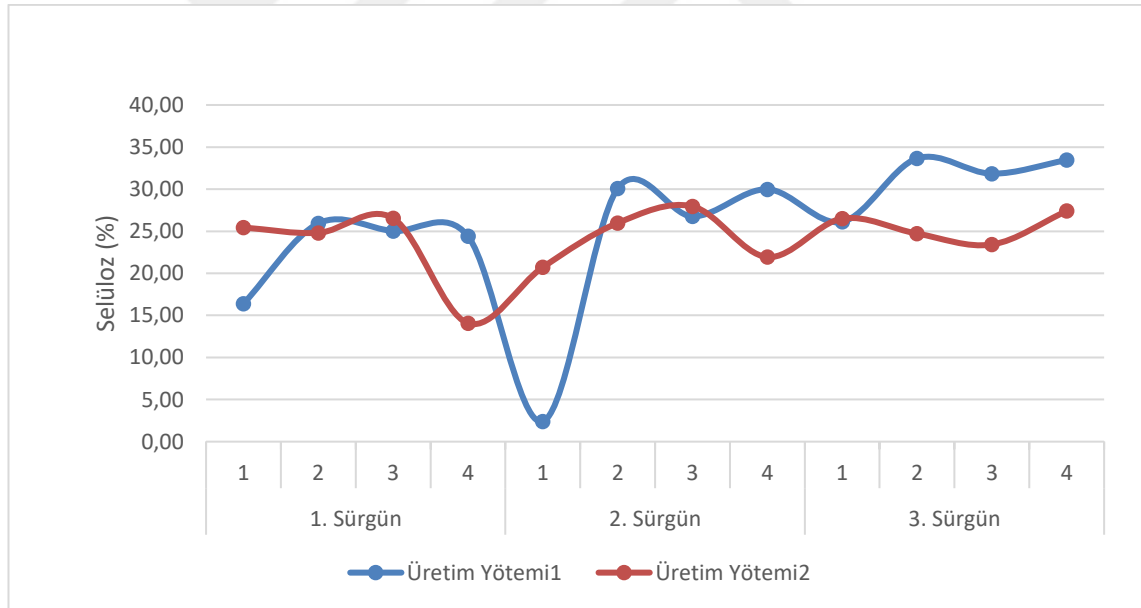
Şekil 4.58. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri



Şekil 4.59. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların hemiselüloz değerleri

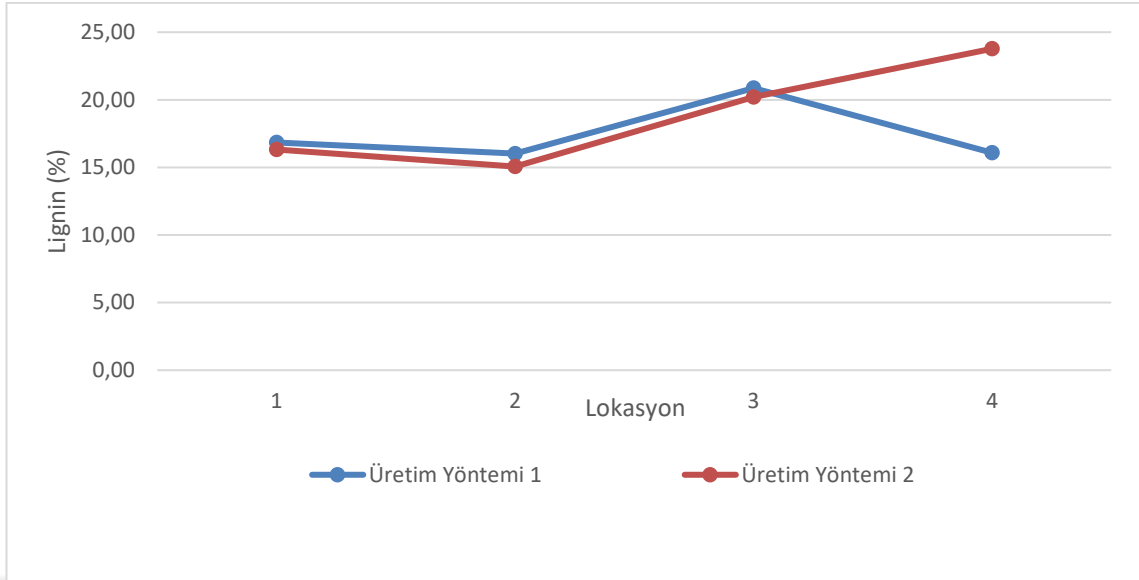


Şekil 4.60. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların hemiselüloz değerleri

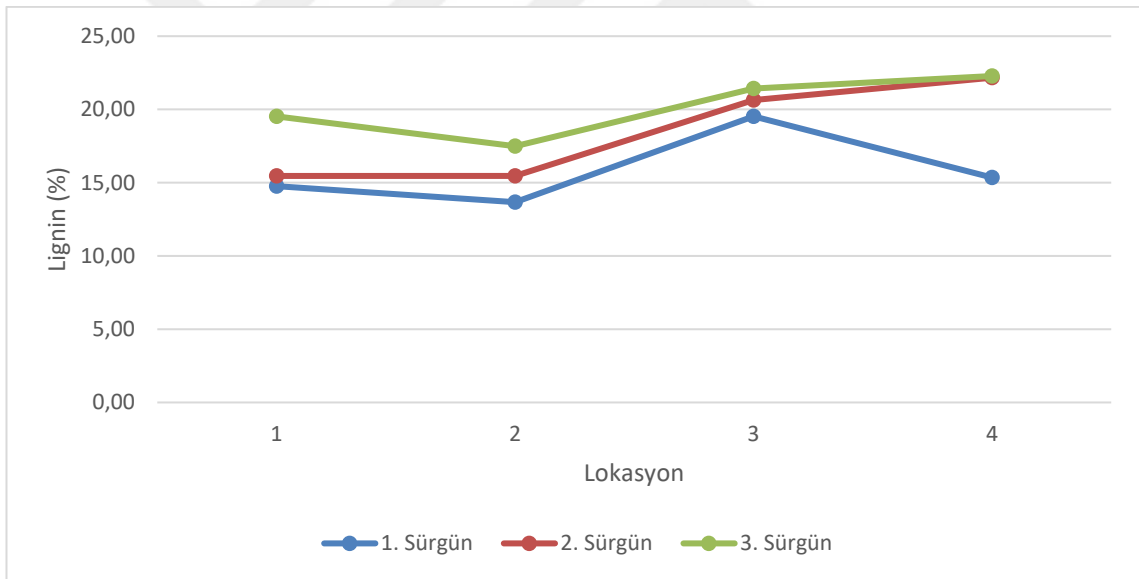


Şekil 4.61. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların hemiselüloz değerleri

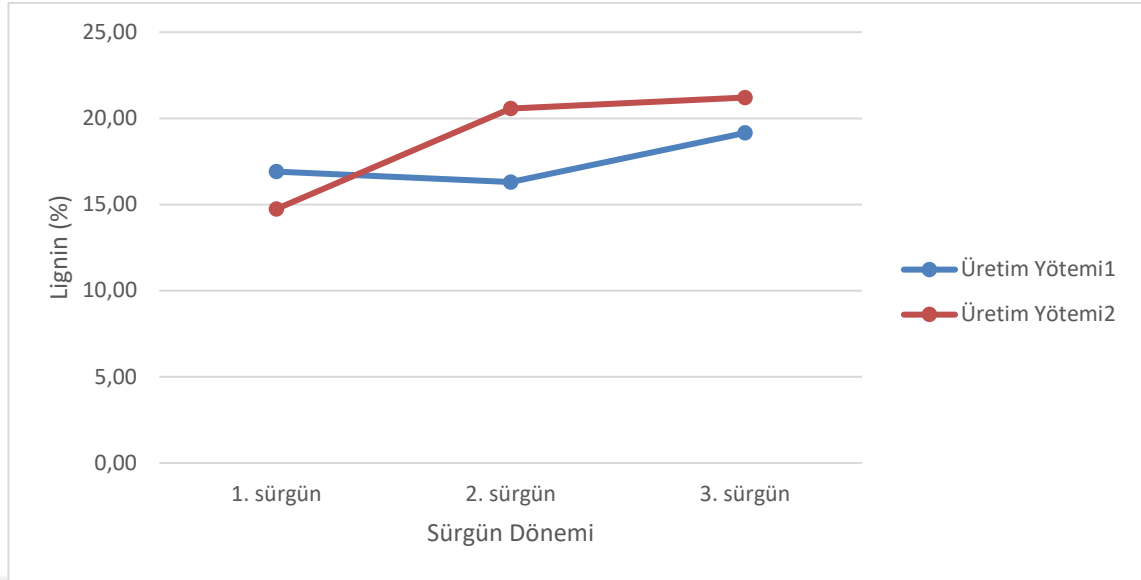
Lignin için üretim yöntemi*lokasyon interaksyonu $P < 0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon interaksyonu $P < 0.05$ düzeyinde, üretim yöntemi*sürgün dönemi interaksyonu $P < 0.001$ düzeyinde, sürgün dönemi*lokasyon*üretim yöntemi interaksyonu $P < 0.001$ düzeyinde farklı bulunmuştur ve interaksyonlar sırasıyla şekil 4.62, şekil 4.63, şekil 4.64 ve şekil 4.65'te gösterilmiştir.



