

**T.C
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ**

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PROPOLİS KULLANILARAK %100 DOĞAL ANTİBAKTERİYEL TEKSTİL
ÜRÜNÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özge İnaatçı

TEMMUZ 2019

UŞAK

T.C
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PROPOLİS KULLANILARAK %100 DOĞAL ANTİBAKTERİYEL TEKSTİL
ÜRÜNÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özge İnaatçı

UŞAK 2019

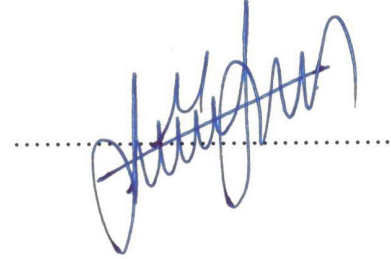
TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek yazıldığını ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz olarak belirtildiğini bildiririm.

Özge İNŞAATÇI

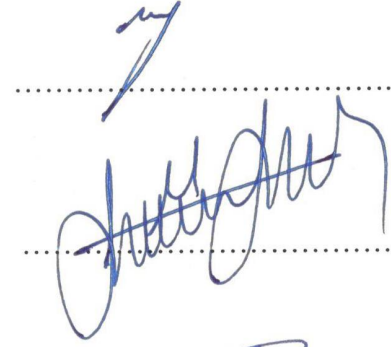
Özge İNŞAATÇI tarafından hazırlanan “Propolis Kullanılarak %100 Doğal Antibakteriyel Tekstil Ürününün Geliştirilmesi Üzerine Bir Çalışma” adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Necla YAMAN TURAN
Tez danışmanı, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tülay GÜLÜMSER
Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı, Ege Üniversitesi



Prof. Dr. Necla YAMAN TURAN
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi



Doç. Dr. Erkan TÜRKER
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi



Tarih: 02/07/2019

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Murat Kemal KARACAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



PROPOLİS KULLANILARAK %100 DOĞAL ANTİBAKTERİYEL TEKSTİL ÜRÜNÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

(Yüksek Lisans Tezi)

Özge İNŞAATÇI

UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Bu çalışmada doğal bir antibakteriyel ajan olan propolisin mikrokapsüllenecek kumaşa aplike edilmiş ve üretilen kumaşın antibakteriyel özellikleri değerlendirilmiştir. Jelatin ve arap zankı, çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit, kapsül oluşumunu sağlamak için pirinç yağı kullanılmış ve kompleks koaservasyon yöntemine göre mikrokapsül elde edilmiştir. Ekstrakt içinde bulunan fenolik madde, flavonoid ve antioksidan madde miktarları, folin-ciocalteu, alüminyumklorür kolorimetri ve DPPH yöntemlerine göre belirlenmiş ve fenolik madde miktarı 190 mg/g propolis, flavonoid miktarı 122 mg/g propolis ve EC₅₀ değerinin 2,1 mg/ml olarak tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin boyutları optik mikroskop ve SEM yardımı ile değerlendirilmiştir. Optik mikroskopta ölçülen mikrokapsüllerin boyutlarının 1-30 µm arasındadır. SEM resimlerinde ise kumaş üzerine aktarılmış mikrokapsüller gözlemlenmiştir. Mikrokapsüllerin termal davranışları DTA, DTG ve TG ile değerlendirilmiştir. 3 aşamalı bir bozunma meydana geldiği bu durumun literatür ile örtüştüğü belirlenmiştir. Mikrokapsüllerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için FTIR kullanılmıştır. FTIR değerlendirmesi ile, kapsül duvar malzemelerinin yapısına ilişkin piklerin yanında fenolik asit ve flavonoid varlığını destekleyen spektrumlarda elde edilmiştir. Kumaşa %34,64 oranında mikrokapsül aplike edildiği belirlenmiştir. Mikrokapsül aktarılmış pamuklu kumaşların antibakteriyellik testleri sonucunda gram (+) ve gram (-) bakterilerine karşı etkili olduğu belirlenmiştir. Kumaşlardaki antibakteriyel etkinin kalıcılığını değerlendirmek amacı ile 5 ve 10 yıkama sonrası antibakteriyel etkisi tekrar değerlendirilmiş ve yıkama işlemi sonrası antibakteriyel etkide azalma meydana gelmesine rağmen bir miktar kalıcılığın devam ettiği görülmüştür.

Bilim Kodu :

Anahtar Kelimeler : Propolis, Antibakteriyel, Mikrokapsül, Kompleks Koaservasyon

Sayfa Adedi : 88

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Necla YAMAN TURAN

A STUDY ON THE DEVELOPMENT OF 100 % NATURAL ANTIBACTERIAL TEXTILES USING PROPOLIS

(Master Thesis)

Özge İNŞAATÇI

UNIVERSITY OF UŞAK

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

In this study, propolis, a natural antibacterial agent, was microencapsulated and applied to the fabric and the antibacterial properties of produced fabric were evaluated. Microcapsules were formed by complex coacervation method and using gelatin and arabic gum, glutaraldehyde as cross-linker and rice oil for capsul formation. The amounts of phenolic, flavonoid and antioxidant substance contained in the extract was determined by folin-ciocalteu, aluminum chloride colorimetry and DPPH methods. Amount of phenolic substance was 190 mg / g propolis, flavonoid amount was 122 mg / g propolis and EC50 value was 2,1 mg / ml. The sizes of the microcapsules were evaluated with the aid of an optical microscope and SEM. The dimensions of the microcapsules measured in the optical microscope are between 1-30 µm. In the SEM images, microcapsules transferred onto the fabric were observed. The thermal behaviors of microcapsules were evaluated with DTA, DTG and TG. As in large body of the literature, three-stage disruption were observed. FTIR was used to determine the chemical composition of the microcapsules. With FTIR evaluation, peaks related to the structure of the capsule wall materials were obtained in the spectrum supporting the presence of phenolic acid and flavonoids. 34,64% microcapsules were applied to the fabric. Antibacterial tests show that microcapsulated cotton fabrics were found to be effective against grams (+) and grams (-). Permanency of the antibacterial effect in the fabrics is re-evaluated after washing 5-10 times. It is observed that the antibacterial effect decreased but did not completely disappeared.

Science Code :
Keywords : Propolis, Antibacterial, Microcapsule, Coaservation
Page Number : 88
Thesis Manager : Prof. Dr. Necla YAMAN TURAN

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın yürütölmesi sırasında desteklerini esirgemeyen bilgiye giden yolu arayıp bulmayı öğreten kendinden ok Őey öğrendiğim saygıdeğer danıőman hocam; Prof. Dr. Necla Yaman Turan'a, tecrúbe ve bilgi birikimi ile kendinden çok Őey öğrendiğim Doç. Dr. Erkan Türker'e, bu çalıőmanın gerçekleőmesinde maddi imkan sağlayan Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine, bu süreçte beni motive eden beni dinlemekten yorulmayan her saniyemde yanımda olan meleğim annem; Rukiye İnşaatçı'ya, kendimden ve sağlığımdan başka değerli bir Őey olmadığını bana sürekli vurgulayarak yanımda olan canım babam; Basri İnşaatçı'ya, bütún moral bozukluklarıma katlanıp nazımı çekmekten bıkmayan küçük kardeőim; Behlül Can İnşaatçı'ya beni motive eden tavrıyla tezime yaptığı katkılarından dolayı değerlim Canberk Dođan'a, yanımda olan bütún dostlarıma teőekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
RESİMLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Mikrokapsülleme	2
1.1.1. Mikrokapsül Üretiminde Kullanılan Polimerler	4
1.1.2. Mikrokapsül Üretiminde Kullanılan Yöntemler	4
1.1.2.1. Fiziksel Yöntemler	5
1.1.2.1.1. Santrifüj Yöntemi	5
1.1.2.1.2. Akışkan Yataklı Kaplama Yöntemi	6
1.1.2.1.3. Püskürterek Kurutma Yöntemi	7
1.1.2.1.4. Soğutarak Kurutma Yöntemi	8
1.1.2.1.5. Elektrostatik Kapsülleme Yöntemi	8
1.1.2.1.6. Süperkritik Akışkan İle Mikrokapsülasyon	9
1.1.2.1.7. Rotasyonel Süspansiyon Ayırma Yöntemi (Döner Disk Metodu)	10
1.1.2.2. Fiziko-Kimyasal Yöntemler	11
1.1.2.2.1. Koaservasyon Yöntemi	11
1.1.2.2.2. Çözelti Buharlaştırma Yöntemi	12
1.1.2.2.3. Çok Tabakalı Adsorpsiyon Yöntemi	13
1.1.2.2.4. Sıcak Eriyik Mikrokapsülasyonu (Ekstruder Yöntemi)	14
1.1.2.3. Kimyasal Yöntemler	14
1.1.2.3.1. Arayüzey Polimerizasyon Yöntemi	14
1.1.2.3.2. İn-situ Polimerizasyon Yöntemi	15
1.1.2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemi	16
1.1.2.3.4. Mikrokapsüllerin Salım Davranışları	17
1.1.3. Mikrokapsülleme Hakkında Yapılan Önceki Çalışmalar	18
1.1.3.1. Mikrokapsüllerin Diğer Alanlarda Kullanımı	18
1.1.3.2. Mikrokapsüllerin Tekstilde Kullanımı	19

1.2. PROPOLİS	21
1.2.1. Propolisin Hakkında Yapılan Önceki Çalışmalar.....	22
1.2.1.1. Propolisin Yapısına İlişkin Çalışmalar	22
1.2.1.2. Propolisin Çözünürlüğüne İlişkin Çalışmalar	22
1.2.1.3. Propolis Hakkında Diğer Çalışmalar	24
1.2.1.4. Tekstil Materyallerinin Antibakteriyellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	28
1.3. Bakterilere Genel Bakış	29
2. MATERYAL ve METOD	31
2.1. MATERYAL.....	31
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	35
2.1.3. Kullanılan Kumaş	40
2.2. METOD.....	41
2.2.1. Propolis Ekstraktının Hazırlanması	41
2.2.2. Mikrokapsüllerin Hazırlanması	42
2.2.3 Mikrokapsüllerin Kumaşa Aplikasyonu.....	54
2.2.4. Ürünlerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Testler	54
2.2.4.1. Propolisin Yapısındaki Toplam Fenolik Ve Toplam Flavanoid Madde Miktarının Belirlenmesi	54
2.2.4.1.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini (Folin-Ciocalteu Yöntemi)....	54
2.2.4.1.2. Toplam Flavonoid Madde Miktarı Tayini	55
2.2.4.1.3.Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Difenil-1-pikrihidrazil (DPPH) Radikal Söndürücü Kapasite Yöntemi ile Saptanması	56
2.2.4.2. Mikrokapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler	57
2.2.4.2.1. Optik Mikroskop ile Görüntüleme.....	57
2.2.4.2.2. DTA/TGA (Diferansiyel taramalı kalorimetri).....	57
2.2.4.2.3. FTIR (FouierTransform Kıızılötesi Spektroskopisi).....	58
2.2.4.3. Kumaşların değerlendirilmesi.....	58
2.2.4.3.1. Add-on değerleri	58
2.2.4.3.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	58
2.2.4.3.3. Yıkama Dayanımı	58
2.2.4.3.4. Antibakteriyel Test.....	59
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	60
3.1. Propolisin Değerlendirilmesi.....	60
3.1.1. Fenol ve Flavonoid Miktarının Belirlenmesi.....	60

3.1.2. Toplam Flavonoid Madde Miktarının Belirlenmesi.....	61
3.1.3. Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Belirlenmesi (DPPH Yöntemi)	62
3.2. Mikrokapsüllerin Değerlendirilmesi	64
3.2.1. Optik Mikroskop Görüntüleri.....	64
3.2.2. DTA/TGA Analizleri.....	64
3.2.3. FTIR Analizleri.....	66
3.3. Kumaşların Değerlendirilmesi	67
3.3.1. Add-On Değerleri	67
3.3.2. SEM Değerlendirmesi	68
3.3.3 Antibakteriyellik Test Sonuçları.....	69
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Temel mikrokapsülleme yöntemleri	5
Şekil 1.2 Santrifuj yöntemi ile mikrokapsülleme	6
Şekil 1.3 Akışkan yataklı kaplama yöntemine göre mikrokapsülleme	7
Şekil 1.4 Püskürtme yöntemiyle mikrokapsülleme	7
Şekil 1.5 Soğutarak kurutma yöntemi	8
Şekil 1.6 Elektrostatik kapsülleme yöntemi	9
Şekil 1.7 Süperkritik akışkan yöntemi ile mikrokapsülasyon	10
Şekil 1.8 Döner süspansiyon ayırma yöntemi	10
Şekil 1.9 Koaservasyon yöntemi ile mikrokapsülasyon	11
Şekil 1.10 Kompleks Koaservasyon Yöntemi Şematik Gösterimi	12
Şekil 1.11 Mikrokapsülleme	13
Şekil 1.12 Çok katmanlı adsorpsiyon ile mikrokapsül üretimi	13
Şekil 1.13 Sıcak eriyik mikrokapsülasyon	14
Şekil 1.14 Arayüzey polimerizasyon yöntemiyle ile mikrokapsül üretimi	15
Şekil 1.15 İn-situ polimerizasyonu ile mikrokapsül üretimi	16
Şekil 1.16 Süspansiyon yöntemine göre mikrokapsülasyon	16
Şekil 1.17 Mikrokapsülün salınım mekanizmaları	17
Şekil 2.1 Kompleks koaservasyona göre işlem akışı	43
Şekil 3.1 Toplam Fenolik İçerik Doğrusallık Grafiği	60
Şekil 3.2 Kuersetin kalibrasyon eğrisi	62
Şekil 3.3 M7 kodlu Mikrokapsüllerin DTG/DTA/TG analiz sonuçları	64
Şekil 3.4 M7 kodlu Mikrokapsüllerin TGA analiz sonuçları	65
Şekil 3.5 Mikrokapsüllerin FTIR değerleri	66

RESİMLER LİSTESİ

Resim 1.1 Mikrokapsül şekilleri	3
Resim 1.2 Ham propolis	22
Resim 1.3 Staphylococcus Aereus	30
Resim 1.4 Klebsiella pneumoniae	30
Resim 2.1 Etanolün kimyasal yapısı	32
Resim 2.2 Propolisin ham görüntüsü	32
Resim 2.3 Arap Zamkının Yapısı	34
Resim 2.4 Glutaraldehitin kimyasal yapısı	35
Resim 2.5 Isıtcılı manyetik karıştırıcı	37
Resim 2.6 pH metre	37
Resim 2.7 Hassas Terazî	38
Resim 2.8 M3 Mikroskop	39
Resim 2.9 Etüv	39
Resim 2.10 M5 Taramalı Elektron Mikroskobu	40
Resim 2.11 Propolis ekstraktı	42
Resim 2.12 Mikrokapsül üretimi	45
Resim 2.13 M1 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller	46
Resim 2.14 M2 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller	46
Resim 2.15 M3 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller	47
Resim 2.16 M4 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller	48
Resim 2.17 M5 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller	49
Resim 2.18 M6(a) ve M7(b) kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller	49
Resim 2.19 Ham kumaş için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus Aereus, (b) Klebsiella Pneumoniae	51

Resim 2.20 M3 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus Aereus, (b) Klebsiella Pneumoniae	51
Resim 2.21 M4 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus Aereus, (b) Klebsiella Pneumoniae	52
Resim 2.22 M5 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus Aereus, (b) Klebsiella Pneumoniae	52
Resim 2.23 M6 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus Aereus, (b) Klebsiella Pneumoniae	53
Resim 2.24 M7 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus Aereus, (b) Klebsiella Pneumoniae	53
Resim 2.25 Gallik asit kimyasal yapısı	55
Resim 3.1 Optik mikroskop görüntüsü	64
Resim 3.2 İşlemsiz (a), Mikrokapsül ile işlem görmüş (b, c) kumaşların SEM resimleri... ..	68
Resim 3.3 Kumaşa aplike edilen mikrokapsül boyutları	69
Resim 3.4 Antibakteriyellik test sonuçları (Staphylococcus Aereus), a. İşlemsiz, b. Mikrokapsül ile işlem görmüş	69
Resim 3.5 Antibakteriyellik test sonuçları (Staphylococcus Aereus), a: İşlemsiz, b: Mikrokapsül ile işlem görmüş	70
Resim 3.6 Antibakteriyellik test sonuçları (Staphylococcus aereus), a: Yıkamasız, b: 5 yıkama yapılmış	71
Resim 3.7 Antibakteriyellik test sonuçları (Klebsiella Pneumoniae), a: Yıkamasız, b: 5 yıkama yapılmış	72
Resim 3.8 Antibakteriyellik test sonuçları (staphylococcus aereus), a: İşlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (2.gün)	72
Resim 3.9 Antibakteriyellik test sonuçları (Klebsiella Pneumoniae), a: İşlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (2. Gün)	73
Resim 3.10 Antibakteriyellik test sonuçları (Klebsiella Pneumoniae), a: İşlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (3. Gün)	73

Resim 3.11 Antibakteriyellik test sonuçları (*Staphylococcus Aereus*), a: İşlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (3. Gün) 74



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1 Propolis içersindeki bileşik sayıları	25
Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeleraddeler	31
Çizelge 2.2. Kullanılan cihazlar.....	36
Çizelge 2.3 Pamuğun fiziksel özellikleri	40
Çizelge 2.4 Kullanılan kumaş özellikleri.....	41
Çizelge 2.5 Mikrokapsül üretimi deney seti	44
Çizelge 2.6 Antibakteriyellik test sonuçları.....	50
Çizelge 2.7 Difenil-1-pikrihidrazil (DPPH) Radikal Söndürücü Kapasite Yönteminde kullanılan ekstrakt miktarları	57
Çizelge 3.1 Gallik asit konsantrasyonuna karşılık absorbans değerleri.....	60
Çizelge 3.2 Kuersetin konsantrasyonuna karşılık absorbans değerleri.....	61
Çizelge 3.3 Bazı antioksidan bileşiklerin EC50 değerleri.	62
Çizelge 3.4 % inhibisyon değerleri.....	63
Çizelge 3.5 Antibakteriyellik test sonuçları.....	70
Çizelge 3.6 Antibakteriyellik test sonuçları.....	71

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simge	Açıklama
ml	Mililitre
m	Metre
dk	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
cm³	Santimetreküp
L	Litre
ISO	Uluslararası standartlar örgütü

1. GİRİŞ

Tekstil ürünleri ilk çağlardan beri insanların hayatında yer almaktadır. Başlangıçta sadece örtünme amacı ile kullanılan tekstil ürünlerinin, günümüzde kullanım alanları oldukça fazla değişim göstermektedir. Geniş bir yelpazede kullanabiliyor olması, tekstil ürünlerinin klasik mukavemet, esneklik gibi özelliklerinden daha farklı özelliklere sahip olması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Tıbbi ve hijyenik tekstiller, tıp ve tekstil endüstrisindeki gelişmeler ile birlikte hızla artmış ve geniş bir ürün grubunu oluşturmaktadır. Aynı zamanda artan hijyen bilinci bu grupta ki ürünlere verilen önemi daha da artırmaktadır. Tıbbi tekstiller implante edilebilen (yapay organlar, damar greftleri, ameliyat iplikleri gibi) ve implante edilemeyen (su geçirmez yatak örtüleri, cerrahi giysiler vb.) tekstil materyalleri olarak sınıflandırılabilir. Bu ürünlerden, genel tekstil ürünlerinden beklenen mukavemet, hava geçirgenliği, esneklik gibi özelliklerinin yanında antibakteriyel olmaları, doku ve çevre arasında biyolojik uyum gösteren bir ara yüzey oluşturmaları gibi özellik göstermeleri de beklenmektedir. Bu özelliklere sahip olan tekstil materyallerinden, yara enfeksiyonlarını önlemesi, hastanelerde hastaların ve personelin hijyenini sağlanması, işlevini kaybetmeye başlayan organ ve dokuların fonksiyonlarını geri kazanması için destek olması veya bu fonksiyonları yapay olarak yerine getirmesi, değişik şekillerde ortaya çıkan yaraları kapatması ve cerrahi operasyonlarda dikiş ipliği olarak kullanılması şeklinde faydalanılabilmektedir.

Tıp ve tekstil sektöründe sürdürülen çalışmaların sonuçlarının bu alanda kullanılmasıyla birlikte “tedavi destekleyici, ekonomik ve kaliteli” ürünlerin elde edilmesi hedeflenmektedir. Bu duruma örnek olarak, tedavi eden kumaş olarak piyasaya sürülen, yapısında enkapsüle edilmiş ilaç barındıran dokuma kumaştır. Gün boyu kumaş cilt ile temas ederken mikrokapsüllerin içerisindeki ilaç salınmakta, cilt yardımı ile direk kana karışmakta ve amaca uygun, sürekli ilaç alımı sayesinde etkili bir tedavi süreci gerçekleşmektedir [1].

Mikrokapsüller, hidrojeller ve sol jel yapılar zaman içerisinde kontrollü salım gerçekleştirebilen yapılardır. Bu nedenle, antibakteriyel ajanların veya ilaçların tekstil materyaline aktarılmasında klasik emdirme proseslerinden daha fazla tercih edilmektedir.

Bu metotların hepsinde etken maddenin (antibakteriyel ajan, ilaç vs.) zaman içerisinde cilt vasıtası ile organizmaya verilmesi ve böylece uzun süreli koruma veya tedavi sağlanması hedeflenmektedir.

Sıklıkla kullanılan mikro/nanokapsülleme tekniğinde çekirdek malzeme olarak etken madde kullanılırken bu çekirdeğin üzerine duvar oluşturulmaktadır. Tanecik boyutları karıştırma hızına göre değişmekte olup, tanecik boyutuna göre nano veya mikrokapsül ismini almaktadır. Duvar malzemesi olarak pek çok doğal (arap zıncığı, jelatin vb.) ve sentetik (polistiren, selüloz türevleri vb.) polimerik maddeler kullanılabilir. Mikrokapsül aplikasyonu edilmiş kumaşların kullanım sırasında, bu kapsüller çeşitli dış etkenler (sıcaklık, mekanik etki, pH değişimi vb.) vasıtası ile parçalanmakta etken madde açığa çıkmakta, salınım gerçekleşmekte ve sağlanan etki uzun süreli devam etmektedir.

Antibakteriyel ajan olarak günümüzde pek çok bitkisel veya sentetik kaynaklı maddeler kullanılmaktadır. Doğa dostu olan ve toksik olmayan doğal antibakteriyel ürünlerin kullanımı tercih edilmektedir. Propolis ise, tıp alanında kullanılan antibakteriyel etkisi olduğu uzun yıllardır bilinen bir ajandır. Arıların kovanlarını korumak amacıyla yaptıkları propolis eski dönemlerden beri yara iyileştirme amacıyla kullanılmaktadır.

Bu çalışmada doğal bir antibakteriyel ajan olan propolisin mikrokapsülüne kumaşa aplikasyonu edilmesi ve antibakteriyel özelliklerinin değerlendirilmesi hedeflenmektedir.

1.1 Mikrokapsülleme

Katı sıvı ve gaz maddelerin başka bir madde ile kaplanması ile elde edilen yapılara **kapsül** denilmektedir [2]. Kaplanan maddeye, çekirdek veya öz, kaplama yapan maddeye ise, duvar malzemesi denilmektedir. Duvar maddesinin, çekirdeğin üzerini sarması sırasında kullanılan yardımcı malzeme de çapraz bağlayıcıdır. Duvar malzemesi çapraz bağlanma yaparak kapsüllerin stabilitesine etki etmektedir. Kapsüllerin boyutlarına göre nanokapsül, mikrokapsül veya makrokapsül olarak isimlendirilmektedir. Elde edilen fonksiyonel materyalin etkisi kullanılan öz maddesi ile belirlenirken, fonksiyonellik etki süresi ile çapraz bağlayıcı ve duvar malzemesinin cinsi ile belirlenebilmektedir.

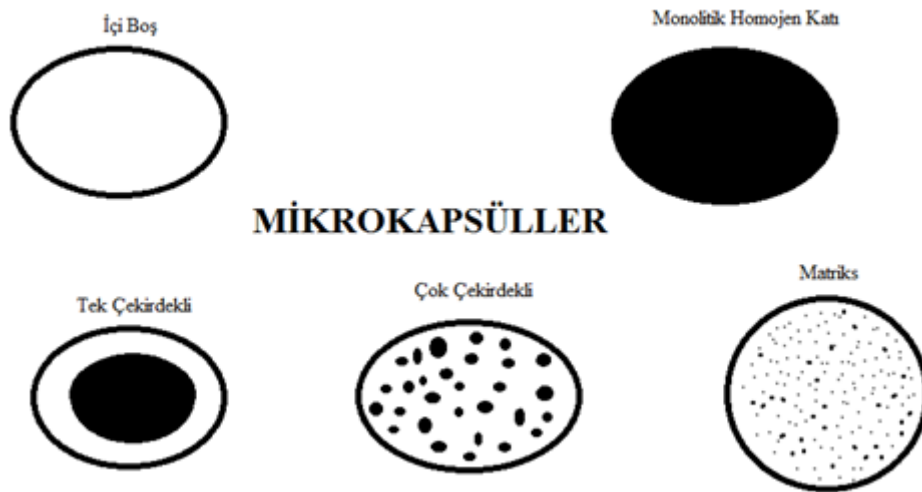
Teknikte mikrokapsülleme işleminin kullanılmasının sebepleri;

- ✓ Ana malzemeleri olumsuz çevresel etkilerden korumak için (pH, sıcaklık, nem ve diğer maddeler)
- ✓ Gecikmeli (zaman aralıklı) salınım veya uzun süreli (sürekli) salınım için aktif bileşenleri kontrol etmek
- ✓ Çok işlevli bir yapı için iki uyumlu olmayan bileşeni birleştirmek şeklinde sıralanabilir [3].

Kapsülleme işlemi ile çekirdek malzemenin dış ortam ile olan bağı koparıldığından, dış ortama salınması farklı biçimlerde olabilmektedir. Mekanik bozulma, sızma (sürekli salım), pH ve osmotik salım, bioparçalanma, termal salım, dissolüsyon veya fotolitik salım şeklinde gerçekleşebilmektedir [4].

Mikrokapsüller, kapsül çapı, kabuk inceliği, çekirdek materyali, kapsül geometrisi, ısı iletimi ve esnekliği gibi ifadeler ile karakterize edilmektedir. Elde edildiği yöntemle göre kapsül çapları ortalama 0,5-5000 µm arasında değişmektedir [5, 6].

Mikrokapsüller, içi boş, monolitik homojen katı, tek, çok çekirdekli veya matris şeklinde üretilmektedir. Resim 1.1’de mikrokapsül şekilleri gösterilmektedir [4].



Resim 1.1 Mikrokapsül şekilleri

Mikrokapsüllerin, farklı dönemlerde kullanım amaçları aşağıda verildiği gibidir.

- 1806 yılında karbon kağıt üretimi için (Ralph Wedgwood-patent),
- 1930'lu yıllarda karbonsuz kopya kağıdı üretiminde,
- 1957 yılında kompleks koaservasyonda [7],
- 1960'lı yıllarda, liposomun kapsüllenmesinde,
- 1970'li yıllarda, PCM kapsüllerde,
- 1980'li yıllarda, koku içeren mikrokapsül, termokromik boya üretiminde,
- 1990'lardan sonra ise sınırsız kullanım olanağına sahiptir [4].

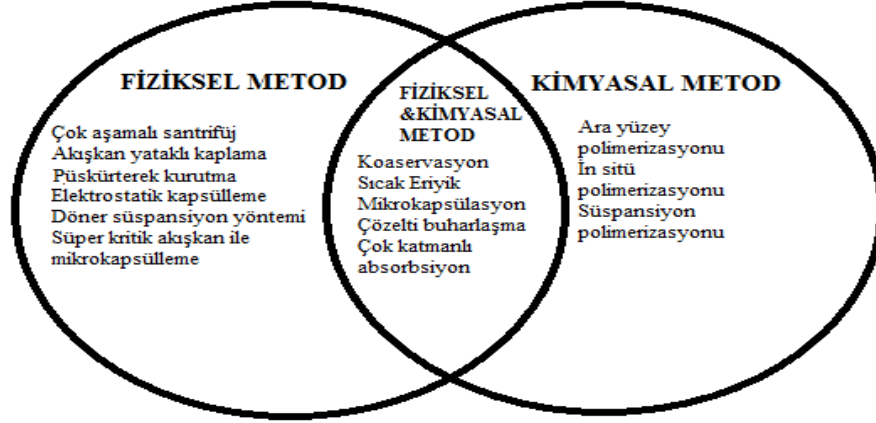
1.1.1. Mikrokapsül Üretiminde Kullanılan Polimerler

Mikrokapsül üretiminde kullanılan polimerler iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- **Doğal Polimerler:** Arap zambkı, alginat, jelatin, nişasta, selüloz, kazein, kitosan, pektin, dekstran, agar, albümin.
- **Sentetik Polimerler:** Silikonlar, polistiren, poliüretanlar, poliamidler, selüloz türevleri, polivinil alkol, poliamidler, alifatik polimerler, akrilik polimerler [8].

