

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**POLİSAKKARİT BAZLI pH'A DUYARLI KOLORİMETRİK YENİ
ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİT BİYOİNDİKATÖR FİLMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ahsen TEZER KARABOĞA

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2023

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**POLİSAKKARİT BAZLI pH'A DUYARLI KOLORİMETRİK YENİ
ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİT BİYOKİNDİKATÖR FİLMLEİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ahsen TEZER KARABOĞA

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİSAKKARİT BAZLI pH'A DUYARLI KOLORİMETRİK YENİ
ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİT BİYOİNDİKATÖR FİMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ahsen TEZER KARABOĞA

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2021-5601 nolu proje ile desteklenmiştir.**

TEMMUZ 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİSAKKARİT BAZLI pH'A DUYARLI KOLORİMETRİK YENİ
ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİT BİYOİNDİKATÖR FİMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ahsen TEZER KARABOĞA

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 20/07/2023 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sibel TUNÇ (Danışman)

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ÖZET

POLİSAKKARİT BAZLI pH'A DUYARLI KOLORİMETRİK YENİ ANTİMİKROBİYAL NANOKOMPOZİT BİYOİNDİKATÖR FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ahsen TEZER KARABOĞA

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Temmuz 2023; 134 sayfa

Bu çalışmada, akıllı gıda paketlerinde yaygın olarak kullanılan nanokompozit filmlerin pH'a duyarlı indikatör olarak davranışı ve antimikrobiyal özelliği incelenmiştir. Meşe ağacı palamudu kullanılarak hazırlanan nişasta bazlı filme (N), kırmızı soğan kabuğundan ekstrakte edilen kuersetin (KUE) katkılanmış ve pH'a duyarlı nişasta bazlı kuersetin katkılı film (N-KUE) elde edilmiştir. Elde edilen filme antimikrobiyal özellik kazandırabilmek amacıyla nano-çinko oksit (ZnO) eklenmiştir. Böylece hem pH'a duyarlı hem de antimikrobiyal özellikte nişasta bazlı kuersetin ve nano-ZnO katkılı film (N-KUE-ZnO) elde edilmiştir. Bu filmlerin özellikleri, elde edilen metil selüloz bazlı (MC) ve %50 nişasta-%50 metil selüloz bazlı (NMC) filmler ile karşılaştırılmıştır. Kırmızı soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonu için optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Kuersetin ekstraktının pH hassasiyetini belirleyebilmek amacıyla ekstraktın farklı pH çözeltilerindeki renk değişimi Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopik yöntemle incelenmiştir. Elde edilen biyoplastik film örneklerinde Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), opasite, renk, mekaniksel dayanıklılık, termal gravimetrik analiz (TGA) ve su buharı geçirgenlik analizleri yapılmıştır. Filmlerin morfolojik görüntülerinde, N-KUE ve MC-KUE film yüzeylerinde %5 KUE katkılanmasının pürüzlülüğü arttırdığı görülmüştür. %5 KUE katkılanması ile NMC-KUE filmin morfolojik yapısında bir değişim olmadığı saptanmıştır. %3 ZnO katkılanmasının tüm filmlerin yüzeylerinde heterojen bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. N film matriksine %5 oranında KUE eklenmesi ile filmin opasite (O) değerinin 5,22'den 5,52'ye, kuersetin içeren filme %3 oranında nano-ZnO ilave edildiğinde ise O değerinin 5,52'den 9,65'e yükseldiği tespit edilmiştir. N-KUE filmin parlaklık (L) değeri, saf N filme göre %61,84 azalmış, renk farkı (ΔE) değeri %800,71 artmış ve beyazlık indeksi (WI) değeri %71,28 oranında düşmüştür. Filmlerin mekaniksel özellikleri karşılaştırıldığında; N ve MC filmlerin maksimum kopma kuvveti ve maksimum kopma gerinimi değerlerinin KUE katkılanmış filmlerde yükseldiği belirlenmiştir. N filme göre, N-KUE filmin maksimum kopma kuvveti ve maksimum kopma gerinimi değerleri sırasıyla %93,34 ve %296,56 oranında artış göstermiştir. NMC filmde KUE katkısı maksimum kopma kuvveti değerinde düşüşe neden olurken maksimum kopma gerinimi değerini arttırmıştır. Nano-ZnO katkılanmış tüm filmlerde ise maksimum kopma kuvveti ve maksimum kopma gerinimi değerleri düşmüştür. Filmlerin termal özellikleri incelendiğinde; termal kararlılığın tüm filmlerde KUE katkısı ile arttığı, nano-ZnO katkısı ile azaldığı belirlenmiştir. N filmin 206°C olan termal bozunma sıcaklığı N-KUE filmde 226,4°C'ye yükselirken, N-KUE-ZnO filmde ise 188,33°C'ye düşmüştür. Film matriksine KUE ve nano-ZnO katkılanması

filmlerin su buharı geçiş hızı (WVTR), permeans ve su buharı geçirgenliği (WVP) değerlerini dūřūrmūřtır. Filmlerin kanatlı etinde yapılan gıda uygulama testleri iki aşamada gerçekleştirilerek zamanla filmlerde meydana gelen renk değişimi gōzlenmiřtir. İlk aşamada, filmler gıdaya temas etmeyecek şekilde petri kutularının kapaklarının i yūzeyine yerleştirilerek, petri kutularındaki kanatlı etlerinin pH değişimine bağlı olarak, yerleştirilen filmlerin rengine meydana gelen değişim gōzlenmiř ve nano-ZnO katkılı filmlerde renk değişim hızının yavaş olduğu belirlenmiştir. İkinci aşamada, kanatlı et örnekleri N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmleri ile vakum paketlenme yapılarak filmlerin gıdaya temas etmesi sağlanmıştır. N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinde zamanla renk değişimi gōzlenmiř ve renk değişiminin N-KUE-ZnO filmde daha yavaş gerçekleştiği belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, dūřük maliyetli ve doęa dostu N-KUE ve N-KUE-ZnO biyoplastik filmlerinin pH'a duyarlı olduğunu ve akıllı gıda ambalajı olarak kanatlı etlerinin paketlenmesinde kullanılabilmeleri için būyūk bir potansiyele sahip olduklarını ortaya koymuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Akıllı paketlenme, Biyoplastik film, Kolorimetrik indikatōr, Kuersetin, Meşe ağacı palamudu nişastası, Nano-ZnO, Nanokompozit film, pH.

JūRİ: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYSACCHARIDE BASED pH SENSITIVE COLORIMETRIC NEW ANTIMICROBIAL NANOCOMPOSITE BIOINDICATOR FILMS

Ahsen TEZER KARABOĞA

MSc. Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

July 2023; 134 pages

In this study, the behavior as pH sensitive indicator and antimicrobial properties of nanocomposite films, which are widely used in smart food packages, were investigated. The starch-based film (N) prepared using oak tree acorns was doped with quercetin (KUE) extracted from red onion peel and pH sensitive starch-based quercetin doped film (N-KUE) was obtained. Nano-zinc oxide (ZnO) was added to the obtained film in order to give it antimicrobial properties. Thus, a starch-based quercetin and nano-ZnO added film (N-KUE-ZnO) that is both pH sensitive and antimicrobial was obtained. The properties of these films were compared with the obtained methyl cellulose based (MC) and 50% starch-50% methyl cellulose based (NMC) films. Optimum extraction conditions were determined for the extraction of quercetin from red onion peel. In order to determine the pH sensitivity of the quercetin extract, the color change of the extract in different pH solutions was investigated by Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopic method. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), opacity, color, mechanical strength, thermal gravimetric analysis (TGA) and water vapor permeability analyzes were performed on the obtained bioplastic film samples. In the morphological images of the films, it was observed that 5% KUE doping increased the roughness on the N-KUE and MC-KUE film surfaces. It was determined that there was no change in the morphological structure of the NMC-KUE film with 5% KUE doping. It was observed that 3% ZnO doping formed a heterogeneous structure on the surfaces of all films. It was determined that the opacity (O) value of the film increased from 5.22 to 5.52 with the addition of 5% KUE to the N film matrix, and the O value increased from 5.52 to 9.65 when 3% ZnO was added to the film containing quercetin. The lightness (L) value of the N-KUE film decreased by 61.84%, the color difference (ΔE) value increased by 800.71% and the whiteness index (WI) value decreased by 71.28% compared to the pure N film. When the mechanical properties of the films are compared; It was determined that the maximum tensile stress and maximum tensile strain values of N and MC films increased in KUE doped films. Compared to N film, the maximum tensile stress and maximum tensile strain values of the N-KUE film increased by 93.34% and 296.56%, respectively. In NMC film, the addition of KUE caused a decrease in the maximum tensile stress value and increased the maximum tensile strain value. Maximum tensile stress and maximum tensile strain values decreased in all nano-ZnO doped films. When the thermal properties of the films are examined; It was determined that the thermal stability of all films increased with the addition of KUE and decreased with the addition of nano-ZnO. The thermal decomposition temperature

of the N film, which was 206°C, increased to 226.4°C in the N-KUE film, while it decreased to 188.33°C in the N-KUE-ZnO film. The addition of KUE and nano-ZnO to the film matrix decreased the water vapor transmission rate (WVTR), permeance and water vapor permeability (WVP) values of the films. The food application tests of the films on the poultry meat were carried out in two stages and the color change in the films over time was observed. In the first stage, the films were placed on the inner surface of the lids of the petri dishes so that they would not come into contact with the food, and change in the color of the placed films was observed depending on the pH change of the poultry meat in the petri dishes, and it was determined that the color change rate was slow in the nano-ZnO doped films. In the second stage, the poultry meat samples were vacuum packed with N, N-KUE and N-KUE-ZnO films and they were provided to contact with the food. Color change over time was observed in N-KUE and N-KUE-ZnO films, and it was determined that the color change occurred more slowly in N-KUE-ZnO films. Experimental results revealed that low-cost and nature-friendly N-KUE and N-KUE-ZnO bioplastic films are pH sensitive and have a great potential to be used in packaging of poultry meat as smart food packaging.

KEYWORDS: Bioplastic film, Colorimetric indicator, Nanocomposite film, Nano-ZnO, Oak tree acorn starch, pH, Quercetin, Smart packaging.

COMMITTEE: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Ebru ÇUBUK DEMİRALAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ÖNSÖZ

Gıda endüstrisinde tüketiciler tarafından güvenli, daha az katkı maddesi içeren, mikrobiyal üremeye dayanıklı, doğal ve sağlıklı ürünler tercih edilmektedir. Gıda endüstrisinin vazgeçilmez bir kolu olan gıda paketlenme sektörü de tüketicinin bu isteklerini karşılamak amacıyla payına düşeni yapmalıdır.

Gıda paketlenme sektöründe en yaygın kullanılan malzemeler plastiklerdir. Plastik malzemelerin çevreye zararlı ve doğal olmayan kimyasallar içermesi ve geri dönüşümünün maliyetli olması gibi sebepler, plastik kullanımını alternatif ürünlere yöneltmektedir. Son yıllarda bu olumsuzlukların önüne geçebilmek amacıyla gıda paketlenme endüstrisi sentetik paketlerin yerine doğal paketleri tercih etmeye başlamıştır. Güvenli gıda üretiminin yanı sıra üretilen gıdanın depolama koşullarında güvenliğini sağlamak için de yeni paketlenme sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, doğal malzemelerden üretilen ve çeşitli fonksiyonel özelliklerin de kazandırılabilirdiği biyoplastikler iyi bir alternatif çözüm olmuştur.

Bu çalışmada, meşe ağacı palamudundan elde edilen nişasta, kırmızı soğan kabuğundan ekstrakte edilen kuersetin ve nano-ZnO kullanılarak pH'a duyarlı kolorimetrik antimikrobiyal nanokompozit biyoindikatör filmlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında; ülkemizde yaygın olarak bulunan meşe ağacı palamudu katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmüştür. Ayrıca, elde edilen sonuçların endüstriyel alanda geliştirilerek gıda paketlenme sektörüne ışık tutacağı öngörülmüştür.

Bu tez çalışması, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "Polisakkarit Bazlı pH'a Duyarlı Kolorimetrik Yeni Antimikrobiyal Nanokompozit Biyoindikatör Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlıklı Yüksek Lisans Tez Projesi olarak sunulmuş ve aynı birim tarafından FYL-2021-5601 nolu proje ile desteklenmiştir. Tez çalışmamı destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde benden sonsuz bilgi ve deneyimini esirgemeyen ve bu konuda çalışma olanağı sağlayan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), bana her türlü bilgi ve desteğini sunan Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), laboratuvarlarını kullanma olanağı sağlayan Sayın Doç. Dr. Önder TOPEL'e (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi) ve Dr. Öğretim Üyesi Nadir Kiraz'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), her konuda benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Gör. Timur TONGUR'a ve Sayın Araş. Gör. Ceren ÖZCAN DİKER'e (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), FTIR analizlerinde destek veren Sayın Dr. Tülin GÜRKAN POLAT'a (AGT Ar-Ge Laboratuvarı), HPLC analizlerinde yardımcı olan Sayın Yük. Kim. Tuğba SEÇMEN'e (BATEM) teşekkürlerimi sunarım.

Onlara vakit ayıramam için çalışmanın bitmesini sabırla bekleyen sevgili oğullarım Efe ve Ata'ya, eğitim hayatım boyunca arkamda olan, istediklerime ulaşmam için bana cesaret veren, benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
AKADEMİK BEYAN.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Plastik.....	2
1.2. Biyoplastik.....	3
1.3. Kompozit ve Nanokompozit Filmler.....	7
1.4. Nişasta.....	8
1.5. Metil Selüloz.....	9
1.6. Meşe Ağacı Palamudu.....	10
1.7. Flavonoidler.....	11
1.7.1. Flavonlar, flavonoller ve kuersetin.....	13
1.7.1.1. Kuersetin ekstraksiyonu.....	15
1.8. Nano-Çinko Oksit (ZnO).....	16
1.9. Et Ürünlerinde Mikrobiyolojik Üreme.....	19
1.10. Akıllı Gıda Paketleri.....	21
1.11. Çalışmanın Amacı.....	21
2. KAYNAK TARAMASI.....	23
3. MATERYAL VE METOT.....	29
3.1. Materyal.	29
3.2. Metot.....	30
3.2.1. Meşe ağacı palamudundan nişasta eldesi.....	30
3.2.2. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastanın saflaştırılması.....	30
3.2.3. Kırmızı soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonu için optimum ekstraksiyon parametrelerinin belirlenmesi.....	31
3.2.3.1. Optimum ekstraksiyon çözücüsünün belirlenmesi	31

3.2.3.2. Optimum ekstraksiyon çözücü oranının belirlenmesi	31
3.2.3.3. Optimum ekstraksiyon süresinin belirlenmesi.....	31
3.2.3.4. Optimum ekstraksiyon sıcaklığının belirlenmesi	32
3.2.3.5. Optimum ekstraksiyon parametreleri ile kuersetin miktarının tespiti	32
3.2.4. Kırmızı soğan kabuğu ekstraktının pH hassasiyetinin belirlenmesi.....	33
3.2.5. Nano-ZnO eldesi.....	33
3.2.6. Biyoplastik filmlerin hazırlanması.....	34
3.2.6.1. N filmin hazırlanması.....	35
3.2.6.2. N-KUE filmin hazırlanması.....	35
3.2.6.3. N-KUE-ZnO filmin hazırlanması.....	35
3.2.6.4. MC filmin hazırlanması.....	36
3.2.6.5. MC-KUE filmin hazırlanması.....	36
3.2.6.6. MC-KUE-ZnO filmin hazırlanması.....	37
3.2.6.7. NMC filmin hazırlanması.....	37
3.2.6.8. NMC-KUE filmin hazırlanması.....	38
3.2.6.9. NMC-KUE-ZnO filmin hazırlanması.....	38
3.2.7. Biyoplastik filmlerin karakterizasyonu.....	39
3.2.7.1. Biyoplastik filmlerin FTIR analizi.....	39
3.2.7.2. Biyoplastik filmlerin morfolojik analizi.....	39
3.2.7.3. Biyoplastik filmlerin opasite ölçümü.....	39
3.2.7.4. Biyoplastik filmlerin renk ölçümü.....	40
3.2.7.5. Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçümü.....	40
3.2.7.6. Biyoplastik filmlerin termal gravimetrik analizi.....	41
3.2.7.7. Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenlik ölçümü.....	41
3.2.7.8. Biyoplastik filmlerin gıda uygulama testleri.....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Kırmızı Soğan Kabuğundan Kuersetin Ekstraksiyonu İçin Optimum Ekstraksiyon Parametrelerinin Belirlenmesinde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar..	45
4.1.1. Çözücü etkisi.....	45
4.1.2. Çözücü oranı etkisi.....	46
4.1.3. Ekstraksiyon süresi etkisi.....	46
4.1.4. Sıcaklık etkisi.....	47
4.1.5. Optimum ekstraksiyon parametreleri ile kuersetin miktarı tespitinin analiz sonuçları.....	48

4.2. Kırmızı Soğan Kabuğu Ekstraktının pH Hassasiyetinin Belirlenmesinin Analiz Sonuçları.....	48
4.3. Biyoplastik Filmlerin FTIR Analizi Sonuçları.....	51
4.4. Biyoplastik Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları.....	56
4.5. Biyoplastik Filmlerin Opasite Ölçüm Sonuçları.....	60
4.6. Biyoplastik Filmlerin Renk Ölçüm Sonuçları.....	62
4.7. Biyoplastik Filmlerin Mekaniksel Özellik Ölçüm Sonuçları.....	67
4.8. Biyoplastik Filmlerin Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları.....	71
4.9. Biyoplastik Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları.....	75
4.10. Biyoplastik Filmlerin Gıdaya Uygulama Sonuçları.....	76
5. SONUÇLAR.....	122
6. KAYNAKLAR.....	125
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Polisakkarit Bazlı pH'a Duyarlı Kolorimetrik Yeni Antimikrobiyal Nanokompozit Biyoindikatör Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

20/07/2023

Ahsen TEZER KARABOĞA

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

% : Yüzde

α : Alfa

β : Beta

ΔE : Renk farkı

ΔP : Suyun buhar basıncı farkı

Δt : Zaman değişimi

ΔW : Kütle değişimi

$^{\circ}C$: Santigrat derece cinsinden sıcaklık birimi

Abs : Absorbans

dk : Dakika, zaman birimi

g : Gram, kütle birimi

h : Saat, zaman birimi

kg : Kilogram, kütle birimi

L : Litre, hacim birimi

Log : Logaritma

M : Molarite, derişim birimi

MPa : Mega Pascal, basınç birimi

M : Kütle

mL : Mililitre, hacim birimi

mm : Milimetre, uzunluk birimi

μg : Mikrogram, kütle birimi

μL : Mikrolitre, hacim birimi

μm : Mikrometre, uzunluk birimi

N : Newton, kuvvet birimi

nm : Nanometre, uzunluk birimi

ppm : Milyonda bir, derişim birimi

rpm : Dakikadaki devir sayısı

s : Saniye, zaman birimi

T : Geçirgenlik

V : Hacim

WI : Beyazlık indeksi

x : Kalınlık

Kısaltmalar

A : Alan

ASTM : Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu

A.Ü. : Akdeniz Üniversitesi

BP : Biyopolimer

CIE : Uluslararası I'Eclairage Komisyonu

CMC : Karboksimetil selüloz

DMA : Dimetil amin

EAE : Enzim destekli ekstraksiyon

EB : European Bioplastics

E. coli : *Escherichia coli*

EtOH : Etil alkol

FTIR : Fourier dönüşümlü kızıl ötesi

HDPE : Yüksek yoğunluklu polietilen

HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LAE	: Lauril arginat
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
LOD	: Dedeksiyon limiti
LOQ	: Tayin limiti
KUE	: Kuersetin
MAE	: Mikrodalga destekli ekstraksiyon
MAP	: Modifiye atmosferde ambalajlama
MC	: Metil selüloz bazlı film
MC-KUE	: Metil selüloz bazlı kuersetin katkılı film
MC-KUE-ZnO	: Metil selüloz bazlı kuersetin ve nano-çinko oksit katkılı film
MeOH	: Metil alkol
N	: Nişasta bazlı film
N-KUE	: Nişasta bazlı kuersetin katkılı film
N-KUE-ZnO	: Nişasta bazlı kuersetin ve nano-çinko oksit katkılı film
NMC	: %50 Nişasta-%50 metil selüloz bazlı film
NMC-KUE	: %50 Nişasta-%50 metil selüloz bazlı kuersetin katkılı film
NMC-KUE-ZnO	: %50 Nişasta-%50 metil selüloz bazlı kuersetin ve nano-çinko oksit katkılı film
O	: Opasite
ODS	: Oktadesilsiloksan
PA	: Polialkol
PBAT	: Polibütilenadipat tereftalat
PBS	: Polibütilen süksinat

PCL	: Polikaprolakton
PE	: Polietilen
PEF	: Polietilen furanoat
PEG	: Polietilen glikol
PGA	: Poliglikolik asit
PHA	: Polihidroksi asit
PHB	: Polihidroksi bütirat
PLA	: Polilaktik asit
PLE	: Basınçlı sıvı ekstraksiyonu
PP	: Polipropilen
PTT	: Politrimetilen tereftalat
PVA	: Polivinil alkol
ROS	: Reaktif oksijen türleri
<i>S. aureus</i>	: <i>Staphylococcus aureus</i>
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SFE	: Süperkritik sıvı ekstraksiyonu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TMA	: Trimetil amin
TPA	: Tereftalik asit
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
UAE	: Ultrasonik destekli ekstraksiyon
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
WVP	: Su buharı permeabilitesi

WVTR

: Su buharı geçirgenlik hızı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Talegaonkar vd. 2017)	2
Şekil 1.2. Küresel biyoplastik üretim kapasitesi (EB 2022).....	4
Şekil 1.3. Biyobozunur polimerlerin degradasyonu (Erol 2012).....	5
Şekil 1.4. Biyo bazlı ve dayanıklı biyoplastiklerin kullanım oranları (2022-2027) (EB 2022).....	6
Şekil 1.5. Biyobozunur biyoplastiklerin kullanım oranları (2022-2027) (EB 2022).....	7
Şekil 1.6. Nişastanın yapısı (Özdemir ve Ramazanoğlu, 2019)	8
Şekil 1.7. Nişastanın termoplastik hale gelmesi (Jiang vd. 2020).....	9
Şekil 1.8. Selüloz ve metil selülozun yapısı (www.fengchengroup.org; www.wikipedia.org; Koç vd. 2016).....	10
Şekil 1.9. Meşe ağacı palamudunun bölümleri [A. Kupula B. Tohum zarı C. Tohum D. Çenek E. Sürgün F. Kökçük G. Dişi organ] (Orman Genel Müdürlüğü, 2022; www.wikimedia.org).....	11
Şekil 1.10. Flavonoidin kimyasal yapısı (www.wikipedia.org).....	12
Şekil 1.11. Flavonoid grupları, alt grupları ve doğal kaynakları (Panche vd. 2016).....	13
Şekil.1.12. Kuersetinin yapısı (www.depositphotos.com.tr).....	14
Şekil.1.13. Kuersetin ve nişasta moleküllerinin etkileşimi (Yadav vd. 2020).....	15
Şekil 1.14. ZnO'ın farklı iyonik yapıları (Erkurt vd. 2018; www.wikipedia.org).....	17
Şekil 1.15. ZnO'ın bakterilere etki etme yolları (Dimapilis vd. 2017).....	18
Şekil 1.16. Reaktif oksijen türlerinin Gram-negatif organizmalar üzerine etkisi (Erkurt vd. 2018).....	18
Şekil 1.17. Zn ²⁺ iyonunun Gram-pozitif organizmalar üzerine etkisi (Erkurt vd. 2018).....	19
Şekil 3.1. a) Meşe ağacı palamudu tozunun, b) Meşe ağacı palamudu nişastasının ve c) Meşe ağacı palamudu nişastasından hazırlanan biyoplastik filmin fotoğraf görüntüleri.....	31
Şekil 3.2. a) Kırmızı soğan kabuğunun, b) Kırmızı soğan kabuğundan elde edilen sıvı ekstraktın ve c) Kırmızı soğan kabuğundan elde edilen katı ekstraktın fotoğraf görüntüleri.....	33
Şekil 3.3. Kuersetin ekstraktının farklı pH değerlerine (pH=1-14) sahip çözelti ortamında vermiş olduğu renklere ait fotoğraf görüntüleri	33

Şekil 3.4. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'dan nano-ZnO eldesine ilişkin şematik gösterim	34
Şekil 3.5. a) N, b) N-KUE ve c) N-KUE-ZnO biyoplastik film materyallerine ait fotoğraf görüntüleri.....	36
Şekil 3.6. a) MC, b) MC-KUE ve c) MC-KUE-ZnO biyoplastik film materyallerine ait fotoğraf görüntüleri	37
Şekil 3.7. a) NMC, b) NMC-KUE ve c) NMC-KUE-ZnO biyoplastik film materyallerine ait fotoğraf görüntüleri	39
Şekil 3.8. Hazırlanan farklı biyoplastik film şeritlerinin fotoğraf görüntüleri (2x18 cm) a) N b) MC c) NMC d) N-KUE e) MC-KUE f) NMC-KUE g) N-KUE-ZnO h) MC-KUE-ZnO i) NMC-KUE-ZnO.....	41
Şekil 3.9. Su buharı geçirgenlik analizinde kullanılan dairesel filmlerin üstten görünümü (R= 4 cm) a) N b) MC c) NMC d) N-KUE e) MC-KUE f) NMC-KUE g) N-KUE-ZnO h) MC-KUE-ZnO i) NMC-KUE-ZnO.....	42
Şekil 3.10. a) Tavuk eti içeren petri kutularının kapaklarına yerleştirilmiş filmlerin üstten görünümü b) Hindi eti içeren petri kutularının kapaklarına yerleştirilen filmlerin üstten görünümü.....	43
Şekil 3.11. N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmleri kullanılarak paketlenen tavuk etinin fotoğraf görüntüleri	44
Şekil 3.12. N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmleri kullanılarak paketlenen hindi etinin fotoğraf görüntüleri	44
Şekil 4.1. Çözücü etkisini belirlemek için 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı...	45
Şekil 4.2. Çözücü oranını belirlemek için 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı...	46
Şekil 4.3. 24 saat ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı....	47
Şekil 4.4. 65°C sıcaklıkta yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı.....	47
Şekil 4.5. Kırmızı soğan ekstraktının UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	49
Şekil 4.6. Kuersetin ekstraktının farklı pH değerlerinde bulunan çözeltilerinin UV-Vis spektrumları a) pH=1-3 b) pH=4-10 c) pH=11-14.....	50
Şekil 4.7. N, N-KUE, N-KUE-ZnO, KUE ve Nano-ZnO'in FTIR spektrumları	51

Şekil 4.8. MC, MC-KUE, MC-KUE-ZnO, KUE ve Nano-ZnO'nin FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.9. NMC, NMC-KUE, NMC-KUE-ZnO, KUE ve Nano-ZnO'nin FTIR spektrumları.....	55
Şekil 4.10. Nişasta bazlı filmlerin SEM görüntüleri (1K-5K-10K) a) N b) N-KUE c) N-KUE-ZnO.....	56
Şekil 4.11. Metil selüloz bazlı filmlerin SEM görüntüleri (1K-5K-10K) a) MC b) MC-KUE c) MC-KUE-ZnO.....	58
Şekil 4.12. %50 Nişasta-%50 metil selüloz bazlı filmlerin SEM görüntüleri (1K-5K-10K) a) NMC b) NMC-KUE c) NMC-KUE-ZnO.....	59
Şekil 4.13. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin % geçirgenlik grafikleri.....	60
Şekil 4.14. Opasite analizinde kullanılan biyoplastik filmlerin fiziksel görünümü a) N b) MC c) NMC d) N-KUE e) MC-KUE f) NMC-KUE g) N-KUE-ZnO h) MC-KUE-ZnO i) NMC-KUE-ZnO.....	61
Şekil 4.15. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin opasite değerleri.....	61
Şekil 4.16. Minolta kolorimetresinin renk skalası.....	64
Şekil 4.17. Kuersetin ekstraktının ve N-KUE film örneklerinin pH değişimine karşı duyarlılığının gösterimi.....	67
Şekil 4.18. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin maksimum kopma kuvveti değerleri.....	68
Şekil 4.19. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin maksimum kopma gerinimi değerleri.....	68
Şekil 4.20. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin Young modülü değerleri.....	69
Şekil 4.21. N, MC ve NMC film örneklerinin TGA eğrileri.....	72
Şekil 4.22. N, N-KUE ve N-KUE-ZnO film örneklerinin TGA eğrileri.....	73
Şekil 4.23. MC, MC-KUE ve MC-KUE-ZnO film örneklerinin TGA eğrileri.....	74
Şekil 4.24. NMC, NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin TGA eğrileri.....	75

Şekil 4.25. N (Kontrol), N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki tavuk etinin zamanla pH değeri değişimi.....	77
Şekil 4.26. N (Kontrol), N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki hindi etinin zamanla pH değeri değişimi	78
Şekil 4.27. MC (Kontrol), MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki tavuk etinin zamanla pH değeri değişimi	90
Şekil 4.28. NMC (Kontrol), NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki tavuk etinin zamanla pH değeri değişimi.....	91
Şekil 4.29. MC (Kontrol), MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki hindi etinin zamanla pH değeri değişimi.....	92
Şekil 4.30. NMC (Kontrol), NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki hindi etinin zamanla pH değeri değişimi	92
Şekil 4.31. Tavuk eti içeren petri kutularındaki MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri a-a') 0. gün b-b') 1. gün c-c') 2. gün d-d') 3. gün e-e') 4. gün f-f') 5. gün g-g') 6. gün h-h') 7. gün.....	93
Şekil 4.32. Tavuk eti içeren petri kutularındaki NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri a-a') 0. gün b-b') 1. gün c-c') 2. gün d-d') 3. gün e-e') 4. gün f-f') 5. gün g-g') 6. gün h-h') 7. gün.....	94
Şekil 4.33. Tavuk eti içeren petri kutularındaki MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri a-a') 8. gün b-b') 9. gün c-c') 10. gün.....	95
Şekil 4.34. Hindi eti içeren petri kutularındaki MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri a-a') 0. gün b-b') 1. gün c-c') 2. gün d-d') 3. gün e-e') 4. gün f-f') 5. gün g-g') 6. gün h-h') 7.gün.....	95
Şekil 4.35. Hindi eti içeren petri kutularındaki NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri a-a') 0. gün b-b') 1. Gün c-c') 2. gün d-d') 3. gün e-e') 4. gün f-f') 5. gün g-g') 6. gün h-h') 7.gün.....	96
Şekil 4.36. Hindi eti içeren petri kutularındaki MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri a-a') 8. gün b-b') 9. gün c-c') 10. gün.....	97
Şekil 4.37. Tavuk eti için kontrol numuneleri ve biyoplastik filmlerin görünümü a) N b) MC c) NMC	98
Şekil 4.38. Hindi eti için kontrol numuneleri ve biyoplastik filmlerin görünümü a) N b) MC c) NMC	99

Şekil 4.39. Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin gıda uygulama testinde renk değişimi ve tavuk etinin görünümü **a)** N-KUE **b)** MC-KUE **c)** NMC-KUE **d)** N-KUE-ZnO **e)** MC-KUE-ZnO **f)** NMC-KUE-ZnO101

Şekil 4.40. Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin gıda uygulama testinde renk değişimi ve hindi etinin görünümü **a)** N-KUE **b)** MC-KUE **c)** NMC-KUE **d)** N-KUE-ZnO **e)** MC-KUE-ZnO **f)** NMC-KUE-ZnO102

Şekil 4.41. Tavuk eti içeren paketlerin başlangıçtaki rengi **a)** Kontrol **b)** N **c)** N-KUE **d)** N-KUE-ZnO.....103

Şekil 4.42. Tavuk eti için kontrol numunesi.....103

Şekil 4.43. Hindi eti için kontrol numunesi.....112



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Kuersetin standardının kalibrasyon verileri.....	45
Çizelge 4.2. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin renk parametreleri.....	63
Çizelge 4.3. N-KUE film örneğinin farklı pH değerlerindeki çözeltiler ile etkileşimi sonrası ölçülen renk parametreleri.....	66
Çizelge 4.4. Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin kalınlık, su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve su buharı geçirgenlik değerleri.....	75
Çizelge 4.5. Tavuk etine uygulanan N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerin renk parametreleri ve tavuk etindeki günlük pH değişimi.....	79
Çizelge 4.6. Hindi etine uygulanan N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerin renk parametreleri ve hindi etindeki günlük pH değişimi	85
Çizelge 4.7. Tavuk etinde paketlenme malzemesi olarak kullanılan N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin renk parametreleri	104
Çizelge 4.8. Hindi etinde paketlenme malzemesi olarak kullanılan N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin renk parametreleri.....	113

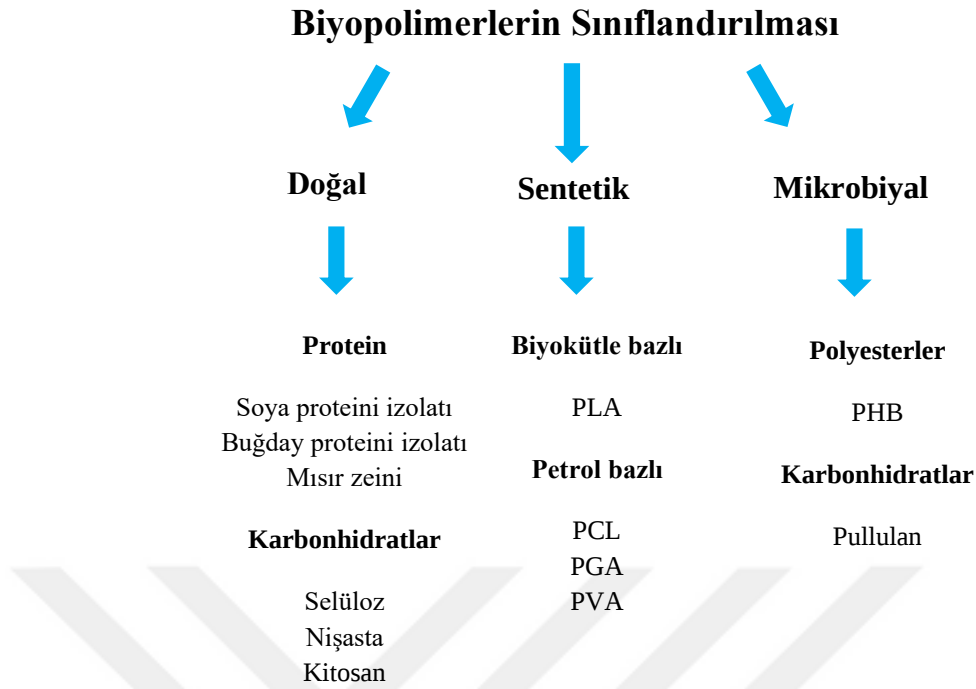
1. GİRİŞ

Plastik malzemeler tekstil, oyuncak, elektronik, paketlenme endüstrisi gibi alanlarda 1940'lardan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastik üretiminde doğal olmayan organik bileşikler plastiğe esneklik özelliği kazandırması sebebiyle tercih edilmektedir. Ahşap, metal, cam ve kâğıt gibi paketlenme malzemelerinin aksine plastik malzemelerin hafifliği, dayanıklılığı ve mekaniksel direnci plastiklerin endüstride kullanımını yaygınlaştırmıştır (Thakur vd. 2018).

Gıda endüstrisinde paketlenme basamağı, gıda zincirinde depolama, dağıtım ve tüketimin güvenli olması açısından önemlidir. Paketlenme malzemesi olarak kullanılan plastikler petrol ve türevlerinden elde edilmektedir. Plastiklerin çevreye saldırdığı kimyasal maddeler çevreyi kirletmektedir. Plastiklerin dezavantajını yararlı hale getirebilecek uygulamalardan biri plastiklerin geri dönüşümünü sağlamak, diğeri ise plastiklerin yerini doldurabilecek biyobozunur ürünler elde edebilmektir (Shlush ve Davidovich-Pinhas 2022).

Plastiklerin geri dönüşümünde ayrışma ile ortaya çıkan makroplastik, mikroplastik ve nanoplastikler uzun yıllar doğada çözünmeden kalabilmektedir (Savva vd. 2023). Plastiklerin parçalanma (degradasyon) sürecinde gerçekleşen yüksek miktarda CO₂ emisyonu toksik etki yaratmaktadır (Emadian vd. 2016). Geri dönüştürülen plastikler gıda paketlenme endüstrisinde kullanıldığında hijyen açısından sorun oluşturabilmektedir. Birkaç kez geri dönüştürülmüş plastikler gıda ile temas ettiği zaman sağlık açısından risk teşkil etmektedir (Narancic vd. 2020). Plastiklerin geri dönüşümünün uzun zaman alması, enerji gerektirmesi, karbon ayak izini çoğaltması, kontamine olmuş atıkların çevre için biyolojik tehlike oluşturması bilim insanlarını plastiklerin yerine kullanılabilecek, yeni biyobozunur ürünler araştırmaya teşvik etmiştir (Shlush ve Davidovich-Pinhas 2022). Böylece, mikroorganizmaların polimerleri ve organik maddeleri doğal yolla parçalayabilmesini sağlayan biyodegradasyon özelliğine sahip yeni malzemeler üretilmeye başlanmıştır (Özden 2021). Özellikle gıda paketlenme materyali olarak kullanılan plastiklere antimikrobiyal, su buharı geçirgenliği ve oksijen geçirgenliği gibi özellikler kazandırabilmek amacıyla uygulamalar yapılmaktadır

Biyobozunur plastik elde edebilmek için hammadde olarak kullanılan yenilenebilir kaynaklar nişasta, selüloz ve kitin gibi doğal polimerlerdir (Çelebi ve Dehmen 2013). Bu yenilenebilir kaynaklar yeni biyo bazlı materyal üretiminde, fosil bazlı ürünlerin negatif çevresel etkisini azaltmada biyo ekonomik açıdan anahtar rol oynamaktadır (Brodin vd. 2017). Biyobozunur polimerler, enzim aktivitelerinin olduğu biyoaktif ortamda su ve toprağa karışarak doğal maddelere dönüşmektedir (Kılınç vd. 2017). Böylece çevre dostu, doğal, yenilenebilir ürün elde edilmektedir. Biyopolimerlerin kompozit malzeme oluşturabilme özelliği, bu alanda yapılan çalışmalara kolaylık sağlamaktadır. (Çelebi ve Dehmen 2013). Biyopolimerler elde edildikleri kaynaklara göre doğal, sentetik ve mikrobiyal olmak üzere üç grupta incelenmektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Talegaonkar vd. 2017)

Gıda paketlenme endüstrisinde biyopolimerler tek başına kullanıldığında esnekliği, mekaniksel direnci ve su bariyeri özelliği yeterli olamamaktadır. Bu nedenle, biyopolimerlerden elde edilen paketlenme materyallerinin söz konusu özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla nano dolgu maddeleri kullanılmaktadır (Talegaonkar vd. 2017). Ayrıca, gıda paketlenmesinde üreticiler tarafından gıdanın raf ömrünün uzun olması ve tüketiciler tarafından gıdada gerçekleşen bozulmanın paketi açmadan kolaylıkla anlaşılabilmesi istenmektedir. Özellikle kırmızı et, balık ve kanatlı eti gibi ürünler gıda zehirlenmesinde daha etkili olduğu için et ürünlerinin sağlıklı tüketimi açısından bu durum önem arz etmektedir. Biyopolimerden elde edilen paketlenme filmi materyallerine TiO_2 , MgO , CuO ve ZnO gibi metal oksitler eklenerek mekaniksel direnci arttırmak, su bariyeri özelliği kazandırmak ve filmlere antimikrobiyal özellik sağlamak gibi amaçlarla kullanılabilir. Birçok bitkinin doğal yapısında bulunan antioksidan özellikte olan klorofil, lutein, kuersetin, β -karoten ve kurkumin gibi maddeler gıda paketlenme materyali olarak hazırlanan biyopolimere katkılanılmaktadır. Böylece gıdada bozulma ve mikrobiyal üreme gibi durumlar söz konusu olduğunda biyopolimer filmin renginde bir değişiklik meydana gelmektedir (Latos-Brozio ve Masek 2020).

1.1. Plastik

Plastikler, monomerlerin bir araya getirilerek oluşturulduğu yapay polimerlerdir. Plastiklerin üretiminde petrol ve petrol türevleri kullanıldığından CO_2 salınımı gerçekleşmekte ve bu durum, sera gazı etkisini ve küresel ısınmayı arttırmaktadır. Plastiklerin parçalanması çok uzun zaman aldığından yapılarındaki zehirli maddeler doğaya ve çevreye zarar vermektedir. Hatta sentetik plastik kullanımı sonucu oluşan mikroplastik parçalar okyanusa karışarak deniz canlıları için tehlike arz etmektedir.

Gıda paketlenme endüstrisinde en çok kullanılan sentetik polimer, polietilen

(PE)'dir. Etilenin polimerizasyonu ile elde edilen PE, yüksek basınç kullanılarak elde edildiğinde düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve düşük basınç altında elde edildiğinde yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) olmaktadır.

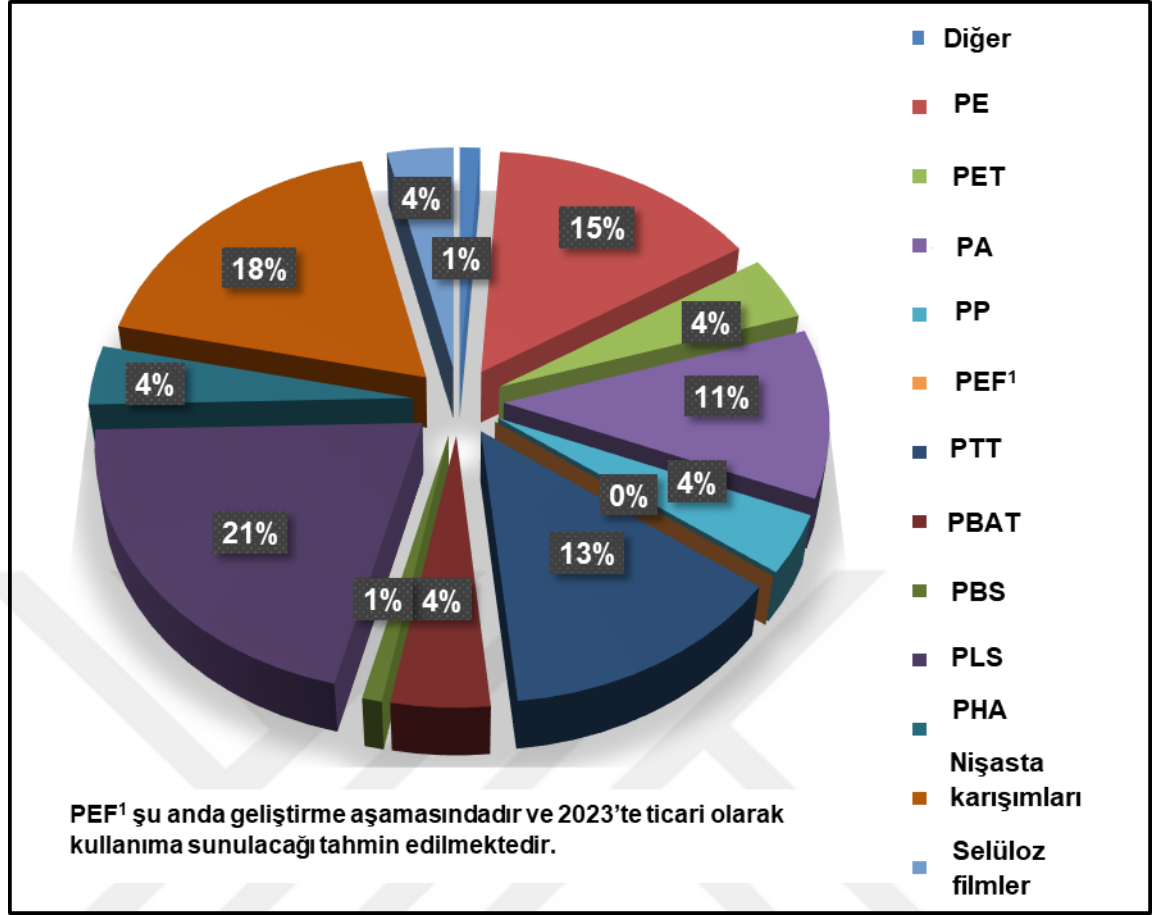
Et ürünlerini paketlenmede yaygın olarak kullanılan polietilen türü, düşük yoğunluklu polietilendir. LDPE polimeri düşük maliyetle elde edilir, oksijen geçirgenliği yüksektir ve iyi bir su bariyeridir. Ayrıca; parlaklık, dayanıklılık ve çekme direnci gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. LDPE'nin mukavemetinin yüksek, şeffaf, düşük su buharı geçirgenliğine sahip, kimyasal olarak inert, kokusuz, tatsız, O₂ ve CO₂ gibi gazlara karşı geçirgenliğinin yüksek olması et ürünlerini paketlenmede LDPE'yi tercih edilir kılmaktadır.

Dünyada bir yılda 13 milyon ton plastik suya karışmaktadır. Plastiklerin geri dönüşümü için harcanan zaman, onların üretim ve kullanılma süresine göre çok uzun olmaktadır. Dolayısıyla, kontrol edilemez bir şekilde çevreye plastik atıklar salınmaktadır (Navarre vd. 2022). Avrupa'da plastik atıkların sadece %10'u geri dönüştürülmekte ve bunun sadece %2'si aynı kalitede malzemeye dönüşebilmektedir (Oasmaa vd. 2020). Eğer gerekli önlemler zamanında alınmazsa, 2050 yılında milyonlarca ton plastik doğaya kontrolsüz bir şekilde karışmış olacaktır. Bu durum tarımsal ürünleri, hayvanları, deniz canlılarını, suyu, toprağı, havayı ve insanları olumsuz yönde etkileyecektir (Geyer 2017).

1.2. Biyoplastik

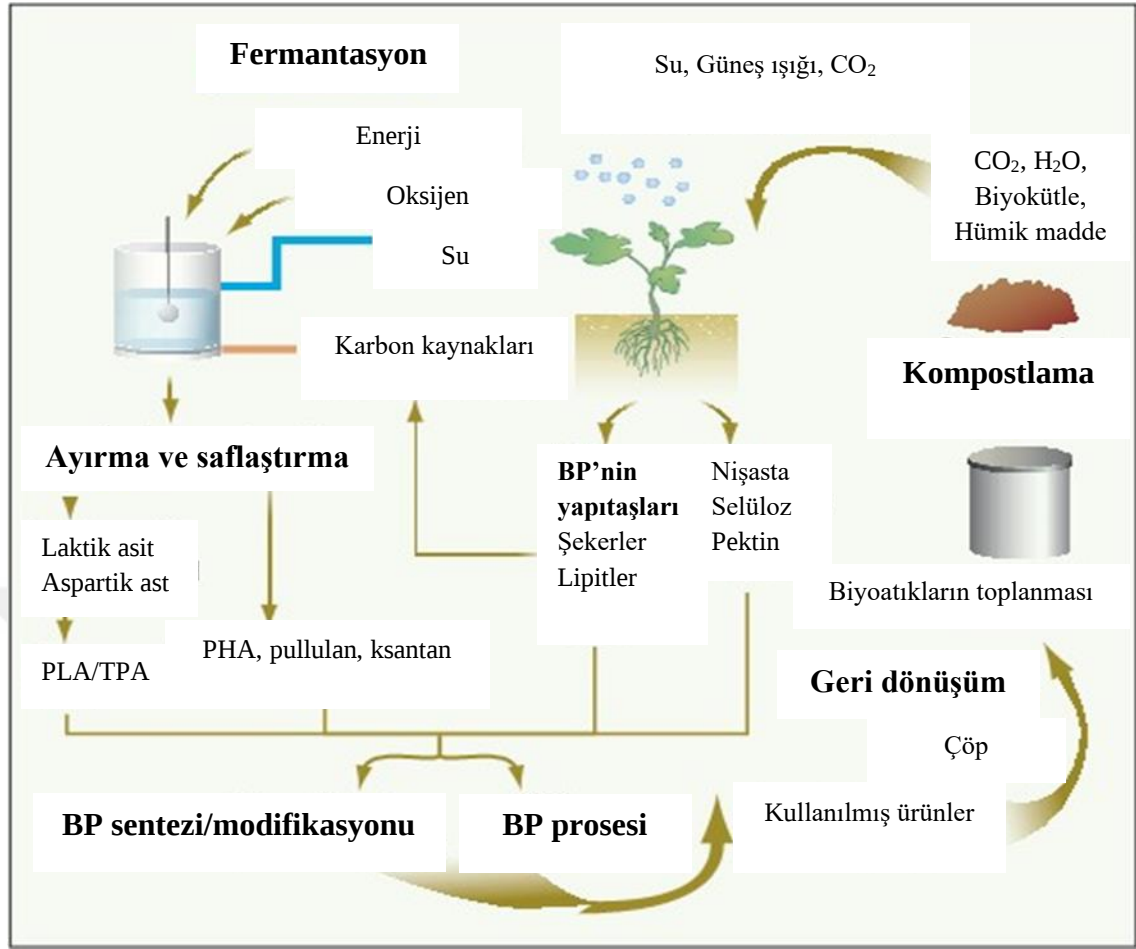
Biyoplastikler şeker kamışı, mısır, selüloz ve patates gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve toksik etki bırakmadan büyük ölçüde doğada parçalanabilen polimerlerdir (EB 2022). Biyoplastikler, bitkilerden elde edilen farklı biyokütle kaynaklarından üretildikleri için biyoplastik üretiminde plastik üretiminde harcanan enerjiye göre daha az enerji harcanmakta ve ayrıca, açığa çıkan CO₂ miktarı da daha az olmaktadır. Biyoplastiklerin çevreye zarar vermeden doğada kısa sürede bozunuyor olması da diğer bir tercih sebebidir. Biyoplastikler ambalaj, pipet, torba ve şişe gibi tek kullanımlık ürünlerde; boru, telefon kılıfı ve tıbbi implant gibi tek kullanımlık olmayan ürünlerde tercih edilmektedir.

Kullanılan her tür plastiğin yerine geçebilecek biyoplastik üretilebilmektedir. Biyoplastik filmlere bazı katkı maddeleri eklenerek, biyoplastiklerin plastiklerde bulunan özelliklere sahip olması sağlanmaktadır. Ancak üretilen yıllık 390 milyon ton plastiğin sadece %1'lik bir kısmı biyoplastik kavramını karşılamaktadır. Bu oranın artırılabilmesi için iyileştirme uygulamalarının artması gerekmektedir. Polilaktik asit (PLA), polihidroksi asit (PHA), selüloz ve nişasta bazlı materyaller bu soruna çözüm olabilmektedir. Mekaniksel dayanıklılık ve su bariyeri özelliği gibi bazı iyileştirme çalışmaları ile daha fazla biyoplastik kullanımı yaygınlaştırılmaktadır (EB 2022). Şekil 1.2'de biyoplastiklerin üretildikleri malzeme türüne göre küresel anlamda üretim kapasitesi grafiksel olarak sunulmuştur.



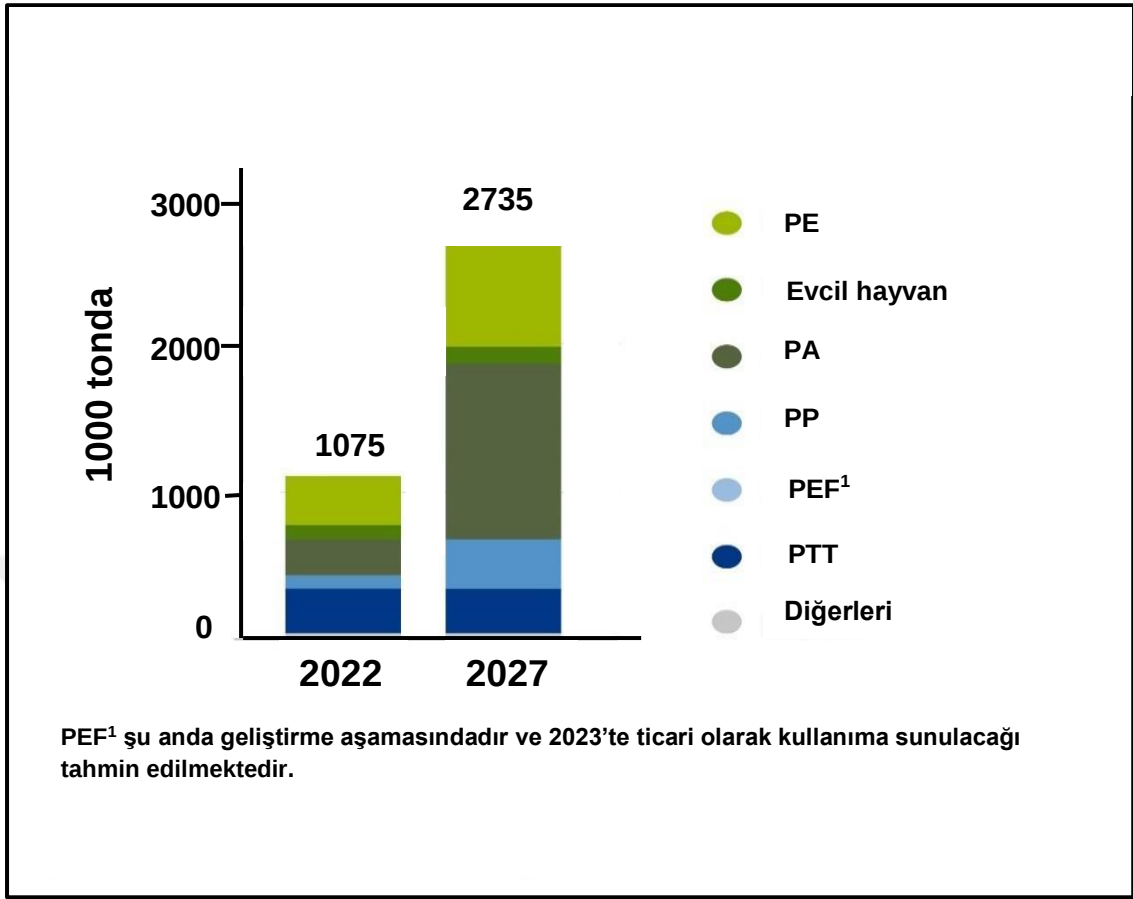
Şekil 1.2. Küresel biyoplastik üretim kapasitesi (EB 2022)

Biyobozunur polimerler birincil, ikincil ve üçüncül polimerler olarak sınıflandırılmaktadır. Birincil polimerler üretilirken nişasta granüllerinin LDPE içerisine karıştırılması sağlanmaktadır. Birincil polimerlerin topraktaki degradasyonu 3 yıldan uzun sürdüğü için biyobozunur olarak değerlendirilmemektedir. İkincil polimerler; etilen akrilik asit, vinil asetat ve polivinil alkol (PVA) gibi hidrofilik kopolimer eklenmiş LDPE ve jelatinize edilmiş nişastadan oluşmaktadır. Bu materyal içindeki nişastanın bozunması 40 gün sürmekte ve filmin tamamının bozunması için en az 2 yıl gerekmektedir (Kılınç vd. 2017). Üçüncül polimerler ise tamamen biyo bazlı materyallerden oluşmaktadır. Bu materyaller biyokütle monomerlerinden kimyasal sentez ile elde edilen polimerlerden üretilmektedir. Biyobozunur olarak üçüncül polimerler mikroorganizmalar tarafından su ve kompost haline getirilebilir. Bu tür polimerlerde biyo bozunma işlemi haftalar ya da aylar içerisinde tamamlanabilmektedir (Erol 2012). Şekil 1.3'te biyoplastik filmlerin biyodegradasyon süreci sunulmuştur.

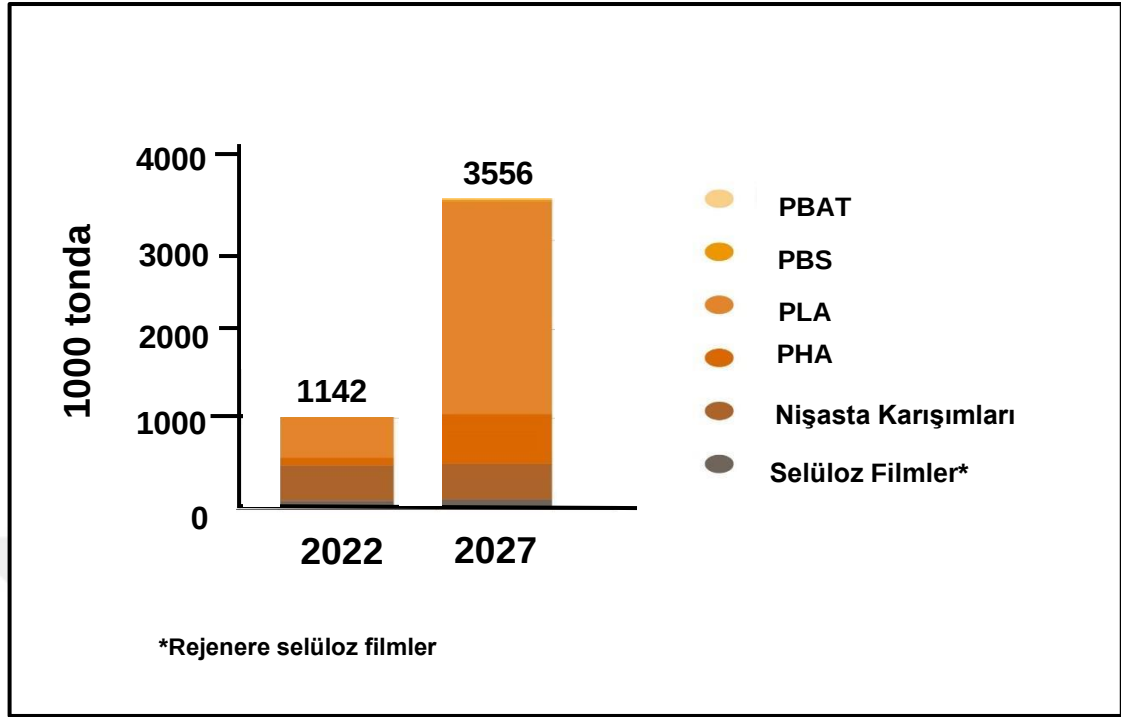


Şekil 1.3. Biyobozunur polimerlerin degradasyonu (Erol 2012)

European Bioplastics'e (EB) göre biyoplastik; biyo bazlı, biyobozunur ve hem biyobazlı hem de biyobozunur özellikte olabilmektedir. Biyobazlı biyoplastikler mısır, şeker ve selüloz gibi kısmen bitki ürünlerinden elde edilmektedir. Biyobozunur biyoplastikler, biyodegradasyona uğrayabilen türdür. Ortamdaki mikroorganizmalar tarafından kimyasal prosesle su ve kompost gibi doğal kaynaklara karışmaktadır. Biyodegradasyon süreci sıcaklık gibi çevresel etkenlere bağlıdır. Biyodegradasyon özelliğine sahip biyoplastik filmler geri kazanım ve geri dönüşüm prosesine kolaylıkla uyum sağlamaktadır. European Bioplastics tarafından derlenen 2022 verilerine göre Şekil 1.4'te ve Şekil 1.5'te görüldüğü gibi 2027 yılına kadar biyo bazlı ve biyobozunur biyoplastik üretiminin ve kullanımının artması beklenmektedir.



Şekil 1.4. Biyo bazlı ve dayanıklı biyoplastiklerin kullanım oranları (2022-2027) (EB 2022)



Şekil 1.5. Biyobozunur biyoplastiklerin kullanım oranları (2022-2027) (EB 2022)

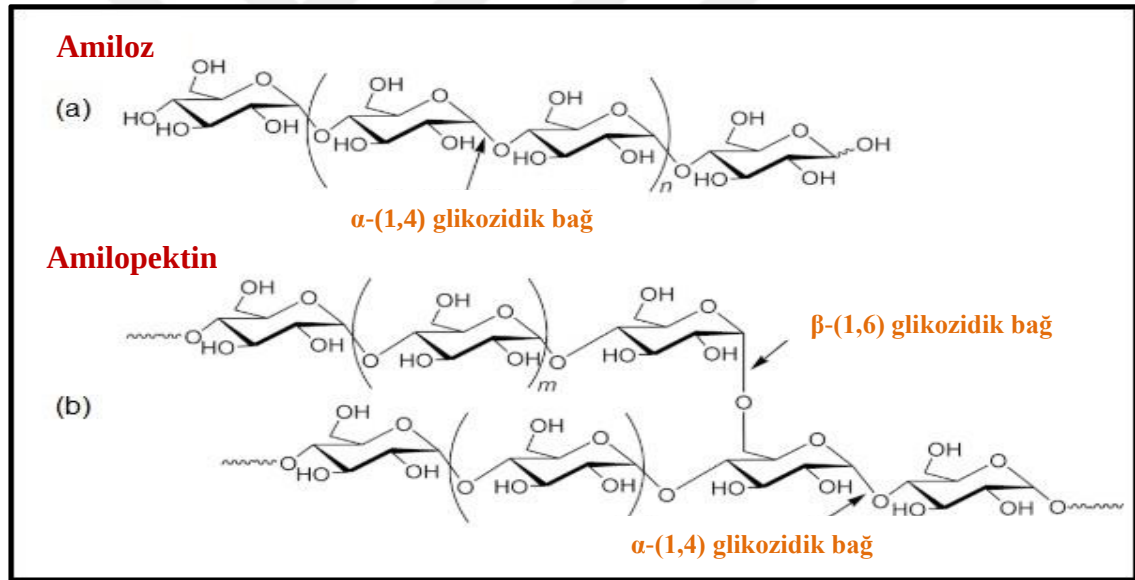
1.3. Kompozit ve Nanokompozit Filmler

Kompozit materyaller tek başına kullanımı kısıtlı ve yeterli olmayan ürünlerin kullanım amacını genişletmek amacıyla geliştirilmiş materyallerdir. Nişasta, selüloz, şeker ve soya proteini gibi biyopolimerlerin tercih edilir olmalarını sağlayan en önemli özellikleri polimer karışımı ve biyo bazlı kompozit malzeme oluşturabilmeleridir. Böylece biyopolimerlerin zayıf özellikleri ortadan kalkmakta ve sahip oldukları özellikler iyileştirilebilmektedir. Nişasta zayıf mekaniksel dayanım ve nem bariyeri özelliğinden dolayı gıda paketlenme endüstrisinde tek başına kullanılabilmesi için yeterli olamamaktadır. Nişastaya plastikleştirici eklenmesi ile kazandırılan termoplastik özellik, gıda paketlenmesi için istenilen sonucu vermemektedir. Bu nedenle, metil selüloz gibi bir polimerle birleştirilerek mekaniksel direnci, neme duyarlılığı ve oksijen bariyer özellikleri iyileştirilmiş kompozit filmler elde edilmektedir (Talegaonkar vd. 2017).

Nanokompozit materyaller en az bir adet nano boyutta bileşen içeren kompozitlerdir. Nanokompozitlerde nano faz ve polimer fazı olmak üzere iki tür faz bulunmaktadır. Biyopolimerlerden oluşturulan nanokompozit materyaller biyo bazlı nanokompozit filmler oluşturabilmektedir. Biyopolimerlerin kullanımı ile nanokompozit bir yapının oluşturulması, biyopolimerlerin zayıf özelliklerinin geliştirilmesini sağlamaktadır. Nanokompozitlerin ısı, mekaniksel ve bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla biyoplastik film matriksi içerisine eklenen nano partikülün homojen bir şekilde dispersiye olması oldukça önemlidir. Ancak bu sayede materyalin mekaniksel ve ısı özellikleri geliştirilebilir. Silika, Ag, Au, Zn ve Cu gibi nano partiküller, biyopolimer matriks içerisine çok az miktarlarda eklendiğinde bile filmin fiziksel, mekaniksel ve bariyer özellikleri gelişebilmektedir (Söğüt ve Seydim 2017).

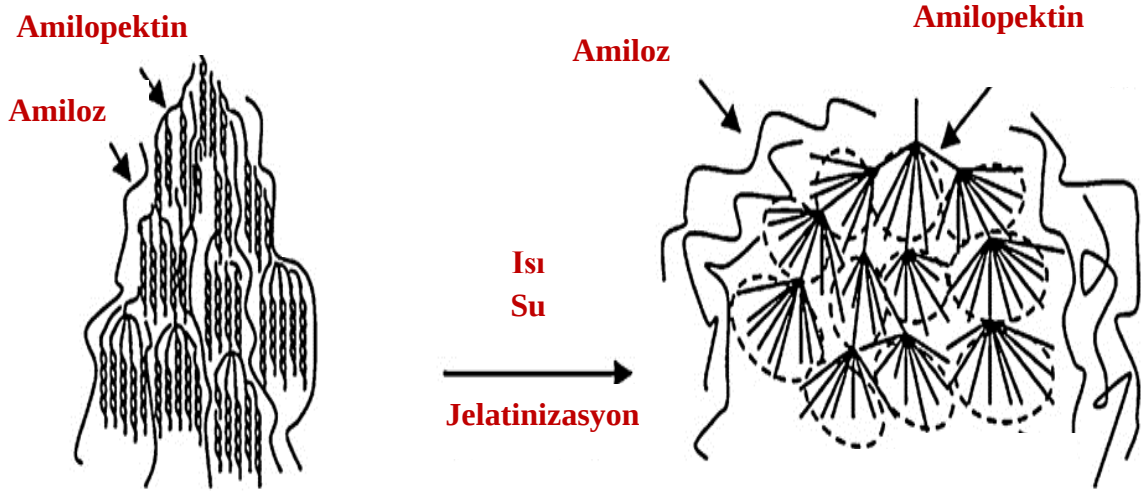
1.4. Nişasta

Biyoplastik ambalaj malzemesi üretiminde, doğada bulunan bitkisel ya da hayvansal kaynaklı çevre dostu maddeler içerisinde en yaygın olarak kullanılanı nişastadır. Formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan nişasta, homopolisakkarittir ve selülozdan sonra doğada en çok bulunan doğal polimerdir. Poröz gözeneklere sahip, hidrofilik, beyaz, kokusuz, tatsız ve toz halinde bir maddedir. Tahıllardan elde edilmektedir. Nişasta, glikozidik bağlarla birbirine bağlı çok miktarda glikozun bir araya gelmesi ile oluşan bir karbonhidrattır. Nişasta, yapısında %20-25 oranında amiloz ve %75-80 oranında amilopektin içerdiğinden heterojen bir yapıya sahiptir. Nişastanın türü, içeriğindeki amiloz ve amilopektin oranına göre farklılık göstermektedir. Amilopektin, genellikle amilozun 2-3 katı fazla oranda bulunmaktadır. Nişastanın amiloz yapısındaki monomerler birbirine α -1,4 glikozidik bağı ile amilopektin yapısındaki monomerler ise β -1,6 glikozidik bağı ile birbirine bağlanmaktadır. Nişastanın yapısındaki amilopektin Şekil 1.6'da görüldüğü gibi dallanmış halde bulunduğundan dolayı, polimer zincirlerinin hareketleri daha kısıtlı olmaktadır. Amilopektinin kristal yapısı doğrusal yapıda olan amilozu amorf hale getirir. Böylece nişasta düşük sıcaklıkta, su ile jelatinize olur (Kılınç vd. 2017; Gonçalves de Moura vd. 2017; Dhall ve Alam 2019; Campelo vd. 2020).



Şekil 1.6. Nişastanın yapısı (Özdemir ve Ramazanoğlu, 2019)

Nişasta ucuz, doğada bozunabilir bir madde olması nedeniyle biyoplastik malzemelerde tercih edilmektedir (Lu vd. 2009). Nişastanın heterojen yapısı onun işlenebilirliğini zorlaştırmaktadır. Karmaşık mikro yapısı ve monomerler arasında kuvvetli H bağı oluşturması, nişastanın erime sıcaklığının termal bozunma sıcaklığından daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için nişasta üretiminde sorbitol ve gliserol gibi plastikleştiriciler kullanılarak, Şekil 1.7'de görüldüğü gibi polimer molekül zincirleri arasındaki H bağı zayıflatılmakta ve nişastanın erime noktası düşürülmektedir. Böylece nişasta, termoplastik bir malzemeye dönüşerek geleneksel plastikler gibi işlenebilir hale gelmektedir (Liu vd. 2009; Jiang vd. 2020).

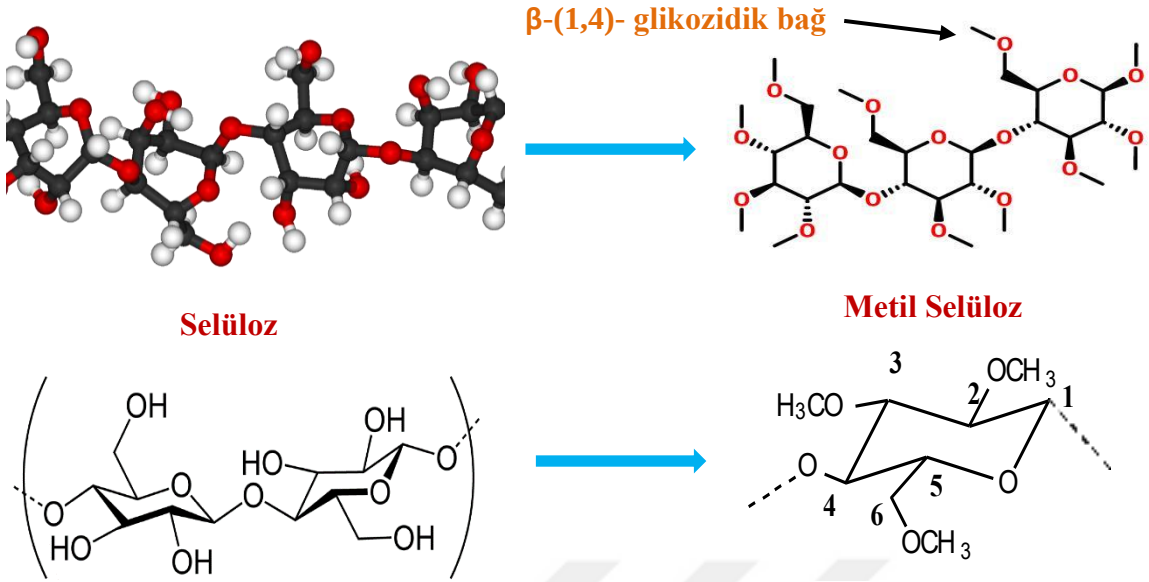


Şekil 1.7. Nişastanın termoplastik hale gelmesi (Jiang vd. 2020)

Nişasta bazlı biyoplastik filmler, yarı saydam, CO₂ açısından yarı geçirgen ve oksijen sızdırmazlık özelliğine sahiptir. Ayrıca, nişasta bazlı biyoplastik filmlere küçük modifikasyonlarla mikrobiyal üremeyi azaltma ve su aktivitesini düşürme gibi özellikler kazandırılabilir (Dhall ve Alam 2019).

1.5. Metil Selüloz

Selüloz dünyada en çok kullanılan lineer yapıda doğal polimerlerden biridir. Çünkü bitki, alg ve bazı bakteri türleri başta olmak üzere fotosentetik organizmalarda bol miktarda bulunmaktadır. Selüloz türevlerinden metil (Şekil 1.8.), hidroksipropil ve karboksil gibi sübstitüentler lineer yapıda zincire β -1,4 glikozidik bağı ile bağlanmaktadır. Selüloz türevlerinin yenilenebilir ve ekolojik anlamda zararı olmayan bir materyal olması, son yıllarda bu maddelerin biyo uygulamalarda kullanımını yaygınlaştırmıştır. Ayrıca, selüloz bazlı materyaller düşük ücretle üretilmekte, geri dönüşümü kolay olmakta ve mekaniksel dayanıklılığı da kullanım açısından iyi olmaktadır (Pinotti vd. 2006; Dhall ve Alam 2019).



Şekil 1.8. Selüloz ve metil selülozun yapısı (www.fengchengroup.org; www.wikipedia.org; Koç vd. 2016)

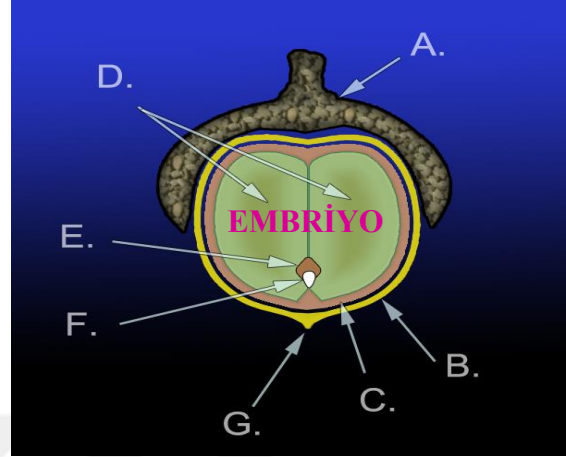
Selüloz türevlerinden metil selüloz, gıda paketlenme endüstrisinde biyoplastik film üretiminde yaygın olarak tercih edilen biyobozunur ve lineer bir polisakkarittir. Metil selülozun metil alkol (MeOH) ve etil alkol (EtOH)'ün sulu çözeltisinde yüksek çözünürlüğe sahip olması, transparanlığı, iyi bir oksijen ve yağ bariyeri olması nedeniyle tercih edildiği bilinmektedir. Buna ek olarak metil selüloz güçlü moleküller arası etkileşime sahip, filmlerde mekaniksel dayanıklılığı sağlayabilen bir polisakkarittir (Pinotti vd. 2006; Filipini vd. 2020). Metil selülozun nem geçirgenliğinin yüksek olması, gıda endüstrisinde metil selüloz kullanımında dezavantaj yaratmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için kimyasal modifikasyon yapılmakta ve esansiyel yağ, bitki ekstraktı gibi maddelerin katkılandırılmasıyla metil selüloz ile çapraz bağ oluşturularak filme nem bariyeri özelliği kazandırılmaktadır. Böylece, polimer zincirleri arasında oluşturulan çapraz bağ ile su geçişi engellenmektedir (Dicastillo vd. 2016).

Yu ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada metil selülozdan ürettikleri filme çaydaki kateşini katkılandırarak çapraz bağlı film elde etmişlerdir (Yu vd. 2015). Kateşin içeren metil selüloz bazlı filmin sudaki çözünürlüğünün daha düşük olduğunu ve polimerin esnekliğinin azalarak su geçişini engellediğini vurgulamışlardır. Kimyasal modifikasyonlarla metil selüloz bazlı filmlerin gıdada mikrobiyal üremenin yavaşlatılması, gıda ile ortam arasında gerçekleşen O₂, CO₂ ve C₂H₄ gazlarının geçişinin kontrolü gibi özellikleri iyileştirilebilmektedir (Mura vd. 2011).

1.6. Meşe Ağacı Palamudu

Meşe ağacı, Dünya'da en çok Akdeniz ülkelerinde bulunmaktadır. Ülkemiz de meşe ağacı bakımından zengin bir ülkedir. Meşe ağacının meyvesi olan palamut atık suların arıtılmasında, tıpta, eczacılıkta, deri ve tekstil sanayiinde kullanılmaktadır. Meşe ağacı palamudunda, embriyo adı verilen bölümde Şekil 1.9'da görüldüğü gibi çenek, sürgün ve kökçük kısımları yer almaktadır. Çenek tohum yaprağını, sürgün fidelenmeyi,

kökçük ilk fideyi ve dişi organ ise üremeyi ifade etmektedir. Tohum, yeni bitki oluşmasını sağlayan kısımdır ve tohum zarı ile örtülüdür. Meşe palamudu meyvesini kısmen kapatan bölüm ise kupuladır (Orman Genel Müdürlüğü, 2022).



Şekil 1.9. Meşe ağacı palamudunun bölümleri [A. Kupula B. Tohum zarı C. Tohum D. Çenek E. Sürgün F. Kökçük G. Dişi organ] (Orman Genel Müdürlüğü, 2022; www.wikimedia.org)

Meşe palamudunun halk dilinde palamut ya da pelit adı verilen meyveleri büyük, yuvarlak ya da elips biçiminde olup, büyük bir kadeh ya da kupulanın içindedir. Kadehin üzeri çok gelişmiş, ince uzun şeritler halinde “tırnak” adı verilen pullarla sık bir şekilde örtülmüştür. Doğal gıda katkı maddesi olarak kullanılan pelit unu, toplanan pelitlerin çeşitli aşamalardan geçirilerek un haline getirilmesiyle elde edilen üründür. Meşe palamudunun içerdiği protein miktarı düşük olmakla birlikte, meşe palamudu karbonhidrat bakımından oldukça zengindir (Orman Genel Müdürlüğü, 2022).

Nişasta, meşe ağacı palamudunda yaklaşık %47 oranında bulunmaktadır. Meşe ağacı palamudunun doğal ve bol bulunabilir olması ve aynı zamanda içeriğinde yüksek miktarda nişasta bulundurması, paketleme sektöründeki uygulamalar açısından dikkat çekmektedir. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastanın ucuz olması, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olabilmesi amacıyla modifiye edilebilmesi, gıda paketlemeleri başta olmak üzere paketleme endüstrisinde önemli bir yer almaktadır. Ayrıca, nişasta elde edilirken uygulanan metotların kolaylığı ve ekstraksiyon yönteminin uygulanabilirliği de önem arz etmektedir (Correia ve Beirão-da-Costa 2010).

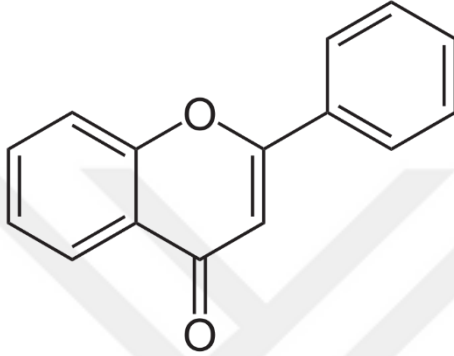
1.7. Flavonoidler

Fenolik bileşiklerin alt grubunu oluşturan flavonoidler bitkilerin doğal yapısında bulunan polifenolik antioksidan bileşiklerdir. Bu nedenle fenolik bileşiklere biyoflavonoid de denilmektedir. Doğada yaygın olarak bulunan fenolik bileşikler; düşük molekül ağırlıklı, uçucu bileşiklerdir. Fenolik bileşikler eczacılık, plastik, kâğıt, boya, ilaç, pestisit ve antioksidan üretimi gibi endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır (Çıkrıkçı, 2005).

Uçucu özellikteki polifenolik bileşiklerden flavonoidler önem taşımaktadır.

Özellikle 1970’li yıllardan itibaren, flavonoidlerin bitkilerden izole edilmesi ile ilgili çalışmalar yaygınlaşmıştır. Flavonoidlerin doğada uzun yıllardan beri bulunduğu bilinmektedir. Bitkilerde sık görülen flavonoidler çiçeklerde sarı, kırmızı, turuncu ve mor gibi renklerden sorumlu renk pigmentleridir. Flavonoidler, bitkilerde antioksidan ve enzim inhibitörü gibi görevlere sahip olmaktadır (Çıkrıkçı, 2005).

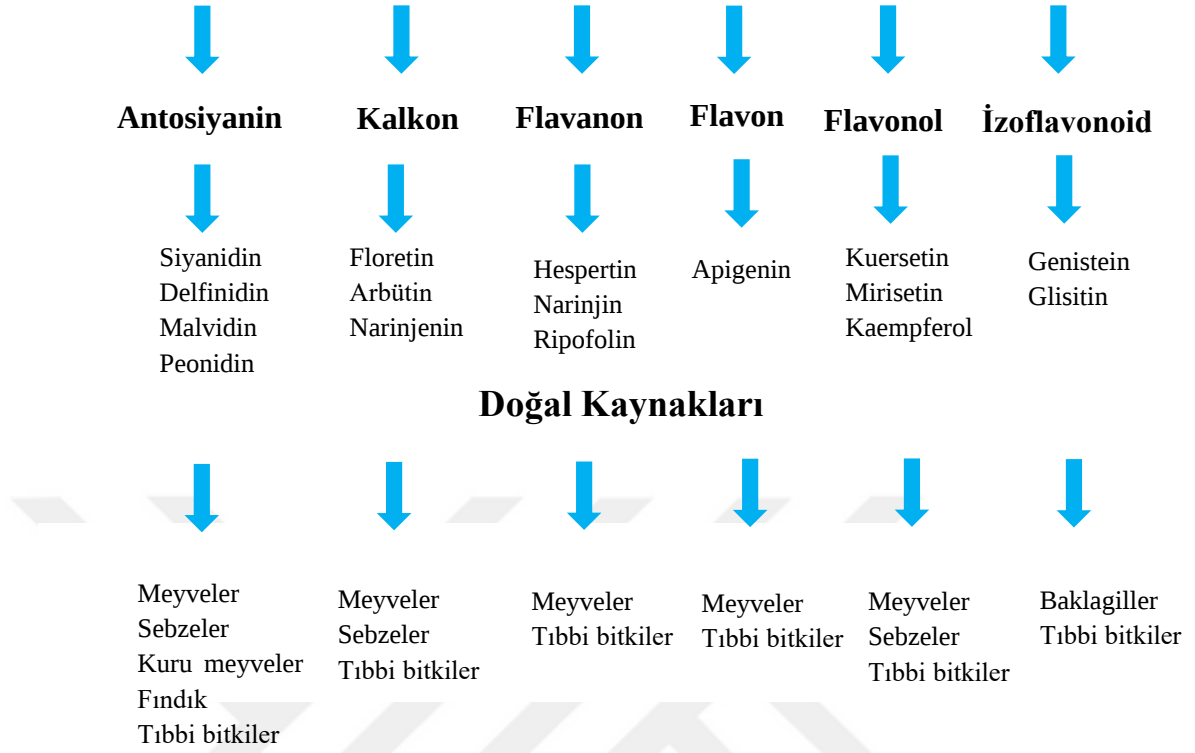
Flavonoidler kimyasal olarak 2 adet fenil halkası ve 1 adet heterosiklik halkadan oluşan 15 karbonlu bir iskelet yapısına sahiptir (Şekil 1.10). Flavonoidler C6–C3–C6 difenilpropan yapısındadır, fenil halkaları arasında üçlü karbon köprüsü bulunur ve bu karbonlar oksijenle flavan halkasını meydana getirir.



Şekil 1.10. Flavonoidin kimyasal yapısı (www.wikipedia.org)

Flavonoidler; antosiyanin, kalkon, flavanon, flavon, flavonol ve izoflavonoid olmak üzere altı gruba ayrılmaktadır (Şekil 1.11). Flavonoidler genel olarak meyve, sebze, tıbbi bitkiler ve baklagil gibi doğal kaynaklardan elde edilebilmektedir.

Flavonoid Grupları ve Alt Grupları

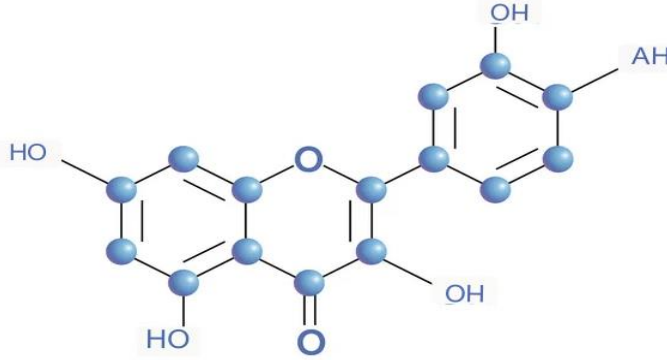


Şekil 1.11. Flavonoid grupları, alt grupları ve doğal kaynakları (Panche vd. 2016)

1.7.1. Flavonlar, flavonoller ve kuersetin

Flavonol grubu bileşikler, gıdalarda glikozid formunda bulunmaktadır. Bunların başlıcaları, kaempferol, kuersetin, mirisetin ve izoramnetin'dir. Flavonlarda flavan halkası C4 pozisyonundan okside olmuş durumdadır ve çift bağ (C2=C3) içermektedir. C3 atomuna hidroksil grubu bağlandığı zaman keton grubuna sahip flavonoller oluşmaktadır.

Flavonoller, flavonoid biyosentezinde ara ürün olarak yer alırlar. Gıdalarda en yaygın olarak bulunan flavonoid grubudur. Flavonoller, C3 atomunda bir OH grubu içerdiğinden sistematik olarak flavan-3-ol olarak adlandırılırlar. Özellikle kırmızı ve mor renkli meyve ve sebzelerde bol miktarda bulunan kuersetinin sistematik ismi 2-(3,4-dihidroksifenil)-3,5,7-trihidroksi-4H-1-benzopiran-4-one-3,3',4',5,6-pentahidroksi flavondur. Sıklıkla kullanılan diğer adı ise 5,7,3',4'-flavon-3-ol'dür. Şekil 1.12'de kuersetinin yapısı görülmektedir.

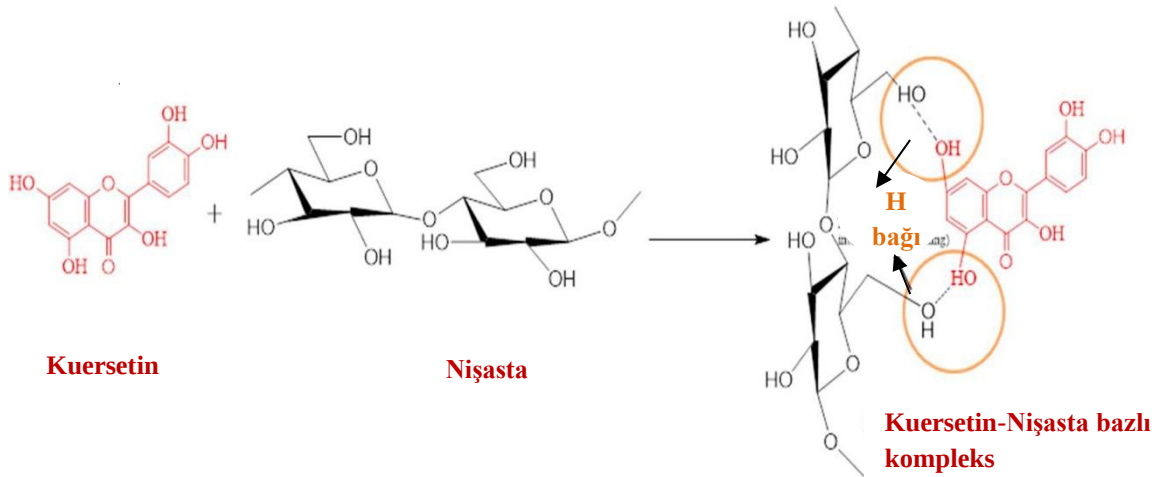


Kuersetin

Şekil.1.12. Kuersetinin yapısı (www.depositphotos.com.tr)

Kuersetin kırmızı soğan, kuşkonmaz, vişne, çilek, kiraz, elma ve domates gibi mor-kırmızı renkteki meyve ve sebzelerde bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok kırmızı soğanda bulunan kuersetinin soğanın yenilebilir kısmında 0,03-1 g/kg aralığında olduğu bilinmektedir. Soğanın kabuk kısmında ise kuersetinin miktarı yükselmekte ve yaklaşık 2-10 g/kg kadar olmaktadır (Suh vd. 1999). Kırmızı soğanda bulunan toplam kuersetin içeriğinin %80'den fazla miktarı kabuk kısmında bulunur (Rodríguez Galdón vd. 2008). Flavonoller bitkilerde biyosentez yoluyla elde edilirken güneş ışığının uyarması ile birlikte bitkinin hava alan kısımlarında toplanırlar (Konar 2011). Bunun bir sonucu olarak kuersetinin soğanın dış kabuğunda daha çok miktarda bulunduğu ifade edilir. Lu vd. 2011 yılında tatlı, kırmızı ve sarı soğan kabuğunun toplam kuersetin içeriğini tayin etmişlerdir (Lu vd. 2011). Her bir soğan türünün 1 kg'ında sırasıyla 434,03 mg, 634,31 mg ve 426,54 mg kuersetin bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen verilerden, çalışılan soğan kabukları arasında en fazla kuersetin miktarının kırmızı soğan kabuğunda olduğu anlaşılmaktadır.

Kuersetinin serbest radikal yakalama kapasitesi ve lipid peroksidasyonuna karşı dirençli olması onun güçlü antioksidan yeteneğe sahip olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, kuersetin birçok biyopolimer filme uygulanarak filmlerin antioksidan kapasiteleri iyileştirilmeye çalışılmakta ve ayrıca, filmlere pH'a duyarlı indikatör özelliği kazandırılmaktadır. Kuersetin, kitosan ve nişasta gibi birçok biyo bazlı film materyalinde ya da kitosan-jelatin ve nişasta-karboksimetil selüloz gibi kompozit film materyallerinde homojen olarak dağılmaktadır. Şekil 1.13'te görüldüğü gibi kuersetin molekülleri nişasta moleküllerine OH⁻ iyonu üzerinden H bağı ile bağlanmaktadır (Yadav vd. 2020).



Şekil.1.13. Kuersetin ve nişasta moleküllerinin etkileşimi (Yadav vd. 2020)

1.7.1.1. Kuersetin ekstraksiyonu

Bitkilerden ekstraksiyon ile flavonoid elde etmek flavonoidin fizikokimyasal özelliğine ve dokusuna bağlı olarak değişmektedir. Hücre yapısı, serbest halde bulunan türler, kimyasal bağlar, nem içeriği, partikül boyutu gibi parametrelere bağlı olarak ekstraksiyon metodu belirlenir (Belwal vd. 2018).

Flavonoidlerin birçok alt türünün olması onların ekstraksiyon uygulamalarındaki alanını da genişletmektedir. Flavonoid ekstraksiyonunda en fazla kullanılan metodun süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE) olduğu, sonrasında sırasıyla, soxhlet ekstraksiyonu, mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE), basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE) ve ultrasonik destekli ekstraksiyon (UAE) olduğu bilinmektedir. SFE’de yüksek kalitede ve minimum kayıpla ürün elde edilmesi onu daha çok tercih edilir kılmaktadır. Soxhlet ekstraksiyonu en eski metotlardan biridir, ancak ekstraksiyon süresi çok uzun olmaktadır, özellikle büyük hacimlerdeki ürünler için uygun değildir. MAE’de daha hızlı sonuç alınır, ancak maliyet de daha fazladır. Dolayısıyla; MAE, flavonoid ekstraksiyonunda SFE ve soxhlet ekstraksiyonlarına göre daha az tercih edilmektedir (Belwal vd. 2018).

Ekstraksiyonda çözücü seçimi çok önemlidir. Elde edilecek ürünün kimyasal yapısına göre çözücü seçilmelidir. Ayrıca; çözme gücü, kaynama noktası, reaktivite, viskozite, geri kazanım, buhar basıncı, güvenlik, toksisite ve maliyet gibi durumlar da çözücü seçiminde önem arz etmektedir. Çözücü seçimi, özütlenen bileşiğin doğal yapısına, özütleme işlemine ve kullanım amacına bağlıdır (Belwal vd. 2018). EtOH ve MeOH gibi polar çözücüler kuersetin gibi hidrofilik maddeler için sıklıkla kullanılan çözücülerdendir. Çözücü olarak suyun kullanılması, suyun ucuz olması ve toksik olmaması gibi sebeplerle tercih edilebilir. Ancak; kuersetin ekstraksiyonunda, yüksek sıcaklıklarda su tek başına yeterli gelmemekte, EtOH ya da MeOH çözeltisi şeklinde kullanılarak verim artırılmaktadır. EtOH ya da MeOH’ün sulu çözeltisi enzimatik reaksiyonu yavaşlatarak substrat içerisine çözücü dağılımını sağlar. Bununla birlikte; kuersetin, bazik ve nötral ortamda stabilize olamamaktadır. Bu nedenle, kuersetin

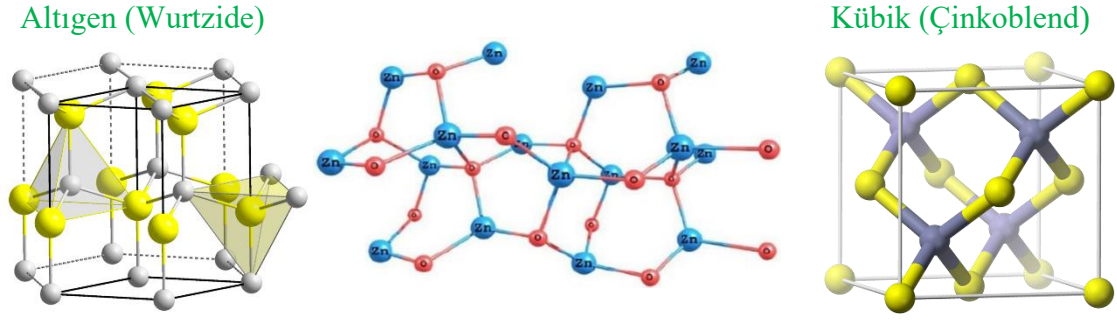
ekstraksiyonunda asitlendirilmiş çözücü kullanımı yaygındır. Böylece pH düşürülerek stabilizasyon sağlanmaktadır. Çok düşük sıcaklıkta kuersetin ekstraksiyonu verimli olamamaktadır. Kuersetin, sıcaklığa duyarlı bir tür olduğundan dolayı çok yüksek sıcaklıklarda bozunabilmektedir. Belirli bir sıcaklığın üzerine çıkıldığında, katalitik aktivitenin azalması sonucu enzim deaktivasyonu gerçekleşir. Kuersetin termal degradasyona uğrayabilir. Bu sebeple, sıcaklığın en uygun seviyede tutulması, çözücü oranının istenilen orandan daha fazla kullanılarak boşa harcanmaması ve ekstraksiyon için optimum sürenin aşılması önemlidir (Belwal vd. 2018). Başta kuersetin olmak üzere birçok flavonoid, herhangi bir türevlendirmeye gerek kalmadan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) sistemleri ile analiz edilebilmektedir. Özellikle ters faz sıvı kromatografisinde MeOH ya da asetonitril gibi polar bir çözücü yardımıyla C8 ya da C18 kolon ile rahatlıkla ayırımı yapılmaktadır. Ayırım için genellikle gradient elüsyon tercih edilmektedir (Gattuso vd. 2007).

1.8. Nano-Çinko Oksit (ZnO)

Bazı nano partiküllerin bakteri gelişimini engelleyici özellik göstermeleri, antimikrobiyal maddeyi taşımaları ve doğrudan antimikrobiyal etki göstermeleri gibi özellikleri onları gıda paketlemelerinde tercih edilir kılmaktadır. Nanokompozitlerin antimikrobiyal uygulamalarında, nano boyuttaki antimikrobiyal partikülün yüzeydeki aktifliği mikroorganizmaların inhibe edilmesini sağlamaktadır. Bu nano partiküller hidrotermal, termal evaporasyon, elektrokimyasal ayrışma ve sol-jel metodu gibi çeşitli metotlarla sentezlenebilmektedir. Söz konusu nano materyallerin çevre dostu olmalarının yanı sıra yüksek termal iletkenliğe sahip olmaları polimer kompozitlerinin yüzey boşluklarını doldurabilmesine olanak sağlamaktadır. Ag ve Zn gibi metaller ve bunların metal oksitleri termal kararlılığa sahip, uçucu olmayan, geniş aralıkta Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteri türlerine karşı iyi antimikrobiyal etki gösteren türlerdir. Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi, gıda paketlemelerinde bu tür nano partiküllerin kullanımına izin vermektedir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2014; Söğüt ve Seydim 2017).

TiO₂, ZnO ve MgO gibi metal oksitler kararlıdır ve yüksek aktiviteye sahiptir. Bu nedenle, antimikrobiyal biyopolimerlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu metal oksitlerin ışık kaynağından enerji absorbe etmesi ile oluşturdıkları katalitik aktivite sayesinde metal oksitler fotokatalist özellik göstermektedir. Böylece, UV ışınına maruz bırakıldığında UV absorpsiyonu yapmaktadır. Bu metal oksitler arasında ZnO'nin *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) karşısında gösterdiği antibakteriyel etki MgO, TiO₂, Al₂O₃, CuO ve CeO₂ gibi metal oksitlerden daha güçlüdür (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2014; Söğüt ve Seydim 2017).

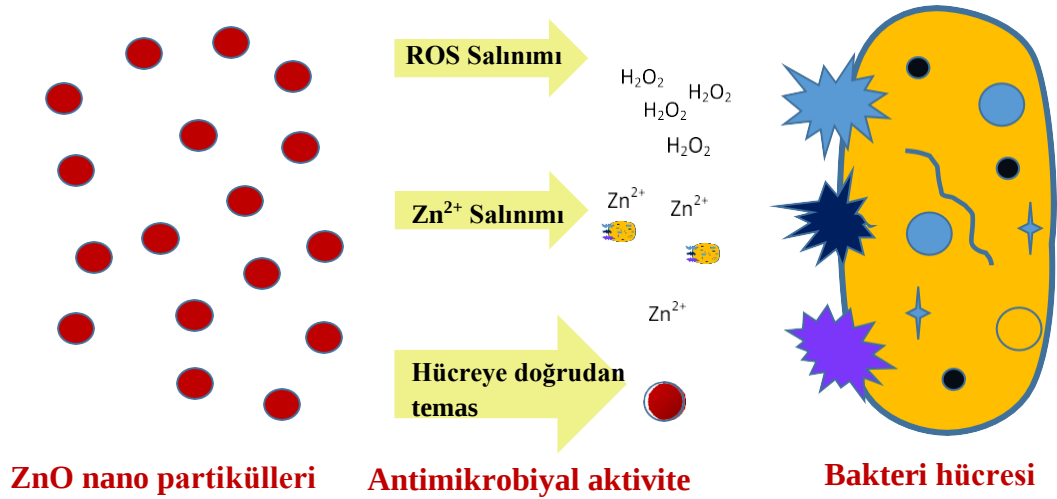
ZnO, sarımsı beyaz renkte ve toz halinde bulunan hidrofobik yapıda bir maddedir. ZnO'nin antimikrobiyal etkiye katkı sağlayan fizikokimyasal özellikleri mevcuttur. Doğada altıgen ya da kübik şeklinde bulunabilir (Şekil 1.14) (Erkurt vd. 2018).



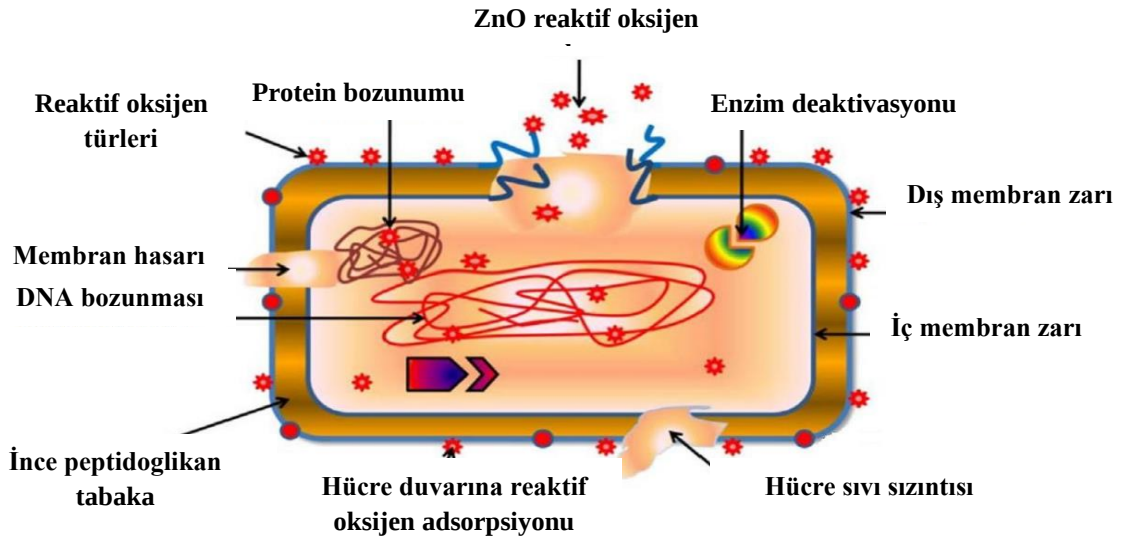
Şekil 1.14. ZnO’ın farklı iyonik yapıları (Erkurt vd. 2018; www.wikipedia.org).

ZnO nano yapısı; düşük maliyetli olması, biyouyumluluğu, kolay ulaşılabilirliği ve farklı fonksiyonel gruplarla yüzey etkileşimi sağlayabilmesi nedeniyle araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. pH 7-8 değerleri aralığında göstermiş olduğu antimikrobiyal aktivitesi ZnO’i kimyasal ve fiziksel açıdan güçlü hale getirmekte ve polimer uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Nano boyuttaki ZnO partikülleri mekaniksel performansı, bariyer özelliği ve antibakteriyel etkisi bakımından polimer uygulamalarında başarılı sonuç vermektedir (Díez-Pascual ve Díez-Vicente 2014; Söğüt ve Seydim 2017).

ZnO’ın diğer oksitlere göre daha çok dikkat çekmesinin nedenlerinden biri, düşük oranlarda yüksek aktivite ve güçlü antibakteriyel özellik göstermesidir. ZnO nano materyalinin antimikrobiyal ajan etkisi nano materyalin tane boyutuna, şekline, yüzey alanına ve dispersiyeye olma miktarına bağlıdır. ZnO bakterilere üç farklı yolla etkide bulunabilir (Şekil 1.15). Bunlardan ilki; ZnO nano materyalinin O_2^- , $HO^\cdot$ ve H_2O_2 gibi yüksek aktiviteye sahip iyonik özellikte reaktif oksijen türlerini ürettiği olmasıdır. ZnO nano partiküllerinin yüzeyinden salınan reaktif oksijen türleri, mikroorganizmalara ölümcül zararlar vermektedir. Reaktif oksijen türleri DNA, hücre duvarları ve hücre proteinleri üzerinde oksidatif stres yaratarak mikroorganizmaları deforme etmektedir. Şekil 1.16’da reaktif oksijen türlerinin Gram-negatif bakteriler üzerine etkisi görülmektedir (Dimapilis vd. 2017; Erkurt vd. 2018).

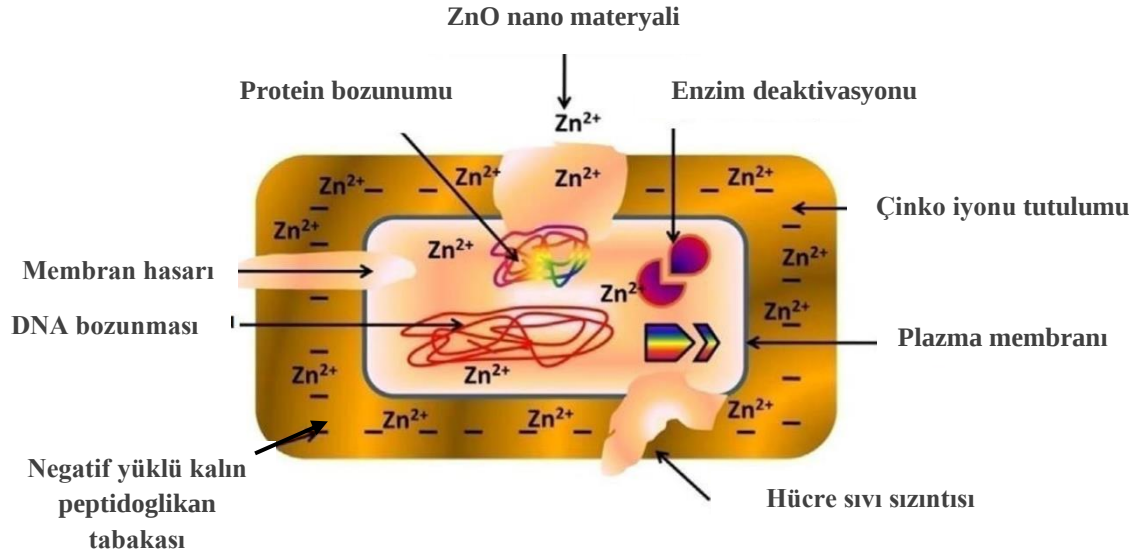


Şekil 1.15. ZnO'nun bakterilere etki etme yolları (Dimapilis vd. 2017)



Şekil 1.16. Reaktif oksijen türlerinin Gram-negatif organizmalar üzerine etkisi (Erkurt vd. 2018)

ZnO'nun bakterilere etki etmesinin bir diğer yolu ise Zn^{2+} iyonu salınımıdır. Zn^{2+} hücre zarını deforme ederek hücre içine girer ve hücredeki protein yapılarına zarar verir. Ancak Zn^{2+} iyonunun kalın hücre tabakasına sahip olan Gram-pozitif organizmalar üzerindeki etkisi, ince hücre duvarına sahip olan Gram-negatif organizmalara göre daha kısıtlıdır. Bunun nedeni; kalın hücre tabakasının negatif yüklü olmasından dolayı, pozitif yüklü Zn^{2+} iyonunun hücre duvarında tutulup hücre içine nüfuz etmesinin zorlaşması olabilir (Şekil 1.17). Bu durumda, yeterince Zn^{2+} iyonunun hücre içine girebilmesi için daha yüksek oranlarda ZnO'ye ihtiyaç duyulur (Erkurt vd. 2018).



Şekil 1.17. Zn^{2+} iyonunun Gram-pozitif organizmalar üzerine etkisi (Erkurt vd. 2018)

ZnO 'in bakterilere etki etmesinin üçüncü yolu ise hücre ile doğrudan temasıdır. ZnO 'in aşındırıcı yapısı hücre duvarında olumsuz etki yaratarak hücre duvarını deforme etmektedir. Böylece, hücre içine girmeden de bakteriye zarar verebilmektedir (Erkurt vd. 2018).

1.9. Et Ürünlerinde Mikrobiyolojik Üreme

İnsan tüketimine sunulan sığır, koyun, kuzu, domuz gibi kırmızı etler ile tavuk, hindi gibi kanatlı etleri üretim sırasında uygulanan koşullara bağlı olarak, bazı mikroorganizmalarla kontamine olabilmektedir. Et ürünlerinin kontaminasyonu üretim sonrası nakil, muhafaza koşulları gibi etkenlere bağlı olarak artabilmektedir. Tüketime sunulan et ürünlerinde genellikle muhafaza süresini uzatmak amacıyla soğutma teknikleri kullanılmaktadır. Ancak soğukta muhafaza edilen etlerde, etin florasında bulunan bazı mikroorganizmaların üremeleri devam ettiğinden, bir süre sonra etin bozulması kaçınılmaz olmaktadır. Taze kırmızı ve kanatlı etlerinin florasında doğal olarak bulunan mikroorganizmalar Enterobacteriaceae, Pseudomonas, Flavobacterium, Lactobacillus, Streptococcus, Micrococcus, Staphylococcus, Bacillus ve Clostridium olarak sayılabilir (Et Hijyeni, 2016).

Et ürünlerinde kesimden bir süre sonra, hücrelerin oksijene gereksinimi azaldığından, kaslardaki depo glikojen anaerob glikoliz reaksiyonları sonucunda hidroliz olarak laktik aside dönüşür. Kaslarda birikmeye başlayan laktik asit miktarına bağlı olarak kasların pH değerleri düşer. pH değerlerindeki düşüş, kesim öncesi depo glikojen miktarına, hayvan türlerine, kasların yapısına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Ortam sıcaklığı, pH değerlerinin düşmesine neden olan kimyasal reaksiyonların hızı üzerinde en önemli faktör olup, ortam sıcaklığının artışı kimyasal reaksiyonların hızını da arttırmaktadır (Et Hijyeni, 2016).

Et ürünlerinde kesim sonrası ette meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlar ve pH değerindeki düşüşler et kalitesiyle yakından ilgilidir. Kesimden sonra kaslarda laktik asit oluşumu sonucu etin pH değerinin düşmesi ve enzimatik reaksiyonların tümü post-

mortem değişiklikler olarak adlandırılmaktadır (Et Hijyeni; Et ve Et Ürünleri Teknolojisi, 2016).

Vücudunda depo glikojen miktarı fazla olan hayvanların et ürünlerinde, kesimden sonra pH değeri yaklaşık 5,40-5,60 değerlerine kadar düşmektedir. Bu post mortem değişiklik türüne normal rigor denir. Tüketilmeye hazır et ürününün pH değeri 5,3-5,5 aralığında olmaktadır. Asit rigor olarak adlandırılan durumda, kaslardaki depo glikojen kısa zamanda laktik aside dönüşerek, pH değeri çok kısa sürede 5,8'e kadar düşer. pH değerinin kısa zamanda hızla düşmesi sonucunda etteki kas proteinleri denatüre olur ve et ürününün su tutma kapasitesi azalır. Eğer kesim sonrası düşük düzeyde laktik asit oluşursa, bu tip et ürünlerinde pH değeri yükselir. Alkali rigor adı verilen bu durum sonucu et ürünlerinin renginde koyulaşma, yüzeyinde sertleşme ve kuruma görülür. pH değerinin yüksek olması, et ürününün mikrobiyal stabilitesini düşürerek kısa sürede bozulmasına neden olur (Et Hijyeni; Et ve Et Ürünleri Teknolojisi, 2016).

Taze etlerde mikrobiyal bozulmalar kokuşma, asitleşme ve renk değişimi olarak kendini belli eder. Mikrobiyal bozulma belirtileri soğukta muhafaza edilen etlerde bozulmadan sorumlu mikroorganizmaların oluşturduğu metabolik ürünlerle kendini gösterir. Et ürünlerinde bozulma, yüzeyde yapışkan salgı oluşumu, renk değişikliği, kötü kokulu ester ve tiyol gibi proteinlerin yıkımlanma ürünlerinin oluşumu şeklinde kendini belli eder (Et Hijyeni; Et ve Et Ürünleri Teknolojisi, 2016).

Psikrotrof mikroorganizmaların, soğukta muhafaza edilen etlerin bozulmasından sorumlu oldukları bilinmektedir. Psikrotrof mikroorganizmalar grubunda Gram-negatif bakteriler yer almaktadır. Gram-pozitif bakteriler ise daha ılık ortam olan mezofilik ortamda üremeyi tercih eder. Başlangıçtaki pH değeri düşük olan ve glikojen içermeyen et ürünlerinde ortamda karbonhidrat olmadığından mikroorganizmalar doğrudan aminoasit yıkımına başlayarak ette bozulmaya neden olur. Bu tür etlerde görülen çabuk bozulmanın en önemli nedenleri arasında, fazla miktarda oluşan hidrojen sülfürün (H_2S 'nin) kas pigmenti miyoglobinle reaksiyona girmesi sonucu, yeşil renkli sulfomiyoglobinin ortaya çıkması sayılabilir (Et Hijyeni; Et ve Et Ürünleri Teknolojisi, 2016).

Bir gıdanın tazeliğini kaybederek yenilemeyecek hale gelmesine bozulma denir. Gıdaların bozulmasından sıcaklık, nem ve gaz atmosferi gibi çeşitli dış etkenler sorumludur (Kuswandi 2017). Taze etlerde bozulmaya neden olan ve soğukta üreyebilen mikroorganizmalar vakum paketsiz etlerde *Enterobacteriaceae*, *Aeromonas*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Lactobacillus*, Maya ve Küflerdir. Vakum paketlenmiş etlerde soğukta üreyebilen mikroorganizmalar ise *Enterobacteriaceae*, *Aeromonas*, *Pseudomonas*, *Lactobacillus* olarak sayılabilir. Ancak bu tür paketlerde hangi mikroorganizmanın üreyeceği vakum paketleme materyaline ve CO_2 konsantrasyonuna bağlıdır. $+4^{\circ}C$ 'de kanatlı etinde aerobik bakteriler ürer. *E. coli*, *salmonella*, *campilobakter*, *clostridium perfringers* ve *listeria* bunlardan en çok bilenenleridir (Et Hijyeni; Et ve Et Ürünleri Teknolojisi, 2016).

Gıda bozulmalarını tespit etmek için, pH değişimine karşı et ürününde meydana gelen değişim izlenmektedir. Bu amaçla, et ürününün paketlenildiği kompozit biyoplastik filmlere antimikrobiyal ajanlar eklenerek, bozulma gerçekleştiğinde nanokompozit filmlerin renginde meydana gelen değişim gözlenmektedir. Kapalı bir et ürününün

paketinde, bozulma başlayınca açığa çıkan uçucu bileşenler ambalaj içerisindeki üst boşlukta birikmektedir. Bu boşluğa yerleştirilen nanokompozit film, asidik veya bazik bir ortama yerleştirildiğinde pH değişimi karşısında renk değiştiren bir indikatör görevi görür. Böylece, mikrobiyal üremeye duyarlı pH indikatörü oluşturulur. (Kuswandi 2017).

1.10. Akıllı Gıda Paketleri

Ambalajların işlevlerinin doğru bilinip, yeterli verim alınabilecek hale getirilmesi ile gıda paketlemelerinde başarılı sonuçlar alınabilir. Bu sayede ürün raf ömrü ve ürün güvenliği gibi faktörler iyileştirilebilir. Gıda paketlemelerinde mikroorganizma üremesini inhibe etmek ve çevresel etkenlere karşı gıda ürününün tazeliğini korumak gibi faktörler önemlidir. Özellikle, et ürünlerinin, tüketiciye ulaştırılınca kadar güvenliğinin sağlanması ve tüketilinceye kadar güvenli bir şekilde saklanması amacıyla yenilikçi paketleme materyalleri geliştirilmiştir. Akıllı paketleme adı verilen bu tür uygulamalarda ürün kalitesinin geliştirilerek raf ömrünün uzun olması sağlanmaktadır. (Maheswarappa vd. 2016; Holman vd. 2018; Topuz ve Uyar 2019).

Akıllı paketleme, taşıma ve depolama sırasında paketlenmiş gıdaların kalitesi hakkında bilgi vermek için paketlenmiş gıdaların durumunu izleyen paketleme sistemleri olarak tanımlanmaktadır. Ürün kalitesini ve raf ömrünü korumak veya uzatmak için bazı katkı maddelerinin paketleme sistemlerine dahil edilmesini ifade eder. Bakteriyosinler, şelatlayıcılar, organik asitler, enzimler, baharat ve bitki özleri gibi doğal antimikrobiyal moleküller et ürününün muhafaza süresi boyunca mikrobiyolojik bakteri üremesini yavaşlatmak amacıyla test edilmek üzere farklı kompozit ve nanokompozit biyoplastik film materyallerine eklenmektedir (Maheswarappa vd. 2016; Holman vd. 2018). Bu tür paketleme sistemlerinde paketli ürünlerin raf ömrünü etkileyen değişkenler; paketleme materyali, paketin üst boşluğunda biriken gaz karışımı ve muhafaza edilen sıcaklık gibi faktörlerdir (Maheswarappa vd. 2016; Holman vd. 2018).

Akıllı paketleme sistemlerinde antimikrobiyal ajanlara ek olarak antifungal ajanlar, O₂, CO₂ ve nem tutucular gibi katkı maddeleri paketleme materyaline eklenerek gıdaların raf ömrü uzatılmaktadır. Antifungal gıda paketlerinde yaygın olarak kullanılan uçucu yağlar gıdada mantar üremesini geciktirici etkide bulunmaktadır. O₂, CO₂ ve nem tutucular paketleme materyaline gaz bariyer özelliği kazandırarak gıda kalitesinin korunmasını sağlamaktadır (Topuz ve Uyar 2019).

Paketleme materyaline katkılanırlan maddelere bağlı olarak sıcaklık, tazelik ve sızıntı indikatörü olarak kullanılan akıllı paketler elde edilmektedir. Tazelik indikatörü pH değişimine duyarlı, uçucu azot bileşiklerine duyarlı ve mikrobiyal metabolitlere duyarlı olmak üzere gruplara ayrılmaktadır. Gıda ürününde mikrobiyal bozulma sonucu oluşan uçucu azot bileşikleri gıdanın pH değerini değiştirir. Değişen pH değeri tazelik indikatörü olarak kullanılan akıllı paketleme materyalinde renk değişikliğine neden olmaktadır. Böylece yenilikçi akıllı gıda paketleme sistemleri ile gıda kalitesinin, güvenliğinin, tazeliğinin korunabilmesi sağlanmaktadır (Majid vd. 2016).

1.11. Çalışmanın Amacı

Yüksek lisans tez çalışmasının amacı; ülkemizde yaygın olarak bulunan meşe ağacı palamudu meyvesine katma değeri yüksek, geri dönüştürülebilir bir kullanım şekli

kazandırmaktır. Ayrıca, besin olarak bol miktarda tüketilen kırmızı soğanın atık olarak nitelendirilen kabuklarının değerlendirilerek doğaya geri kazandırılması hedeflenmiştir. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişasta yardımıyla biyoplastik film oluşturularak, KUE ve ZnO katkılanmasıyla biyobozunur özelliğe sahip, pH'a duyarlı, antimikrobiyal özellikte yeni biyoidikatör nanokompozit filmlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu filmlerin özelliklerinin, elde edilen metil selüloz bazlı ve %50 nişasta-%50 metil selüloz bazlı filmler ile karşılaştırılması hedeflenmiştir. Üretilen nanokompozit filmlerin karakterizasyonu yapılarak aktif paketlenme uygulamalarında kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi de çalışmanın bir diğer amacıdır. Böylece, gıda paketlenme endüstrisine tamamen doğal, toksik olmayan, doğada bozunur ve çevre dostu gıda paketlenme materyali kazandırılması hedeflenmektedir.



2. KAYNAK TARAMASI

Plastiklerin geri dönüşümünün ve doğaya kazandırılmasının zorluğu nedeniyle bilim insanları doğada çözünür yeni ürünler araştırmaya yönelmişlerdir. Plastiklerin yerini alabilecek en iyi alternatif, biyoplastiklerdir. Biyoplastikler patates, mısır, buğday, pirinç, soya fasulyesi, yulaf ve arpa gibi tarım artıklarından elde edilebilir. Nişasta biyoçözünürdür ve toksik değildir. Nişasta bazlı filmler, renksiz, tatsız, kokusuz, yarı saydam, adsorpsiyon özelliğine sahip, oksijen tutucu ve karbondioksit için yarı geçirgendir (Dhall ve Alam 2019). Biyoplastikle ilgili ilk çalışma Soest ve arkadaşları (1995) tarafından yapılarak patates nişastasından jelatinizasyon aşaması ile bir film elde edilmiş ve plastikleştirici olarak gliserolün eklenmesi ile istenilen esneklikte film elde edilememiştir. Filmde daha esnek bir yapının oluşturulabilmesi için, bu filmlerde kristal yapıların incelenmesi uygun görülmüştür. Ayrıca; Soest vd. (1995) yaptıkları bir başka çalışmada, gliserolün patates nişastasından elde edilen filmin erime noktasına olan etkisini, fiziksel ve mekaniksel olarak incelemişler, gliserolün nişastanın erime noktasını düşürdüğünü belirtmişlerdir (Soest vd. 1995b).

Biyoplastikle ilgili 1995 yılından 2006 yılına kadar literatürde bilimsel makale olarak yayımlanan çok fazla çalışma olmamakla birlikte çeşitli biyoplastik filmlerin elde edildiği bilinmektedir. 2006 yılından itibaren biyoplastik filmlerin gıda paketlemelerinde kullanılabileceği fikri yayılmaya başlamıştır. 2006 yılında Cutter yayımladığı bir makalede nişasta, alginat, karagenan, selüloz türevleri, pektin, agar, kitin/kitosan, lipit, protein, jelatin/kolajen bazlı filmlerin hem biyoplastik film hem de kompozit film olarak gıda paketlemelerinde kullanılabileceğini belirtmiştir (Cutter 2006). Söz konusu biyobozunur filmlerin çiğ et ürünlerinde paketleme materyali olarak kullanıldığında et ürünlerinin mikrobiyal stabilitesini iyileştirdiğini ve raf ömrünü uzattığını vurgulamıştır. Ayrıca; bu tür biyo bazlı ürünlerin nem kaybını önlediğini, lipit oksidasyonunu azalttığını ve lezzet özelliklerini iyileştirdiğini de belirtmiştir.

2006 yılından günümüze kadar çalışmalar çok hızlı bir şekilde ilerlemiş ve çok sayıda makale hakemli dergide yayımlanmıştır. Lagaron ve Lopez-Rubio'nun 2010 yılında yayımlanan makalesinde gıda paketlemelerinde kullanılan biyoplastik ve kompozit filmlerin nano uygulamalar ile nanokompozit film haline getirilebileceği belirtilmiştir (Lagaron ve Lopez-Rubio 2010). Nano yapılarla güçlendirilen biyoplastik filmlerin endüstriyel olarak filmlerden beklenen mekaniksel direnç, su bariyeri gibi özelliklerinin iyileştirilebileceği vurgulanmıştır.

Tankhiwale ve Bajpai (2012) nişasta içeren polietilen filme nano-ZnO partiküllerini yükleyerek nano-ZnO partiküllerin yüzeydeki konumlarını incelemişlerdir. Ayrıca ZnO'nun *E. coli* bakterisinin üremesinde inhibitör etkisinin olduğunu test etmişlerdir. Böylece gıda maddelerinin bakteriyel kontaminasyonunu önleyici bir gıda paketleme materyali oluşturulabileceğini önermişlerdir.

Arık Kibar ve Us 2013 yılında yaptıkları çalışmada mısır nişastasından elde ettikleri nişasta bazlı filmlere karboksimetil selüloz (CMC) ve metil selülozun etkisini incelemişlerdir (Arık Kibar ve Us 2013). CMC ve MC ile kompozit hale getirilmiş filmlerin mekaniksel direncinin arttığını, daha esnek olduğunu ve kırılmaya karşı daha dirençli olduğunu belirtmişlerdir. Kompozit filmlerde nem absorpsiyon oranının artması dezavantaj olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada plastikleştirici olarak kullanılan

gliserol ve polietilen glikolü (PEG) karşılaştırmışlardır. Gliserolün PEG'e göre kompozit filme daha uyumlu olduğunu vurgulamışlardır.

Gordobil vd. (2014) ligninin gıda ambalajında doğal bir antioksidan olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu amaçla gıda paketlemelerinde en çok kullanılan materyallerden olan PLA'yı lignin ile birleştirerek kompozit film elde etmişlerdir. Ligninin PLA'nın termal kararlılık ve mekaniksel direnç gibi özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışmada ticari alkali lignin ve badem kabuklarından elde edilen lignin olmak üzere iki farklı tür lignin kullanmışlardır. İki tür ligninin eklenmesi ile termal kararlılığın arttığını, mekaniksel direncin ise düştüğünü belirtmişlerdir.

Giteru vd. (2015) kefiran bazlı filmlere sitral esansiyel yağı ve kuersetin polifenolü katkılanarak filmlerin fizikokimyasal ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. Sitral ilavesi ile filmlerin esnekliğinin arttığını, mekaniksel direncinin azaldığını vurgulamakla birlikte kuersetinin mekaniksel dirence ve esnekliğe herhangi bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir. Su buharı geçirgenliğine iki katkı maddesinin de herhangi bir etkisinin olmadığını belirtmekle birlikte sitral katkılı filmlerin kuersetin katkılı filmlere göre antimikrobiyal aktivitelerinin daha fazla olduğunu vurgulamışlardır. Her iki katkı maddesi de filmlerin oksijen geçirgenliğini düşürmüştür. Böylece sitral ve kuersetin içeren kefiran bazlı filmlerin, gıda güvenliğini ve kalitesini iyileştirmek için biyoaktif ambalaj malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Kashiri vd. (2016) tarafından lauril arginat (LAE) film matriksine zein katkılanarak zeinin *E. coli* ve *L. Monocytogenes* bakterilerine karşı gösterdiği antimikrobiyal etki incelenmiştir. +4°C'de 5 gün boyunca muhafaza edilen örneklerden %5 zein içeren filmde bakteri sayımının zein içermeyen filme göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Kashiri vd. (2016) bu çalışma ile zein katkılanmış LAE'nin yenilenebilir polimer malzemelerden yapılmış bir ambalaj filmi olarak kullanılmasının gıdalardaki bakteriyel kontaminasyonun kontrolü için uygun olacağını vurgulamışlardır.

Souza vd. (2017) yağ ve su bazlı doğal antioksidanların kitosan matriksine eklendiğinde filmin fiziksel özelliğinde meydana gelen değişimi test etmişlerdir. Bu amaçla zencefil, ada çayı, biberiye, çay ağacı, kekik yağları ve bu bitkilerin özlerini kitosan matriksine ekleyerek çalışma yapmışlardır. Katkılanan filmlerde saf kitosan filme göre ışık bariyeri özelliğinin geliştiğini, suda çözünürlüğünün ve nem oranının arttığını, şişme derecesinin düştüğünü belirtmişlerdir. Elde edilen filmlerin su bariyeri özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla selüloz türevleri ya da nişasta ile kompozit film oluşturulabileceği önerisinde bulunmuşlardır.

Gutiérrez (2018), kabaktan elde ettiği nişastaya fosfat ve dimetilsülfat katkılanarak gerçekleştirdiği çalışmada fosfat katkılanmış filmlerin camsı geçiş sıcaklığının daha düşük, mekaniksel direncinin daha iyi olduğunu, dimetilsülfat katkılanmış filmlerin ise termal kararlılığının daha iyi ve neme karşı daha az hassasiyete sahip olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca, nişasta film matriksi içerisine erik özü ekleyerek pH'a duyarlı film elde etmeyi amaçlamış, ancak başarılı olamamıştır. Buna rağmen erik özünün filmin mekaniksel özelliğini, su tutma kapasitesini ve termal kararlılığını iyileştirdiğini belirtmiştir.

Hu vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, nişasta bazlı film matriksi modifiye edilerek antimikrobiyal nano partikül olan ZnO-kitosan eklenmiştir. %3'e kadar olan nano partikül oranında nişasta matriksi içerisinde nano partiküller homojen bir şekilde dağılmışlardır. Ayrıca, nano partiküller su buharı geçirgenliğini düşürmüş ve mekaniksel direnci arttırmıştır. Nano partikül oranı %3'ün üzerine çıkarıldığında nano partiküller homojen bir şekilde dağılmakta zorlanarak belirli bir bölgede toplanmış ve su buharı geçirgenliğinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca, ZnO'nin Gram-pozitif bakteriler üzerindeki antimikrobiyal etkisi Gram-negatif bakterilerden daha etkili olarak bulunmuştur. ZnO-kitosan ile modifiye edilmiş nişasta bazlı filmde esneklik azalmıştır. Bu nedenle; Hu vd. (2019), filmde esnekliği arttıracak bazı katkı maddelerinin kompozit filmlere eklenerek film özelliklerinin iyileştirilebileceğini önermişlerdir.

Indumathi vd. (2019) tarafından ZnO nano partikülleri ile birleştirilmiş selüloz asetat filmlerinin termal kararlılığı, bariyer özelliği ve mekaniksel direnci incelenmiştir. ZnO oranı arttırıldıkça termal kararlılığın ve bariyer özelliğinin iyileştiği belirtilmiştir. En iyi mekaniksel direnç %5 ZnO katkılандırılması ile olmuştur. Ayrıca, siyah üzümde gıda uygulama testleri yapılmış ve ZnO katkılı filmin siyah üzümün raf ömrünü 9 güne kadar uzattığı saptanmıştır.

Rawdkuen vd. 2020 yılında yaptıkları çalışmada farklı tür meyve ve sebzelerden ekstrakte ettikleri antosiyaninleri jelatin bazlı filmlere eklemişlerdir (Rawdkuen vd. 2020). Tüm antosiyanin çeşitlerinde pH'a duyarlı bir indikatör olarak renk skalasının oluştuğunu belirtmişlerdir. Özellikle bezelyeden elde ettikleri antosiyaninin pH hassasiyetinin daha fazla olduğunu ve bu antosiyanini içeren filmlerin su bariyeri özelliğinin daha iyi olduğunu belirtmekle birlikte, antosiyanin ilavesinin mekaniksel direnci düşürdüğünü vurgulamışlardır. Elde edilen filmlerin gıda paketlemelerde uygulanabilirliğinin yaygınlaşması için gıdada bozulma ve fermantasyon gibi özellikler test edilerek geliştirilmesi önerilmiştir.

Alpaslan vd. (2020) dimetil akrilamid-jelatin filme kırmızı elma kabuğu ekstraktı ekleyerek pH'a duyarlı kompozit film elde etmişlerdir. Peynir ve süt ürünlerinde biyobozunur hidrojel filmlerin paketlenme materyali olarak kullanılabileceğini vurgulamışlardır. Gıda ürünlerinde bozulma sırasında meydana gelen pH değişimine bağlı olarak filmdeki doğal boyanın renk değiştirebileceğini belirtmişlerdir.

Helmıyati vd. (2021), CMC-PVA filme ZnO nano partikülleri ekleyerek filmlerin fizikokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Nanokompozit filmin mekaniksel özelliğinin ve esnekliğinin iyi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca ZnO nano partiküllerinin filmlerin su buharı geçirgenlik hızını düşürerek nem tutma yeteneğini geliştirdiğini de eklemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, ZnO'nin *E. coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı inhibisyon etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir. Bu nedenle, bu tür nanokompozit filmlerin gıda paketlemelerde kullanılabilir olduğunu vurgulamışlardır.

Saedi vd. (2021) tarafından rejenere selüloz filme ZnO nano partikülleri eklenerek antimikrobiyal kompozit film hazırlanmıştır. ZnO ilavesinin filmin mekaniksel özelliğinde ve su buharı geçirgenliğinde önemli bir değişiklik yapmadığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, filme %3 oranında ZnO eklenmesinin Gram-negatif ve Gram-pozitif bakterilerin üremesini inhibe ettiği belirtilmiştir. Ayrıca, ZnO katkılı filmlerde UV ve oksijen geçirgenliğinin oldukça düştüğünü ve ZnO'nin filmlerde termal kararlılığı

arttırdığını gözlemlemişlerdir. ZnO katkılanmış filmlerin antibakteriyel özellik gösterdiği göz önüne alındığında et ürünlerinin ambalajlanmasında raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılabileceği belirtilmiştir.

Roy ve Rim (2021) tarafından kitosan bazlı filme kuersetin yüklemesi yapılarak hazırlanan film materyali karakterize edilmiştir. Araştırmacılar, kuersetin eklenmesi ile filmin UV bariyeri ve mekaniksel özelliklerinin geliştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, kuersetinin filmin termal kararlılığını arttırdığını ve su buharı bariyeri özelliğini azalttığını vurgulamışlardır. Kuersetinin filme bir miktar antioksidan ve antimikrobiyal özellik kazandırdığını da belirtmişlerdir. Kuersetin için iyi bir taşıyıcı olan kitosanın kompozit film oluşturularak özelliklerinin iyileştirilebileceği ve gıda paketlemelerinde aktif ambalaj olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

Zhang vd. (2021) gıda paketlemelerinde pH'a duyarlı sentetik pigmentlerin toksisitesi göz önüne alındığında doğal pigmentlerin daha çok tercih edilebilir olacağını belirtmişlerdir. Buradan hareketle tohum zıkkı bazlı dut posası özü içeren aktif paketleme materyali olarak kullanılabilecek pH'a duyarlı film geliştirmişlerdir. Dut posası özü içeren filmlerin gerilme mukavemetinde azalmanın olduğunu, pH 2-12 değerleri arasında kırmızıdan maviye dönen renk skalasının görüldüğünü rapor etmişlerdir. Bu renk değişiminden dolayı, dut posası özünün gıda bozulmalarını izlemek amacıyla gıda paketleme materyalinde katkı maddesi olarak kullanılabileceğini önermişlerdir.

Fernández-Marín vd. (2022) kitosan/kitin bazlı filme zerdeçal yağı ve antosiyanin ekleyerek kompozit film oluşturmuşlardır. Zerdeçal yağı ve antosiyanin ilavesi ile filmlerin nem içeriği ve suda çözünürlüğü azalmıştır. Ayrıca filmlerin UV-Vis ışık bariyeri ve mekaniksel özellikleri iyileştirilmiştir. pH 2-14 değerleri arasındaki çözeltilere maruz bırakıldığında filmlerin renklerinin değiştiğini vurgulamışlardır. Böylece pH'a ve uçucu amonyak bileşiklerine duyarlı gıda paketlemeleri için uygun film geliştirdiklerini belirtmişlerdir.

Erna vd. (2022) pirinç nişastasından elde ettikleri filme zerdeçal ekleyerek filmin fizikokimyasal özelliğini incelemişlerdir. Zerdeçal, filmlerin su emiciliğini azaltmıştır. Buna ek olarak zerdeçal ve pirinç nişastası arasındaki kuvvetli H bağlarının filmlerdeki stabiliteyi arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca, filmleri ambalajlama malzemesi olarak denemek amacıyla balık etinde gıda testi yapmışlardır. Geliştirdikleri pH'a duyarlı filmin, balıkta bozulma olduğunda balığın kötü koku ve görünümünden sorumlu olan hipoksantin oluşumunda renk değiştirdiğini belirtmişlerdir. Filmin renginin pH değeri 9 ve üzeri olduğunda sarıdan kırmızı-kahverengiye döndüğünü vurgulamışlardır. Böylece tavuk, balık, et gibi ürünlerin paketlenmesinde aktif paketleme uygulaması olarak bu tür filmlerin kullanılabileceğini önermişlerdir. Bu konuda daha fazla gıda testine ihtiyaç duyulduğunu da eklemişlerdir.

Pereira vd. tarafından 2022 yılında et ürünlerinin çabuk bozulabilir gıdalar olması nedeniyle et kalitesinde izlenebilirliği sağlamak amacıyla yeni bir film geliştirilmiştir (Pereira vd. 2022). Bu amaçla, jelatin-ZnO-antosiyanin nanokompozit filmi elde edilmiştir. Filmin uçucu amin bileşiklerine +4°C'de bile duyarlı olduğu ve diğer aminlerin varlığında amonyak için seçici olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, et kalitesinin kontrolü için filmlerin basit bir sensör görevi göreceği öngörülmüştür.

Patil vd. (2022) pamuk linterinden elde ettikleri nano selülozu nişasta bazlı filme ekleyerek nanokompozit film elde etmişlerdir. Elde ettikleri nanokompozit filmin esnekliğinin, mekaniksel ve su buharı bariyeri özelliğinin daha iyi olduğunu vurgulamışlardır. Sentezledikleri film ile yaptıkları paket içerisine yemeklik yağ koyarak gıda uygulama testi yapmışlardır. Elde ettikleri filmin yemeklik yağın kalitesini etkileyerek raf ömrünü uzattığını belirtmişlerdir. Yemeklik yağın uygun koşullarda saklandığı takdirde, 3 aydan daha uzun süre kalitesini koruduğunu belirterek, nişasta bazlı nanokompozit filmlerin aktif paketleme için yenilikçi bir yaklaşım olduğunu önermişlerdir.

Fathi vd. (2022) tarafından grafen oksit ve menekşeden ekstrakte edilen antosiyanin keçiyoynuzu nişastasına eklenerek film oluşturulmuştur. Elde edilen filmlerin mekaniksel özelliklerinin ve termal kararlılığının daha iyi olduğu belirtilmiştir. Antosiyanin katkılı filmlerin pH'a karşı duyarlılığı kuzu etinde yapılan gıda testlerinde incelenmiştir. Kuzu etinde meydana gelen mikrobiyal üreme ile birlikte uçucu amin bileşiklerine duyarlı olan filmlerin renginde bejden indigo mavisine dönen bir değişim olduğu belirtilmiştir. Böylece, bu tür filmlerin et ve deniz ürünlerinin paketlemesinde mikrobiyal üremeye duyarlı tazelik indikatörü olabileceği önerilmiştir.

Zhou vd. (2023) kitosan/bakteriyel selüloz bazlı filme çay polifenolü ekleyerek yeni oluşturdukları filmin özelliklerini incelemişlerdir. Polifenol katkılı filmlerin kopma kuvvetinin, esnekliğinin ve stabilitesinin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, balık filetosunda gıda testleri yapmışlar ve polifenolün enzim aktivitelerini azaltarak mikrobiyal çoğalmayı inhibe ettiğini de eklemişlerdir.

Xie vd. (2023) CMC-kitosan bazlı filme kırmızı lahana ekstraktından elde ettikleri antosiyanini ve nano-MgO'ı ekleyerek nanokompozit film geliştirmişlerdir. Elde edilen filmin gerilme mukavemeti, su bariyeri özelliği, suda çözünürlüğü, UV-koruma özelliği ve antioksidan etkisinin gelişmiş olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca antosiyanin katkılı filmde pH 3-12 değerleri arasında renk değişimi gözlemlemişlerdir. Böylece filmin gıda bozulmalarında pH'a duyarlı indikatör görevi görebileceğini belirtmişlerdir. Filmleri karidese uygulayarak gerçekleştirdikleri gıda testlerinin sonucunda, film matriksine nano-MgO'ın eklenmesinin filmin *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı inhibisyon etkisini artırdığını tespit etmişlerdir.

Li vd. (2023) deniz ürünlerinde gıda tazeliğinin görsel olarak belirlenmesi amacıyla film geliştirmişlerdir. PVA/nano selüloz bazlı filmlerin pH'a duyarlılığını arttırmak için sentezledikleri tüm filmlere mor patates ekstraktı ekleyerek antosiyanin katkılanmışlardır. Antosiyaninin tüm filmlerde mekaniksel özelliği ve termal kararlılığı geliştirdiğini belirtmişlerdir. Sülfürik asit ve sitrik asitin filmin yüzey alanını genişleterek daha güçlü moleküller arası etkileşimi sağladığını gözlemlemişlerdir. Deniz ürünlerinden karides ile gıda testleri yaptıklarında, filmlerin uçucu amonyak bileşiklerine karşı hassasiyetinin mavi mor renkten sarıya dönen bir renk değişimi ile kendini gösterdiğini rapor etmişlerdir. Tazelik indeksleri ile renk değişimi karşılaştırıldığında; taze, az taze ve bozulmuş şeklinde gruplandırılacak kademeli bir renk değişiminin olduğunu eklemişlerdir.

Liang vd. 2023 yılında pektin bazlı filmlere mürekkep balığından elde ettikleri doğal melanin pigmentini ekleyerek filmlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir

(Liang vd. 2023). Pigment katkılanmış filmlerin termal kararlılığının, mekaniksel ve su buharı bariyeri özelliklerinin daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, melanin eklenmesinin filme fototermal özellik kazandırarak antibakteriyel özellik göstermesini sağladığını vurgulamışlardır. Mürekkep balığından elde edilmesinden dolayı toksik olmayan melanin pigmenti katkılı pektin bazlı filmlerin gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatabileceğini önermişlerdir.

Hazarika vd. (2023) balıkta ve ette tazelik algılama özelliğine sahip gıda torbaları geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bunun için selüloz nanolif ve selüloz asetat yardımıyla nanokompozit filmler hazırlamışlardır. Hazırladıkları filmlere orman gülünden ekstrakte ettikleri antosiyanini eklemişlerdir. Antosiyanin ekledikleri filmde pH değerinde oluşan değişime bağlı olarak renk değiştirme özelliğinin olduğunu, dolayısıyla balıkta bozulma meydana geldiğinde uçucu amonyak bileşiklerine karşı bir sensör görevi görebileceğini bildirmişlerdir.

Bu çalışmayla birlikte, meşe ağacı palamudundan nişastanın elde edilmesi ve saflaştırılması suretiyle literatürde ilk kez meşe ağacı palamudu nişastası bazlı antimikrobiyal özellikte pH'a duyarlı kolorimetrik biyoindikatör filmler geliştirilmiştir. Bu çalışma ile elde edilmiş olan doğal, çevre dostu, biyobozunur, katma değeri yüksek, düşük maliyetli, antimikrobiyal özellikte kolorimetrik biyoindikatör biyoplastik filmlerin literatüre kazandırılması ve sentetik plastik malzemelere karşı bir alternatif olması hedeflenmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, nişastanın elde edilmesi ve saflaştırılmasında sodyum hidroksit (Isolab marka), teknik etanol (Merck marka), aseton (Sigma-Aldrich marka), hidrojen peroksit (Sigma-Aldrich marka) ve sodyum metabisüfit (Sigma-Aldrich marka) kullanılmıştır. Riedel-de Haën marka gliserol filmlerin hazırlanmasında plastikleştirici olarak eklenmiştir. Nano-ZnO, Sigma-Aldrich marka $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'tan sentezlenmiştir. Merck marka amonyak, pH ayarlaması için kullanılmıştır. MC bazlı filmler Sigma-Aldrich marka metil selülozdan hazırlanmıştır. Merck marka $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, çalışma kapsamında hazırlanan biyoplastik filmlerin sabit nem ortamında saklanabilmeleri için uygun nem ortamını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Hazırlanan filmlerin pH'a duyarlı hale gelebilmesi amacıyla kullanılan kuersetin, kırmızı soğan kabuğundan elde edilmiştir. Bu amaçla kullanılan kırmızı soğan Antalya'daki yerel bir marketten satın alınmıştır. Kuersetin ekstraksiyonu ve ekstraksiyon metodunun optimizasyonu aşamasında Merck marka etanol (v/v: %96) ve Isolab marka metanol kullanılmıştır. Kullanılan metanol kromatografik saflıktadır (v/v: $\geq$ %99,9). Ekstraksiyon çözücüsünün asitlendirilmesinde, Merck marka hidroklorik asitten (%37'lik) yararlanılmıştır. Merck marka kuersetin standardı kullanılarak kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır.

Elde edilen biyoplastik filmlerin gıda uygulamaları için kullanılan tavuk eti Antalya'daki yerel bir marketten satın alınmıştır. Hindi eti ise Bahar Gıda İnş. Tur. Eml. San. Tic. Ltd. Şti. (Antalya) firması tarafından karşılanmıştır. Deneylerin tamamında saf su kullanılmıştır.

Tartımlar 0,0001 g hassasiyete sahip Mettler Toledo marka ML 204 model hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Meşe ağacı palamudu, öğütücü değirmen (Retsch 5657) ile öğütülmüştür. Ekstraksiyon çalışmaları Nüve marka ST 402 model çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan ekstraktların metot optimizasyonu için Shimadzu marka LC-2030C 3D model HPLC cihazı ve Thermo Scientific marka C18 ACE 5 kolon kullanılmıştır. Çözeltilerin ısıtılmasında ve karıştırılmasında Yellow Line marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ultrasonik banyo (Bandelin-Sonarex RK 1065) ve vorteks (Isolab) karıştırma işlemlerinde kullanılmıştır. Santrifüj işlemleri Hettich marka Universal II model santrifüj cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Homojenizasyonu sağlamak amacıyla IKA marka T18 model ultratıraks kullanılmıştır. Etüv (Mettler), vakum etüvü (Nüve, EV 018), inkübatör (Sanyo, MIR-553), pH metre (Jenway, 3040) ve mikropipetler (Eppendorf) çalışmada kullanılan diğer malzemelerdir. Biyoplastik filmleri belirlenen boyutta ve kalınlıkta hazırlayabilmek için Bilge Ar-Ge Tasarım markalı hız ve kalınlık ayarlı çekme kaplama ünitesi kullanılmıştır. Film kalınlıklarını belirlemek amacıyla Mitutoyo marka M820-25 model kalınlık ölçer kullanılmıştır. Biyoplastik filmlerin karakterizasyon çalışmalarında FTIR (Bruker, Alpha II), SEM (Zeiss, Leo-1430), UV-Visible spektrofotometre (Agilent, Cary 100), kolorimetre (Minolta, CR-400), mekaniksel test ölçüm (Instron 5944) ve termal analiz (Perkin Elmer, STA 8000) cihazlarından yararlanılmıştır.

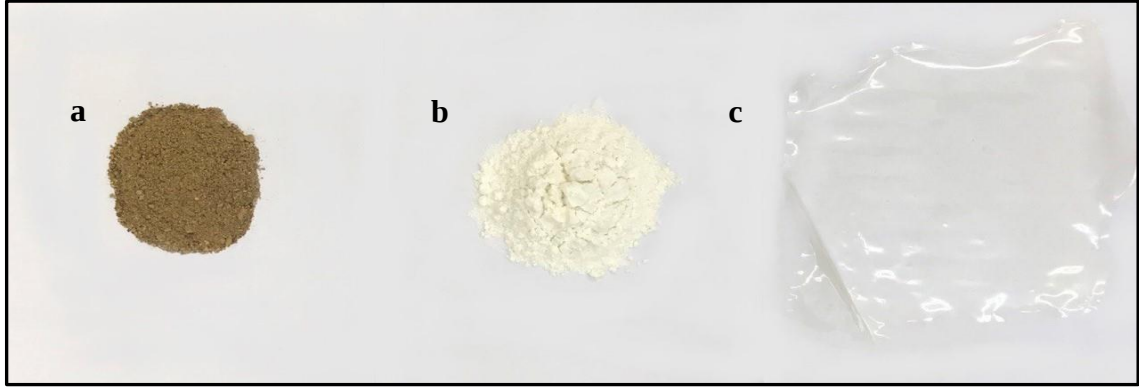
3.2. Metot

3.2.1. Meşe ağacı palamudundan nişasta eldesi

Meşe ağacı palamudu, Ar-Tu Kimya Salihli Palamut İşletmesi San. ve Tic. A.Ş. (Manisa/Salihli)'den satın alınmıştır. Kurutulup, öğütücü değirmen ile toz haline getirilen meşe ağacı palamudundan nişasta elde edebilmek için ilk olarak, 1000 g meşe ağacı palamudu tartılmış, 2 L 0,5 M NaOH çözeltisi içerisinde homojenize edilerek +4 °C'de 24 saat bekletilmiştir. 24 saatin sonunda elde edilen süspansiyon haldeki karışım sırasıyla 160 µm'lik ve 106 µm'lik eleklerden süzümüştür. Daha sonra süzöntü, 10000 rpm dönme hızında 10 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında çöken katı madde, dekantasyonla ayrılarak 25°C sıcaklıkta vakum etüvünde kurutulmuştur (Correia ve Beirão-da-Costa, 2012). Bu aşamadan sonra nişastanın saflaştırma işlemine geçilmiştir.

3.2.2. Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastanın saflaştırılması

Meşe ağacı palamudundan elde edilen nişastayı saflaştırmak için tartılan belirli miktar nişasta katısı, 250 mL 0,06 M metabisülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) çözeltisi içerisinde +4°C'de 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyon, 24 saat sonunda 10000 rpm dönme hızında 10 dk santrifüj edilmiş ve çöken katı 250 mL 0,25 M NaOH'in 125 mL'si ile muamele edilerek 45 dk oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra süspansiyon, 10000 rpm dönme hızında 10 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Çöken katı madde bir beherde alınarak, kalan kısım 125 mL 0,25 M'lık NaOH çözeltisi ile tekrar muamele edilmiş, 45 dk daha oda sıcaklığında karıştırılmış ve ardından, 10000 rpm dönme hızında 10 dk santrifüj edilmiştir. Elde edilen çökeltiliye, sulu karışımın pH değeri 7 oluncaya kadar saf su eklenmiştir. Elde edilen süspansiyon halindeki karışım manyetik karıştırıcıda 30 dk karıştırılmıştır. 10000 rpm dönme hızında 10 dk santrifüj edilerek elde edilen katıya 2 kere saf su, 2 kere teknik etil alkol ve 1 kere aseton ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Yıkama işlemleri sonunda elde edilen katı, bir beherde toplanarak +4°C'de 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen toz haldeki ürünü beyazlaştırmak için peroksit uygulaması yapılmıştır. Bunun için, en son elde edilen katıya 40 mL %25'lik (v/v) H_2O_2 eklenmiş, 250 mL'ye saf su ile tamamlanarak 4-5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 10000 rpm dönme hızında 10 dk santrifüj edilmiş ve santrifüj sonunda elde edilen katı kurutulmak üzere geniş cam kaba aktarılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Meşe ağacı palamudundan elde edilen ve saflaştırılan nişasta örneği içerisindeki nişasta miktarı analizi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi'nde (TÜBİTAK-MAM'da) hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiş ve meşe ağacı palamudundan elde edilen ve saflaştırılan nişasta örneği içerisindeki nişasta miktarı %95 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.1'de meşe ağacı palamudu tozu, meşe ağacı palamudu nişastası ve bu nişastanın kullanımı ile elde edilen biyoplastik filmin fotoğraf görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3.1. a) Meşe ağacı palamudu tozunun, **b)** Meşe ağacı palamudu nişastasının ve **c)** Meşe ağacı palamudu nişastasından hazırlanan biyoplastik filmin fotoğraf görüntüleri

3.2.3. Kırmızı soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonu için optimum ekstraksiyon parametrelerinin belirlenmesi

Kırmızı soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyon metodunun optimizasyonu için çözücü, çözücü oranı, ekstraksiyon süresi ve sıcaklık parametreleri çalışılarak optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir.

3.2.3.1. Optimum ekstraksiyon çözücüsünün belirlenmesi

Kırmızı soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonu için ilk olarak kırmızı soğan kabukları ayrılarak öğütücüde öğütülmüştür. En iyi verimin alınacağı çözücüye karar verebilmek amacıyla %60'lık etanol, %60'lık metanol, 100 μ L derişik HCl içeren %60'lık metanol ve 100 μ L derişik HCl içeren %60'lık etanol çözeltilerine 10'ar g öğütülmüş kırmızı soğan kabuğu eklenmiştir. Elde edilen ekstrakt çözeltilerine 10 dk vorteks ve 10 dk ultrasonik parçalama işlemi uygulanmıştır. Ardından, 65°C'deki çalkalamalı su banyosunda 24 saat ekstraksiyon yapılmıştır. 24 saat sonra kaba süzgeç kağıdı ile karışım süzölmüş, santrifüj edilmiş ve süpernatant ayrılmıştır. Elde edilen sıvı ekstraktların içerisindeki uçucu bileşenler 40°C'de vakum evaporatöründe buharlaştırılmıştır. Evaporasyondan sonra ekstrakt, 50°C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.3.2. Optimum ekstraksiyon çözücü oranının belirlenmesi

Optimum çözücü oranına karar verebilmek amacıyla 100'er μ L derişik HCl içeren %60'lık, %70'lik ve %80'lik 100 mL metanol çözeltilerine 10'ar g öğütülmüş kırmızı soğan kabuğu eklenmiştir. Elde edilen ekstrakt çözeltilerine 10 dk vorteks ve 10 dk ultrasonik parçalama işlemi uygulanmıştır. Ardından 65°C'deki çalkalamalı su banyosunda 24 saat ekstraksiyon yapılmıştır. Daha sonra kaba süzgeç kağıdı ile süzölmüş, santrifüj edilmiş ve süpernatant ayrılmıştır. Elde edilen sıvı ekstraktların içerisindeki metil alkol 40°C'de vakum evaporatöründe buharlaştırılmıştır. Ekstrakt, sıcaklığı 50°C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.3.3. Optimum ekstraksiyon süresinin belirlenmesi

10 g ekstrakt içeren 100 μ L derişik HCl ile asitlendirilmiş %60'lık metanol

çözeltilerine 10 dk vorteks ve 10 dk ultrasonik parçalama işlemi uygulanmıştır. Ardından, 65°C'deki çalkalamalı su banyosunda örnekler 4, 12 ve 24 saat ekstraksiyon yapılmıştır. Belirlenen sürelerin sonunda her bir ekstrakt kaba süzgeç kağıdı ile süzülümüş, santrifüj edilmiş ve süpernatant ayrılmıştır. Metil alkol, 40°C'de vakum evaporatöründe buharlaştırıldıktan sonra elde edilen ekstrakt 50°C'deki etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.

3.2.3.4. Optimum ekstraksiyon sıcaklığının belirlenmesi

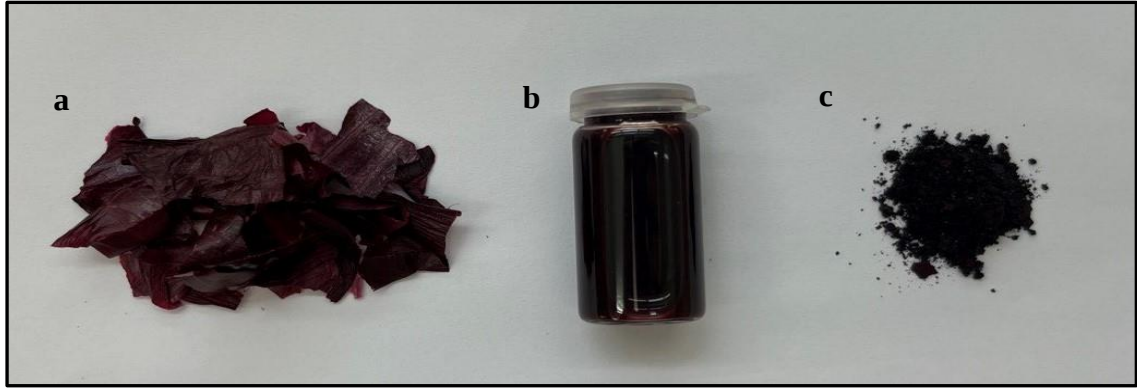
3 adet 100 µL derişik HCl içeren %60'lık metanol çözeltisine 10 g ekstrakt eklenerek 10 dk vorteks ve 10 dk ultrasonik parçalama işlemi gerçekleştirilmiştir. 25°C, 45°C ve 65°C'deki çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. 24 saat sonra kaba süzgeç kağıdı ile karışım süzülümüş, santrifüj edilmiş ve süpernatant ayrılmıştır. Elde edilen sıvı ekstraktların içerisindeki metanol 40°C'de vakum evaporatöründe buharlaştırılmıştır. Evaporasyondan sonra hafif sulu ekstraktların 50°C'deki etüvde 24 saatte tamamen kurutulması sağlanmıştır.

3.2.3.5 . Optimum ekstraksiyon parametreleri ile kuersetin miktarının tespiti

HPLC ile metot optimizasyonunda kurutulan ekstrakt içerisindeki kuersetin miktarı tespit edilmiştir. Kalibrasyon grafiğı kuersetin saf standardının metanol içerisinde hazırlanmış 5 farklı konsantrasyondaki çözeltileri ile oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiğı kuersetinin konsantrasyon değerlerine karşılık okunan pik alanlarına göre hazırlanmıştır. Numune hazırlık aşamasında, belirlenen optimum ekstraksiyon koşullarında elde edilen kırmızı soğan ekstraktı metanolde çözülümüş ve 0,45 µm'lik filtreden geçirilerek HPLC cihazına enjekte edilmiştir. Numunelerden elde edilen pik alanları kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrusal fonksiyonda kullanılarak örnek içerisindeki kuersetin miktarı tespit edilmiştir. Kullanılan HPLC cihaz analiz koşulları aşağıda verilmiştir:

Kolon	: Ters faz C18 (5 µm, 250 x 4,6 mm I.D.) (Thermo Scientific ACE 5)
Kolon sıcaklığı	: 25°C
Dedektör	: PDA
Hareketli Faz	: %98 metanol (A)/%2 asetik asit (B) (v/v)
Enjeksiyon hacmi	: 10 µL
Dalga boyu	: 375 nm
Hareketli faz akış hızı	: 1 mL/dk (Gradient)
Elüsyon profili	: 0.- 3. dakika arası; Hareketli faz A %95, Hareketli faz B %5, 3.- 25. dakika arası; Hareketli faz A %80, Hareketli faz B %20, 25.- 30 dakika arası; Hareketli faz A %75, Hareketli faz B %25, 30.-35. dakika arası; Hareketli faz A %70, Hareketli faz B %30, 35.-40. dakika arası; Hareketli faz A %60, Hareketli faz B %40, 40.-55. dakika arası; Hareketli faz A %50, Hareketli faz B %50

Kırmızı soğan kabuğundan elde edilen sıvı ve katı formdaki kuersetin ekstraktının fotoğrafları Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

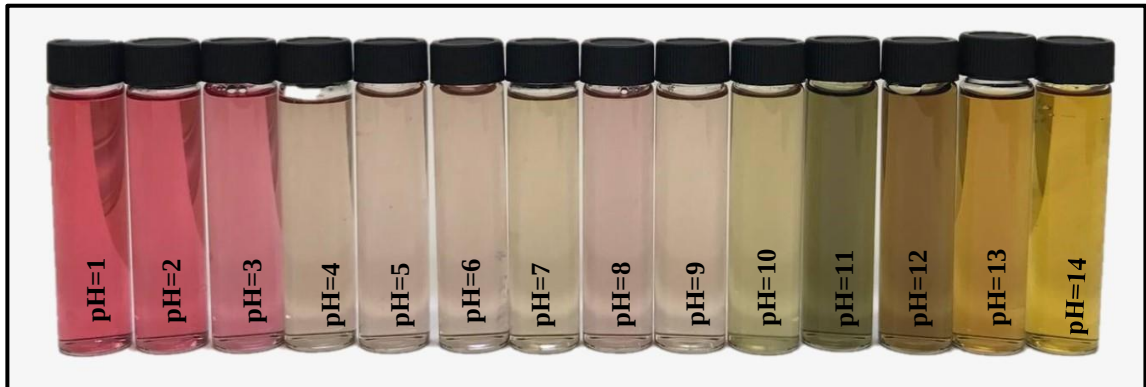


Şekil 3.2. a) Kırmızı soğan kabuğunun, **b)** Kırmızı soğan kabuğundan elde edilen sıvı ekstraktın ve **c)** Kırmızı soğan kabuğundan elde edilen katı ekstraktın fotoğraf görüntüleri

Elde edilen katı kuersetin ekstraktının karakterizasyon işlemi FTIR analizi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Kırmızı soğan kabuğu ekstraktının pH hassasiyetinin belirlenmesi

Kırmızı soğan kabuğu ekstraktının pH hassasiyetini belirlemek amacıyla; 0,4 g ekstrakt farklı pH değerlerinde hazırlanmış 20 mL'lik çözeltilerde çözülmüş ve ekstrakt çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları UV-Vis spektrofotometre cihazında kaydedilmiştir. Kuersetin ekstraktının farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde vermiş olduğu renkler Şekil 3.3'te verilen fotoğrafta görülmektedir. Asidik bölgedeki pH çözeltileri, HCl çözeltisi kullanılarak ve bazik bölgedeki pH çözeltileri, NaOH çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.



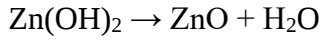
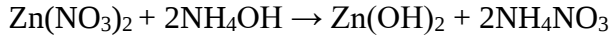
Şekil 3.3. Kuersetin ekstraktının farklı pH değerlerine (pH=1-14) sahip çözelti ortamında vermiş olduğu renklere ait fotoğraf görüntüleri

3.2.5. Nano-ZnO eldesi

Biyoplastik filmlere antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla kullanılacak olan nano-ZnO eldesi için 14,8745 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak 50 mL saf suda çözülmüş ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, beyaz çökelek oluşuncaya dek damla damla sıvı NH_3 çözeltisi eklenmiştir. Ekleme yapılırken çözeltinin pH'ı sık sık

kontrol edilmiş ve çözeltinin pH değeri 9 olunca NH_3 çözeltisi ekleme işlemi durdurulmuştur. pH ayarlaması yapıldıktan sonra, elde edilen süspansiyon 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 10000 rpm dönme hızında 15 dk santrifüj işlemi uygulanarak çöken katıya pH değeri 7 oluncaya dek saf su ile yıkama işlemi uygulanmıştır ve 120°C 'deki vakum etüvünde 2 saat bekletilerek kurutulmuştur (Varaprasad vd. 2014).

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan nano-ZnO eldesi sırasında meydana gelen muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiş olup, nano-ZnO eldesine ilişkin şematik gösterim Şekil 3.4'te yer almaktadır.



Şekil 3.4. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan nano-ZnO eldesine ilişkin şematik gösterim

Elde edilen katı nano-ZnO'nin karakterizasyon işlemi FTIR analizi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Biyoplastik filmlerin hazırlanması

Hazırlanan biyoplastik filmlerin kodları aşağıda belirtildiği gibidir:

- **N:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta içeren film matriksini ifade etmektedir.
- **N-KUE:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta ve %5 kuersetin ekstraktı içeren film matriksini belirtmektedir.
- **N-KUE-ZnO:** Belirli bir konsantrasyonda nişasta, %5 kuersetin ekstraktı içeren ve %3 nano-ZnO katkılanmış film matriksini ifade etmektedir.

- **MC:** Belirli bir konsantrasyonda metil selüloz içeren film matriksini ifade etmektedir.
- **MC-KUE:** Belirli bir konsantrasyonda metil selüloz ve %5 kuersetin ekstraktı içeren film matriksini belirtmektedir.
- **MC-KUE-ZnO:** Belirli bir konsantrasyonda metil selüloz, %5 kuersetin ekstraktı içeren ve %3 nano-ZnO ilave edilmiş film matriksini ifade etmektedir.
- **NMC:** %50 oranında nişasta ve %50 oranında metil selüloz içeren film matriksini ifade etmektedir.
- **NMC-KUE:** %50 oranında nişasta, %50 oranında metil selüloz ve %5 kuersetin ekstraktı içeren film matriksini belirtmektedir.
- **NMC-KUE-ZnO:** %50 oranında nişasta, %50 oranında metil selüloz, %5 kuersetin ekstraktı içeren ve %3 nano-ZnO eklenmiş film matriksini ifade etmektedir.

3.2.6.1. N filmin hazırlanması

Meşe ağacı palamudu nişastası kullanılarak biyoplastik film elde edebilmek amacıyla 4 g nişasta tartılmış ve 96 mL saf su içeren bir behere alınmıştır. Elde edilen karışım, jel oluşturmak için 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk süreyle manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 1 g gliserol eklenmiştir (Oluwasina vd. 2019). 30 dk daha oda sıcaklığında karıştırılıp 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultraturraks ile homojenize edilmiştir.

3.2.6.2. N-KUE filmin hazırlanması

Nişasta bazlı biyoplastik filmi pH'a duyarlı hale getirebilmek amacıyla %5 oranında kuersetin katkılanması yapılmıştır. İlk olarak; 4 g nişasta, 86 mL saf su ile karıştırılarak 80°C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk süreyle manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Daha sonra, tekrar oda sıcaklığına soğutulmuş ve 1 g gliserol ilave edilmiştir. Yarım saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Son olarak; 0,2 g kuersetin ekstraktı 10 mL saf suda çözülerek çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultraturraks ile homojenize edilmiştir.

Elde edilen film örnekleri pH değeri 3 ile 14 arasında değişen çözeltiler ile muamele edilerek film örneklerinin renk değişim tespiti yapılmış ve Minolta kolorimetresi ile renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

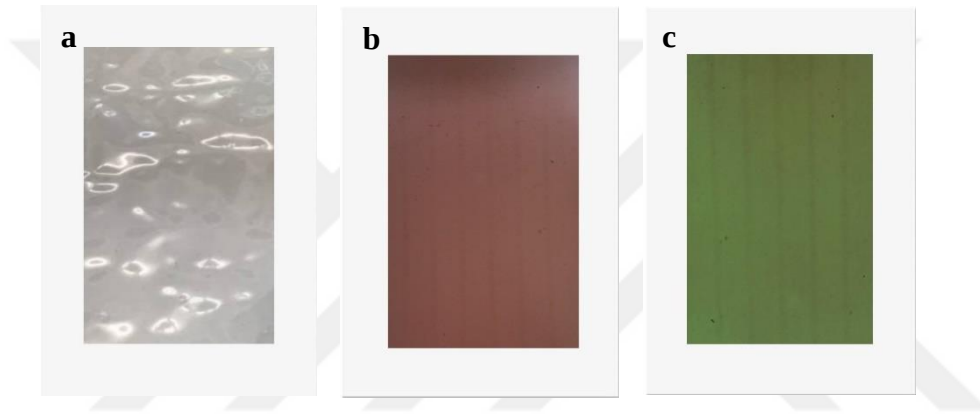
3.2.6.3. N-KUE-ZnO filmin hazırlanması

Nişasta bazlı %5 kuersetin ekstraktı katkılı biyoplastik filme antimikrobiyal özellik kazandırabilmek amacıyla film matriksi içerisine nano-ZnO katkılanması yapılmıştır. İlk olarak 0,12 g ZnO tartılmış ve üzerine 86 mL saf su eklenmiştir. 20 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak nano-ZnO'nin dispersiyonu sağlanmıştır. Daha sonra, bu karışıma 4 g nişasta eklenerek karışım 80°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığına

soğutulduktan sonra, üzerine 1 g gliserol eklenmiş ve 30 dk oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Son aşamada, 0,2 g kuersetin ekstraktının 10 mL saf suda çözünmesi sağlanmış ve çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultratüraks ile homojenize edilmiştir.

Bölüm 3.2.6.1, 3.2.6.2 ve 3.2.6.3'te hazırlama metotları verilen film çözeltilerinde bulunan hava kabarcıkları 50°C'ye ayarlanmış vakum etüvünden yararlanılarak uzaklaştırılmıştır. Filmlerin elde edilmesinde Bilge Ar-Ge Tasarım markalı hız ve kalınlık ayarlı çekme kaplama ünitesi kullanılmıştır. Film çözeltileri, polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlık ayarında dökülmüş ve 25°C'ye ayarlanmış inkübatörde 36 saatte kurutulmuştur.

Şekil 3.5'te elde edilen N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin fotoğraf görüntüleri sunulmaktadır.



Şekil 3.5. a) N, b) N-KUE ve c) N-KUE-ZnO biyoplastik film materyallerine ait fotoğraf görüntüleri

3.2.6.4. MC filmin hazırlanması

4 g metil selüloz tartılarak üzerine 35 mL etil alkol eklenmiş ve oda sıcaklığında çözününceye dek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 75 mL saf suyun eklenmesi ile oluşan jel, baget yardımıyla karıştırılmış ve homojenize olması için manyetik karıştırıcıda, oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Üzerine 1 g gliserol ilave edilip oda sıcaklığında 30 dk daha karıştırılmıştır (Filipini vd. 2020). Daha sonra, 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultratüraks ile homojenize edilmiştir.

3.2.6.5. MC-KUE filmin hazırlanması

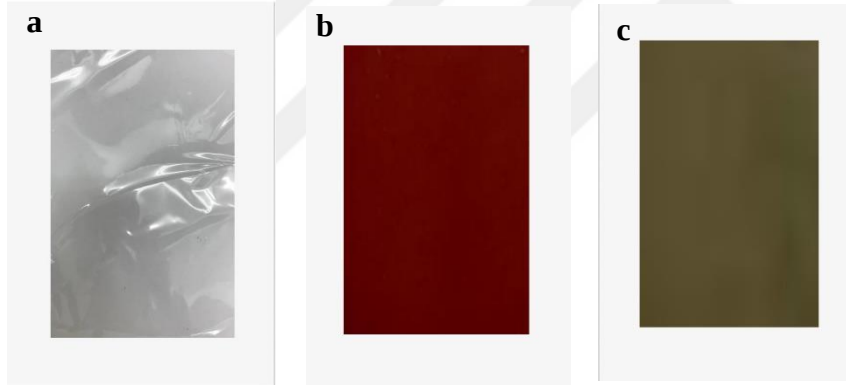
İlk olarak; 4 g metil selüloz tartılmış ve üzerine 30 mL etil alkol eklenmiştir. Oda sıcaklığında çözününceye dek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 70 mL saf su ekledikten sonra, baget yardımıyla tekrar bir karıştırma işlemi uygulanmıştır. Ardından, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 1 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra, 1 g gliserol eklenerek oda sıcaklığında 30 dk daha karıştırılmıştır. Son olarak; 0,2 g kuersetin ekstraktı 10 mL saf suda çözülmüş ve çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra, 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultratüraks ile homojenize edilmiştir.

3.2.6.6. MC-KUE-ZnO filmin hazırlanması

İlk olarak; 0,12 g nano-ZnO tartılmış ve üzerine 70 mL saf su eklenmiştir. 20 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak oda sıcaklığında dispersiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 4 g metil selüloz tartılarak üzerine 30 mL etil alkol eklenmiştir. Oda sıcaklığında çözününceye dek karıştırılmıştır. Daha sonra, bu iki karışımın birleştirilmesi ile oluşan jel, oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 g gliserol eklenerek oda sıcaklığında 30 dk daha karıştırılmıştır. Son olarak; 0,2 g kuersetin ekstraktının 10 mL saf suda çözünmesi sağlanmış ve çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra, 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultraturraks ile homojenize edilmiştir.

Bölüm 3.2.6.4, 3.2.6.5 ve 3.2.6.6'da hazırlanışı bahsedilen film çözeltilerinin hava kabarcıkları 50°C'lik vakum etüvünde uzaklaştırılmıştır. Elde edilen film çözeltileri, polistiren plakalar üzerine 1 mm kalınlık ayarında dökülmüş ve kaplı plakalar 60°C'deki etüvde yarım saat bekletilmiştir. Daha sonra, 25°C'deki inkübatöre alınarak 24 saatte tamamen kuruması sağlanmıştır.

Şekil 3.6'da elde edilen metil selüloz bazlı filmlerin fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 3.6. a) MC, b) MC-KUE ve c) MC-KUE-ZnO biyoplastik film materyallerine ait fotoğraf görüntüleri

3.2.6.7. NMC filmin hazırlanması

2 g nişastaya 50 mL saf su eklenerek önce oda sıcaklığında ve daha sonra 80°C'de 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından, tekrar oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ayrıca, 2 g metil selüloz tartılmış ve üzerine 17,5 mL etil alkol eklenmiştir. Oda sıcaklığında çözününceye dek karıştırılmıştır. 37,5 mL saf suyun eklenmesi ile oluşan jel, baget yardımıyla karıştırılmış ve homojenize olması için oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Eş zamanlı olarak elde edilen nişasta ve metil selüloz karışımları birleştirilmiştir. Karışım, oda sıcaklığında 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir karışım sağlanmıştır. Plastikleştirici olarak 1 g gliserol eklenmiş ve 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. En son olarak, çözelti 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultraturraks ile homojenize edilmiştir (Tunç ve Duman, 2010).

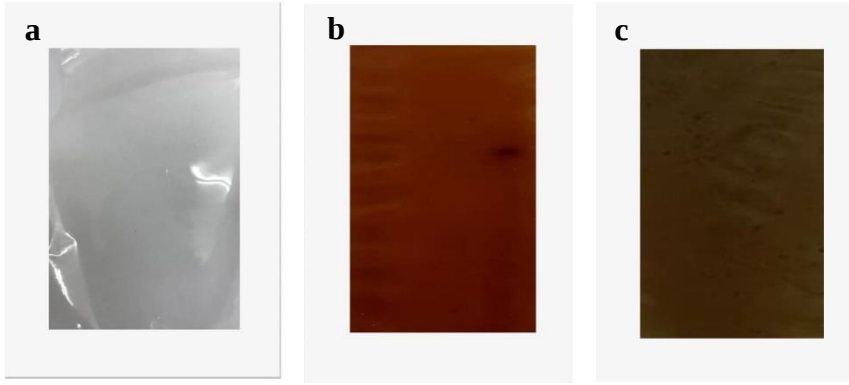
3.2.6.8. NMC-KUE filmin hazırlanması

2 g nişastaya 45 mL saf su eklenerek önce oda sıcaklığında ve daha sonra 80°C’de 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ayrıca, 2 g metil selüloz tartılmış ve üzerine 15 mL etil alkol eklenmiştir. Oda sıcaklığında çözününceye dek karıştırılmıştır. 35 mL saf suyun eklenmesi ile oluşan jel, baget yardımıyla karıştırılmış ve homojenize olması için oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Eş zamanlı olarak elde edilen nişasta ve metil selüloz karışımları birleştirilmiştir. Karışım, oda sıcaklığında 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir karışım sağlanmıştır. Plastikleştirici olarak 1 g gliserol eklenmiş ve 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son olarak, bir beherde 0,2 g kuersetin ekstraktı 10 mL saf suda çözülmüş ve çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra 13000 rpm dönme hızında 5 dk ultraturraks ile homojenize edilmiştir.

3.2.6.9. NMC-KUE-ZnO filmin hazırlanması

İlk olarak 0,12 g ZnO tartılarak 45 mL saf suya eklenmiş ve 20 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak oda sıcaklığında dispersiye olması sağlanmıştır. Üzerine 2 g nişasta ilave edilerek önce oda sıcaklığında ve daha sonra 80°C’de 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından, tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ayrıca, 2 g metil selüloz tartılarak üzerine 15 mL etil alkol eklenmiştir. Oda sıcaklığında çözününceye dek karıştırılmıştır. 35 mL saf suyun eklenmesi ile oluşan jel, baget yardımıyla karıştırılmış ve homojenize olması için oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. ZnO katkılı nişasta karışımı eş zamanlı olarak elde edilen metil selüloz karışımı ile birleştirilmiş ve 25°C’de 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, 1 g gliserol eklenerek oda sıcaklığında yarım saat daha karıştırılmıştır (Tunç ve Duman, 2011). Son olarak; 0,2 g kuersetin ekstraktı 10 mL saf suda çözülmüş ve çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra, 13000 rpm dönme hızında 5 dk boyunca ultraturraks ile homojenize edilmiştir.

Bölüm 3.2.6.7, 3.2.6.8 ve 3.2.6.9’da hazırlama metodu verilen film çözeltilerinin hava kabarcıkları, 50°C’de vakum etüvünde uzaklaştırılmıştır. Hava kabarcıkları uzaklaştırılan film çözeltileri, film yayma makinesinde polistiren tabaka üzerine kalınlığı 1 mm olacak şekilde ince bir film tabakası halinde yayılarak 25°C’deki inkübatörde 36 saatte kurutulmuştur. Şekil 3.7’de elde edilen %50 nişasta-%50 metil selüloz bazlı filmlerin fotoğrafları sunulmaktadır.



Şekil 3.7. a) NMC, b) NMC-KUE ve c) NMC-KUE-ZnO biyoplastik film materyallerine ait fotoğraf görüntüleri

3.2.7. Biyoplastik filmlerin karakterizasyonu

3.2.7.1. Biyoplastik filmlerin FTIR analizi

Biyoplastik N, N-KUE, MC, MC-KUE, NMC, NMC-KUE ve nanokompozit N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO, NMC-KUE-ZnO film materyallerinin yapısal karakterizasyonunu belirleyebilmek amacıyla, BRUKER marka Alpha II model FTIR cihazı ile 2 cm^{-1} çözünürlükte ve $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında FTIR spektrumları kaydedilmiştir.

3.2.7.2. Biyoplastik filmlerin morfolojik analizi

Elde edilen biyoplastik N, N-KUE, MC, MC-KUE, NMC, NMC-KUE filmlerin ve nanokompozit N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO, NMC-KUE-ZnO filmlerin yüzey morfolojileri ZEISS LEO marka 1430 model SEM cihazında incelenmiştir.

3.2.7.3. Biyoplastik filmlerin opasite ölçümü

Sentezlenen film materyallerinin geçirgenlik verilerinden yararlanılarak opasite değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla $0,001\text{ mm}$ duyarlıdaki Mitutoyo marka M820-25 model kalınlık ölçer ile her bir filmin 3 farklı noktasından kalınlık değeri mm cinsinden ölçülerek kalınlıkların ortalamaları alınmıştır. Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin $200\text{--}800\text{ nm}$ dalga boyu aralığında SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre cihazı ile % T değerleri 3 tekrarlı olarak ölçülmüştür. 600 nm dalga boyunda ölçülen % T değerleri kullanılarak Eşitlik (3.1) yardımıyla absorbands (Abs) değerleri belirlenmiştir.

$$\text{Absorbans (Abs)} = -\log \text{Geçirgenlik (T)} \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'de belirlenen absorbands değerleri, Eşitlik (3.2)'de verilmiş olan formülden yararlanılarak milimetre cinsinden kalınlık değerlerine bölünüp opasite değerleri tespit edilmiştir. Eşitlik 3.2'de Abs_{600} film örneğinin 600 nm 'deki absorbands değerini, x film örneğinin mm cinsinden ortalama kalınlık değerini ve O opasite değerini ifade etmektedir.

$$\text{Opasite (O)} = \text{Abs}_{600} / \text{Kalınlık (x, mm)} \quad (3.2)$$

N, N-KUE, N-KUE-ZnO, MC, MC-KUE, MC-KUE-ZnO, NMC, NMC-KUE, NMC-KUE-ZnO film örneklerinin opasite testleri 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.2.7.4. Biyoplastik filmlerin renk ölçümü

Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin renk farklılıklarını belirlemek amacıyla her bir film materyalinin 3 farklı noktasından ölçüm alınacak şekilde MINOLTA marka CR-400 model kolorimetre cihazı ile renk ölçümleri yapılmıştır. Renk ölçümleri “1976 CIE L*, a*, b*, CIELAB üç nokta ölçüm yöntemi” olarak bilinen Uluslararası I'Eclairage Komisyonu (CIE) tarafından geliştirilen yönteme göre değerlendirilmiştir. Bu ölçüm değerlerinden L parlaklık değerini, a kırmızı-yeşil değeri, b sarı-mavi değeri ifade etmektedir. L*, a*, b* değerleri ise cihazın kalibrasyon değerleridir. Eşitlik (3.3)'ten yararlanılarak tespit edilen ΔE değeri, renk farkını ifade etmektedir.

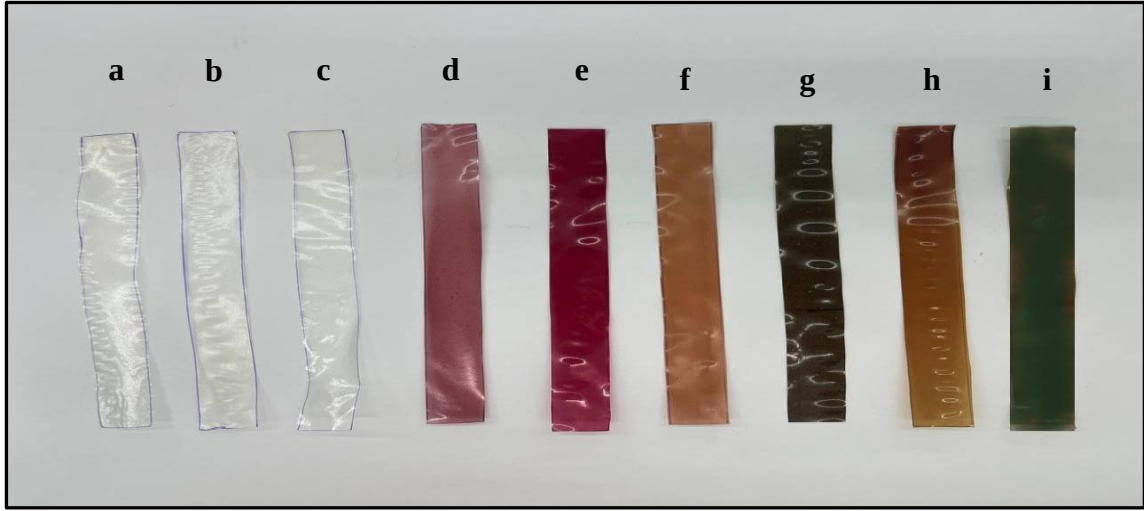
$$\Delta E = \sqrt{(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2} \quad (3.3)$$

Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin beyazlık indeksini (WI) ifade eden formül ise Eşitlik (3.4)'te verilmiştir.

$$WI = 100 - \sqrt{((100 - L)^2 + a^2 + b^2)} \quad (3.4)$$

3.2.7.5. Biyoplastik filmlerin mekaniksel özellik ölçümü

Elde edilen film örneklerinin mekaniksel özelliklerini test edebilmek amacıyla filmler 2x18 cm boyutlarında şeritler halinde kesilmiştir. Daha sonra, her bir filmin 4 farklı noktasından Mitutoyo marka M820-25 model mikrometre ile mm cinsinden kalınlık ölçümü yapılmıştır. Sonrasında koşullandırmak ve uygun nem ortamını sağlamak amacıyla doygun $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuz çözeltisi bulunan %52 bağıl neme sahip desikatör kabininin içerisine film şeritleri yerleştirilmiştir. Bu koşullarda film örnekleri, 25°C'de 10 gün bekletilmiştir. 10 günün sonunda Instron marka 5944 model Universal test cihazı kullanılarak 500 N'luk yük hücresi ile 50 mm/s'lik hızda film şeritlerinin mekaniksel dayanıklılık testleri yapılmıştır. Şekil 3.8'de gösterilen N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO, NMC-KUE-ZnO film şeritleri, mekaniksel analiz için kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Hazırlanan farklı biyoplastik film şeritlerinin fotoğraf görüntüleri (2x18 cm) **a)** N **b)** MC **c)** NMC **d)** N-KUE **e)** MC-KUE **f)** NMC-KUE **g)** N-KUE-ZnO **h)** MC-KUE-ZnO **i)** NMC-KUE-ZnO

Filmlerin boyutları ile kalınlıklarının ortalaması mekaniksel test ölçüm analiz cihazının bilgisayarına kaydedilmiş ve mekaniksel test ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Mekaniksel analiz testleri için her bir film şeridinden 5'er adet hazırlanmıştır.

3.2.7.6. Biyoplastik filmlerin termal gravimetrik analizi

Biyoplastik film materyallerinin termal gravimetrik analizleri, 25°C-800°C sıcaklık aralığında dakikada 10°C'lik sıcaklık artışı ile azot atmosferi altında yapılmıştır. TGA analizleri, Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde Perkin Elmer marka STA 8000 model termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.7.7. Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenlik ölçümü

Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin su buharı geçirgenlik ölçümleri Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (ASTM) E96-95 metodu kullanılarak gravimetrik yöntemle yapılmıştır. (ASTM E96-95, 1995) Bu amaçla ilk olarak film materyalleri yaklaşık 4 cm çapı olan özel cam kapların ağzını kapatacak şekilde daire biçiminde kesilmiştir. Kesilen filmlerin kalınlıkları 3 farklı noktadan ölçülerek kalınlık ortalamaları kaydedilmiştir. Özel cam kapların içerisine 3'er g susuz CaCl₂ tartılarak konulmuştur. Daire şeklinde kesilen film materyalleri kenarlarından hava almayacak şekilde parafinle cam kabın üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Su buharı geçirgenlik analizinde kullanılan dairesel filmlerin üstten görünümü (R= 4 cm) **a)** N **b)** MC **c)** NMC **d)** N-KUE **e)** MC-KUE **f)** NMC-KUE **g)** N-KUE-ZnO **h)** MC-KUE-ZnO **i)** NMC-KUE-ZnO

Her bir film örneği cam kaplara 3'er adet olacak şekilde yerleştirilmiş ve başlangıç kütleleri hassas terazi ile ölçülmüştür. Filmlerin yerleştirildiği cam kaplar, uygun nem ortamını sağlamak amacıyla tabanında doymuş $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi bulunan cam desikatöre yerleştirilmiş, sıcaklığın sabit tutulmasını sağlamak amacıyla $25^\circ C$ 'ye ayarlanmış Sanyo marka MIR 553 model inkübatöre konulmuştur. 24 saatte bir cam kapların kütleleri ölçülerek kaydedilmiştir. Film materyallerinin kütle artışı zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir. Kütle değerlerinin artışının sabitlendiği noktada elde edilen grafiklerin eğiminin ($m = \Delta W / \Delta t$) dairesel kesilmiş film alanına (A) bölünmesi ile film materyalinin su buharı geçirgenlik hızı (WVTR) belirlenmiştir (Eşitlik 3.5).

$$\text{Su buharı geçirgenlik hızı (WVTR)} = \left(\frac{\Delta W}{\Delta t} \right) / A \quad (3.5)$$

Eşitlik (3.5)'te ΔW kütle değişimini ve Δt kütle değişimine karşılık gelen zaman değişimini ifade etmektedir.

Film örneklerinin su buharı permeans değeri Eşitlik (3.6)'da görüldüğü gibi WVTR değerinin suyun buhar basınç farkına (ΔP) bölünmesi ile belirlenmiştir. Elde edilen su buharı permeans değerinin kalınlık ortalamaları (x) ile çarpılmasıyla su buharı geçirgenlik değerleri bulunmuştur (Eşitlik 3.7).

$$\text{Su buharı permeansı} = \frac{WVTR}{\Delta P} \quad (3.6)$$

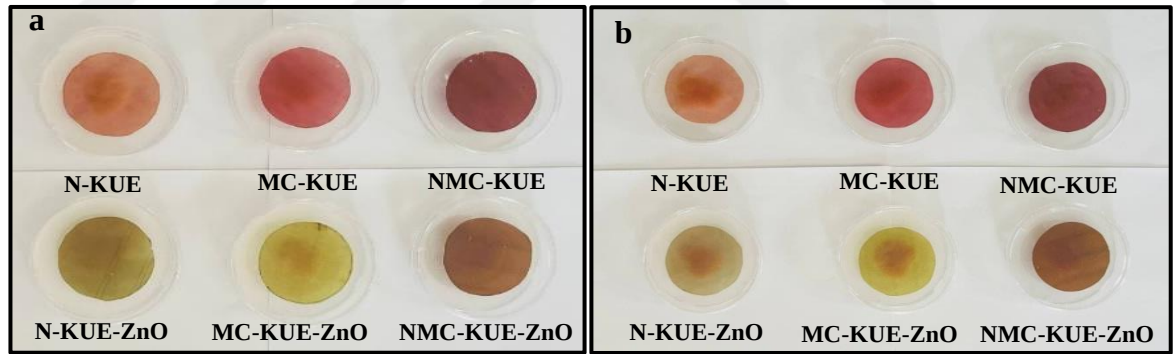
$$\text{Su buharı geçirgenliği (WVP)} = \frac{WVTR}{\Delta P} \cdot x \quad (3.7)$$

Film örneklerinin su buharı geçirgenlik ölçümlerinde biyoplastik N, N-KUE, MC, MC-KUE, NMC, NMC-KUE filmleri ile nanokompozit N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmleri kullanılmıştır.

3.2.7.8. Biyoplastik filmlerin gıda uygulama testleri

Elde edilen biyoplastik ve nanokompozit filmlerin gıda uygulama testleri için kanatlı eti kullanılmıştır. Kanatlı eti bozulduğunda ortama salınan uçucu bileşenler ile etin pH değeri değişmektedir. Söz konusu uçucu bileşenler film ile temas ettiğinde filmlerde meydana gelen renk değişiminin gözlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, kanatlı eti olarak tavuk ve hindi eti kullanılmıştır.

Gıda uygulama testlerinde biyoplastik N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE filmleri ile nanokompozit N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmleri kullanılmıştır. Kontrol numunelerinde kuersetin ve nano-ZnO katkılanmamış N, MC ve NMC filmleri kullanılmıştır. Gıda uygulama testlerinin tamamında 24 saatte bir filmlerin renk parametreleri Minolta kolorimetresi ile belirlenmiştir. Gıda uygulama testleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, filmler yaklaşık 10 cm çapında daire şeklinde kesilerek petri kutularının kapaklarının iç yüzeyine gıdaya temas etmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Petri kutularının içerisine 5'er g kanatlı eti konularak +4°C'de muhafaza edilmiştir. Kanatlı etinde bozulmaya bağlı olarak salınan uçucu bileşenlerin film ile etkileşimi sonucunda filmin renginde meydana gelen değişimler takip edilmiştir. 24 saatte bir ölçülen kanatlı etinin pH değerleri zamana karşı grafiğe geçirilerek 10 gün boyunca pH değerinde meydana gelen değişim tespit edilmiştir. Şekil 3.10'da gıda testlerinin ilk aşaması için hazırlanan petri kutularındaki kanatlı etlerinin ve filmlerin üstten görünümü sunulmuştur. Gıda uygulama testlerinin ilk aşamasında, kanatlı eti tarafından salınan uçucu bileşenlerin farklı film materyalleri ile etkileşimi sonucunda farklı pH değişimlerine neden olduğu saptanmıştır.



Şekil 3.10. a) Tavuk eti içeren petri kutularının kapaklarına yerleştirilmiş filmlerin üstten görünümü **b)** Hindi eti içeren petri kutularının kapaklarına yerleştirilen filmlerin üstten görünümü

Gıda uygulama testlerinin ikinci aşamasında ise; N-KUE ve N-KUE-ZnO kompozit filmlerinin gıda ile teması sonucunda oluşacak renk değişikliğinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, film matriksi içerisine KUE ve ZnO katkısının etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla gıda uygulama testlerinin ikinci aşamasında; 5'er g tavuk eti N, N-KUE ve N-KUE-ZnO kompozit filmleri ile vakum paketlenme makinesi kullanılarak hiç hava almayacak şekilde paketlenmiş, +4°C'de depolanmış ve 24 saatte bir fotoğrafları çekilerek kaydedilmiştir (Şekil 3.11). Aynı uygulama ayrıca 5 g hindi eti için de yapılmıştır (Şekil 3.12). 24 saatte bir filmlerde meydana gelen değişiklikler

incelenerek kaydedilmiştir. Gıda uygulamaları kapsamında yapılan tüm çalışmalar kontrol numuneleri ile yapılmıştır.



Şekil 3.11. N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmleri kullanılarak paketlenen tavuk etinin fotoğraf görüntüleri



Şekil 3.12. N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmleri kullanılarak paketlenen hindi etinin fotoğraf görüntüleri

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kırmızı Soğan Kabuğundan Kuersetin Ekstraksiyonu İçin Optimum Ekstraksiyon Parametrelerinin Belirlenmesinde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

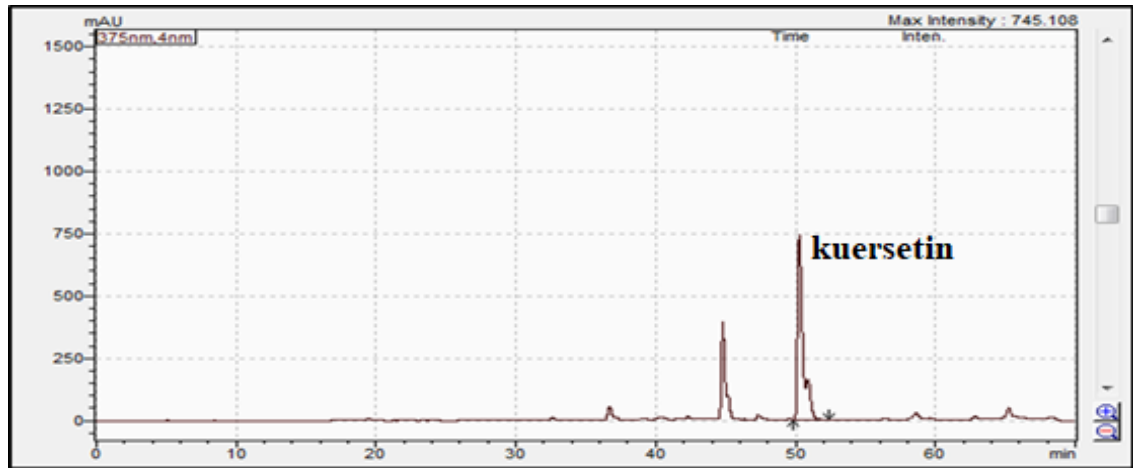
Biyoplastik filmlerin pH'a duyarlı olabilmesini sağlamak amacıyla kırmızı soğan kabuğundan kuersetin ekstrakte edilmiş ve farklı ekstraksiyon koşullarında elde edilen kuersetin miktarının değişimi kantitatif olarak HPLC yöntemi ile belirlenmiştir. Numuneler uygun seyreltmeler yapılarak analiz edilmiş, elde edilen verilerin hesaplanmasında seyreltme faktörü ile sonuçlar hesaplanmıştır. Kuersetin saf standardı kullanılarak hazırlanan kalibrasyon verileri Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Kuersetin standardının kalibrasyon verileri

Kalibrasyon Fonksiyonu	$y = 0,3567x + 5,6572$
Konsantrasyon aralığı	50-500 ppm
Korelasyon Katsayısı	$r = 0,9991$
LOD	17,26 ppm
LOQ	57,52 ppm

4.1.1. Çözücü etkisi

Kırmızı soğan kabuğundan kuersetin ekstraksiyonu için en iyi verim alınabilecek çözücüyü seçebilmek amacıyla, %60 (v/v) EtOH, %60 (v/v) MeOH, 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ve 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) EtOH çözeltileri ile 65°C'de 24 saat süre ile ayrı ayrı ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen ekstraksiyon çözücülerini ile ekstrakte edilen kuersetinin HPLC ile analizi sonucunda en yüksek derişim değeri (%4,88) 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ortamında elde edilmiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 4.1'de sunulmaktadır.

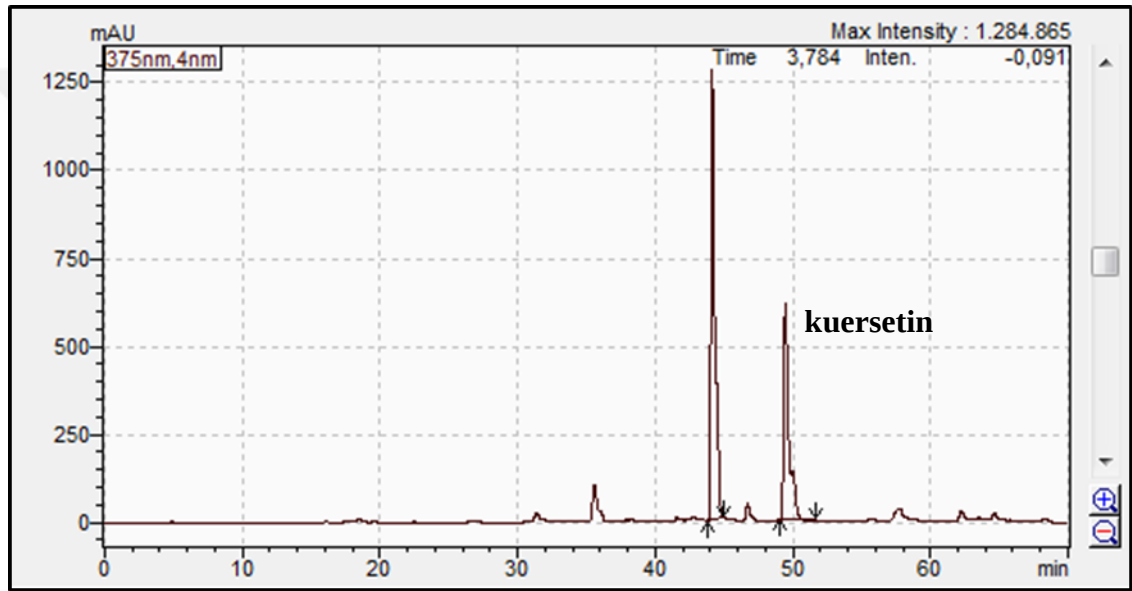


Şekil 4.1. Çözücü etkisini belirlemek için 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı

Ekstraksiyon çözücüsünün içerisine eklenen derişik HCl, ortamın pH değerini düşürerek ekstraksiyonun daha verimli hale gelmesini sağlamaktadır. Asit eklenmesi ile ekstraktın vermiş olduğu tipik kırmızı renk daha baskın hale gelmektedir.

4.1.2. Çözücü oranı etkisi

100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ile yapılan ekstraksiyondan daha iyi verim alındığı için farklı MeOH oranları ile 65°C’de ekstraksiyon süresi 24 saat olarak sabit tutulmuş ve deneme yapılmıştır. Bu amaçla ekstraksiyon çözücülerini %60, %70 ve %80 (v/v) oranlarında MeOH içerecek şekilde hazırlanmıştır. Belirlenen MeOH oranları ile ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetin ekstraktlarının HPLC ile analizi sonucunda; en yüksek kuersetin derişiminin belirlendiği (%4,22) 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ortamında elde edilen kuersetin kromatogramı Şekil 4.2’de sunulmuştur.

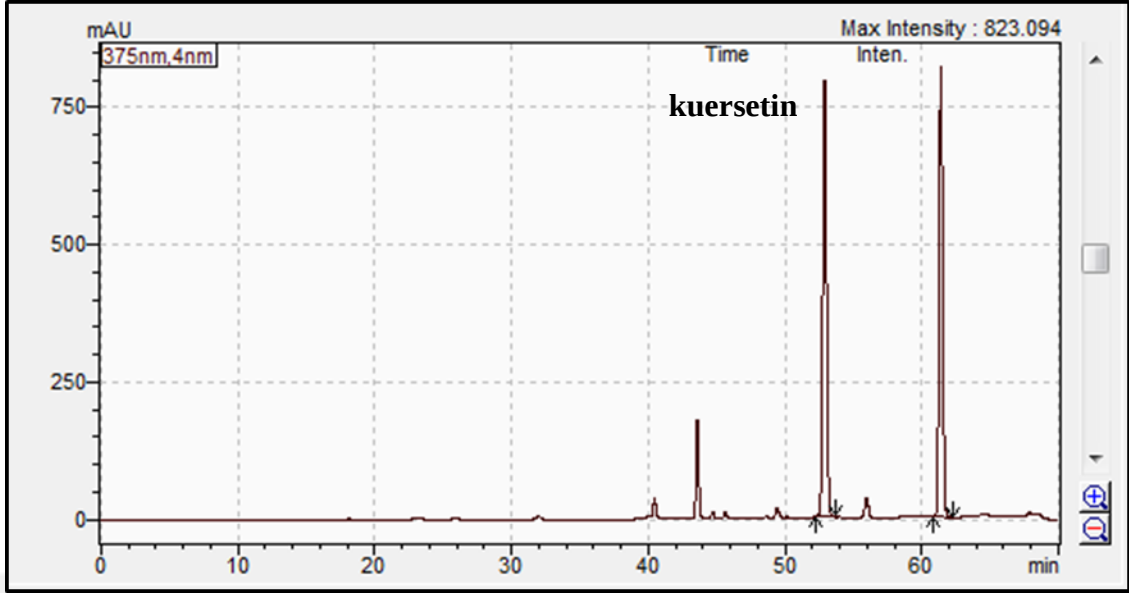


Şekil 4.2. Çözücü oranını belirlemek için 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı

MeOH miktarının arttırılmasının ekstrakt içerisindeki kuersetin miktarına olumlu etkisi olmadığından daha fazla metanol kullanmamak için metanol miktarı %60 (v/v) olarak belirlenmiştir. Metot optimizasyonunun bundan sonraki aşamalarında çözücü olarak 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH kullanılmıştır.

4.1.2. Ekstraksiyon süresi etkisi

100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ile 65°C sıcaklıkta ekstraksiyon süreleri değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Bu amaçla ekstraksiyon süreleri 4 saat, 12 saat ve 24 saat olacak şekilde belirlenmiştir. Elde edilen ekstraktların HPLC ile analizi sonucunda 24 saatlik ekstraksiyonda elde edilen kuersetin miktarı daha yüksek (%4,09) bulunmuş ve kromatogramı Şekil 4.3’te sunulmuştur.

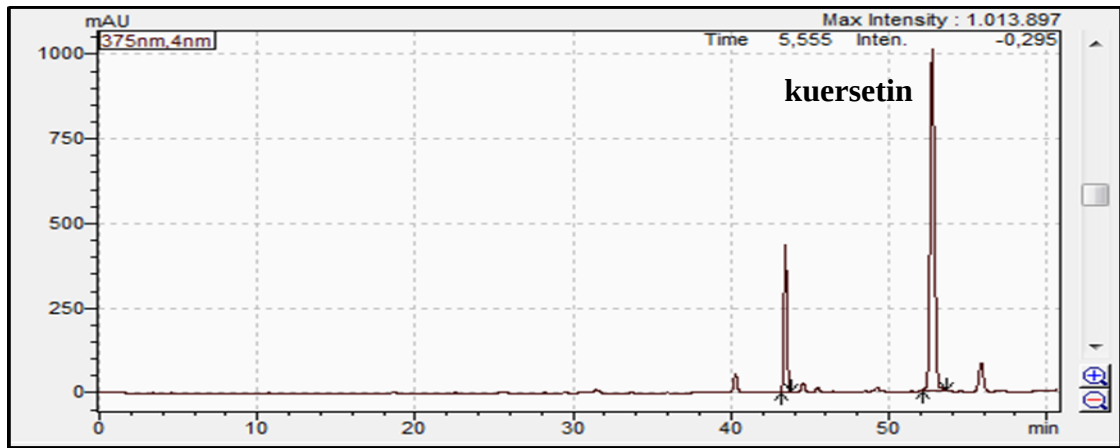


Şekil 4.3. 24 saat ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı

Farklı sürelerle yapılan deneylerde 24 saat ekstraksiyon süresinin daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra yapılan deneylerde 100 μ L derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH kullanılarak 24 saat süre ile ekstraksiyon yapılmış ve metot optimizasyonuna devam edilmiştir.

4.1.3. Sıcaklık etkisi

100 μ L derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH ile 24 saat ekstraksiyon süresi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bunun için çalkalamalı su banyosunun sıcaklık değeri 25°C, 45°C ve 65°C olarak ayarlanmıştır. Her bir sıcaklık değeri için 24 saat ekstraksiyon yapılmış ve elde edilen ekstrakt HPLC ile analiz edilmiştir. HPLC analiz sonuçlarına göre 65°C’de yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetin miktarı daha yüksek (%5,34) bulunmuş ve elde edilen kromatogram Şekil 4.4’te sunulmuştur.



Şekil 4.4. 65°C sıcaklıkta yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetinin HPLC kromatogramı

Ekstrakttaki uçucu bileşenlerin sulu çözeltiye geçebilmesi kuersetin miktarını belirlemede etkilidir. Düşük sıcaklıkta bu geçiş zor olacağı için 65°C’de yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen kuersetin miktarı %5,34 ile en fazla olmuştur.

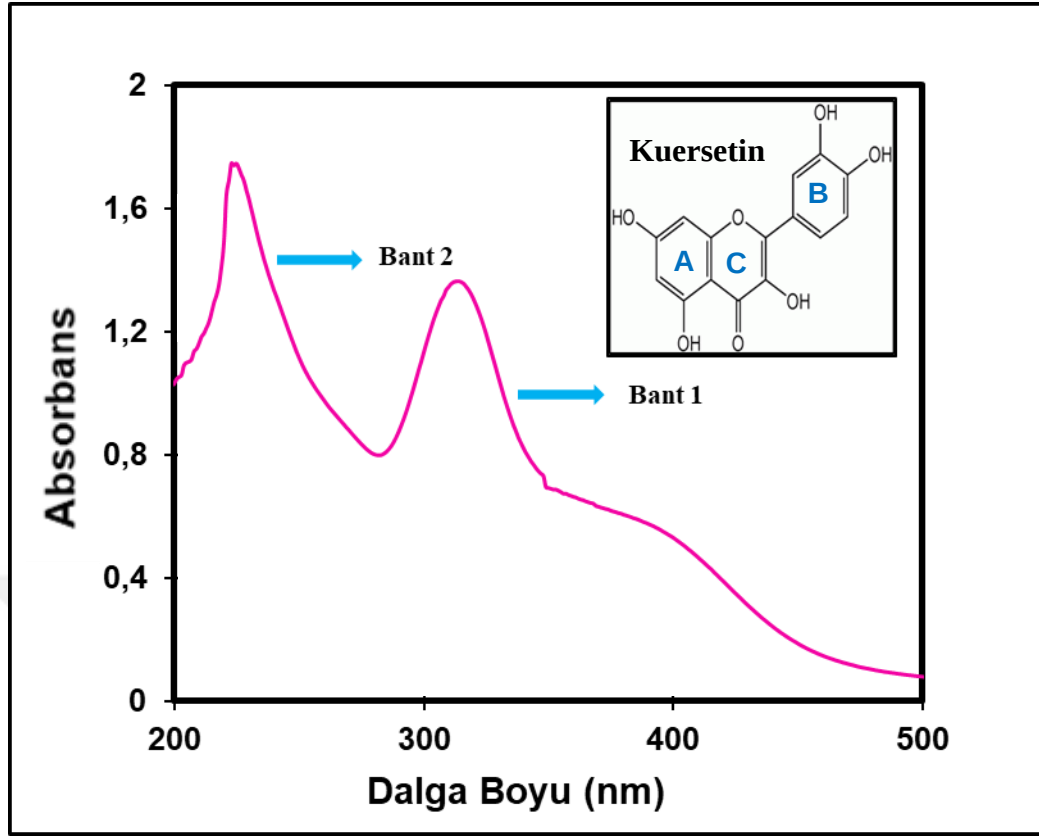
4.1.4. Optimum ekstraksiyon parametreleri ile kuersetin miktarı tespitinin analiz sonuçları

Bölüm 4.1’de yapılan metot optimizasyon çalışmaları doğrultusunda; elde edilen kuersetin miktarının tespitinde çözücü türü, çözücü oranı, ekstraksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkili olduğu görülmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, deneylerde kullanılmak üzere elde edilen kuersetin miktarı için optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir. Metot optimizasyonu çalışmasında elde edilen bulgular kırmızı soğan kabuğu için optimum ekstraksiyon koşullarının 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH içerisinde 65°C’de ve 24 saat süre sonunda ekstraksiyonu olduğunu göstermektedir. Bu ekstraksiyon koşullarında elde edilen kırmızı soğan kabuğu ekstraktı içerisindeki kuersetin miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Metot optimizasyonu tamamlandıktan sonraki aşamalarda optimum ekstraksiyon koşullarında elde edilen kuersetin kullanılarak tez çalışmasına devam edilmiştir. Optimum ekstraksiyon koşulları, Zeng vd. (2019) tarafından yapılan ekstraksiyon çalışmasına benzer bir şekilde belirlenmiş olup yöntem modifiye edilmiştir.

4.2. Kırmızı Soğan Kabuğu Ekstraktının pH Hassasiyetinin Belirlenmesinin Analiz Sonuçları

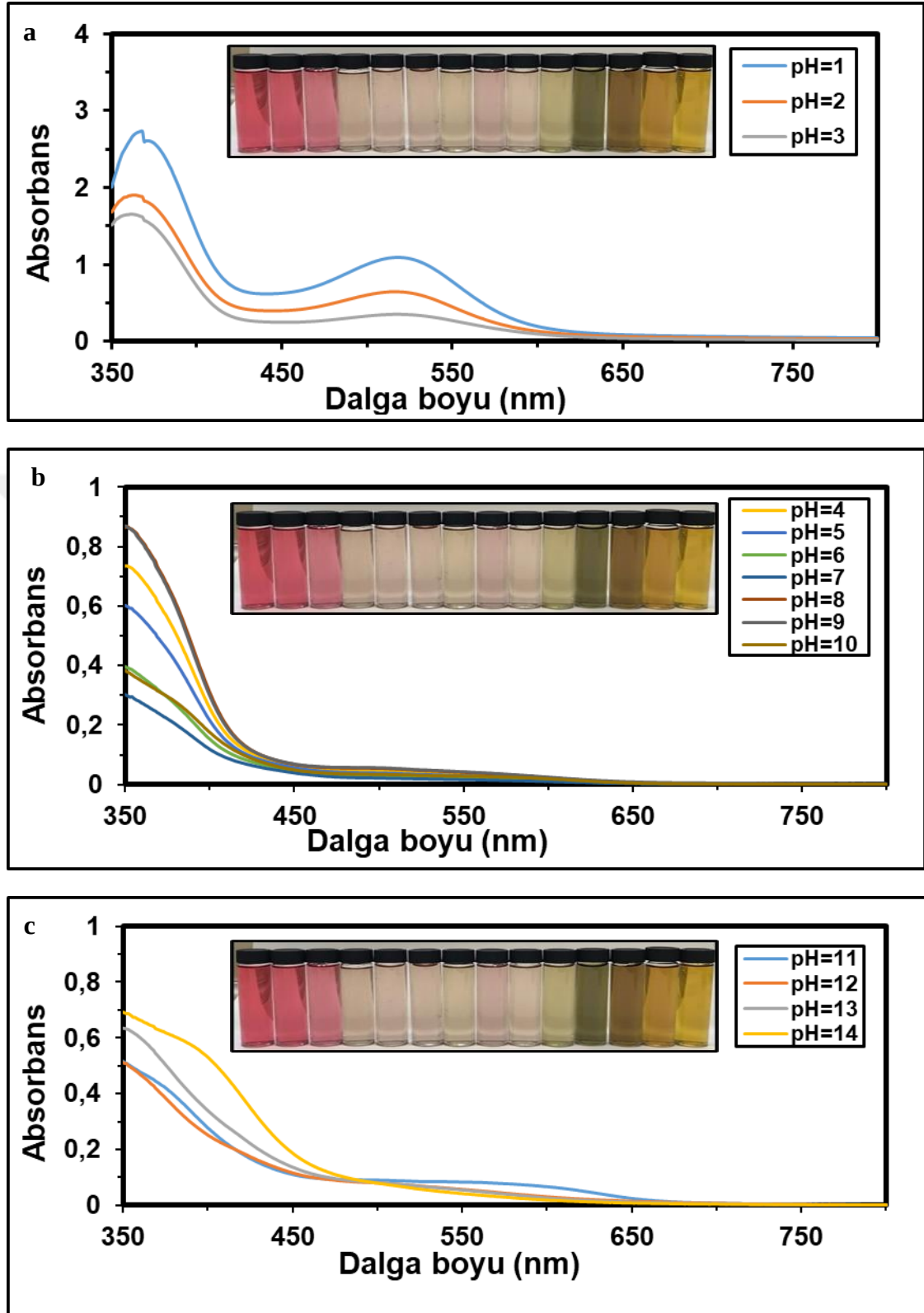
Kırmızı soğan kabuğu ekstraktının pH 1-14 değerleri arasındaki çözeltile muamele edildiğinde, ekstraktın dalga boyuna karşılık gelen absorbanslarının pH’ın bir fonksiyonu olarak değişiklik gösterip göstermediğini inceleyebilmek amacıyla SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre cihazı ile dalga boyuna karşı absorbans değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.5’te kırmızı soğan ekstraktının UV-Vis spektrumunda 223 nm ve 314 nm’de maksimum absorpsiyon pikleri verdiği görülmektedir. Das vd. tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada Bauhinia Variegata bitkisinden ekstrakte edilen kuersetin benzer bölgede absorbans vermiştir (Das vd. 2020).

Flavanonların yapısında bulunan B halkası kromofor grubu bant 1 olarak adlandırılan 300-400 nm dalga boyu aralığında, A halkası kromofor grubu ise bant 2 olarak adlandırılan 240-290 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon piki verebilmektedir (Gattuso vd. 2007). OH⁻ grubu, e⁻ çeken grup olduğu için OH⁻ varlığında karbonil grubunun çift bağı daha kuvvetli hale gelmektedir. OH⁻ grubu, kromofor grubu olarak kuersetinin renkli görünmesinde rol oynamaktadır.



Şekil 4.5. Kırmızı soğan ekstraktının UV-Vis absorpsiyon spektrumu

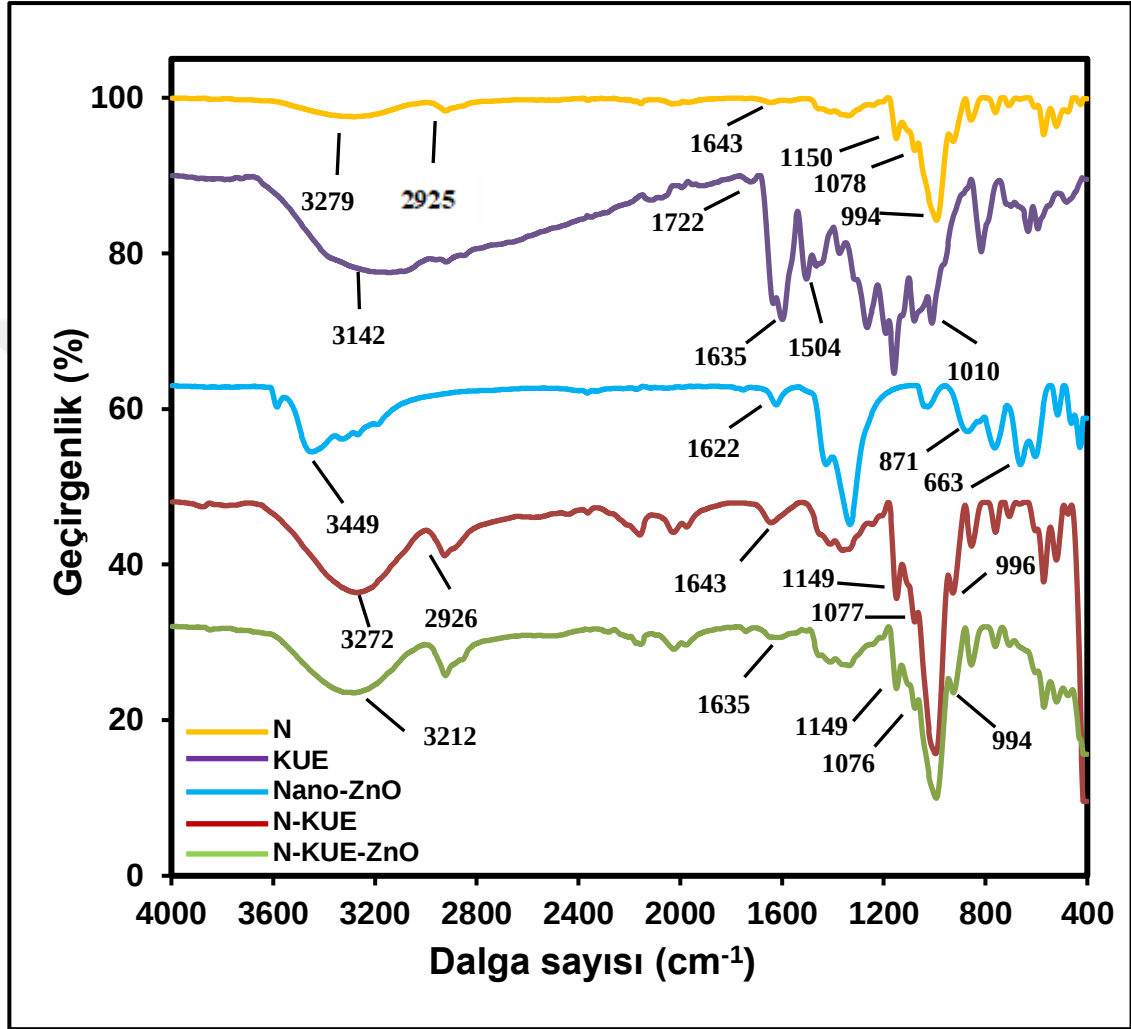
Şekil 4.6 (a.b.c.)’de kırmızı soğan ekstraktının farklı pH değerlerindeki UV-Vis spektrumları görülmektedir. Şekil 4.6’da asidik koşullardan bazik koşullara doğru pembeden yeşilimsi sarıya dönen renk skalası görülmektedir. Bu durum, kırmızı soğan ekstraktının pH değişimine duyarlı olduğunu göstermektedir. Asidik pH koşullarından bazik pH koşullarına doğru gidildikçe ortamda proton transferi olur ve OH^- grupları artış gösterir. Kuersetindeki e^- verici gruplara ek olarak bazik koşullardan ötürü açığa çıkan OH^- grupları deprotonasyonu kolaylaştırır. Böylece, indikatörün tipik bir özelliği olan asidik koşullardaki kırmızı-pembe rengi bazik koşullardaki mavi-yeşil renge döner.



Şekil 4.6. Kueretin ekstraktının farklı pH değerlerinde bulunan çözeltilerinin UV-Vis spektrumları a) pH=1-3 b) pH=4-10 c) pH=11-14

4.3. Biyoplastik Fimlerin FTIR Analizi Sonuçları

Elde edilen N, N-KUE, N-KUE-ZnO biyoplastik ve nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları, filmlerin içerisine katkılan KUE ve Nano-ZnO'nin FTIR spektrumları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7. N, N-KUE, N-KUE-ZnO, KUE ve Nano-ZnO'nin FTIR spektrumları

Şekil 4.7 incelendiğinde nişasta bazlı filmin FTIR spektrumunda görülen 2925 cm^{-1} dalga sayısındaki pik nişastanın C-H titreşimini tanımlar. 1643 cm^{-1} 'de yer alan pik nişastanın doğal yapısında bulunan amiloz polimerinin glikoz birimleri arasında bulunan α -1,4 glikozidik bağından kaynaklanmaktadır. 1150 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin nişasta molekülünün amiloz içeriği ile ilişkilendirilerek nişastadaki -C-O-H- yapısının -C-O- gerilme titreşimini ifade eder. 1078 cm^{-1} ve 994 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler nişasta molekülünün -C-O-C- yapısındaki -C-O- gerilme titreşimine ait karakteristik piklerdir. Bu bölgede nişastanın glikozidik bağından kaynaklı C-O gerilme titreşimleri görülmektedir (Lan vd. 2021).

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi toz kuersetin ekstraktının FTIR spektrumunda 1722

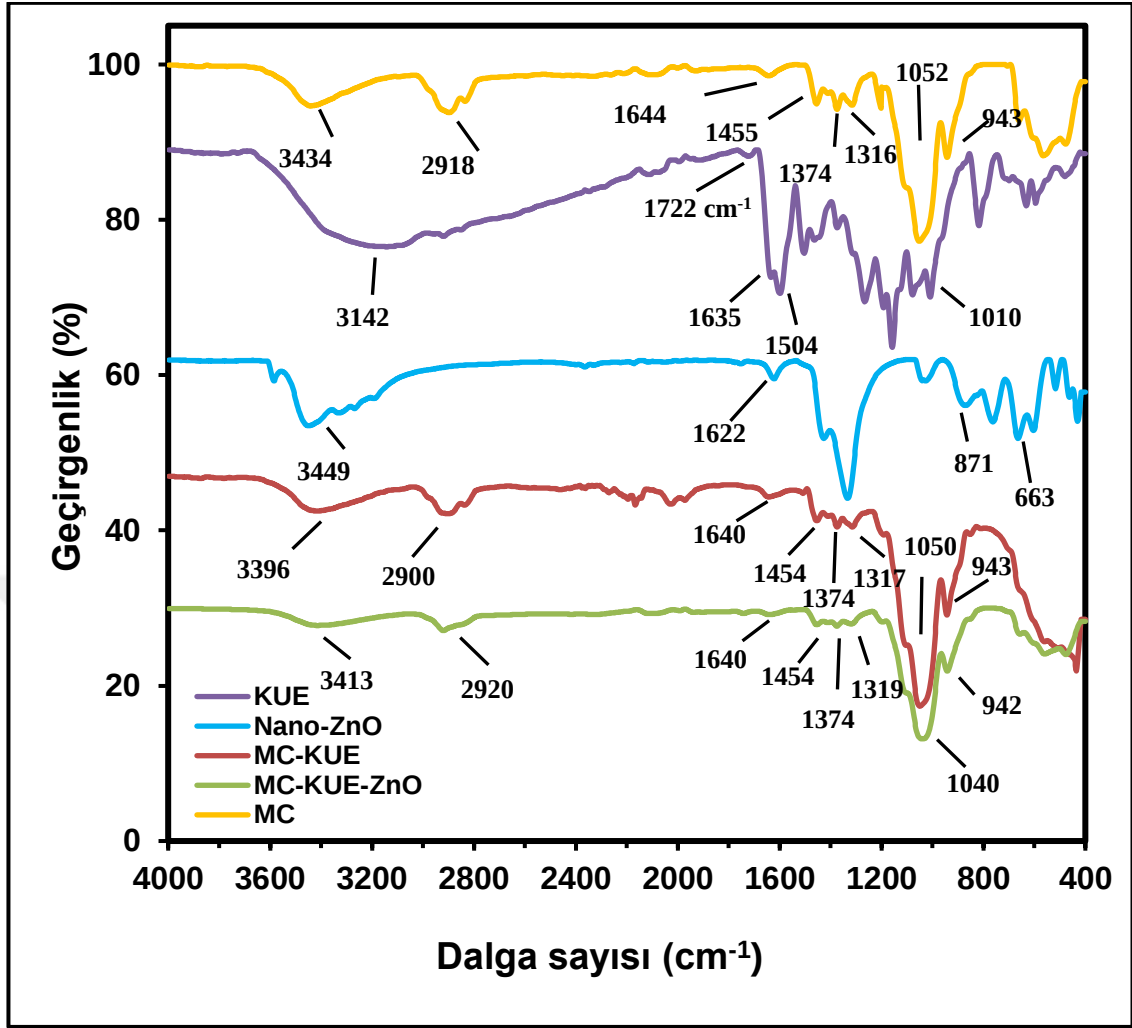
cm^{-1} ve 1635 cm^{-1} 'de saptanan pikler $\text{C}=\text{O}$ varlığını ifade eder. 1504 cm^{-1} ve 1010 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikler aromatik halkanın $-\text{C}-\text{H}-$ deformasyonundan kaynaklı $\text{C}=\text{C}$ ile ilişkilendirilebilir (Lu vd. 2011; Yong vd. 2019a,b; Qin vd. 2019a).

Nano-ZnO'in Şekil 4.7'de görülen FTIR spektrumunda; 871 cm^{-1} ve 663 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler Zn-O-Zn bağından kaynaklanan çinko oksit nano partiküllerinin gerilme titreşimini ifade eder. Ayrıca 400 cm^{-1} ile 800 cm^{-1} aralığında bulunan diğer pikler de bu durumu desteklemektedir. 1622 cm^{-1} dalga sayısında geniş pik görülmemesinin nedeni, elde edilen nano-çinko oksitin hava ile temasından dolayı hidrasyondan sonra oluşan su moleküllerinin buharlaşması sonucu su miktarının azalması olarak yorumlanabilir (Varaprasad vd. 2016).

Kaydedilen tüm spektrumlarda 3600 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} bölgesinde; nişasta, kuersetin ve nano-ZnO'in H_2O ile etkileşimini vurgulayan molekül içi ve moleküller arası serbest O-H gruplarının gerilme titreşimi görülmektedir. KUE ve nano-ZnO katkılanırılması ile bu bölgede O-H gerilmesinin dalga sayısındaki kayma H bağının varlığını vurgulamaktadır (Dias vd. 2020). N-KUE'nin FTIR spektrumunda bu bölgede gelen 3272 cm^{-1} dalga sayısındaki O-H gerilme şiddetinin nişasta filmin O-H gerilmesi ile kıyaslandığında arttığı görülmektedir (Şekil 4.7). Toz kuersetindeki O-H gerilmesine ait olan pikten dolayı, bu beklenen bir durumdur. Ayrıca, kuersetin eklenmesi nişasta filmin C-H gerilimindeki piki keskinleştirerek 2926 cm^{-1} 'de pik vermiştir. Buna ek olarak, kuersetindeki $\text{C}=\text{O}$ grubunun etkisiyle nişastanın α -1,4 glikozidik bağına ait olan 1643 cm^{-1} 'deki pikin de keskin hale geldiği görülmektedir. Bu durum kuersetinin hidrofilik özelliğine bağlı olarak nişasta ile beraber kuersetinin de su ile etkileşime girme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Kuersetinin aromatik halkasındaki $\text{C}=\text{C}$ gerilmelerinin, nişastadaki C-O-H ve C-O-C yapılarının $-\text{C}-\text{O}-$ gerilmesini etkilemesinin bir sonucu olarak 1149 cm^{-1} , 1077 cm^{-1} ve 996 cm^{-1} 'de tespit edilen piklerin keskinliği artmakta ve dalga sayısında bir miktar kayma gözlenmektedir.

Şekil 4.7 incelendiğinde; N-KUE-ZnO'in FTIR spektrumunda 1635 cm^{-1} 'de tespit edilen pik, ZnO eklenmesi ile daha az keskin ve daha geniş hale gelmektedir. Oysaki N-KUE'de kuersetindeki $\text{C}=\text{O}$ gerilmesiyle nişastadaki α -1,4 glikozidik bağına ait olan pikin daha keskin hale geldiği görülmüştür. Bu durum kuersetinin aksine ZnO'in hidrofobik özellikte olmasından dolayı su ile etkileşiminin kuersetine kıyasla daha zor olmasından kaynaklanmaktadır. KUE ve ZnO katkılanırılmamış N filmin O-H gerilmesinin pik şiddeti ile kıyaslandığında 3212 cm^{-1} dalga sayısında görülen O-H gerilmesinin pik şiddeti, nano-ZnO'teki O-H gerilmesinin etkisiyle artmaktadır. Buradaki pik genişlemesinin nedeni H bağlarının etkisiyle nişasta, nano-ZnO ve KUE arasındaki moleküller arası etkileşimin artmasıdır (Liu vd. 2021). 1149 , 1076 ve 994 cm^{-1} piklerinin bulunduğu bölgede dalga sayısının bir miktar kaydığı görülmektedir. Ayrıca filme ZnO eklenmesi ile nano-ZnO'in FTIR spektrumunda tespit edilen 800 cm^{-1} - 400 cm^{-1} bandındaki piklerin genişlediği görülmektedir. Böylece, ZnO'in nişasta molekülleri ile etkileşerek başarılı bir şekilde film matriksi içerisine katkılanırıldığı ifade edilebilir.

Elde edilen MC, MC-KUE ve MC-KUE-ZnO nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları, filmlerin içerisine katkılanırılan KUE ve nano-ZnO'in FTIR spektrumları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. MC, MC-KUE, MC-KUE-ZnO, KUE ve Nano-ZnO'nin FTIR spektrumları

Şekil 4.8'de metil selüloz bazlı filmin FTIR spektrumunda 2918 cm^{-1} 'de görülen pik metil selülozun asimetrik C-H titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1644 cm^{-1} 'teki pik, β -1,6 glikozidik bağına aittir ve bu pik, metil selülozun H_2O ile bağ yapmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. 1455 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} ve 1316 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler metil selülozun karakteristik C-H bantlarıdır. 1052 cm^{-1} 'de görülen güçlü ve keskin pik, asimetrik oksijen köprüsünden kaynaklanan C-O-C gerilmesine ait olup, 943 cm^{-1} 'deki pik ise oksijen köprüsünün parmak izi bölgesindeki O-CH₃ gerilmesini tanımlamaktadır (Kowalczyk vd. 2021).

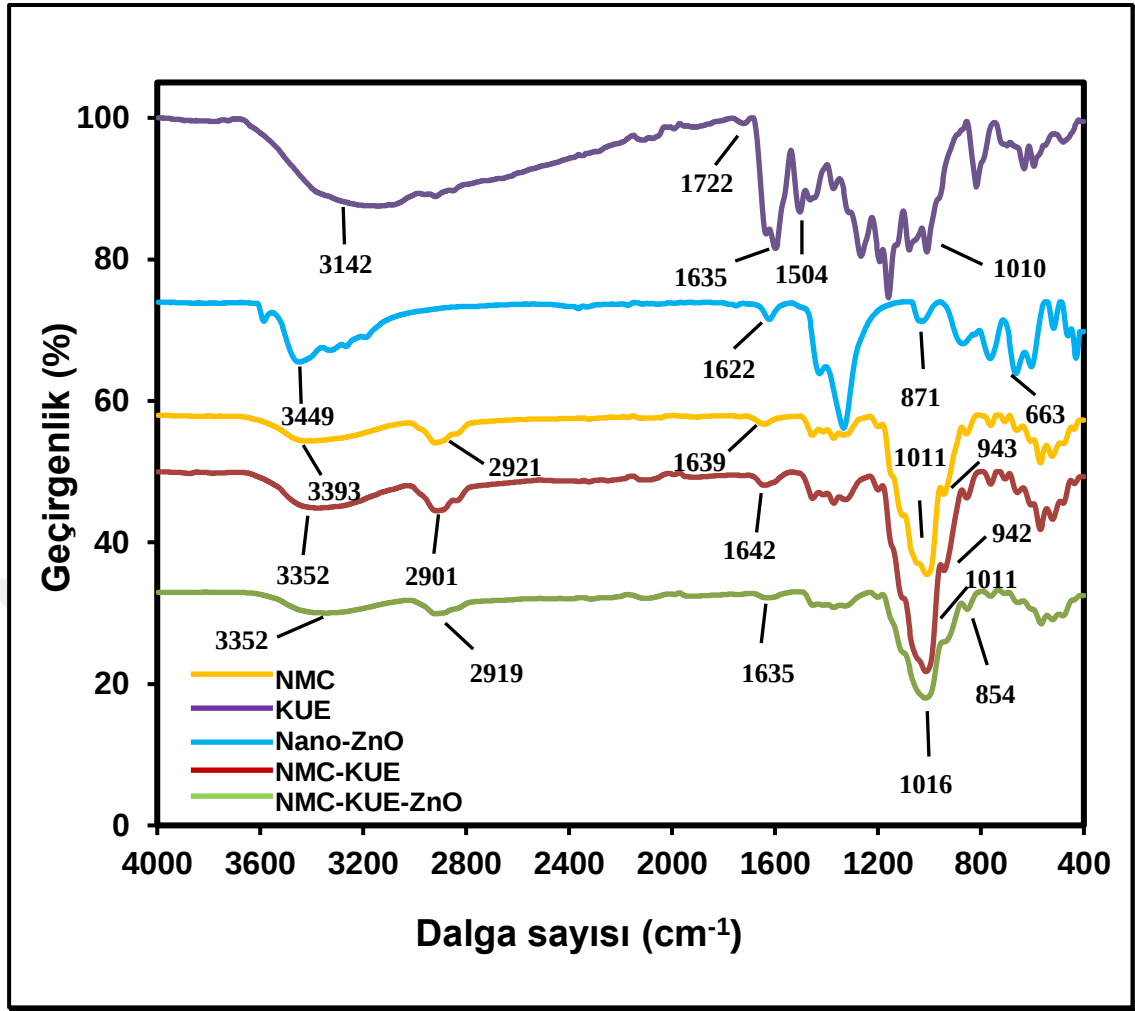
Şekil 4.8 incelendiğinde nişasta bazlı filmlerde olduğu gibi metil selüloz bazlı filmlerin kaydedilen tüm spektrumlarında 3600 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} bölgesinde; metil selüloz, kuersetin ve nano-ZnO'nin O-H gruplarının gerilme titreşimi görülmektedir. H_2O ile olan molekül içi ve moleküller arası etkileşimden kaynaklanan bu gerilmenin dalga sayısında KUE ve ZnO katkılanması ile kayma olmaktadır. Bu durum H bağının varlığını vurgulamaktadır. MC-KUE'nin FTIR spektrumunda; bu bölgede gelen 3396 cm^{-1} dalga sayısındaki O-H gerilme şiddeti, MC filmin O-H gerilmesi ile kıyaslandığında, söz konusu pikin şiddetinin kuersetinin O-H gerilmesinin etkisiyle bir miktar arttığı görülmektedir. Buna ek olarak, metil selüloz bazlı filme kuersetin eklendiğinde MC-KUE

filminin FTIR spektrumunda görülen C-H titreşimi piki 2900 cm^{-1} 'de genişleyerek belirmiştir ve dalga sayısında bir miktar kayma olmuştur. Ayrıca, kuersetinin C=O grubu gerilmesinin metil selülozun β -1,6 glikozidik bağı etkileyerek 1640 cm^{-1} 'de piki bir miktar genişlettiği görülmektedir. 1454 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} ve 1317 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler metil selülozdaki C-H bantlarının kuersetindeki aromatik halkanın -C-H-deformasyonundan kaynaklı C=C pikleri ile dalga sayısını kaydırdığını gösterir. Bu durum ayrıca oksijen köprüsünün C-O-C gerilmesine ait olan pikin 1050 cm^{-1} 'de sinyal vererek dalga sayısında bir miktar kaymanın gerçekleştiğini göstermektedir.

MC-KUE-ZnO'nin FTIR spektrumunda (Şekil 4.8), 1640 cm^{-1} 'de tespit edilen pikin, nano-ZnO eklenmesi ile genişleyerek neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Oysaki MC-KUE'de kuersetindeki C=O gerilmesiyle metil selülozdaki β -1,6 glikozidik bağına ait olan pikin daha keskin hale geldiği görülmüştü. Bu durum ZnO'nin kuersetine kıyasla hidrofobik olmasından kaynaklanmaktadır. 3413 cm^{-1} 'de gelen O-H gerilmesinin pik şiddeti metil selüloz bazlı filmin O-H gerilme şiddeti ile kıyaslandığında nano-ZnO'teki O-H gerilmesine bağlı olarak artmaktadır. Buradaki pik genişlemesinin nedeni, H bağlarının etkisiyle metil selüloz, nano-ZnO ve KUE arasındaki moleküller arası etkileşimin artmasıdır (Zhou ve Wang 2021). 1454 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} ve 1319 cm^{-1} piklerinin bulunduğu bölgede dalga sayısının bir miktar kaydığı görülmektedir. Ayrıca, filme ZnO eklenmesi ile nano-ZnO'nin FTIR spektrumunda görülen 800 cm^{-1} - 400 cm^{-1} bandındaki piklerin keskinliğinin azalarak genişlediği görülmektedir. Bu durum, ZnO'nin metil selüloz molekülleri ile etkileşerek başarılı bir şekilde katkılandırıldığını kanıtlar niteliktedir.

Şekil 4.9 incelendiğinde, NMC'nin FTIR spektrumunda 2921 cm^{-1} 'de görülen pik metil selüloz ve nişastanın C-H titreşiminin çakıştığını vurgulamaktadır. 1639 cm^{-1} 'deki pik ise metil selülozun β -1,6 glikozidik bağı ile nişastanın α -1,4 glikozidik bağına ait olan pikin çakıştığını göstermektedir. 1011 cm^{-1} 'de görülen pik metil selülozun asimetric oksijen köprüsünden kaynaklanan C-O-C gerilmesine ait olup 943 cm^{-1} ise oksijen köprüsünün parmak izi bölgesindeki OCH_3 gerilmesini tanımlamaktadır.

NMC-KUE'nin FTIR spektrumunda, metil selülozun β -1,6 glikozidik bağı ile nişastanın α -1,4 glikozidik bağına ait piklerin çakıştığı bölgede dalga sayısında kayma olup 2901 cm^{-1} 'de pik vermiştir. 1011 cm^{-1} 'de ve 942 cm^{-1} 'de görülen pikler metil selülozdaki C-O-C gerilmesine ve oksijen köprüsünün parmak izi bölgesine benzetilebilir. Söz konusu pikler ile nişastanın sakkarit yapısından kaynaklı piklerin aynı bölgede sinyal verdiği ifade edilebilir (Şekil 4.9).



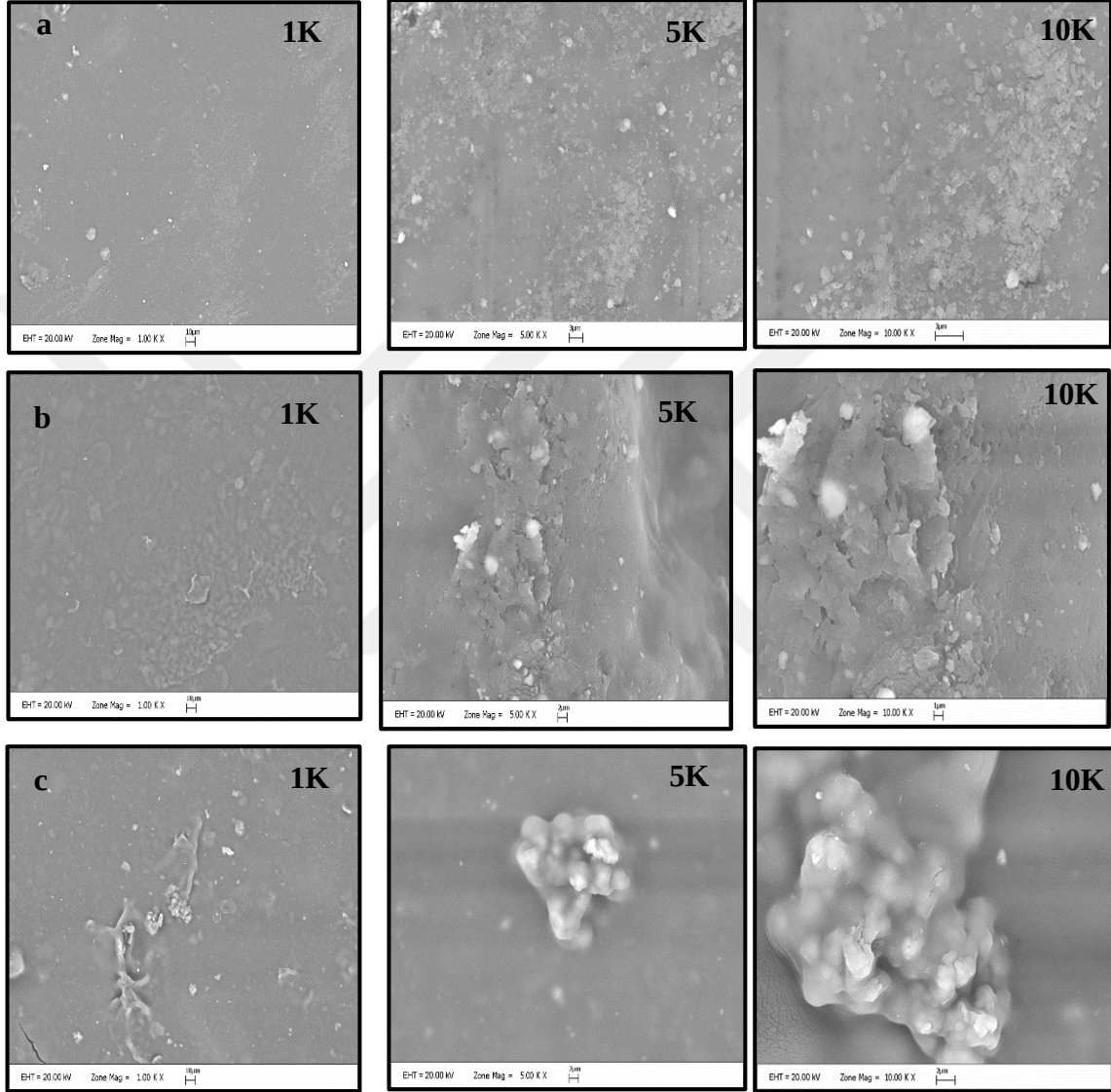
Şekil 4.9. NMC, NMC-KUE, NMC-KUE-ZnO, KUE ve Nano-ZnO'nin FTIR spektrumları

NMC-KUE-ZnO'nun Şekil 4.9'daki FTIR spektrumunda; metil selülozun β -1,6 glikozidik bağından kaynaklanan pik ile nişastanın α -1,4 glikozidik bağına ait olan pikin çakıştığı bölgede, kuersetindeki C=O gerilmesine ait olan pikin genişleyerek 1635 cm^{-1} 'de keskinliğinin azaldığı görülmektedir. 1016 cm^{-1} piki metil selülozun C-O-C gerilmesine ait olup parmak izi bölgesindeki pik, ZnO'nin aynı bölgede gelen Zn-O-Zn nano partikül piklerinin etkisiyle 854 cm^{-1} 'de görülmektedir. Nişasta ve metil selülozun C-H titreşimi, kuersetin ve nano-ZnO katkılı %50 nişasta-%50 metil selüloz bazlı filmde de 2919 cm^{-1} 'de pik genişlemesi ile birlikte etkisini göstermektedir.

Kaydedilen tüm spektrumlarda 3600 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} bölgesinde; nişasta-metil selüloz, kuersetin ve nano-ZnO'nin H_2O ile etkileşimini vurgulayan molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerden kaynaklı fonksiyonel O-H gruplarının gerilme titreşimi görülmektedir (Fan vd. 2012). H bağının varlığını vurgulayan durum ise kuersetin katkısı ile ortaya çıkmaktadır. KUE katkılılandırıldığında O-H gerilmesinin dalga sayısında bir miktar kayma olmakla birlikte nano-ZnO katkılılandırıldığında dalga sayısında değişiklik görülmemektedir.

4.4. Biyoplastik Filmlerin Morfolojik Analiz Sonuçları

Sentezlenen biyoplastik filmlerin yüzey morfolojilerini ve filmlere kuersetin ve nano-ZnO katkılandırılması ile meydana gelen morfolojik değişimi gözlemleyebilmek amacıyla SEM cihazı ile görüntü alınmıştır. Nişasta bazlı film örneklerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.10'da yer almaktadır.



Şekil 4.10. Nişasta bazlı filmlerin SEM görüntüleri (1K-5K-10K) **a) N b) N-KUE c) N-KUE-ZnO**

Şekil 4.10(a) incelendiğinde, N film yüzeyinin pürüzlü olduğu görülmektedir. Bu durum, nişastadaki granül yapının yüzeyde tam olarak çözünememesinden kaynaklanıyor olabilir. Tibolla vd. (2019), muz kabuğundan elde ettikleri nişasta ile sentezledikleri filmin morfolojik yapısını benzer bir şekilde görüntülemişlerdir.

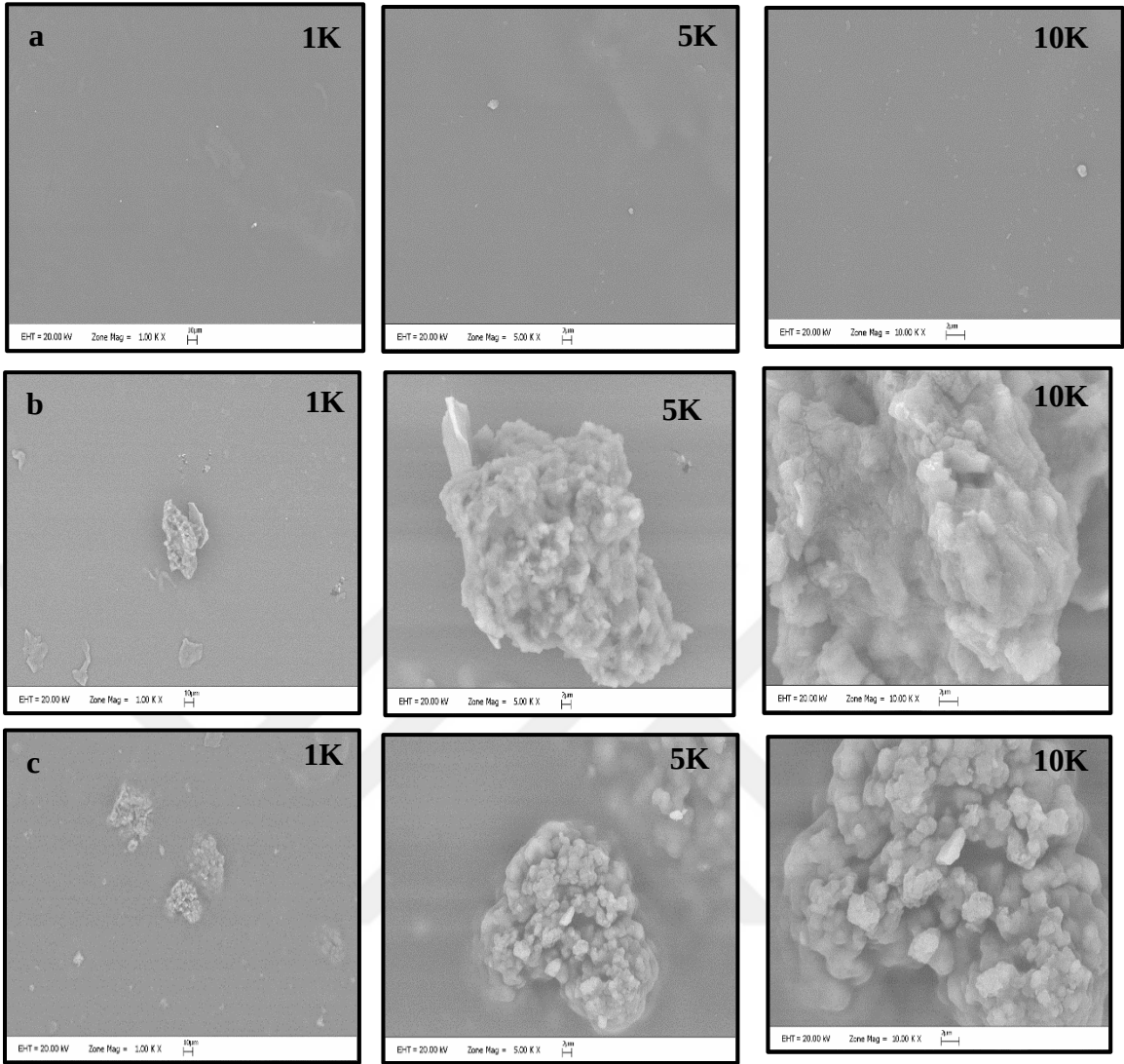
Şekil 4.10(b), N-KUE filmde nişastanın pürüzlü yüzeyindeki gözeneklere, kuersetin moleküllerinin homojen bir şekilde yerleştiğini göstermektedir. Kuersetin

molekülleri pürüzlülüğü bir miktar arttırmıştır. Maciel vd. (2015), pH indikatörü olarak sentezledikleri antosiyanin katkılı polisakkarit filmin morfolojik görüntüsünü benzer olarak gözlemlemişlerdir.

Şekil 4.10(c)'de N-KUE-ZnO film materyalinde nano-ZnO partiküllerinin kümeleşerek bir araya geldiği görülmektedir. ZnO'nin hidrofobik yapıya sahip olmasından dolayı, kuersetine kıyasla su ile etkileşimi daha düşüktür. Bu da filmin homojen yapısının değişmesine neden olmaktadır. Yadav vd. 2021 yılında kitosan bazlı gallik asit katkılı filme %3 oranında ZnO yüklemesi yaparak sentezledikleri filmin SEM görüntüsünü aldıklarında filmin morfolojik yapısında homojenizasyonun bozulduğunu belirtmişlerdir (Yadav vd. 2021).

Elde edilen tüm filmlerin SEM görüntülerinin yakınlaştırılmış fotoğrafları da nişastanın gözenekli yapısını, kuersetinin bu gözeneklere yerleştiğini ve nano-ZnO'nin kümeler halinde olduğunu açıkça göstermektedir (Şekil 4.10-4.12).

Şekil 4.11'de metil selüloz bazlı film örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.11. Metil selüloz bazlı filmlerin SEM görüntüleri (1K-5K-10K) **a)** MC **b)** MC-KUE **c)** MC-KUE-ZnO

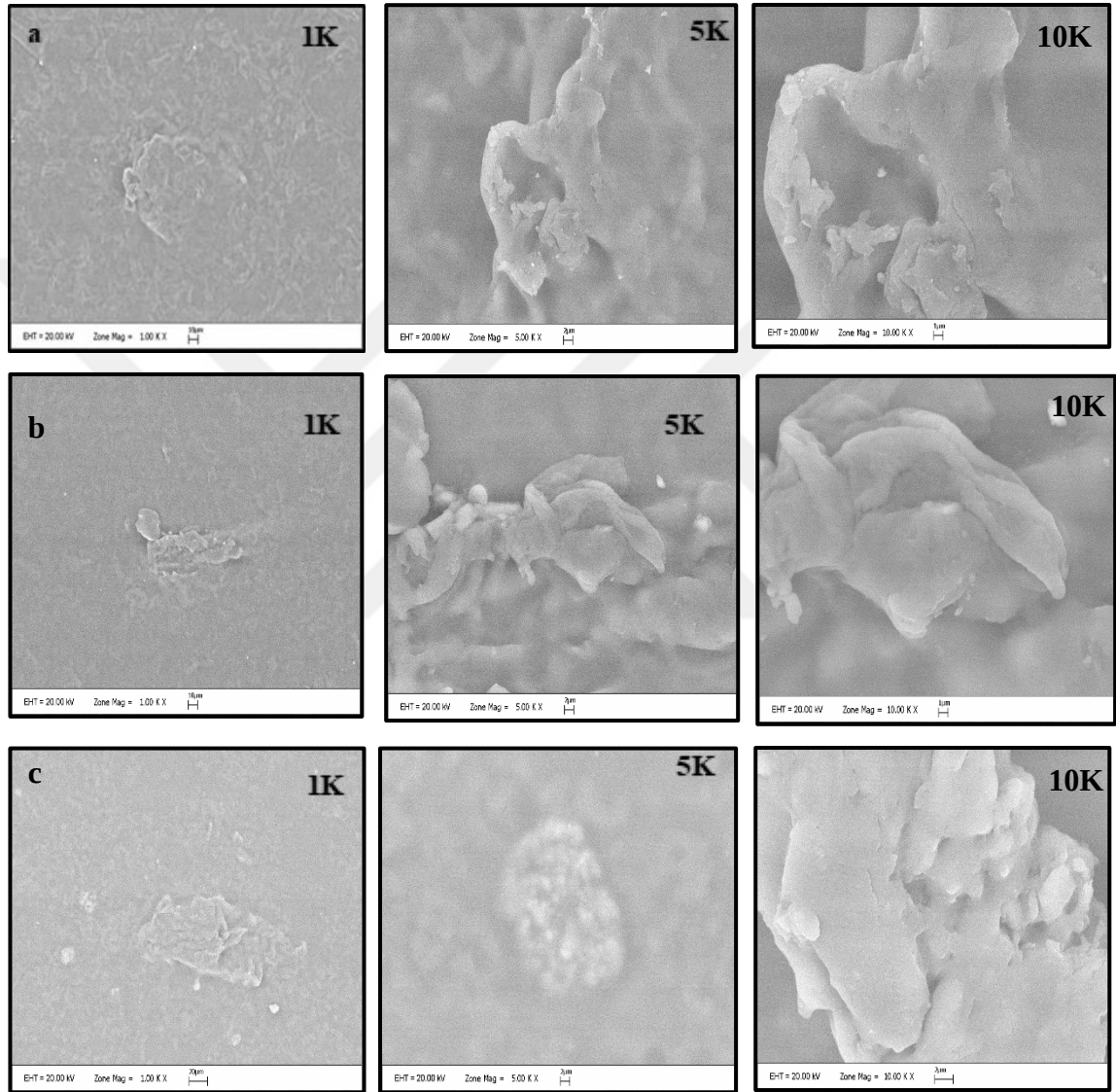
Şekil 4.11(a) incelendiğinde, yüksek saflıkta metil selülozdan hazırlanan MC filmin morfolojik görüntüsü beklenildiği gibi pürüzsüzdür (Tunç vd. 2016).

Şekil 4.11(b)'ye bakıldığında, MC-KUE filmde kuersetin katkısı filmin yüzeyini pürüzlü hale getirmiştir. MC-KUE filmin 5K ve 10K çözünürlükteki yakınlaştırılmış görüntülerinde film örneklerinin yapısında bulunan gözenekler ve bu gözeneklere kuersetin moleküllerinin yerleşmiş olduğu görülmektedir (Duman vd. 2020). Rawdkuen vd. (2020) yaptıkları bir çalışmada, jelatin filme yükledikleri antosiyaninin saf jelatin filmin morfolojik yapısında rijitliği ve pürüzsüzlüğü bozduğunu vurgulamışlardır. MC-KUE filmin N-KUE filme göre daha düzgün yüzeye sahip olması, kuersetin moleküllerinin nişastaya kıyasla metil selüloz ile daha iyi karıştığını göstermektedir.

Şekil 4.11(c) 'de görüldüğü üzere, MC-KUE-ZnO filminde nano-ZnO belirli bölgelerde yığınlar oluşturarak homojenizasyonu bozmuştur. Bu durum, N-KUE-ZnO

filmi ile benzerlik göstermektedir. Nano-ZnO'nin kristal yapısından kaynaklanan etkiyle nano-ZnO kümeler halinde film yüzeyinde dağılmıştır (Chaurasia vd. 2010). Filmlerin yakınlaştırılmış SEM görüntüleri kuersetinin metil selüloz filme başarılı bir şekilde katkılanırıldığını ve nano-ZnO'nin bazı bölgelerde kümeler oluşturduğunu net bir şekilde göstermektedir.

Şekil 4.12'de %50 nişasta-%50 metil selüloz bazlı film materyallerinin SEM fotoğrafları görülmektedir.



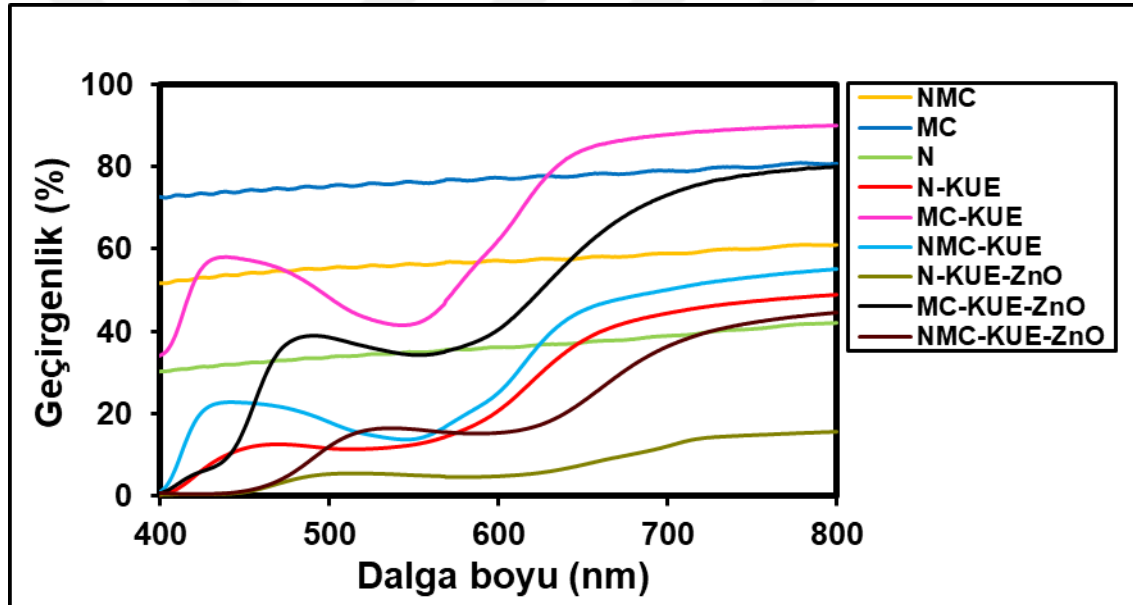
Şekil 4.12. %50 Nişasta-%50 metil selüloz bazlı filmlerin SEM görüntüleri (1K-5K-10K) **a) NMC b) NMC-KUE c) NMC-KUE-ZnO**

Şekil 4.12(a) incelendiğinde, NMC filmin yüzeyinin dalgalı olduğu görülmektedir. Bu görünümün sebebinin gliserolün plastikleştirici etkisinin NMC filmde daha belirgin olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Filmin homojen yapısına bakılacak olursa nişasta molekülleri ile metil selüloz moleküllerinin iyi bir karışım oluşturduğu ifade edilir.

Şekil 4.12(b)'de görüldüğü gibi NMC-KUE filmde yüzey değişikliği çok belirgin değildir. Bu sebeple kuersetin katkılandırılmasının NMC filmde morfolojik olarak çok etkili olmadığı ifade edilir. Tirtashi vd. tarafından 2019 yılında kitosan-selüloz bazlı film yapısına siyah havuç ekstraktı eklenerek kompozit film oluşturulmuş ve antosiyanin katkısının filmin morfolojik yapısını değiştirmede ifade edilmiştir. Aynı çalışmada hazırlanan antosiyanin katkılı filme ZnO eklenmesi ile morfolojik yapıda kümelenmiş ZnO nano partiküllerinin görüldüğü belirtilmiştir. Şekil 4.12(c) incelendiğinde benzer şekilde ZnO nano partikülleri kümeler oluşturarak konumlanmaktadır. Nano-ZnO'nun hidrofobik özellikte olmasının bir sonucu olarak nano partiküller film matriksi içerisinde birbirleri ile etkileşmeyi tercih etmiştir. Bu durum da filmin yüzeyinde pürüzlülük meydana getirmektedir.

4.5. Biyoplastik Filmlerin Opasite Ölçüm Sonuçları

Sentezlenen N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerin dalga boyuna karşı % geçirgenlik grafiği Şekil 4.13'te verilmektedir.



Şekil 4.13. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin % geçirgenlik grafikleri

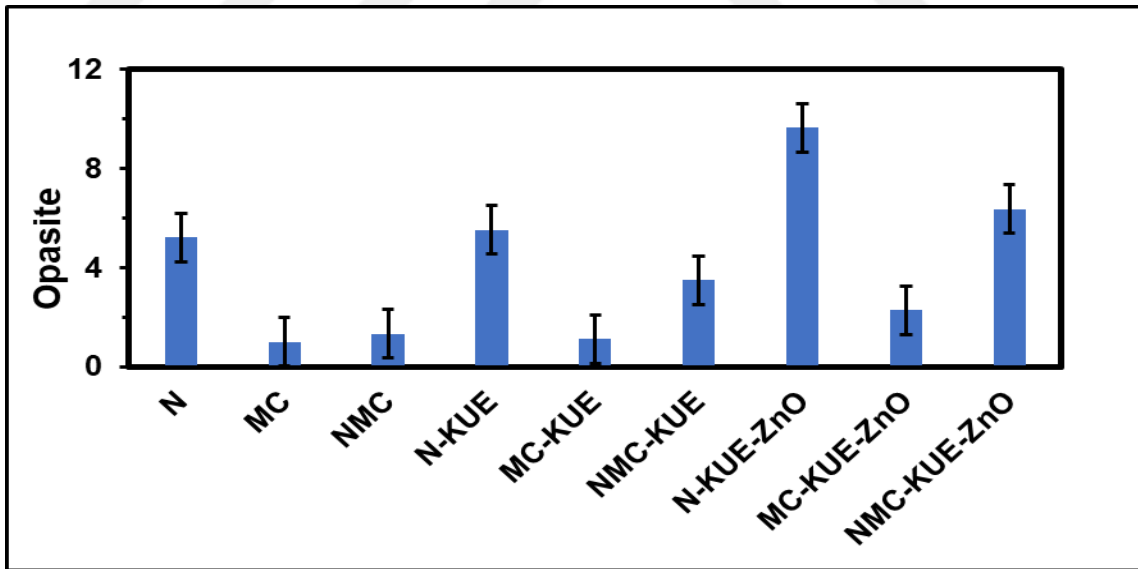
Şekil 4.13'teki grafik incelendiğinde, MC filmin % T değerlerinin diğer filmlere kıyasla yüksek olduğu açıkça görülmektedir. N-KUE, MC-KUE ve NMC-KUE filmleri kuersetin katkılı olduklarından dolayı ışık geçirgenliklerinde düşüş görülmüştür. Yong vd. (2019b) tarafından yapılan çalışmada kitosan bazlı mor ve siyah pirinç ekstraktları içeren filmin ışık geçirgenliği saf kitosan filmin ışık geçirgenliğine göre daha düşük bulunmuştur. Bu duruma, ekstraktların aromatik halkasındaki polifenol gruplarının görünür bölgede ışığı absorplamasının neden olduğunu belirtmişlerdir.

N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO, NMC-KUE-ZnO filmlerinin % T değerleri kuersetin katkı filmlerle kıyaslandığında daha da düşmektedir. Nano-çinko oksit ışığın saçılmasını kolaylaştırdığı için nano-ZnO katkı filmlerde ışık geçirgenliğinin düştüğü ifade edilir. Benzer bir çalışmayı Sun vd. (2020) yaparak konjac glukomannan ve kitosandan sentezledikleri filme nano-ZnO yüklediklerinde ZnO katkı filmin kontrol filmine göre daha düşük ışık geçirgenliğine sahip olduğunu saptamışlardır. Şekil 4.14'te verilen opasite analizi için kullanılan filmlerin fiziksel görünümü, sayısal verileri desteklemektedir.



Şekil 4.14. Opasite analizinde kullanılan biyoplastik filmlerin fiziksel görünümü a) N b) MC c) NMC d) N-KUE e) MC-KUE f) NMC-KUE g) N-KUE-ZnO h) MC-KUE-ZnO i) NMC-KUE-ZnO

Sentezlenen N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin opasite değerleri Eşitlik (3.2) yardımıyla hesaplanmış ve Şekil 4.15'te grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.15. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin opasite değerleri

N, MC ve NMC filmlerin opasite değerleri sırasıyla 5,22, 0,99 ve 1,33 olarak hesaplanmıştır. Yüksek saflıkta metil selüloz kullanılarak hazırlandığı için MC filmin opasite değerinin düşük çıkması beklenen bir durumdur. Bu durum, MC filmin ışık geçirgenliğinin yüksek olduğunu destekler niteliktedir. N filmi ise tamamen doğal

yollarla elde edildiği için opaklık değeri MC filmine göre daha yüksektir. NMC filmin içeriğinde metil selüloz bulunmasından dolayı, NMC filmin opasite değeri N ile MC filmlerinin opasite değerleri arasında bir değerdedir.

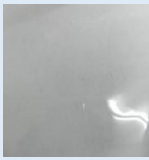
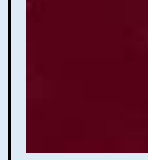
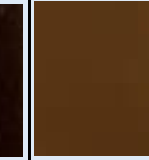
N-KUE, MC-KUE ve NMC-KUE filmlerinin opasite değerleri sırasıyla 5,52, 1,12 ve 3,49 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, filmlere kuersetin eklendikçe tüm filmlerde opasite değerinin arttığını ve ışık geçirgenliğinin düştüğünü göstermektedir. Qin vd. (2019b) yaptıkları çalışmada, kitosan bazlı filme mor havuç ekstraktı ekleyerek sentezledikleri pH'a duyarlı filmin opasite değerinin saf kitosan filmin opasite değerine göre daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bu durumun, mor havuç ekstraktındaki aromatik halkanın ışığı saçmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin opasite değerleri sırasıyla 9,65, 2,27 ve 6,36 olarak saptanmıştır. Bu sonuçlar, kuersetin katkılı filmlere nano-ZnO eklenmesinin opasite değerini daha da yükselttiğini ve ışık geçirgenliğini daha da düşürdüğünü göstermektedir. Bunun nedeni, ZnO nano partiküllerinin ışığı absorblamak yerine saçmayı tercih etmesidir. Film matriksi ile ZnO nano partiküllerinin kırılma indisinin farklı olmasından dolayı nano-ZnO katkılı nanokompozit filmlerde ışık saçılması görülmekte ve şeffaflık azalmaktadır (Kim vd. 2012).

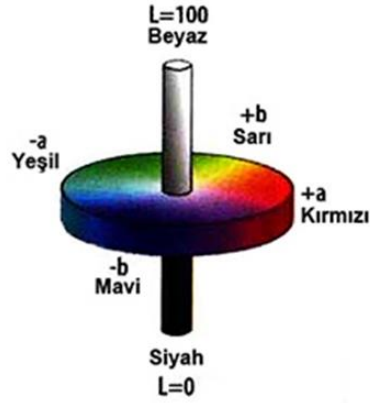
4.6. Biyoplastik Filmlerin Renk Ölçüm Sonuçları

Elde edilen biyoplastik filmlerin Minolta kolorimetresi ile ölçülen L, a ve b değerlerini kullanarak Eşitlik (3.3) ve Eşitlik (3.4) ile yapılan hesaplama sonucu bulunan ΔE ve WI değerleri Çizelge 4.2'de sunulmaktadır. Yapılan ölçümlerde kullanılan kolorimetrenin beyaz kalibrasyon plakasının L*, a* ve b* değerleri sırasıyla 88,2, 0,318 ve 0,335 olarak belirlenmiştir. Her ölçümden önce cihaz, beyaz kalibrasyon plakası ile kalibre edilmiştir.

Çizelge 4.2. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin renk parametreleri

Film Örneği	N	MC	NMC	N-KUE	MC-KUE	NMC-KUE	N-KUE-ZnO	MC-KUE-ZnO	NMC-KUE-ZnO
Renk Parametresi									
L	94,15 ± 0,50	94,91 ± 0,43	94,81 ± 0,46	35,92 ± 0,96	33,02 ± 0,10	35,39 ± 0,49	17,96 ± 0,77	24,71 ± 0,40	35,36 ± 0,50
a	-1,07 ± 0,16	-1,46 ± 0,10	-1,38 ± 0,25	35,40 ± 0,14	38,97 ± 0,07	36,10 ± 0,19	-22,07 ± 0,61	-25,34 ± 0,83	-35,72 ± 0,34
b	3,76 ± 0,10	6,33 ± 0,22	5,30 ± 0,20	3,74 ± 0,32	2,48 ± 0,29	3,15 ± 0,44	3,77 ± 0,56	5,37 ± 0,53	12,00 ± 0,45
ΔE	7,00 ± 0,38	9,17 ± 0,34	8,82 ± 0,19	63,05 ± 0,76	67,77 ± 0,51	63,85 ± 0,68	73,80 ± 0,77	68,66 ± 0,78	65,01 ± 0,59
WI	92,96 ± 0,32	91,74 ± 0,39	91,99 ± 0,48	26,69 ± 0,72	22,46 ± 0,11	26,09 ± 0,51	14,95 ± 0,88	20,37 ± 0,72	25,17 ± 0,76

Şekil 4.16’da Minolta kolorimetresi ile ölçülen L, a, b değerlerinin renk skalası görülmektedir. Renk skalasından anlaşıldığı üzere L değerinin 100’e yakın olması beyazlığı yani açık rengi, L değerinin 0’a yakın olması ise siyahlığı yani koyu rengi göstermektedir. Filmin rengi yeşil ise ölçülen a değeri negatif, kırmızı ise pozitif değer almaktadır. Benzer şekilde filmin rengi sarı ise b değeri pozitif, mavi ise negatif değer almaktadır.



Şekil 4.16. Minolta kolorimetresinin renk skalası

Çizelge 4.2 incelendiğinde N, MC ve NMC filmlerinin parlaklık değerlerinin sırasıyla 94,15, 94,91 ve 94,81 olduğu görülmektedir. Parlaklık değerinin 100’e yakın olması filmlerin şeffaf olmasından kaynaklanmakla birlikte Bölüm 4.5’te sunulmuş olan aynı filmlerin opasite ve ışık geçirgenliği sonuçlarını desteklemektedir. Bu 3 filmin diğer filmlere göre daha homojen ve renksiz olmasından dolayı ΔE değerleri düşük ve WI değerleri 100’e yakındır.

N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE filmlerinin L değerleri ise kuersetin katkılandırılmamış filmlere göre daha düşüktür. Bu durum Bölüm 4.5’te bahsedilen film matriksine kuersetin katkısının filmlerin ışık geçirgenliğini düşürdüğü sonucunu desteklemektedir. N-KUE, MC-KUE ve NMC-KUE filmlerinde L değerlerindeki düşüş oranları sırasıyla %61,84, %65,20 ve %62,67’dir. L değerlerinin kuersetin katkılı filmlerde düşmesine karşın aynı filmlerin a değerlerinde artış söz konusudur. Bu durum Çizelge 4.2’de fiziksel görünümü verilen filmlerin pembe-kırmızı renkleri ile uyumlu olarak belirlenmiştir. Çünkü a değerinin pozitif gelmesi rengin kırmızıya döndüğünü vurgulamaktadır. ΔE değerinin kuersetin katkılı filmlerde yükselmesinin nedeni de ekstraktın tipik renginin film matriksinde belirmesidir (Ma vd. 2018). MC-KUE ve NMC-KUE filmlerde ΔE değeri %600’ün üzerinde artış göstermekle birlikte N-KUE filmde ΔE değerinin artış oranı %800’ün üzerine çıkmıştır. WI değerinin kuersetin katkılı filmlerde düşük gelmesinin nedeni, filmlerin şeffaflıktan uzaklaşıp pembe-kırmızı rene dönmüş olmasındandır.

N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin L değerleri kuersetin katkılı filmlere göre daha da düşmüştür. Filmlere katkılandırılan nano-ZnO Bölüm 4.5’te tartışılan ışığı saçma eğiliminden dolayı filmlerin parlaklığını düşürmüştür. N-KUE-ZnO filminin L değeri %80’in üzerinde düşüş göstermiştir. MC-KUE-ZnO filminin L değeri %73,96 oranında düşüş göstermesine karşın bu değer

NMC-KUE-ZnO filmde %62,70 oranında azalmıştır. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi L değerinin azalması rengin koyulaştığını vurgulamaktadır. Bu durum, nano-ZnO katkılı filmlerde sayısal olarak da doğrulanmaktadır. Kuersetin katkılı filmlerin aksine nano-ZnO katkılı filmlerde b değeri yükselmiştir. Bu değer artış filmlerin Çizelge 4.2’de sunulmuş olan fiziksel görünümü ile doğru orantılı olarak sonuç vermiştir. Çünkü filmlerin renginde sarı-yeşil tonlara doğru kayma söz konusudur. Ayrıca bu durum, a değerlerinin negatif değer almasıyla da uyumlu olmuştur. Nano-ZnO katkılı tüm filmlerde kuersetin katkılı filmlere göre ΔE artış göstermiştir. Renk farkında artış görülmesinin nedeni, nano-ZnO katkılı filmin renginin kuersetin katkılı filme göre daha koyu olmasıdır. Çünkü ΔE değeri kolorimetre cihazındaki L^* , a^* , b^* olarak bilinen kalibrasyon değerlerine olan renk farkını ifade etmektedir. Özellikle N-KUE-ZnO filmde ΔE değerindeki artış oranı %900’ün üzerine çıkmıştır. Beklenildiği gibi WI değerleri, nano-ZnO katkılı filmlerde koyu rengin hakim olmasından dolayı nano-ZnO içermeyen filmlere göre daha düşük saptanmıştır.

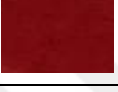
Çizelge 4.2’de KUE katkılı filmler kendi aralarında karşılaştırıldığında pembe rengin koyulaşması ile L ve b değerlerinin düştüğü a değerlerinin yükseldiği açıkça görülmektedir. Benzer durum nano-ZnO katkılı filmler kendi aralarında kıyaslandığında da görülmektedir. Nano-ZnO katkılı filmlerde rengin açılması L ve b değerlerini arttırmakta, a değerini ise düşürmektedir.

Filmlerin fiziksel görünümü ile renk parametrelerinin uyumlu olması KUE ve nano-ZnO’in film matriksine etki ettiğini vurgulamaktadır. Liu vd. tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada kitosan film matriksine bambu yaprağı ekstraktı ve ZnO eklenmiştir (Liu vd. 2021). Gerçekleştirilen renk ve opasite analiz sonuçları karşılaştırıldığında; film matriksine ekstrakt ve ZnO eklenmesinin opasite değerlerini arttırdığı, L değerlerini düşürdüğü ve ΔE değerlerini yükselttiği bildirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmasında N-KUE film örneğinin farklı pH değerlerindeki çözeltiler ile muamelesi neticesinde renk değişimini gözlemlemek, L, a, b değerlerini ölçebilmek ve ΔE değerlerini belirleyebilmek amacıyla 2x2 cm boyutlarında film örnekleri kesilmiştir. Kesilen film örneklerine pH 1-12 değerleri arasında hazırlanan çözeltilerin 1 mL’si damlatılmış ve Minolta kolorimetresi ile renk ölçümü yapılmıştır. Çizelge 4.3’te N-KUE film materyalinin farklı pH çözeltileri ile etkileşiminden sonra belirlenen renk parametreleri ve filmlerin fiziksel görünümü kontrol numunesi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.3’te görüldüğü gibi N-KUE film materyalinin farklı pH çözeltileri ile muamelesi sonucu yapılan renk ölçümünde pH 1 değerinden pH 3 değerine kadar a değerleri yavaş düşüş göstermekte ve renk de koyu pembeden açık pembeye dönüşmektedir. pH 4’te a değerindeki düşüş hızlanmakta ve pH 8 değerine kadar hızla düşmektedir. pH 4-8 değerleri arasında meydana gelen bu düşüş N-KUE filminde fiziksel olarak belirlenen renk değişimi ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmiştir. Ayrıca alkali koşullarda filmin renginde koyulaşma olduğu gözlenmiştir. pH 9-12 değerleri arasında b değerinin yükselmesi ile filmlerin renginde değişiklik gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. N-KUE film örneğinin farklı pH değerlerindeki çözeltiler ile etkileşimi sonrası ölçülen renk parametreleri

Film Örneği	L	a	b	ΔE
N-KUE kontrol filmi 	33,94 $\pm$ 0,28	37,40 $\pm$ 0,61	4,07 $\pm$ 0,42	65,82 $\pm$ 0,15
pH=1 	34,08 $\pm$ 0,29	36,98 $\pm$ 0,43	5,11 $\pm$ 0,40	47,68 $\pm$ 0,52
pH=2 	35,32 $\pm$ 0,34	36,30 $\pm$ 0,15	5,3 $\pm$ 0,14	64,15 $\pm$ 0,61
pH=3 	36,75 $\pm$ 0,40	35,95 $\pm$ 0,22	9,40 $\pm$ 0,14	63,23 $\pm$ 0,31
pH=4 	52,45 $\pm$ 0,21	28,31 $\pm$ 0,12	11,40 $\pm$ 0,69	46,73 $\pm$ 0,16
pH=5 	53,75 $\pm$ 0,64	21,63 $\pm$ 0,54	18,84 $\pm$ 0,53	44,53 $\pm$ 0,92
pH=6 	54,12 $\pm$ 0,31	18,30 $\pm$ 0,14	19,31 $\pm$ 0,13	42,95 $\pm$ 0,19
pH=7 	59,38 $\pm$ 0,20	15,39 $\pm$ 0,31	24,63 $\pm$ 0,34	40,59 $\pm$ 0,22
pH=8 	61,75 $\pm$ 0,67	12,30 $\pm$ 0,14	24,80 $\pm$ 0,33	37,97 $\pm$ 0,55
pH=9 	45,42 $\pm$ 0,17	31,23 $\pm$ 0,13	10,31 $\pm$ 0,27	53,71 $\pm$ 0,17
pH=10 	38,78 $\pm$ 0,46	-35,10 $\pm$ 0,54	14,74 $\pm$ 0,32	62,48 $\pm$ 0,64
pH=11 	46,60 $\pm$ 0,24	-45,16 $\pm$ 0,38	25,02 $\pm$ 0,50	66,39 $\pm$ 0,42
pH=12 	22,30 $\pm$ 0,44	24,44 $\pm$ 0,59	4,74 $\pm$ 0,32	70,53 $\pm$ 0,21

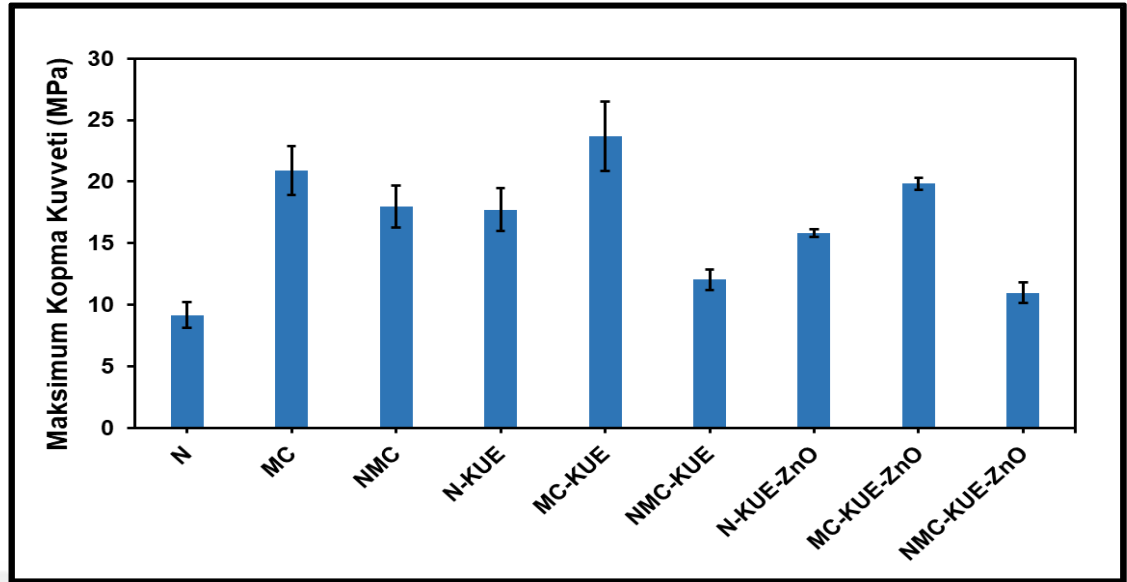
Kuersetin içeren filmlerin farklı pH değerlerinde farklı renklerde görünmesi biyoplastik filme halokromik özellik kazandırıldığını göstermektedir. Çizelge 4.3'te verilen N-KUE filmin pH değişimine karşı gösterdiği renk değişikliği Şekil 4.17'de ekstraktın farklı pH değerlerindeki çözeltilerle verdiği renk değişikliği ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Andretta vd. (2019) manyok nişastasından biyoplastik film elde edip film matriksine yaban mersini ekstraktı eklemişlerdir. pH 2-12 değerleri arasındaki çözeltilere elde ettikleri film örneklerini batırarak renk değişimini gözlemlemişlerdir. pH 4 değerine kadar olan filmler pembe renk tonlarında, pH 4 değerinden sonra mor tonlarında, pH 10 değerinde gri, pH 11 ve 12 değerlerinde sarı tonlarında renk aldıklarını belirtmişlerdir. Saptanan film renkleri Şekil 4.17'de elde edilen renklere benzerdir.



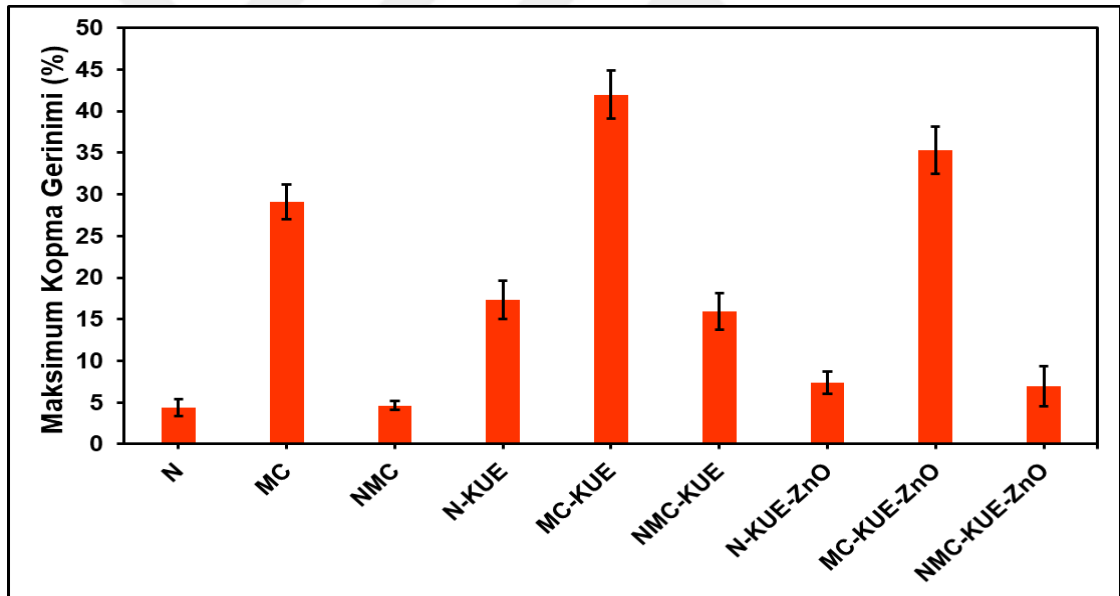
Şekil 4.17. Kuersetin ekstraktının ve N-KUE film örneklerinin pH değişimine karşı duyarlılığının gösterimi

4.7. Biyoplastik Filmlerin Mekaniksel Özellik Ölçüm Sonuçları

Sentezlenen biyoplastik ve nanokompozit film örnekleri için belirlenen maksimum kopma kuvveti değerleri Şekil 4.18'de, maksimum kopma gerinimi değerleri Şekil 4.19'da ve Young modülü değerleri ise Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

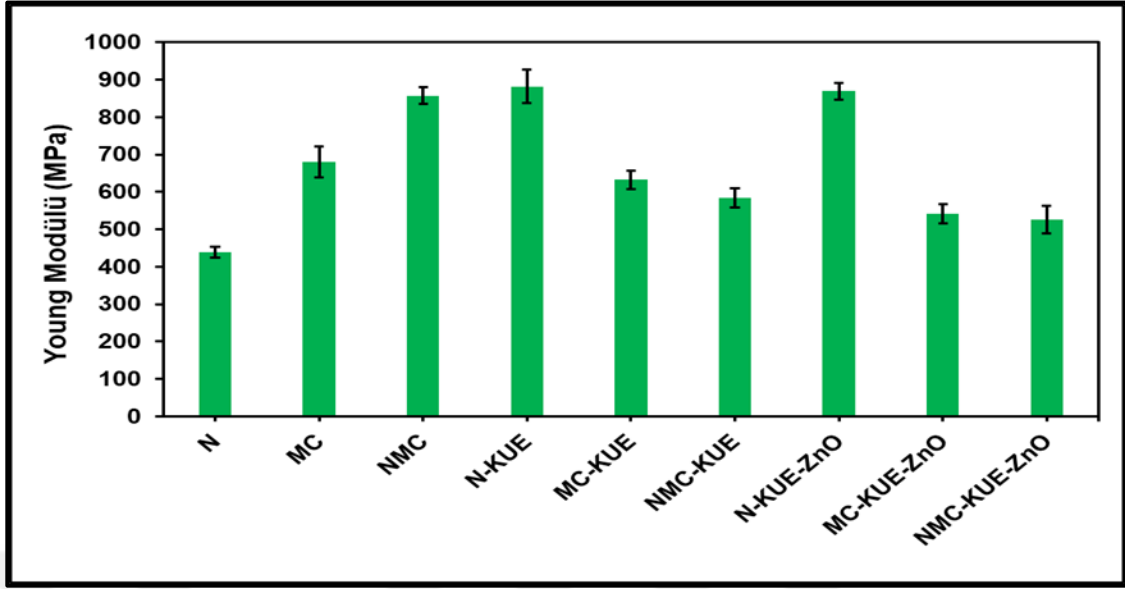


Şekil 4.18. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin maksimum kopma kuvveti değerleri



Şekil 4.19. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin maksimum kopma gerinimi değerleri

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 incelendiğinde MC filmin kopma kuvveti ve kopma gerinimi değerlerinin N filmin kopma kuvveti ve kopma gerinimi değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bileşiminde nişasta ve metil selülozun ikisini birden bulunduran NMC filmin kopma kuvveti ve kopma gerinimi değerleri metil selülozun katkısıyla N filminden daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.20. N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin Young modülü değerleri

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da N ve MC filmlerine kuersetin eklenmesi ile elde edilen N-KUE ve MC-KUE filmlerinin maksimum kopma kuvveti ve maksimum kopma gerinimi değerlerinin arttığı görülmektedir. N-KUE filmin maksimum kopma kuvveti değeri %93,34 oranında artış göstererek MC-KUE filmdeki %13,24 oranındaki artışa göre daha fazla olduğu saptanmıştır. MC-KUE filmin maksimum kopma gerinimi değeri %44,39 oranında artış göstermesine karşın bu oran N-KUE filmde %300’e yakın olarak bulunmuştur. Kuersetin molekülündeki hidroksil grupları hidrojen donörü gibi davranıp nişasta molekülü ve metil selüloz molekülü ile hidrojen bağı etkileşimi yapmaktadır. Kuersetinin N filmde nişasta molekülleri ile MC filmde metil selüloz molekülleri ile güçlü bir etkileşime girerek çapraz bağ oluşturmalarıyla filmlerin kopma kuvveti ve esnekliği artmaktadır. Benzer bir çalışma kitosan bazlı film matriksinde Sutharsan vd. tarafından 2022 yılında gerçekleştirilmiştir. Kitosan bazlı filme %3 kuersetin eklediklerinde kopma kuvvetinde ve kopma geriniminde saf kitosan filme göre yükselme olduğunu belirtmişlerdir.

NMC filme kuersetin katkılanarak oluşturulan NMC-KUE filmde ise maksimum kopma kuvveti değerinde %32,96 oranında düşüş gözlenmiştir. Bu duruma nişasta ve metil selüloz moleküllerinin birbiri içerisinde güçlü etkileşime girmesi neden olmuş olabilir. Bahsedilen güçlü etkileşimden ötürü kuersetin molekülleri film matriksine homojen bir şekilde dağılamamıştır. Bu da polimer zincirinde deformasyona yol açarak filmin dayanıklılığını düşürmüştür. Ancak kuersetin, %50 nişasta-%50 metil selüloz bazlı filmde esnekliği %243,31 oranında arttırarak kopma gerinimini yükseltmiştir.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da görüldüğü üzere N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin maksimum kopma kuvveti değerlerinin nano-ZnO katkısı ile düştüğü gözlenmektedir. Söz konusu filmlerin KUE katkılı filmlere göre

maksimum kopma kuvveti değerlerinin azalma oranları sırasıyla %10,82, %16,21 ve %8,95'tir. N-KUE-ZnO filmin N-KUE filme göre ve MC-KUE-ZnO filmin MC-KUE filme göre maksimum kopma gerinimi değerlerindeki azalma oranları sırasıyla %57,35 ve %15,94'tür. NMC-KUE-ZnO filminin maksimum kopma gerinimi değeri ise NMC-KUE filmine göre %50,43 oranında düşüş göstermiştir. Hidrofobik yapıya sahip ZnO nano partikülleri film matriksine homojen bir şekilde yerleşirken zorlanmakta ve nano partiküllerin bir arada bulunma isteği daha baskın hale gelmektedir. Bu durum nano-ZnO katkılı film örneklerinin kopma kuvveti ve kopma gerinimi değerlerini düşürmektedir. ZnO nano partikülleri film matriksi ile zayıf etkileşim kurmaktadır. Dolayısıyla polimer zincirleri kendi aralarında etkileşim kurmaya eğilimli olmaktadır. Ayrıca ZnO nano partikülleri varlığında polimer zincirleri arasındaki elektrostatik etkileşimin azalması da filmin dayanıklılığını düşürmektedir (Noshirvani vd. 2017).

Şekil 4.20 incelendiğinde; N filmin Young modülü değeri kuersetin eklenmesi ile oluşturulan N-KUE filmde %100'ün üzerinde bir artış göstermiştir. N-KUE filmin N filme göre maksimum kopma kuvveti değerinin %90'dan fazla artmış olması nedeniyle bu beklenen bir durumdur. Böylece nişasta bazlı filmin hem dayanıklılığının hem de esnekliğinin kuersetin eklenmesi ile arttığı rahatlıkla söylenebilir. MC-KUE filmin Young modülü değerinin MC filme göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak Young modülü değerleri için tespit edilen standart sapma değerleri göz önüne alındığında metil selüloz bazlı filme kuersetin eklenmesinin Young modülü değeri üzerine çok fazla etkisinin olmadığı ifade edilir. NMC-KUE filmin maksimum kopma kuvvetinin düşüşüne paralel olarak Young modülü değeri de düşüş göstermiştir.

N-KUE-ZnO filmin Young modülü değerinin N-KUE filmin Young modülü değerinden %1,47 oranında daha düşük olduğu saptanmıştır. N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin Young modülü değerleri için belirlenmiş olan standart sapma değerleri nano-ZnO'nin nişasta bazlı filmlerin Young modülü değerleri üzerinde çok etkili olmadığını göstermektedir. Şekil 4.20'de MC-KUE-ZnO için sunulan Young modülü değeri MC-KUE filmin Young modülü değerine göre %14,55 oranında düşüş göstermiştir. Bu durum MC-KUE-ZnO filmin kopma kuvveti değerinin MC-KUE filmin kopma kuvveti değerinden daha düşük olması ile ilgilidir. NMC-KUE-ZnO film örneğinin Şekil 4.20'de belirtilmiş olan Young modülü değeri NMC-KUE film örneğinden %10,12 oranında düşük olmakla birlikte Young modülü değerleri için belirlenen standart sapma aralığı iki film arasında Young modülü değerlerinin birbirinden çok farklı olmadığını göstermektedir.

Guo vd. (2021) pektin bazlı filme kırmızı pancar ekstraktı ekleyerek oluşturdukları pH'a duyarlı biyoplastik filmin mekaniksel özelliklerini incelediklerinde, %2 oranına kadar eklenen ekstraktın matriks ile ekstrakt arasında güçlü H bağı etkileşimleri sonucu filmlerin maksimum kopma kuvveti değerlerini arttırdığını belirlemişlerdir. Ekstrakt oranı artırıldığında ise ekstraktın film matriksi içerisinde homojen dağılmadığını ve mekaniksel direncin düştüğünü rapor etmişlerdir.

Rahman vd. (2018) PLA-kitosan-ZnO nanokompozit filmin mekaniksel özelliklerini araştırmışlardır. Film matriksine ZnO'ü farklı oranlarda ekleyerek mekaniksel özelliklerin değişimini saptamışlardır. Yaptıkları çalışmada ZnO'nin %3'e kadar olan oranda eklenmesi ile maksimum kopma kuvveti ve maksimum kopma gerinimi değerlerinin yükseldiğini, %3 oranında ZnO ilavesinde her iki parametrenin de

düşüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca %3 ZnO ekledikleri film matriksinin Young modülü değerinin de düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu durumu PLA'nın yapısında bulunan C=O grubunun kitosan ile bir araya geldiğinde kuvvetli hidrojen bağı oluşturduğu, polimer zincirinin hareketini zorlaştırdığı ve ZnO'nin miktarı arttıkça ZnO nano partiküllerinin kitosan-PLA polimer zincirleri arasındaki boşluklara girmesinin zorlaştığı şeklinde açıklamışlardır.

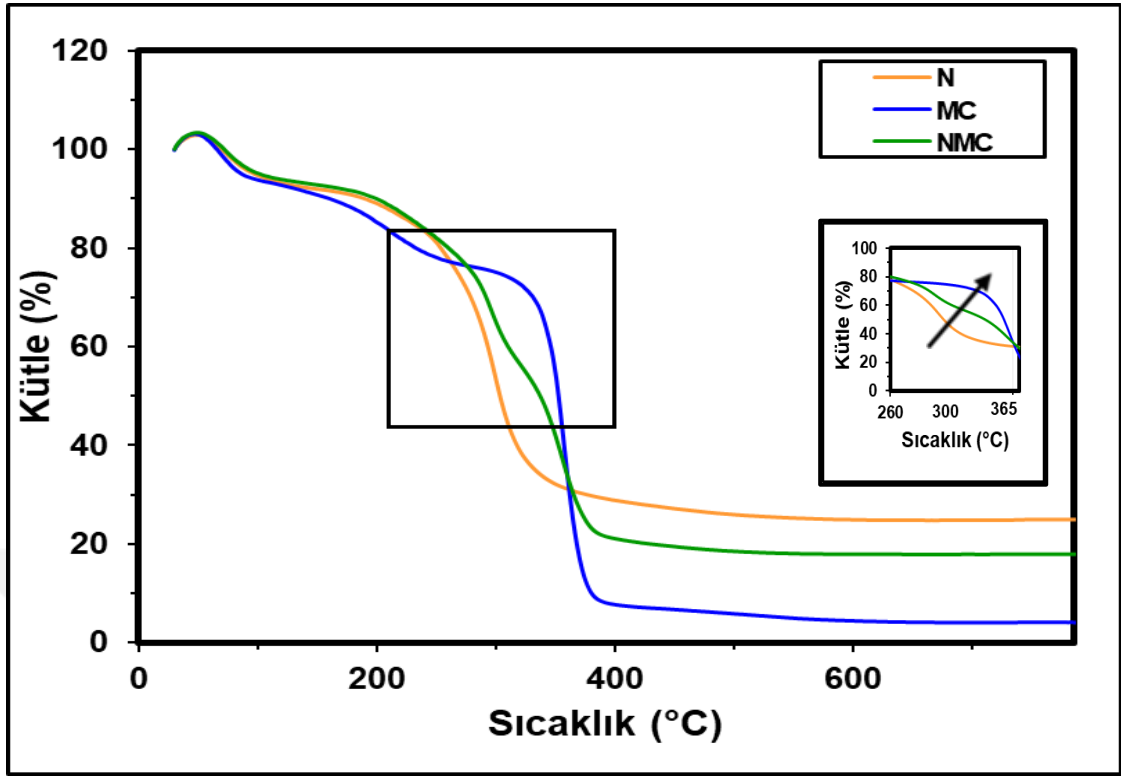
Kheirkhah Foghara vd. (2020) fesleğen tohumu müsilaajından oluşturdukları filme nano-ZnO ekleyerek biyonanokompozit film elde etmişlerdir. ZnO nano partiküllerinin filmin mekaniksel özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri filme %0,25 oranında ZnO eklenmesinin filmin maksimum kopma kuvveti değerini arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu durumu, ZnO nano partiküllerinin kendi aralarında iyonik etkileşim yapmasından dolayı nano-ZnO'nin filmdeki nem oranını düşürdüğü ve filmin mekaniksel dayanıklılığını arttırdığı şeklinde yorumlamışlardır. %0,25 oranından daha fazla oranda ZnO eklendiğinde ise filmlerin maksimum kopma kuvveti değerleri düşmüştür. Bu durumu; nano-ZnO oranı artırıldığında, film matriksindeki boşluklara girdikten sonra arta kalan nano partiküllerin film yüzeyinde birikerek heterojen bir yapı oluşturmasıyla maksimum kopma kuvveti değerinin düşmesi şeklinde yorumlamışlardır. Ayrıca, nano partikül ile film matriksinin ve nano partiküllerin kendi aralarındaki etkileşimlerin mekaniksel özellik açısından önem arz ettiğini de eklemişlerdir.

4.8. Biyoplastik Filmlerin Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları

Yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenmiş olan N, MC ve NMC biyoplastik filmlerinin termal gravimetrik analiz sonucu elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.21'de sunulmuştur. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi MC filmin termal kararlılığı N ve NMC filmlerinin termal kararlılığına göre daha yüksektir. NMC filmin termal kararlılığında N filmin termal kararlılığına göre bir miktar artış gözlenmiştir. Bu durum NMC filmin metil selüloz içeriyor olmasından kaynaklanmaktadır. Söz konusu TGA grafiği incelendiğinde N filmin bozunma sıcaklığının 206°C, MC filmin bozunma sıcaklığının 315,65°C ve NMC filmin bozunma sıcaklığının 254,87°C olduğu görülmektedir. N, MC ve NMC film materyallerinin belirlenen bozunma sıcaklıklarındaki kütle kaybı sırasıyla, %88,34, %73,42 ve %81,10 olarak belirlenmiştir. Film matrikslerinin bozunma aşamasında; ilk olarak matriksteki su buharlaşmakta, sonrasında plastikleştirici olarak kullanılan gliserol evapore olmakta, en son olarak film yapısında termal bozunmalar meydana gelmektedir.

Şekil 4.22'de sunulmuş olan N, N-KUE ve N-KUE-ZnO film örneklerinin TGA eğrilerinde görüldüğü üzere; N film matriksine kuersetin eklenmesi N-KUE filmin termal kararlılığını arttırarak etkisini göstermiştir. Kuersetin, nişasta bazlı filmin termal bozunma sıcaklığının yükselmesini sağlayarak 226,4°C'ye çıkarmıştır. Sıcaklık artışı film matriksini deforme etmeye başlamadan önce matriks içinde bulunan kuersetinin bozunması gerçekleşmekte daha sonra film yapısı bozunmaya başlamaktadır. Sonuç olarak, kuersetin nişasta bazlı filmin termal kararlılığını arttırmıştır.

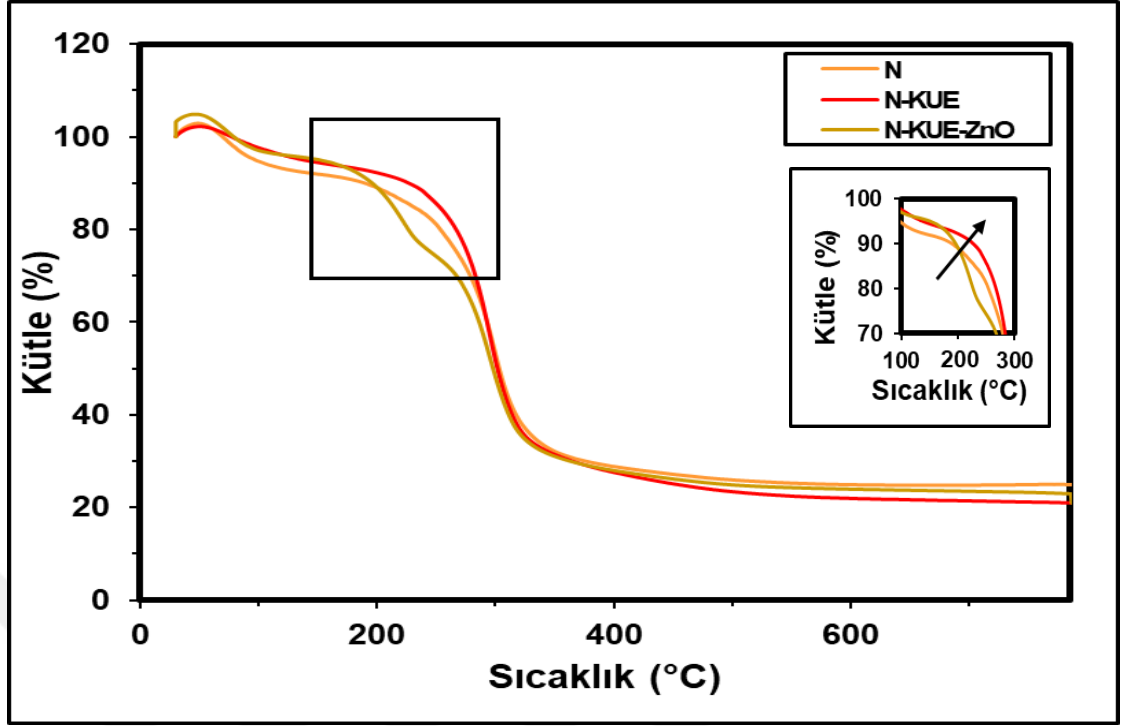
Pech-Cohuo vd. (2022) nişasta bazlı kuersetin katkılı film ile yaptıkları çalışmada kuersetinin filmin termal özelliklerini geliştirdiğini belirtmişlerdir.



Şekil 4.21. N, MC ve NMC film örneklerinin TGA eğrileri

Yong vd. (2019a) kitosana mor tatlı patates ekstraktı ekleyip ekstraktın kitosan bazlı filme termal açıdan etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre; ekstrakt katkılı kitosan filmin saf kitosan filme göre termal kararlılığının daha iyi olduğunu ve ekstrakt katkılı kitosan bazlı filmin degradasyon hızının daha yavaş olduğunu saptamışlardır.

N-KUE-ZnO film örneğinin N filme göre termal kararlılığının düşük olması aynı filmin mekaniksel analiz sonuçları ile paralellik göstermektedir. Nano-ZnO eklenen nişasta bazlı filmlerin kopma kuvveti değerinin saf nişasta bazlı filmin kopma kuvveti değerine göre düşük olması, termal kararlılık incelemesinde sıcaklık etkisiyle nano-ZnO katkılı filmin daha kolay bozunacağını desteklemektedir. Şekil 4.22'deki TGA eğrilerinden anlaşıldığı gibi N-KUE-ZnO filminin bozunma sıcaklığı 188,33 °C olarak bulunmuştur. N-KUE ve N-KUE-ZnO film örneklerinin bozunma sıcaklıklarındaki kütle kaybı değerleri sırasıyla %90,05 ve %91,44'tür. Hu vd. (2022) nişasta bazlı filme ZnO eklediklerinde ZnO'in saf nişasta bazlı filme göre termal kararlılığı düşürdüğünü belirtmişlerdir. Basu vd. (2017) kitosan-PLA-kuersetin filmin termal davranışını saf kitosan film ile karşılaştırmışlardır. Kitosanın 256°C olan termal bozunma sıcaklığının kuersetinin eklenmesi ile 259°C'ye çıktığını belirlemişlerdir. Bu durumu, kuersetin katkısıyla filmin termal kararlılığının arttığını ve polimer zincirlerinin parçalanması ile oluşan depolimerizasyon aşamasını geciktirdiği şeklinde yorumlamışlardır.



Şekil 4.22. N, N-KUE ve N-KUE-ZnO film örneklerinin TGA eğrileri

Metil selüloz bazlı filmlerin Şekil 4.23'te sunulan TGA eğrileri incelenecek olursa; kuersetin katkısının metil selüloz bazlı filme termal kararlılık açısından olumlu etki ettiği ifade edilir. MC-KUE filmin bozunma sıcaklığı 318,12°C olarak bulunmuştur. Peña vd. (2010) tannin katkılı jelatin filmler ile yaptıkları çalışmada polifenol katkısının termal kararlılığı bir miktar arttırdığını belirtmişlerdir. Kuersetinin aksine nano-ZnO katkısı ise nişasta bazlı filmde olduğu gibi metil selüloz bazlı filmde de termal kararlılığı düşürmüştür.

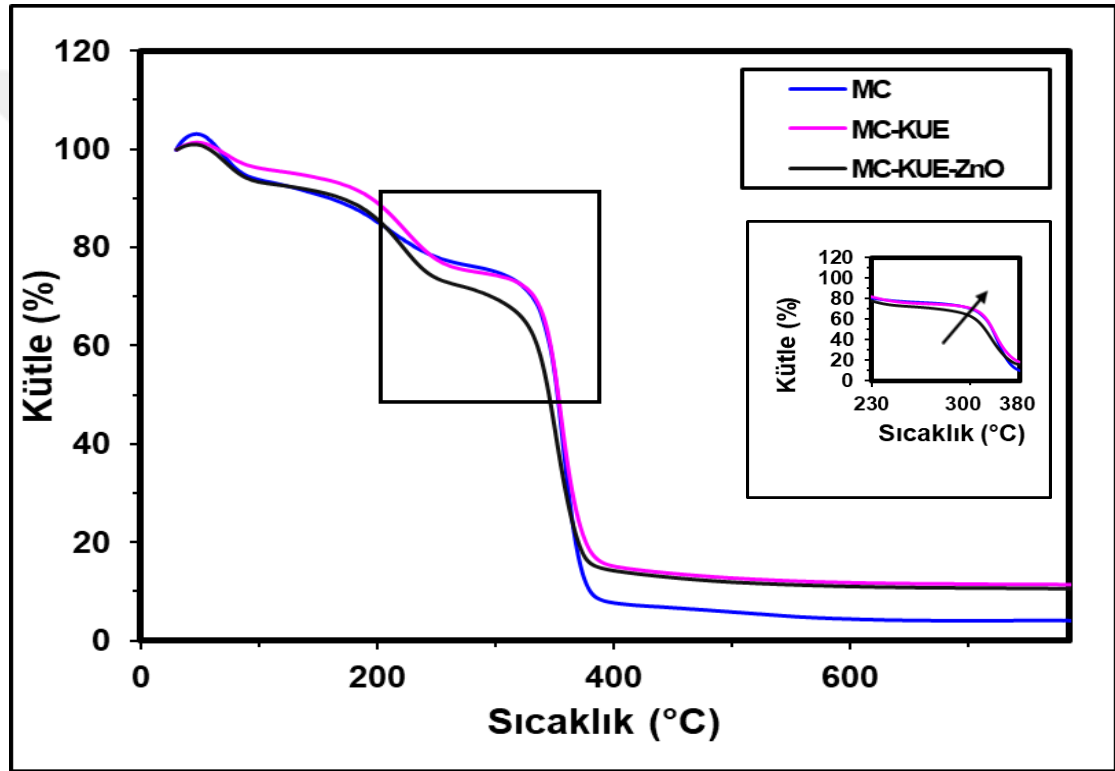
MC-KUE-ZnO filmin kopma kuvveti ve kopma gerinimi değerlerinin nano-ZnO içermeyen metil selüloz bazlı filmlerin kopma kuvveti ve kopma gerinimi değerlerine göre daha düşük olmasının bir sonucu olarak; ZnO katkısı metil selüloz bazlı filmin bozunma sıcaklığını düşürmüştür. MC-KUE-ZnO filmin bozunma sıcaklığı 268,47°C olarak belirlenmiştir. MC-KUE ve MC-KUE-ZnO film örneklerinin kütle kaybı değerleri sırasıyla %72,97 ve %72,28'dir. Li vd tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada CMC film matriksine ZnO eklendiğinde termal kararlılığın düştüğü gözlemlenmiştir.

Şekil 4.24'te verilen TGA grafiğinde NMC film matriksine kuersetin eklenmesi ile NMC-KUE filminin termal kararlılığında bir miktar artışa neden olduğu görülmektedir. NMC-KUE filmin NMC filme göre kopma gerinimi değerinin bir miktar yükselmiş olması bu durumu desteklemektedir. Filmin esnekliğinin artması bozunma sıcaklığını yükseltebilir.

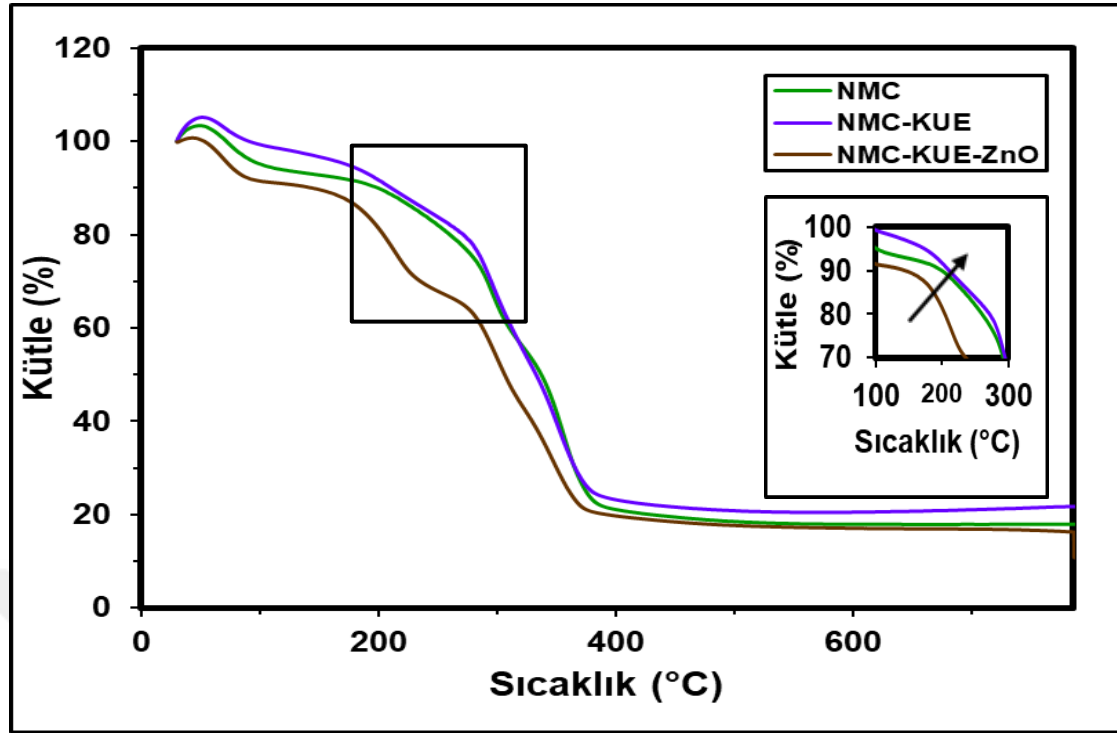
Benbettaieb vd. (2015) tyrosol, kuersetin, ferulik asit polifenollerini kitosan-jelatin bazlı filme katkılandırmışlardır. Gerçekleştirdikleri termal gravimetrik analiz sonucunda kuersetinin diğer polifenollerle kıyaslandığında kitosan-jelatin filme termal

kararlılık yönünden etkisinin daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Bu durumu kuersetin moleküllerinin film matriksi ile güçlü etkileşimde bulunduğu için termal kararlılığın arttığı şeklinde yorumlamışlardır. Tongdeesoontorn vd. 2021 yılında, nişasta-jelatin bazlı film matriksi içerisine kuersetin ekleyerek TGA analizi yapmışlardır. Kuersetinin miktarını arttırdıkça filmin termal kararlılığının da arttığını belirtmişlerdir.

Tıpkı ZnO içeren nişasta bazlı ve metil selüloz bazlı filmlerde olduğu gibi NMC-KUE-ZnO film örneğinde de nano-ZnO katkısı termal kararlılığı azaltıcı yönde etki etmiştir. NMC-KUE-ZnO filmin kopma kuvveti ve kopma gerinimi değerlerinin düşük olmasından dolayı bu beklenen bir durumdur. NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 272,55 °C ve 173,04 °C olarak bulunmuştur. Söz konusu filmlerin bu sıcaklıklardaki kütle kaybı değerleri sırasıyla %79,74 ve %87,52'dir.



Şekil 4.23. MC, MC-KUE ve MC-KUE-ZnO film örneklerinin TGA eğrileri



Şekil 4.24. NMC, NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin TGA eğrileri

4.9. Biyoplastik Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

N, MC, NMC, N-KUE, MC-KUE, NMC-KUE, N-KUE-ZnO, MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE ZnO film örneklerinin kalınlık, su buharı geçirgenlik hızı (WVTR), permeans ve su buharı geçirgenlik değerleri (WVP) Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin kalınlık, su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve su buharı geçirgenlik değerleri

Film Örneği	Kalınlık (m)	WVTR (g/sa.m ²)	Permeans (g/(sa.m ² .Pa))	WVP (x 10 ⁻⁶ g/(sa.m.Pa))
N	0,0012	3,82 ± 0,22	0,0022 ± 0,0006	5,20 ± 0,30
MC	0,0011	5,14 ± 1,16	0,0036 ± 0,0001	9,44 ± 2,13
NMC	0,0013	3,58 ± 0,03	0,0021 ± 0,0002	4,58 ± 0,04
N-KUE	0,0012	3,31 ± 0,03	0,0019 ± 0,0002	3,91 ± 0,04
MC-KUE	0,0011	3,45 ± 0,09	0,0020 ± 0,0005	4,23 ± 0,10
NMC-KUE	0,0013	3,03 ± 0,03	0,0018 ± 0,0003	3,28 ± 0,06
N-KUE-ZnO	0,0012	3,18 ± 0,17	0,0019 ± 0,0001	3,61 ± 0,20
MC-KUE-ZnO	0,0011	3,29 ± 0,07	0,0019 ± 0,0004	3,85 ± 0,08
NMC-KUE-ZnO	0,0013	2,98 ± 0,03	0,0017 ± 0,0002	3,17 ± 0,03

±: Standart sapma değerleridir.

Tüm film örneklerinin Çizelge 4.4'te sunulan WVTR, permeans ve WVP değerleri incelendiğinde; MC filmin WVTR, permeans ve WVP değerlerinin N filmin WVTR, permeans ve WVP değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

NMC filmin WVTR, permeans ve WVP değerleri N ve MC filmlerinin WVTR, permeans ve WVP değerlerinden daha düşük çıkmıştır. Yadav vd. (2020) yaptıkları çalışmada; saf kitosan bazlı filme göre kitosan-jelatin bazlı filmin su buharı geçirgenliğinin düşük olduğunu bulmuşlardır.

Çizelge 4.4. incelendiğinde; kuersetin katkısının tüm filmlerde su buharı geçirgenliğini düşürdüğü ifade edilir. N-KUE, MC-KUE ve NMC-KUE film örneklerinin WVTR değerleri sırasıyla 3,31 g/sa.m², 3,45 g/sa.m² ve 3,03 g/sa.m² olarak belirlenmiştir. N filme kuersetin eklenmesi ile elde edilen N-KUE filmin WVTR değeri N filme göre %13,35 oranında düşüş göstermiştir. Bu durum polimer molekülleri ile kuersetinin çapraz bağlanma yaparak filmin iyi bir su bariyeri özelliği kazanması ile açıklanabilir. Tüm film örneklerinin Bölüm 4.3'te karşılaştırmalı olarak sunulan FTIR spektrumlarında polimer matriksi ile kuersetinin kuvvetli bağ etkileşimi yapmaya eğilimli olmasını su buharı geçirgenliği ölçümleri de desteklemektedir. Benzer şekilde, ZnO katkısı tüm filmlerde WVTR, permeans ve WVP değerlerinde düşüşe neden olmuştur. N-KUE filme nano-ZnO eklenmesi ile elde edilen N-KUE-ZnO filmin WVTR ve WVP değerlerinde sırasıyla; %3,92 ve %7,67 oranlarında düşüş görülmüştür. Bu durum inorganik ve hidrofobik yapıda olan nano-ZnO'nin filmin su bariyeri özelliğini geliştirdiği şeklinde açıklanabilir.

Al-Tayyar vd. 2020 yılında yaptıkları çalışmada PVA-kitosan film yapısına ZnO eklediklerinde ZnO'nin filmlerin WVTR değerini düşürdüğünü, filmdeki ZnO oranını arttırınca WVTR değerinin düşmeye devam ettiğini belirtmişlerdir.

Sun vd. (2020) konjac-glucomannan-kitosan bazlı filme dut ağacı ekstraktı ve ZnO eklediklerinde her ikisinin de filmlerin WVP değerini düşürdüğünü görmüşlerdir. Bunun nedeninin polimer film, ekstrakt ve ZnO arasındaki molekül içi etkileşim olduğunu belirtmişlerdir.

Peighambardoust vd. 2019 yılında nişasta filme ZnO, Ag ve CuO nano partiküllerinin etkisini incelemişlerdir. ZnO katkılı filmde WVP değerinin düşüş gösterdiğini rapor etmişlerdir. Peighambardoust'a göre nişasta filmde bulunan ZnO suyun difüzyonu için daha uzun bir geçiş yoluna sebep olmaktadır. Bu nedenle su buharı geçirgenliği düşmektedir. Ayrıca ZnO'nin nişasta molekülü ile etkileşiminin güçlü olmasından dolayı ZnO'nin filme kazandırdığı su bariyeri özelliğinin Ag ve CuO nano partiküllerine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Polimer yapıya ZnO nano partiküllerinin eklenmesi su transferine fiziksel yolla engel oluşturarak su geçişini zorlaştırmaktadır (Shahvalizadeh vd. 2021).

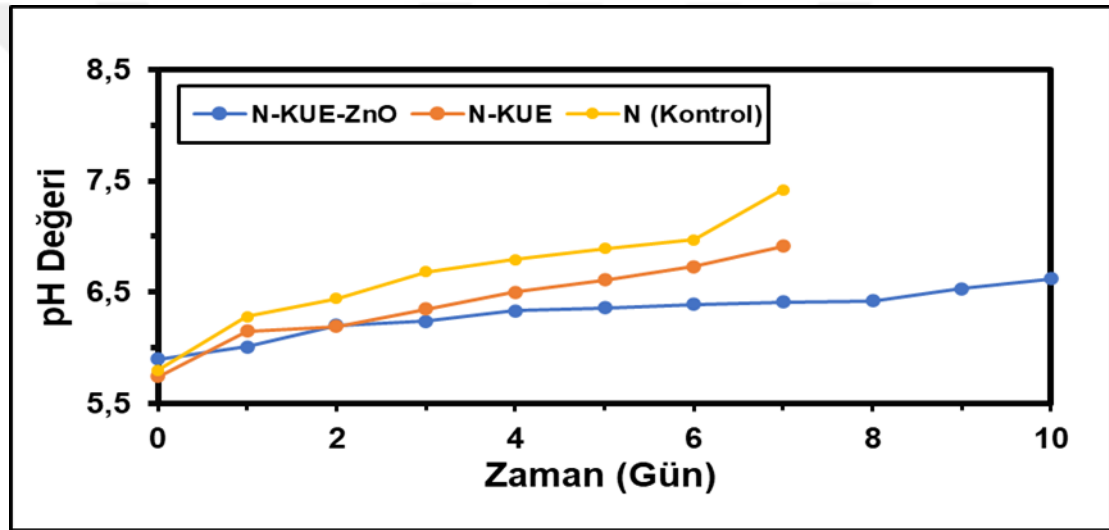
4.10. Biyoplastik Filmlerin Gıdaya Uygulama Sonuçları

Biyoplastik filmlerin gıda uygulama testleri tavuk eti ve hindi eti ile +4°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Testlerin ilk aşamasında, filmlerin gıdaya temas etmeyecek şekilde petri kutularının kapaklarının iç yüzeyine yerleştirilerek hazırlanması ile gerçekleştirilen tavuk etinin gıda uygulama testinde pH değerine karşılık çizilen

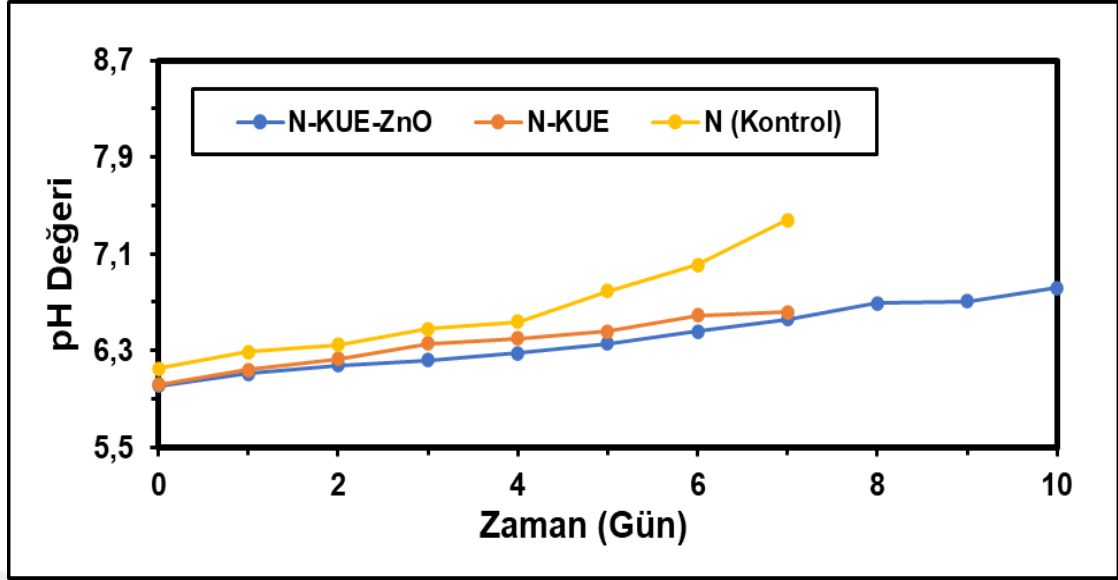
zaman grafiği Şekil 4.25'te kontrol numunesi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kontrol numunesinde film olarak kuersetin ve nano-ZnO katkılandırılmamış N filmi kullanılmıştır.

N (Kontrol), N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin Şekil 4.25'te sunulmuş olan zamana karşılık pH değeri grafiklerinde tavuk etindeki pH değerinin ilk günden itibaren yükselme eğiliminde olduğu görülmektedir. Ancak pH değerinin artış hızı N-KUE-ZnO filmde daha yavaştır.

Şekil 4.26'da N (Kontrol), N-KUE ve N-KUE-ZnO film materyallerinin bulunduğu petri kutusundaki hindi etinin mikrobiyal bozulma karşısında verdiği pH değişimi görülmektedir. pH değerindeki artış hızının N-KUE-ZnO filmin bulunduğu petri kutusundaki hindi etinde daha yavaş olduğu gözlenmiştir. Beklenildiği gibi kontrol numunesi olarak kullanılan nişasta bazlı filmin bulunduğu petri kutusundaki etin pH değeri her iki kanatlı etinde de daha hızlı artış göstermiştir.



Şekil 4.25. N (Kontrol), N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki tavuk etinin zamanla pH değeri değişimi



Şekil 4.26. N (Kontrol), N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki hindi etinin zamanla pH değeri değişimi

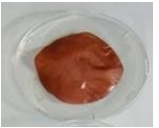
Kanatlı etlerindeki pH artışının nedeni, ette mikrobiyal üreme olduğunda dimetil amin (DMA) ve trimetilamin (TMA) gibi uçucu metabolitlerin ortama salınmasıdır. pH artışı Bölüm 1.9’da açıklanan alkali rigor durumundan kaynaklanıyor olabilir.

Choi vd. (2016) patates nişastasına mor tatlı patates ekstraktı ekleyip elde ettikleri filmi domuz etinde denemişlerdir. Zamana karşılık çizdirdikleri pH grafiğinde pH değerindeki artışı etteki protein ve lipidlerin parçalanması sonucu mikrobiyal üremenin gerçekleşmesiyle açığa çıkan amonyum ve amino şeker komplekslerinin varlığı şeklinde yorumlamışlardır.

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da sunulmuş olan grafiklerde, ZnO içeren film materyallerindeki etlerin pH artış hızının daha yavaş olmasının nedeni Bölüm 1.8’de açıklandığı üzere; ZnO’nin sulu ortamda OH^- , H_2O_2 ve süperoksit gibi reaktif oksijen türleri üretmesi olarak açıklanabilir. Özellikle OH^- ve süperoksitler negatif yüklü olduğundan bakterinin hücre membranından geçemez ve bakterinin dış ortamında bulunan DNA, lipid ve protein gibi yapılarına zarar verir. H_2O_2 ise direkt olarak bakterinin hücre duvarına girerek bakteriyi öldürür (Hu vd. 2019). Dolayısıyla, polimer filme uygulanmış olan nano-ZnO partikülleri difüzyonla bakterinin hücre duvarına taşınarak bakterinin faaliyetlerini inhibe edici bir alan oluşturur. Böylece ZnO mikrobiyal üreme sonucu oluşan etteki pH değeri artışını geciktirir.

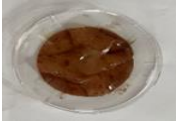
Nişasta bazlı filmlerle yapılan gıda uygulama testlerinde filmlerin etteki pH değişimine karşı gösterdiği renk değişikliği ve Minolta kolorimetresi ile belirlenen renk parametreleri tavuk eti için Çizelge 4.5’te sunulmaktadır.

Çizelge 4.5. Tavuk etine uygulanan N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerin renk parametreleri ve tavuk etindeki günlük pH değişimi

Tavuk Eti							
Film Fotoğrafı	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE	0	5,74	64,15 ± 0,50	18,46 ± 0,10	21,31 ± 0,14	36,70 ± 0,38
		1	6,15	64,91 ± 0,43	15,07 ± 0,16	23,65 ± 0,17	43,66 ± 0,34
		2	6,19	69,87 ± 0,42	11,38 ± 0,25	25,31 ± 0,11	32,89 ± 0,32
		3	6,35	30,42 ± 0,96	35,30 ± 0,14	10,36 ± 0,52	68,28 ± 0,76
		4	6,50	44,81 ± 0,46	20,81 ± 0,22	18,53 ± 0,12	51,31 ± 0,19

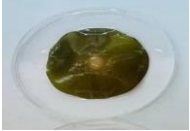
(Devamı Arkada)

Çizelge 4.5.'in devamı

Tavuk Eti							
Film Fotoğrafı	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE	5	6,61	$44,71 \pm 0,40$	$22,34 \pm 0,83$	$17,37 \pm 0,03$	$51,63 \pm 0,78$
		6	6,73	$36,54 \pm 0,71$	$40,15 \pm 0,38$	$10,53 \pm 0,28$	$66,02 \pm 0,21$
		7	6,91	$37,96 \pm 0,77$	$30,47 \pm 0,61$	$12,23 \pm 0,16$	$59,78 \pm 0,77$
	N-KUE-ZnO	0	5,90	$14,51 \pm 0,51$	$-10,46 \pm 0,15$	$10,41 \pm 0,19$	$75,15 \pm 0,36$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.5.'in devamı

Tavuk Eti							
Film Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	1	6,01	$18,42 \pm 0,93$	$-11,30 \pm 0,17$	$12,48 \pm 0,28$	$71,77 \pm 0,71$
		2	6,20	$40,91 \pm 0,44$	$-31,16 \pm 0,62$	$22,93 \pm 0,41$	$61,13 \pm 0,24$
		3	6,24	$37,96 \pm 0,72$	$-28,71 \pm 0,31$	$22,21 \pm 0,67$	$62,00 \pm 0,87$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.5.'in devamı

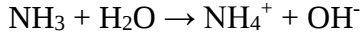
Tavuk Eti							
Film Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	4	6,33	45,02 $\pm$ 0,19	-37,13 $\pm$ 0,34	24,74 $\pm$ 0,02	62,14 $\pm$ 0,54
		5	6,36	54,71 $\pm$ 0,41	-48,44 $\pm$ 0,79	26,33 $\pm$ 0,56	64,61 $\pm$ 0,72
		6	6,39	28,14 $\pm$ 0,21	-19,55 $\pm$ 1,35	18,43 $\pm$ 0,27	65,79 $\pm$ 0,11

(Devamı Arkada)

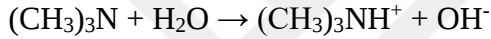
Çizelge 4.5.'in devamı

Tavuk Eti							
Film Fotoğrafı	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	7	6,41	33,11 ± 0,36	-21,12 ± 0,99	21,36 ± 0,29	62,74 ± 0,09
		8	6,42	20,81 ± 0,43	-12,18 ± 0,54	16,76 ± 0,23	70,47 ± 0,13
		9	6,53	23,26 ± 0,62	-14,81 ± 0,57	17,07 ± 0,13	68,74 ± 0,15
		10	6,62	30,15 ± 0,34	-20,14 ± 0,97	19,03 ± 0,31	64,32 ± 0,21

Ette bozulma başladığı zaman filmlerde görülen renk değişimi OH^- iyonunun etkisi ile olmaktadır. Amonyak filme nüfuz ettiğinde OH^- iyonu vermek üzere hidroliz olarak amonyuma dönüşmektedir. Ortamda NH_3 zayıf bazı birikerek pH değerinin yükselmesine neden olur. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibi olup oluşan NH_4^+ ortamın pH değerini arttırarak alkali ortam sağlamaktadır (Ezati vd. 2019).



Çizelge 4.5 incelendiğinde; Bölüm 4.6’da açıklanan filmlerin pH değişimine karşı gösterdiği renk değişikliği ile tavuk etinde mikrobiyal bozulma ile oluşan pH değişimine karşı gıda uygulama testlerinde kullanılan filmlerdeki renk değişikliğinin uyumlu olduğu ifade edilir. Çizelge 4.5’te N-KUE filmin renginin pH değeri artışı ile değiştiği açıkça görülmektedir. L değerleri koyu pembe olanlarda daha düşük, açık pembe olanlarda daha yüksektir. Renk pembe olduğu için a değerleri pozitifdir. Tavuk eti içeren petri kutusunda N-KUE filminde renk değişikliği görülmesinin nedeni; film materyalinin tavuk etine temas etmeyen kısmında sulu fazda uçucu amin birikmesidir. Mikrobiyal bozulma başladığında oluşan bu uçucu bileşikler petri kutusunun kapağının iç yüzeyinde toplanarak su ile ayrışmaktadır. Meydana gelen muhtemel reaksiyon aşağıdaki gibi olup kütle transferi gerçekleşmektedir (Heising vd. 2015).

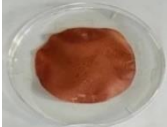


Yukarıdaki reaksiyona göre OH^- iyonları uçucu amine proton transferi yaparak bağlanmaktadır. Bu durumda meydana gelen pH değişikliği filmin de rengini değiştirmektedir. N-KUE-ZnO filminde ise tavuk etinin pH artış hızının yavaş olmasından dolayı renk değişikliği de daha yavaş gerçekleşmiştir. Gözle görülebilen renk tonu farklılıkları belirgindir. Renk yeşil olduğu için a değerleri negatif ölçülmüş ve renk koyulaştıkça L değerleri düşmüştür. Ancak, N-KUE filmdeki kadar belirgin renk değişikliği hemen olmamıştır. Bunun nedeni, ZnO’nin tavuk etinde üreyen mikroorganizmalara antimikrobiyal etkide bulunarak filmin renk değişikliğini geciktirmesidir. ZnO reaktif oksijen miktarını arttırarak mikropların iç sistemlerine zarar verir. Bakterinin hücre duvarına saldırarak oksidatif hasara neden olur. Böylelikle tavuk etinde mikrobiyal bozulma gecikerek filmdeki renk değişikliği daha geç gözlemlenmektedir

Ezati vd. (2019) nişasta bazlı filme alizarin ekleyerek balıkta gıda uygulama testi yapmışlardır. $+4^\circ\text{C}$ ’de gerçekleştirdikleri uygulamada ilk gün sarı renkte olan filmin balıktaki mikrobiyal üreme ile 8. günde pembe renge döndüğünü belirtmişlerdir. İlk günden itibaren filmin renginde kademeli olarak ton farklılıkları olduğunu ve 8. günde rengin pembeye döndüğünü vurgulamışlardır. Balıktaki mikrobiyal üreme sonucunda oluşan uçucu azot bileşiklerinin ambalaj boşluğunda toplanması ile alkali ortam oluştuğunu ve filmin renginin değiştiğini belirtmişlerdir.

Hindi eti için nişasta bazlı filmlerle yapılan gıda uygulaması testlerinde filmlerin pH değişimine karşı gösterdiği renk değişikliği ve Minolta kolorimetresi ile belirlenen renk parametreleri Çizelge 4.6’da sunulmuştur.

Çizelge 4.6. Hindi etine uygulanan N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerin renk parametreleri ve hindi etindeki günlük pH değişimi

Hindi Eti							
Film Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE	0	6,02	$64,86 \pm 0,23$	$26,11 \pm 0,15$	$20,13 \pm 0,09$	$40,02 \pm 0,86$
		1	6,04	$65,28 \pm 0,49$	$24,18 \pm 0,11$	$20,25 \pm 0,90$	$38,61 \pm 0,91$
		2	6,23	$40,15 \pm 0,28$	$34,54 \pm 0,17$	$12,15 \pm 0,21$	$60,16 \pm 0,34$
		3	6,26	$41,16 \pm 0,18$	$34,46 \pm 0,74$	$13,36 \pm 0,13$	$59,56 \pm 0,93$
		4	6,30	$44,79 \pm 0,44$	$32,96 \pm 0,39$	$15,37 \pm 0,51$	$56,35 \pm 0,89$

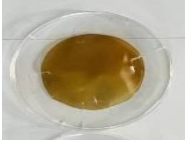
(Devamı Arkada)

Çizelge 4.6.'nın devamı

Hindi Eti							
Film Fotoğrafı	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE	5	6,46	42,02 ± 0,19	33,13 ± 0,16	14,48 ± 0,20	58,38 ± 0,18
		6	6,46	50,24 ± 0,24	31,26 ± 0,98	19,38 ± 0,17	52,54 ± 0,35
		7	6,52	48,18 ± 0,18	32,89 ± 0,55	18,57 ± 0,34	54,72 ± 0,47
	N-KUE-ZnO	0	6,01	55,02 ± 0,10	-48,97 ± 0,07	28,48 ± 0,20	65,74 ± 0,51

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.6.'nın devamı

Hindi Eti							
Film Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	1	6,11	$64,91 \pm 0,43$	$-51,73 \pm 0,16$	$33,76 \pm 0,10$	$66,09 \pm 0,34$
		2	6,18	$69,96 \pm 0,77$	$-56,07 \pm 0,61$	$36,07 \pm 0,56$	$69,20 \pm 0,77$
		3	6,22	$72,42 \pm 0,96$	$-60,30 \pm 0,14$	$38,74 \pm 0,32$	$73,47 \pm 0,76$
		4	6,28	$48,71 \pm 0,40$	$38,34 \pm 0,83$	$27,72 \pm 0,53$	$61,67 \pm 0,78$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.6.'nın devamı

Hindi Eti							
Film Fotoğrafı	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	5	6,36	74,15 ± 0,50	65,46 ± 0,10	40,33 ± 0,10	78,25 ± 0,38
		6	6,46	32,11 ± 0,36	-29,81 ± 0,12	18,32 ± 0,19	66,16 ± 0,15
		7	6,56	34,81 ± 0,46	-31,38 ± 0,25	24,93 ± 0,20	66,78 ± 0,19
		8	6,69	30,15 ± 0,06	-23,15 ± 0,50	9,30 ± 0,11	63,25 ± 0,11

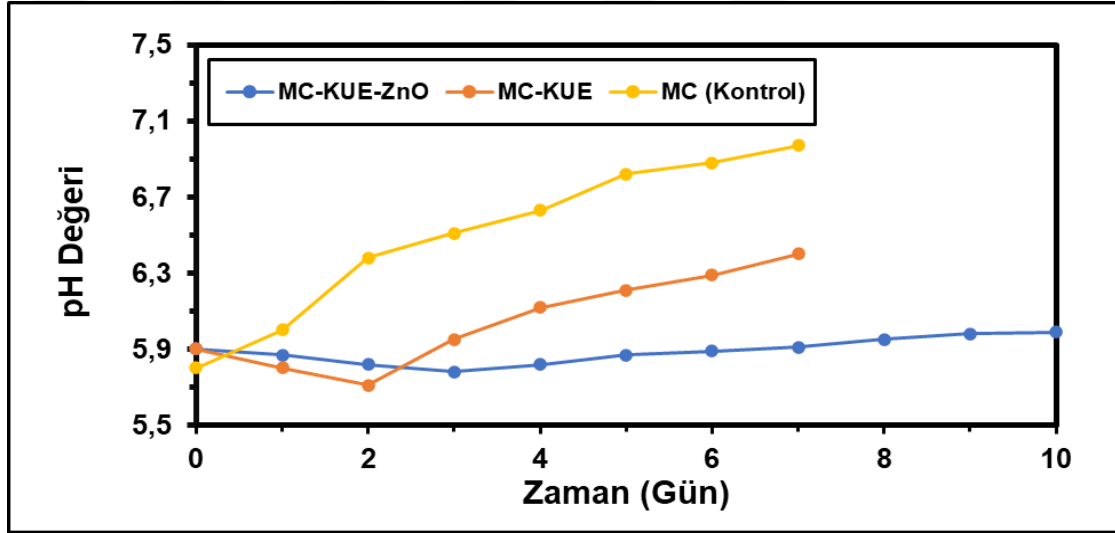
(Devamı Arkada)

Çizelge 4.6.'nın devamı

Hindi Eti							
Film Fotoğrafı	Film Örneği	Gün	pH	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	9	6,71	$25,21 \pm 0,14$	$-22,18 \pm 0,15$	$8,70 \pm 0,20$	$67,40 \pm 0,09$
		10	6,82	$24,18 \pm 0,41$	$-21,38 \pm 0,18$	$5,32 \pm 0,23$	$67,78 \pm 0,17$

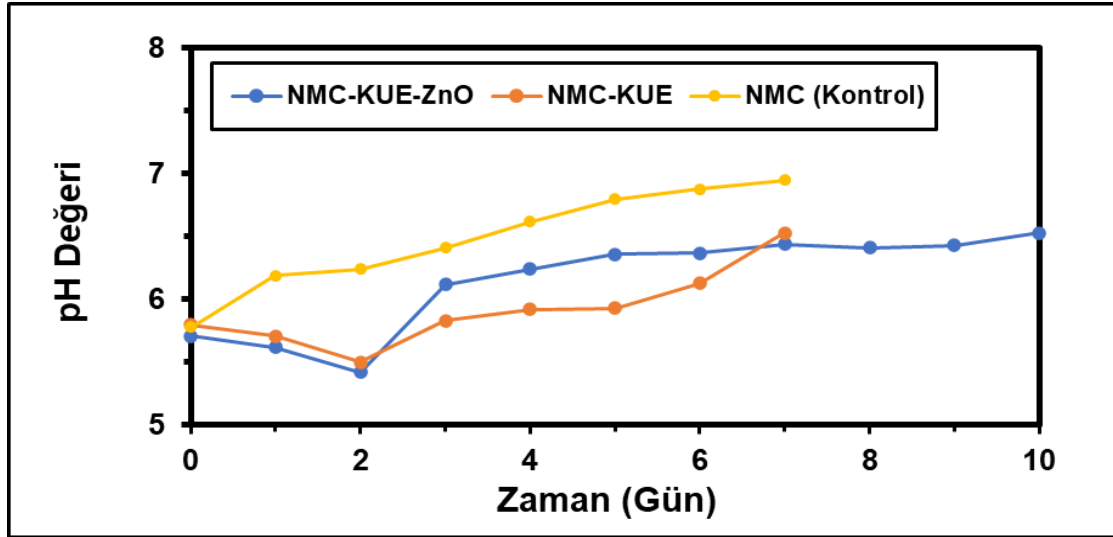
Çizelge 4.6 incelendiğinde, hindi etindeki gıda uygulama testlerinin bulgularına göre N-KUE filmin renginin pH artışına karşılık değişim gösterdiği ifade edilir. Tıpkı tavuk etinde olduğu gibi hindi etinde de et ürününün bozulması esnasında oluşan aminler petri kutusunun kapağının iç yüzeyindeki boşlukta birikerek sulu faza geçer. Meydana gelen pH değişimi petri kutusunun iç yüzeyine yerleştirilmiş olan N-KUE filmine etki ederek filmin rengini değiştirir. Renk parametreleri incelenecek olursa N-KUE filmin renginin pembe olmasından dolayı a değerlerinin pozitif olması beklenen bir durumdur. Ayrıca, rengin koyulaşması umulduğu gibi L değerlerini düşürmüştür. N-KUE-ZnO filminde de hindi etindeki pH değişimine karşılık renk değişikliği söz konusudur. N-KUE-ZnO filminin rengi yeşil olduğu için a değerleri negatiftir. Rengin koyulaşması beklenildiği gibi L değerlerini düşürmektedir. ZnO'nin mikropların faaliyetlerini geciktirme etkisi hindi etinde de kendini göstermiştir.

MC (Kontrol), MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmleri bulunan petri kutularındaki tavuk etinin pH değeri ilk günlerde ani düşüş göstermiş sonrasında hızlı yükselmiştir (Şekil 4.27). MC film materyalinin bulunduğu petri kutusundaki kontrol numunesinde ise tavuk etinin pH değerinin ilk günden itibaren arttığı görülmektedir.



Şekil 4.27. MC (Kontrol), MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki tavuk etinin zamanla pH değeri değişimi

Şekil 4.28'de ise tavuk etine NMC (Kontrol), NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO film materyalleri ile gerçekleştirilen uygulama esnasında tavuk etinin pH değerindeki değişim sunulmuştur. Şekil 4.27'ye benzer şekilde yine pH değerinde önce düşüş sonra artış gözlenmiştir. NMC film örneğinin bulunduğu kontrol numunesinde tavuk etinin pH değeri artış göstermiştir.



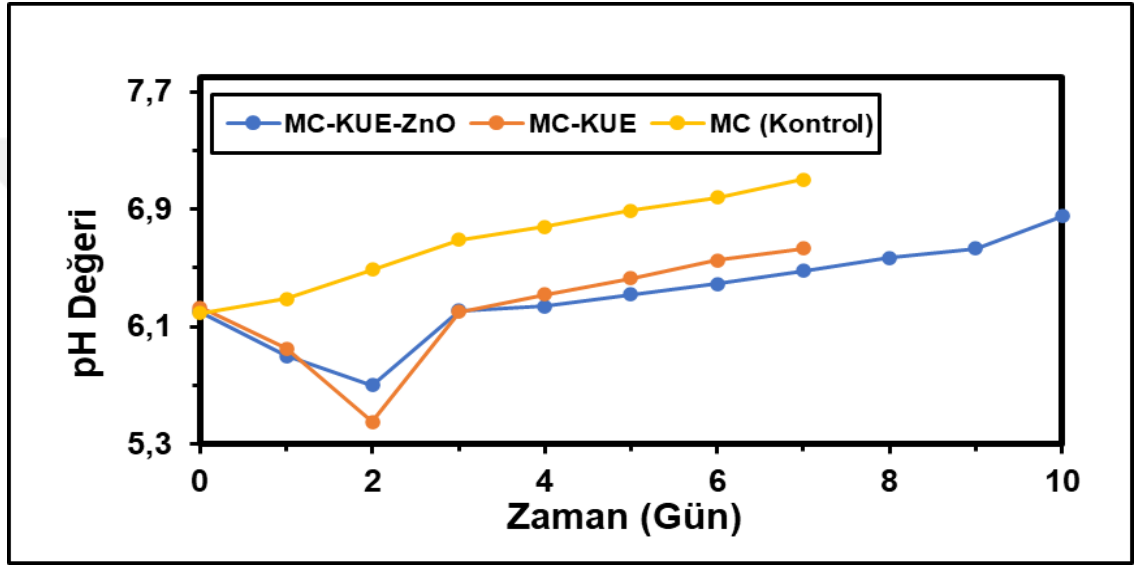
Şekil 4.28. NMC (Kontrol), NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki tavuk etinin zamanla pH değeri değişimi

Tavuk etinde ilk günlerde görülen pH düşüşünün nedeni Bölüm 1.9’da açıklanan et ürününün doğal florasında bulunan laktik asit bakterilerinin faaliyetleri olabilir. Glikojenin anaerobik glikoliz ile yıkılması sonucu laktik asit oluşur. Laktik asit bakterileri çoğaldığında ortama CO_2 ve H_2S gibi bileşikler salınır. Glikoliz olayı ortam pH değeri belirli bir seviyeye geldikten sonra glikolitik enzimlerin inhibe olması ile sonlanır. Bu noktadan sonra etteki proteolitik değişimler neticesinde azotlu bileşikler oluşmaya başlar ve pH değerinde artış meydana gelir. Yapılan gıda uygulama testinde kontrol numunesinde pH artışının sürekli olmasının nedeni ette doğrudan proteolitik değişimlerin olması ve uçucu azot bileşiklerinin hemen oluşmaya başlaması ile açıklanabilir. Bu durumda, uçucu azot bileşiklerinin bakteri oluşumundaki faaliyetlerinin laktik asit bakterilerinin faaliyetlerinin önüne geçtiği düşünülebilir. Bu durumun bir başka nedeni de, kontrol numunesinin, bakteri üremesini geciktirici ZnO nano materyali gibi katkı maddesi içermeyen film ile etkileşimde bulunmasıdır. Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’deki grafikler kanatlı etinde oluşan mikrobiyolojik faaliyetler sonucunda görülen pH değişimini vurgulamaktadır. Söz konusu grafiklerde pH değerinin artış hızının MC-KUE-ZnO içeren film örneğinde ZnO içermeyen film materyaline göre daha yavaş olduğu görülmektedir. Böylece metil selüloz bazlı film ile gıdaya temas etmeden yapılan testlerde ZnO’nin bakteriyel üremeyi yavaşlattığı ifade edilir. NMC-KUE-ZnO filmde ise ilk 2 gün NMC-KUE filme göre pH değerindeki düşüş daha hızlı olmuş, 2. gün ile 3. gün arasında pH değerinde hızlı yükseliş görülmüş, sonrasında pH değerindeki artış hızı yavaşlamıştır. Bu durum NMC filmin kanatlı etine temas etmeden yapılan testlerinde ZnO’nin mikrobiyal bozulmayı geciktirici etkisinin kontrol edilebilir olmadığını göstermektedir.

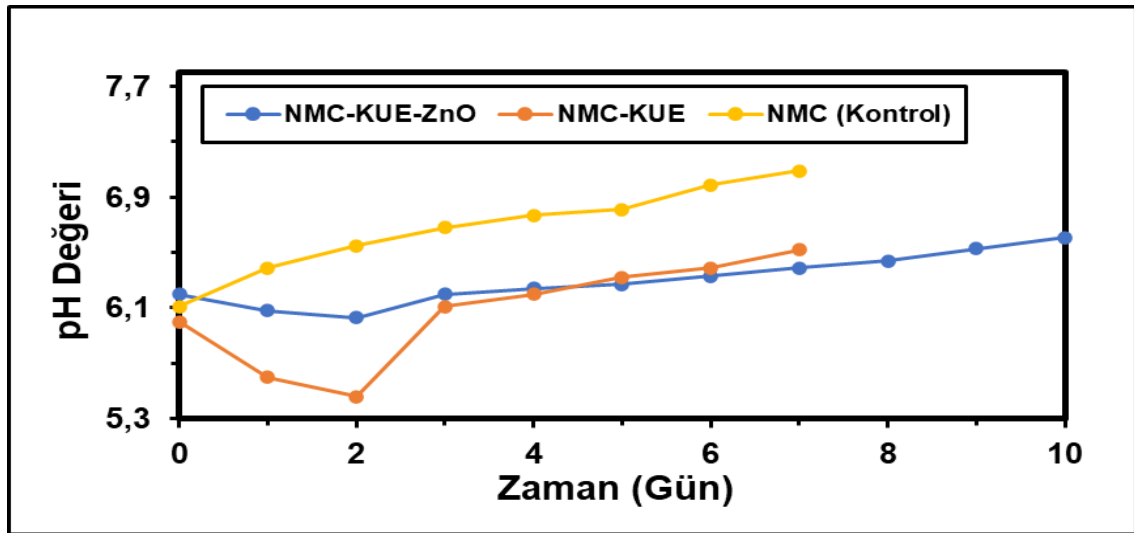
Wang vd. (2020) kitosan-patates nişastası bazlı filme keten yağı ve ZnO ekleyerek çiğ ette gıda uygulama testleri yapmışlardır. Zamana karşı çizdirdikleri pH değeri grafiğinde pH değerinde önce düşüş sonra artış olduğunu belirtmişlerdir. pH değerindeki düşüşün kitosanı çözdürmek için kullanılan asetik asitten kaynaklandığı, pH değerindeki yükselişin ise etteki proteolitik aktivitelerden kaynaklandığı şeklinde yorumlamışlardır. Aynı çalışmada, ZnO içeren filmdeki testte pH değerindeki yükseliş

hızının yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedenini ise ZnO ve keten yağının su bariyeri özelliği göstererek nemli ortam oluşumunu engellediği ve mikrobiyal üreme için uygun ortam oluşumunu geciktirdiği şeklinde yorumlamışlardır.

Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 incelendiğinde, tavuk etinde görülen pH değişiminin hindi etinde de benzer olduğu görülmüştür. MC (Kontrol), MC-KUE, MC-KUE-ZnO, NMC (Kontrol), NMC-KUE, NMC-KUE-ZnO film materyalleri ile test edilen hindi etinde de laktik asit bakterilerinin faaliyetleri sonucu pH değeri ilk günlerde düşmüş sonrasında yükselmiştir. Ancak, ZnO içeren filmlerde pH değerinde meydana gelen artış hızı ZnO içermeyen filmlere göre daha yavaş olmuştur. Kontrol numunelerinin pH değerleri de tıpkı tavuk etinde olduğu gibi ilk günden itibaren artış göstermiştir.

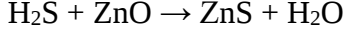


Şekil 4.29. MC (Kontrol), MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki hindi etinin zamanla pH değeri değişimi

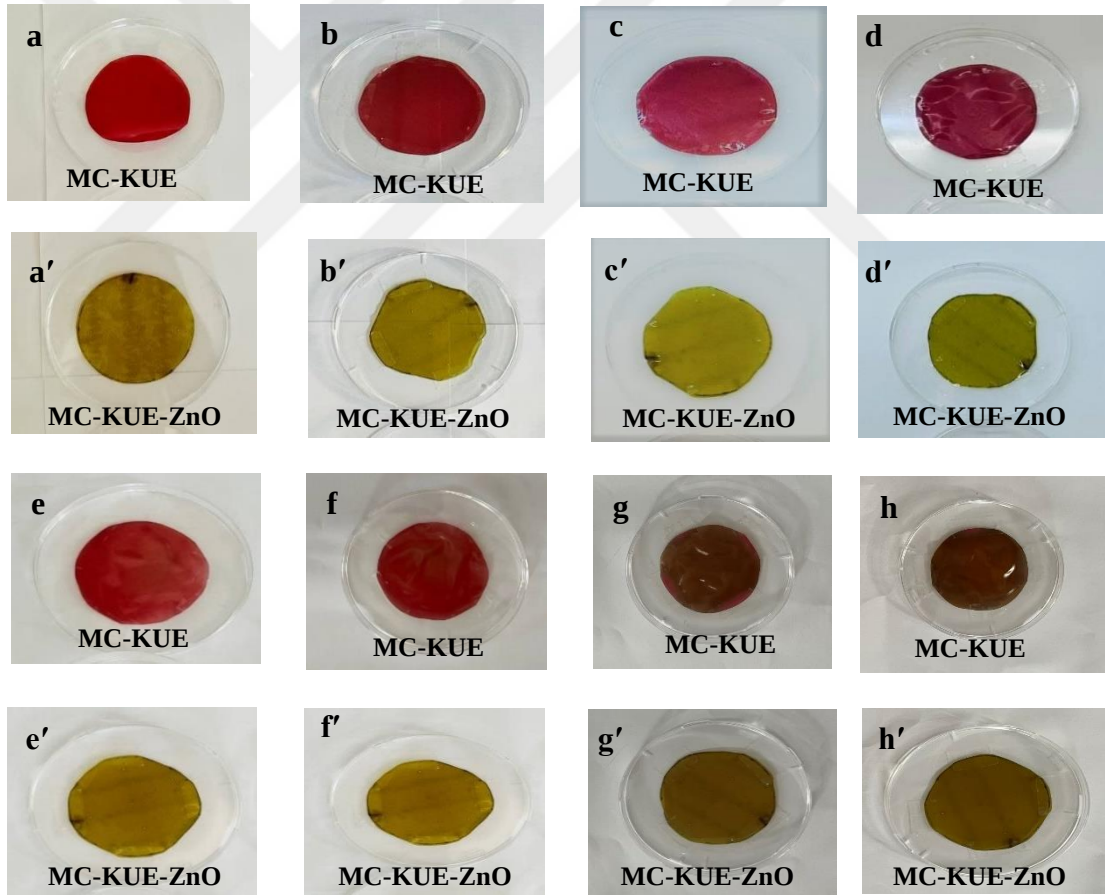


Şekil 4.30. NMC (Kontrol), NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki hindi etinin zamanla pH değeri değişimi

Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'daki grafikler kanatlı etinde gıda paketlenme materyali olarak kullanılan filmlerde ZnO katkısının antimikrobiyal yöndeki etkisini açıkça göstermektedir. Glikoliz olayı ile ortama salınan H_2S , ZnO varlığında aktivitesini bir miktar yitirir. Çünkü ZnO mikrobiyal üreme olduğunda mikroorganizmalar tarafından üretilen metabolitleri baskılamaktadır. Bu durumu özetleyen muhtemel reaksiyon aşağıdaki gibidir:

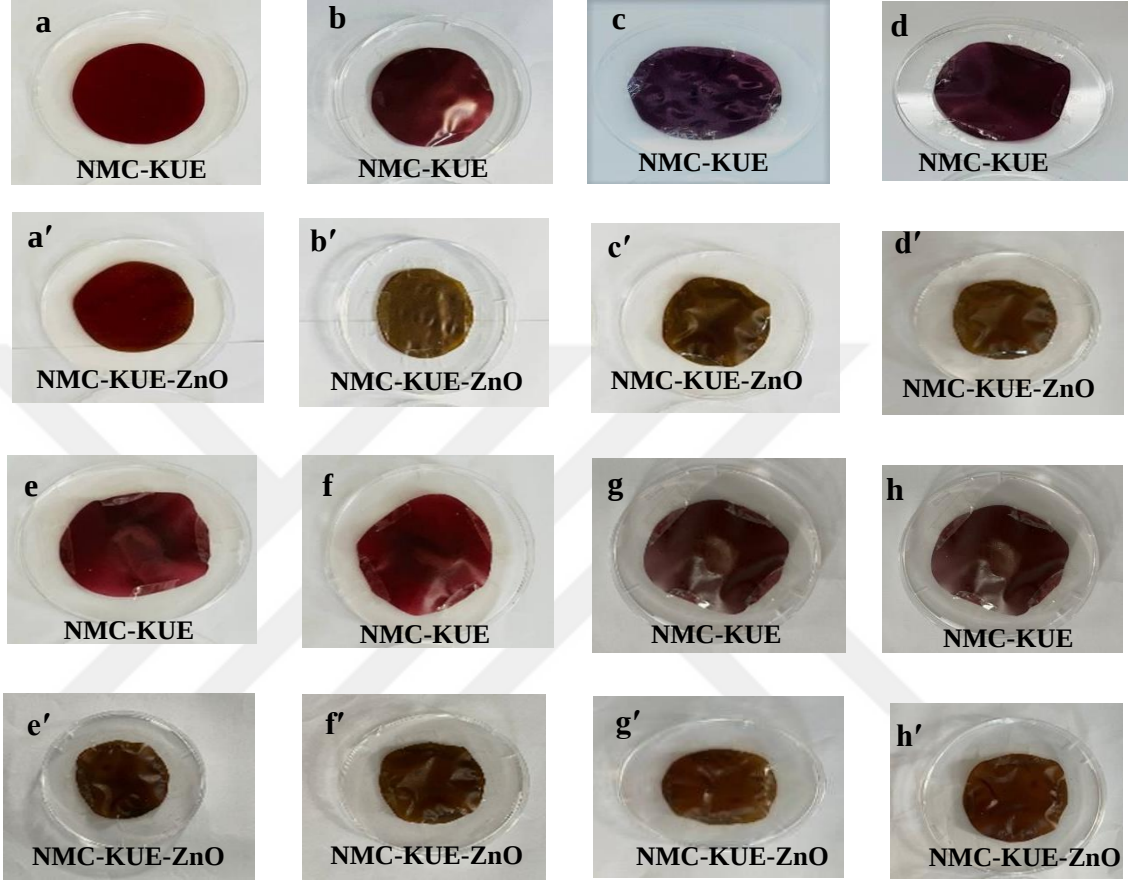


Glikoliz olayı ile gerçekleşen pH değerindeki düşüşün nedeninin Bölüm 1.9'da açıklanmış olan asit rigor oluşumu etkisinin olduğu düşünülebilir. Glikoliz olayının sona ermesi ile gerçekleşen pH artışı ise özellikle $+4^{\circ}C$ 'de kolaylıkla üreyen *E. coli* bakterisinin varlığını vurgulamaktadır. *E. coli* bakterisine karşı ZnO'nin inhibe edici etkisi pH artış hızının yavaşlaması ile ortaya çıkmaktadır. Böylece kanatlı eti daha geç bozulmaktadır. Şekil 4.31'de petri kutularındaki tavuk etinin 7 gün boyunca pH değişiminden dolayı meydana gelen MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerindeki renk değişikliği karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Tavuk eti içeren petri kutularındaki MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri **a-a')** 0. gün **b-b')** 1. gün **c-c')** 2. gün **d-d')** 3. gün **e-e')** 4. gün **f-f')** 5. gün **g-g')** 6. gün **h-h')** 7. gün

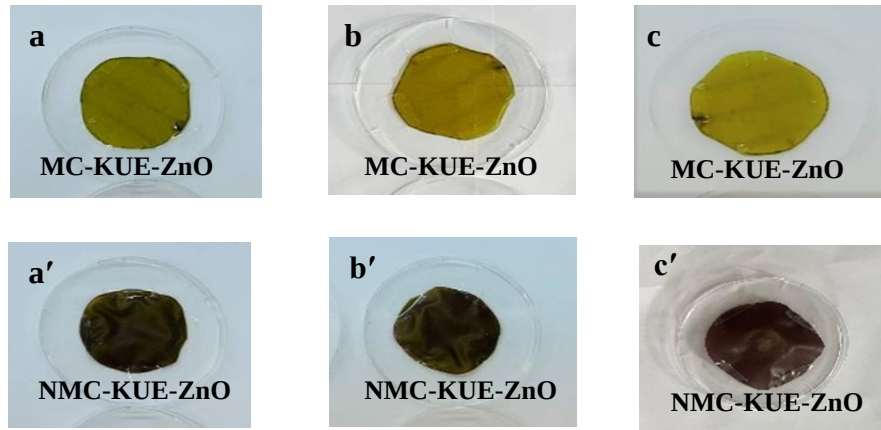
Şekil 4.31’de MC-KUE filminde renk değişiminin daha çabuk olduğu MC-KUE-ZnO filminde ise renk değişiminin daha yavaş gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, tavuk etinin Şekil 4.27’deki zamana karşılık çizilen pH grafiği ile uyumludur. Şekil 4.32’de NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin tavuk etindeki pH değişimine karşı gösterdiği renk değişimi Şekil 4.28’deki grafikte doğrulanmaktadır.



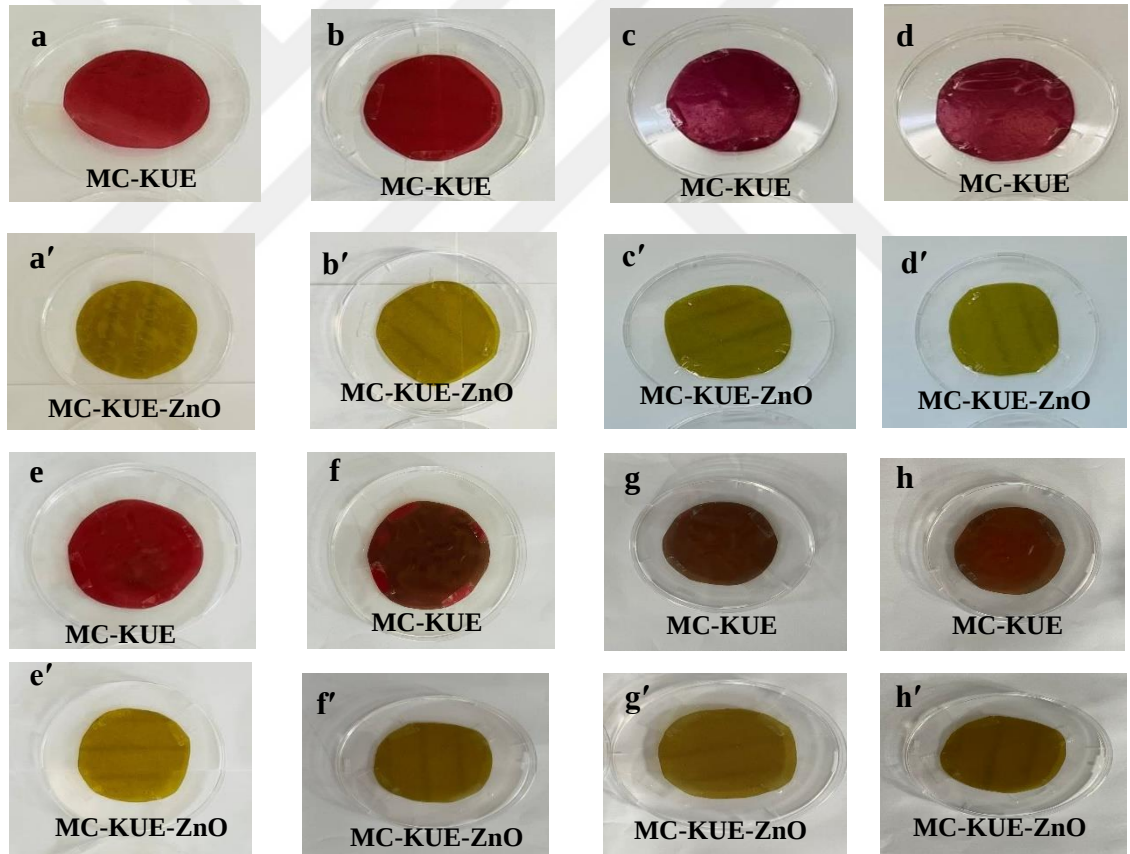
Şekil 4.32. Tavuk eti içeren petri kutularındaki NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri **a-a')** 0. gün **b-b')** 1. gün **c-c')** 2. gün **d-d')** 3. gün **e-e')** 4. gün **f-f')** 5. gün **g-g')** 6. gün **h-h')** 7. gün

ZnO içermeyen film materyallerinin bulunduğu petri kutularında her iki kanatlı eti de 7 günde tamamen bozulmuş, ZnO içeren film materyallerinin bulunduğu petri kutularındaki kanatlı etleri ise 10. günde bozulmuştur. Tavuk eti içeren petri kutularında bulunan MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film materyallerinin 10. güne kadar olan renk değişikliği ise Şekil 4.33’te sunulmuştur.

Şekil 4.34’te petri kutularındaki hindi etinin 7 gün boyunca pH değişiminden dolayı meydana gelen MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerindeki renk değişikliği karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmleri hindi etinde de tavuk etinin pH değişimi karşısında verdiği renk değişikliğine benzer değişim göstermiştir. Bir başka ifadeyle; ZnO içeren film, hindi etinde de mikrobiyal bozulmayı yavaşlatmaktadır.



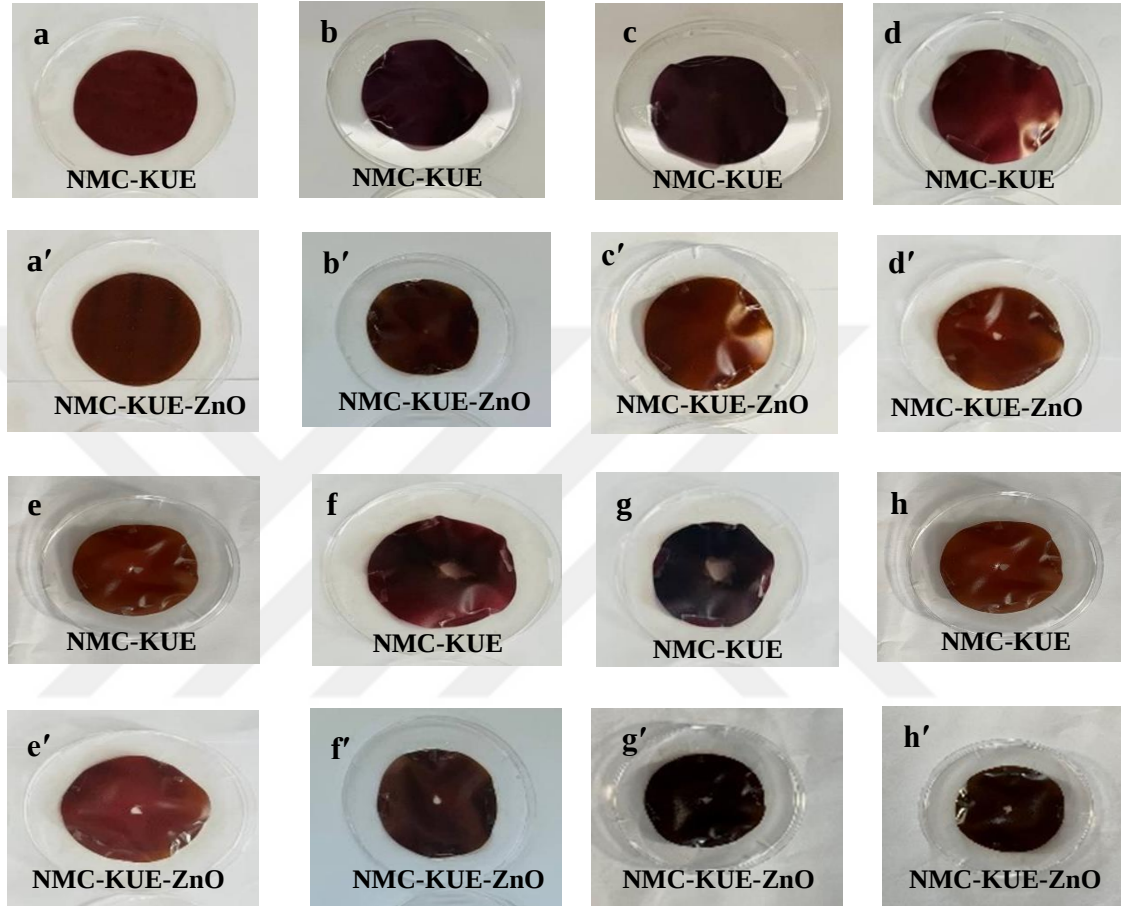
Şekil 4.33. Tavuk eti içeren petri kutularındaki MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri **a-a')** 8. gün **b-b')** 9. gün **c-c')** 10. gün



Şekil 4.34. Hindi eti içeren petri kutularındaki MC-KUE ve MC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri **a-a')** 0. gün **b-b')** 1. gün **c-c')** 2. gün **d-d')** 3. gün **e-e')** 4. gün **f-f')** 5. gün **g-g')** 6. gün **h-h')** 7. gün

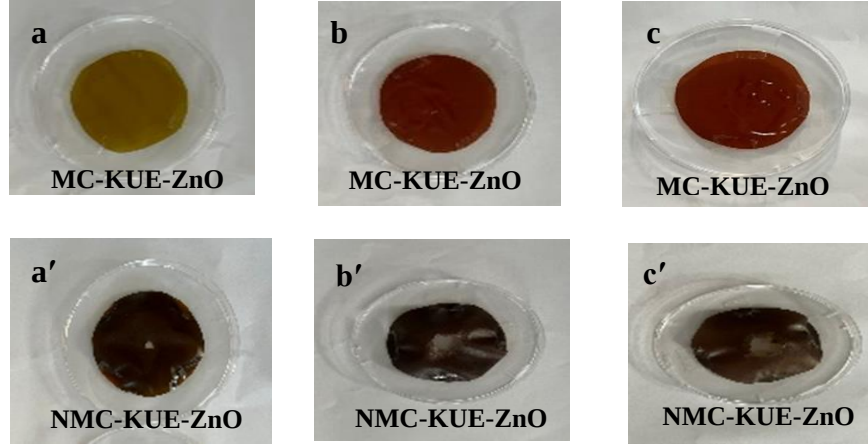
Şekil 4.35'te görüldüğü gibi NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin hindi etindeki pH değişimine karşı gösterdiği renk değişimi tavuk etindeki renk değişimi ile

ile benzerdir. ZnO içeren filmlerin bulunduğu petri kutularında bulunan et numunelerinde mikrobiyal bozulmanın geciktiği görülmektedir. Bununla birlikte NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO film örneklerinin hindi eti ile yapılan testlerinde metil selüloz bazlı filmler kadar dayanıklı olmadığı ve hindi etindeki pH değişimi karşısında deformasyona uğradıkları görülmüştür. Bu durum kanatlı etinin bozulma esnasında farklı türde ve farklı miktarda kimyasal madde salgıyıcı olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.35. Hindi eti içeren petri kutularındaki NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri **a-a')** 0. gün **b-b')** 1. gün **c-c')** 2. gün **d-d')** 3. gün **e-e')** 4. gün **f-f')** 5. gün **g-g')** 6. gün **h-h')** 7. gün

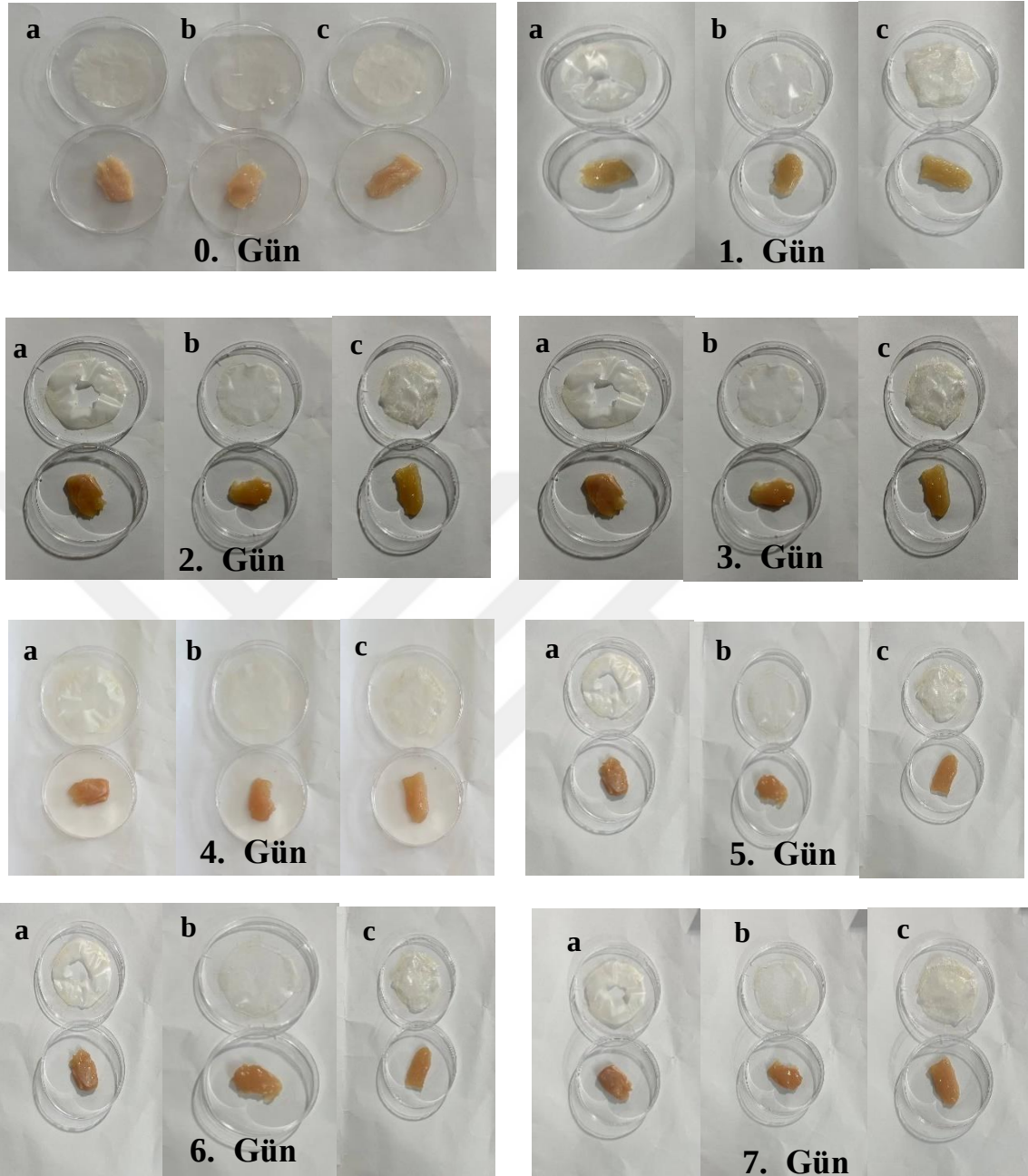
Hindi eti içeren petri kutularında bulunan MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO film materyallerinin 10. güne kadar olan renk değişikliği ise Şekil 4.36'da sunulmaktadır.



Şekil 4.36. Hindi eti içeren petri kutularındaki MC-KUE-ZnO ve NMC-KUE-ZnO filmlerinin zamanla renk değişimine ait fotoğraf görüntüleri **a-a')** 8. gün **b-b')** 9. gün **c-c')** 10. gün

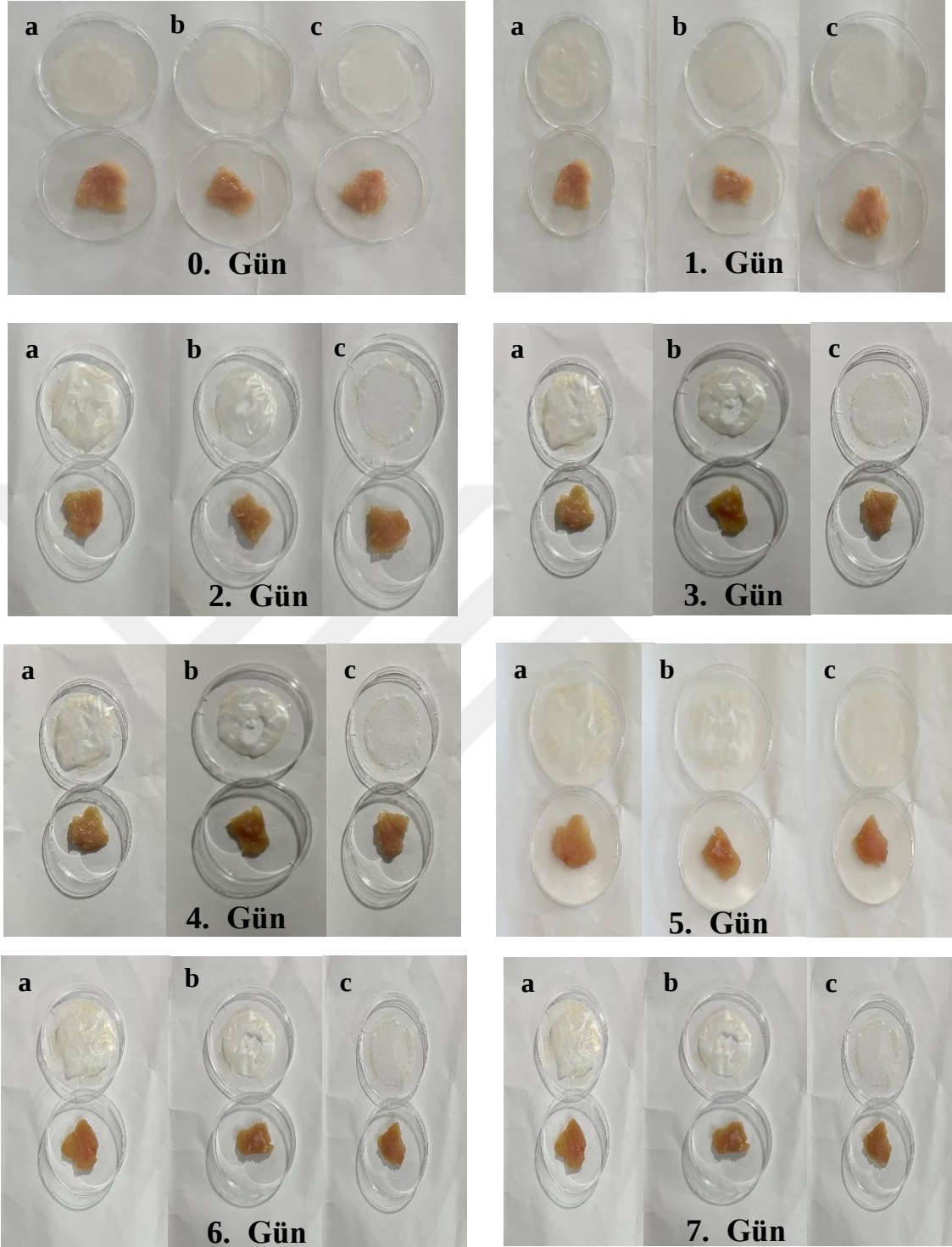
Tavuk ve hindi etinde gıda uygulama testlerinde ilk aşamada N, MC ve NMC film örneklerinin kontrol numuneleri ile beraber çalışılmıştır. Ancak, kontrol numunelerindeki film örnekleri kuersetin ve ZnO içermediği için filmlerde kısa sürede yırtılmalar ve deformasyonlar meydana gelmiştir (Şekil 4.37 ve Şekil 4.38).

Şekil 4.37’de görüldüğü gibi tavuk etine uygulanan N filmi ilk günden itibaren yırtılmıştır. NMC filmi 7 gün boyunca nemlenerek dayanıklılığını yitirmiş ancak içeriğinde metil selüloz olmasından ötürü yırtılmamıştır. MC film ise en dayanıklı film olmuştur.



Şekil 4.37. Tavuk eti için kontrol numuneleri ve biyoplastik filmlerin görünümü a) N b) MC c) NMC

Şekil 4.38 incelendiğinde, hindi eti ile yapılan gıda uygulama testlerinde ise biyoplastik filmlerin durumunun farklılaştığı ifade edilir. N filmi hindi etinde hemen yırtılmamış ama 7 gün boyunca nemlenerek dayanıklılığını yitirmiştir. Tavuk etine uygulanan MC filmin aksine hindi etine uygulanan MC filmde ilk günden itibaren yırtılma olmuştur. NMC film ise hindi etinde en iyi dayanıklılığa sahip film olarak kendini göstermiştir.



Şekil 4.38. Hindi eti için kontrol numuneleri ve biyoplastik filmlerin görünümü **a) N b) MC c) NMC**

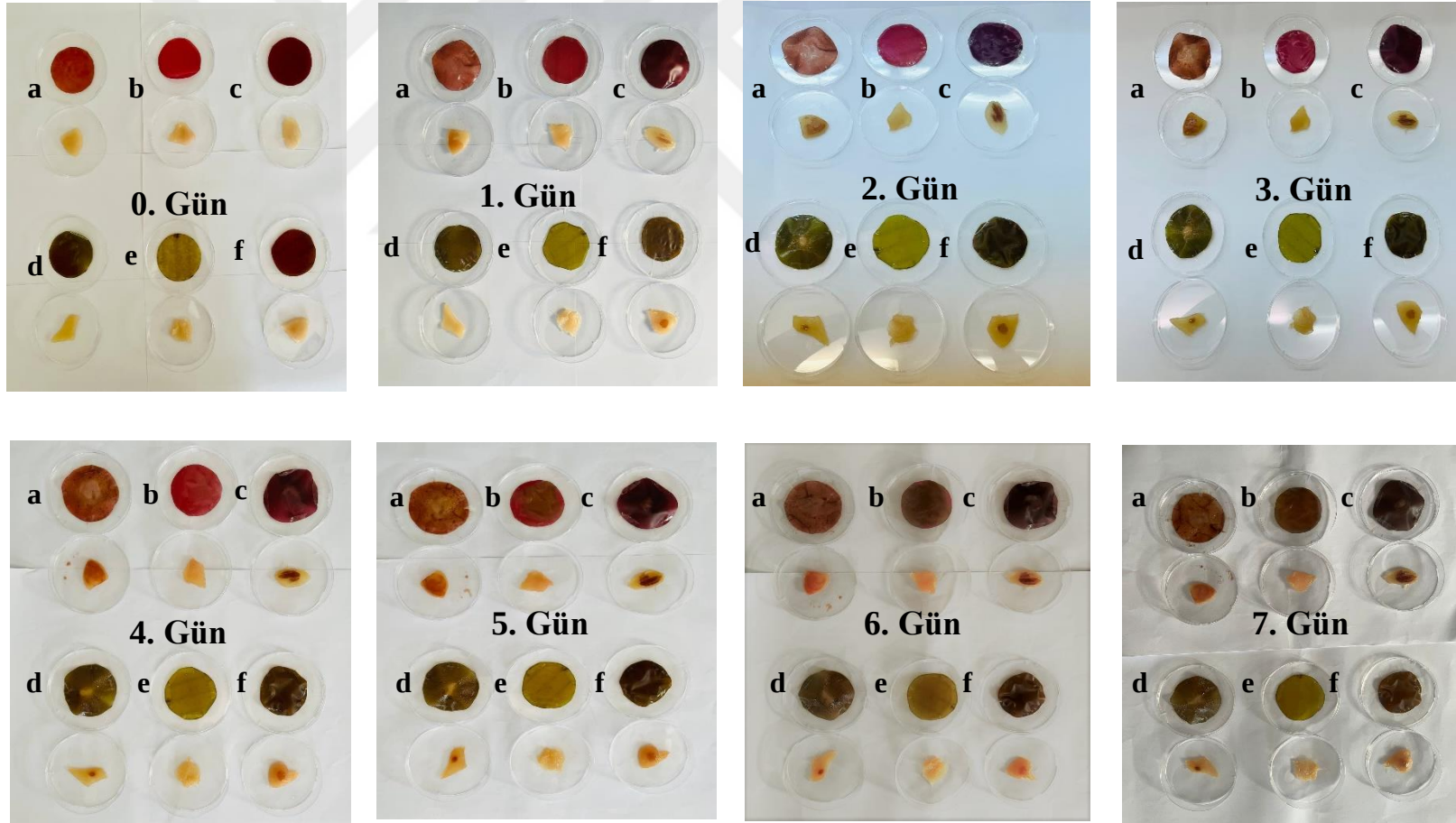
Kontrol numunelerinde her filmin her iki kanatlı etinde de farklı dayanıklılık özelliğine sahip olmalarının nedeni, kanatlı etlerinin farklı türde ve farklı miktarda bozulma ürünü salgılıyor olmasından kaynaklanmaktadır.

Kontrol numunelerindeki biyoplastik filmlerde meydana gelen değişimin sebebi, uçucu aminlerin petri kutusunun kapağının iç yüzeyinde bulunan film ile etkileşmesidir. Filmlerde meydana gelen deformasyonlar, filmlerin gıda paketlemelerinde kullanılabilmesi için film yapısında kırmızı soğan kabuğu ekstraktı ve ZnO gibi katkı maddelerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

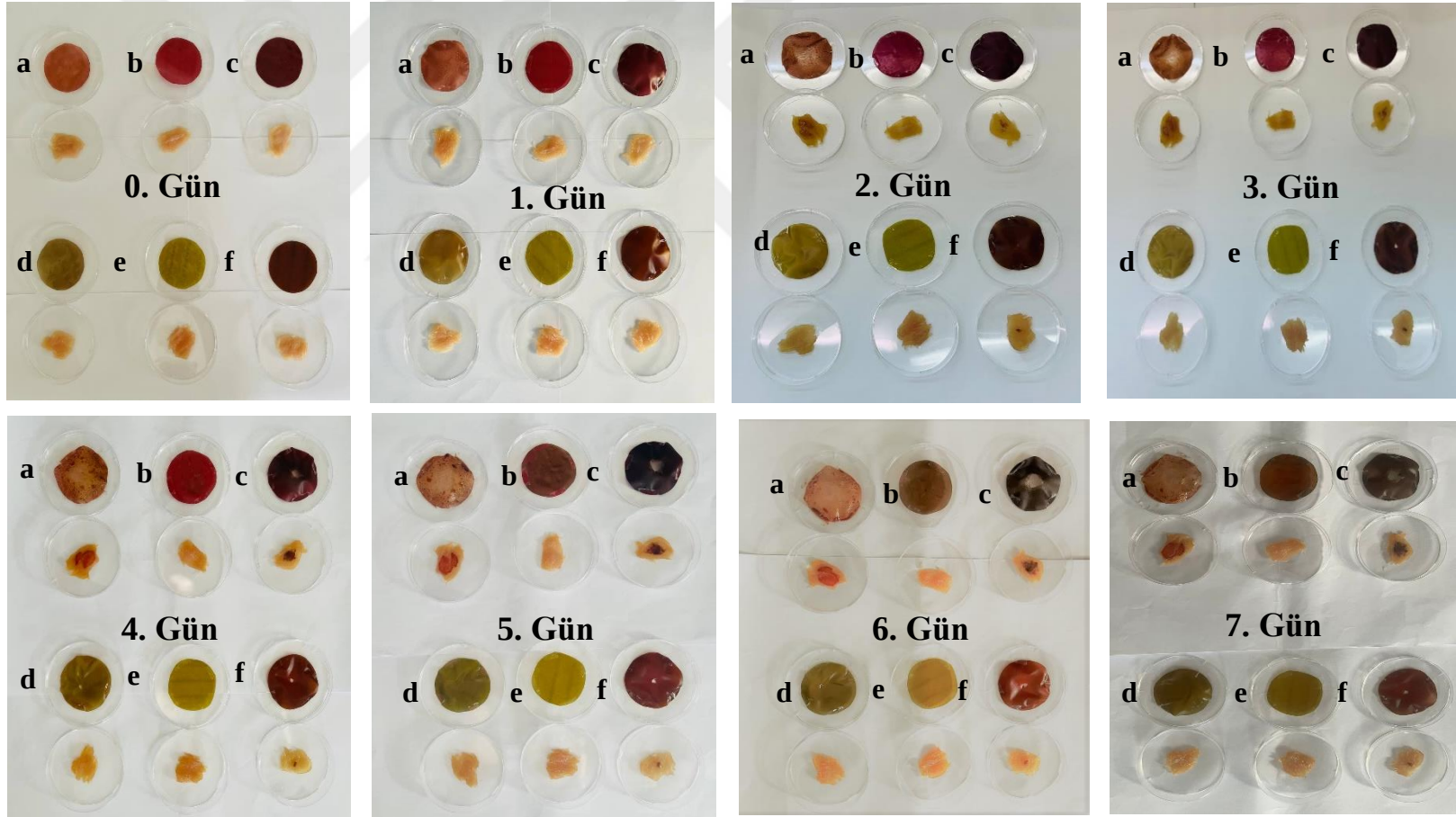
Sun vd. (2020) konjac glukomannan-kitosan bazlı filme dut ağacı ekstraktı ve ZnO ekleyerek mikrobiyal üreme testleri yapmışlardır. Testlerin sonunda dut ağacı ekstraktının mikrobiyal üremeyi geciktirme açısından ZnO kadar etkili olmadığını belirtmişlerdir. ZnO'nin antibakteriyel etkisini film matriksinde bulunan Zn^{2+} iyonları ile ilişkilendirmişlerdir. Ayrıca; Eskandarabadi vd. (2019) yaptıkları çalışmada, filmlere katkılандırdıkları ZnO'nin antimikrobiyal etkisini, Zn^{2+} iyonlarının bakterinin hücre duvarına zarar vererek bakterinin üremesini geciktirdiği şeklinde açıklamışlardır.

Merz vd. 2020 yılında yaptıkları çalışmada kitosan-PVA bazlı filme java eriği ekstraktı ekleyerek $+4^{\circ}C$ 'de karidesin pH artışına karşılık filmdeki renk değişikliğini gözlemlemişlerdir (Merz vd. 2020). pH artışı ile birlikte film renginin pembeden maviye döndüğünü belirtmişlerdir. Bu durumu karidesin bozulması esnasında ortaya çıkan uçucu azot bileşikleri ile filmdeki antosiyaninin karbinol bazının etkileşmesi olarak yorumlamışlardır.

Gıda uygulamaları testleri kapsamında tüm film örneklerinin tavuk eti ve hindi eti için gün bazında renk değişimi ve kanatlı etlerinin görünümü sırasıyla Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'ta yer almaktadır.

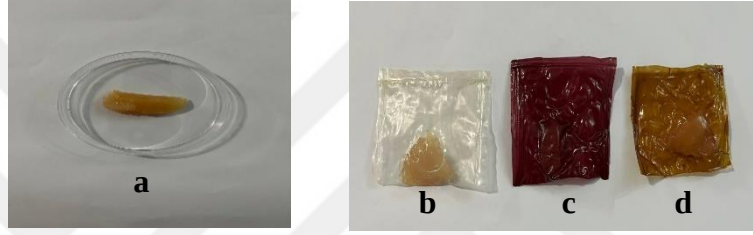


Şekil 4.39. Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin gıda uygulama testinde renk değişimi ve tavuk etinin görünümü **a)** N-KUE **b)** MC-KUE **c)** NMC-KUE **d)** N-KUE-ZnO **e)** MC-KUE-ZnO **f)** NMC-KUE-ZnO

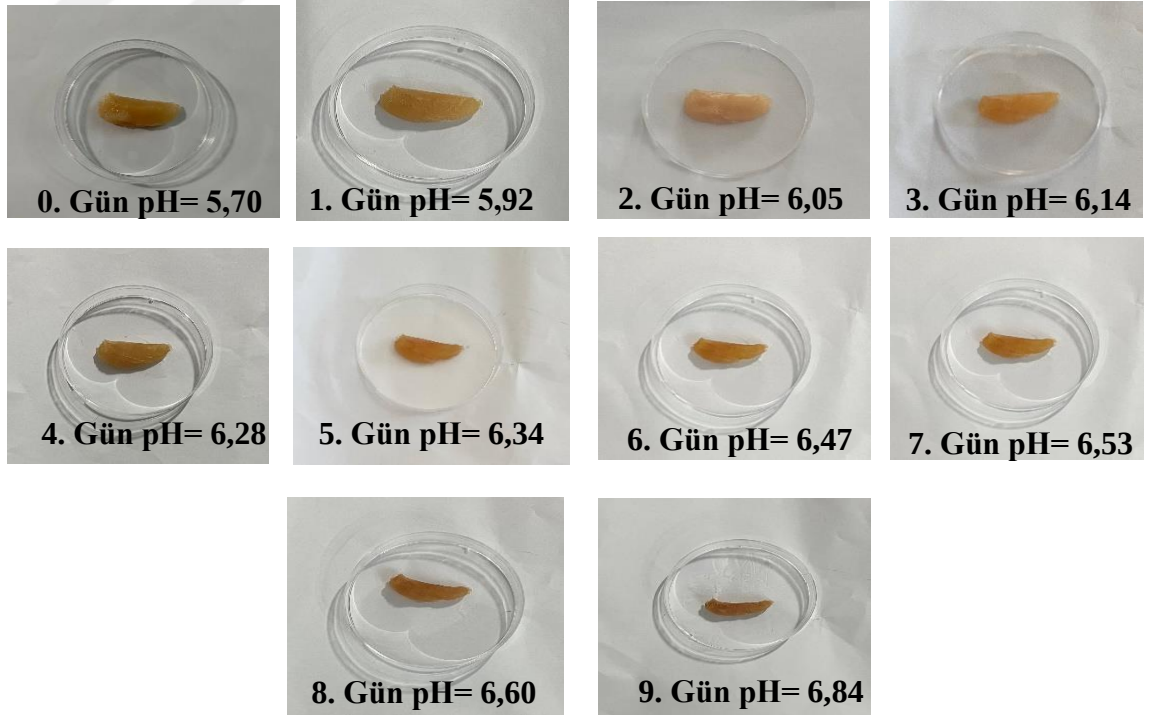


Şekil 4.40. Biyoplastik ve nanokompozit filmlerin gıda uygulama testinde renk değişimi ve hindi etinin görünümü **a)** N-KUE **b)** MC-KUE **c)** NMC-KUE **d)** N-KUE-ZnO **e)** MC-KUE-ZnO **f)** NMC-KUE-ZnO

Meşe ağacı palamudu nişastası kullanılarak hazırlanan nişasta bazlı filmlerin ikinci aşamadaki gıda uygulama testlerinde, filmin gıdaya temas etmesi halinde gıda paketlenmesi için uygunluğunu araştırabilmek amacıyla tavuk ve hindi eti N, N-KUE, N-KUE-ZnO film materyalleri ile vakum makinesi kullanılarak hiç hava almayacak şekilde paketlenmiş ve +4°C’de muhafaza edilmiştir. Ayrıca, aynı miktar kanatlı etine paketlenme yapılmamış ve yine +4°C’de muhafaza edilerek kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Mikrobiyal bozulma olduğunda nişasta bazlı filmdeki KUE ve ZnO etkisini inceleyebilmek amacıyla paketlerin renginde meydana gelen değişim gözlenmiştir. 24 saatte bir Minolta kolorimetresi ile ölçüm yapılarak paketlerin renk parametreleri belirlenmiştir. Şekil 4.41’de tavuk eti için uygulanan gıda testindeki N, N-KUE ve N-KUE-ZnO film materyallerinin başlangıç günündeki renkleri görülmektedir. Çizelge 4.7’de ise aynı filmlerin günlük renk değişimleri ve renk parametreleri sunulmuştur. Kontrol numunesi olarak kullanılan paketsiz tavuk etinin günlük pH değerleri Şekil 4.42’de görülmektedir.



Şekil 4.41. Tavuk eti içeren paketlerin başlangıçtaki rengi a) Kontrol b) N c) N-KUE d) N-KUE-ZnO



Şekil 4.42. Tavuk eti için kontrol numunesi

Çizelge 4.7. Tavuk etinde paketlenme malzemesi olarak kullanılan N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin renk parametreleri

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N	0	$90,13 \pm 0,51$	$-4,30 \pm 0,27$	$9,32 \pm 0,21$	$10,28 \pm 0,23$
		1	$89,94 \pm 0,14$	$-4,04 \pm 0,63$	$9,11 \pm 0,50$	$9,95 \pm 0,71$
		2	$87,62 \pm 0,17$	$-3,91 \pm 0,35$	$8,96 \pm 0,13$	$9,62 \pm 0,17$
		3	$84,16 \pm 0,43$	$-3,88 \pm 0,30$	$8,65 \pm 0,11$	$10,15 \pm 0,25$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.7.'nin devamı

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N	4	$84,08 \pm 0,42$	$-3,72 \pm 0,26$	$8,40 \pm 0,13$	$9,91 \pm 0,11$
		5	$83,15 \pm 0,40$	$-3,60 \pm 0,12$	$8,37 \pm 0,09$	$10,26 \pm 0,76$
		6	$80,71 \pm 0,43$	$-3,20 \pm 0,24$	$7,85 \pm 0,31$	$11,17 \pm 0,28$
		7	$80,14 \pm 0,40$	$-3,00 \pm 0,12$	$7,39 \pm 0,04$	$11,21 \pm 0,34$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.7.'nin devamı

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N	8	$78,04 \pm 0,21$	$-2,95 \pm 0,10$	$5,24 \pm 0,42$	$11,74 \pm 0,38$
		9	$70,16 \pm 0,17$	$-2,04 \pm 0,28$	$5,10 \pm 0,24$	$18,80 \pm 0,15$
	N-KUE	0	$34,13 \pm 0,24$	$40,25 \pm 0,18$	$3,00 \pm 0,53$	$67,27 \pm 0,68$
		1	$32,81 \pm 0,66$	$43,19 \pm 0,39$	$2,94 \pm 0,27$	$70,09 \pm 0,22$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.7.'nin devamı

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE	2	$32,67 \pm 0,42$	$45,88 \pm 0,23$	$2,71 \pm 0,38$	$71,86 \pm 0,32$
		3	$35,55 \pm 0,46$	$41,46 \pm 0,15$	$3,23 \pm 0,24$	$66,88 \pm 0,39$
		4	$33,39 \pm 0,31$	$44,73 \pm 0,74$	$2,87 \pm 0,28$	$70,59 \pm 0,77$
		5	$34,78 \pm 0,63$	$40,15 \pm 0,24$	$3,58 \pm 0,39$	$66,71 \pm 0,31$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.7.'nin devamı

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE	6	$34,31 \pm 0,10$	$44,00 \pm 0,43$	$2,94 \pm 0,80$	$69,41 \pm 0,73$
		7	$34,43 \pm 0,63$	$43,17 \pm 0,55$	$2,99 \pm 0,13$	$68,80 \pm 0,18$
		8	$33,41 \pm 0,17$	$44,12 \pm 0,41$	$2,90 \pm 0,81$	$70,19 \pm 0,71$
		9	$32,14 \pm 0,13$	$43,43 \pm 0,35$	$2,83 \pm 0,12$	$70,76 \pm 0,11$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.7.'nin devamı

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	0	$62,93 \pm 0,59$	$-49,35 \pm 0,64$	$31,73 \pm 0,14$	$63,96 \pm 0,31$
		1	$58,11 \pm 0,64$	$-41,19 \pm 0,17$	$26,48 \pm 0,93$	$57,54 \pm 0,12$
		2	$59,63 \pm 0,72$	$-43,16 \pm 0,12$	$27,19 \pm 0,61$	$58,54 \pm 0,47$
		3	$45,91 \pm 0,44$	$-31,16 \pm 0,62$	$22,93 \pm 0,41$	$57,35 \pm 0,42$

(Devamı Arkada)

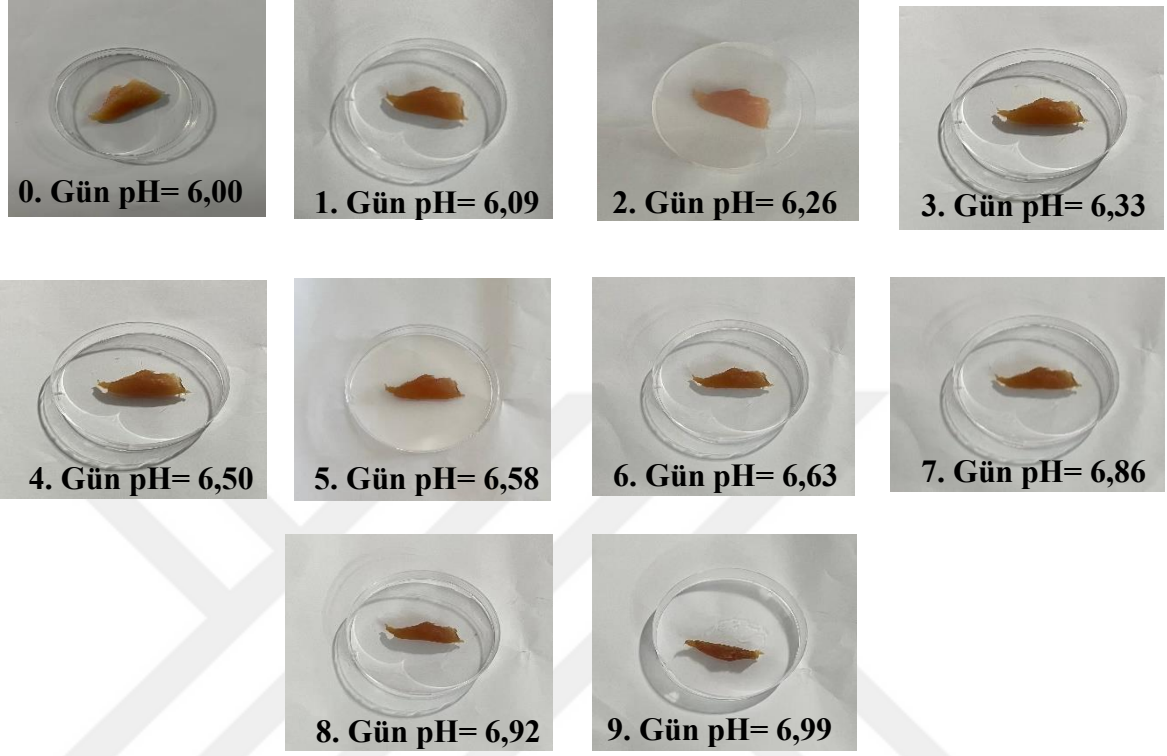
Çizelge 4.7.'nin devamı

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	4	$59,96 \pm 0,22$	$-43,01 \pm 0,49$	$27,99 \pm 0,11$	$58,64 \pm 0,72$
		5	$44,12 \pm 0,40$	$-29,63 \pm 0,65$	$20,19 \pm 0,41$	$56,86 \pm 0,30$
		6	$62,19 \pm 0,22$	$45,14 \pm 0,91$	$28,73 \pm 0,19$	$59,57 \pm 0,17$
		7	$63,87 \pm 0,48$	$-47,54 \pm 0,71$	$29,95 \pm 0,49$	$61,31 \pm 0,07$

Çizelge 4.7.'nin devamı

Tavuk Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	8	$64,79 \pm 0,81$	$-49,47 \pm 0,13$	$31,05 \pm 0,38$	$63,00 \pm 0,71$
		9	$62,81 \pm 0,81$	$-46,43 \pm 0,15$	$27,51 \pm 0,42$	$59,73 \pm 0,87$

Şekil 4.43'te hindi eti için kullanılan paketsiz kontrol numunesinin günlük olarak ölçülen pH değerleri verilmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.8'de hindi etinin paketlenmesinde kullanılan N, N-KUE ve N-KUE-ZnO film materyallerinin renk parametreleri sunulmaktadır.



Şekil 4.43. Hindi eti için kontrol numunesi

Şekil 4.42 ve Şekil 4.43 incelendiğinde; kanatlı etlerinin paketsiz kontrol numunelerinde zamanla kütle kaybı olduğu görülmektedir. Etlerde havayla temas sonucu bir miktar su kaybı ve pH değerlerinde artış görülmüştür. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de ise kanatlı etlerinde muhtemel mikrobiyolojik bozulma oldukça pakette renk değişikliğinin olduğu görülmektedir. N film ile yapılan paketlerde L değerleri beklenildiği gibi yüksek, ΔE değerleri düşüktür. N-KUE filmde a değerleri umulduğu gibi pozitifdir ve L değerleri renk koyulaştıkça azalmaktadır. N-KUE-ZnO filmde rengin yeşil olmasından kaynaklı a değerleri negatiftir ve sarıya çalan yeşil renkten dolayı b değerlerinde de artış söz konusudur. Yeşil rengin koyulaşması L değerlerini düşürmüştür. Sun vd (2019), κ -carrageenan-hidroksipropil metil selüloz bazlı filme kiraz suyu ekstraktı ekleyerek domuz etini vakum makinesi ile paketlenmişlerdir. Ette mikrobiyal üremenin gerçekleşmesiyle birlikte paketin renginin mordan maviye döndüğünü ve sonrasında gri olduğunu belirtmişlerdir. Renk farklılığını etteki mikrobiyal üreme ile oluşan uçucu amin bileşiklerinin miktarına bağlı olarak etin pH değerindeki değişimle ilişkilendirmişlerdir.

Çizelge 4.8. Hindi etinde paketlenme malzemesi olarak kullanılan N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin renk parametreleri

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N	0	$92,56 \pm 0,46$	$-3,84 \pm 0,16$	$7,63 \pm 0,15$	$9,46 \pm 0,13$
		1	$90,19 \pm 0,37$	$-3,71 \pm 0,23$	$7,41 \pm 0,28$	$8,38 \pm 0,41$
		2	$90,10 \pm 0,27$	$-3,62 \pm 0,25$	$6,93 \pm 0,20$	$7,91 \pm 0,29$
		3	$90,01 \pm 0,21$	$-3,38 \pm 0,13$	$6,03 \pm 0,24$	$7,02 \pm 0,36$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N	4	$89,12 \pm 0,16$	$-3,23 \pm 0,28$	$5,97 \pm 0,29$	$6,72 \pm 0,52$
		5	$84,15 \pm 0,61$	$-3,18 \pm 0,21$	$5,93 \pm 0,18$	$7,74 \pm 0,19$
		6	$82,94 \pm 0,46$	$-2,98 \pm 0,25$	$5,36 \pm 0,20$	$7,98 \pm 0,27$
		7	$81,10 \pm 0,13$	$-1,38 \pm 0,25$	$5,31 \pm 0,10$	$8,83 \pm 0,15$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N	8	$80,89 \pm 0,61$	$1,30 \pm 0,43$	$5,05 \pm 0,13$	$8,84 \pm 0,23$
		9	$80,13 \pm 0,52$	$-1,20 \pm 0,24$	$4,85 \pm 0,28$	$9,37 \pm 0,50$
	N-KUE	0	$32,25 \pm 0,73$	$34,24 \pm 0,45$	$10,96 \pm 0,22$	$66,28 \pm 0,61$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE	1	$31,05 \pm 0,39$	$34,99 \pm 0,50$	$9,35 \pm 0,38$	$67,45 \pm 0,34$
		2	$33,29 \pm 0,15$	$28,89 \pm 0,73$	$10,93 \pm 0,28$	$62,79 \pm 0,71$
		3	$38,15 \pm 0,49$	$25,47 \pm 0,83$	$15,39 \pm 0,63$	$58,00 \pm 0,18$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE	4	$38,61 \pm 0,43$	$25,38 \pm 0,53$	$15,93 \pm 0,23$	$57,71 \pm 0,29$
		5	$45,14 \pm 0,35$	$13,85 \pm 0,56$	$19,95 \pm 0,47$	$49,21 \pm 0,15$
		6	$41,19 \pm 0,49$	$18,89 \pm 0,42$	$18,31 \pm 0,36$	$53,64 \pm 0,41$
		7	$41,21 \pm 0,29$	$18,18 \pm 0,15$	$18,70 \pm 0,22$	$53,52 \pm 0,39$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE	8	$40,18 \pm 0,13$	$18,38 \pm 0,23$	$18,32 \pm 0,90$	$54,36 \pm 0,61$
		9	$39,13 \pm 0,16$	$19,17 \pm 0,34$	$17,44 \pm 0,92$	$55,27 \pm 0,53$
	N-KUE-ZnO	0	$63,19 \pm 0,11$	$-48,39 \pm 0,52$	$28,17 \pm 0,21$	$61,42 \pm 0,71$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	1	$60,10 \pm 0,14$	$-45,16 \pm 0,39$	$25,72 \pm 0,81$	$59,17 \pm 0,82$
		2	$62,23 \pm 0,15$	$-47,90 \pm 0,24$	$27,73 \pm 0,12$	$61,23 \pm 0,93$
		3	$61,14 \pm 0,31$	$-46,93 \pm 0,54$	$26,73 \pm 0,16$	$60,50 \pm 0,10$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	4	$61,34 \pm 0,21$	$-47,00 \pm 0,41$	$26,99 \pm 0,64$	$60,58 \pm 0,45$
		5	$40,99 \pm 0,12$	$17,17 \pm 0,34$	$19,41 \pm 0,25$	$53,63 \pm 0,67$
		6	$63,41 \pm 0,11$	$-48,17 \pm 0,16$	$28,03 \pm 0,42$	$61,09 \pm 0,79$

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.8.'in devamı

Hindi Eti						
Paket Fotoğrafi	Film Örneği	Gün	L	a	b	ΔE
	N-KUE-ZnO	7	$63,19 \pm 0,10$	$-48,73 \pm 0,19$	$28,58 \pm 0,40$	$61,87 \pm 0,15$
		8	$64,18 \pm 0,24$	$-49,78 \pm 0,69$	$29,49 \pm 0,10$	$62,74 \pm 0,67$
		9	$64,95 \pm 0,13$	$-49,90 \pm 0,59$	$29,98 \pm 0,14$	$62,77 \pm 0,18$

5. SONUÇLAR

Gıda paketlenme endüstrisinde paketlenme malzemesi olarak kullanılabilecek potansiyele sahip, pH'a duyarlı meşe ağacı palamudu nişastası bazlı N-KUE ve pH'a duyarlı antimikrobiyal özelliğe sahip N-KUE-ZnO nanokompozit biyoplastik filmler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

Metot optimizasyonu çalışmasında elde edilen sonuçlar; optimum ekstraksiyon koşullarının kırmızı soğan kabuğunun 100 µL derişik HCl içeren %60 (v/v) MeOH içerisinde 65°C'de ve 24 saat süre sonunda ekstraksiyonu olduğunu göstermiştir. Bu ekstraksiyon koşullarında elde edilen kırmızı soğan kabuğu ekstraktı içerisindeki kuersetin miktarının daha fazla olduğu (%5,34) HPLC analizi ile tespit edilmiştir.

Elde edilen kuersetin ekstraktının pH 1-14 değerleri arasında hazırlanan çözeltilerinin, UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 200-800 nm dalga boyu aralığında yapılan spektroskopik analiz sonuçlarına göre; asidik bölgeden bazik bölgeye doğru gidildikçe ekstraktın renginde kırmızı-pembeden yeşil-sarıya dönen renk değişiminin meydana geldiği saptanarak kuersetin ekstraktının pH'a duyarlı indikatör özelliğine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, KUE katkılı filmlerin farklı pH çözeltileri ile etkileşimi sonucunda filmlerde renk değişikliğinin olduğu ve kuersetinin filmlere halokromik özellik kazandırdığı tespit edilmiştir.

Biyoplastik filmlerin SEM ile yapılan morfolojik analiz sonuçlarına göre; N ve MC filmlerine KUE katkısının film yüzeylerinde pürüzlülük meydana getirdiği, NMC filmin yüzeyinde ise bir değişime neden olmadığı saptanmıştır. Nano-ZnO'in film yüzeylerinin belirli bölgelerinde yığınlar oluşturarak birarada bulunduğu ve homojen bir şekilde dağılmadığı gözlemlenmiştir.

Biyoplastik filmlerin opasite ölçüm sonuçlarına göre, KUE ve ZnO içermeyen saf filmlerin opasite değerinin düşük ve ışık geçirgenliğinin yüksek olduğu, KUE ve ZnO katkılıdırıldıkça opasite değerlerinin yükseldiği, ışık geçirgenliğinin düştüğü ve filmlerin şeffaflıktan uzaklaştığı tespit edilmiştir. N filme %5 KUE eklenmesi ile opasite değeri %5,74 artış göstermekle birlikte, %3 ZnO eklenmesi ile bu oran %84,86'ya yükselmiştir.

Biyoplastik filmlerin renk analiz sonuçlarına göre filmlerin gözle görülen renk aralığında a ve b değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Filmlere KUE ve ZnO katkılıdırıldıkça filmin L ve WI değerleri düşmüş ve ΔE değeri yükselmiştir. N, MC ve NMC filmlerin L değerleri sırasıyla 94,15, 94,91 ve 94,81 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, KUE ve ZnO katkılıdırılmamış filmlerin parlaklık değerlerinin birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Ayrıca; N, MC ve NMC filmleri şeffaf oldukları için bu filmlerin WI değerleri 100'e yakın olarak saptanmıştır. N-KUE filmin L değeri N filme göre %61,84 oranında düşüş göstermesine karşın, ΔE değeri %800,71 oranında artış göstermiştir. Biyoplastik filmlerin pH 1-12 değerleri arasında hazırlanan çözeltiler ile muamelesi neticesinde elde edilen renk analiz sonuçlarına göre a ve b değerleri, gözle görülen film rengine uyumlu olarak saptanmıştır. Filmlerin rengi koyulaştıkça L ve b değerlerinin düştüğü, a ve ΔE değerlerinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Biyoplastik filmlerin mekaniksel analiz sonuçlarına göre; N ve MC filmlerinin maksimum kopma kuvveti, maksimum kopma gerinimi ve Young modülü değerleri %5 KUE eklenmesi ile artmış, kuersetine ek olarak %3 ZnO katkısı ile düşmüştür. N filmine kıyasla N-KUE filmin maksimum kopma kuvveti ve maksimum kopma gerinimi değerleri sırasıyla %93,34 ve %296,56 oranında artış göstermiştir. N filme KUE eklendiğinde filmin Young modülü değerinin %100'ün üzerinde artış gösterdiği ve N-KUE filme nano-ZnO eklenmesi ile filmin Young modülü değerinin %1,47 oranında düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. NMC filme kuersetin eklendiğinde, film materyalinin esnekliği artmakla birlikte maksimum kopma kuvveti ve Young modülü değerleri düşüş göstermiştir. NMC-Kue-ZnO filmin NMC-KUE filme göre maksimum kopma kuvveti, maksimum kopma gerinimi ve Young modülü değerlerinde düşüş saptanmıştır.

Biyoplastik filmlerin termal gravimetrik analiz sonuçlarından, %5 KUE katkılanırılmasının tüm film örneklerinde termal kararlılığı arttırdığı ve kuersetine ek olarak %3 ZnO katkılanırılmasının termal kararlılığı düşürdüğü belirlenmiştir. N filmin termal bozunma sıcaklığı KUE ilavesi ile 206°C'den 226,4°C'ye yükselmiştir. Film matriksi içerisine eklenen nano-ZnO partikülleri etkisini, N-KUE-ZnO filmde termal bozunma sıcaklığını 188,33°C'ye düşürerek göstermiştir.

Biyoplastik filmlerin su buharı geçirgenlik ölçüm sonuçlarına göre; N, MC ve NMC filmlerinin WVTR değerleri sırasıyla 3,82 g/sa.m², 5,14 g/sa.m² ve 3,58 g/sa.m² olarak saptanmıştır. WVP değeri en yüksek olan film MC (9,44 g/sa.m.Pa) olarak tespit edilirken N filmin WVP değeri 5,20 g/sa.m.Pa ve NMC filmin WVP değeri 4,50 g/sa.m.Pa olarak bulunmuştur. N ve NMC filmlerinin WVP değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Film matriksi içerisine %5 KUE ve kuersetine ek olarak %3 ZnO katkılanırılmasının tüm filmlerin WVTR, WVP ve permeans değerlerinde azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. N filme KUE eklenmesi ile WVTR değerinde %13,35'lik azalma tespit edilirken, N-KUE filme %3 ZnO eklendiğinde kuersetin katkılı filme göre WVTR değerinde %3,92 oranında düşüş olduğu belirlenmiştir.

Biyoplastik filmlere uygulanan gıda testlerinin ilk aşamasında N (Kontrol), N-KUE, N-KUE-ZnO, MC (Kontrol), MC-KUE, MC-KUE-ZnO, NMC (Kontrol), NMC-KUE ve NMC-KUE-ZnO film materyalleri kanatlı etinin bulunduğu petri kutusunun kapağının iç yüzeyine gıda ile temas etmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu aşamada hazırlanan N (Kontrol), N-KUE ve N-KUE-ZnO filmlerinin bulunduğu petri kutularındaki kanatlı etlerinin pH değerleri et ürününde meydana gelen bozulma sonucu açığa çıkan uçucu bileşenlerin etkisiyle sürekli artış göstermiştir. N-KUE-ZnO filmin bulunduğu petri kutusundaki kanatlı etinin pH değerindeki artış hızının daha yavaş olduğu belirlenmiştir. MC-KUE ve NMC-KUE film materyali içeren petri kutularının içindeki et ürünlerinin pH değerlerinde laktik asit bakterilerinin faaliyetlerinin etkisiyle önce düşüş sonrasında artış gözlenmiştir. MC-KUE-ZnO filminin bulunduğu petri kutularındaki kanatlı etlerinin pH değerlerindeki artış hızının ZnO katkılanırılmamış filmleri içeren örneklerle göre daha yavaş olduğu belirlenmiştir. Katkısız film materyallerinin ve KUE katkılı film örneklerinin bulunduğu petri kutularındaki kanatlı etlerinin 7 günde, nano-ZnO içeren film örneklerinin bulunduğu petri kutularındaki kanatlı etlerinin ise 10 günde bozulduğu gözlemlenmiştir. Gıda uygulama testlerinin ikinci aşamasında; N, N-KUE ve N-KUE-ZnO filmleri kullanılarak kanatlı etine temas edecek şekilde hazırlanan vakum paketlerinde, et ürününde zamanla mikrobiyal

bozulmanın gerçekleştiği ve buna bağlı olarak N-KUE ve N-KUE-ZnO filmleri ile oluşturulan paketlerin renginin de değiştiği gözlenmiştir.

Gıda paketlemelerinde kullanılan materyallerin gıdayı kolay paketleyebilmek adına esnek olması, ayrıca depolama ve tüketiciye ulaştırılma aşamasında gıdanın kalitesinin korunması için dayanıklı olması önemlidir. Bu çalışmada KUE, filmlere pH'a duyarlı halokromik özellik kazandırmasının yanı sıra esneklik, termal kararlılık ve mekaniksel dayanıklılık özellikleri de kazandırmıştır. Meşe ağacı palamudu nişastası ve kuersetin doğal kaynaklı olduğu için toksik bileşen içermeyen, düşük maliyetli, katma değeri yüksek biyobozunur film elde edilmiştir. ZnO nano partikülleri, bu çalışmada elde edilen filmlerin su buharı geçirgenliğini düşürerek su bariyeri özelliğinin iyileştirilmesini sağlamıştır. Ayrıca, nano-ZnO gıdada bozulmayı geciktirerek antimikrobiyal etkisini göstermiştir.

Bu tez çalışmasında geliştirilen biyoplastik nanokompozit filmler, kanatlı etinde mikrobiyal üreme olduğunda meydana gelen pH değişimi ile renk değiştirebilen, mikrobiyal üremenin hızını yavaşlatan, mekaniksel olarak dayanıklı, esnek, termal kararlılığı ve su bariyeri özelliği iyi olan biyobozunur bir film olarak literatürde yerini alacaktır. Ayrıca, ülkemizdeki kanatlı eti üretimi yapan firmalar ile iş birliği içerisinde bulunularak endüstriye kazandırılabilme potansiyeli mevcuttur.

6. KAYNAKLAR

- Ahmed, J., Mulla, M., Arfat, Y.A., Thai, L.A. 2017. Mechanical, thermal, structural and barrier properties of crab Shell chitosan/graphene oxide composite films. *Food Hydrocolloids*, 71: 141-148.
- Alpaslan, D., Ersen Dudu, T., Aktas, N. 2020. Synthesis of smart food packaging from poly(gelatin-co-dimethyl acrylamide)/citric acid red apple peel extract. *Soft Materials*, 19(1): 1-14.
- Al-Tayyar, N. A., Youssef, A. M., Al-Hindi, R. R. 2020. Antimicrobial packaging efficiency of ZnO-SiO₂ nanocomposites infused into PVA/CS film for enhancing the shelf life of food products. *Food Packaging and Shelf Life*, 25: 100523.
- Andretta, R., Luchese, C. L., Tessaro, I. C., Spada, J. C. 2019. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. *Food Hydrocolloids*, 93: 317-324.
- Anonim 1: <http://acikdersankara.edu.tr/et-hijyeni/et-mikrobiyolojisi> [Son erişim tarihi: 25.05.2023].
- Anonim 2: <http://diatek.com.tr/mikrobiyolojik-analiz/et-ve-et-urunlerinde-olusabilecek-tehlikeler> [Son erişim tarihi: 11.05.2023].
- Anonim3:<http://tr.fengchengroup.org/chemicals/mineral-inorganic-sustance/methyl-cellulose-mc-cas-9004-67-5.html> [Son erişim tarihi: 21.05.2023].
- Anonim 4: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Seluloz> [Son erişim tarihi: 21.05.2023].
- Anonim 5: [https://www.alibotanik.com/Mese-Pelit-Agaci-Fidani-Palamut-Guercus %2cpr- 324.html](https://www.alibotanik.com/Mese-Pelit-Agaci-Fidani-Palamut-Guercus-%2cpr-324.html) [Son erişim tarihi: 21.05.2023].
- Anonim 6: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acorn_diagram.jpg [Son erişim tarihi: 21.05.2023].
- Anonim7:<https://www.gidabilgi.com/Makale/Detay/zengin-antioksidan-kaynagi--flavonoidler-142232> [Son erişim tarihi: 22.05.2023].
- Anonim 8: 2013. Fenolik bileşikler ve doğal renk maddeleri, Gıda teknolojisi, Ankara, 49 s.
- Anonim 9: www.depositphotos.com.tr [Son erişim tarihi: 22.05.2023].
- Anonim 10: 2016. Et ve Et Ürünleri Teknolojisi, Gıda Teknolojisi, Ankara, 70 s.
- Arık Kibar, E. A., Us, F. 2013. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch–carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. *Journal of Food Engineering*, 114: 123-131.
- Basu, A., Kundu, S., Sana, S., Halder, A., Abdullah, M. F., Datta, S., Mukherjee, A. 2017. Edible nano-bio-composite film cargo device for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 11: 98-105.
- Belwal, T., Ezzat, S. M., Rastrelli, L., Bhatt, I. D., Daglia, M., Baldi, A., Devkota, H. P., Orhan, İ. E., Patra, J. K., Das, G., Anandharamakrishnan, C., Gomez-Gomez, L.,

- Nabavi, S. F., Nabavi, S. M., Atanasov, A. G. 2018. A critical analysis of extraction techniques used for botanicals: Trends, priorities, industrial uses and optimization strategies. *Trends in Analytical Chemistry*, 100: 82-102.
- Benbettaieb, N., Karbowski, T., Brachais, C. H., Debeaufort, F. 2015. Coupling tyrosol, quercetin or ferulic acid and electron beam irradiation to cross-link chitosan-gelatin films: A structure-function approach. *European Polymer Journal*, 67: 113-127.
- Brodin, M., Vallejos, M., Opedal, M. T., Area, M. C., Chinga-Carrasco, G. 2017. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics. *Cleaner Production*, 162: 646-664.
- Campelo, P. H., Sant'Ana, A. S., Clerici, M. T. P. D. 2020. Starch nanoparticles: production methods, structure, and properties for food applications. *Food Science*, 33: 136-140.
- Chaurasia, V., Chand, N., Bajpai, S. K. 2010. Water sorption properties and antimicrobial action of zinc oxide nanoparticles-loaded cellulose acetate films. *Journal of Macromolecular Science*, 47: 309-317.
- Choi, I., Lee, J. Y., Lacroix, M., Han, J. 2016. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chemistry*, 218: 122-128.
- Correia, P. R. and Beirão-da-Costa, M. L. 2010. Chestnut and acorn starch properties affected by isolation methods. *Starch/Stärke*, 62: 421-428.
- Correia, P. R. and Beirão-da-Costa, M. L. 2012. Starch isolation from chestnut and acorn flours through alkaline and enzymatic methods. *Food and Bioproducts Processing*, 90(2): 309-316.
- Cutter, C. N. 2006. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. *Meat Science*, 74:131-142.
- Çelebi, H., Dehmen, S. 2013. Synthesis and characterization of starch/polycaprolactone based biodegradable nanocomposites. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31: 53-62.
- Çıkrıkçı, S. 2005. 4'-Dioktilamino-3-hidroksiflavon temelli floresans problemlerin sentezleri ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 120 s.
- Das, K., Khan, A. A., Gowthami, V., Sharma, V., Ahmed, S. Y. 2020. Mitigation of dermal auto immune disease through combined action of natural constituents: An advantageous over allopathic medicines, 9(1): 162-170.
- Dhall, R. K. and Alam, M. S. 2019. Biodegradable Packaging. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, pp. 15.
- Dias, D. D. S., Otoni, C. G., Silva, R. R. D., Meneguim, A. B., Mattoso, L. H. C., Barud, H. D. S., Ribeiro, C. A. 2020. Large scale manufacturing of puree-only edible films from onion bulb (*Allium cepa* L.): Probing production and structure–processing–property correlations. *Industrial Crops & Products*, 145: 111847.

- Dicastillo, C. L. D., Bustos, F., Guarda, A., Galotto, M. J. 2016. Cross-linked methyl cellulose films with murta fruit extract for antioxidant and antimicrobial active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 60: 335-344.
- Díez-Pascual, A. M. and Díez-Vicente, A. L. 2014 Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO Bionanocomposites with Improved Mechanical, Barrier and Antibacterial Properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 15: 10950-10973.
- Dimapilis, E. A. S., Hsu, C. S., Mendoza, R. M. O., Lu, M. C. 2017. Zinc oxide nanoparticles for water disinfection. *Sustainable Environment Research*, 28: 47-56.
- Duman, O., Gürkan Polat, T., Özcan Diker, C., Tunç, S. 2020. Agar/ κ -carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of Methylene Blue from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160: 823-835.
- EB European Bioplastics. 2022. Material coordinate system of bioplastics. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> [Son erişim tarihi: 20.05.2023].
- Emadian, S. M., Onay, T. T., Demirel, B. 2016. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, 59: 526-536.
- Erkurt, F. E., Balcı, B., Turan, E. S. 2018. İçme Sularının Dezenfeksiyonunda Çinko Oksit Nanomateryalinin Kullanımı. 4. Uluslararası Biyosidal Kongresi, ss. 1-17, 25-29 Mart, Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Adana.
- Erna., H. K., Felicia., W. X. L., Rovina., K., Vonnice., J. M., Huda., N. 2022. Development of curcumin/rice starch films for sensitive detection of hypoxanthine in chicken and fish meat. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 3: 100189.
- Erol, E., 2012. Doğal antimikrobiyel madde içeren biyobozunur filmlerin üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 72 s.
- Eskandarabadi, S.M., Mahmoudian, M., Farah, K. R., Abdali, A., Nozada, E., Enayati, M. 2019. Active intelligent packaging film based on ethylene vinyl acetate nanocomposite containing extracted anthocyanin, rosemary extract and ZnO/Fe-MMT nanoparticle. *Food Packaging and Shelf Life*, 22: 100389.
- Ezati, P., Tajik, H., Moradi, M., Molaei, R. 2019. Intelligent pH sensitive indicator based on starch-cellulose and alizarin dye to track freshness of rainbow trout fillet. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132: 157-165.
- Fan, M., Dai, D., Huang, B. 2012. *Fourier Transform - Materials Analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres*, London, pp. 46-68.
- Fathi, M., Babaei, A., Rostami, H. 2022. Development and characterization of locust bean gum-Viola anthocyanin-graphene oxide ternary nanocomposite as an efficient pH indicator for food packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, 34: 100934.
- Fernández-Marín, R., Fernandes, S. C. M., Sánchez, M. A. A., Labidi., J. 2022. Halochromic and antioxidant capacity of smart films of chitosan/chitin nanocrystals with curcuma oil and anthocyanins. *Food Hydrocolloids*, 123: 107119.
- Filipini, G. S., Romani, V. P., Martins, V. G. 2020. Biodegradable and active-intelligent

- films based on methylcellulose and jambolão (*Syzygium cumini*) skins extract for food packaging. *Food Hydrocolloids*, 109: 106139.
- Gattuso, G., Barreca, D., Gargiulli, C., Leuzzi, U. and Caristi, C. 2007. Flavonoid Composition of Citrus Juices. *Molecules*, 12: 1641-1673.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L. 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7): e1700782.
- Giteru, S. G., Oey, I., Ali, M. A., Johnson, S. K., Fang, Z. 2017. Effect of kafirin-based films incorporating citral and quercetin on storage of fresh chicken fillets. *Food Control*, 80: 37-44.
- Gonçalves de Moura, I., Vasconcelos de Sá, A., Abreu, A. S. L.M., Machado, A.V.A. 2017. Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications. University of Minho, Institute of Polymers and Composites (IPC) and Institute of Nanostructures, Nanomodelling, and Nanofabrication, Guimarães, Portugal pp. 223-263.
- Gordobil, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., Labidi, J. 2014. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 108: 330-338.
- Gutiérrez, T. J. 2018. Are modified pumpkin flour/plum flour nanocomposite films biodegradable and compostable? *Food Hydrocolloids*, 83: 397-410.
- Guo, Z., Ge, X., Li, W., Yang, L., Han, L., Yu, Q. 2021. Active-intelligent film based on pectin from watermelon peel containing beetroot extract to monitor the freshness of packaged chilled beef. *Food Hydrocolloids*, 119: 106751.
- Hazarika, K. K., Konwar, A., Borah, A., Saikia, A., Barman, P., Hazarika, S. 2023. Cellulose nanofiber mediated natural dye based biodegradable bag with freshness indicator for packaging of meat and fish. *Carbohydrate Polymers*, 300: 120241.
- Heising, J. K., van Boekel, M. A. J. S., Dekker, M. 2015. Simulations on the prediction of cod (*Gadus morhua*) freshness from an intelligent packaging sensor concept. *Food Packaging and Shelf Life*, 3: 47-55.
- Helmiyati, H., Shabira, Z., Hidayat, Z., Sitanggang, I. F. R., Liftyawati, D. 2021. Antimicrobial packaging of ZnO-Nps infused into CMC-PVA nanocomposite films effectively enhances the physicochemical properties. *Polymer Testing*, 104: 107412.
- Holman, B. H. B., Kerry, J. P., Hopkins, D. L. 2018. Meat packaging solutions to current industry challenges: A review. *Meat Science*, 144: 159-168.
- Hu, W., Zou, Z., Li, H., Zhang, Z., Yu, J., Tang, Q. 2022. Fabrication of highly transparent and multifunctional polyvinyl alcohol/ starch based nanocomposite films using zinc oxide nanoparticles as compatibilizers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 204: 284-292.
- Hu, X., Jia, X., Zhi, C., Jin, Z., Miao, M. 2019. Improving the properties of starch-based antimicrobial composite films using ZnO-chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 210: 204-209.
- Indumathi, M. P., Saral Sarojini, K., Rajarajeswari, G. R. 2019. Antimicrobial and biodegradable chitosan/cellulose acetate phthalate/ZnO nano composite films

- with optimal oxygen permeability and hydrophobicity for extending the shelf life of black grape fruits. *Journal of Biological Macromolecules*, 132: 1112-1120.
- Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., Yu, L. 2020. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3: 8-18.
- Kashiri, M., Josep, P., Domínguez, C. I., López-Carballo, G., Hernández-Muñoz, P., Gavara, R. 2016. Novel antimicrobial zein film for controlled release of lauroyl arginate (LAE). *Food Hydrocolloids*, 61: 547-554.
- Kheirikhah Foghara, S., Jafarian, S., Zomorodi, S., Khosrowshahi asl, A., Nasiraei, L. R. 2020. Fabrication and characterization of an active bionanocomposite film based on basil seed mucilage and ZnO nanoparticles. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14: 3542-3550.
- Kılınç, M., Tomar, O., Çağlar, A. 2017. Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 035403: (988-996).
- Kim, D., Jeon, K., Lee, Y., Seo, J., Seo, K., Han, H., Khan, S. 2012. Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO. *Progress in Organic Coatings*, 74: 435-442.
- Koç, A., Zıba, C. A., Akarsu, S., Orhan, B., Dolaz, M. 2016. Tekstil Atıklarından Selüloz Eldesi, Metil Selüloz Sentezi, Karakterizasyonu ve Çimento Pastasında Kullanımı. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, (19):3 (115-123).
- Konar, N. 2011. Farklı hidroliz yöntemleriyle bazı sebzelerden elde edilen fitoöstrojenlerin HPLC ve GC-MS ile belirlenmesi. *Doktora tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 241 s.
- Kowalczyk, D., Szymanowska, U., Skrzypek, T., Bartkowiak, A., Materska, M., Łupina, K. 2021. Release of fireweed extract (*Epilobium angustifolium* L.) from corn starch- and methylcellulose-based films - a comparative study. *Food Hydrocolloids*, 21: 106887.
- Kuswandi, B. 2017. *Freshness Sensors for Food Packaging*. Elsevier.
- Lan, W., Zhang, R., Ji, T., Sameen, D. E., Ahmed, S., Qin, W., Dai, J., He, L., Liu, Y. 2021. Improving nisin production by encapsulated *Lactococcus lactis* with starch/ carboxymethyl cellulose edible films. *Carbohydrate Polymers*, 251: 117062.
- Latos-Brozio, M. and Masek, A. 2020. The application of natural food colorants as indicator substances in intelligent biodegradable packaging materials. *Food and Chemical Toxicology*, 135: 110975.
- Li, L., Wang, W., Zheng, M., Sun, J., Chen, Z., Wang, J., Ma, Q. 2023. Nanocellulose-enhanced smart film for the accurate monitoring of shrimp freshness via anthocyanin-induced color changes. *Carbohydrate Polymers*, 301: 120352.
- Li, X., Ren, Z., Wang, R., Liu, L., Zhang, J., Ma, F., Khan, Z. H., Zhao, D., Liu, X. 2021. Characterization and antibacterial activity of edible films based on carboxymethyl cellulose, *Dioscorea opposita* mucilage, glycerol and ZnO nanoparticles. *Food Chemistry*, 349: 129208.

- Liang, Y., Zhao, Y., Sun, H., Dan, J., Kang, Y., Zhang, Q., Su, Z., Ni, Y., Shi, S., Wang, J., Zhang, W. 2023. Natural melanin nanoparticle-based photothermal film for edible antibacterial food packaging. *Food Chemistry*, 401: 134117.
- Liu, H., Yu, L., Simon, G., Dean, K., Chen, L. 2009. Effects of annealing on gelatinization and microstructures of corn starches with different amylose/amylopectin ratios. *Carbohydrate Polymers*, 77: 662-669.
- Liu, J., Huang, J., Hu, Z., Li, G., Hu, L., Chen, X., Hu, Y. 2021. Chitosan-based films with antioxidant of bamboo leaves and ZnO nanoparticles for application in active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 189: 363-369.
- Lu, D. R., Xiao, C. M., Xu, S. J. 2009. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3: 306-375.
- Lu, X., Ross, C. F., Powers, J. R., Rasco, B. A. 2011. Determination of quercetins in onion (*Allium cepa*) using infrared spectroscopy. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 59: 6376-6382.
- Ma, Q., Liang, T., Cao, L., Wang, L. 2018. Intelligent poly(vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108: 576-584.
- Maciel, V. B. V., Yoshida, C. M. P., Franco, T. T. 2015. Chitosan/pectin polyelectrolyte complex as a pH indicator. *Carbohydrate Polymers*, 132: 537-545.
- Maheswarappa, N. B., Mohan, K., Jagadeesh, D. S. 2016. Meat Products Packaging. *Reference Module in Food Science*.
- Majid, I., Nayik, G. A., Dar, S.M., Nanda, V. 2016. Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 17: 454-462.
- Merz, B., Capello, C., Leandro, G. C., Moritz, D. E., Monteiro, A. R., Valencia, G. A. 2020. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153: 625-632.
- Mura, S., Corrias, F., Stara, G., Piccinini, M., Secchi, N., Marongiu, D., Innocenzi, P., Irudayaraj, J., Greppi, G. F. 2011. Innovative Composite Films of Chitosan, Methylcellulose, and Nanoparticles. *Journal of Food Science*, 76: 54-60.
- Narancic, T., Cerrone, F., Beagan, N., O'Connor, K. E. 2020. Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation. *Polymers*, 12(4): 920.
- Navarre, N., Mogollón, J. M., Tukker, A., Barbarossa, V. 2022. Recycled plastic packaging from the Dutch food sector pollutes Asian oceans. *Resources, Conservation & Recycling*, 185: 106508.
- Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Mokarram, R. R., Hashemi, M., Coma, V. 2017. Preparation and characterization of active emulsified films based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing zinc oxide nano particles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 99: 530-538.
- Oasmaa, A., Qureshi, M. S., Pihkola, H., Deviatkin, I., Mannila, J., Tenhunen, A.,

- Minkkinen, H., Pohjakallio, M., Laine-Ylijoki, J. 2020. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152: 104804.
- Oğuz, N. 2011. Hurda polietilen karakterizasyonu ve geri dönüşümün ürün özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 113 s.
- Oluwasina, O. O, Olaleye, F. K., Olusegun, S. J., Oluwasina, O. O., Mohallem, N. D. S. 2019. Influence of oxidized starch on physicomachanical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135: 282-293.
- Özdemir, F. ve Ramazanoğlu, D. 2019. Farklı Biyokütlelerden Elde Edilen Nişasta ile Akıllı Biyoplastik Malzeme ve Odun Biyoplastik Kompozit Üretimi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(2): 377-385.
- Özden, D. 2021. Plastik biyodegradasyonu: Genel sorunlar ve biyoteknolojik çözümler. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 4(2): 324- 339.
- Panche, A. N., Diwan, A. D., Chandra, S. R. 2016. Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*, 5: 1-15.
- Patil, S., Bharimalla, A. K., Nadanathangam, V., Dhakane-Lad, J., Mahapatra, A., Jagajanantha, P., Saxena, S. 2022. Nanocellulose reinforced corn starch-based biocomposite films: Composite optimization, characterization and storage studies. *Food Packaging and Shelf Life*, 33: 100866.
- Pech-Cohuo, S.C., Martín-López, H., Uribe-Calderón, J., González-Canché, N. G., Salgado-Tránsito, I., May-Pat, A., Cuevas-Bernardino, J. C., Ayora-Talavera, T., Cervantes-Uc, J. M. and Pacheco, N. 2022. Physicochemical, mechanical, and structural properties of bio-active films based on biological-chemical chitosan, a novel ramon (*Brosimum alicastrum*) starch, and quercetin. *Polymers*, 14: 1346.
- Peighambardoust, S. J., Peighambardoust, S. H., Pournasir, N., Pakdel, P. M. 2019. Properties of active starch-based films incorporating a combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles for potential use in food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 22: 100420.
- Peña, C., Caba, K., Eceiza, A., Ruseckaite, R., Mondragon, I. 2010. Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition. *Bioresource Technology*, 101: 6836-6842.
- Pereira, P. F. M., de Sousa Picciani, P. H., Calado, V., Tonon, R. V. 2022. Anthocyanin-sensitized gelatin-ZnO nanocomposite based film for meat quality assessment. *Food Chemistry*, 372: 131228.
- Pinotti, A., Garcí'a, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N. E. 2006. Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, 21: 66-72.
- Qin, Y., Liu, Y., Yong, H., Liu, J., Zhang, X., Liu, J. 2019a. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1342019: 80-90.

- Qin, Y., Liu, Y., Yuan, L., Yong, H., Liu, J. 2019b. Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH-sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract. *Food Hydrocolloids*, 96: 102-111.
- Rahman, M., Islam, M. S., Li, G. S. 2018. Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties. *Polymer Testing*, 68: 302-308.
- Rawdkuen, S., Faseha, A., Benjakul, S., Kaewprachu, P. 2020. Application of anthocyanin as a color indicator in gelatin films. *Food Bioscience*, 36: 100603.
- Rodríguez Galdón, B., E.M. Rodríguez Rodríguez, E. M. and Díaz Romero, C. 2008. Flavonoids in onion cultivars (*Allium cepa* L.) *Journal of Food Science*, 73: 8.
- Roy, S. and Rhim, J. W. 2021. Fabrication of chitosan-based functional nanocomposite films: Effect of quercetin-loaded chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 121: 107065.
- Saedi, S., Shokri, M., Kim, J. T., Shin, G. H. 2021. Semi-transparent regenerated cellulose/ZnONP nanocomposite film as a potential antimicrobial food packaging material. *Journal of Food Engineering*, 307: 110665.
- Savva, K., Borrell, X., Moreno, T., P´erez-Pomeda, I., Barata, C., Llorca, M., Farr´e, M. 2023. Cytotoxicity assessment and suspected screening of plastic additives in bioplastics of single-use household items. *Chemosphere*, 313: 137494.
- Shahvalizadeh, R., Ahmadi, R., Davandeh, I., Pezeshki, A., Moslemi, S. A. S., Karimi, S., Rahimi, M., Hamishehkar, H., Mohammadi, M. 2021. Antimicrobial bionanocomposite films based on gelatin, tragacanth, and zinc oxide nanoparticles – Microstructural, mechanical, thermo-physical, and barrier properties. *Food Chemistry*, 354: 129492.
- Shlush, E. and Davidovich-Pinhas, M. 2022. Bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 125: 66-80.
- Souza, L., Fernando, A. L., Pires, L. R. A., Rodrigues, P. F., Lopes, A. A. S., Fernandes, F. M. B. 2017. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidant. *Industrial Crops and Products*, 107: 565-572.
- Söğüt, E., Seydim, A. C. 2017. Biyo bazlı nanokompozitler ve gıda ambalajlamadaki uygulamaları. *The Journal of Food*, 47(6): 821-833.
- Suh, H. J., Lee, J. M., Chob, J. S., Kima, Y. S., Chung, S.H. 1999. Radical scavenging compounds in onion skin. *Food Research International*, 32: 659-664.
- Sun, G., Chi, W., Zhang, C., Xu, S., Li, J., Wang, L. 2019. Developing a green film with pH-sensitivity and antioxidant activity based on κ -carrageenan and hydroxypropyl methylcellulose incorporating *Prunus maackii* juice. *Food Hydrocolloids*, 94: 345-353.
- Sun, J., Jiang, H., Wu, H., Tong, C., Pang, J., Wu, C. 2020. Multifunctional bionanocomposite films based on konjac glucomannan/chitosan with nano-ZnO and mulberry anthocyanin extract for active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 107: 105942.
- Sutharsan, J., Boyer, C. A., Zhao, J. 2022. Physicochemical properties of chitosan edible

- films incorporated with different classes of flavonoids. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 4: 100232.
- Talegaonkar, S., Sharma, H., Pandey, S., Mishra, P. K., Wimmer, R. 2017. Bionanocomposites: Smart Biodegradable Packaging Material For Food Preservation. *Food Packaging*, Austria, pp: 79-110.
- Tankhiwale, R. and Bajpai, S. K. 2012. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90: 16-20.
- T. C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü. 2022. Meşe Palamudu Eylem Planı 2022-2026.
- Thakur, S., Chaudhary, J., Sharma, B., Verma, A., Tamulevicius, S., Thakur, V. K. 2018. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. *Green and Sustainable Chemistry*, 13: 68-75.
- Tibolla, H., Pelissari, F. M., Martins, J. T., Lanzoni, E. M., Vicente, A. A., Menegalli, F. C., Cunha, R. L. 2019. Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment. *Carbohydrate Polymers*, 207: 169-179.
- Tirtashi, F. E., Moradi, M., Tajik, H., Forough, M., Ezati, P., Kuswandi, B. 2019. Cellulose/chitosan pH-responsive indicator incorporated with carrot anthocyanins for intelligent food packaging. *Biological Macromolecules*, 136: 920-926.
- Tongdeesoontorn, W., Mauer, J. L., Wongruong, S., Sriburi, P., Reungsang, A., and Rachtanapun, P. 2021. Antioxidant films from cassava starch/gelatin biocomposite fortified with quercetin and TBHQ and their applications in food models. *Polymers*, 13: 1117.
- Topuz, F., Uyar, T. 2019. Antioxidant, Antibacterial and Antifungal Electrospun Nanofibers for Food Packaging Applications. *Food Research International* 19: (30813).
- Tunç, S., Duman, O. 2010. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science*, 48: 414-424.
- Tunç, S., Duman, O. 2011. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. *LWT-Food Science and Technology*, 44: 465-472.
- Tunc, S., Duman, O., Gürkan Polat, T. 2016. Effects of montmorillonite on properties of methyl cellulose/carvacrol based active antimicrobial nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 150: 259-268.
- Van Soest, J. J., Bezemer, R. C., de Wit, D., Vliegthart, J. F. G. 1995a. Influence of glycerol on the melting of potato starch. *Industrial Crops and Products*, 5: 1-9.
- Van Soest, J. J., Hulleman, S. H. D., de Wit, D., Vliegthart, J. F. G. 1995b. Crystallinity in starch bioplastic. *Industrial Crops and Products*, 5: 11-22.
- Varaprasad, K., Ramam, K., Mohan, R. G. S., Sadiku, R. 2014. Development and characterization of nano-multifunctional materials for advanced applications.

- RSC Advances, 4(104): 60363–60370.
- Varaprasad, K., Raghavendra, M. G., Jayaramudu, T., Seo, J. 2016. Nano zinc oxide – sodium alginate antibacterial cellulose fibres. *Carbohydrate Polymers*, 135: 349-355.
- Wang, C., Chang, T., Dong, S., Zhang, D., Ma, C., Chen, S. 2020. Biopolymer films based on chitosan/potato/protein/linseed oil/ZnO NPs to maintain the storage quality of raw meat. *Food Chemistry*, 332: 127375.
- Xie, Q., Luo, D., Mu, K., Xue, W. 2023. Preparation and characterization of carboxymethyl chitosan/nano-MgO/ red cabbage anthocyanins multifunctional films via colloid formation and its application on shrimp preservation. *Food Packaging and Shelf Life*, 37: 101074.
- Yadav, S., Mehrotra, G.K., Bhartiya, P., Singh, A., Dutta, P. K. 2020. Preparation, physicochemical and biological evaluation of quercetin based chitosan-gelatin film for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 227: 115348.
- Yadav, S., Mehrotra, G. K., Dutta, P.K. 2021. Chitosan based ZnO nanoparticles loaded gallic-acid films for active food packaging. *Food Chemistry*, 334: 127605.
- Yong, H., Wang, X., Bai, R., Miao, Z., Zhang, X., Liu, J. 2019a. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix. *Food Hydrocolloids*, 90: 216-224.
- Yong, H., Liu, J, Qin, Y, Bai, R., Zhang, X., Liu, J. 2019b. Antioxidant and pH-sensitive films developed by incorporating purple and black rice extracts into chitosan matrix. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137: 307-316.
- Yu, S. H., Tsai, M. L., Lin, B. X., Lin, C. W., Mi, F. L. 2015. Tea catechins-cross-linked methylcellulose active films for inhibition of light irradiation and lipid peroxidation induced b-carotene degradation. *Food Hydrocolloids*, 44: 491-505.
- Zeng, P., Chen, X., Qin, Y. R., Zhang, Y. H., Wang, X. P., Wang, J. Y., Ning, Z. X., Ruan, Q. J., Zhang, Y. S. 2019. Preparation and characterization of a novel colorimetric indicator film based on gelatin/polyvinyl alcohol incorporating mulberry anthocyanin extracts for monitoring fish freshness. *Food Research International*, 126 (108604).
- Zhang, Z. Y., Shi, Q., Zhang, Y., Liu, J., Wu, X., Fang, Z. 2021. Development and characterization of active and pH-sensitive films based on psyllium seed gum incorporated with free and microencapsulated mulberry pomace extracts. *Food Chemistry*, 352: 129333.
- Zhou, L., Wang, Y. 2021. Physical and antimicrobial properties of zein and methyl cellulose composite films with plasticizers of oleic acid and polyethylene glycol. *LWT-Food Science and Technology*, 140: 110811.
- Zhou, X., Liu, X., Liao, W., Wang, Q., Xia, W. 2023. Corrigendum to: Chitosan/bacterial cellulose films incorporated with tea polyphenol nanoliposomes for silver carp preservation. *Carbohydrate Polymers*, 301: 120297.

ÖZGEÇMİŞ

Ahsen TEZER KARABOĞA

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2019-2023	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A. B. D., Antalya
Lisans 2004-2009	Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya A. B. D., Eskişehir

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Uzman 2019-Devam Ediyor	Alfa Tehlikeli Madde Güvenlik Danışmanlığı Tehlikeli Madde Güvenlik Danışmanı, Antalya
Laboratuvar Sorumlusu 2011-2012	Proanaliz Laboratuvarlar Grubu Su Analizleri Bölüm Sorumlusu ve Kalite Müdürü, Antalya
Laboratuvar Sorumlusu 2010-2011	Laben Tarımsal Analizler Laboratuvarı Kurşun ve Nitrat Sorumlusu, Antalya

ESERLER

Projeler

- Polisakkarit Bazlı pH'a Duyarlı Kolorimetrik Yeni Antimikrobiyal Nanokompozit Biyoindikatör Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tez Projesi, Proje No: FYL-2021-5601, Yürütücü: Prof. Dr. Sibel TUNÇ, Araştırmacı: Ahsen TEZER KARABOĞA. Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimi, 2021-2023.