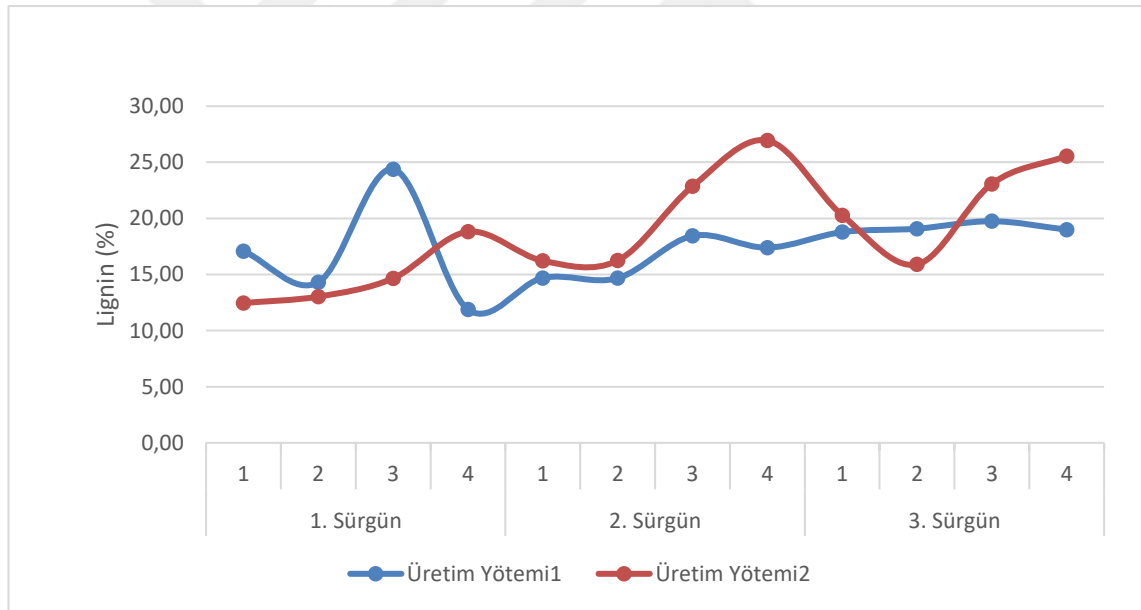
Şekil 4.62. Farklı üretim yöntemi ve lokasyonda atık çayların lignin değerleri



Şekil 4.63. Farklı sürgün dönemi ve lokasyonda atık çayların lignin değerleri



Şekil 4.64. Farklı üretim yöntemi ve sürgün döneminde atık çayların lignin değerleri



Şekil 4.65. Farklı sürgün dönemi, lokasyon ve üretim yönteminde atık çayların lignin değerleri

4.8. Elemental Analiz

ODTÜ merkez laboratuvarında yaptırılan elemental analiz sonuçları Karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) bileşenleri yüzde olarak bulunmuştur. %C değerleri 45.65-47.51, %H değerleri 5.84-6.33, %N değerleri 1.85-3.14 arasında değişim göstermektedir. Bu analize göre atık çaylarda kükürt (S) bileşeni tespit edilememiştir.

Yapılan literatür taramalarında elde edilen bazı atık çay elemental analiz değerleri Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. Farklı lokasyon ve sürgün döneminde elde edilen atık çayların C, H, N, S değerleri

Kaynak	C (%)	H (%)	N (%)
Uzun vd. 2010	48.60	5.43	3.80
Demirbas 2004	48.20	5.50	0.50
Çağlar 2007	49.60	5.10	2.70
Esen 2016	46.40	5.32	4.14

Bu tezde incelenen çay atıklarının %C ve %H değerleri Uzun vd. (2010), Demirbas (2004) ve Çağlar'ın (2007) tespit ettiği değerlerden daha düşüktür. Bununla birlikte, ölçülen elemental analiz sonuçları, Esen'in (2016)'in ölçtüğü %C ve %H değerlerine benzerdir. Ölçülen %N değeri ise Uzun vd. (2010) ve Esen'in (2016) tespit ettiği değerlerden daha düşük, Demirbas'ın (2004) ölçtüğü değerden yüksektir. Çağlar'ın (2007) tespit ettiği %N değerleri bu tezde ölçülen analiz sonuçları aralığındadır.

4.9. Atık Çayın Teorik Metan Potansiyeli

Atık çay örneklerinin teorik metan potansiyellerinin hesaplanmasında atık çay örneklerine ait TKM, UKM ve elemental analiz sonuçları kullanılmıştır. Çizelge 4.23'de atık çay örneklerinin elemental analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.24. Atık çayda bazı kaynaklardan alınan C, H, N değerleri

Atık Çay	Elemental İçerik (%)					İnert Madde
	Karbon, C	Hidrojen, H	Oksijen, O	Azot, N	Kükürt, S	
1D1	46.41	6.33	39.52	2.97	0.00	4.77
1D2	46.65	5.84	40.40	2.19	0.00	4.92
1D3	46.40	5.93	41.22	2.19	0.00	4.26
1D4	45.69	5.91	40.86	2.78	0.00	4.76
2D1	46.91	5.88	38.14	3.14	0.00	5.93
2D2	46.26	5.86	41.88	1.93	0.00	4.07
2D3	46.69	6.00	40.41	2.73	0.00	4.17
2D4	46.79	5.99	40.60	2.74	0.00	3.88
3D1	47.51	6.08	39.65	2.31	0.00	4.45
3D2	47.03	5.92	41.94	1.85	0.00	3.26
3D3	47.24	5.94	40.67	2.26	0.00	3.89
3D4	46.52	5.97	40.43	2.60	0.00	4.48

Atık çay örneklerinin teorik metan potansiyeli (TBMP) değerleri Buswell Eşitliği (Eşitlik 3.12) ile hesaplanmıştır. Çizelge 4.24'te atık çay numunelerinin hesaplanan teorik metan potansiyel değerleri verilmiştir. Çizelge 4.24'den görüldüğü üzere atık çay numunelerinin teorik metan üretim potansiyelleri 454-482 mLCH₄/g UKM aralığında hesaplanmıştır.

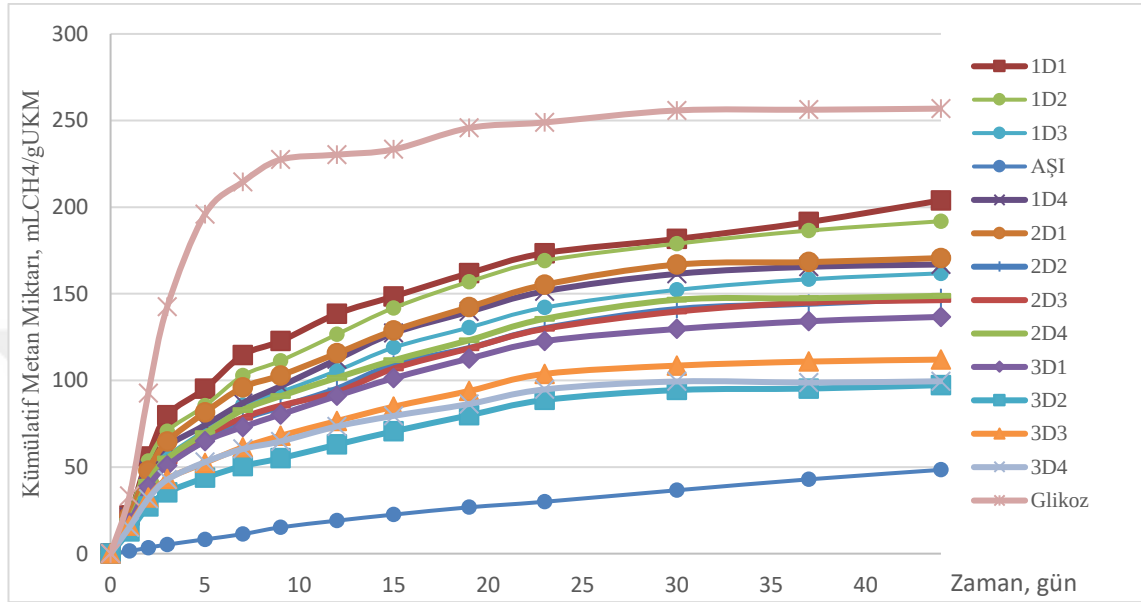
Çizelge 4.25. Atık çayların Buswell eşitliği ile hesaplanan teorik metan potansiyelleri

Atık Çay Çeşidi	Teorik Metan Potansiyeli (mLCH ₄ /gUKM)
1D1	477
1D2	467
1D3	461
1D4	454
2D1	478
2D2	456
2D3	465
2D4	464
3D1	482
3D2	462
3D3	470
3D4	465

4.10. Biyokimyasal Metan Potansiyeli

Farklı üretim yöntemi, farklı lokasyon ve farklı sürgün dönemlerinde ortaya çıkan atık çay numunelerinin anaerobik parçalanma prosesiyle üretebileceği metan miktarları biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi ile tespit edilmiştir. BMP testleri 44 gün sürdürülmüştür. Atık çay numunelerinin metan üretim miktarlarının (mLCH₄/gUKM) zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.