1.1.2. Mikrokapsül Üretiminde Kullanılan Yöntemler

Mikrokapsül üretimi, fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal yöntemler ile yapılabilmektedir [3, 9, 10]. Şekil 1.1'de mikropaksülleme yöntemleri verilmiştir.

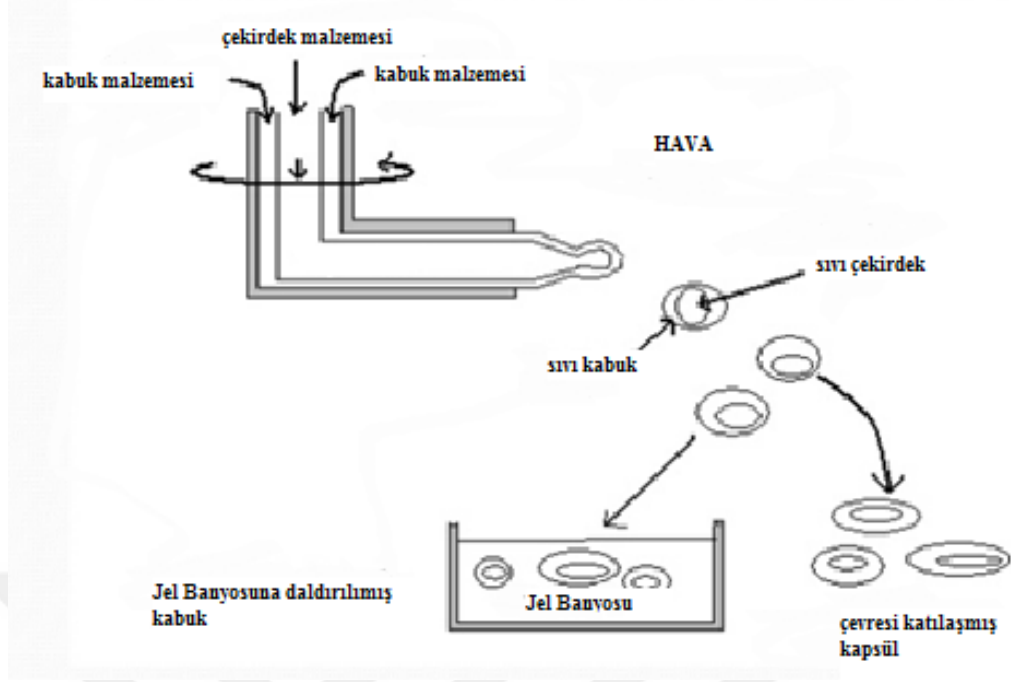


Şekil 1.1 Temel mikrokapsülleme yöntemleri [11]

1.1.2.1. Fiziksel Yöntemler

1.1.2.1.1. Santrifüj Yöntemi

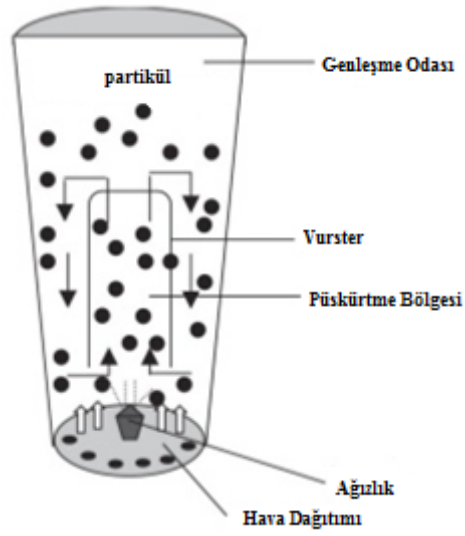
Santrifüj yönteminde, karışmayan iki sıvının dönmekte olan memeciklerden geçirilmesi ile kapsülasyon oluşumu sağlanabilmektedir. Sıvının biri çekirdek, diğeri duvar malzemesini oluşturmaktadır. Çıkan materyal soğuyarak, katılaşır ve çekirdek materyalinin etrafını sarar mikrokapsül oluşumu sağlanmış olur [12]. Şekil 1.2’de santrifüj yöntemine göre mikrokapsül oluşum mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 1.2 Santrifuj yöntemi ile mikrokapsülleme [11]

1.1.2.1.2. Akışkan Yataklı Kaplama Yöntemi

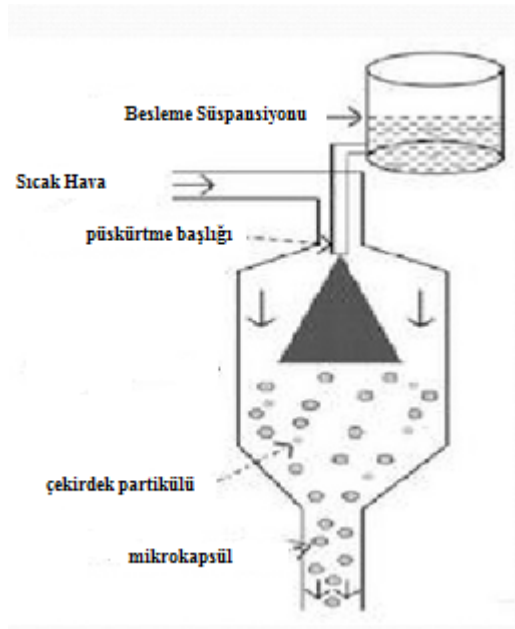
Akışkan yataklı kaplama yönteminde, toz durumunda olan çekirdek madde havada süspansiyon edilir ve kapsül duvarını oluşturacak çözelti, süspansiyon veya emülsiyon halindeki kabuk maddesi üzerine püskürtülmektedir. Yöntemde, çekirdek materyalinin üzerini sarmış süspansiyon, çözelti veya emülsiyon halindeki duvar maddesindeki çözücü uzaklaştırılarak kapsül oluşumunun sağlanması esasına dayanmaktadır [8]. Şekil 1.3'te akışkan yataklı kaplama yöntemine göre mikrokapsül üretimi gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Akışkan yataklı kaplama yöntemine göre mikrokapsülleme [13]

1.1.2.1.3. Püskürterek Kurutma Yöntemi

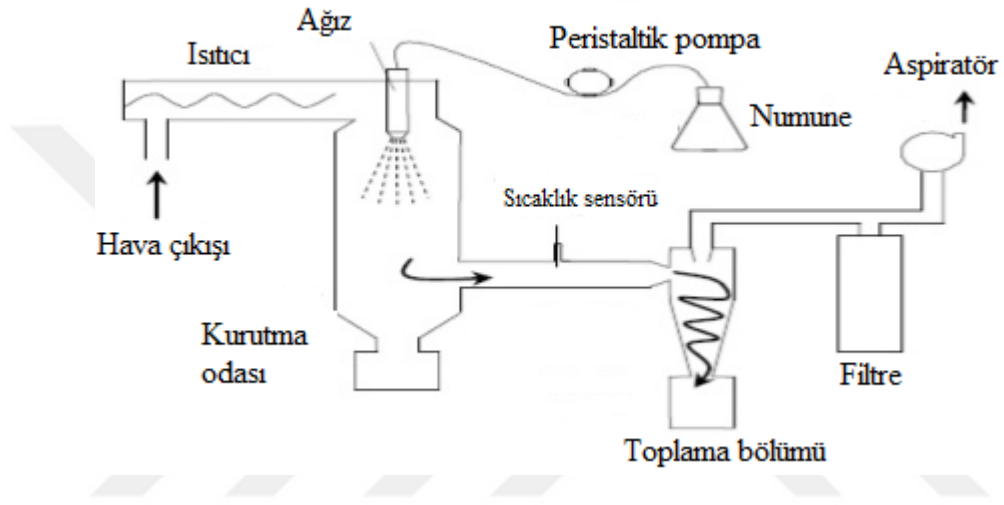
Püskürterek kurutma yönteminde, kabuk materyal bir polimer içinde çözülür. Hazırlanan çözelti sıcak hava bulunan bir ortama püskürtülmektedir. Sıcak hava çözgeni uzaklaştırarak mikrokapsül oluşmasına neden olur [14]. Şekil 1.4'te püskürterek kurutma yöntemine göre mikrokapsül üretimi gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Püskürtme yöntemiyle mikrokapsülleme [15]

1.1.2.1.4. Soğutarak Kurutma Yöntemi

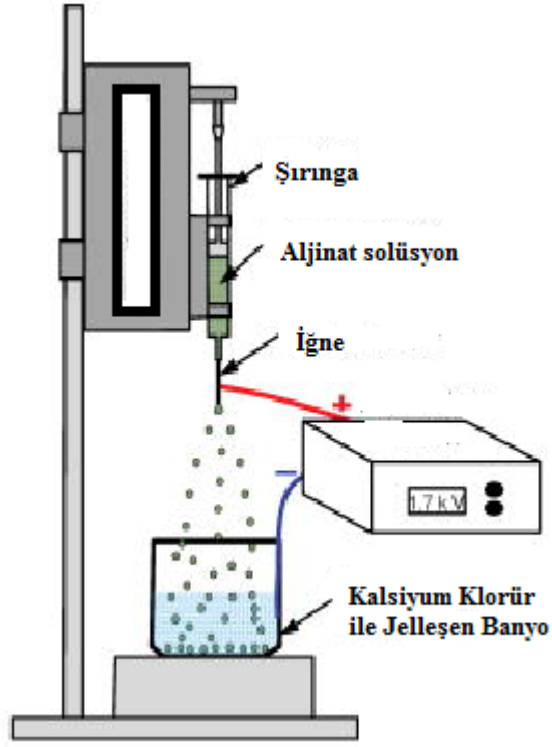
Soğutarak kurutma yöntemi ile kapsül üretimi püskürterek kurutma yöntemine benzemektedir. Aralarındaki fark, çözgenin uzaklaştırılarak kapsül oluşumu soğuk hava ile sağlanmaktadır [14]. Şekil 1.5'te soğutarak kurutma yöntemine göre mikrokapsülleme işlemi gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Soğutarak kurutma yöntemi [16]

1.1.2.1.5. Elektrostatik Kapsülleme Yöntemi

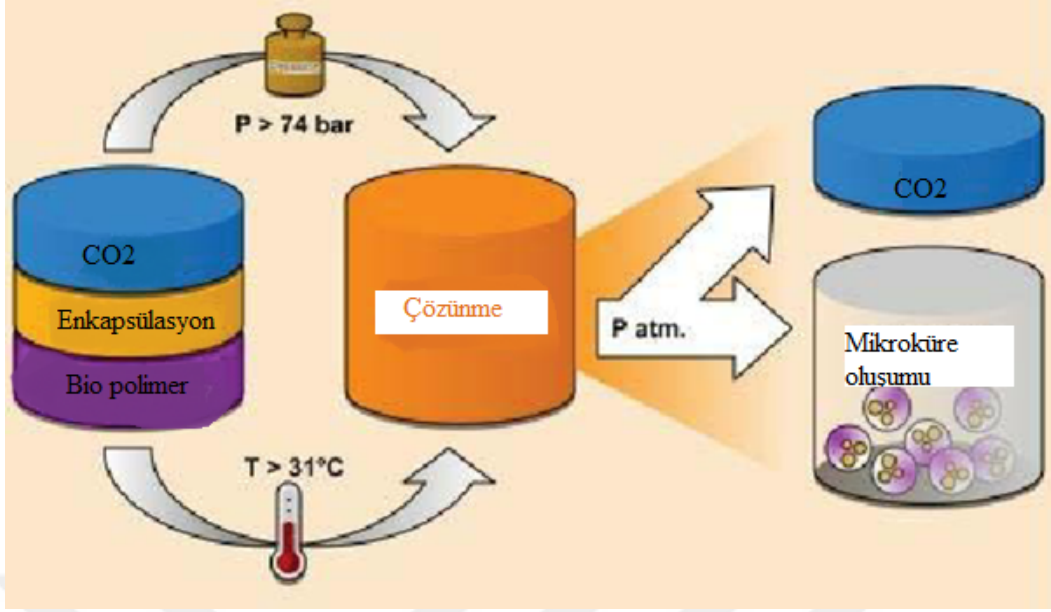
Elektrostatik kapsülleme yöntemi ile zıt yüklü çekirdek ve duvar malzemesi kullanılarak kapsül üretimi gerçekleştirilir. Zıt yüklü parçacıklar mekanik olarak karıştırılarak ya da polidisperse oluşturularak kapsül oluşumu gerçekleştirilir. Zıt yüklü çekirdek maddesi duvar maddesi ile kaplanarak kapsül oluşumu sağlanır [17]. Şekil 1.6'de elektrostatik kurutma yöntemine göre mikrokapsülleme gösterilmektedir.



Şekil 1.6 Elektrostatik kapsülleme yöntemi [18]

1.1.2.1.6. Süperkritik Akışkan İle Mikrokapsülasyon

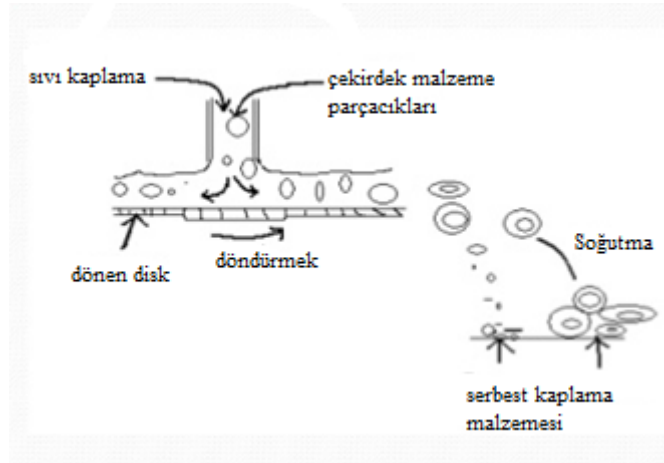
Süperkritik akışkanlar, gaz ve sıvı özellik taşıyan, sıkıştırılabilir kabiliyetine sahip gazlardır. Süperkritik akışkan yönteminde, duvar materyalleri ve çekirdek madde içeren akışkan, basınca maruz bırakılarak mikrokapsülasyon oluşturulmaktadır [14]. Şekil 1.7’de süperkritik akışkan yöntemine göre mikrokapsülleme tekniği gösterilmiştir.



Şekil 1.7 Süperkritik akışkan yöntemi ile mikrokapsülasyon [19]

1.2.2.1.7. Rotasyonel Süspansiyon Ayırma Yöntemi (Döner Disk Metodu)

Rotasyonel süspansiyon ayırma yönteminde, çekirdek materyali döner disk üzerine beslenerek, döner disk üzerinden fırlayan çekirdek maddesinin üzeri duvar malzemesi ile kaplanmaktadır. Katılaşma tamamlandığında kapsül elde edilmiş olmaktadır. Yöntemin maliyetinin oldukça düşük olduğu belirtilmektedir [7, 20]. Şekil 1.8’de döner disk metodu ile mikrokapsül üretimi gösterilmektedir.

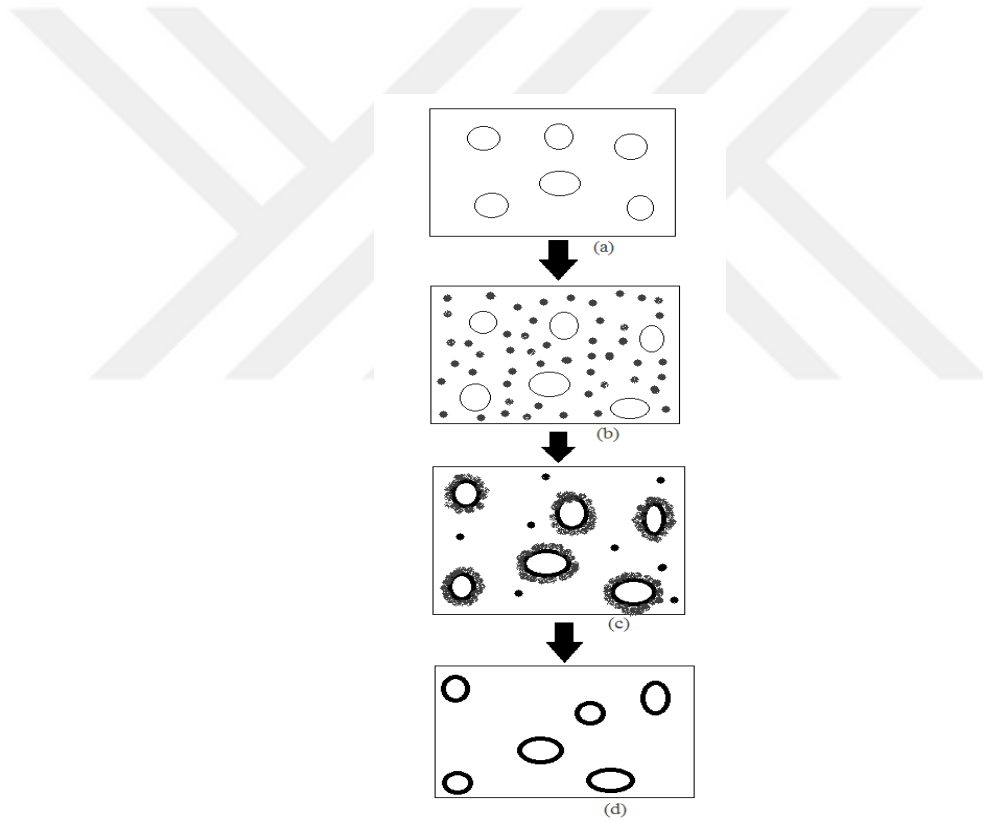


Şekil 1.8 Döner süspansiyon ayırma yöntemi [19]

1.1.2.2.Fiziko-Kimyasal Yöntemler

1.1.2.2.1. Koaservasyon Yöntemi

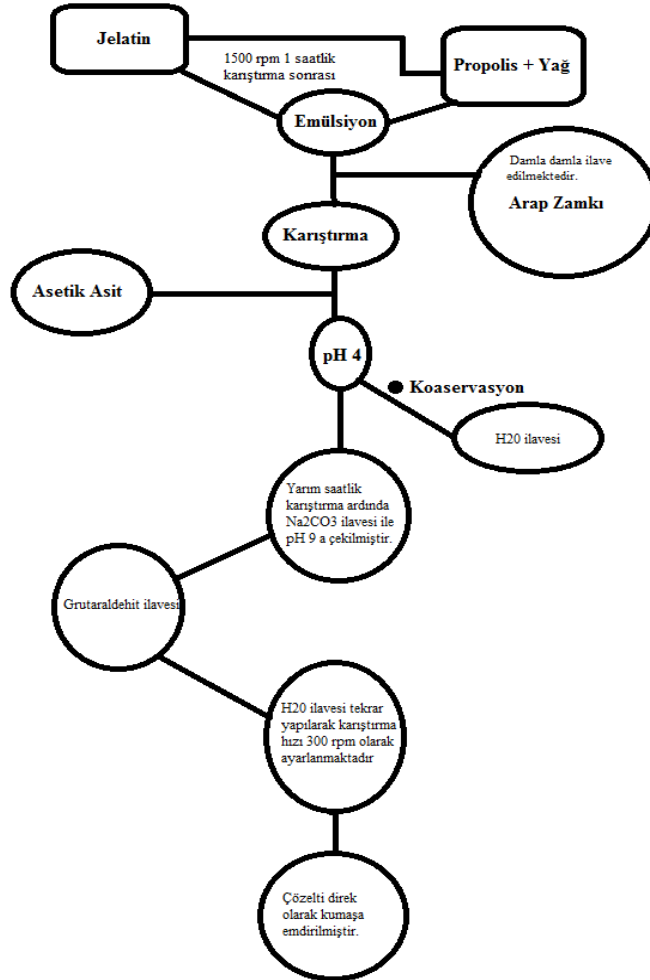
Koaservasyon yönteminde, çekirdek madde polimer çözeltisi içinde disperse edilir. Sıcaklık, karıştırma hızı, pH v.b. parametreler değiştirilerek polimer çözeltisinin çözünürlüğü azaltılarak polimerce zengin damlacıkların ortamdan ayrılması ile karışmayan ayrı bir faz oluşturulmakta, koaservasyon gerçekleşmektedir. Duvar materyali çekirdek madde etrafında toplanarak duvar yapısını oluşturur, böylece çekirdek madde kapsül içerisine hapsolmektedir. Şekil 1.9'da koaservasyon yöntemi ile mikrokapsülleme gösterilmektedir.



Şekil 1.9 Koaservasyon yöntemi ile mikrokapsülasyon [12, 21]

Koaservasyon yöntemi ikiye ayrılmaktadır. Basit ve kompleks koaservasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki koaservasyon yöntemi arasındaki fark, mikrokapsül üretimine katılan polimerlerin sayısıdır. Kompleks koaservasyonda zıt yüklü iki polimerin sulu veya kolloid çözeltisi kullanılırken, basit koaservasyonda sadece bir polimer kullanılmaktadır [6, 22-24].

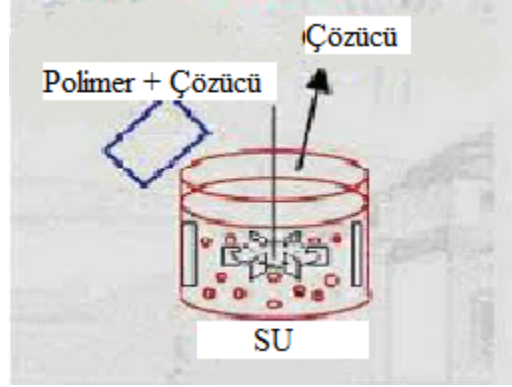
Kompleks koaservasyon yönteminde, katyonik ve anyonik suda çözünen polimerler ile polimerce zengin karışımlar oluşturulur. Hidrofilik koloidin (suda yayılabilen veya çözülebilen büyük moleküller [25]) sulu çözeltisine, farklı yükteki kolloid ilavesinden sonra kolloidler öz madde etrafında toplanmakta, mikrokapsülasyon meydana gelmektedir [8]. Kompleks koaservasyon yöntemi Şekil 1.10'da gösterilmektedir.



Şekil 1.10 Kompleks koaservasyon yöntemi şematik gösterimi

1.1.2.2.2. Çözelti Buharlaştırma Yöntemi

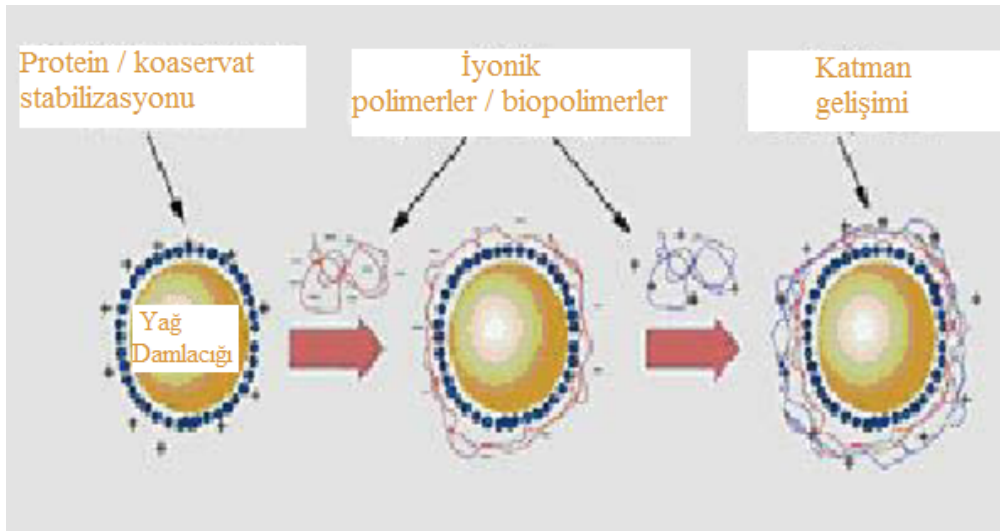
Çözücü buharlaştırma yönteminde çekirdek maddesi, suyla karışmayan bir çözen içerisinde çözülür veya dağıtılır. Bu çözelti içerisine duvar malzemesi damla damla ilave edilerek kapsüllenmiş partiküller elde edilir. Mikrokapsüllerin sertleştirme işlemi, çözücünün buharlaştırılması ile gerçekleştirilir [19]. Şekilde 1.11'de çözelti buharlaştırma yöntemine göre mikrokapsül üretimi gösterilmektedir.



Şekil 1.11 Mikrokapşülleme [19]

1.1.2.2.3. Çok Tabakalı Adsorpsiyon Yöntemi

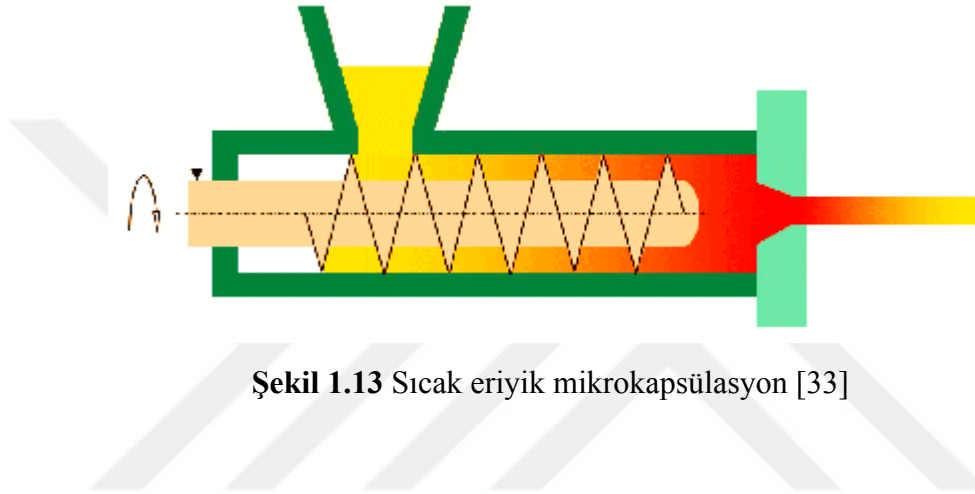
Çok tabakalı adsorpsiyon tekniği, Decher grup tarafından ilk önce düz film üretim için geliştirilmiştir. Anyonik ve katyonik elektrolitlerin alternatifli olarak uygulanması ile düzgün film üretimi gerçekleştirilmiştir [26]. Daha sonra Mohwalds grup tarafından farklı yüklü kolloidlerin alternatifli uygulanması ile mikro ve nanokapsül üretimi gerçekleştirilmiştir [27]. Bu yöntem ile üretilen mikrokapşüller sürekli salınım yapabilen mekanizmalardır. Çok katmanlı adsorpsiyon yönteminde elektrostatik etkileşimler önemlidir. Oluşan hidrojen bağları, hidrofob kuvvetler ve Van Der Waals kuvvetleri filmlerin materyal üzerine bağlanmasında etkili rol oynamaktadır [28, 29, 30]. Şekil 1.12’de çok katmanlı adsorpsiyon yöntemi ile mikrokapşül üretimi gösterilmiştir.



Şekil 1.12 Çok katmanlı adsorpsiyon ile mikrokapşül üretimi [30]

1.1.2.2.4. Sıcak Eriyik Mikrokapsülasyonu (Ekstruder Yöntemi)

Sıcak eriyik yönteminde, erimiş duvar malzemesinin içerisine çekirdek materyali disperse edilerek mikrokapsül üretimi yapılır. Ekstrüzyon yoluyla kapsülleme, aktif terkip maddesinin, genellikle nişasta veya maltodekstrinler gibi bir karbonhidrat olan erimiş bir duvar malzemesi içinde dispersiyonunu içerir. Oldukça büyük mikrokapsül üretimi gerçekleştirilmektedir (~ 500 mikron) [31, 32, 33]. Şekil 1.13'te sıcak eriyik mikrokapsülasyon tekniği gösterilmiştir.