BMP testinde reaktörlerde anaerobik ortamın sağlanması için %70 N₂ ve %30 CO₂ içeren gaz ile tepe boşluğu doldurulduğu için ilk günlerde reaktör içerisinde yüksek miktarda N₂ gözlenmiştir. Anaerobik fermentasyon ilerledikçe üretilen CH₄ ve CO₂ gazları artmış ve N₂ gazı azalmıştır.



Şekil 4.66. Atık çay örneklerinden üretilen metan miktarlarının (mLCH₄/gUKM) zamanla değişimi

Farklı üretim yöntemi, farklı lokasyon ve farklı sürgün dönemlerinde ortaya çıkan atık çayın anaerobik parçalanma prosesi ile üretebileceği metan miktarlarını tespit edebilmek için BMP şişelerinde uygun ortam sağlanmış ve 44 gün boyunca gözlemlenip ölçümler yapılmıştır. BMP testlerinden elde edilen kümülatif metan değerleri Çizelge 4.26'da atık çay numunelerinin pratik biyokimyasal metan üretim değerleri ve teorik biyokimyasal metan üretim değerinin karşılaştırması ise Çizelge 4.27'de verilmiştir. Çizelge 4.27'den görüleceği üzere atık çay örneklerinin pratik metan miktarları 97.3 – 203.9 mLCH₄/gUKM arasında ölçülmüştür.

Çizelge 4.26. Atık çayların kümülatif metan değerleri

Atık Çay Çeşidi	Kümülatif Metan Değeri (mLCH ₄ /gUKM)
1D1	203.9
1D2	191.9
1D3	161.8
1D4	166.9
2D1	170.6
2D2	147.4
2D3	146.3
2D4	148.8
3D1	136.7
3D2	97.3
3D3	112.0
3D4	99.5
Aşı	48.4
Glikoz	256.9

4.11. Teorik ve Biyokimyasal Metan Potansiyeli Değerlerinin Karşılaştırılması

Pratik biyokimyasal metan miktarı, teorik biyokimyasal metan miktarı (TBMP) değerinin %20.1- %42.7'sine ulaşabilmiştir. 3. sürgün dönemi atık çay örneklerinin pratik biyokimyasal metan potansiyeli değerleri, teorik biyokimyasal metan potansiyeli değerlerinden daha az değerlerle sonuçlanmıştır. Bunun nedeni 1. sürgün döneminden 3. sürgün dönemine doğru gidildikçe bitkinin daha fazla lignoselülozik madde biriktirmesi ve yüksek lignoselülozik madde içeriğinin anaerobik parçalanma prosesinde mikroorganizmaların hidrolizini zorlaştırmasıdır. Ayrıca, genel olarak pratik biyokimyasal metan potansiyeli değerleri teorik biyokimyasal metan potansiyeli değerlerinden daha düşüktür ve atık çaya öğütme dışında herhangi bir ön işlem uygulanmamış olması anaerobik parçalanmayı zorlaştırmaktadır.

Atık çayın elemental analiz verileri ve Buswell eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik metan potansiyeli (TBMP) değerleri ile pratik biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) değerlerinin karşılaştırması Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Atık çayların pratik biyokimyasal metan üretim değerleri ve teorik biyokimyasal metan üretim değerinin karşılaştırması

Atık Çay Çeşidi	Pratik Biyokimyasal Metan Potansiyeli (mLCH₄/gUKM)	Teorik Biyokimyasal Metan Potansiyeli (mLCH₄/gUKM)
1D1	203.9	477
1D2	191.9	467
1D3	161.8	461
1D4	166.9	454
2D1	170.6	478
2D2	147.4	456
2D3	146.3	465
2D4	148.8	464
3D1	136.7	482
3D2	97.3	462
3D3	112.0	470
3D4	99.5	465

Farklı sürgün dönemi, farklı üretim yöntemi ve farklı lokasyondan alınan atık çay örneklerinin teorik biyokimyasal metan potansiyeli değerleri birbirine yakın sonuçlar verse de biyokimyasal metan potansiyeli değerleri açısından farklı sonuçlar tespit edilmiştir. İlk sürgünden üçüncü sürgüne doğru genel olarak biyokimyasal metan potansiyeli değerleri azalmıştır. Sürgün dönemi ilerledikçe atığın lignoselülozik madde içeriği arttığı için yapının hidrolizi ve anaerobik bakterinin kullanımı zorlaşmıştır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ÇAYKUR'a ait üretim yöntemleri farklı iki fabrikadan, üç sürgün döneminde, siyah çay üretim hattının 4 farklı aşamasında ortaya çıkan çay atıkları örnek olarak kullanılmıştır. Örneklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek bunların birbirinden farkları ortaya konmuştur. Böylece çay atıklarının farklı şekillerde değerlendirilmesine katkı sağlamak amaçlanmıştır. Bu amaçla öğütülen çay atıkları ekstrakte edilmeden ve ekstrakte edilerek bazı analizler yapılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar ve sonraki çalışmalara yön verebilecek bazı öneriler aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

- Genellikle çay işleme fabrikasından tek tip atık çıktığı düşünüldüğü halde birbirinden farklı özelliklere sahip 4 farklı atığın olduğu görülmüştür. Bunlar; kurutma havası ile ayrılan lif ve tozlar, elektrostatik lif tutucuları tarafından ayrılan atık, elek üstü atıklar ve proses sırasında oluşan tozlardır.
- Örneklerin yığın yoğunluğu değerleri 22.51-208.45 kg/m³ arasında değişim göstermiştir. Bu da fiziksel olarak atıkların birbirinden ne kadar çok farklı olduğunu göstermektedir. Sürgün dönemi, üretim yöntemi ve lokasyonlar arasında atık çaylarda yığın yoğunluğu açısından yüksek farklılıklar görülmüştür.
- Toplam fenolik madde değerleri açısından atık çaylarda beklenenden daha yüksek sonuçlar bulunmuştur. Ayrıca polifenolik madde kompozisyonu da oldukça zengindir. Bu da atık çayların değerli bir atık olduğunu ve farklı alanlarda değerlendirilme potansiyeli olduğunu göstermektedir.
- Daha önce 4 farklı çay atığına yapılmamış olan biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) analizi yapılmıştır. Ayrıca teorik metan potansiyelleri de hesaplanmıştır. 44 gün süren inkübasyon sonucunda kümülatif metan değerleri 97.3- 203.9 mLCH₄/gUKM aralığında bulunmuştur. En yüksek değere ilk sürgünde ulaşılırken en düşük değere 3. sürgünde ulaşılmıştır.
- Çalışma sonucunda farklı üretim yönteminin, sürgün döneminin ve atığın oluştuğu aşamanın genel olarak çay atığının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklik gösterdiği, ayrıca daha önce çok fazla araştırılmamış olan biyokimyasal metan potansiyelinin de atık kullanımında alternatif olabileceği belirlenmiştir.
- Atıkların ekstrakt değerleri, fenolik madde ve kafein içerikleri dikkate alındığında bu atıklardan kafein, fenolik madde ve çay sektöründe özellikle soğuk çay üretiminde kullanılmak üzere siyah çay ekstraktı konsantresi üretilebileceği görülmüştür.
- Birinci sürgün döneminde ortaya çıkan atıkların ekstrakt değeri ve diğer bileşikler açısından daha zengin olduğu, 1. lokasyonda yani kurutma fırınından çıkan atıkların yine bu bileşenler açısından daha zengin olduğu belirlenmiştir.
- Üretim yöntemleri açısından atıkların önemli kimyasal bileşenleri değerlendirildiğinde Çaykur yöntemi ile üretim yapan işletmeye ait atıkların bu bileşenler açısından daha zengin olduğu tespit edilmiştir. CTC prosesi ile üretilen işletmede ortaya çıkan atıkların bu bileşenleri daha düşük düzeyde içerdiği görülmüştür.
- Tezden elde edilen sonuçlar çay atıklarını değerlendirme açısından endüstriye önemli veriler sağlamıştır. Öte yandan konu ile ilgilenen araştırmacılara da çay

atıkları ile ilgili tüm detaylar ve veriler sağlanmıştır. Bu tez konusu dışında yapılan tüm çalışmalar sadece çay atığından bahsetmişler, ancak bu atık çeşitleri üzerinde durmamışlardır. Çünkü çay fabrikalarında atıklar karıştırılarak aynı depoda biriktirildikleri için proses detaylarını gözden kaçırmak kolaylaşmıştır. Bu tez çay atıklarının çeşitliğini üretim yöntemi ve sürgün dönemine göre ortaya koymuş ilk çalışma olup, ilgililere önemli veriler sağlamıştır.