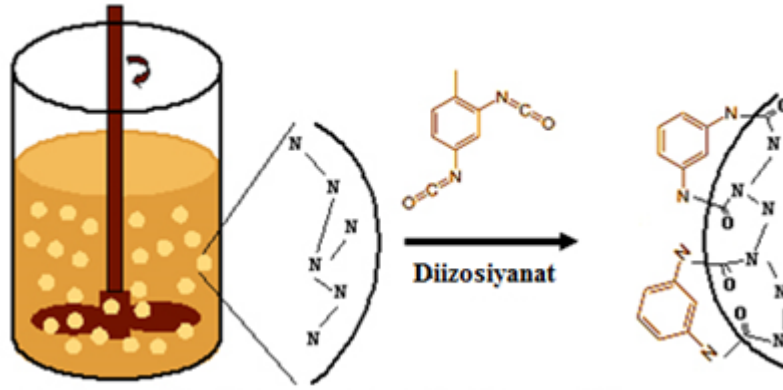


Şekil 1.13 Sıcak eriyik mikrokapsülasyon [33]

1.1.2.3. Kimyasal Yöntemler

1.1.2.3.1. Arayüzey Polimerizasyon Yöntemi

Arayüzey polimerizasyonu 1960'ların sonlarına doğru geliştirilmiş ve 1970'lerin ortalarında mikrokapsül üretiminde kullanılmaya başlamıştır. Prosesin temelinde birbirine karışmayan iki faz söz konusudur. Reaktif monomer içeren bir fazın, ikinci bir monomer içeren ikinci faz içerisinde dağılması esasına dayanır. Her iki monomer damlacık yüzeyinde (arayüz) reaksiyona girerek polimerik bir zar oluşturur [34]. Şekil 1.14'te arayüzey polimerizasyon yöntemine göre mikrokapsül üretimi gösterilmiştir [35].

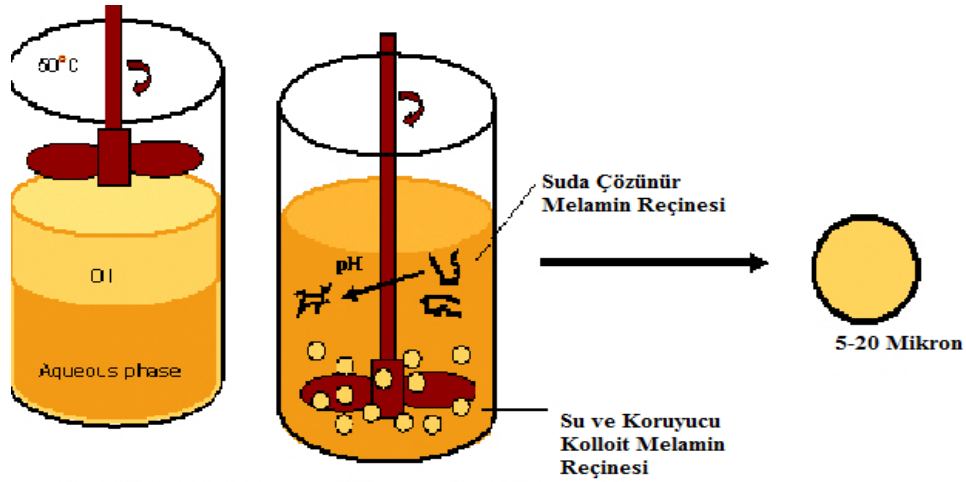


Şekil 1.14 Arayüzey polimerizasyon yöntemiyle ile mikrokapsül üretimi [35]

Bu yöntemle oluşturulan kapsül ve duvar yapıları ince ve yüksek molekül ağırlığına sahip olmaktadır [25]. Arayüz polimerizasyon yöntemi uzun ve dayanıklı mikrokapsül üretimi için kullanılmaktadır [36].

1.1.2.3.2. İn-situ Polimerizasyon Yöntemi

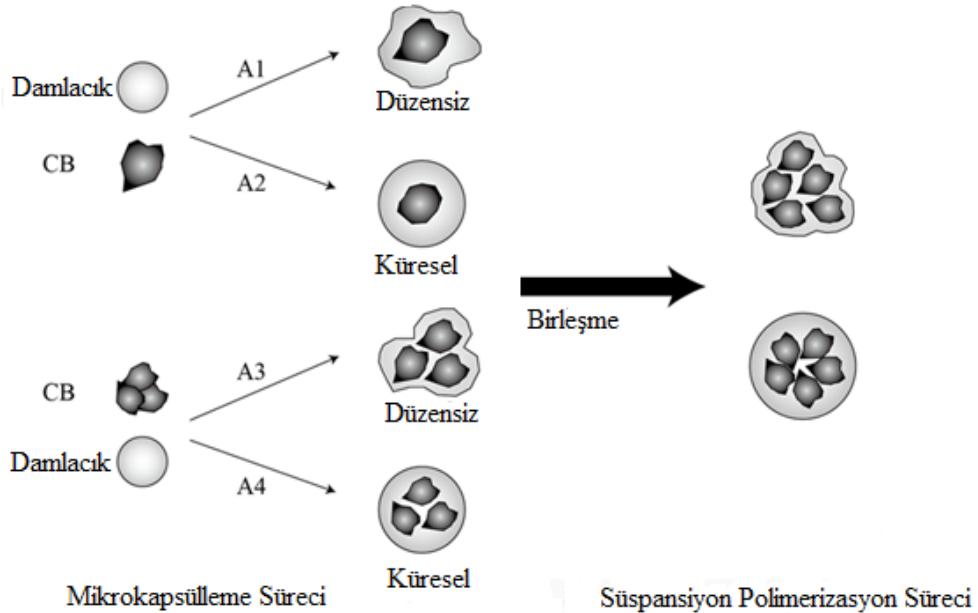
In-situ polimerizasyon yöntemi, ara yüzey polimerizasyonuna çok benzer bir kimyasal kapsülleme tekniğidir, ancak ana maddeye hiçbir tepkime maddesinin dahil edilmemesi nedeniyle arayüzey polimerizasyon tekniğinden farklılık göstermektedir. İn-sitüpolimerizasyonda da, ara yüzey polimerizasyonunda olduğu gibi, sürekli faz ile çekirdek malzeme arasındaki ara yüzün her iki tarafında değil, sürekli fazda gerçekleşir. Tipik olarak bir yağ fazı, suda çözülebilen polimerler ve gerekli damlacık boyutunda kararlı bir emülsiyon veren yüksek kesmeli karıştırıcılar kullanılarak, su içinde emülsifiye edilir. Daha sonra pH değeri değiştirilerek, yağ damlacıkları ile su fazı arasındaki ara yüzeyde biriken çapraz bağlı reçine meydana getirilerek polikondenzasyon adımı yavaşlatılır. Duvar malzemesinin sertleşmesi sırasında mikrokapsüller oluşur ve polimer kapsüllü yağ damlacıklarının sulu dispersiyonu oluşur [14, 35]. Şekil 1.15'te in-sitü polimerizasyon tekniğine göre mikrokapsül üretimi gösterilmiştir.



Şekil 1.15 İn-situ polimerizasyonu ile mikrokapsül üretimi [35]

1.1.2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemi

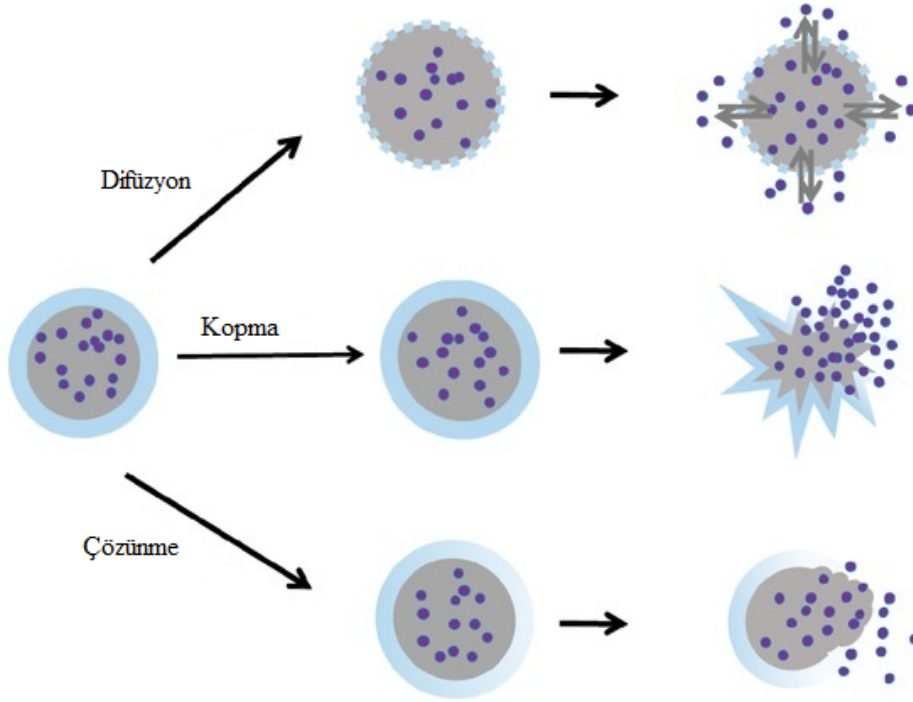
Süspansiyon polimerizasyonunda, monomer çözünmediği ortamda (monomerde kısmi olarak çözünme olur), küçük damlacıklar halinde süspansiyon olur. Her monomer damlası küçük bir blok polimerizasyon sistemini andırır. Bu damlalarda blok polimerizasyon kinetiği geçerlidir [37]. Şekil 1.16'da süspansiyon polimerizasyon yöntemine göre mikrokapsül üretimi gösterilmiştir.



Şekil 1.16 Süspansiyon yöntemine göre mikrokapsülasyon [38]

1.1.2.3.4. Mikrokapsüllerin Salım Davranışları

Mikrokapsüllerin salınımı için basınca, ısıya, ışığa, konsantrasyona duyarlı kapsüller üretilmektedir. Mikrokapsül mekanizmaları, iç fazın kontrollü, sürekli ve hedeflenmiş salınımını sağlamaktadır [39]. Genel olarak, çekirdek malzemenin serbest bırakıldığı üç farklı mekanizma mevcuttur. Bu mekanizmalar duvar zarının hareket modları (yani çözünme), kopma ve difüzyon olarak gösterilmektedir. Bu mekanizmalar Şekil 1.17’de gösterilmiştir.



Şekil 1.17 Mikrokapsülün salınım mekanizmaları [3]

Çözünme; uygun sıcaklığa ulaşıldığında, duvar malzemesi su veya diğer toksik olmayan çözücüler içinde çözmeye başlar ve daha sonra içerisindeki aktif madde (çekirdek madde), rolünü oynamak için yavaş yavaş dış ortama salınır [40].

Kopma; duvarın kopması, basınçla veya çatlakların yayılmasıyla serbest bırakılabilen, çok fazla kullanılan bir mekanizmadır. Çözülme mekanizması ile karşılaştırıldığında, bu süreçteki en belirgin özellik, bu küçük kürelerin ekstrüzyon veya gerilmenin harici kuvvetlere maruz kalmasıdır [41, 42, 43].

Difüzyon; difüzyon mekanizmasının kullanımı, farmasötik endüstride gelişme hızını temelden değiştirmiştir. Çekirdek maddesi olarak etken madde (ilaç, antibakteriyel ajan vb.), yavaş ve uzun süreli bir şekilde yayılmak üzere, çekirdek maddesi, etil selüloz veya hidroksipropilmetil selüloz veya nişasta gibi duvar malzemeleri ile kapsülendir ve bu yarı geçirgen selülozlar, ilacın başlangıçta permante olmasını mümkün kılar [44, 45]. Salınımın geciktirilmesi için çapraz bağlayıcılar kullanılabilir. Mikrokapsül ve çevre arasında öz madde bakımından konsantrasyon farklılığı olduğu için, madde çok yoğun ortamdan az yoğun ortama geçer. Difüzyon kontrol etmez zordur ve çeşitli faktörlerden kolayca etkilenir. Bu mekanizmada, membranın kalınlığı, deliği ve deformasyonu difüzyon yoluyla salınımın sağlanmasında kilit rol oynar ve çekirdek materyallerde çözünürlük, difüzyon hızı ve bölme katsayısı oldukça önemlidir [3].

1.1.3. Mikrokapsülleme Hakkında Yapılan Önceki Çalışmalar

1.1.3.1. Mikrokapsüllerin Diğer Alanlarda Kullanımı

Probiyotik kültürlerin canlılığın korunması amacı ile nişasta ve enzime dirençli mısır nişastası ile kapsülendirilmiştir. Kapsüllerin salınım özellikleri ve asidifikasyon kinetiği belirlenmiştir. Oluşturduğu kapsüller dondurma içerisine ilave edilerek depolama stabilitesi, gıdanın pH'sı, asitlik, viskozite ve duyusal özellikleri ölçülmüştür. Hazırlanan kapsüllerin boyutlarının 0,5-1 mm arasında olduğunu, kapsüldeki canlı mikroorganizma sayısı üzerinde olumsuz etkisi olmadığını söylemişlerdir [46].

2012 yılında yapılan çalışmada, koaservasyon yöntemi ile üretilen mikrokapsüllerin çapraz bağlanmasında doğal çapraz bağlayıcı olan genipin kullanılmıştır. Portakal yağı öz maddesi ve çeper malzemesi olarak jelatin/arap zıncığı seçilmiştir. Genipin maddesinin doğal olmasının avantaj olduğu ancak verim düşük olmuştur. Enkapsülasyon koşullarının portakal yağı için daha iyi optimize edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır [47].

Chang ve arkadaşları, çalışmalarında kafur yağını, jelatin ve arap zıncığıyla kapsülendirmişlerdir. Parametrelerin mikrokapsül oluşumuna etkisi incelenmiştir. Salınımı kuvvetlendirmek için yağda çözünen polistiren kullanılmış sonuçta optimum çekirdek/duvar oranı %96 verim ile elde ettiklerini belirtmişlerdir. Homojenizatör hızı arttıkça, mikrokapsül boyutlarında küçüldüğü de gösterilmiştir. Homojenizatör hızı azaldıkça, glutaraldehit konsantrasyonu ve uygulama süresi arttıkça, yağ salınım etkisinin arttığı da belirtilmiştir [48].

2002 yılında parfüm endüstrisinde yapılan bir çalışmada, menekşe, limon ve şeftali parfümleri, arap zamkı ve jelatin kullanarak koaservasyon yöntemine göre mikrokapsüllenmiştir. Çeşitli parametrelerle oynanarak kapsül etkinliği incelenmiştir. Mikrokapsül çeperinden zamana bağlı olarak parfümlerin karbon tetraklorür ortamına salınan konsantrasyonlarının ölçülmesi hedeflenmiştir. Ölçülen salınım değerlerinden parfüm çeşidinin zamana bağlı salınım miktarı üzerine etkili olduğu belirlenmiştir [49].

Xia ve Xiaodong 2006 yılında yaptıkları çalışmada, faz değiştiren mikrokapsüllerin ısı iletkenliklerini artırmak amacı ile termoplastik elastomer içerisine parafin emdirilmiş ve FDM'ye grafit eklendiğinde ısı iletkenliğinin arttığı belirtilmiştir [50].

Özonur ve arkadaşları, faz değiştirici madde yardımı ile termal enerji depolama amacı ile mikrokapsüller üretmişlerdir. Çalışmada, hindistan cevizi yağ karışımı öz maddesi olarak üre-formaldehit, melamin-formaldehit, b-naftol-formaldehit reçineleri ve arap zamkı/jelatin de duvar malzemesi olarak kullanılmıştır. Mikrokapsüllenmiş faz değiştirici maddenin, 29-31 °C sıcaklık aralığında eridiği ve bu aralıkta mikrokapsüllenmemiş hindistan ceviziyağı için faz geçişi olmadığı görülmüştür. Yapılan analizlerle hazırlanan mikrokapsüllerin termal ve kimyasal yönden kararlı oldukları da belirlenmiştir [51].

1.1.3.2. Mikrokapsüllerin Tekstilde Kullanımı

2008 yılında yapılan bir çalışmada ketokonazol ve terbinafin antifungal maddelerinin mikrokapsüllenmiş ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Üretilen antifungal çekirdek malzeme içeren mikrokapsüller, pamuklu kumaşa aplike edilmiş ve elde edilen mikrokapsüllerin başarıyla tekstile uygulandığı, antifungal özellik sağladığı ve yıkamaya karşı çok iyi dayanımlarının olduğu sonucuna varılmıştır [52].

2007 yılında yapılan bir çalışmada, koaservasyon yöntemi ile FDM'lerin farklı oranlarda kapsüllenebileceği sonucuna ulaşır. Aynı FDM'yi içeren farklı koaservat numunelerinin ısınma grafiklerini incelemiştir. Faz değişim bölgelerinin FDM ile uyuşmasına karşın ısı performans açısından farklılık gösterdiğini, sonuç olarak depolanan madde miktarında değişime yol açtığını söylemişlerdir [6].

Topbaş, 2011 yılında yaptığı çalışmada, ilaç yüklü mikrokapsüller hazırlamıştır. Elde edilen mikrokapsüller üzerinde diferansiyel taramalı kalorimetri, FT-IR (Fouier Transform

Kızılötesi Spektroskopisi), X ışını difraktometresi, partikül boyutu analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterizasyon çalışmaları yapmıştır. Etkin madde miktar tayinleri ise, in-vitro ilaç salım çalışmaları ile belirlenmiştir. Püskürterek kurutma yöntemi kullanılan bu çalışmada suda çözünebilen ilaçların kapsülasyonu için ideal bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır [32].

2007 yılında Monllor ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, nane özütü ile üretilen mikrokapsüller emdirme ve çöktürme yöntemlerine göre pamuklu kumaşa aktarılmıştır. Aplikasyon sonrası kumaşa performans testleri uygulanmışsürtme işleminin mikrokapsüllere zarar verdiği salınma neden olduğu belirlenmiştir [53].

Mikrokapsül, reaktif boyarmadde ile boyanmış selülozik kumaşa uygulandığında, boyalı kumaşın renginde değişiklik yaratmadığı ve renk haslığı değerlerine olumsuz etkide bulunmadığı tespit edilmiştir. Materyale uygulanan esansın, materyal üzerindeki kalıcılığını uzun süre koruduğuda belirlenmiştir [54].

2010 yılında yapılan bir çalışmada, faz değiştiren mikrokapsül üretimi yapılmıştır. Mikrokapsüllerin, 15-30 °C arasında ısı depolama kabiliyetinin olduğu ve üretilen mikrokapsüllerin su bazlı poliüretan dispersiyonu ile tekstil yüzeylerine bağlanabileceği gösterilmiştir [55].

2011 yılında yapılan çalışmada, kompleks koaservasyon yöntemi ile kapsüllenen nane yağının farklı ortamlarda salınım özellikleri araştırılmıştır. Mikrokapsüllerin sıcak sudaki salınımlarının daha iyi olduğu, soğuk suda ise 40 gün boyunca nane yağının sadece %7'sinin salındığı belirlenmiştir [56].

Aydın ve arkadaşları, örme kumaşa koku içeren mikrokapsülleri, emdirme metodu ile aktarılmış ve maliyet ve verimlilik açısından değerlendirilmiştir. Emdirme işlemi yapılan kumaşların beş yıkama sonrası ve sürtünme sonrası kalan miktarları gözlemlenmiş, yıkama sonrası azalma görülürken, sürtme testi sonucu azalmanın daha az olduğu belirtilmiştir [57].

Güler ve Kut yaptıkları çalışmada, ısı konfor sağlayan mikrokapsüller üretmeyi amaçlamışlardır. FDMler kaprik asit-palmitik asit ötektik karışımı ile mikrokapsüllenmiş ve perdelik kumaşlara applike edilmiştir. Kabin testi uygulayarak mikro FDM uygulanmış

kumaşların, perdelik olarak kullanıldığı iç ortamda, iyi bir ısı konfor sağladığı belirlenmiştir [58].

2004 yılında yapılan çalışmada, triklosan içeren poli (L,L-laktit) mikrokapsül üretiminde çözelti buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen mikrokapsüller viskon dokusuz yüzey materyale, püskürtme ve emdirme yöntemine göre applike edilmiştir. Mikrokapsül applike edilmiş kumaşların antibakteriyel özellik gösterdiği belirtilmiştir [59].

Kompleks koaservasyon yöntemi kullanarak üretilen UV koruyucu ve bronzlaştırıcı mikrokapsüller üretilmiş ve kumaşa applike edilmiştir. Çalışma sonunda kumaşa emdirilmiş mikrokapsüllerin FTIR analizi, kumaş üzerindeki performansını ölçmek için UV dayanımı, gün ışığı dayanımı ve yıkama dayanımlarına bakılmış ve kumaş üstündeki mikrokapsül morfolojisi incelenmiştir. Farklı çapraz bağlayıcı oranları ile mikrokapsül etkinliğini karşılaştırmış, kumaşların UV ışığında ve gün ışığında bekletildikten sonra SEM görüntülerinde mikrokapsüller görülmüştür. Sonuç olarak elde edilen ürünün UV dayanımı ve gün ışığı dayanımının iyi olduğu sonucuna varmışlardır [21].

1.2. PROPOLİS

Propolis, işçi arıların bitki ve çiçeklerden topladıkları özütleri, balmumu ve kendi salgıları ile harmanlayarak (yoğurarak) ürettikleri, kovanlarını tamir etmek ve kovanların hijyenini sağlamak için kullandıkları yapışkan bir maddedir [60].

Arı salgısı olan propolisin, eski çağlardan beri antibakteriyel etkisi bilinmesine, alternatif tıp uygulamalarında sıkça kullanılmasına karşın, propolis üzerinde yürütülen akademik çalışmalar henüz çok yenidir.

Bal, arı sütü ve polen gibi arı ürünlerinin her alanda kullanımına çok fazla rastlanırken, propolisin farklı alanlarda kullanılabilirliği üzerine araştırmalar devam etmektedir. Propolis, toplanan bölgeye ve toplanma zamanına göre kimyasal farklılıklar göstermektedir. Bu durumda propolisten elde edilen etkinin standart olmasında sorunlar yaşanmasına neden olmaktadır. Sarıdan kahverengiye doğru geniş bir renk skalasında bulunabilen propolisin fiziksel özellikleri de farklılık göstermektedir. Ham propolis Resim 1.2’de görüldüğü gibidir.



Resim 1.2 Ham propolis [60]

Arılar propolisi, kovanlarını hastalıklardan korumak, ölmüş arıları propolis ile sarıp kokularını gidermek ve hijyenik bir yaşam alanı oluşturmak için kullanmaktadırlar. İnsanoğlu da arıların kullanımına benzer bir amaç ile propolisi kullanmaya başlamıştır. Mısırlıların propolisi, arıların ölümlerini mumyalama amacı ile kullanmalarına benzer bir şekilde, antiseptik ve yara iyileştirme için kullandıkları bilinmektedir [61].

1.2.1. Propolisin Hakkında Yapılan Önceki Çalışmalar

1.2.1.1. Propolisin Yapısına İlişkin Çalışmalar

1990 yılında yapılan çalışmada, arıların yaşadığı bitki örtüsüne ve toplanma zamanına bağlı olarak, propolisin farklı kimyasal ve fiziksel yapısı olduğu belirtilirken, yapısındaki balmumunun da yapıda bulunan bileşikleri etkilediği belirtilmektedir. Yapılan araştırmaya göre, propolisin 180 farklı bileşikten meydana geldiği de belirtilmiştir [62].

Propolis, 10°C altında sert ve kırılğan bir yapıya sahip olan, daha düşük sıcaklıklarda katılaştıran bir madde olduğu, 5-25°C arasında mum kıvamında bir yapıya sahip olduğu, 30-40°C arasında ise yumuşayıp yapışkan bir duruma gelirken, 80°C üzerindeki sıcaklıklarda erimektedir [63].

1.2.1.2. Propolisin Çözünürlüğüne İlişkin Çalışmalar

Kong ve arkadaşları 1985 yılında yaptıkları çalışmada, propolisin ham renk profilini ve çözücülerde çözünürlüğünü incelemişlerdir. Propolisin ham halde sarıya kaçan yeşilden kahverengiye kadar geniş bir renk paletinde bulunduğunu, propolisi balmumundan

arındırmak için en iyi çözünenin alkol olduğunu, propolisin arının yaşadığı ortama bağlı olarak içeriğinin değiştiğini ve kimyasal yapısının henüz analiz edilemediğini belirtmişlerdir [64]. Propolisin çözünenler içerisinde çözünürlüğüne ilişkin olarak bir çalışmada, Campos ve arkadaşları tarafından yapılmış ve alkoldeki çözünürlüğünün daha yüksek olduğu belirtilmiştir [65].

Trabzon ilinden toplanan Türk propolisinin sulu, etanollü, DMSO'lu, gliserollü ve asetonlu ekstraktları hazırlanarak toplam polifenol ve flavonoid içerik, demir (Fe^{+3}) indirgeyici güç ve toplam antioksidan tayinleri yapılarak, hangi çözücü içinde en fazla çözüldüğü belirlenmiştir. Liyofilize edilerek hazırlanan ekstraktlarda en fazla DMSO'da en az su da çözüldüğü sonucuna ulaşılmıştır. Etanol, gliserol ve aseton da oluşan çözünen sırasında piklerin birbirinden tam olarak ayrılmamış olması ve kuyruklanmaların meydana gelmesinden dolayı sıralama yapılamamıştır [66].

Propolisin mısır yağı, fındık yağı, ayçiçek yağı ve zeytinyağındaki çözünürlükleri incelenmiştir. Polifenol ve toplam flavonoid içerik, demir indirgeyici güç tayinleri yapılmış ve en iyi çözücünün, zeytinyağı olduğu sonucuna varılmıştır. Daha sonra sıralamanın mısır yağı, fındık yağı ve ayçiçek yağı şeklinde olduğu belirtilmiştir [67].

1997 yılında yapılan çalışmada, propolisin suda ve hidrokarbon çözücülerde az çözüldüğü, alkollerde oldukça fazla çözüldüğü tespit edilmiştir. Etanol dışında eter, glikol, metanol, yağ gibi çözücülerde de çözünebildiği belirlenmiştir. Etanol dışında çözücüler kullanıldığında propolisden izole edilecek maddelerin farklılaştığı ve birçok bileşenin izole edilemediği de belirlenmiştir. Çalışma sonunda propolis ekstraktının hazırlanmasında en uygun çözünenin %96'lık etanol olduğu belirtilmiştir [68].

Pietta ve arkadaşları da, propolisin en fazla %96'lık etanolde çözüldüğünü belirtirken, tıbbi amaçlı kullanımlarda %70'lik etanol ile hazırlanan propolis çözeltisi, kimyasal analizlerde %99'luk etanol ile hazırlanan propolis çözeltisi kullanımının uygun olduğunu bildirmişlerdir [69].

2004 yılında yapılan çalışmada, propolis ekstraksiyonu için çözücüye bağlı olarak, propolisin çözünürlüğü ve ekstre olmuş kısımları da farklılık gösterdiği belirlenirken, biyolojik çalışmalar için uygun çözücünün etanol ve su/metanol karışımlarının olduğu

belirlenmiştir. 300'den fazla kimyasal madde ihtiva ettiği belirtilen propolisin, içeriğinin floraya bağlı olarak değiştiğide belirtilmiştir. Propolisin içeriğinden dolayı medikal kullanımda problemler yaşandığı da belirtilmektedir [74].

1.2.1.3. Propolis Hakkında Diğer Çalışmalar

Propolis, arılar tarafından ağaçların kozalak ve kabuklarından, bitkilerin filizlerinden ve tomurcuklarından, polenlerden, yağlardan ve özel reçine karışımından oluşan çok kuvvetli antibakteriyel, antifungal ve antiviral etkiye sahip yapışkan bir madde olarak tanımlanırken, propolis, sağlık açısından vücut yoluyla alınması gereken 22 hayati öneme sahip besini ihtiva etmektedir. Bu nedenle günümüzde doğal ilaç olarak belirtilmektedir [70].

1983 yılında yapılan bir çalışmada, propolisin yapısındaki flavonoidler sayesinde antimikrobiyal etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Toplandığı ortama bağlı olarak, propolisin yapısında yaklaşık 80 farklı flavonoid olduğu belirtilmiştir [71].