- Bu tez çalışması çay atığı konusunda sağladığı veriler ile bundan sonraki bilimsel ve endüstriyel çalışmalara zaman ve enerji kazandıracak sonuçlar sağlamış olup, gelecekteki araştırmacılara da yol gösterecek ve yeni fikirler verecek nitelikler taşımaktadır.



6. KAYNAKLAR

- Akgül, G., Altuntaş, D., Maden, T., Yanık, J. 2016. Çay Atıklarından Üretilen Biyokömürlerin Organik Ve İnorganik Kirleticileri Uzaklaştırma Kapasitesi. 2. Ulusal Biyoyakıtlar Sempozyumu, ss. 237–246. 27-30 Eylül 2016, Samsun.
- Alcazar, A., Ballesteros, O. B., Jurado, J. M. J., Pablos, F. P., Martin, M. J., Vilches, J. L., Navalon, A. 2007. Differentiation of Green , White , Black , Oolong , and Pu-erh Teas According to Their Free Amino Acids Content. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55: 5960–5965.
- Alikılıç, D. 2016. Çay’ın Karadeniz Bölgesi İçin Önemi Ve Tarihi Seyri. *Karadeniz İncelemeleri Dergisi*, 21: 269–280.
- Anonim 1: <http://tuik.gov.tr> [Son erişim tarihi: 03.04.2021].
- Anonim 2: <https://www.caykur.gov.tr> [Son erişim tarihi: 21.04.2021].
- Anonim 3: <https://www.tarimorman.gov.tr> [Son erişim tarihi: 02.05.2021].
- Anonymous 1: <http://www.fao.org> [Son erişim tarihi: 04.04.2021].
- APHA. 2005. Standard Method For the examination for Water and Wastewater.
- Arcak, S., Kütük, A. C., Haktanir, K., Çaycı, G. 1997. Çay Atıklarının Toprakta Enzim Aktivitesi ve Nitrifikasyon Üzerine Etkileri. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(3): 261–266.
- Atak, E., ve Uslu, M. E. 2018. Fenolik Bileşikler, Ekstraksiyon Metotları ve Analiz Yöntemleri. *MCBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 27(3): 39–48.
- Balentine, D. A., Wiseman, S. A., Bouwena, L. C. M. 1997. The Chemistry of Tea Flavonoids. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(8): 693–704.
- Beristain, C. I., Garcia, H. S., Vernon-Carter, E. J. 2001. Spray-dried Encapsulation of Cardamom (*Elettaria cardamomum*) Essential Oil with Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol*, 34: 398–401.
- Bokuchava, M. A., and Skobeleva, N. I. 1969. The Chemistry and Biochemistry of Tea and Tea Manufacture. *Advances in Food Research*, 17: 215–292.
- Bostancı, Ş. 2016. Yeşil Çay Fabrika Atıklarından Farklı Yöntemlerle Antioksidan Bileşik Ekstraksiyonu. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 160 s.
- Bulut, M., Akpolat, H., Tunçtürk, Y., Alwazeer, D., Türkhan, A. 2020. Determination of Optimum Ethanolic Extraction Conditions and Phenolic Profiles of Thyme, Mint, Uckun, Grape Seeds and Green Tea Waste Fiber. *International Journal of Agriculture and Wildlife Science*, 6(3): 605–614.
- Cabrera, C., Giménez, R., López, M. C. 2003. Determination of Tea Components with Antioxidant Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(15): 4427–4435.
- Çağlar, A. 2007. Biyokütlenin Katalitik Prolizi: Biyokütlenin Yapısal Bileşiminin Sıvı Ürün Verimine Etkisi. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 15(2): 651–660.
- Çalikoğlu, E., ve Bayrak, A. 2009. Çay İşleme Sırasında Aroma Maddelerindeki Değişim.

- Gıda*, 34(2): 115–119.
- Carrère, H., Sialve, B., Bernet, N. (2009). Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. *Bioresource Technology*, 100(15): 3690–3694.
- Çay, S., Uyanık, A., Özaşık, A. 2004. Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology*, 38(3): 273–280.
- Ceylan, Z., Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A. 2020. Farklı Biyokütle Atıklarının Alkali Ön İşlem Etkinliklerinin İncelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8: 2296–2312.
- Chaturvedula, V. S. P., and Prakash, I. 2011. The aroma, taste, color and bioactive constituents of tea. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(11): 2110–2124.
- Cooper, R., Morré, D. J., Morré, D. M. 2005. Medicinal benefits of green tea: Part I. Review of anticancer properties. *Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 11(3): 521–528.
- Demirbaş, A. 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2): 243–248.
- Demirbaş, A., and Aslan, A. 1998. Effect of Ground Hazelnut Shell, Wood, and Tea Waste on the Mechanical Properties of Cement. *Cement and Concrete Research*, 28(8): 1101–1104.
- Demirbaş, Ayhan. 1999. Evaluation of Biomass Materials as Energy Sources: Upgrading of Tea Waste by Briquetting Process. *Energy Sources*, 21(3): 215–220.
- Dincer, C., Topuz, A., Sahin-Nadeem, H., Ozdemir, K. S., Cam, I. B., Tontul, I., Gokturk, R. S., Ay, S. T. 2012. A comparative study on phenolic composition, antioxidant activity and essential oil content of wild and cultivated sage (*Salvia fruticosa* Miller) as influenced by storage. *Industrial Crops and Products*, 39(1): 170–176.
- Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O., Gürbüz, F. 1987. Araştırma ve deneme metotları. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Elmas, C., ve Gezer, C. 2019. Çay Bitkisinin (*Camellia sinensis*) Bileşimi ve Sağlık Etkileri. *Akademik Gıda*, 17(3): 417–428.
- Esen, T. 2016. Heterojen Katalizör Sentezi ve Çay Atığından Termokimyasal Süreçler ile Hidrojen Zengin Gaz Ürün Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 109 s.
- Ghosh, S., Goswami, A. J., Ghosh, G. K., Pramanik, P. 2018. Quantifying the relative role of phytase and phosphatase enzymes in phosphorus mineralization during vermicomposting of fibrous tea factory waste. *Ecological Engineering*, 116: 97–103.
- Gökalp, H. Y., ve Çeper, Ş. 1990. Yeşil Çay Üretim Teknolojisi ve Ülkemizde Yeşil Çay Üretimi. *Gıda*, 15(6): 355–358.
- Gokce, Y., and Aktas, Z. 2014. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface*

- Science*, 313: 352–359.
- Goto, T., Yoshida, Y., Kiso, M., Nagashima, H. 1996. Simultaneous analysis of individual catechins and caffeine in green tea. *Journal of Chromatography A*, 749(1–2): 295–299.
- Gundogdu, A., Senturk, H. B., Duran, C., Imamoglu, M., Soylak, M. 2018. A new low-cost activated carbon produced from tea-industry waste for removal of Cu (II) ions from aqueous solution : Equilibrium , kinetic and thermodynamic evaluation. *Karadeniz Chemical Science and Technology*, 2: 1–10.
- Gürses, Ö., ve Artık, N. 1987. Çay Analiz Yöntemleri. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Çaykur Yayınları, Rize.
- Gürü, M., and İçen, H. 2004. Obtaining of caffeine from Turkish tea fiber and stalk wastes. *Bioresource Technology*, 94: 17–19.
- Hampton, M. G. 1992. Production of Black Tea. In: K. C. Wilson and M. N. Clifford (Eds.), *Tea Cultivation to Consumption*. Springer, pp. 459–511.
- Hara, Y. 2017. Clinical Trials and New Drug Development. In: Yukihiro H. (Ed.), *Health benefits of green tea: an evidence-based approach*. CABI, pp. 101–107.
- Harbowy, M. E., Balentine, D. A., Davies, A. P., Cai, Y. 1997. Tea Chemistry. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 16(5): 415–480.
- Henning, S. M., Fajardo-Lira, C., Lee, H. W., Youssefian, A. A., Go, V. L. W., Heber, D. 2003. Catechin content of 18 teas and a green tea extract supplement correlates with the antioxidant capacity. *Nutrition and Cancer*, 45(2): 226–235.
- Ho, C. T., Zheng, X., Li, S. 2015. Tea aroma formation. *Food Science and Human Wellness*, 4(1): 9–27.
- Hu, Z. Q., Zhao, W. H., Hara, Y., Shimamura, T. 2001. Epigallocatechin gallate synergy with ampicillin/sulbactam against 28 clinical isolates of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 48(3): 361–364.
- Kacar, B. 2010. Çay. Nobel Yayın Dağıtım.
- Kamacı, İ. 1989. Türkiye Şartlarında Vasıfsız Yaş Çay Ürünü İşlemenin, İşletmeye Olumsuz Etkileri. ÇAYKUR Dergisi.
- Karabulut, G., & Yemiş, O. 2019. Fenolik Bileşiklerin Bağlı Formları ve Biyoyararlılığı. *Akademik Gıda*, 17(4): 526–537.
- Kasapoğlu, K. 2021. Market Markalı Ürünlerin Pazarlanmasında Pazarlama İletişiminin Önemi ve Özel Sektör Çay imalatçı Firmalarının Pazarlama İletişimi Bilgilerini Kullanma Düzeyleri İle Market Markalı Çay Satışları İlişkisine Yönelik Bir Araştırma. Patrol Matbaacılık, Rize.
- Keleşoğlu, B. 2012. Siyah ve Yeşil Çay ile Atıklarının Oksidatif DNA Hasarına Yönelik Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize.
- Khayum, N., Anbarasu, S., Murugan, S. 2018. Biogas potential from spent tea waste: A laboratory scale investigation of co-digestion with cow manure. *Energy*, 165(Part B): 760–768.

- Kütük, A. . C., Çaycı, G., Baran, A. 1995. Çay Atıklarının Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Kullanılabilme Olanakları. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 1(1): 35–40.
- Manyuchi, M. M., Mbohwa, C., Muzenda, E. 2018. Biogas and Bio solids production from tea waste through anaerobic digestion. *Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management*, 2519–2525.
- Martono, Y. 2010. Potency of Industrial Tea Waste: Comparison Between Green And Black Tea Industrial Wastes as UV Filter for Sunscreen. *Indonesian Journal of Cancer Chemoprevention*, 1(1): 54–59.
- Mortaş, M., ve Awad, N. 2020. Lifli Çay Atıklarından Çay Özütü Eldesinde Yanıt Yüzey Metodolojisi ile Ekstraksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu. *European Journal of Science and Technology*, 20: 672–684.
- Müftüoğlu, N. M., Türkmen, C., Kavdır, Y. 2019. Çay Çöpünden Kompost Yapımı Ve Oluşan Kompostun Bazı Özellikleri. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 32: 109–114.
- Myszograj, S. 2019. Biogas and methane potential of pre-thermally disintegrated bio-waste. *Energies*, 12(20): 1–12.
- Nas, S., ve Öksüz, M. 1987. Siyah Çayda Kalite. *GIDA*, 12(3): 157–162.
- Nzila, C., Dewulf, J., Spanjers, H., Kiriamiti, H., van Langenhove, H. 2010. Biowaste energy potential in Kenya. *Renewable Energy*, 35(12): 2698–2704.
- Özdemir, F. 1992. Farklı Kıvrırma Metotlarının Üç Sürgün Dönemi Çayın Siyah Çaya İşlenmesinde Uygulanma Etkinliği ve Üretilen Siyah Çayların Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Özellikleri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 151 s.
- Özdemir, F. 1995. Siyah Çayda Uçucu Aroma Bileşikleri ve Önemi. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8: 230–237.
- Özdemir, F. 1997. Siyah Çay, Dem ve Posanın Duyusal Özellikleri ve Bunlar Üzerinde Etkili Faktörler. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10: 368–373.
- Özdemir, F., Gökarp, H. Y., Nas, S. 1993. Effects of shooting period, times within shooting periods and processing systems on the extract, caffeine and crude fiber contents of black tea. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung*, 197(4): 358–362.
- Ozdemir, F., and Sahin, H. 2007. Importance Of Tea In Daily Life Of Turkish People. The 3rd International Conference on O-CHA(Tea) Culture and Science, Tokyo.
- Özdemir, F., Şahin Nadeem, H., Akdoğan, A., Dinçer, C., Topuz, A. 2018. Effect of altitude, shooting period, and tea grade on the catechins, caffeine, theaflaand thearubigin of turkish black tea. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 42(5): 334–340.
- Ozdemir, F., Tontul, I., Balci-Torun, F., Topuz, A. 2017. Effect of rolling methods and storage on volatile constituents of Turkish black tea. *Flavour and Fragrance Journal*, 32(5): 362–375.
- Özdemir, F., Topuz, A., Erbaş, M. 1999. Ortodoks ve Çaykur Yöntemleri ile Üretilen Farklı Sınıf Siyah Çayların Mineral İçerikleri. *J. of Agriculture and Forestry*,

23(4): 809–815.