Kutluca ve arkadaşları, propolisin yapısında civa, flor, nikel, sodyum, potasyum, klor, fosfor, kobalt, silisyum, molibden, kurşun, silisyum, aliminyum, bakır, magnezyum, mangan ve çinkonun bulunduğu oransal olarak mangan ve çinkonun daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca propolisin yapısında, toplandığı yere bağlı olarak, 8-17 farklı aminoasit bulunduğunu göstermişlerdir [72]. Benzer bir çalışma kanbur ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır [73]. Çizelge 1.1'de propolis içerisinde tespit edilen bileşikler verilmiştir.

Çizelge 1.1. Propolis içersindeki bileşik sayıları [70]

Bileşikler	Tanımlanan Bileşik Sayısı (Ad)
Flavanoidler	38
Hidroksiflavonlar	27
Hidroksiflavononlar	11
Kalkonlar	2
Benzoik Asit ve Türevleri	12
Asitler	8
Esterler	4
Benzaldehit Türevleri	2
Sinamil ve Sinamik Asit ile Türevleri	14
Alkoller, Ketonlar, Fenoller	8
Heteroaromatik Bileşikler	12
Terpen ve Sekuterpen Türevler	7
Alifatik Hidrokarbonlar	6
Sekuterpen ve Triterpen Hidrokarbonlar	11
Steroller ve Steroid Hidrokarbonlar	6
Mineraller	22
Şeker	7
Aminoasitler	24

Yapılan bir araştırmada, propolis bilinen en yüksek antioksidan özelliğe sahip nar suyu ve domatesten 62 ve 120 kat daha fazla antioksidan özelliğe sahip olduğunu göstermişlerdir [75].

Propolisin etanolik ekstraktlarının gram (+) grubundan olan Staphylococcus Aureus bakterisinin biyofilm oluşumuna ve lipaz ve koagulaz enzimleri gibi önemli virülens faktörlere karşı etkisinin belirlendiği çalışmada, virülans faktör koagulazın tamamen

baskılandığı, lipazın güçlü bir şekilde indirgendiği ve doza bağlı olarak biyofilm oluşumunun engellendiği gösterilmiştir [76].

1995 yılında yapılan bir çalışmada, 12 ayrı propolis örneği incelenmiş ve antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. Minimal inhibitör konsantrasyon (MİK) değerleri, *S. Aureus* ve *Bacillus Subtilis* için 60-80 µg/ml, *E. Coli* için 600-800 µg/ml olduğu belirtilmiştir. Propolisin antibakteriyel etkisinin fenolik ve flavonoid bileşiklerine bağlı olduğu gösterilmiştir. Propolisin gram pozitif mikroorganizmalara, gram negatif mikroorganizmalara göre daha etkili olduğunu da belirtilmiştir [77].

2015 yılında yapılan bir çalışmada, antibakteriyel aktivitenin farklı bileşenler ile ve bunların oranları ile olan ilişkisi incelenmiştir. Propolisin yapısında bulunan polar grup miktarı arttıkça antibakteriyel özelliğin azaldığı, kafeik asit türevi, dihidroflavon ve kafeik asitten farklı bir fenilpropanoidin artması ile de antibakteriyel aktivitenin arttığı belirtilmiştir [78].

2005 yılında yapılan bir çalışmada, arı ırklarının propolisin antibakteriyel özelliği üzerine etkisi incelenmiş ve arı ırk farkının da propolisin özelliklerini önemli ölçüde etkilediği dolayısı ile antibakteriyellik özelliğini de etkilediği belirtilmiştir [79].

Propolisin antimikrobik etkisini hücre bölünmesini engelleyerek sağladığı ve bu mekanizmada esas etkili bileşiklerin pinosembrin, galangin ve pinobanksin gibi flavonoidler, sinnamiliden asetik asit, benzil p-kumarat ve kafeik asit esterleri olduğu bildirilmiştir [80-82].

Propolis içerisinde bulunan CAPE (kafeik asit fenetil ester) bakımından da zengindir. Yapılan bir çalışmada, farelere tümör aşılannmış ve 100 günlük propolis tedavisinin tümör üzerine etkisi incelenmiş ve tümör büyümesini baskıladığı belirlenmiştir [83].

Yapılan bir çalışmada, propolisin %0,25- %2 konsantrasyonlarda alkollü ekstraktlarının dermatofitlere (cilt mantarı) karşı aktif olduğu belirtilmiştir [81]. Benzer bir çalışma da flavonoidler ve kafeik asit türevlerinin cilt hastalıklarından sorumlu olan maya ve mantarları engellediğini de gösterilmiştir [84].

Propolisin deride yara iyileşmesi, yanık, iltihabi yara, cilt inflamasyonu ve diğer deri hastalıklarında tedavi edici etkisinin bulunduğu belirtilmiş ve yara iyileşmesinden sorumlu olan en önemli içeriğinin flavonoidler ve fenolik asit bileşikleri olduğu da bildirilmiştir [85].

Kumova yaptığı çalışmada, %70'lik alkolle propolisin çözünen kısmının antibiyotiklerle etkileşim içerisinde olduğunu birlikte kullanıldığında, bu ilaçların etkisini arttırdığını, antioksidatif etkisi olduğunu ve ikinci derecede yanıkların tedavisinde olumlu sonuçlar veren güçlü bir antiseptik olduğunu belirtmiştir [70].

1979 yılında yapılan bir çalışmada, propolisin etanol özütlerinin kemik iyileşmesinde etkili olduğu vurgulanmıştır [81]. Benzer bir çalışmada ratlar (fareler) üzerinde yapılmış ve kemik iyileşmesi üzerine etkisi olduğu belirtilmiştir [86].

Yapılan bir çalışmada, kemik oluşumu, histofometrik olarak değerlendirilmiş ve propolisin erken dönem kemik oluşumunda etkisi olurken, geç dönem kemik oluşumunda herhangi bir etkisi olmadığı belirtilmiştir [87].

Yapılan bir çalışmada, bal ve propolisin antioksidan aktivitesi, toplam fenolik madde içeriğine bakılırken aynı zamanda demir (III) indirgenme gücü (FRAP), bakır (II) indirgeme kapasitesi (CUPRAC) ve DPPH radikal temizleme kapasitesi testleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Toplam antioksidan kapasitenin ölçülmesinde kullanılan iki ayrı demir (II) ve bakır (II) indirgenme testlerinin birbirleriyle paralel olduğu, kestane balı ve propolis numunelerinin indirgen yapıya sahip olduğu, oksidan veya pro-oksidan etkiye sahip olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda etanolik propolis ekstraktlarının, metanolik ekstraktlardan daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu sonucuna da ulaşılmıştır [88].

Son yıllarda yapılan çalışmalar, flavonoidler ve bazı bileşiklerin serbest radikal temizleme etkisinin araştırılması üzerinedir. Kuarsetin, kamferol, isoalpinin, kamferid ramnositin, ramnetin, isoramnetin, galangin, pinosembrin ve pinobanksin gibi antioksidan özellikteki flavonoidlerin yanında propolis ekstraktındaki E vitamini, histidin ve redoks aktif bileşiklerinin de radikalleri temizleme süreci üzerine etkilerinin mevcut olabileceğini göstermiştir [89].

Majör flavonoidlerden etkili bir antioksidan madde olan kuersetin, doku yenilenmesinin hızlandırılması, arttırması ve ileri yaşlardaki hastalarda bazı enzimlerin aktifleştirilmesini sağladığı da belirlenmiştir [90].

Propolisin bağışıklık sistemini güçlendiren etkisi bulunmaktadır. Mantar mayasıl sorunlarına, zararlı bakterilere, viral enfeksiyonlara karşı kullanılmaktadır. Kanseri önlemede ve kanserle mücadelede etken maddeler içermektedir. Alışılmış antibiyotik etkilerininin 100 kat daha fazla etkiye sahip olduğu gösterilmiştir [91].

Yapılan bir çalışmada, Türkiye’de farklı bölgelerden toplanan propolislerin etanollü ekstraktının Klebsiella Pneumoniae ve Morganella Morganii’ye karşı etkili olmadığı, gram (-) bakterilerden Escherichia Coli gelişiminde güçlü inhibitör etki gösterdiği bildirilmiştir [92,93]. Başka bir çalışmada gram (+) bakterilerin propolise daha hassas olduğu belirtilmiştir [94].

Çin’in 12 değişik bölgesinden toplanan propolis ile yapılan bir çalışmada, Yunnan bölgesi hariç, diğer tüm propolislerin antioksidan özelliğe sahip olduğu ve kafeik asit, ferulik asit ve kafeik asit fenil esterlerince zengin olduğu tespit edilmiştir [95].

Kayseri yöresinde toplanan propolisin etanolik ekstraktının 16-1024 µg/ml aralığındaki konsantrasyonlarının Helicobacter Pylori üzerinde antibakteriyellikleri, disk difüzyon ve agar dilüsyon yöntemleri ile incelenmiştir. Disk difüzyon testine göre 64 µg/ml ve üzeri konsantrasyonlarda belirgin inhibisyon zon çapları gözlenirken, agar dilüsyon yönteminde minimal inhibitör konsantrasyon 128 µg/ml olarak belirlemişlerdir [96].

1.2.1.4. Tekstil Materyallerinin Antibakteriyellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Tekstilin önemli bir yelpazesini oluşturan medikal tekstillerin satış hacmi, 7 milyar dolar civarındadır. Pazar payı ve toplumsal bilinçlenme nedeniyle antibakteriyel apre önemli bir bitim işlemi haline gelmiştir [97].

Tekstil ürünlerinin yapısı itibarı ile mikro organizmaların yaşaması ve büyümesi için uygun ortamlardan biridir. Antibakteriyellik işlemi sonrasında bakterilerin gelişmesi ve çoğalması için uygun ortamlar ortadan kalkmaktadır [98].

Antimikrobiyal ve antibakteriyel tekstillerde aktif madde, emdirme, kaplama, sprey, köpük teknikleri ve lif çekim aşamasında tekstil yapısına dahil edilmektedir [99].

Cerrahi giysi, klinik önlük imalatında kullanılmak üzere, farklı lif karışımlarından (%100 pamuk, %100 poliester, pamuk/poliester ve poliester/pamuk/karbon) üretilmiş Sanitized-Ag ticari isimli quarterner amonyum tuzu esaslı antimikrobiyal madde içeren kumaşlar kullanmışlardır. Bu giysilerin andida albicans, staphylococcus aureus, escherichia coli bakterilerine karşı dayanıklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [100].

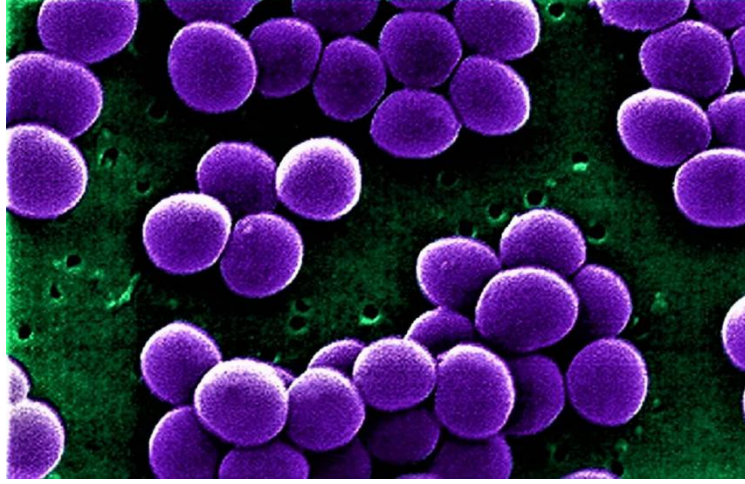
1999 yılında yapılan bir çalışmada, mikroorganizma ve kana karşı bariyer özelliği sağlayan tekstil yüzeylerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Pamuklu dokuma kumaş ve spun-laced dokusuz kumaşa, kitosan ve floropolimer pad-dry ve pad-cure methodlarını kullanarak uygulanmıştır. Shake flask metodu kullanılarak antimikrobiyal aktivite ölçülmüştür. Kitosan kullanılmayarak işlem görmüş pamuklu kumaşa koloni sayısında %97 azalma olurken %1,1 konsantrasyonda kitosan ilavesi ile dokusuz kumaşın koloni sayısında %98 azalma görüldüğünü söylemişlerdir. Kan iticilik özelliğinin dokusuz kumaşlar ile daha iyi sağlandığı da belirlenmiştir [101].

2011 yılında yapılan bir çalışmada sol jel teknolojisi uygulanarak tekstil materyallerine antibakteriyel özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Gümüş nitrat ve titanyum isopropoksit kullanılarak titanyum dioksit üzerine gümüş iyonları absorbe edilmiştir. Elde edilen ürünün Staphylococcus Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [102].

1.3. Bakterilere Genel Bakış

Bakteri familyası çok geniş bir skalaya yayılmış olan bakterilerden çalışmada kullanılan Gram (+) ve gram (-) bakteriler özellikleri aşağıda verilmiştir.

Staphylococcus Aereus: Gram (+) familyasından olan Staphylococcus Aereus Resim 1.3'de verilmiştir. Menenjit, septisemi ve iltihaplı yaralara neden olan bu bakteri 18-40 °C sıcaklıklarda gelişim göstermektedir [103].



Resim 1.3 Staphylococcus aureus [104]

Klebsiella pneumoniae: Gram (-) familyasından olan Klebsiella Pneumoniae Resim 1.4'te verilmiştir. Hareketsiz olan bakteri 37°C ve pH 7'de üreyebilmektedir. Vücut direncinin kırılması sinüzit, otitis media gibi hastalıklara yol açmaktadır [105].



Resim 1.4 Klebsiella pneumoniae [106]

2. MATERYAL ve METOD

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada mikrokapsül üretiminde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

	Kimyasal Madde	CAS Numarası	Marka
Ekst. Mal.	Etanol	64-17-5	Merck
Kompleks Koa. (Duvar Mal.)	Arap zımkı	9000-01-5	Merck
	Jelatin (Tip B)	9000-70-8	Sigma
	Glutaraldehit	111-30-8	Sigma
	Sodyum hidroksit	1310-73-2	Merck
	Asetik Asit	64-19-7	Merck
Kompleks Koa. (Çekirdek Mal.)	Propolis	-	Yalova Arıcılar Birliği
	Kekik Yağı	-	-
	Sarımsak Yağı	-	-
	Pirinç Yağı	-	-
	Zeytin Yağı	-	-
	Knittex FFRC	Ticari ürün	
	Metanol	67-56-1	Merck
	Folin-Ciocalteu reaktifi	5995-86-8	Merck
	Gallik asit	149-91-7	Sigma
	Sodyum karbonat	497-19-8	Merck
	Sodyum nitrit	7632-00-0	Sigma
	Aliminyum klorür	7446-70-0	Sigma
	Kuersetin	117-39-5	Sigma
	Difenil-1-pikrihidrazil (DPPH)	1898-66-4	Sigma

Etanol: Bir alkol türü olan etanol bitkisel, yanıcı, renksiz bir bileşiktir. Resim 2.1’de etanolün kimyasal yapısı verilmiştir.



Resim 2.1 Etanolün kimyasal yapısı

Propolis: Çalışmada antibakteriyel ajan olarak kullanılmıştır.

Ticari olarak belli özelliklere sahip bir propolis ekstraktı bulunmaması nedeniyle belli bölgeden toplanan ham propolis ekstraktı tarafımızdan hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılacak propolis Yalova Arıcılar Birliğinden temin edilmiştir. Resim 2.2’de Yalova Arıcılar Birliğinden alınmış propolisin ham hali gösterilmektedir.



Resim 2.2 Propolisin ham görüntüsü

Kekik Yağı: Kekik yağı *Thymus vulgaris*'ten elde edilen uçucu bir yağdır. Çalışmada mikrokapsüllerin elde edilmesi için hidrofob fazın elde edilmesi için kullanılmıştır.

Sarımsak Yağı: Sarımsak, zambakgiller familyasından *Allium* cinsi içerisinde yer alır. Çalışmada mikrokapsüllerin elde edilmesi için hidrofob fazın elde edilmesi için kullanılmıştır.

Pirinç Yağı: Pirinç yağı, güçlü bir tiamin, niasin, vitamin B-6, vitamin E, demir, fosfor, magnezyum, potasyum ve fiber kaynağıdır. Çalışmada mikrokapsüllerin elde edilmesi için hidrofob fazın elde edilmesi için kullanılmıştır.

Jelatin (Tip B): Çalışmada duvar materyali olarak doğal polimer olan jelatin kullanılmıştır. Jelatinin toksik olmaması, doğal ve biyobozunur olması nedeniyle mikrokapsüllerin duvar malzemesi olarak kullanılmasında tercih edilmiştir. Jelatin kollajenin yapısında bulunan yüksek molekül ağırlığına sahip suda çözünür proteinlerinin heterojen bir karışımıdır. Proteinler, derinin, tendonların, kemiklerin suda kaynatılması ile ekstrakte edilmektedir. Tip B jelatinler kireçle sertleşen dokulardan elde edilmektedir. Jelatin, elastik, dayanıklı, güçlü şekil alma özelliği, jelleşmesinde şeffaf kalması, hidrofilitik kolloid özelliğine sahiptir [107, 108].

Jelatinin özellikleri:

Depolama sıcaklığı : 2-8 °C

Çözünürlük : Suda, 50 °C'da 67 mg/ml, çok hafif sarı renkte çözelti

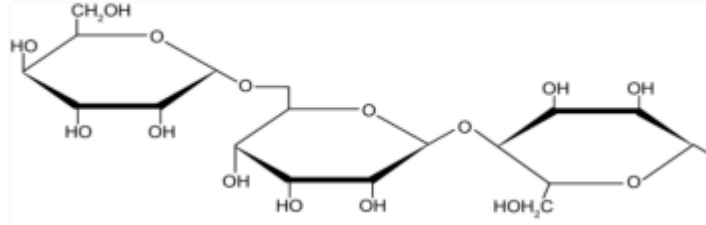
pH : 4,0-6,0 (25 °C, 67mg/ml sulu çözeltisinde)

Çözünürlük : Sıcak suda çözünür

Arap Zamkı: Arap zamkı, L-arabinoz, D-glukronik asit, D-galaktoz ve L-ramnoz ile yaklaşık %2 protein içeren bir polimerdir. Yüksek çözünürlüğe, düşük viskoziteye, emülsifiye edici özelliğe sahiptir [7].

Arap zamkının özellikleri:

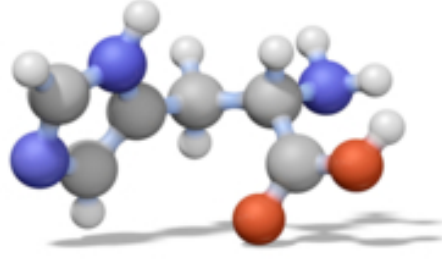
Depolama	: 15-25 °C'da
Yoğunluğu	: 1,4 g/cm ³
pH	: 5 (20 °C'da 100 g/l çözeltisinin)
Kütle Yoğunluğu	: 400 g/cm ³
Çözünürlüğü	: 500 g/l



Resim 2.3 Arap zamkının yapısı [21]

Glutaraldehit: 5 Karbonlu bir aldehittir ve yapıları gereği karbonil grubu içermektedir. Grutaraldehit protein molekülü içerisinde kilizinin veya hidroksilizininiamin gruplarını kovalent olarak bağlamakta rol oynamaktadır. Tuzlar, organik çözücüler veya non-iyonik polimerlerin sebep olduğu protein moleküllerinin fiziksel agregasyonu ile sağlanan yapıdan sağlam bir yapı oluşturmaktadır [109]. %50'den daha düşük konsantrasyonlu glutaraldehit çözeltileri yanmaz, patlayıcı değildir. Mikrokapsüllerin çapraz bağlanmasında kullanılmaktadır.

Kimyasal çapraz bağlamada aminoasitlerin karboksil, amino grupları ve hidroksil grupları bağlanmaktadır [110]. Resim 2.4'te glutarladehitin moleküler yapısı görülmektedir. Çalışmada, %25'lik glutaraldehit sulu çözeltisi kullanılmıştır.



Resim 2.4 Glutaraldehitin kimyasal yapısı

Glutaraldehitin özellikleri:

Depolama sıcaklığı : 15-30 °C

Molekül Ağırlığı : 100,11

Yoğunluğu : 0,72 g/cm³

Sodyum hidroksit: Mikrokapsülleme işlemi sırasında pH ayarı yapmak için kullanılan bir bazdır.

Asetik asit: Mikrokapsülleme işlemi sırasında pH ayarı yapmak için kullanılan bir asittir.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma sırasında kullanılan cihazlar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kullanılan cihazlar

<u>Cihaz</u>	<u>Marka/Model</u>
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Mtops MS300HS
PH metre	Mettler Toledo fb20 (0,1 hassasiyet)
Hassas Terazi	Radwag / AS220.R2
Saf su cihazı	Eurosan, Türkiye
Mikroskop	Nikon Ecliple E100 / Euromex – FL 100LED
Etüv	FN 120 Nuve
Ev tipi buzdolabı	Vestel
Yıkama haslığı test cihazı	SDL Atlas, İngiltere
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	JXA-8230, USA
FT-IR spektrofotometresi	Perkin Elmer, ABD
DTA/TGA	Hitachi STA-7300
Fulard	Ataç ATC-F350
UV spektrofotometre	Uv-1280

Isıticılı Manyetik KarıştırıcıMtops MS300HS

- Sıcaklık aralığı : Max 380 °C ayarlanabilir.
- Karıştırma Hızı : 100 – 1500 rpm ayarlanabilir.



Resim 2.5 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

PH metre Mettler Toledo fb20 (0,1 hassasiyet)

- pH ölçüm aralığı : 0,00 – 16,00
- pH hassasiyet : 0,1



Resim 2.6 pH metre

Hassas Terazi Radwag / AS220.R2

Kapasite : 220 gr / 10 mg
Hassasiyet : 0,1 mg
Dara Alanı : 220 gr



Resim 2.7 Hassas Terazi [111]

Mikroskop Nikon Eclipse E100 / Euromex – FL 100LED

Eclipse 100 : Objektifler 4x, 20x, 40x, 60x, DL 10x, DL 40x, DL 100x [112].

Euromex : HWF 10x / 22 mm göz mercekleri www.euromex.com [113].



Resim 2.8 Mikroskop

Etüv FN 120 Nuve

- Sıcaklık çalışma aralığı : +5 °C- 250 °C
- Hacim : 120 lt.
- Ayarlanabilir zaman.



Resim 2.9 Etüv

Taramalı elektron mikroskobu JXA-8230, USA

- Element Ölçüm Aralığı : B (5) to U (92)
- Çözünürlük (SEI) : 6nm
- Büyütme : 40x to 300.000x
- Hızlandırma Voltajı : 0,2 to 30 Kv



Resim 2.10 Taramalı Elektron Mikroskobu [114]

2.1.3. Kullanılan Kumaş

Çalışmada kullanılan kumaşın hammaddesi olan pamuk liflerinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'te gösterilmiştir [115].

Çizelge 2.3. Pamuğun fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk	1.54
Termal iletkenlik	Orta
Isıya karşı dayanım	İyi, uzun süreli etkileşimlerde sararmalar görülmektedir.
Isıya karşı davranışı	120 ⁰ C civarında sararır ve 150 ⁰ C'ın üstünde bozunmaktadır.
Dinamometrik özellikler	Tenasite: 25-40g/tex
Kopma uzaması	%6-8(kuru), %7-10(ıslak)
Nem içeriği	%8,5

Çalışmada kasar işlemi görmüş bezayağı, %100 pamuklu dokuma kumaş kullanılmıştır. Kullanılan kumaş özellikleri Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Kullanılan kumaş özellikleri

Doku Tipi	%100 Pamuklu Kumaş
Gramaj	1,27 m2
Atkı sıklığı	27 tel/cm
Çözümlü sıklığı	35 tel/cm

2.2. METOD

2.2.1. Propolis Ekstraktının Hazırlanması

Yapılan ön deneme çalışmaları sonunda en iyi ekstraksiyonun aşağıda verildiği şekli ile sağlandığı görülmüştür.

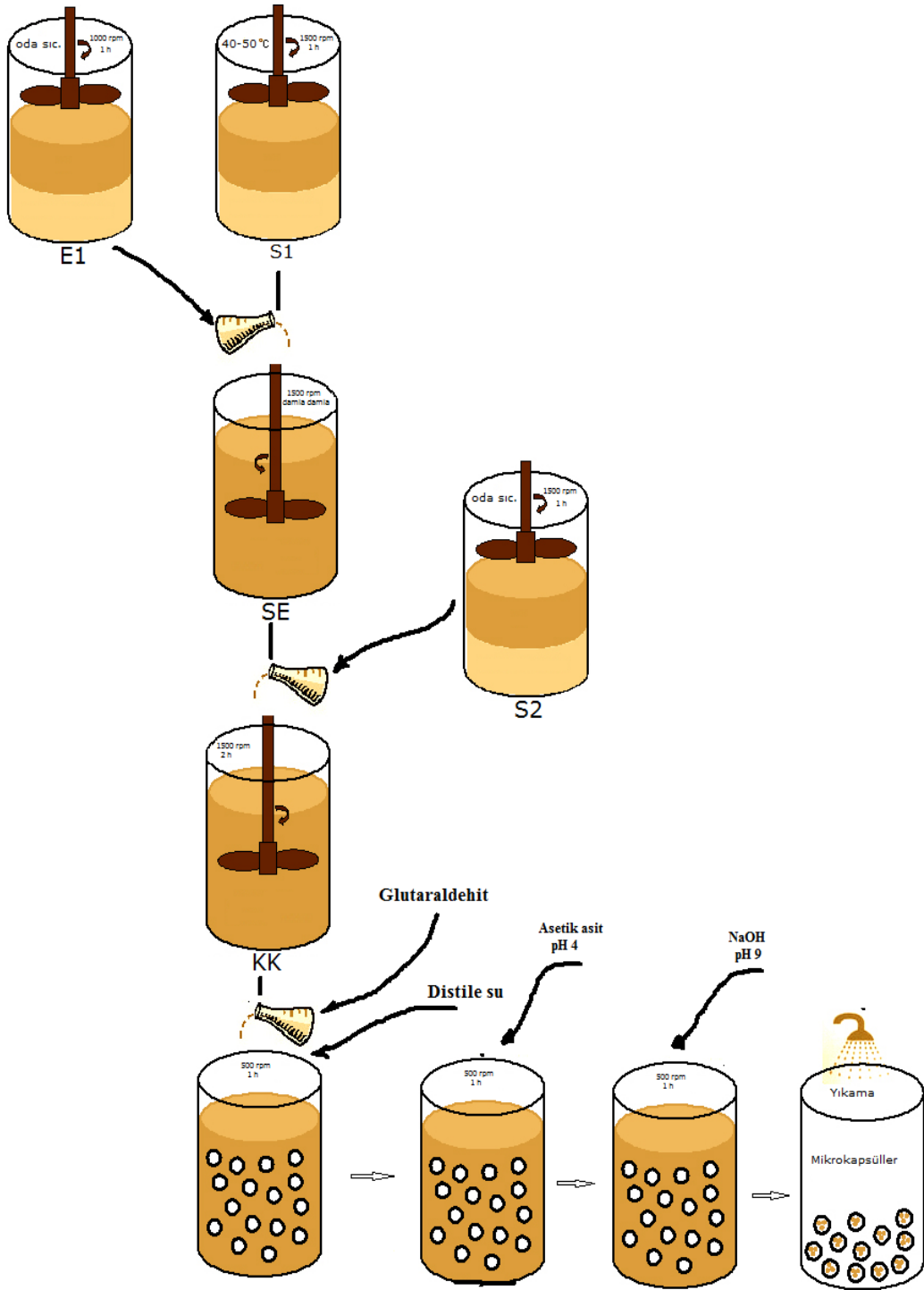
Buzdolabında dondurulan propolis dövülerek toz haline getirilmiştir. 25 gr toz propolis 50 ml etil alkolde, 45-60 °C’da (60 °C’ın üzerindeki sıcaklıklarda bozulduğu için bu sıcaklığın üzerinde çıkılmamıştır.), 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra ekstraksiyon işleminin tamamlanması için propolis, ışık almayan (koyu renkli) bir şişede, buzdolabında 1 hafta bekletilmiştir. Bekleme işlemi sonunda ekstraktın üzerindeki koyu renkli kısım şırınga yardımı ile alınarak propolis ekstraktı olarak kullanılmıştır. Resim 2.11’de propolis ekstraktı görülmektedir.



Resim 2.11 Propolis ekstraktı

2.2.2. Mikrokapsüllerin Hazırlanması

Mikrokapsül üretiminde kompleks koazervasyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, duvar malzemesi olarak jelatin (anyonik polimer) arap zankı (katyonik polimer) kullanılmıştır. Kapsül oluşumunun sağlanması için glutaraldehit ile çapraz bağlanma gerçekleştirilmektedir. Jelleşme ve çapraz bağlanma aşamalarında pH ayarı sodyum hidroksit ve asetik asit ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan çözeltiler ve işlem akışı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Kompleks koaservasyona göre işlem akışı

Mikrokapsüllerin üretiminde optimum işlem koşullarını belirlemek amacı ile Çizelge 2.5'te verilen deney seti hazırlanmıştır.

Çizelge 2.5. Mikro kapsül üretimi deney seti

	Hazırlanan Mikro kapsül Örnekleri						
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Jelatin (%)	8	8	8	8	12	12	12
Arap zamkı (%)	8	8	8	8	12	12	12
Propolis (ml)	30	30	30	30	30	40	20
Pirinç yağı	30			-		30	30
Zeytin yağı	-	-	-		30	-	-
Sarımsak yağı		15	30				
Kekik yağı		15		30			
Glutaraldehyd (%)	3	3	3	3	3	2	5
pH (Asetik Asit)	4-4,5	4-4,5	4-4,5	4-4,5	4-4,5	4-4,5	4-4,5

S1 çözeltisi : Toz halindeki jelatin deney setinde verilen konsantrasyonlarda distile su içerisinde 40 – 50 °C’da, 1500 rpm hızda 1 saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

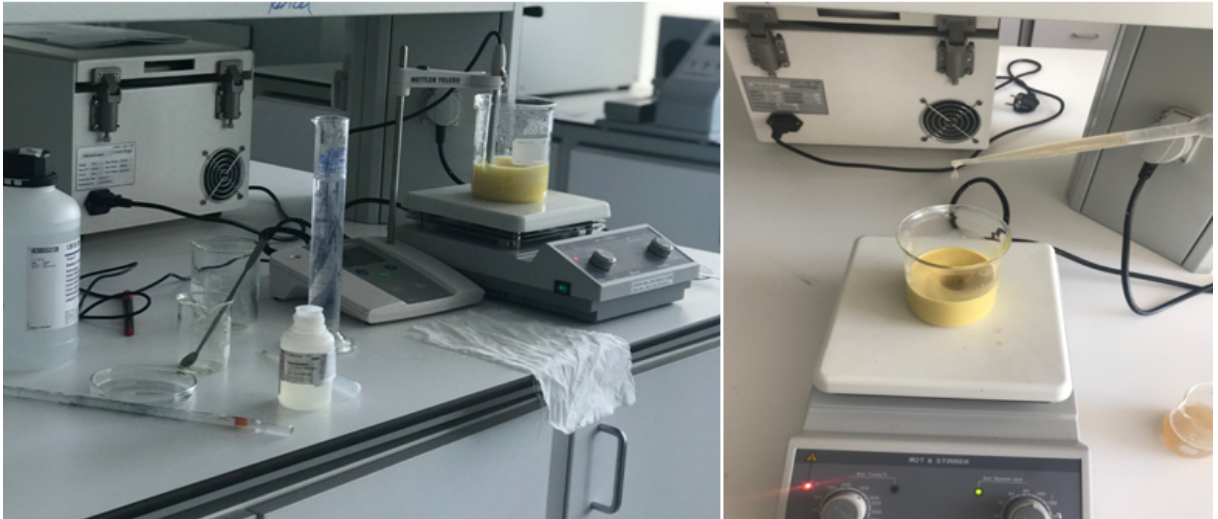
S2 çözeltisi : Arap zamkı deney setinde verilen konsantrasyonlarda distile su içerisinde oda sıcaklığında, 1500 rpm hızda 1 saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

E1 emülsiyonu: Propolis ve deney setinde belirtilen yağ 1000 rpm’de 1 saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

SE çözeltisi : 1500 rpm karıştırma hızında propolis emülsiyonu damla damla jelatin çözeltisine ilave edilmiştir.

KK çözeltisi : S2 çözeltisi, 1500 rpm karıştırma hızında SE çözeltisine yavaş yavaş ilave edilerek kompleks koaservat çözeltisi (KK) elde edilmiştir. İlave tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında 2 saat 1500 rpm’de manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir.

2 saat sonunda glutaraldehit ilave edilerek karışım hızı 500 rpm’e düşürülerek distile su ile karışım seyreltilmiştir. Asetik asit ilavesi edilerek pH 4’e ayarlanmış mikrokapsül oluşumu sağlanmıştır. Karışım 1 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Mikrokapsülasyonunun durması için NaOH ilave edilerek pH 9’a ayarlanmıştır. Resim 2.12’de mikrokapsülasyon evresi gösterilmiştir. Mikrokapsülleme işlemi tamamlandıktan sonra, mikrokapsüller çözelti üzerinden toplandı, distile su ile yıkanarak kumaşa aktarılmaya hazır hale getirilmiştir.



Resim 2.12 Mikrokapsül üretimi

Ön denemelerde emülsiyon yağının kapsül elde edilmesine etkisini incelemek amacı ile M1, M2, M3, M4 ve M5 kodlu çalışmalar yapılmıştır. 10*100 büyütme oranı kullanılmıştır.

M1 kodlu çalışma:

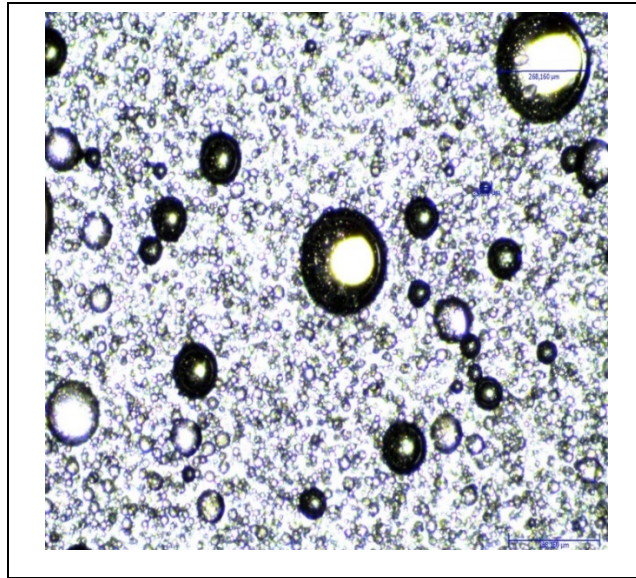
Kapsül oluşumunda yağların cinsinin farklılığını belirlemek amacı ile 30 ml pirinç yağı denenmiştir. Pirinç yağı ile düzenli kapsülasyon meydana geldiği görülmüştür. Resim 2.13’te elde edilen kapsüllerin mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Resim 2.13 M1 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller

M2 kodlu çalışma:

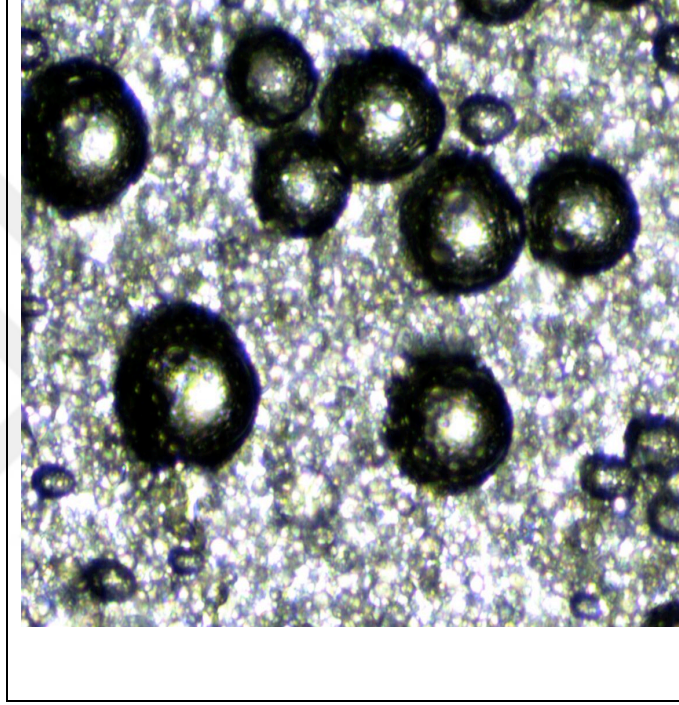
M2 kodlu çalışmada sarımsak yağının tek başına etkisi izlenmiştir. Kapsül oluşumunun düşük olduğu ve duvar kalınlıklarının yetersiz olduğu görülmüştür. Resim 2.14'te elde edilen kapsüllerin mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Resim 2.14 M2 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller

M3 kodlu çalışma:

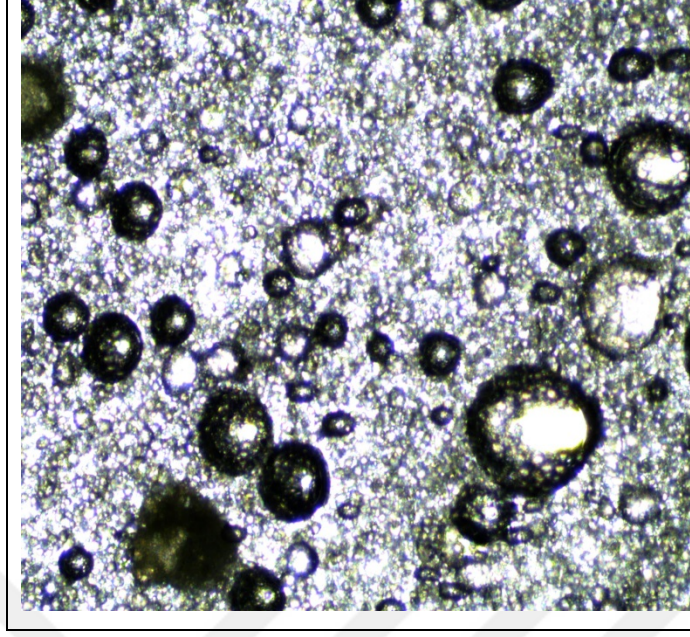
M3 kodlu çalışmada sarımsak ve kekik yağ %3'lük glutaraldehit ile mikrokapsülasyon tamamlanmış ve kapsül oluşumu gözlenmiştir. Düzgün ve sınırlı sayıda mikrokapsül oluştuğu görülmüştür. Resim 2.15'te elde edilen kapsüllerin mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Resim 2.15 M3 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller

M4 kodlu çalışma:

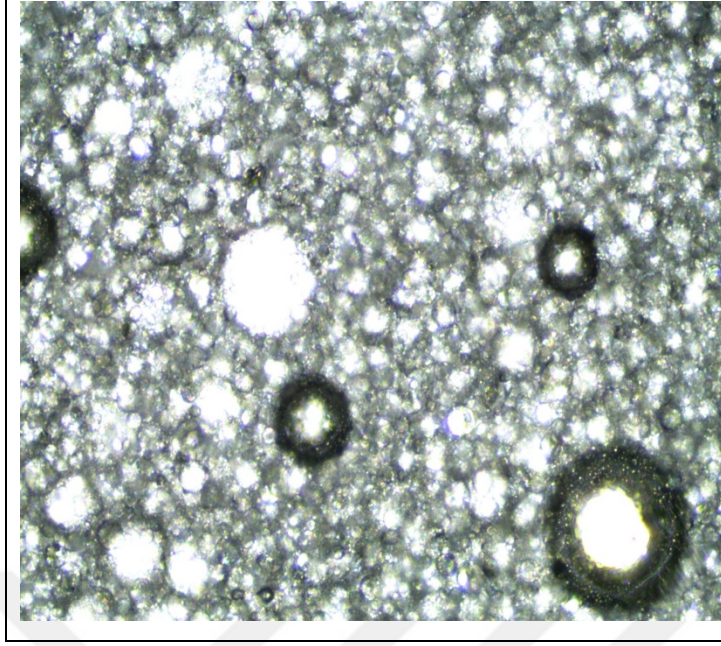
Kekik yağı kullanılarak hazırlanan mikrokapsüllerin çeperlerinin düzgün sınırlara sahip olduğu ancak kapsül oranının az olduğu görülmektedir. Resim 2.16'da elde edilen kapsüllerin mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Resim 2.16 M4 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller

M5 kodlu çalışma:

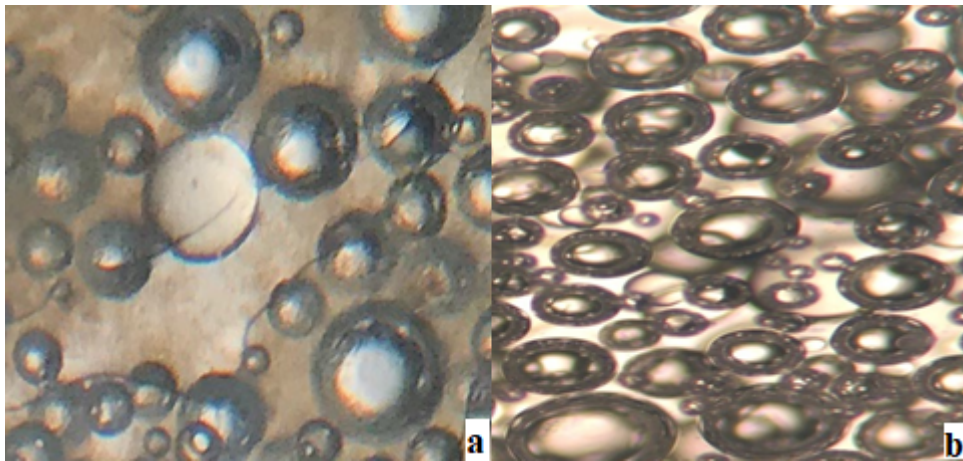
Çekirdek malzemenin emülsiyon oluşturması amacı ile kullanılan yağın cinsinin kapsül oluşumuna etkisini belirlemek amacı ile zeytinyağı kullanılmış ve kapsül oluşumunun çok düşük seviyede olduğu görülmüştür. Mikrokapsül oluşumu için düşük viskoziteye sahip yağ kullanılması gerekmektedir. Zeytinyağının viskozitesinin yüksek olması nedeni ile mikrokapsül oluşumu düşük seviyede olmuştur. Resim 2.17’de elde edilen kapsüllerin mikroskop görüntüsü verilmiştir [116].



Resim 2.17 M5 kodlu kompleks koaservattan elde edilen mikrokapsüller

M6 ve M7 kodlu çalışmalar:

Ön çalışmalarda kullanılacak propolis miktarının antibakteriyel aktiviteye etkisini belirlemek amacı ile propolis miktarı 40 ve 20 ml olarak kullanılmış ve yapılan antibakteriyellik testi sonucu propolis miktarının fazla olması ile kapsülasyon oluşumunda bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Resim 2.18’de çalışmaya ait mikroskop görüntüleri verilmektedir.

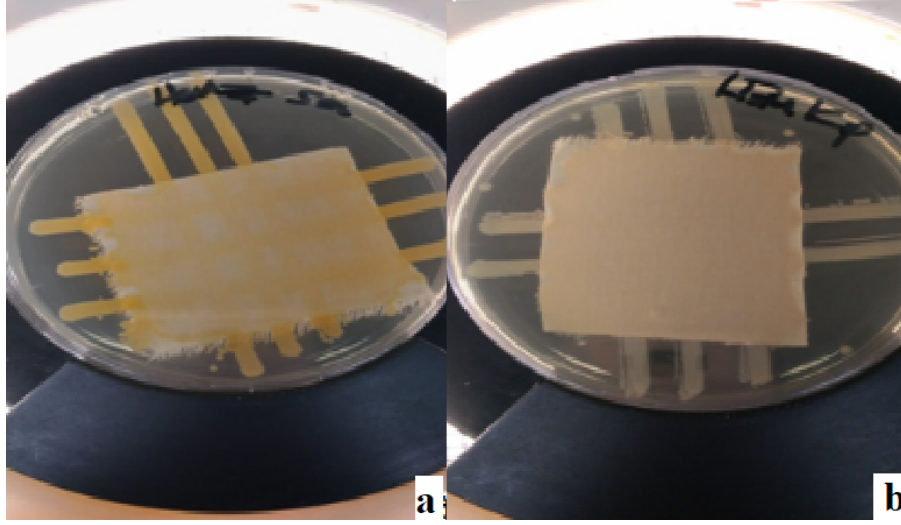


Resim 2.18 M6 (a) ve M7(b) kodlu kompleks koaservatlardan elde edilen mikrokapsüller

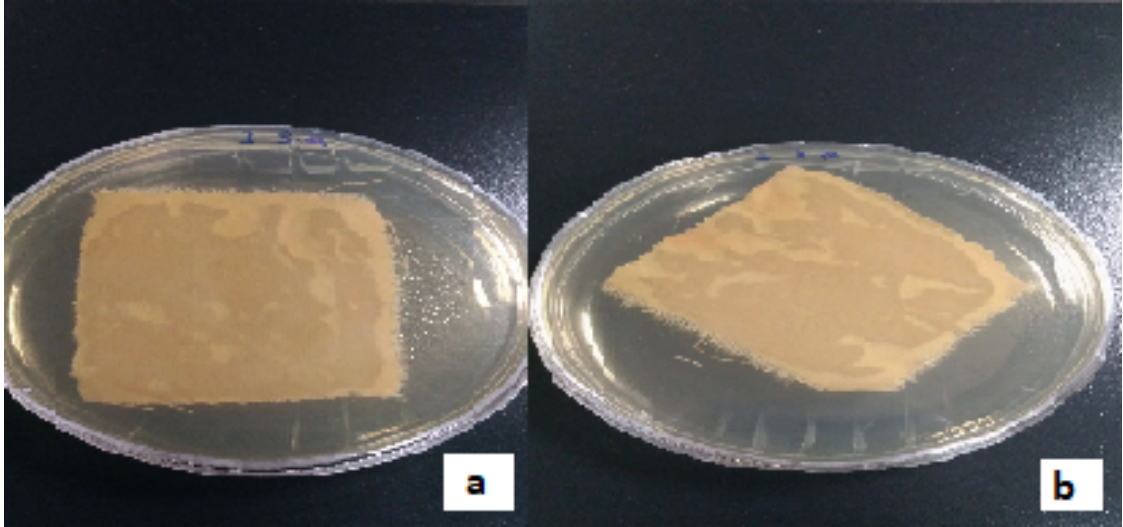
M6 ve M7 kodlu koaservatlar ile işlem görmüş kumaşlara agar plaka yöntemine göre AATCC 147 metodu ile antibakteriyellik testi yapılmış ve uygun propolis miktarına karar verilmiştir. Çizelge 2.6’da görüldüğü üzere propolis miktarındaki değişimin antibakteriyellik üzerine net bir etkisi görülmezken antibakteriyelliğinkumaşa aktarılan kapsül miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle 20 ml propolis kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 2.6 Antibakteriyellik test sonuçları

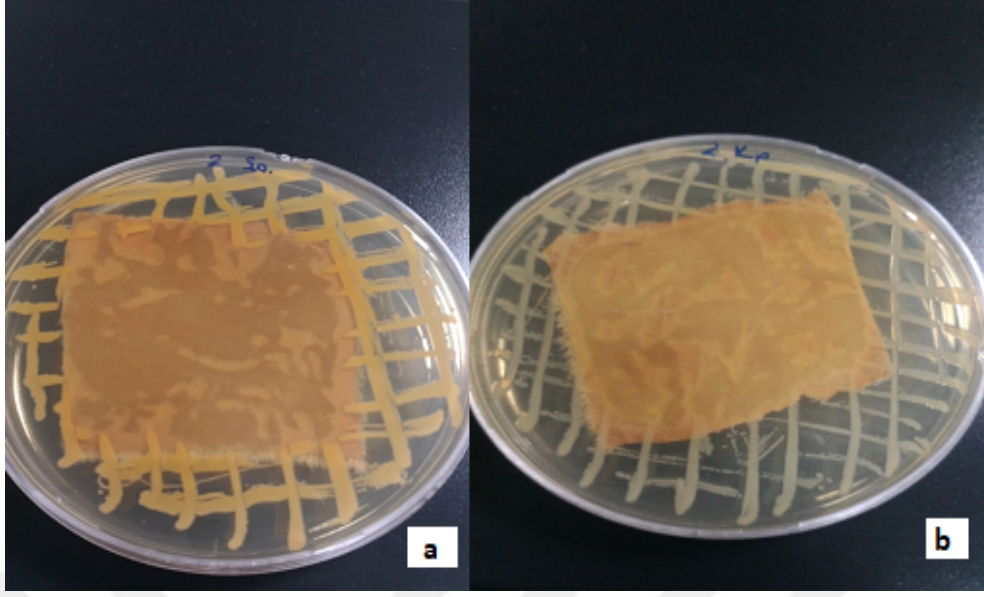
Örnek adı	S. aureus		K. pneumoniae	
	İnhibisyon zonu	Temas yüzeyinde üreme	İnhibisyon zonu	Temas yüzeyinde üreme
M2	Gözlenmedi	Üreme görülmedi	Gözlenmedi	Üreme görülmedi
M3	Gözlendi	Üreme görülmedi	Gözlendi	Üreme görülmedi
M4	Gözlenmedi	Üreme görülmedi	Gözlenmedi	Üreme görülmedi
M5	Gözlenmedi	Üreme görülmedi	Gözlenmedi	Üreme görülmedi
M6	Gözlenmedi	Üreme görülmedi	Gözlenmedi	Üreme görülmedi
M7	Gözlendi	Üreme görülmedi	Gözlendi	Üreme görülmedi



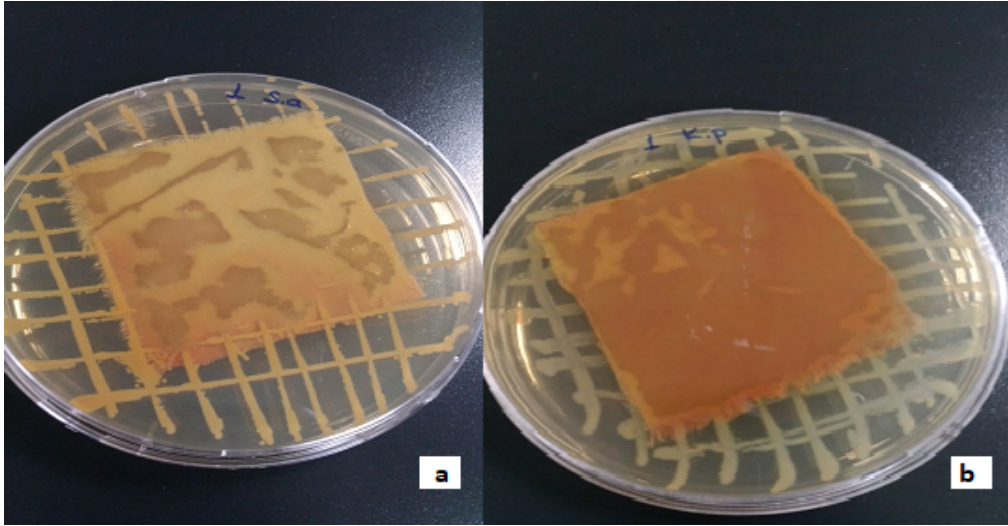
Resim 2.19 Ham kumaş için antibakteriyellik test sonuçları (a) *Staphylococcus Aereus*, (b) *Klebsiella Pneumoniae*



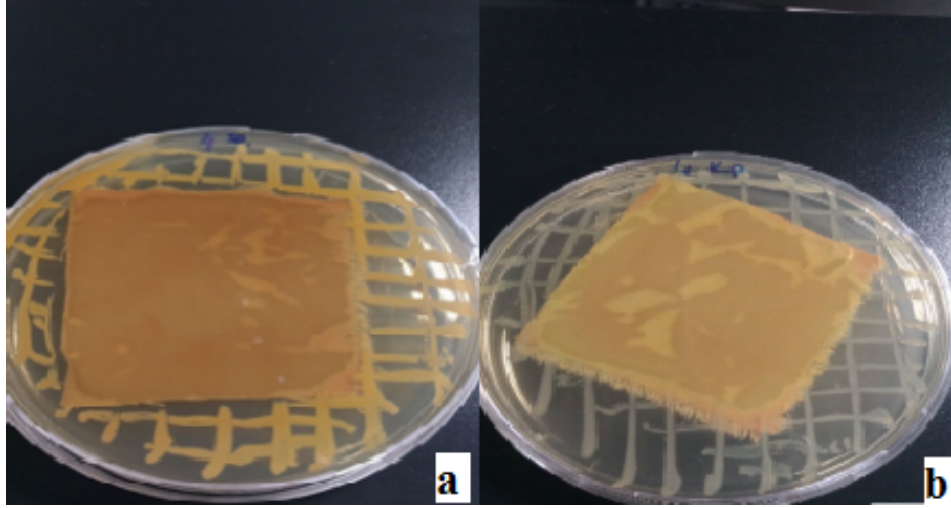
Resim 2.20 M3 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) *Staphylococcus Aereus*, (b) *Klebsiella Pneumoniae*



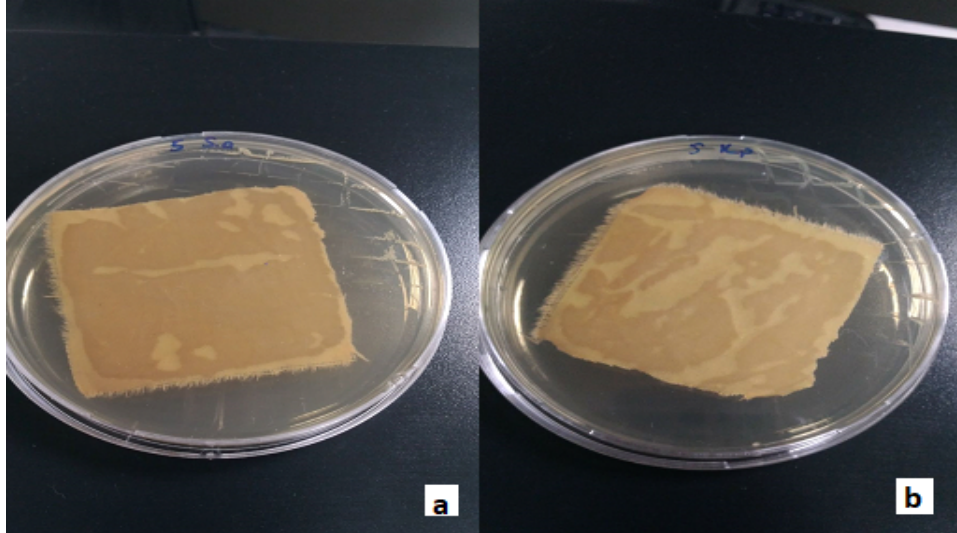
Resim 2.21 M4 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) *Staphylococcus Aereus*, (b) *Klebsiella Pneumoniae*



Resim 2.22 M5 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) *Staphylococcus Aereus*, (b) *Klebsiella Pneumoniae*



Resim 2.23 M6 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus Aureus, (b) Klebsiella Pneumoniae



Resim 2. 24 M7 kodlu deney için antibakteriyellik test sonuçları (a) Staphylococcus aureus, (b) Klebsiella pneumoniae

Resim 2.20 ve 2.24'te görüldüğü gibi M3 ve **M7 kodlu deneyler de inhibisyon zonu gözlenmiş ve üreme görülmemiştir. M3 kodlu çalışmada sinerjik etki olduğu düşünülmektedir. Ancak kapsülasyonda pirinç yağının daha etkili olduğu gözlemlenmiş ve** yapılan bu ön değerlendirmeler sonucu **M7 kodlu deney prosedürüne** göre kompleks koaservasyon yöntemi ile mikrokapsül üretimi yapılmasına karar verilmiştir.