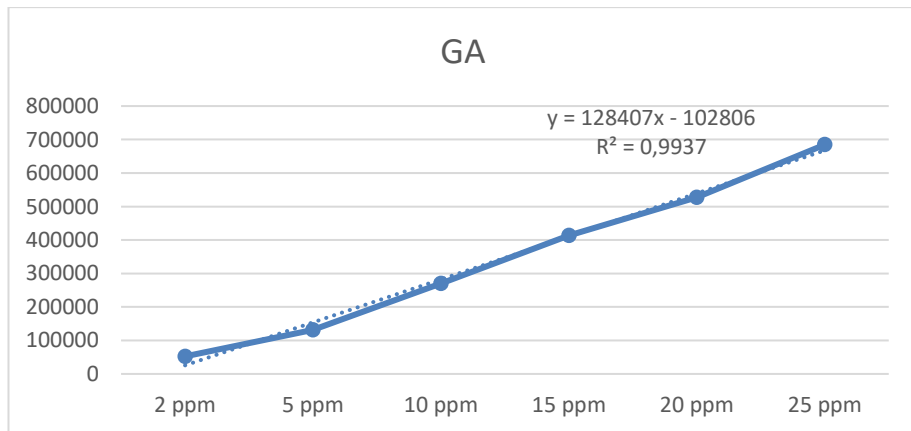
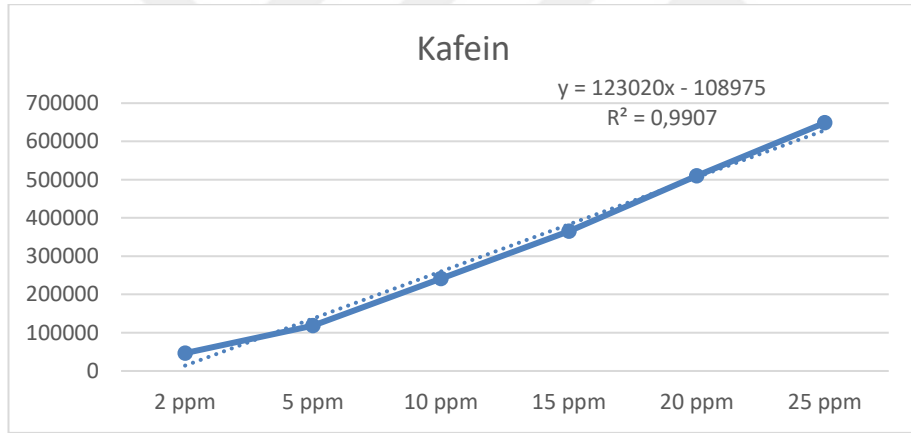
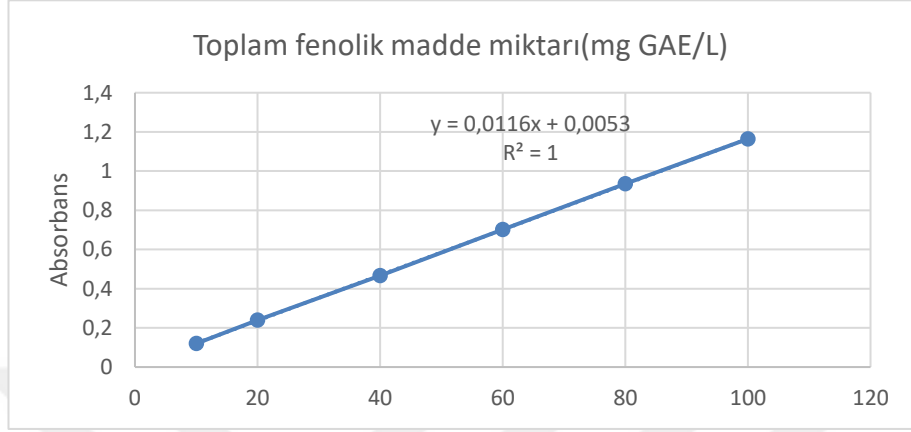
- Özenç, D. B., ve Hut, D. 2018. Çay çöpü kompostu ve tuz uygulamalarının biber bitkisinin gelişimine etkileri. *Toprak Bilimi ve Bitki Beslenme Dergisi*, 6(2): 86–94.
- Peker, H. 2015. Atık Çay Ekstrakt Boyasının Çeşitli Mordan-Su Çözücülü Vernikle Ahşapta Kullanımı ve Sertlik Değişimine Etkisi. *Politeknik Dergisi*, 18(2): 73–78.
- Pou, K. R. J., Paul, S. K., Malakar, S. 2019. Industrial Processing of CTC Black Tea. In: Grumuzescu, A. M. and Holban, A. M. (Eds.), *Engineering of Caffeinated and cocoa based beverages*. Elsevier, pp. 131-62.
- Punyasiri, P. A. N., Abeysinghe, I. S. B., Kumar, V., Treutter, D., Duy, D., Gosch, C., Martens, S., Forkmann, G., Fischer, T. C. 2004. Flavonoid biosynthesis in the tea plant *Camellia sinensis* : properties of enzymes of the prominent epicatechin and catechin pathways. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 431: 22–30.
- Salman, S., Yılmaz, C., Gökmen, V., Özdemir, F. 2021. Effects of fermentation time and shooting period on amino acid derivatives and free amino acid profiles of tea. *Lwt*, 137.
- Serdar, G., Demir, E., Sökmen, M. 2017. Recycling of Tea Waste: Simple and Effective Separation of Caffeine and Catechins by Microwave Assisted Extraction (MAE). *International Journal of Secondary Metabolite*, 4(2): 78–78.
- Soysa, R., Choi, Y. S., Kim, S. J., Choi, S. K. 2016. Fast pyrolysis characteristics and kinetic study of Ceylon tea waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37): 16436–16443.
- Subramanian, N., Venkatesh, P., Ganguli, S., Sinkar, V. P. 1999. Role of Polyphenol Oxidase and Peroxidase in the Generation of Black Tea Theaflavins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(7): 2571–2578.
- Symons, G. E., and Buswell, A. M. 1933. The Methane Fermentation of Carbohydrates. *Journal of the American Chemical Society*, 55(5): 2028–2036.
- Taheri, M., Giahi, M., Shahmohamadi, R., Ghafoori, H., Aghamaali, M. R., Sariri, R. 2011. Screening antioxidant activity of extracts from different tea samples. *Pharmacologyonline*, 2: 674–683.
- Taşpınar, F. 2008. Katı Atık Depolama gazındaki Btex Bileşiklerinin Belirlenmesi ve Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 174 s.
- Tekeli, S. T. 1976. Çay yetiştirme işleme pazarlama. Dönüm Yayınları.
- Tiftik, B. E. 2006. Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 123 s.
- Tosun, İ., ve Karadeniz, B. 2005. Çay ve Çay Fenoliklerinin Antioksidan Aktivitesi. *OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(1): 78–83.
- Tutuş, A., Kazaskeroğlu, Y., Çiçekler, M. 2015. Evaluation of tea wastes in usage pulp and paper production. *BioResources*, 10(3): 5407–5416.
- Uğurlu, C. 2017. Theanine And Catechin Extraction From Green Tea Waste Using Water And Subcritical Water. Yüksek Lisans Tezi, Yeditepe Üniversitesi, İstanbul, 88 s.

- Ünyay, H. 2020. Yarı Sürekli Beslemeli Tam Karışımli Reaktörde Enerji Bitkisi Dalli Darıdan Biyogaz Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 102 s.
- Us, E. 2010. Sera Atıklarına Uygulanan Kimyasal Ön Arıtım Yöntemlerinin Anaerobik Arıtılabilirlik Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- Us, E., and Perendeci, N. A. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: Optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 181–182: 120–131.
- Usta, H. 2004. Çay Sektör Profil Araştırması.
- Uzun, B. B., Apaydin-Varol, E., Ateş, F., Özbay, N., Pütün, A. E. 2010. Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel*, 89(1): 176–184.
- van der Wal, S. 2008. Sustainability Issues in the Tea Sector: A Comparative Analysis of Six Leading Producing Countries. Somo.
- Van Soest, P. J. 1963. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. *Journal of the A.O.A.C.*, 46(5): 829–835.
- Vuong, Q. V., Golding, J. B., Nguyen, M., Roach, P. D. 2010. Extraction and isolation of catechins from tea. *Journal of Separation Science*, 33(21): 3415–3428.
- Wan, S., Ma, Z., Xue, Y., Ma, M., Xu, S., Qian, L., Zhang, Q. 2014. Sorption of lead(II), cadmium(II), and copper(II) ions from aqueous solutions using tea waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(9): 3629–3635.
- Wang, D., Kurasawa, E., Yamaguchi, Y., Kubota, K., Kobayashi, A. 2001. Analysis of Glycosidically Bound Aroma Precursors in Tea Leaves. 2. Changes in Glycoside Contents and Glycosidase Activities in Tea Leaves during the Black Tea Manufacturing Process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(11): 1900–1903.
- Wang, H., Provan, G. J., Helliwell, K. 2000. Tea flavonoids: Their functions, utilisation and analysis. *Trends in Food Science and Technology*, 11: 152–160.
- Wasewar, K. L., Atif, M., Prasad, B., Mishra, I. M. 2009. Batch adsorption of zinc on tea factory waste. *Desalination*, 244(1–3): 66–71.
- Weisburger, J. H. 1997. Tea and health: a historical perspective. *Cancer Letters*, 114: 315–317.
- Weng, C. H., Lin, Y. T., Hong, D. Y., Sharma, Y. C., Chen, S. C., Tripathi, K. 2014. Effective removal of copper ions from aqueous solution using base treated black tea waste. *Ecological Engineering*, 67: 127–133.
- Wu, C. D., and Wei, G. 2002. Tea as a functional food for oral health. *Nutrition and Oral Health*, 18(5): 443–444.
- Yadav, D., Barbara, L., Rangan, L., Mahanta, P. 2016. Tea Waste and Food Waste as a Potential Feedstock for Biogas Production. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(5): 1247–1253.

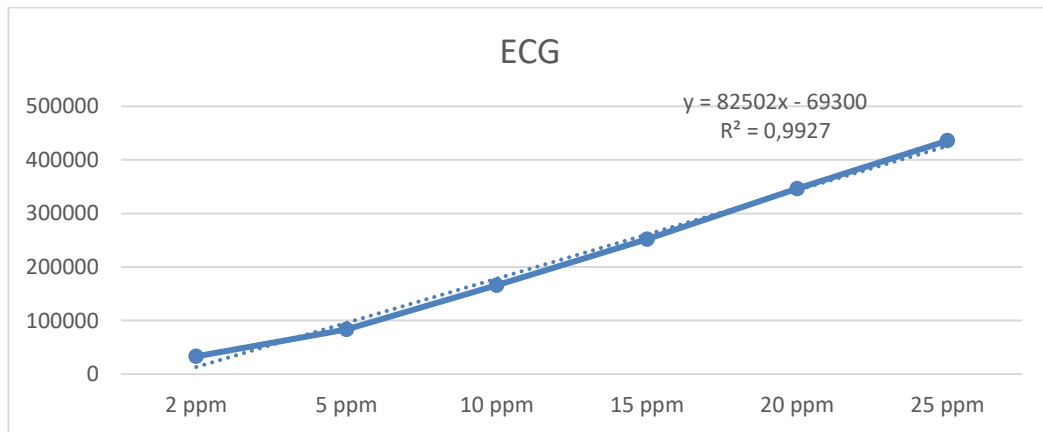
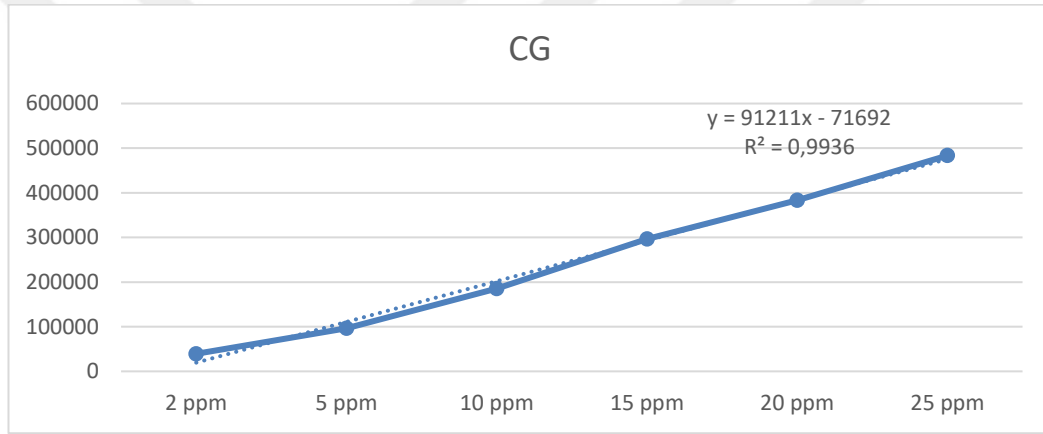
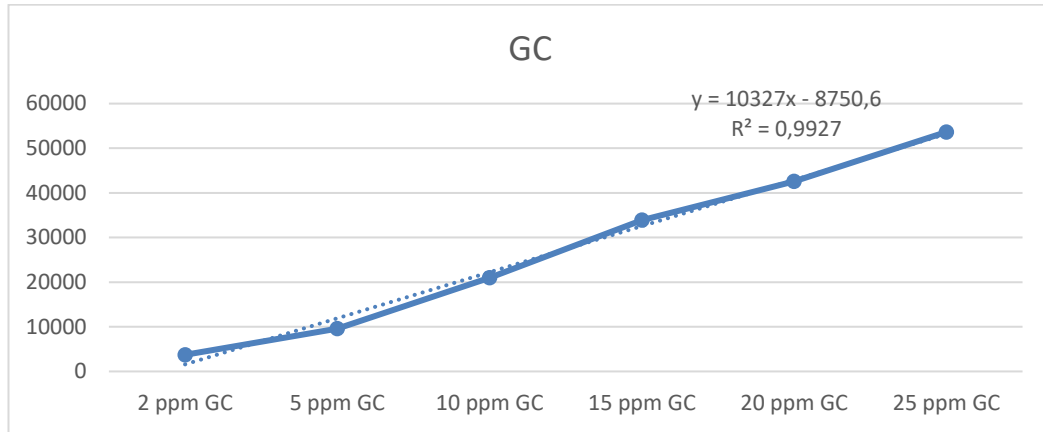
- Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z. 2008. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87(15–16): 3278–3285.
- Yamada, H. 2017. Effects of green tea on influenza infection and the common cold. In: Yukihiro H. (Ed.), *Health benefits of green tea: an evidence-based approach*. Cabi, pp. 157–160.
- Yan, Z., Zhong, Y., Duan, Y., Chen, Q., Li, F. 2020. Antioxidant mechanism of tea polyphenols and its impact on health benefits. *Animal Nutrition*, 6(2): 115–123.
- Yang, C. S., Yang, G. Y., Chung, J. Y., Lee, M. J., Li, C. 2001. Tea and tea polyphenols in cancer prevention. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 492: 39–53.
- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y., Ming, Z. 2016. Mono/competitive adsorption of Arsenic(III) and Nickel(II) using modified green tea waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60: 213–221.
- Yao, L., Liu, X., Jiang, Y., Caffin, N., D’Arcy, B., Singanusong, R., Datta, N., Xu, Y. 2006. Compositional analysis of teas from Australian supermarkets. *Food Chemistry*, 94(1): 115–122.
- Yılmaz, C., Özdemir, F., Gökmen, V. 2020. Investigation of free amino acids, bioactive and neuroactive compounds in different types of tea and effect of black tea processing. *Lwt*, 117(January 2019): 108655.
- Zeyuan, D., Bingyin, T., Xiaolin, L., Jinming, H., Yifeng, C. 1998. Effect of Green Tea and Black Tea on the Blood Glucose, the Blood Triglycerides, and Antioxidation in Aged Rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10): 3875–3878.
- Zhao, T., Chen, Z., Lin, X., Ren, Z., Li, B., Zhang, Y. 2018. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) from tea waste. *Carbohydrate Polymers*, 184: 164–170.
- Zou, S., Wang, X., Chen, Y., Wan, H., Feng, Y. 2016. Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion by ultrasonic pretreatment. *Energy Conversion and Management*, 112: 226–235.

7. EKLER

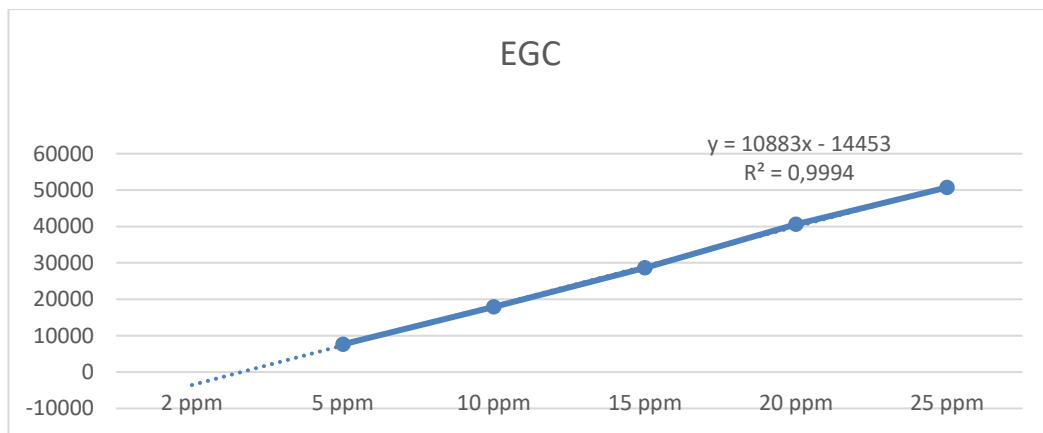
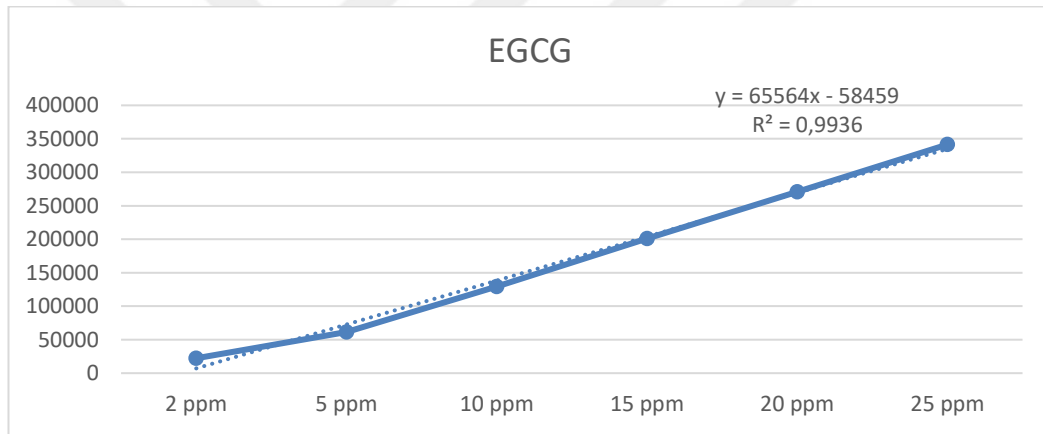
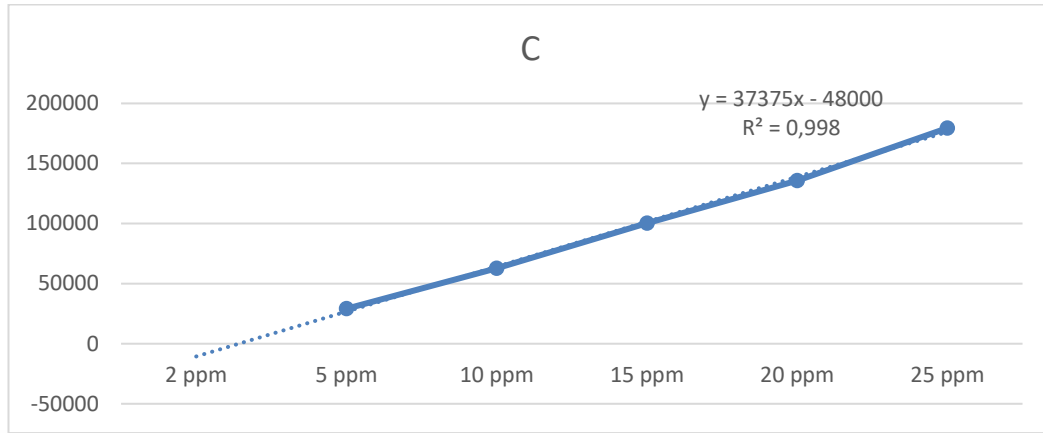
EK-1 Tez kapsamında yapılan analizlerde kullanılan standart eğrileri