2.2.3 Mikrokapsüllerin Kumaşa Aplikasyonu

2.2.2. bölümünde anlatıldığı şekilde elde edilen mikrokapsüller emdirme yöntemine göre AF %75 olacak şekilde 250 ml/l çapraz bağlayıcı (ticari çapraz bağlayıcı ajan Knittex FFRC) kullanılarak pH 8-9'da kumaşa emdirilmiştir. Emdirme işlemi Ataç marka fluardda 3 bar basınçta, 2m/dk hız ile gerçekleştirilmiştir. Kumaşların kurutulması ve mikrokapsüllerin fikse işlemi 100° C' ta FN 120 Nuve markalı etüvde 3 dk'lık sürede gerçekleştirilmiştir.

2.2.4. Ürünlerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Testler

2.2.4.1. Propolisin Yapısındaki Toplam Fenolik Ve Toplam Flavanoid Madde Miktarının Belirlenmesi

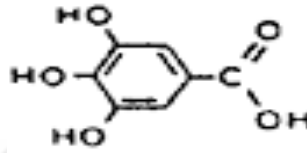
Propolisin yapısında bulunan fenol ve flavanoid miktarının belirlenmesi amacı ile stok propolis ekstraktı hazırlanmıştır. Kullanılan yöntemde etanollü ekstrakt tercih edilmesi nedeniyle metanol ile stok numune hazırlanmıştır. 120 ml etanol içerisinde 60 g ham propolis ekstrakte edilmiştir. Propolis ekstraktı şırınga ile alındıktan sonra kalıntı kurutulup tartıldı, tartılan kısım 34,14 g'dır. 120 ml etanol içerisinde yaklaşık olarak 25,86 g propolis bulunan çözelti elde edilmiştir. Toplam fenolik madde ve toplam flavonoid madde miktarının belirlenmesinde bu çözelti kullanılmıştır.

2.2.4.1.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini (Folin-Ciocalteu Yöntemi)

Örnekler içerisindeki toplam fenolik madde miktarını belirlemek için Folin–Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır. Folin-Ciocalteu reaktifi fosfomolibdat ve fosfotungstat karışımı bir reaktif olup fenolik ve polifenolik antioksidanların kolorimetrik tayininde kullanılır. Fenolik bileşikler, Folin-Ciocaltaeu reaktifi ile mavi-sarı renkli kompleksler meydana getirmektedir [117]. Bu renkli bileşikler 765 nm'deki absorbanlarına bağlı olarak belirlenmiştir. Propolisin yapısında bulunan toplam fenolik madde gallik asidin kalibrasyon eğrisinden hareket ile gallik aside eşdeğer (GAE) olarak belirlenmiştir.

Folin-Ciocalteu reaktifinin hazırlanması: 10 mL'lik deney tüplerine 1000 µL örnek, 500 µL folin-ciocalteu reaktif çözeltisi, 4,5 ml deiyonize su, 4 ml sodyum karbonat (75 gr/lL) solüsyonu eklendikten sonra 30 dk 40 °C sıcaklıkta inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası absorbanları UV-Spektrofotometre cihazında 765 nm'de okunmuştur.

Gallik asit kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması: Gallik asit kalibrasyon çizelgesini oluşturmak için 100 mg gallik asit tartılmış, bir miktar metanol içinde çözülerek hacim 100 ml'ye metanol ile tamamlanmıştır. Böylelikle 1000 ppm'likgallik asit stok standart çözeltisi elde edilmiştir. Bu stok standart solüsyon kullanılarak 50, 100, 150, 200, 250 ppm'lik gallik asit standart çözeltileri hazırlanmıştır. UV-Spektrofotometre cihazında 765 nm'de standartların absorbans değerleri belirlenmiştir. Bu kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak toplam fenolik madde miktarları mg gallik aside eşdeğer olacak şekilde hesaplanmıştır [118]. Resim 2.25'de gallik asitin kimyasal yapısı verilmiştir.



Resim 2.25 Gallik asit kimyasal yapısı [119]

2.2.4.1.2. Toplam Flavonoid Madde Miktarı Tayini

Propolisten toplam flavonoid madde miktarı alüminyum klorür kolorimetrik yöntemine göre spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Bu yöntemle göre, 0,5 mL ekstrakt metanol ile 1 mL' ye seyreltildikten sonra 4 mL saf su ve daha sonra 0,3 mL %5 NaNO₂ çözeltisi ile karıştırılmıştır. 6 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. İnkübasyondan sonra 0,3 mL %10 AlCl₃ solüsyonu ilave edilerek 4 mL 1 mol/L NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve karışımın nihai hacmi, saf su ile 10 mL' ye getirilmiştir. 15 dakikalık inkübasyonu takiben absorbans değerleri UV-Spektrofotometre cihazında 510 nm'de ölçülmüştür. Toplam Flavonoid miktarının belirlenmesi için metanol içerisinde 50, 100, 150, 200, 250 ppm' lik kuersetin standart solüsyonları hazırlanmıştır. UV-Spektrofotometre cihazında 510 nm dalga boyunda standart çözeltilerin absorbans değerleri belirlendikten sonra Kuersetin konsantrasyonuna karşı absorbans değerleri grafiği çizilmiştir. Toplam flavonoid içeriği kuersetin kalibrasyon eğrisinden hesaplanarak sonuçlar kuru ağırlık başına mg kuersetin eşdeğeri olarak ifade edilmiştir [120].

- Sodyum nitrit çözeltisi hazırlama** : 5 g NaNO₂ 100 ml distile su ile çözülmüştür.
Sodyum hidroksit çözeltisi hazırlama : 4 g NaOH 100 ml distile su ile çözülmüştür.
Aluminyum klorür çözeltisi hazırlama : 10 g AlCl₃ 100 ml distile su ile çözülmüştür.

2.2.4.1.3.Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Difenil-1-pikrihidrazil (DPPH) Radikal Söndürücü Kapasite Yöntemi ile Saptanması

Örneklerin serbest radikal giderme aktivitesi DPPH yöntemi kullanılmıştır. Analiz, Brand-Williams (1995)'in uyguladığı metoda göre yapılmıştır. Bu yöntemde göre, DPPH'nin metanol içerisinde 10⁻⁴M konsantrasyonda taze çözeltisi hazırlanmıştır. Bu solüsyondan 1 mL alınarak alüminyum folyo kaplı cam tüplere alınarak Çizelge 2.7'de belirtilen miktarlarda bitki ekstraktlarından ve metanol ilave edilmiştir. Hacim 4 ml ye tamamlandıktan sonra 30 dk karanlık ortamda ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. İnkübasyon sonrasında Uv-Spektrofotometre cihazında 517 nm dalga boyunda metanole karşı absorbanans değeri belirlenmiştir.

DPPH Radikalinin Süpürme Aktivitesi reaksiyonu inhibe etme yüzdesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Inhibisyon} = [(AK - AÖ) / AK] \times 100$$

AK: Kontrolün absorbanansı;

AÖ: Örneğin absorbanansı

Antioksidanların farklı konsantrasyonlarına karşı hesaplanan % inhibisyon değeri ile çizilen grafikten lineer regresyon ile %50 inhibisyona neden olan antioksidan derişimleri elde edilmiştir. Sonuçlar EC50 (µg/ml) olarak ifade edilmiştir.

Çizelgeler 2.7 Difenil-1-pikrihidrazil (DPPH) Radikal Söndürücü Kapasite Yönteminde kullanılan ekstrakt miktarları

Ekstrakt	Metanol	10 ⁻⁴ M DPPH
Kontrol	3 mL	1 mL
10 µL	2,990 mL	1 mL
20 µL	2,980 mL	1 mL
30 µL	2,970 mL	1 mL
40 µL	2,960 mL	1 mL
50 µL	2,950 mL	1 mL
60 µL	2,940 mL	1 mL
70 µL	2,930 mL	1 mL
80 µL	2,920 mL	1 mL
90 µL	2,910 mL	1 mL
100 µL	2,900 mL	1 mL

2.2.4.2. Mikrokapsüllerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

2.2.4.2.1. Optik Mikroskop ile Görüntüleme

Çekirdek maddesi olarak propolis kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin optik mikroskop görüntüleri, Euromex – FL 100LED optik mikroskop ile CCD video kamera aracılığı ile elde edilmiştir.

2.2.4.2.2. DTA/TGA (Diferansiyel taramalı kalorimetri)

TGA, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre numune kütesinin ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur.

Mikrokapsüllerin ısıl özelliklerini belirlemek amacı ile Hitachi STA-7300 marka cihazda gerçekleştirilmiştir. DTA/TGA analizleri, 10±1 mg numune ile, 15 °C ısıtma/soğutma hızında 25-550 °C sıcaklık aralığında azot ortamında, 60 ml/dk gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.2.3. FTIR (Fouier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)

Elde edilen üründe ki etken maddeyi belirleyebilmek amacı ile Perkin-Elmer Spectrum Two FTIR cihazı ile FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR çalışmaları mikrokapsüllerin direk FTIR gözüne yerleştirilerek yapılmıştır. 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte ölçüm yapılmıştır.

2.2.4.3. Kumaşların değerlendirilmesi

2.2.4.3.1. Add-on değerleri

Kumaşa applike edilen mikrokapsül miktarını belirlemede kullanılan add-on değerleri aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$\text{Add-on} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} * 100$$

W₁: Kumaşın aplikasyon öncesi ağırlığı

W₂: Kumaşın aplikasyon sonrası ağırlığı

2.2.4.3.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Propolis çekirdek maddeli mikrokapsüllerin morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kumaş yüzeyindeki parlamanın engellenmesi amacı ile, SEM görüntüleri alınmadan önce kumaş yüzeyine karbon kaplama yapılmıştır. SEM çalışması, JXA-8230 marka taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.3.3. Yıkama Dayanımı

Kapsül aktarılmış kumaşlar TS EN ISO 105-C06: Tekstil-Renk Haslığı Deneyleri Evsel Yıkamaya ve Ticari Müesseselerde Yıkamaya Karşı Renk Haslığı standardına göre 1, 5 ve 10 tekrarlı yıkama yapılmış ve yıkanmış numunelere antibakteriyellik testi uygulanarak aplikasyonun dayanımı test edilmiştir.

2.2.4.3.4. Antibakteriyel Test

Propolis çekirdek maddesi içeren mikrokapsül uygulanmış kumaşların antibakteriyel aktivite testleri agar plaka yöntemi AATCC 147'ye göre Ege Üniversitesi Egemikal Laboratuvarında yapılmıştır. Gram pozitif (*Staphylococcus Aureus*) ve gram negatif (*Klebsiella Pneumoniae*) bakterilere karşı antibakteriyel aktivite test edilmiştir. Mikrokapsül applike edilmiş pamuklu kumaşlardan 25x50 mm² boyutlarında kesilerek, gram pozitif veya gram negatif bir test bakterisi ile çizilmiş olan agar yüzeyi ile yakın temas halinde yerleştirilmektedir. Test edilen kumaş altında ve yan tarafında büyüme alanı, numunenin antibakteriyel aktivitesini göstermektedir.



3. ARAŞTIRMA BULGULARI

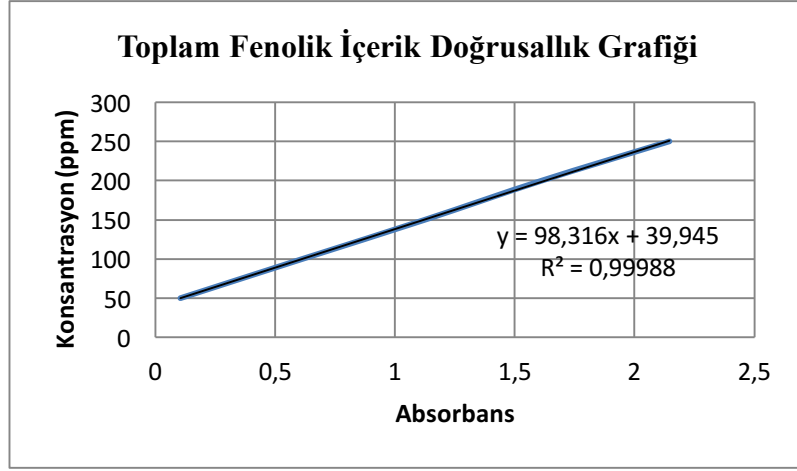
3.1. Propolisin Değerlendirilmesi

3.1.1. Fenol ve Flavonoid Miktarının Belirlenmesi

Toplam fenolik madde tayini suda ve diğer organik çözücülerde çözülmüş olan fenolik bileşiklerin folin reaktifi ile alkali ortamda renkli kompleks oluşturması esasına dayanır. Standart grafiğin hazırlanmasında, fenolik madde olarak gallik asit kullanılmıştır. Gallik asidin 50, 100, 150, 200, 250 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilerin 765 nm'deki absorbens değerleri ölçülerek Çizelge 3.1'de verilmiştir. 765 nm'deki absorbens değerleri y-ekseninde ve konsantrasyon değerleri ise x-ekseninde gösterilerek bir standart çalışma grafiği hazırlandı Şekil 3.1'de grafik verilmiştir.

Çizelge 3.1 Gallik asit konsantrasyonuna karşılık absorbens değerleri

Gallik asit konsantrasyonu Ppm	Absorbans Değeri
50	0,103
100	0,612
150	1,124
200	1,613
250	2,145



Şekil 3.1 Toplam fenolik içerik doğrusallık grafiği

Toplam fenolik madde içeriğinin doğrusallık grafiği Şekil 3.1’de verilmiştir. Standart grafikten elde edilen eşitlik çalışmada kullanılan ekstraktlardaki fenolik madde miktarının saptanmasında kullanılmıştır. Gallik asit konsantrasyonuna karşılık gelen absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Doğrusallığı ($y = 98,316x + 39,945$) ve regresyon katsayısı ($R^2 = 0,99999$) olarak belirlenmiştir.

Propolis çözeltisinin absorbansının bu kalibrasyon eğrisinin içinde okunacak şekilde belirlenmiştir. Toplam fenolik madde analizi gallik asit kalibrasyon denkleminde yararlanılarak hesaplanmıştır. 1 g propoliste 190 mg fenolik madde bulunduğu belirlenmiştir.

3.1.2. Toplam Flavonoid Madde Miktarının Belirlenmesi

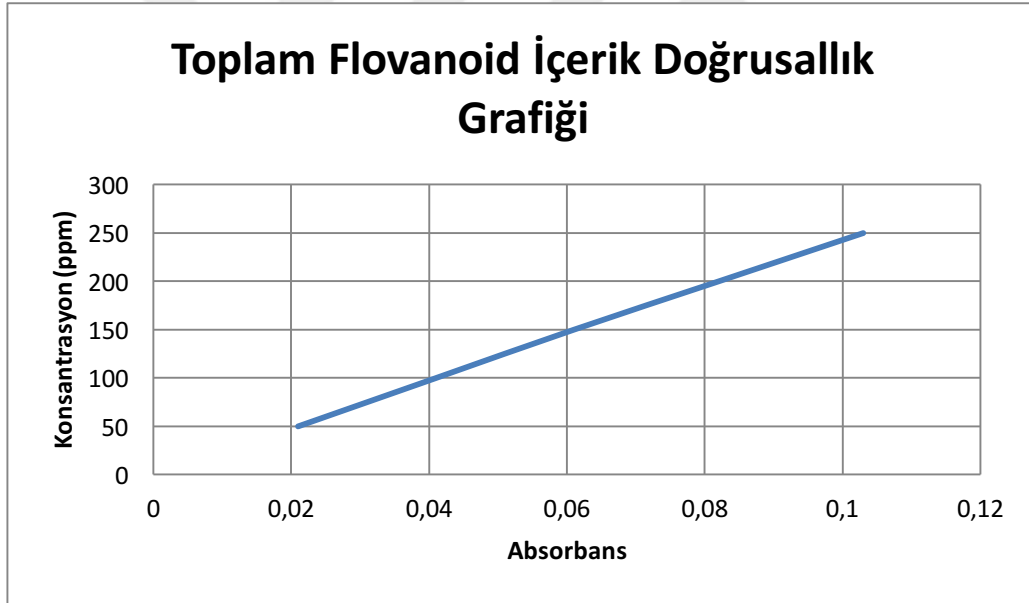
Propolisteki toplam flavonoid madde miktarı kuersetin eşdeğeri (QE) olarak verilmiştir. Kuersetinin metanolik çözeltileri hazırlanmış ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. 50, 100, 150, 200, 250 ppm konsantrasyonlarda kuersetin solüsyonu standart olarak kullanılmıştır. Bu standart solüsyonların absorbans değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kuersetin konsantrasyonuna karşılık absorbans değerleri

Kuersetin konsantrasyonu Ppm	Absorbans Değeri

50	0,021
100	0,041
150	0,061
200	0,082
250	0,103

Toplam flovanoid madde içeriğinin doğrusallık grafiği Şekil 3.2’de verilmiştir. Standart grafikten elde edilen eşitlik çalışmada kullanılan ekstraktlardaki fenolik madde miktarının saptanmasında kullanılmıştır. Kuersetin kalibrasyon eğrisi oluşturulduktan sonra örnek konsantrasyonların absorbansı bu kalibrasyon eğrisinin içinde okunacak şekilde belirlenmiştir. Doğrusallığı ($y = 2438,6x - 0,2189$) ve regresyon kat sayısı ($R^2 = 0,9998$) olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2 Kuersetin kalibrasyon eğrisi

Propolis ekstraktında yapılan inceleme sonunda toplam flavonoid madde içeriği kuersetin kalibrasyon denkleminde yararlanılarak hesaplanmış ve 1 g propoliste 122 mg flavonoid madde olduğu belirlenmiştir.

3.1.3. Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Belirlenmesi (DPPH Yöntemi)

DPPH (2,2- difenil-1-pikrilhidrazil) radikali ticari olarak üretilen sentetik bir radikaldir. DPPH radikalini yarısını temizleyen madde miktarları hesaplanmıştır. UV-

Spektrofotometrede 517 nm dalga boyunda okunan örneklerden elde edilen verilerle grafikler oluşturulmuş ve EC₅₀ değeri hesaplanmıştır. Bazı antioksidanların EC₅₀ değerleri Çizelge 3.3' de gösterilmiştir. Bu değerlere göre karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 3.3. Bazı antioksidan bileşiklerin EC₅₀ değerleri.

Antioksidan	EC₅₀ (µg/ml)
Vitamin C (standart)	1,697
Trolox (standart)	1,729
Ellagik asit	1,881
Kuarsetin	1,722
Kurkumin	2,800
Resveratrol	3,970
Silimarin	7,812
Vitamin E	3,123

Örnek miktarına karşı % inhibisyon değerleri aşağıdaki Çizelge 3.4' de verilmiştir.

Çizelge 3.4. % inhibisyon değerleri

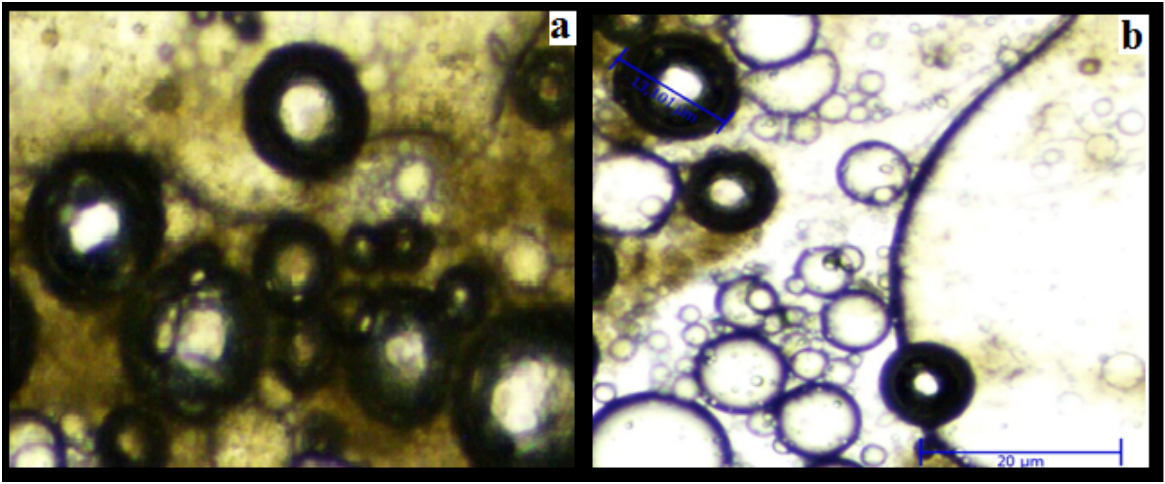
İlave Edilen Örnek mL	% İnhibisyon
0	0
10	31,58
20	52,63
30	63,16
40	75,00
50	83,55
60	88,49
70	91,12
80	91,12
90	90,79
100	90,46

Antioksidanların farklı konsantrasyonlarına karşı hesaplanan % inhibisyon değeri ile çizilen grafikten lineer regresyon ile %50 inhibisyona neden olan antioksidan derişimleri elde edilmiştir. Sonuçlar EC₅₀ (µg/ml) ifade edilmiştir. Yapılan denemeler sonunda propolisin EC₅₀ değeri 2,1 mg/ml olarak belirlenmiştir.

3.2. Mikrokapsüllerin Değerlendirilmesi

3.2.1. Optik Mikroskop Görüntüleri

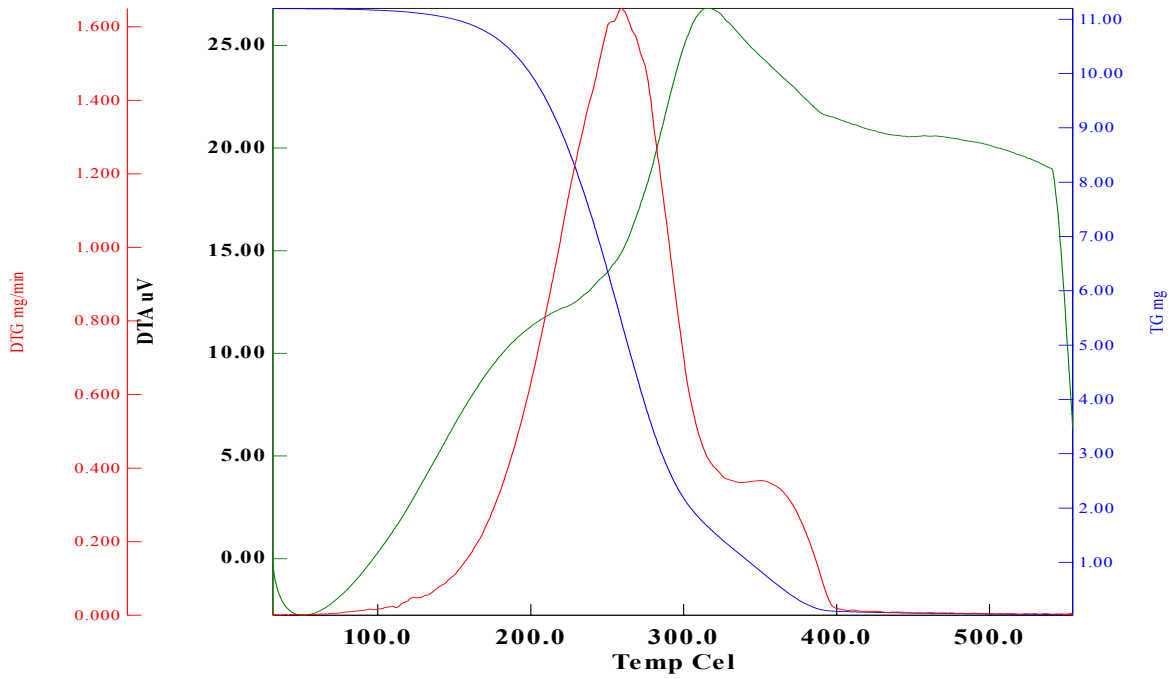
Yapılan ön değerlendirmeler sonucunda, çalışmada uygulanması uygun görülen M7 kodlu formülasyona göre hazırlanmış mikrokapsüllerin optik mikroskop altında görüntüleri Resim 3.1’de verilmiştir. Resim 3.1’de görüldüğü gibi mikrokapsüllerin duvar ve çekirdek yapısı net bir şekilde görülmektedir. Mikrokapsüllerin tam yuvarlak yapıda olduğu gözlenmiştir. Elde edilen mikrokapsül boyutlarının 1 ile 30 µm arasında değiştiği görülmüştür (Resim 3.2-b).



Resim 3.1 Optik mikroskop görüntüsü

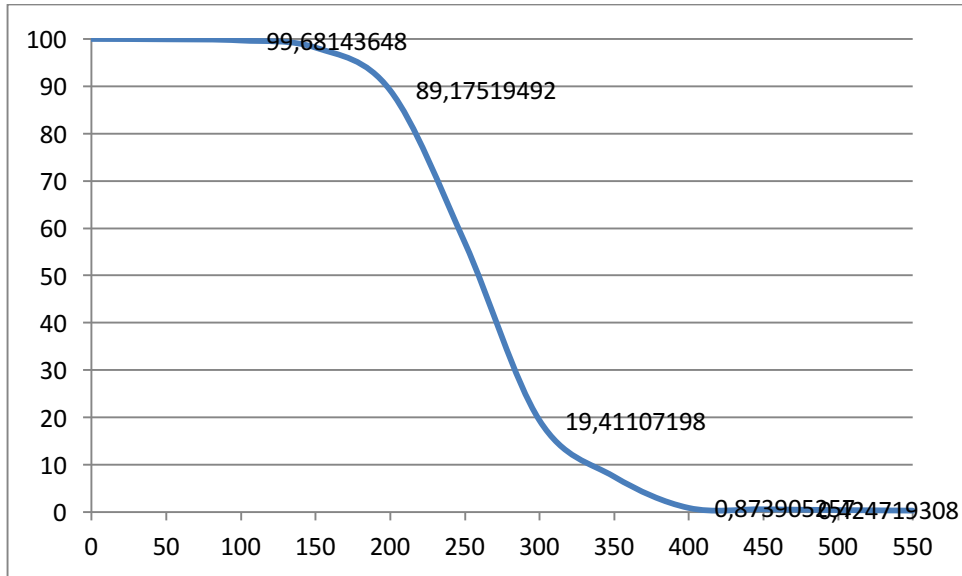
3.2.2. DTA/TGA Analizleri

Propolis öz madde içeren mikrokapsüllerin sıcaklık karşısında meydana gelen değişikliklerini belirlemek amacı ile TGA analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.3’de verilmiştir. M7 kodlu mikrokapsüle ait DTA/DTG/TG değerleri şekilde verilmiştir.



Şekil 3.3 M7 kodlu Mikrokapsüllerin DTG/DTA/TG analiz sonuçları

Mikrokapsüllerin DTA analizleri incelendiğinde 0-97 °C sıcaklık değerleri arasında endotermik, diğer sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlar verdiği görülmektedir. Bu aşamada meydana gelen endotermik reaksiyonun propolisin yapısındaki maddelerden kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir.

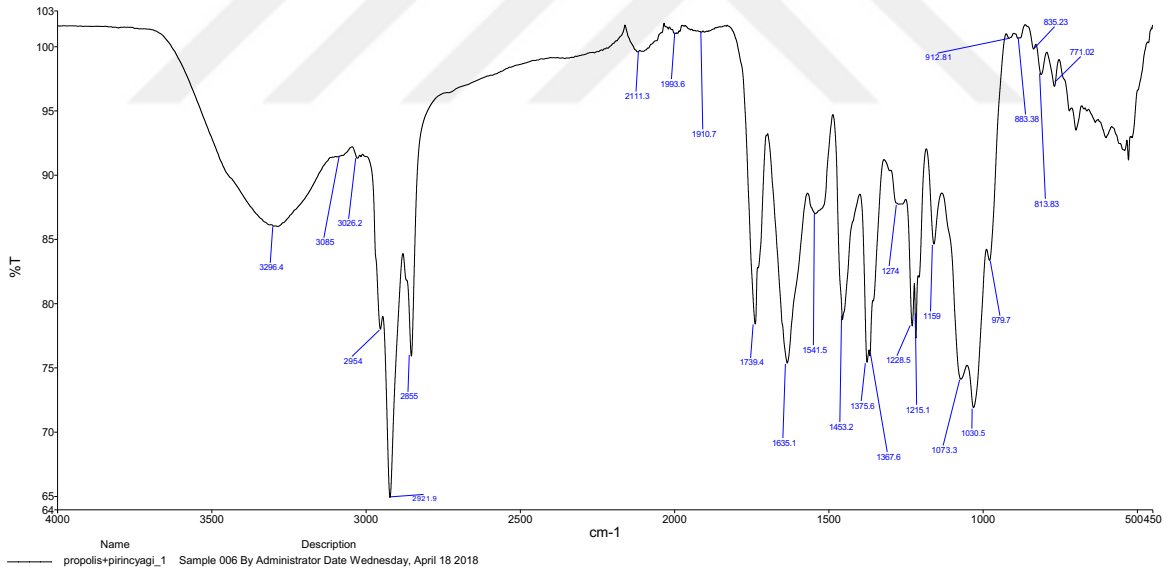


Şekil 3.4 M7 kodlu Mikrokapsüllerin tga analiz sonuçları

M7 prosedürüne göre üretilmiş mikrokapsüllerin TGA eğrisi incelendiği mikrokapsüllerin termal kararlılıkları 2 aşamada değerlendirilebilmektedir. 100-186 °C aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu aşama da yaklaşık olarak %7 kütle kaybı meydana gelirken yapıdaki suyun uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Bu sıcaklık değerlerinde ortalama ağırlık kaybı 1,16 µg/dk olarak hesaplanabilmektedir. Yaklaşık olarak Literatürde 70-90 °C arasında meydana gelen kayıpların aynı zamanda propolisten kaynaklı olduğu da belirtilmektedir [121]. İkinci bozunma adımı olan 186-378 °C sıcaklık arasında ise toplamda numune ağırlığının yaklaşık %98'ini kaybetmiştir. Numunenin 186-293 °C sıcaklıkları arasında ağırlık kaybı daha hızlı olurken (ortalama 10,47 µg/dk), 293-378 °C sıcaklıkları arasında ağırlık kaybı hızı (ortalama 3,66 µg/dk) daha düşük olmaktadır. Bu bozunma aşamasında mikrokapsülü oluşturan duvar malzemelerinin bozunmasından kaynaklı ağırlık kaybı meydana gelmektedir.

3.2.3. FTIR Analizleri

Bölüm 2.2.2'de anlatıldığı gibi M7 prosedürüne göre kompleks koaservasyon yöntemine göre elde edilen mikrokapsüllerin FTIR sonuçları Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Mikrokapsüllerin ftir değerleri

3100-2800 cm^{-1} bölgesi aromatik bileşiklerdeki C-H gerilim bölgesi olarak tanımlanmaktadır [122]. 3026 ve 3085 cm^{-1} 'de yer alan piklerin alkenler veya aromatik yapıları temsil eden =CH gruplarının stretching gerilimlerini belirtmektedir. 3296 cm^{-1} 'de yer alan geniş bant jelatin, arap zıncı veya fenolik bileşiklerin yapısından kaynaklı OH

gruplarını temsil etmektedir. Diğer taraftan karboksilli asitlerin yapısında bulunan OH grupları da aynı bölgede stretching gerilmesi meydana getirmektedir [123]. 2956-2848 cm⁻¹'de yer alan bantlar etanol, arap zamkı ve jelatinin molekül yapılarında bulunan C-H gerilimlerini temsil etmesinin yanında yapıda bulunan fenolik bileşiklerin ve diğer antioksidan yapılarında bulunan aromatik bileşiklerdeki C-H gerilimlerini de temsil etmektedir. 2954, 2922 cm⁻¹'de sırası ile CH₃ ve CH₂ asimetrik gerilimleri görülürken, 2855 cm⁻¹'de CH₃ ve CH₂'nin simetrik gerilimleri görülmektedir [123]. Şekil 3.5'te 2113-1910 cm⁻¹'de görülen pikler C=C asimetrik stretching gerilimlerini vermektedir [123]. 1739 cm⁻¹'de yer alan pikin aldehit ve ketonun yapısında bulunan –COH gruplarını temsil etmektedir. 2012 yılında yapılan bir çalışmada, jelatinin fonksiyonel grubunda bulunan alkolün ortamda bulunan asitle esterleşmesi söz konusu olduğu belirtilmiştir [7]. Bu pik mikrokapsülün 1635 cm⁻¹'de yer alan bu bantların arap zamkında yer alan C=O gerilimine, jelatinin yapısında bulunan C=O gerilimine ait olabileceği gibi [7], yine propolisin yapısından kaynaklı C=C stretching titreşimi (21), kafeik asit, flavonoid, yağ ve aminoasitlerin yapısındaki C=O ve C=C germe titreşimi ve N-H asimetrik bükülme kaynaklı olabileceği görülmektedir. 1540 cm⁻¹'de yer alan bant ise N-H eğilme gerilimini veya C-N stretching gerilimini temsil etmektedir [124]. 1463 cm⁻¹'de görülen piklerin metilen ve metil gruplarının deformasyon vibrasyonu olarak tanımlanmakla birlikte [122], flavonoid ve aromatik yapılardaki CH₃ ve CH₂ grupları ile ilgilidir. Yine bu bölgede –OH bükülme titreşimi ve –C-O-H plane eğilme titreşimide görülebilmektedir [125]. 1274, 1228 ve 1215 cm⁻¹'de yer alan bantlar C(O)-O stretching titreşimi ve aromatik eterlerdeki –OH titreşimiveya amid II ve amid III bantlarını temsil etmektedir [124, 125]. 1159 cm⁻¹'de oligosakkaridlerin veya triasilgliserollerin glikosidik bağlarından kaynaklı olan C–O germe titreşimi temsil etmektedir [125].

3.3. Kumaşların Değerlendirilmesi

3.3.1. Add-On Değerleri

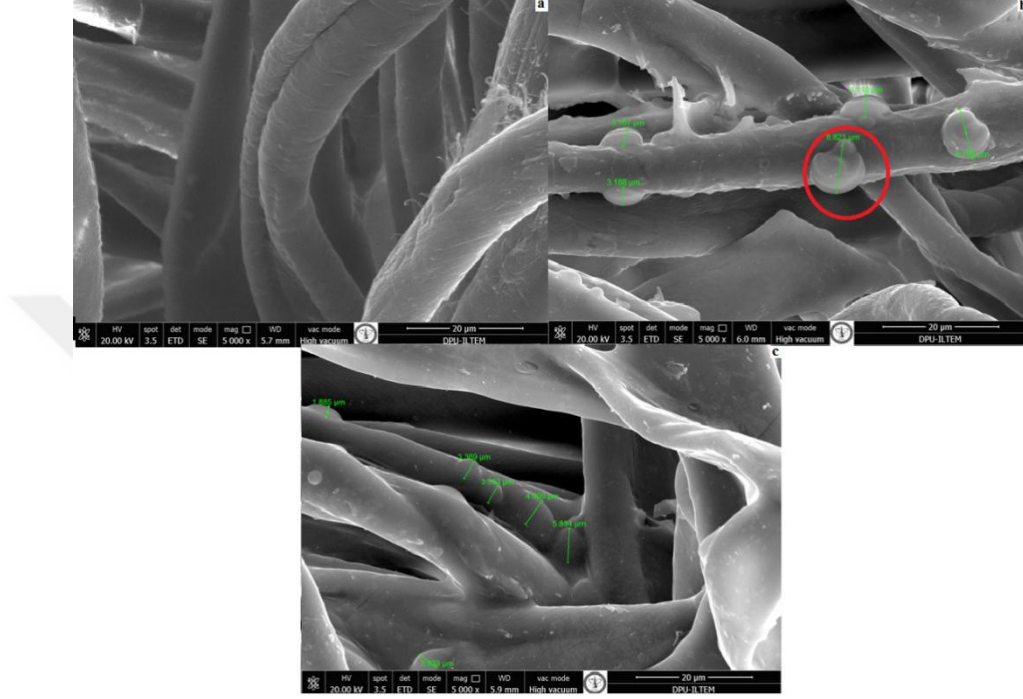
Kumaşa applike edilen madde miktarı aşağıda verilen formül ile hesaplanmış ve kumaşa yaklaşık olarak %35 civarında mikrokapsül aktarılmıştır.

$$\text{Add - on} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} * 100$$

$$\text{Add - on} = \frac{1,71-1,27}{1,27} * 100 = 34.64$$

3.3.2. SEM Değerlendirmesi

Bölüm 2.2.2.'de anlatıldığı şekilde hazırlanan mikrokapsüller Bölüm 2.2.3'de belirtildiği şekilde kumaşa aktarılıp kurutulduktan sonra SEM resimleri alınmıştır. Resim 3.2'de mikrokapsülle işlem görmüş kumaşların SEM görüntüleri verilmiştir.

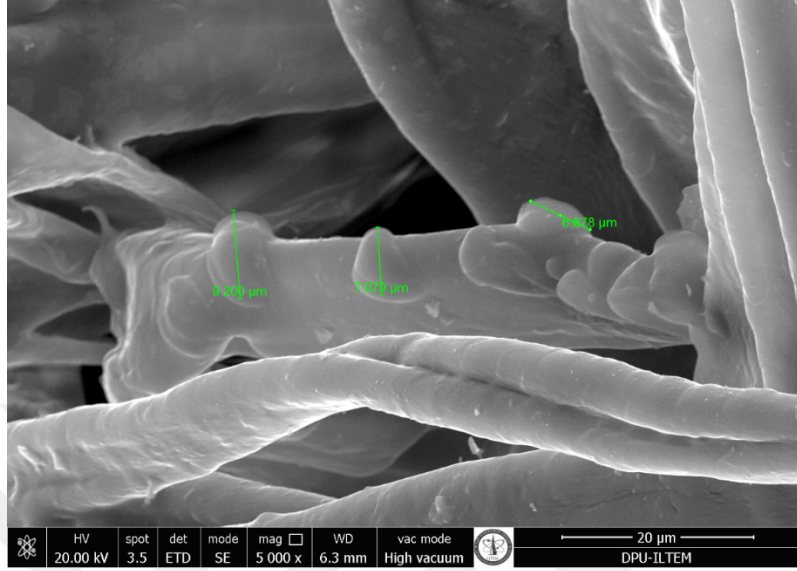


Resim 3.2 İşlemsiz (a), mikrokapsül ile işlem görmüş (b, c) kumaşların sem resimleri

Resim 3.2-b ve 3.2-c'de görüldüğü gibi kumaş üzerine aplike edilmiş mikrokapsüller olduğu görülmüştür. Resim 3.2 c'de mikrokapsüllerin boyutlarının 2-5 µm arasında değiştiği görülmektedir. Resim 3.2 b'de ise bu mikrokapsüllerin birkaç tanesinin biraraya gelmesi ile daha büyük çaplarda kümeler oluşturdukları görülmektedir.

Resim 3.3'te görüldüğü gibi mikrokapsül emdirilmiş kumaşların yüzeyinde mikrokapsüller net olarak görülmektedir. 10000 büyütme resimde ise kapsülün içerisindeki kısmın daha koyu şekilde görüldüğü düşünülmektedir. Resim 3.2 b ve c'de görüldüğü gibi, yüzeyde bir tabaka görünümü söz konusudur. Bunun ham propolisin yapısında bulunan mumsu tabaka nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Mumsu tabaka ve kullanılan ticari bağlayıcı propolisin kumaş yüzeyine etkin bir şekilde bağlanmasını sağlamıştır. FTIR analizleride, yapıda lipid esaslı bağların bulunduğunu desteklemektedir.

Diğer taraftan kapsüllerin boyutlarına ilişkin bir fikir sahibi olmak amacı ile SEM resimleri üzerinde rastgele ölçümler yapılmış ve mikrokapsül boyutlarının ortalama 7-8 μm civarında olduğu görülmüştür. Bu durum Resim 3.3'te görülmektedir.

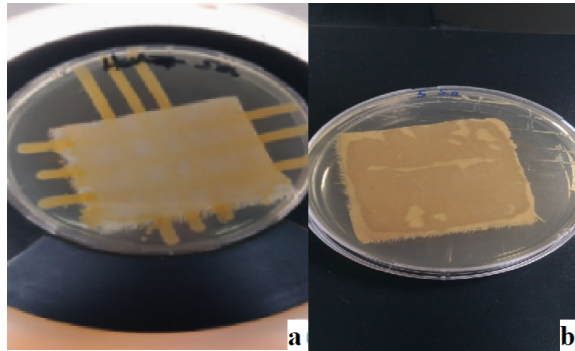


Resim 3.3 Kumaşa aplike edilen mikrokapsül boyutları

3.3.3 Antibakteriyellik Test Sonuçları

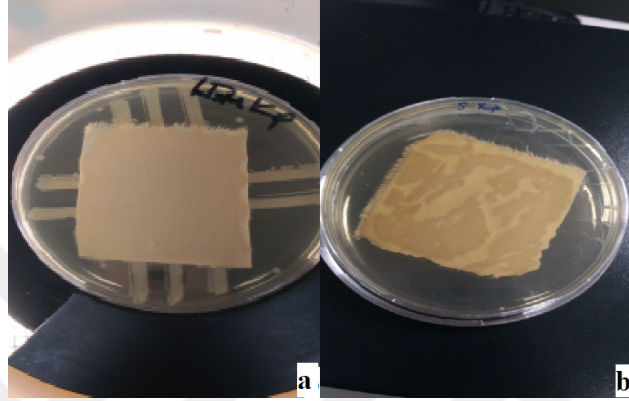
M7 formülasyonuna göre hazırlanmış mikrokapsüllerin pamuklu kumaşa emdirilmesi sonucu elde edilen kumaşların antibakteriyellik test sonuçları Resim 3.4 ve Resim 3.5'te gösterilmiştir.

Resim 3.4'te Gram (+) familyasından olan staphylococcus aureus ekilmiş ham kumaşa (a) inhibasyon zonu ve üreme yoğun şekilde olduğu görülmüştür. M7 formülasyonuna göre hazırlanan çözeltinin emdirildiği kumaşa (b) inhibasyon zonu gözlenmiş ve üreme görülmemiştir.



Resim 3.4 Antibakteriyellik test sonuçları (Staphylococcus Aereus), a: İşlemsiz, b: Mikrokapsül ile işlem görmüş

Resim 3.5’te Gram (-) bakteri familyasından olan klebsiella pneumoniae ekimi yapılmış olan (b) kumaşta üreme görülmemiş ve inhibasyon zonu gözlenmiştir. AATCC 147 test methodu uygulanmış antibakteriyellik test sonuçları Çizelde 3.5’te verilmiştir.



Resim 3.5 Antibakteriyellik test sonuçları (klebsiella pneumoniae), a: işlemsiz, b: mikrokapsül ile işlem görmüş

Çizelge 3.5 Antibakteriyellik test sonuçları

Örnek adı	Staphylococcus Aereus		Klebsiella Pneumoniae	
	İnhibisyon zonu	Temas yüzeyinde üreme	İnhibisyon zonu	Temas yüzeyinde üreme
Ham bez	Gözlenmedi	Çok miktarda üreme görüldü	Gözlenmedi	Çok miktarda üreme görüldü
Ekim yapılmış kumaş	Gözlendi	Üreme görülmedi	Gözlendi	Üreme görülmedi

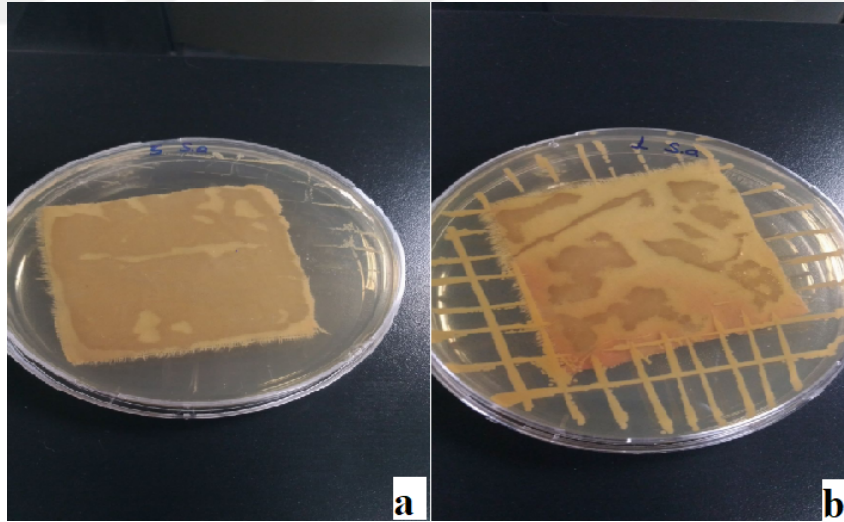
3.3.4 Yıkama Dayanımı Test Sonuçları

Mikrokapsüller ile işlem görmüş kumaşlar, bölüm 2.2.4.3.3’de belirtildiği şekilde 5 ve 10 tekrarlı yıkama sonrası gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı etkilerini değerlendirmek amacı ile AATCC 147’ye göre antibakteriyellik testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6’da verilmiştir.

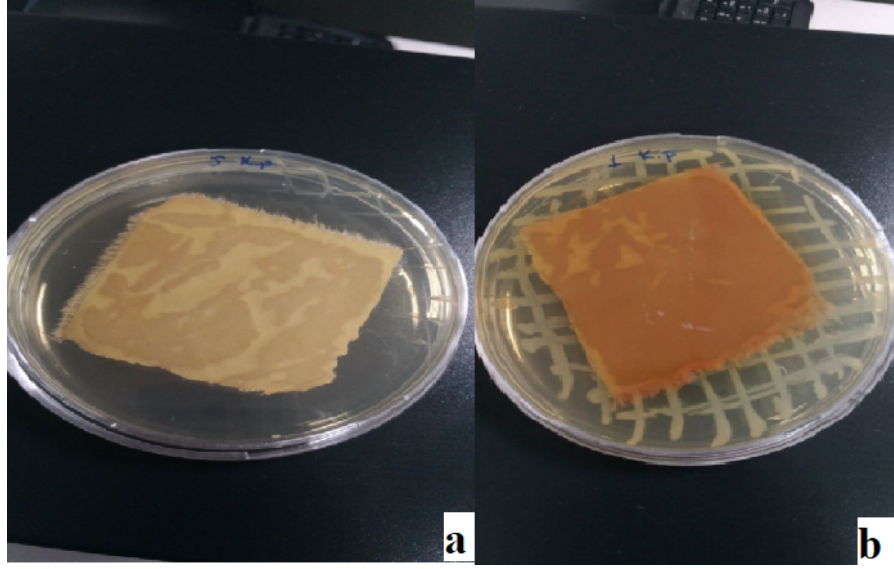
Çizelge 3.6. Antibakteriyellik test sonuçları

Örnek adı	Staphylococcus Aereus		Klebsiella Pneumoniae	
	İnhibisyon zonu	Temas yüzeyinde üreme	İnhibisyon zonu	Temas yüzeyinde üreme
Ham Bez	Gözlenmedi	Çok miktarda üreme görüldü	Gözlenmedi	Çok miktarda üreme görüldü
5 yıkama yapılmış	Gözlenmedi	Az miktarda üreme görüldü	Gözlenmedi	Az miktarda üreme görüldü
10 yıkama yapılmış	Gözlenmedi	Orta miktarda üreme görüldü	Gözlenmedi	Orta miktarda üreme görüldü

Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi, 5 ve 10 yıkama sonrası inhibisyon zonu ortadan kalkarken, bakteri üremeleri de gerçekleşmeye başlamıştır. 5 yıkama sonrası antibakteriyellik test sonuçları Resim 3.6 ve 3. 7'de gösterilmiştir.



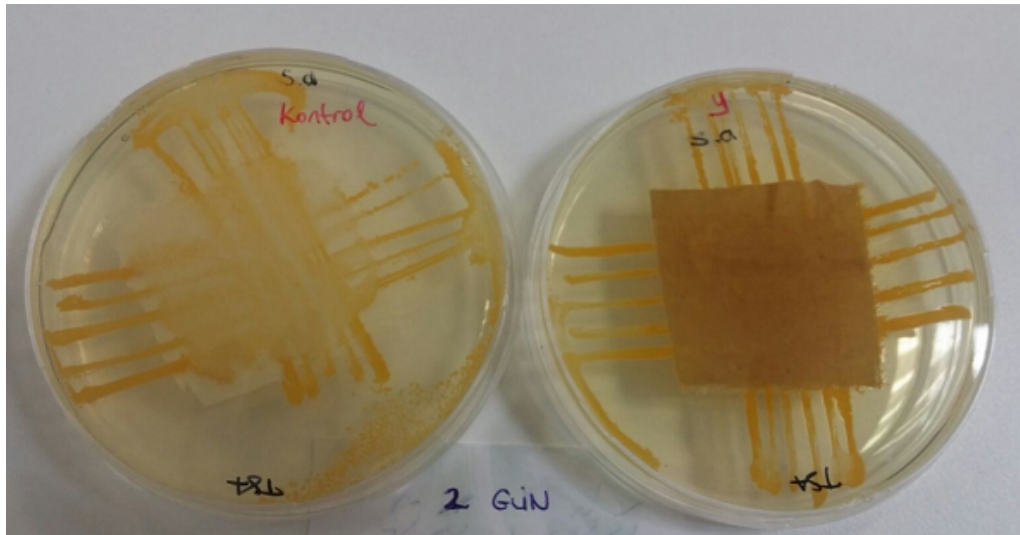
Resim 3.6 Antibakteriyellik test sonuçları (staphylococcus aereus), a: yıkamasız, b: 5 yıkama yapılmış



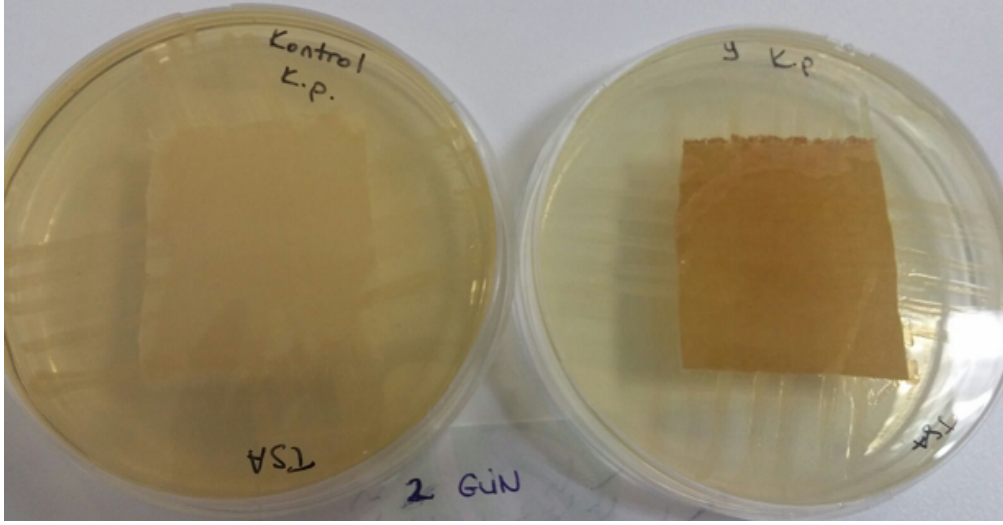
Resim 3.7 Antibakteriyellik test sonuçları (klebsiella Pneumoniae), a: yıkamasız, b: 5 yıkama yapılmış

Resim 3.6 ve 3.7’de görüldüğü gibi, 5 yıkama sonrası ham kumaş ile karşılaştırma yapıldığında gram (+) ve gram (-) bakterilerinin az miktarda üreme olduğu ve kumaş çevresinde yayılım olduğu görülmüştür. İnhibisyon zonunun ortadan kalktığı da görülmüştür.

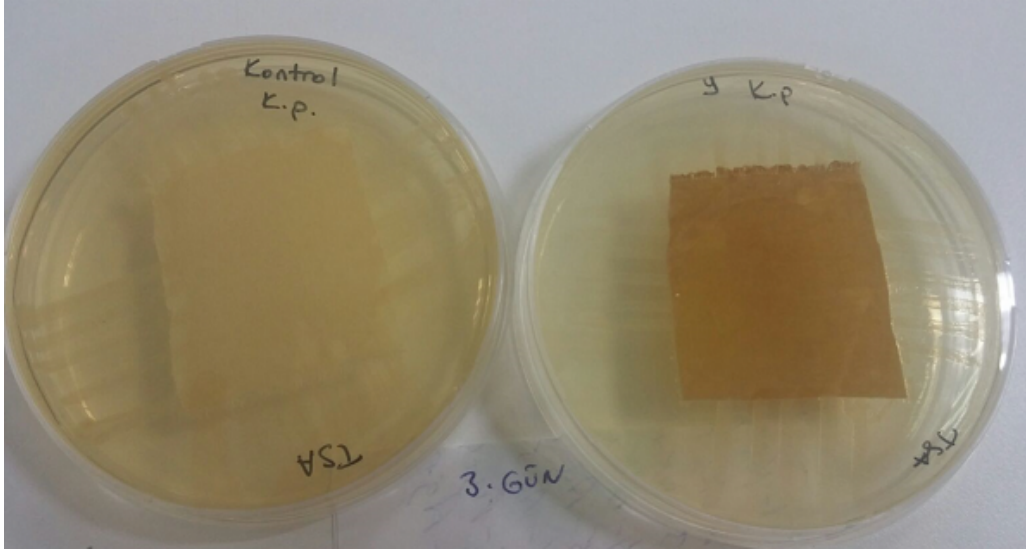
10 yıkama sonrası antibakteriyellik sonuçları Resim 3.8-3.11’de gösterilmiştir.



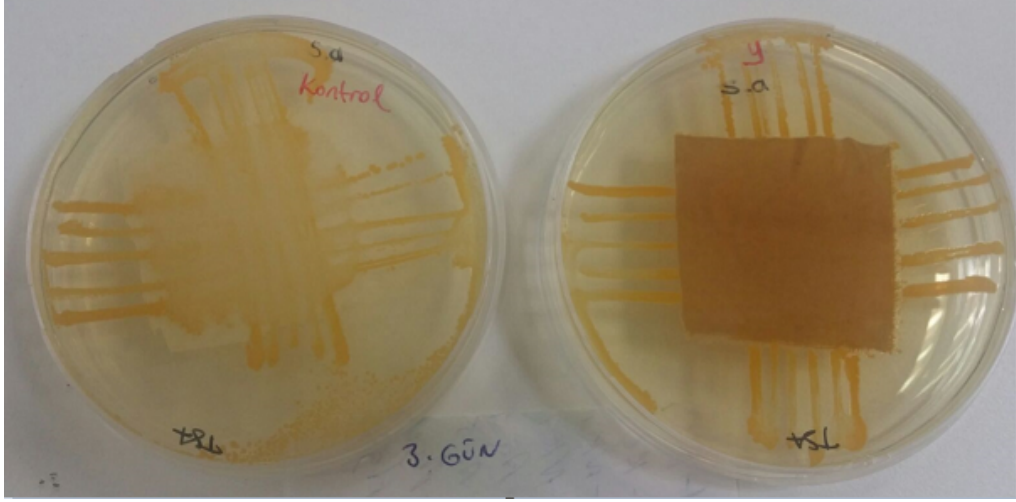
Resim 3.8 Antibakteriyellik test sonuçları (staphylococcus aureus), a: işlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (2. Gün)



Resim 3.9 Antibakteriyellik test sonuçları (klebsiella pneumoniae), a: işlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (2. Gün)



Resim 3.10 Antibakteriyellik test sonuçları (klebsiella Pneumoniae), a: işlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (3. Gün)



Resim 3.11 Antibakteriyellik test sonuçları (staphylococcus Aereus), a: işlemsiz, b: 10 yıkama yapılmış (3. Gün)

10 yıkama sonrası 48 saatlik ve 72 saatlik karşılaştırmalar yapılmıştır. Gram (+) ve gram (-) bakterileri için orta miktarda üreme görülmüştür ve kumaş çevresinde yayılım görülmektedir. 5 yıkama ve 10 yıkama sonuçları karşılaştırıldığında yıkama sayısı arttıkça üreme miktarında değişime rastlanmıştır ancak inhibisyon çapının değişmediği görülmüştür.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında antibakteriyel ajan olarak propolis seçilmiş ve ham propolis Yalova Arıcılar Birliği'nden temin edilmiştir. Antibakteriyel ajan duvar malzemesi olarak jelatin, arap zamkı, çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanılarak kompleks koaservasyon yöntemine göre üretilmiş mikrokapsüller içerisine hapsedilmiştir. Antibakteriyel ajan mikrokapsüller içerisine hapsedilerek %100 pamuklu kumaşa emdirme yöntemine göre aktarılmış, kumaş üzerinde stabilizeyi sağlamak amacı ile ticari çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Propolis ekstraktının değerlendirilmesinde toplam fenolik asit miktarı, toplam flavonoid madde miktarı ve antioksidan madde miktarı kullanılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin değerlendirilmesinde optik mikroskop, termal analiz yöntemleri ve fouier transform kızılötesi spektroskopisi kullanılmıştır. Mikrokapsül aktarılmış kumaşların değerlendirilmesinde ise antibakteriyellik testi, taramalı elektron mikroskobu, yıkama dayanım testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Çalışmada propolisin farklı çözümler (su, etanol ve metanol) içerisindeki ekstraksiyonu araştırılmış ve en fazla ekstraksiyonun etanolde gerçekleştiği tespit edilmiş, bu durum literatür çalışmaları ile de desteklenmiştir.
- Ekstraksiyon süresi de (1, 2, 5 ve 7 gün) olarak değiştirilmiş ve en fazla fenolik asit ve flavonoid madde miktarı elde edilen ekstraksiyon şartlarında ekstraksiyona devam edilmiştir. En iyi sonuçlar etanol ile 7 gün ekstraksiyon sonucu elde edilmiştir.
- Mikrokapsül oluşumunda ise jelatin, arap zamkı, çapraz bağlayıcı ve yağ parametreleri değiştirilerek deney setleri oluşturulmuştur. Parametrelerin kapsül oluşumuna etkisi değerlendirilmiştir. Kapsül elde edilmesinin değerlendirmesinde optik mikroskop ve antibakteriyel testler kullanılmıştır. Çalışmada yağ olarak pirinç yağı, sarımsak yağı, kekik yağı ve zeytinyağı kullanılmıştır. Pirinç yağı, sarımsak yağı, kekik yağı ve kekik sarımsak karışımlarından kapsül elde edilmiştir. En yüksek kapsül verimi pirinç yağı ile elde edilirken en düşük zeytinyağı ile elde edilmiştir.
- Çalışma kapsamında en iyi kapsül oluşumu %12 jelatin ve arap zamkı, %3 glutaraldehit, pirinç yağı kullanımı ile elde edilmiştir.

- Mikrokapsüllerin DTA analizleri değerlendirildiğine 0-97 °C sıcaklık değerleri arasında endotermik, diğer sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlar verdiği görülmektedir. Endotermik reaksiyonun propolisin yapısındaki maddelerden dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.
- TGA eğrisine bakıldığında kapsüllerin temel kararlılıkları 2 aşamada değerlendirilmiştir. İlk olarak 100-186 °C aralığında %7 kütle kaybı meydana gelmiş ve yapıdaki suyun uzaklaştığı düşünülmektedir. Bu sıcaklık değerinde ortalama ağırlık kaybı 1,16 µg/dk olarak hesaplanmıştır. İkinci bozunma 186-378 °C sıcaklık arasında gerçekleşmiştir. 293-378 °C sıcaklıkları arasında ağırlık kaybı hızı (ortalama 3,66 µg/dk) daha düşük olmaktadır. Numune ağırlığının yaklaşık %98'ini kaybetmiştir. Numunenin 2. bozunmada en fazla ağırlık hızına ulaştığı görülmüştür.
- FTIR analizine bakıldığında 2956-2848 cm⁻¹'de yer alan bantlar etanol, arap zıncı ve jelatinin molekül yapılarında bulunan C-H gerilimlerini temsil etmesinin yanında yapıda bulunan fenolik bileşiklerin ve diğer antioksidan yapılarında bulunan aromatik bileşiklerdeki C-H gerilimlerini de temsil etmektedir analizler yapıda lipid esaslı bağların bulunduğunu desteklemektedir.
- Mikrokapsül aplikе edilmiş kumaşların yıkamaya karşı dayanımları incelenmiş ve 10 yıkama sonunda dahi antibakteriyel etkinin devam ettiği görülmüştür.

Sonuç olarak, tıp alanında kullanılan tedavi edici ajanların mikrokapsüllenenek tekstil materyaline aktarılması, kullanıcıdan kaynaklanabilecek olumsuzlukları yenebilir. Bu çalışmada kullanılan antibakteriyel ajanın doğal olması bebekler dahil her kesim insanın tedavisinde kullanılabilir olması önemli bir avantajdır. Çalışmada kullanılan propolis antibakteriyel ajan yalnız mikrokapsüllenenek değil lif üretim kademesine ilave edilerek sanital ürünlerde de kullanılabilеceği düşünülmektedir. Bu çalışmada incelendiği üzere, antibakteriyel özelliğinin kalıcılığı ve tekstil materyaline uygulandığında antibakteriyel özelliği devam eden know-how özelliğinde, katma değeri yüksek ürünler üretilmesi mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] Kavuşturan, Y., 2002, “Tekstil Maraton”, 2002;6:71-80.
- [2] Lin, M., Yang, Y., Xi, P., And Chen, S., 2006, “Microencapsulation of water-soluble Flame Retardant Containing Organophosphorus And Its Application On Fabric”, *Journal Of Applied Polymer Science*, 102, 4915–4920.
- [3] Hu, M., Guo, J., Yu, Y., Cao, L., Xu, Y., 2017, “Research advances of microencapsulation and its prospects in the petroleum industry materials”, 10(4), 369.
- [4] İnternet: Tekstil Kütüphane Blogspot, 2018, “Tekstil Bitim İşlemlerinde Mikrokapsül Uygulamaları”, <http://tekstilkutuphane.blogspot.com/2014/08/tekstil-bitim-islemlerinde-mikrokapsul.html>.
- [5] Önder, E., Sarier, N., 2005, “A comparative study ff thermally enhanced fabrics based on the microencapsulation techniques used, intelligent ambience and well-being, tampere university of technology, finlandiya”, 14-20.
- [6] Çimen, E., 2007, “Mikrokapsülleme yöntemiyle dokuma kumaşlara yeni özellikler katma olanakları”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, Türkiye.
- [7] Kebapçı, K., 2012, “Kokulu mikrokapsüller”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 55.
- [8] Kaş, S. H., 2002, “İlaç taşıyıcı partiküler sistemler”, Editör: A. Z. Gürsoy, İstanbul; Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayınları, İstanbul, s.65-99.
- [9] Demirbağ, S., 2014, “Kompleks koaservasyon metodu ile ısı depolama ve güç tutuşur özellikli mikrokapsül üretimi ve tekstil uygulamaları”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 123.
- [10] Alay, Ş., 2010, “Isıl enerji depolama özelliklikli mikrokapsüller içeren akıllı tekstil ürünlerinin geliştirilmesi”, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 203.
- [11] İnternet: Microencapsulation, _____ 2018, <https://www.slideshare.net/pravinchinhole/microsphere-amp-microcapsules>.
- [12] Ghosh, S. K., 2006, “Functional coatings and microencapsulation: a general perspective”, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, GmbH., Co., KGaA, 1-28.

- [13] İnternet: An Overview Of Encapsulation Technologies For Food Application, 2018, <https://www.slideshare.net/nooshinnoshirvani/an-overview-of-encapsulation-technologies-for-food>.
- [14] Özerdem, B., 2011, “Ev tekstilinde kullanılacak materyallerde multifonksiyonel özellik sağlayacak mikrokapsül hazırlanması ve uygulanması”, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa.
- [15] İnternet: Sandeep, M., Microencapsulation, 2018, <https://www.slideshare.net/mollidain/microencapsulation-by-sandeep>.
- [16] İnternet: Sanap, G., Microencapsulation, 2018, <https://www.slideshare.net/gajanansanap/microencapsulation-58778836>.
- [17] De, S., Pritchett, M., Mazumder, M., K., Yurteri, C., U., Egorov, O., 2002, “Electrostatic microencapsulation technique for producing composite particles”, *Particulate Science And Technology*, 20, 3, (169).
- [18] Zhang, C., He, X., 2009, “Encapsulation of living cells in small (~100 Mm) (~100 Mm) alginate microcapsules by electrostatic spraying: a parametric study”, *Journal Of Biomechanical Engineering*, 131(7):074515.
- [19] Manjanna, K., M., Shivakumar, B., Kumar, T., P., 2010, “Microencapsulation: an acclaimed novel drug-delivery system for NSAIDs in arthritis”, *Critical Reviews™ In Therapeutic Drug Carrier Systems*, 27(6).
- [20] Thies, C., 1996, “A survey of microencapsulation processes, drugs and the pharmaceutical sciences”, New York, 73, 1-19.
- [21] Koç, G., 2015, “UV koruyucu ve bronzlaştırıcı etki eldesine yönelik mikrokapsül hazırlanması ve %100 pamuklu kumaşa uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.
- [22] Gu, X. L., Zhu, X., Kong, X. Z., Tan, Y., 2010, “Comparisons of simple and complex coacervations for preparation of sprayable insect sex pheromone microcapsules and release control of the encapsulated pheromone molecule”, *Journal Of Microencapsulation*, 27(4): 355-364.
- [23] Versic, R. J., 1988, “Coacervation for flavor encapsulation”, *ACS Symposium Series*, 370, 126-131.

- [24] Koç, M., Sakin, M., Ertekin, F. K., 2010, "Mikroenkapsülasyon ve gıda teknolojisinde kullanımı", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(1), 77-86.
- [25] Vandegear J. E., 1974, "Microencapsulation processes and applications", *Plenum Pres*, 21-37, New York, USA.
- [26] Decher, G. H. J. D., Hong, J. D., Schmitt, J., 1992, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces", *Thin Solid Films*, 210, 831-835.
- [27] Antipov, A.A., Sukhorukov, G.B., Donath, E., Möhwald, H., 2001, "Sustained release properties of polyelectrolyte multilayer capsules", *The Journal Of Physical Chemistry B*, 105(12), 2281-2284.
- [28] Ariga, K., Lvov, Y., M., Kawakami, K., Ji, Q., Hill, J., P., 2011, "Layer-by-layer self-assembled shells for drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63(9), 762-771.
- [29] Volodkin, D.V., Petrov, A.I., Prevot, M., Sukhorukov, G.B., 2004, "Matrix polyelectrolyte microcapsules: new system for macromolecule encapsulation", *Langmuir*, 20(8), 3398-3406.
- [30] Labala, S., Mandapalli, P., K., Bhatnagar, S., Venuganti, V. V., K., 2015, "Encapsulation of albumin in self-assembled layer-by-layer microcapsules: comparison of co-precipitation and adsorption techniques" *Drug Development And Industrial Pharmacy*, 41(8), 1302-1310.
- [31] Mathiowetz, E., Chickering, D., Jong, Y. S., Jacop, J. S., 2000, USP 6, 143, 211.
- [32] Topbaş, Ö., "Mikroenkapsülasyon tekniği ile iyileştirici bandaj üretimi, Yüksek Lisans Tezi", *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı*, İzmir, 90.
- [33] İnternet: Physical Methods, 2018, <http://www.microencapsulationinnovations.com/physical.html>.
- [34] Perignon, C., Ongmayeb, G., Neufeld, R., Frere Y., Poncelet, D., 2015, "Microencapsulation by interfacial polymerisation: membrane formation and structure journal of microencapsulation", 32(1), 1-15.
- [35] İnternet: Chemical based microencapsulation technologies, 2018, <http://www.microencapsulationinnovations.com/chemical.html>.

- [36] İnternet: Micro-encapsulation: the sweet smell of success, 2018, <https://www.just-style.Com/article.aspx?ID=92670>.
- [37] İnternet: Süspansiyon Polimerizasyonu, 2018, http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/web/suspansiyon_polimerizasyonu.htm.
- [38] Taguchi, Y., Suzuki, T., Saito, N., Yokoyama, H., Tanaka, M., 2017, "Preparation of polymer composite particles by phase separation followed by suspension polymerization, open journal of composite materials", 7(01), 1.
- [39] Deshmukh, R., Wagh, P., Naik, J., 2016, "Solvent evaporation and spray drying technique for micro-and nanospheres/particles preparation: a review", *Drying Technology*, 34(15), 1758-1772.
- [40] Wang, Y., Lu, Z., Wu, H., Lv, F., 2009, "Study on the antibiotic activity of microcapsule curcumin against foodborne pathogens", *International journal of food microbiology*, 136(1), 71-74.
- [41] Wu, M., Johannesson, B., Geiker, M., 2012, "A review: self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material", *Construction and Building Materials*, 28(1), 571-583.
- [42] Li, W., Zhu, X., Zhao, N., Jiang, Z., 2016, "Preparation and properties of melamine urea-formaldehyde microcapsules for self-healing of cementitious materials", *Materials*, 9(3), 152s.
- [43] Kim, D.M., Yu, H.C., Yang, H.I., Cho, Y.J., Lee, K.M., Chung, C.M., 2017, "Microcapsule-type self-healing protective coating for cementitious composites with secondary crack preventing ability", *Materials*, 10(2), 114.
- [44] Yang, C.Y., Tsay, S.Y., Tsiang, R.C., 2001, "Encapsulating aspirin into a surfactant-free ethyl cellulose microsphere using non-toxic solvents by emulsion solvent-evaporation technique", *Journal of microencapsulation*, 18(2), 223-236.
- [45] Pathak, Y.V., Shingatgiri, M., Dorle, A.K., "In vivo performance of pentaester gum-coated aspirin microcapsules", *J. Microencapsul*, 4, 107-110.
- [46] Yaşlı, B., 2010, "Probiyotik kültürlerinin koazervasyon yöntemi ile kaplanmasının ve dondurmaya ilavesinin kültürlerin canlılık düzeyleri üzerine etkisinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bolu.

- [47] Buldur, P. M., Kok, F. N., 2011, "Encapsulation of food flavors via coacervation method", *Current Opinion in Biotechnology*, 22, s96.
- [48] Chang, C.P., Leung, T.K., Lin, S.M., Hsu, C.C., 2006, "Release properties on gelatin-gum arabic microcapsules containing camphor oil with added polystyrene", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 50(2), 136-140.
- [49] Övez, B., Yuksel, M., 2002, "Parfümlerin çapraz bağlı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları", *Ekoloji Issue*, 10(43), 26-29.
- [50] Xia, D.A.I., Xiaodong, S.H.E.N., 2006, "Research on microcapsules of phase change materials" *Rare Metals*, 25(6), 393-399.
- [51] Özonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H. Ö., Evliya, H., 2006, "Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material", *International Journal of Energy Research*, 30(10), 741-749.
- [52] Erkan, G., 2008, "Bazı Antifungal ajanların mikrokapsülasyonu ve tekstil materyallerine aplikasyonu", Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, Türkiye.
- [53] Monllor, P., Bonet, M, A., Cases, F., 2007, "Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics", *European Polymer Journal*, 43(6), 2481-2490.
- [54] Erkmén, Ş., 2013, "Tekstil terbiyesinde mikrokapsüllendirilmiş kimyasalların kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [55] Ceylan, S., 2010, "Mikrokapsül üretiminde tekstil yüzeylerinin ısıl özelliklerinde iyileştirme olanakları", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [56] Dong, Z., Maa, Y., Hayatc, K., Jiab, C., Xiab, S., Zhangb, X., 2011, "Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation", *Journal Of Food Engineering*, 104, 3, 455-460.
- [57] Aydın, N., Öztürk, G. C., Karaboyacı., M., Alay., S., 2011, "Koku içeren mikrokapsül uygulanmış akrilik el örgüsü ipliklerden örülen kumaşların karakterizasyonu", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15- 1. 67-74.

- [58] Güler Z., Kut D., 2011, “Polyester perdelik kumaşta ısı regülasyonu sağlamaya yönelik mikrokapsül hazırlanması ve uygulanması”, *Uludağ Fakültesi Dergisi*, Cilt 16, Sayı 1.
- [59] Goetzendorf-Grabowska, B., Królikowska, H., Gadzinowski, M., (2004), “Polymer microspheres as carriers of antibacterial properties of textiles: a preliminary study”, *Fibres & Textiles In Eastern Europe*, 12(4), 62-4.
- [60] İnternet: Türkiye'nin En Güncel Arıcılık Platformu, 2015, “Propolis nedir faydaları belerdir?”, <https://www.aricilik.com.tr>.
- [61] Silici, S., 2015, “Propolis üzerine ön klinik araştırmalar”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31(3), 185-191.
- [62] Crane, E., 1990, “Bees And Beekeeping: Science”, Practice and world resources. heinemann newnes.
- [63] Kun-Suk, W., Jong-Sung, P., 1997, “Eucalyptus propolis beverages with their composition and effects”, *In Bee Products*, Boston, 125-127.
- [64] König, B., 1985, “Plant sources of propolis”, *Bee World*, 66(4), 136-139.
- [65] Campos, M.G., Webby, R.F., Markham, K.R., Mitchell, K.A., Da Cunha, A.P., 2003, “Age-induced diminution of free radical scavenging capacity in bee pollens and the contribution of constituent flavonoids”, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 51(3), 742-745.
- [66] Çakıroğlu, T.N., 2010, “Çeşitli çözücülerde türk propolisinin çözünürlüğünün incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Türkiye Cumhuriyeti Karadeniz Teknik Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- [67] Karakaş, S., 2012, “Türk propolisinin ticari bitkisel yağlarda çözünürlüğünün incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Türkiye Cumhuriyeti Karadeniz Teknik Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- [68] Harish, Z., Rubinstein, A., Golodner, M., Elmaliah, M., & Mizrahi, Y., 1997, “Suppression of hıv-1 replication by propolis and its immunoregulatory effect”, *Drugs Under Experimental And Clinical Research*, 23(2), 89-96.
- [69] Pietta, P., G., Gardana, C., & Pietta, A. M., 2002, “Analytical methods for quality control of propolis”, *Fitoterapia*, 73, S7-S20.
- [70] Kumova, U., 2002, Önemli bir arı ürünü: propolis, *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 2002(2).

- [71] Bankova, V., Popov, S., Marekov, N. L., 1983, *J. Nat. Prod.*, A study on flavanoids of propolis. 46, 4, 471-474
- [72] Kutluca, S., Genç, F., & Korkmaz, A., 2006, “Samsun Tarım İl Müdürlüğü Çiftçi Eğitimi ve Yayım Şubesi”, *Propolis*, Samsun, 57.
- [73] Kanbur, M., Eraslan, G., Silici, S.: “Antioxidant effect of propolis against exposure to propetamphos in rats, ecotoxicology and environmental Safety”, 72: 909-915, 2009
- [74] Cunha, IBS., Sawaya, ACHF., Caetano, FM., Shimizu, MT., Marcucci, MC, Drezza, FT, Povia, GS, Carvalho, PO, 2004, “Factors that influence the yield and composition of Brazilian propolis extracts”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15, 964–70.
- [75] İnternet: Boyacıoğlu, D., Bal ve Diğer Arı Ürünleri ile Sağlıklı Yaşam Platformu, Arı Ürünlerinin Antioksidan Özellikleri ve Biyoyararlılığı, 2018, <https://docplayer.biz.tr/31375478-Ari-urunlerinin-antioksidan-ozellikleri-ve-biyoyararlilik.html>.
- [76] Scazzocchio, F., D’auria, F., D., Alessandrini, D., Pantanella, F., 2006, “Multifactorial aspects of antimicrobial activity of propolis”, *Microbiological Research*, 161(4), 327-333.
- [77] Serra J, Escora R., “A study on the bacteriostatic activity of propolis”, *Deut Lebensm Rundsch*, 1995; 54: 549-553.
- [78] Nina, N., Quispe, C., Jiménez-Aspee, F., Theoduloz, C., Feresín, G. E., Lima, B., Schmeda-Hirschmann, G., 2015, “Antibacterial activity, antioxidant effect and chemical composition of propolis from the Región del Maule, Central Chile”, *Molecules*, 20(10), 18144-18167.
- [79] Silici S., Kutluca, S., 2005, J. “Ethnopharmacology. Chemical composition and antibacterial activity of propolis collected by three different races of honeybees in the same region”, 99, 69-73.
- [80] Ikeno, K., Ikeno, T., Myazawa, C., 1991, “Effects of propolis on dental caries in rats. *Caries Res*”, 25: 347-51.
- [81] Starzyk, J., Scheller, S., Szaflarski, J., Moskwa, M., Stojko, A., “Biological properties and clinical application of propolis: II. Studies on the antiprotozoan activity of ethanol extract of propolis”, *Arzneim Forsch/Drug Res*, 1977; 27(1): 1198-99.

- [82] Hepşen, İ. F., Tilgen, F., Er, H., 1996, "Tıbbi özellikleri ve oftalmolojik kullanımı", *Turgut Özal Tıp Merkezi Dergisi*, 3(4), 389-391.
- [83] Demestre, M., Messerli, S. M., Celli, N., Shahhossini, M., Kluwe, L., Mautner, V., Maruta, H., 2009, "CAPE (caffeic acid phenethyl ester) based propolis extract (Bio 30) suppresses the growth of human neurofibromatosis (NF) tumor xenografts in mice", *Phytotherapy research*, 23(2), 226-230.
- [84] İnternet: Arı Bilim, "Propolisin 100 kat Antibiyotik Etkisi" 2018, <http://www.aribilim.com/propolis-faydalari.html>,
- [85] Bozkurt, A., F., 2010, "Farklı düzeylerde propolis uygulamalarının farelerde lipid peroksidasyonu (MDA) ile bazı biyokimyasal parametrelere etkilerinin değerlendirilmesi", Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- [86] Özan, F., 2006, "Propolis'in Kırık İyileşmesi Üzerine Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi", Doktora Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Sivas.
- [87] Selçuk, C. 2017, "Ratlarda perietal kemikte oluşturulan ve kritik boyutlu defektlerde sistemik propolis uygulanması ile kemik oluşumundaki farklıların histomorfometrik açıdan incelenmesi", Yeditepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ağız Diş Ve Çene Cerrahisi, İstanbul, 107s.
- [88] Sarıkaya, A. O., 2009, "Kestane bal ve propolisinin fenolik asit kompozisyonu ve antioksidan özelliğinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- [89] Scheller, S., Wilczok, T., Imielski, S., Krol, W., Gabrys, J., Shani, J., 1990, "Free radical scavenging by ethanol extract of propolis", *International Journal Of Radiation Biology*, 57(3), 461-465.
- [90] Krol, W., Czuba, Z., Scheller, S., Gabrys, J., Grabiec, S., Shani, J., 1990, "Anti-oxidant property of ethanolic extract of propolis (EEP) as evaluated by inhibiting the chemiluminescence oxidation of luminol. *Biochemistry International*", 21(4), 593-597.
- [91] Ghisalberti, E., L., 1979, "Propolis: a review", *Bee world*, 60(2), 59-84.

- [92] Katircioğlu, H., Mercan, N., 2006, “Antimicrobial activity and chemical compositions of turkish propolis from different region. African journal of biotechnology 5”, 1151-1153
- [93] Mercan, N., 2006, “Antimicrobial activity and chemical compositions of turkish propolis from different regions, african journal of biotechnology”, 5(11).
- [94] Mirzoeva, O., K., Grishanin, R. N., Calder, P., C., 1997, “Antimicrobial action of propolis and some of its components: the effects on growth, membrane potential and motility of bacteria”, *Microbiological research*, 152(3), 239-246.
- [95] Ahn, M., R., Kumazawa, S., Usui, Y., Nakamura, J., Matsuka, M., Zhu, F., Nakayama, T., 2007, “Antioxidant activity and constituents of propolis collected in various areas of China, Food Chemistry”, 101(4), 1383-1392.
- [96] Karabulut, E., 2011, “Propolisin etanolik ekstresinin helicobacter pylori’ye karşı antimikrobiyal etkisinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- [97] İnternet: Antibakteriyel Tekstiller, 2018, <http://tekstilmuhendisleri.blogspot.com.tr.>
- [98] Palamutcu, S., Keskin, R., Devrent, N., Şengül, M., Haşçelik, B. (2009). Fonksiyonel tekstiller II, antimikrobiyal tekstiller, tekstil teknolojileri elektronik dergisi, 3(3), 95-108.
- [99] Ramachandran, T., Rajendrakumar, K., Rajendran, R., 2004, “Antimicrobial textiles-an overview”, *IE (I) Journal-TX*, 84, p. 42-47.
- [100] Akaydın, M., Kalkancı, M., 2014, “Hastane giysisi olarak kullanılan kumaşların antibakteriyel özellikleri üzerine bir araştırma”, *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 9(1).
- [101] Lee, S., Cho, J., Cho, G., 1999, “Antimicrobial and blood repellent finishes for cotton and nonwoven fabrics based on chitosan and fluoropolymers”, *Textile Research Journal*, 69, (2), 104-112.
- [102] Şahin, S., 2011, Medikal alanda kullanılan tekstillerde antibakteriyel etkiler için sol-jel uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Bölümü*, İzmir.
- [103] İnternet: Gram Pozitif koklar, Staphylococcus, <http://www.mikrobiyoloji.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFFA AF6AA849816B2EF5F0C38A962B939A9>, 2018.

- [104] İnternet: Staphylococcus Aereus, 2018, www.paramedicsworld.com.
- [105] İnternet: Gram Negatif Koklar, 2018, <http://www.mikrobiyoloji.org/TR/Genel/BelgeKardes.aspx?F6E10F8892433CFFA79D6F5E6C1B43FFB1624919F9A12D6A>.
- [106] İnternet: Antibioqram Typing and Biochemical Characterization of Klebsiella pneumoniae after Biofield Treatment, 2018, <https://www.trivedieffect.com/the-science/publications/microbiology-publications/antibiogram-typing-and-biochemical-characterization-of-klebsiella-pneumoniae-after-biofield-treatment/>.
- [107] Yetim, H., 2011, “Jelatin üretimi, özellikleri ve kullanımı”, 1.Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi, 19-20 Kasım, Ankara, 86-94.
- [108] Köksal, E., 2016, “Kompleks koaservasyon yöntemi ile e vitamini içeren mikrokapsül üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Isparta, 69s.
- [109] Avcı, B., 2016, “Çapraz bağlamanın pva esaslı biyobozunurkompozit filmlerin özellikleri üzerine etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 72s.
- [110] Gülsünoğlu, Z., 2013, “Koaservasyon Yönteminin Model Mikroorganizmalarda Canlılık Korunumuna Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 53s.
- [111] İnternet: www.laboratuvarterazisi.com.
- [112] İnternet: <http://www.nikonmikroskop.com>.
- [113] İnternet: <http://www.teksercorp.com>.
- [114] Anış, P., 2005, Tekstil Ön Terbiyesi, *Alfa Aktüel*, 1-50.
- [115] İnşaatçı, Özge, and Necla Yaman Turan. "Encapsulation of propolis by complex coaservation technique: preparation and characterizations".
- [116] Bulduk, İ., Gökçe, S., 2017, “Yüzey yanıt metodolojisi ile biberiye yapraklarından rosmarinik asit ekstraksiyonunun optimizasyonu”, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 441-454.
- [117] Gamez-Meza, N., Noriega-Oriega-Rodriguez, J.A., Medina-Juarez, LA., Ortega-Garcia, J., Cazarez-Casanova, R., Angulo-Guerrero, O., 1999, “Antioxidant activity in soybean oil of extracts from thompson grape bagasse”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76: 1445.

- [118] Alkan, A., C., 2011, “Nar şaraplarında antioksidan fenolik bileşiklerin belirlenmesi”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 66s.
- [119] Chang, C-C., Yang M-H., Wen, H-M., Chern, J-C., 2002, “Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods”, *J Food Drug Anal*, 10: 178-182.
- [120] Bannach, G., Almeida, R. R., Lacerda, L., Schnitzler, E., Ionashiro, M., 2009, “Thermal stability and thermal decomposition of sucralose”, *Eclética Química*, 34(4), 21-26.
- [121] Gönültaş, O., Sarıalan, N., 2017, “Toros Sediri (*Cedrus libani*) kabuk tanenin fenolik bileşimi”, *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 17(4), 594-602.
- [122] İnternet: Good Vibrations with IR Spectroscopy, 2018
http://www1.udel.edu/chem/fox/IR_lectureNotes.pdf.
- [123] İnternet:
<https://www.shimadzu.com/an/industry/pharmaceuticallifescience/proteome0205005.htm>.
- [124] İnternet: Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances, 2018
<http://www.rsc.org/suppdata/c5/ra/c5ra25983e/c5ra25983e1.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : İnşaatçı, Özge
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 28 Haziran 1993, Bursa
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0(533) 701 24 28
E- Mail : ozgeinsaat0@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Uşak Üniversitesi/Tekstil Mühendisliği	-
Lisans	Uşak Üniversitesi/Tekstil Mühendisliği	2015
Lise	Orhangazi Çok Programlı Lisesi	2010