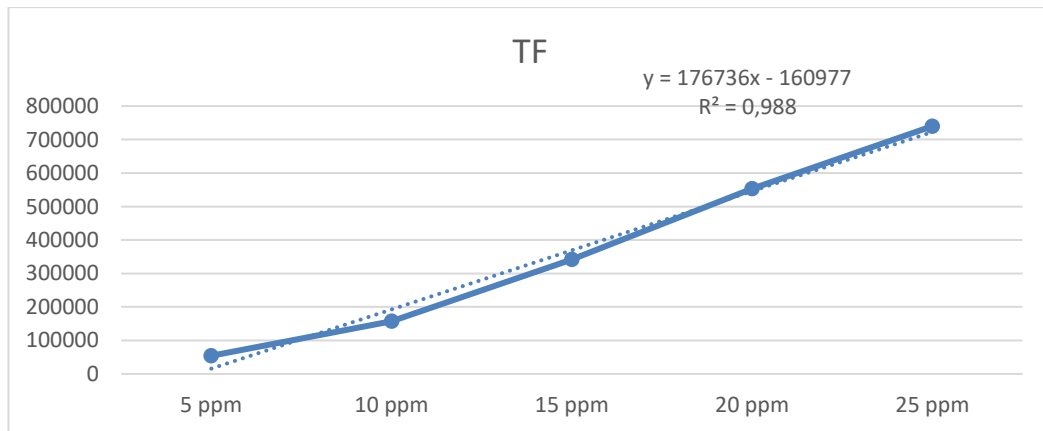
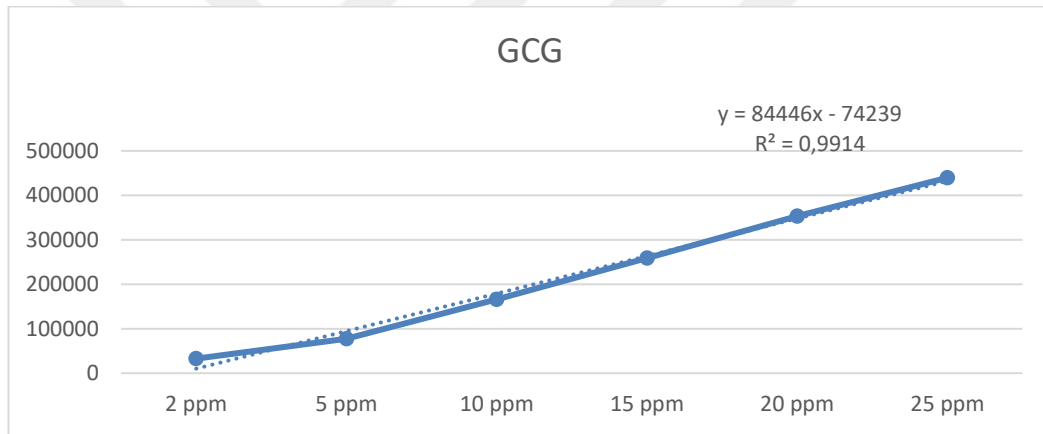
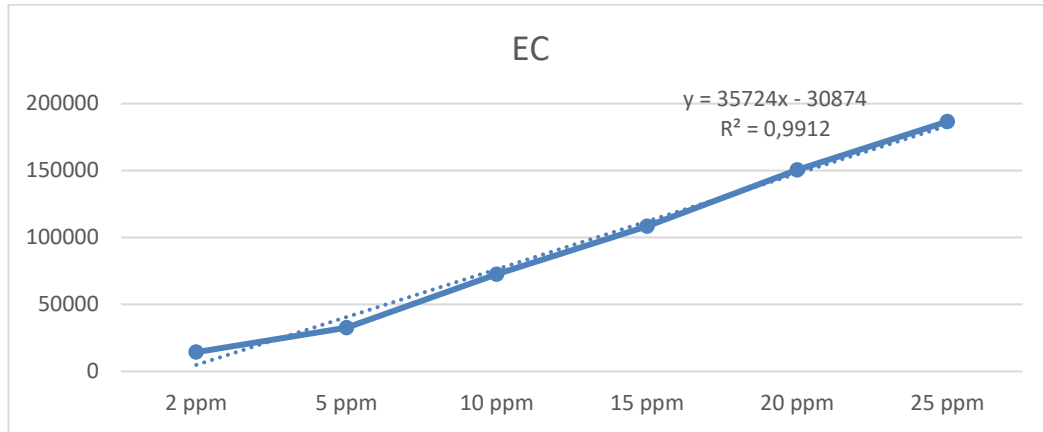
EK-1 'in devamı

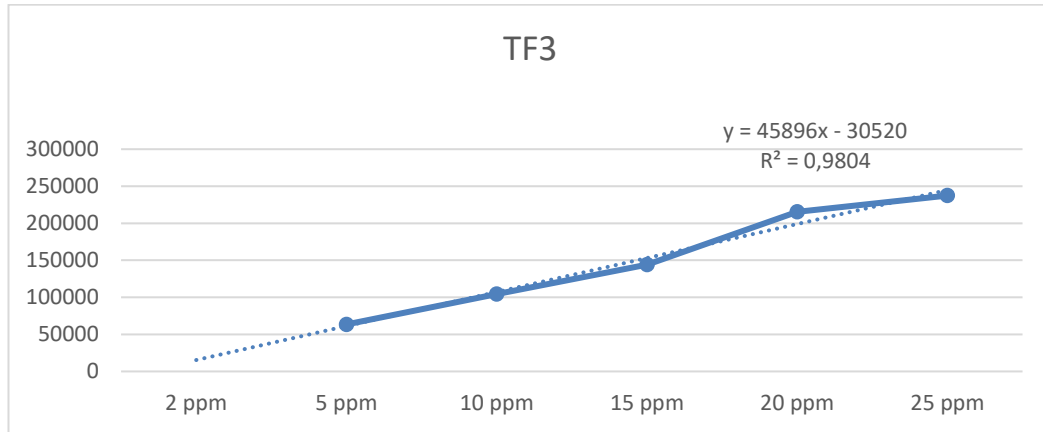


EK-1 'in devamı

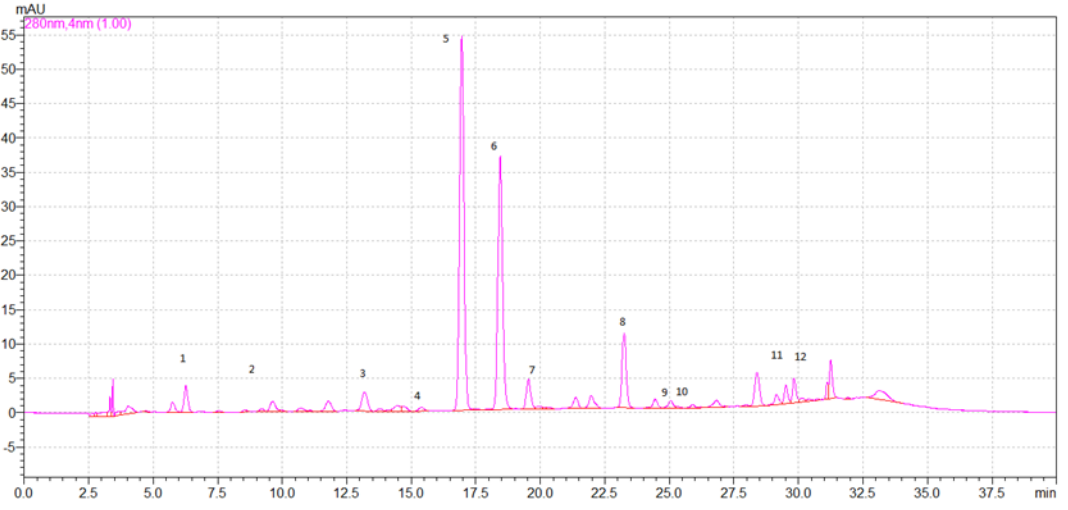


EK-1 'in devamı



EK-1 'in devamı

EK-2 Tez kapsamında gerçekleştirilen polifenolik madde kompozisyonu ve kafein miktarı analizine ait örnek kromatogram (280 nm, 1: GA, 2: GC, 3: EGC, 4: C, 5: K, 6: EGCG, 7: EC, 8: GCG, 9: ECG, 10:CG, 11: TF33'DG, 12: TF)



ÖZGEÇMİŞ

Hatice ÖZMEN ALTAY

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2018-2021	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2010-2015	Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara