

T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**ANTİMİKROBİYAL ETKİLİ BİYOBOZUNUR FİMLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET FATİH ÖZDEMİR

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. LEVENT DEĞİRMENCİ

BİLECİK, 2025

10690528

T.C.

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**ANTİMİKROBİYAL ETKİLİ BİYOBOZUNUR FİMLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET FATİH ÖZDEMİR

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. LEVENT DEĞİRMENCİ

BİLECİK, 2025

10690528

BEYAN

“Antimikrobiyal etkili biyobozunur filmlerin üretimi ve karakterizasyonu” adlı yüksek lisans yeterlilik tezi projesinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığı, aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu Kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; proje ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve bilgilerinin beyan dılması gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	X	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)		2023.01-BŞEÜ.01-02	
2- TÜBİTAK			
Diğer;			
ETİK KURUL onayı var			
İse;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

MEHMET FATİH ÖZDEMİR

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Tez çalışma sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Levent Değirmenci'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez kapsamında gerçekleştirilen analizlerde yardımını ve tecrübesini esirgemeyen başta Dr. Öğr. Üyesi Özge Kaygusuz olmak üzere tüm Biyoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi personeline teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, her aşamada moral veren eşime ve çocuklarıma teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Fatih ÖZDEMİR

2025

ÖZET

ANTİMİKROBİYAL ETKİLİ BİYOBOZUNUR FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Biyobozunur filmler gıda muhafazasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda muhafazasında nihai hedef saklanacak ürünün son kullanım tarihine kadar tazeliğini korumasıdır. Bu kapsamda kullanılan filmlerin gıda ile bir arada kullanılabilmesi ve film malzemesinin başlı başına kontaminasyon kaynağı olmaması bir gereklilik olarak ön plana çıkmaktadır. Film malzemesi seçiminde malzemelerin doğada parçalanır olması kadar önemli bir başka husus malzemeye farklı içerikler katılabilmesi ve buna bağlı olarak özelliklerinin değiştirilebilmesidir. Bu konuda yapılan çalışmalarda en fazla biyobozunur filme anti mikrobiyal özellik kazandırılması ile ilgili olanlar dikkat çekmiştir.

Sunulan çalışma biyobozunur filmlerin üretiminde en fazla kullanılan malzemeler arasında yer alan polivinil alkol (PVA) ve nişasta kullanılarak üretilen filmleri içermektedir. Film sentezi sırasında mümkün olduğunca uygulaması kolay bir reçetenin oluşturulmasına özen gösterilmiş, üretim sırasında filme anti mikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla birtakım modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Film reçetelerinin modifikasyonunda hem filme antimikrobiyal özellik kazandırmak hem de filmin dayanımını arttırmak amacıyla sentez bileşenlerine tri sodyum fosfat ve nane ekstraktı eklenmiştir. Sentezlenen filmler ile elde edilen ilk sonuçlar, üretilen filmler ile kısa süreli tavuk parçalarının saklanabileceğini göstermiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen damlama kaybı testlerinde film ile sarılan tavuk parçaları 24, 48, 72 ve 168 saat buzdolabında bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar filmin dayanımını düşük olduğunu göstermiştir. Bu nedenle film dayanımının artırılması için reçeteler modifiye edilmiş, bu kapsamda reçetelerin su oranlarında 1/5 oranında azaltmaya giderken gliserol oranında da önemli oranda azaltma yapılmıştır. Bu şekilde sentezlenen filmlerin özellikle şişme indekslerinde görülen artış, filmlerin suya dayanımının arttığına dair ilk bulgu olarak belirlenmiştir. Filmler ile yapılan damlama kaybı testlerinde %5'in altında bir kaybın gözlenmesi film reçetelerine uygulanan modifikasyonların işe yaradığına dair bir başka bulgudur. Son olarak filmler ile yapılan anti mikrobiyal aktivite testlerinde modifikasyon kapsamında eklenen CaCl_2 ile anti mikrobiyal aktivitenin görülmesi filmlerin tezin amacına uygun olarak sentezlendiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunma, Film, PVA, Nişasta, Anti mikrobiyal aktivite.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE FILMS WITH ANTI MICROBIAL ACTIVITY

Biodegradable films have extensively been utilized in food preservation. The goal of food preservation is to maintain product freshness until expiration date. To achieve this goal, the ingredients of biodegradable films should be compatible with the food and the ingredients should not cause contamination during interaction. Besides biodegradability, the ingredients forming the film should both be adjustable and replaceable to enable the change of properties towards achieving anti-microbial activity. Hence studies related to film syntheses were focused on achieving anti-microbial activity.

The present study investigated synthesis of poly vinyl alcohol and starch containing biofilms. Synthesis procedure was established considering facile combination of the ingredients. PVA and starch as the main constituents was enriched with various ingredients to achieve anti-microbial activity.

Tri sodium phosphate and mint extract were added to synthesis procedure to maintain both anti-microbial activity and strength. Initial results obtained with films indicated that these films could have safely been utilized in preservation of chicken parts. Drip loss studies with chicken were conducted with samples refrigerated for 24, 48, 72 and 168 hours. Results indicated accelerated film degradation. Hence the procedures utilized in the synthesis was modified with a decrease of water (1/5 ratio) and glycerol amount. The increase in swelling index values was determined as the first result implying the increase of film strength. Drip loss measurements conducted in the presence of modified films indicated losses below the threshold of 5% which was another validation of the improvement observed via modification. Anti microbial activities of the films revealed the effect of CaCl_2 included to the recipe as additive. A comparison between the control incubated solely with *Salmonella* sp. and samples prepared with film addition revealed a decrease in total colony number. This result was interpreted as the synthesis of films successful in the storage of chicken.

Keywords: Biodegradation, Film, PVA, Starch, Anti microbial activity.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Biyolojik Temelli Biyobozunur Polimeler.....	7
2.1.1. Poli laktik asit (PLA).....	7
2.1.2. Polihidroksialkonoatlar (PHA).....	8
2.2. Nişasta.....	9
2.2.1. Biyobozunur Polimer Olarak Nişasta.....	9
2.2.2 Nişasta Temelli Biyobozunur Materyallerin İşlenme Yöntemleri.....	10
2.3. Gıda Ambalaj Malzemesi Olarak Nişastanın Kullanımı.....	11
2.4. Petrol temelli biyobozunur polimerler.....	14
2.4.1. Poli butilen süksinat (PBS)	15
2.4.2. Polikaprolakton (PCL).....	16
2.5. Poli vinil alkol (PVA).....	18
2.6. Gıda Ambalaj Malzemesi Olarak Nişasta/PVA Karışımlarının Bir Arada Kullanıldığı Çalışmalar	19
2.6.1. Nişasta/PVA karışımlarının performansını etkileyen parametreler	19
2.6.2. Nişasta/PVA film karışımları ile yapılmış çalışmalar	21
2.7. Literatür değerlendirmesi sonucunda tezin kapsamının belirlenmesi.....	22

3. MATERYAL VE METOD	25
3.1. Biyobozunur film reçetelerinin oluşturulması	25
3.1.1. 1. Sentez aşaması	25
3.1.2. 2. Sentez aşaması	27
3.2. Karakterizasyon çalışmaları	28
3.2.1. Nem İçeriği, Suda Çözünürlük, Şişme İndeksi	28
3.2.3. Renk Tayini	29
3.3. Performans analizleri	29
3.3.1. Damlama kaybının belirlenmesi	29
3.3.2. Kuru Madde Tayini	30
3.3.3. Anti mikrobiyal etkinin belirlenmesi	30
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	31
4.1. 1. Sentez prosedüründen elde edilen sonuçlar	32
4.2. 2. Sentez prosedüründen elde edilen sonuçlar	35
4.3. 2. Sentez prosedürü ile elde edilen filmlerin anti mikrobiyal aktivite sonuçları ...37	
5. ÖNERİLER	42
KAYNAKÇA	43
EKLER	49

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3. 1. Tez çalışması kapsamında geliştirilen reçeteler.....	26
Tablo 3. 2. Tez kapsamında gerçekleştirilen 2. Sentez prosedürüne ait reçeteler	28
Tablo 4.1. Anti mikrobiyal etkinin belirlenmesi kapsamında gerçekleştirilen inkübasyonlarda elde edilen <i>Salmonella</i> sp. koloni sayıları.....	40



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1. Biyobozunur polimelerin köken temelli sınıflandırılması.....	6
Şekil 4. 2. Reçetelerin suya dayanım performanslarının incelenmesi	32
Şekil 4. 3. Tez çalışması kapsamında sentezlenen filmlere ait örnek görsel (Reçete 1: PVA).	33
Şekil 4. 4. Parlaklık değerlerinin reçete içeriğiyle değişimi	33
Şekil 4. 5. Reçete içeriğinin damlama kaybına etkisi.....	34
Şekil 4. 6. 2. Sentez reçetesi ile oluşturulan filmlerin suya dayanım performansı incelenmesi	36
Şekil 4. 7. 2. Sentez reçetesi içeriğinin damlama kaybına etkisi.....	37
Şekil 4. 8. 10^7 oranında seyreltilen Salmonella sp. suşlarının üreme performanslarına sentezlenen filmlerin etkilerinin incelenmesi... ..	38
Şekil 4. 9. 10^8 oranında seyreltilen Salmonella sp. suşlarının üreme performanslarına sentezlenen filmlerin etkilerinin incelenmesi... ..	39
Şekil 4.10. Toplam koloni sayılarının filmlere ve kontrole göre değişimleri... ..	40

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

PVA: Poli vinil alkol

Nİ: Nişasta

TSF: Tri sodyum fosfat

NE: Nane ekstraktı

CaCl₂: Kalsiyum klorür



1. GİRİŞ

Ambalajlama gıdaların taahhüt edilen son kullanma tarihine kadar saklanmasında soğuk zincir ile bir arada yürütülen bir işlem olarak ön plana çıkmaktadır. Ambalajlama özellikle nüfus artışına bağlı olarak gıdaya talebin en yüksek düzeyine geldiği günümüzde önem kazanmıştır.

Ambalajlamada kullanılan malzemeler gıdaların bozulması ile sonuçlanacak farklı senaryolara karşı gıdayı korumak amacıyla seçilmektedir. Bir başka deyişle gıdanın muhafazası malzeme seçiminde ilk önceliktir. Ambalajlamada ikinci hedef tüketiciden ziyade üretici ile ilgilidir. Üretici kullandığı malzemenin uygun fiyatlı olmasını istemektedir. Dolayısıyla ambalajlamada nihai hedef kaliteden ödün vermeden en uygun malzemeyle üretimin yapılmasıdır.

Üretimde kullanılan ambalaj malzemeleri incelendiğinde ilk olarak cam, tahta, karton/kâğıt ve metal malzemelerin tercih edildiği görülmüştür. Tüm malzemeler ambalajlama için gerekli kalite kriterini karşılamaktadır. Ancak zaman içinde artan nüfusa bağlı olarak artan talep, bu malzemelerin kullanımını ekonomik olmaktan çıkarmış ve üreticiler aynı kalite özelliklerini karşılayan, uygun fiyatlı plastıklere yönelmişlerdir.

Plastikler petrol temelli polimer grubuna verilen genel isimdir. Petrol temelli olmaları orta vadede tükenecekleri anlamına gelse de üretimlerinin diğer ambalaj kaynaklarıyla kıyas götürmeyecek şekilde sürdürülebilir olması tercih edilmelerinde en önemli nedendir.

Plastiklerin dünya genelinde üretimleri 30-40 yıl gibi görece kısa bir zaman öncesine dayanmaktadır. Ancak bu kısa zaman diliminde bile varlıkları çevresel kaygıların tetiklenmesine yeterli olmuştur. Plastikler doğada bozunmamakta, geri dönüşümleri sınırlı olmakta ve artan nüfusa bağlı artan oranda birikmektedir. Durumun ciddiyetinin anlaşılması yarım asrı bile bulmamıştır.

Plastik kullanımında sınırlamalar daha ziyade tüketici tarafında oluşan bilinçle alakalıdır. Tüketici aynı özellikleri taşıyan ancak çevreye zararlı olmayan ikamelerin ambalaj malzemesi olarak devreye alınmalarını talep etmektedir. Bu talebe cevaben iki polimer grubu ambalaj formülasyonlarında yerlerini almaya başlamıştır. İlk grup olan petrol temelli biyobozunur polimerler uygun mekanik özelliklere sahiptir. Ancak petrol gibi orta/uzun vadede sürdürülebilirliği tartışmalı bir hammaddeye sahip olmaları ayrıca doğada bozunma oranlarının görece yavaş olması bu polimerlerin tek olarak kullanımlarında en büyük engeldir. İkinci grup biyobozunur polimerler sürdürülebilir ve tüm polimer içinde en uygun fiyatla temini mümkün

polimerlerdir. Ancak bu polimerlerin de zayıf mekanik özellikleri tekli kullanımlarında engel oluşturmaktadır.

Ambalaj malzemesinde günümüz itibarıyla nihai çözüm sözü edilen bu iki malzemenin karışım halinde kullanılarak olumsuz özelliklerinin optimize edilmesidir. Sunulan tez çalışmasının kapsamı arasında yine bu iki grup malzemenin bir arada kullanımı yer almaktadır. Ambalaj malzemesinin polimerlerden oluşması tek başına yeterli değildir. Polimer karışımlarına eklenen katkı maddeleri ile ambalaja gıda saklamada malzemeyi ön plana çıkararak bir takım özellikler kazandırılmaktadır.

Ambalaj malzemesine kazandırılan ek özellikler arasında en önemlisi malzemenin anti mikrobiyal aktivitesinin artırılmasıdır. Katkı maddeleri ayrıca UV ışınına ve su buharına karşı malzemeye direnç kazandırmakta bazı durumlarda malzemenin çekme dayanımı, kopmada direnç vb. mekanik özelliklerinde de iyileşme sağlamaktadır. Tez kapsamında iki farklı polimer grubuna ait PVA, nişasta ile birlikte tri sodyum fosfat (TSF) ve nane ekstraktı (NE) katkı maddesi olarak değerlendirilecektir. Malzemeler farklı reçeteler ile bir araya getirilecek ve etkileri de tez kapsamında detaylandırılan analizlerle incelenecektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Gıdaların üreticiden tüketiciye ulaştırılması başlı başına bir süreçtir. Gıdanın hijyen kurallarına ve mevcut standartlara uygun olarak üretilmesi üreticinin sorumluluğundadır. Ancak üreticiden tüketiciye gıdanın ulaştırılması pek çok faktörü içinde barındıran karmaşık bir süreçler bütünüdür. Genel bir çerçevede özetlenecek olursa gıda üreticiden çıkışı sonrasında satıcıya ulaştırılır. Satıcıda talebin sıklığına ve üretimin yoğunluğuna bağlı olarak bir süre bekler ve sonrasında tüketiciye ulaşır. Gıdanın tüketici tarafından temin edilmesi esasen son aşama değildir. Kalan son aşama gıdanın tüketici tarafından ihtiyacına uygun olarak belirli bir sürede kullanılmasıdır. Tüm aşamalarda gıda soğuk zincir ile uygun koşullarda taşınsa bile gerek satış sonrasında gerek tüketici tarafından temin sonrasında belirli bir süre beklemektedir. Bir başka deyişle günümüzde üretilen gıdalarda temel beklenti gıdanın kabul edilebilir bir süre zarfında tazeliğini koruyabilmesidir. Bu süre örneğin bakliyatlar da aylar ile ifade edilirken süt, yoğurt vb. ürünlerde günlerle ifade edilmektedir. Ancak her halükârda gıda önceden belirlenecek bir süre boyunca tazeliğini korumak zorundadır.

Bu noktada devreye gıdaların ambalajlanması girmektedir. Ambalajda kullanılan malzeme sürdürülebilir gıda üretimi için hayati bir öneme sahiptir. Ambalaj malzemesinin seçiminde tüketicinin temel beklentisi satın aldığı ürünün son kullanım tarihine kadar tazeliğini koruyabilmesi, bir başka deyişle satın aldığı ürünü kaliteden ödün vermeden tüketebilmesidir. Ambalaj malzemesinin önemi burada kendini göstermekte ve malzeme ile gıdanın teması zaman faktörü de devreye girdiğinde gıdanın özelliklerinde kayda değer değişimlere neden olabilmektedir. Sonuç olarak üreticiden çıktığı haliyle gıdanın ulaştırılmasında doğru ambalaj malzemesinin seçimi sürdürülebilir üretimin temel koşuludur (Raheem, 2012: 177).

Gıda ambalajında kullanılan malzemeler ihtiyaca göre sert veya esnek olabilmektedir. Farklı malzemeler olabilmekle birlikte en fazla camın kullanıldığı sert malzemelerde öncelikli hedef gıdaların fiziksel zararlara karşı korunabilmesidir. Esnek malzemelerde amaç gıdaların fazla yer kaplamadan uygun koşullarda taşınmasıdır. Ancak sert veya esnek tüm kullanılan malzemelerde temel hedef mikroorganizmaların inaktive edilmesidir. Mikroorganizmaların inaktive edilmesi süttte olduğu gibi üretim sırasında gerçekleştirilebilirken sebze, meyve, et vb. gıdalarda paketlemeden sonra besin maddesindeki mikroorganizma popülasyonunun korunması şeklindedir. Mikroorganizma popülasyonunun belirli bir asgaride tutulması özellikle esnek ambalaj malzemelerinde olmazsa olmaz bir dizayn hedefi olarak ön plana çıkmaktadır (Raheem, 2012: 177).

Ambalajlama malzemesinin seçiminde belirleyici unsurlar ön plana çıkmaktadır. Öncelikli olarak ambalaj malzemesinin üretim maliyetine etkisi önemlidir. Nüfusun az olduğu dönemlerde metal, cam vb. sert malzemeler kaliteli olmaları nedeniyle rağbet görürken özellikle nüfus artışına bağlı olarak artan miktarlarda üretim bu malzemelerin alternatiflerinin kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Bu nedenle günümüzde en fazla tercih edilen ambalaj malzemesi plastiktir. Plastik hem üreticiye hem de tüketiciye belirli avantajlar sağlamaktadır. Üretimi kolay ve düşük maliyetlidir. Bu nedenle üretici tarafından tercih edilmektedir. Plastik malzeme ile ambalajlanan gıda tazeliğini uzun süre koruyabilmekte ve cam, metal vb. sert malzemelere kıyasla tüketiciye ürününü daha pratik saklama imkanı sağlamaktadır.

Günümüzde en fazla kullanılan ambalaj malzemesi polimer bazlı materyallerden üretilmektedir. Polimerler arasında en fazla tercih edilenler düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (LDPE; HDPE), doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), polistiren (PS), polipropilen (PP) ve polietilen tera fitalattır (PET). Bu polimerler fosil yakıt bazlı polimerler olarak bilinmekte ve bugün itibarıyla en fazla tercih edilen malzemeler olma özelliklerini sürdürmektedirler. Ancak özellikle nüfustaki aşırı artış, biyobozunur olmayan bu malzemelerin doğada birikmesine neden olmakta ve kullanım sonrası arta kalan malzemeler ekosistem için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Gelişen teknolojiyle birlikte bilgiye hızlı ulaşım sonucunda doğada biriken polimerlerin ciddi bir tehdit olduğunun farkına varılmış ve ambalaj malzemelerinde alternatif arayışına gidilmiştir. Polimer malzemelerin uygun fiyatlı olması ve esasen gıda ambalajlanmasında mükemmel performans göstermeleri nedeniyle yakın gelecekte bu malzemelerin tamamıyla değiştirilmeyeceği muhakkaktır. Bununla birlikte bu polimerler ile benzer özellikleri gösteren alternatif malzemelerin geliştirilmesine devam edilmektedir. Son zamanlarda az da olsa kullanımlarına da başlanmıştır.

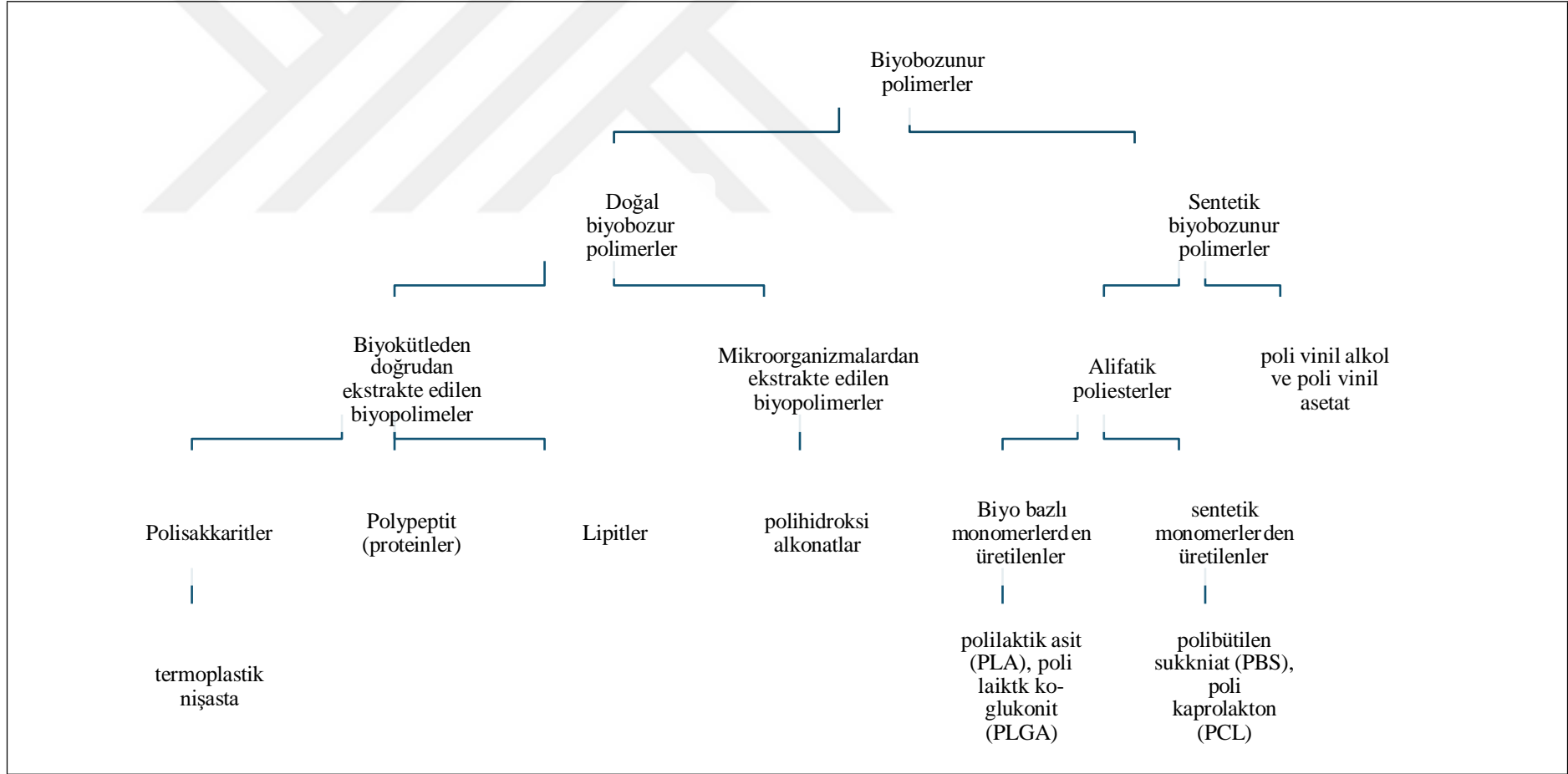
Polimer alternatifi denilince ilk akla gelen biyobazlı ve biyobozunur polimerlerdir. Biyobazlı polimerlerin tercih edilmesinde temel neden üretimleri sırasında fosil yakıt bazlı polimerlere kıyasla %65 daha az enerjiye gereksinim duymalarıdır. Foto ve termo bozunur polimerlerin de geniş bir üretim alanı olmasına rağmen besin endüstrisi denilince biyobozunur polimerler ilk olarak akla gelmekte ve yapılan çalışmaların önemli bir bölümünü bu polimerler oluşturmaktadır (Zhang vd., 2022: 136).

Biyobozunur polimerler ile ilgili çalışmaların artış göstermesi elbette bir tesadüf değildir. Gıda ambalajlanmasında kullanılan malzemelerin evriminde ambalaj maliyeti kadar müşterinin değişen talepleri de büyük rol oynamaktadır. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte bilgiye erişimin kolaylaşması tüketicide plastiklerin çevreye verdiği zararlarla ilgili belirli bir

algının oluşmasına neden olmuştur. Ülkelerinde yine çevresel kaygılarla ambalaj malzemelerine getirdiği yasal kısıtlamalar sonucunda biyobozunur polimerlerin kullanımı yaygınlaşmıştır (Singh vd., 2012: 367).

ASTM D6400 standardına göre kompost ortamında bozduğunda çevreye su, CO₂, biyokütle ve inorganik bileşikler veren, bunların dışında çevreye zararlı bileşik vermeyen malzemeler biyobozunur olarak adlandırılmaktadır. Organik içeriğin çevreye kazandırılması nedeniyle pratikte biyobozunur polimerler bozunmayan polimerlere kıyasla çevreye daha pozitif etki göstermektedir. Bu polimerler ile ilgili çalışmaların etkileri uzun vadede hedeflenmekte ve sürdürülebilir üretimle birlikte çevrede kademeli bir atık azalmasının olacağı ümit edilmektedir (Cakmak, 2024: 341).

Biyobozunur polimer farklı faktörlere göre sınıflandırılabilirlerdir. Bunlar arasında polimerin kökeni, sentez metodu, kimyasal birleşim, ekonomik önem, işleme yöntemi ve uygulamaları yer almaktadır. En fazla kullanılan köken temelli sınıflandırma basitleştirilmiş olarak Şekil 1.'de verilmiştir (Samir vd., 2022: 4).



Şekil 2. 1. Biyobozunur polimerlerin köken temelli sınıflandırılması

Kaynak: (Samir vd., 2022: 4)

Yapılan çalışmalar incelendiğinde ambalaj malzemesi olarak kullanılan polimerlerin biyolojik temelli biyobozunur polimerler, petrol temelli biyobozunur polimerler, yenilenebilir ve petrol bazlı kaynaklardan üretilen biyobozunur polimerler olarak üç farklı grupta incelendiği görülmüştür.

2.1. Biyolojik Temelli Biyobozunur Polimerler

2.1.1. Poli Laktik Asit (PLA)

Mısır nişastası, şekerpancarı, farklı bitkilerin kökleri tapioka gibi farklı kaynaklardan ekstrakte edilen laktik asidin kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda polilaktik asit (PLA) elde edilmektedir (Scaffaro vd., 2021: 3; Muthuraj vd., 2018: 4). PLA kırılğan yapısı nedeniyle belirli bir esneklik gerektiren gıda ambalajlamasından ziyade tek kullanımlık bardak, tabak vb. masada kullanılan ürünlerin yapımında ayrıca besinlerin kutu, şişe vb. taşıyıcılarda paketlenmesinde içerik bileşeni olarak kullanılmaktadır. PLA ile ilgili araştırmaların devam etmesinde en önemli etken büyük oranda hidrasyon ile bozunan bu polimerin türdeşleri arasında biyobozunurluğunun görece yüksek olmasıdır. PLA'nin hem yük altında hem de termal olarak kristallenebilmekte ayrıca farklı polimerler ile bir arada işlenebilmektedir. Tüm bu özellikleri nedeniyle ambalaj yapımında tercih edilen bir polimer olarak ön planan çıkmıştır (Nagarajan vd., 2016: 2899; Elsayy vd., 2017: 1347).

PLA'nın geniş kapsamlı üretiminde en büyük engel sertliğidir. Kırılğan yapısı nedeniyle PLA, L-laktid ve D-laktid eklenerek oluşturulan PLLA ve PDLA bileşikleri ile sterekompleks oluşturularak kullanılmaktadır. PLLA ve PDLA ile bir arada kullanım sonucunda PLA kullanılarak üretilen bileşiklerde mekanik ve termal dayanımın arttığı ayrıca üretilen malzenin hidroliz ile degradasyonunun azaldığı rapor edilmiştir (Khouri vd., 2024: 3).

PLA'nın geliştirilmeye açık özellikleri nedeniyle gıda ambalajında ticari olarak kullanımının ancak yakın gelecekte mümkün olabileceği öngörülmektedir. Bununla birlikte bu polimerin kullanıldığı sınırlı sayıda da olsa çalışma bulunmaktadır. Bunlar arasında yer alan bir çalışmada PLA nanokompozitlere %8 oranında TiO₂ eklenmiş ve bileşik UV radyasyonu altında tutulmuştur. Elde edilen malzemenin anti fungal ve anti mikrobiyal özellikleri sırasıyla *A. Fumigatus* ve *E.coli* için %99.9 ve %94.3 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar elde edilen kompozit malzemenin gıda ambalajlanmasında etkili olacağını göstermiştir (Fonseca vd., 2015: 1).

PLA'nın tek olarak ambalaj malzemesi yapımında kullanımı belirli özellikleri nedeniyle mümkün olamamaktadır. Bu özellikler arasında en önemlileri arasında yer alan ısıda eğilme sıcaklığı düşüktür. Bu nedenle özellikle soğuk zincir ile transfer edilen meyve sebzelerin korunmasında kullanım alanı bulmaktadır. Ancak malzemenin belirli bir ısının altında tutulma zarureti kullanımı önünde en önemli engeldir. Bir başka problem biyobozunur malzemelerin önemli bir dezavantajı olan düşük nem bariyeridir. Bu nedenle malzeme bisküvi ve hamur işleri gibi özellikle neme duyarlı olan besin maddelerinin saklanması tek başına kullanılamamaktadır. PLA'nın polipropilen (PP), polietilen (PE) vb. diğer polimerler ile kullanılması veya SiO₂ ve Al₂O₃ ile kaplanması söz konusu bariyer özelliklerinde iyileşme sağlasa da çalışmalar henüz gelişme aşamasındadır (De Luca vd., 2023: 1309).

2.1.2. Polihidroksialkonoatlar (PHA)

PHA bakteri ve bitki gibi yenilebilir kaynaklardan üretilen biyoyoumlu, biyobozunur, toksik olmayan poliesterlerdir (Atiwesh vd., 2021: 3). Polimer kısa zincirli üretildiğinde polihidroksibütirat (PHB) adını almaktadır. Kısa zincirli PHB en fazla araştırılan polimerlerdendir. PHB ile ilgili ticari üretim çalışmaları devam etmektedir. Ancak yapının kırılkan olması, yavaş kristallenmesi, termal stabilitesinin ve eriyik işlenebilirliğinin düşük olması polimerin ticari olarak takdimine engel olmaktadır (Hubbe vd., 2021:2028).

PLA'da olduğu gibi PHA polimerler için de çözüm farklı katkılarla özelliklerinin iyileştirilmesidir. Bu konuda yapılan en bilindik uygulamalardan birisi polimerin kopolimerizasyonudur. Polimerin hidroksi valerat (HV) ile kopolimerizasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada yapıya eklenen HV ile polimer yapısının sünekliği ve sertliğinde PHB'ye kıyasla artış olduğu belirlenmiştir (Cakmak, 2024: 342). PHA'nın odunu ile birlikte kullanıldığı bir başka çalışmada bozunur olmayan odunu ununa %50 oranında PHA eklenmiş ve malzeme dayanımı 12 ay süresince üretilen malzemenin etkin kullanılmasıyla incelenmiştir. Malzemenin hem iç hem de dış ortam koşullarında incelendiği çalışmada sonuçlar PHA'nın eklenmesiyle yapının mekanik dayanımında tolere edilebilir bir azalmanın olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar eklenen PHA miktarında bir optimizasyona gidilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur (Chan vd., 2020: 1571).

Ambalaj malzemelerinde genellikle polimerler tek başına kullanılmamaktadır. Yukarıda PHA ile ilgili verilen örnekler dikkate alındığında bu polimerinde istisna olmadığı görülmüştür. Polimerlerin modifikasyonunda ko-polimerizasyon dışında en fazla kullanılan yöntemlerden birisi de yapıya katkı maddelerinin eklenmesidir. Katkı maddeleri farklı

bileşenlerden özelliklerine göre seçilebilmektedir. Dolayısıyla katkı maddeleri ile ilgili bilgiler yapılan çalışmalardan seçilerek verilmiştir. Konuyla ilgili bir çalışmada PHA yapısına elma başta olmak üzere pek çok meyvenin yapısında doğal olarak bulunan floretin çözücü dökme metoduyla eklenmiştir. Elde edilen PHA/floretin filmlerin anti-oksidan, anti-mikrobiyal ve morfo-mekanik özellikleri PHA ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuçlardan floretinin, filmin mekanik ve hidrofilik özelliklerine düşük etki gösterdiği anlaşılmıştır. Yapıya eklenen floretin bileşene anti-oksidant özellik kazandırırken floretin ilavesiyle besin patojeni olarak bilinen *Listeria monocytogenes* (ATCC 13932) suşuna karşı anti mikrobiyal etkinin arttığı görülmüştür (Mirpoor vd., 2023:1). Hidroksi valerat ile zenginleştirilmiş PHA yapısına (PHBV), aloe emodin (AE) eklendiği bir çalışmada elde edilen filmin kontamine bakteriyi mavi ışık altında elimine ettiği belirlenmiştir. Bakterinin inaktive edilmesi yapıda yer alan AE'nin foto aktivasyonu ile mümkün olmuştur. Yapıya eklenen AE'nin su temas açısına, mekanik özelliklere ve filmin mikroskopik yapısına herhangi bir etkisi olmazken *Escherichia coli* 'ye karşı yürütülen anti mikrobiyal aktivite testlerinde filmin tekrarlı kullanımına bağlı olarak azalma olduğu belirlenmiştir (Le vd., 2021:1).

2.2. Nişasta

2.2.1. Biyobozunur Polimer Olarak Nişasta

Nişasta uygun fiyatlı, yenilenebilir ve özellikleri kolaylıkla ayarlanabilen bir biyopolimer olarak ön plana çıkmaktadır. Farklı polimerler ile karışabilmesi uygun fiyatı da göz önüne alındığında nişastayı türdeşleri arasında ön plana çıkarmaktadır. Nişastanın bir başka avantajı kolaylıkla ve yüksek oranlarda sentezlenebilmesidir. Bu özelliği örneğin PHA gibi mikroorganizmalar tarafından düşük miktarlarda üretilen polimerler karşısında ek bir avantaj sağlamaktadır. Temel olarak amiloz ve amilopektin bileşiklerinin belirli oranlarda yer aldığı polimerin özellikleri büyük oranda bu bileşiklerin yapıdaki oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Yapıda yer alan amiloz ve amilopektin oranı dışında camsı geçiş sıcaklığı ve kristallinite polimerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Gıda ambalaj malzemesinde biyobozunur polimer denilince akla ilk gelen polimerlerden birisi nişastadır. Bunun en önemli nedeni polimerin başta sindirilebilirlik, çözünürlük, koyulaşma kuvveti, kesme stabilitesi olarak bilinen içsel özelliklerinin kimyasal modifikasyon ile iyileştirilebilmesidir. Kimyasal modifikasyonda temel hedef yapıya

moleküler düzeyde fonksiyonel grupların eklenmesi ile polimerin bulk özelliklerinin değiştirilebilmesidir (Cakmak, 2024: 343).

Sonuç olarak kimyasal modifikasyona yatkınlığı nişastayı ön plana çıkarmaktadır. Nişastanın tek başına gıda ambalajlanmasında kullanımı henüz mümkün gözükme de polimere farklı biyopolimerler ve katkıların eklenmesiyle özellikleri iyileştirilebilmektedir. Farklı katkı maddelerin etkilerinin yanı sıra sentez yöntemlerinin modifikasyonu ile ilgili çalışmalar da devam etmektedir. Ancak gelinen noktada nişastanın tek başına bir alternatif olarak plastik malzemelerin yerine kullanılmasının ticari olarak mümkün olmadığı anlaşılmıştır (Cheng vd., 2021: 1).

2.2.2. Nişasta Temelli Biyobozunur Materyallerin İşlenme Yöntemleri

Nişastanın işlenme yöntemleri üretilen malzeme miktarına, prosesin nihai hedefine ve malzemenin hangi gıda ambalajında kullanılacağına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Başlıca işleme yöntemleri aşağıda verilmiştir:

Film Çözelti Döküm Metodu

Nişasta temelli biyo bozunur malzeme üretiminde en fazla kullanılan ve akla ilk gelen yöntemler arasındadır. Öncelikle çözelti ve çözücünün bir arada olduğu bir film süspansiyonu hazırlanır. Bu çözelti sonrasında pürüzsüz bir cam veya plastik yüzeye dökülür. Film oluşumu süspansiyondaki çözücünün oda sıcaklığında veya bir etüv içinde buharlaştırılmasıyla tamamlanır.

Film oluşumunda bir dezavantaj daha doğrusu bir kusur olarak görülen tek durum oluşan film yüzeyinde hava kabarcıklarının oluşumudur. Bu nedenle yöntem kullanılırken süspansiyon dökülmeden önce içerisine gaz aktararak hava kabarcıklarının giderilmesi tavsiye edilmektedir (Gao vd., 2020: 377).

Yöntem pratikte uygulanması kolay olmasına rağmen yüksek miktarda üretim için maalesef yeterli değildir. Sentez sırasında yüksek oranda su ihtiyacı, uzun kurutma sürelerine ihtiyaç duyulması ve yüksek enerji ihtiyacı nedeniyle ticari olarak tercih edilmemektedir. Yöntem ile ilgili bir başka husus elde edilen filmlerde uniform kalınlığın sağlanmasında karşılaşılan problemlerdir. Bu nedenle film olarak ambalaj malzemesinin eldesi büyük oranda araştırma amaçlı, örneğin laboratuvar ortamında üretim söz konusu ise tavsiye edilmektedir (do Val Siqueira vd., 2021: 123).

Köpük İşleme

Köpük oluşumu genellikle pişirme veya kalıplama ile sağlanmaktadır. Pişirme ile köpük oluşumunda nişasta ve diğer katkıların dışında köpük oluşturuvcu bir ajan ile nihai karışım oluşturulur. Elde edilen karışım sonrasında fırına verilir. Pişirme sırasında elde edilen köpüğün yapısı büyük ölçüde karışımın su içeriğine bağlıdır (Barbosa vd., 2019: 433).

Kalıplama işlemi esasında kontrollü bir pişirme işlemidir. Operasyon sırasında karışım bir kalıp içinde tutulur. Bu sırada sıcaklık ve basınç değiştirilerek köpük oluşumu sağlanır (Engel vd., 2019:2). Süperkritik akışkan ile köpük oluşumunda ise tahmin edileceği üzere nihai köpük yapısını oluşturan gaz kabarcıkları süperkritik CO₂ ile elde edilir. Bu yöntem ile elde edilen nişasta temelli köpüklerde köpük yapısı glutaraldehit ile stabilize edilmektedir (Cheng vd., 2021: 72).

Ekstrüzyon İşleme

Ekstrüzyon işlemi genellikle üfleme, kompresyon kalıp ve enjeksiyon kalıp olarak üç farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Ekstrüzyonun diğer proseslerden en önemli farkı işleme sırasında karışımın suyun olmaması ve işlemenin biyopolimerin termoplastik özelliklerine bağlı olmasıdır (Chen vd., 2021: 5034). Gıda ambalajlamasında film malzemeler daha fazla rağbet görmektedir. Bu nedenle malzeme üretiminde sıklıkla kullanılan metod ekstrüzyon üfleme metodudur. Metod “film çözelti döküm” metoduyla benzer özelliklere sahip malzemenin geniş ölçekte üretimine olanak sağladığından genellikle yüksek ölçekli üretimde tercih edilmektedir (Fishman vd., 2006: 422).

2.3. Gıda Ambalaj Malzemesi Olarak Nişastanın Kullanımı

Kimyasal modifikasyona yatkınlığı ve katkı malzemeleri ile moleküler düzeyde karışabilmesine bağlı olarak nişasta aranan ve üzerinde pekçok alışmanın gerçekleştirildiği bir biyopolimer olarak tercih edilmektedir. Üzüm sapı ve tapyoka nişastasının termal genişleme ile birleştirildiği bir çalışmada elde edilen karışımın SEM analizine göre herhangi bir atık birikiminin olmadığı görülmüştür. Biyopolimer karışımı ile gerçekleştirilen XRD analizi ile tapyoka nişastasına ait yapılar gözlenirken termal genişleme sonrasında yapıda kristallinite kaybının olduğu belirlenmiştir. Elde edilen köpüğün 7 gün sonunda bozunmuş olması termal genişlemenin bu iki bileşen için moleküler düzeyde bir etkileşimi sağlamadığını göstermiştir (Engel vd., 2019: 1). Nisin (Ns) ve Nisin-Etilendiamintetraasetik asit (Ns-EDTA) karışımlarının tapyoka nişastasına eklendiği bir çalışmada biyopolimer karışımı film ekstrüzyon metodu ile elde edilmiştir. Biyopolimer karışımı ile gerçekleştirilen anti mikrobiyal

aktivite testinde EDTA varlığında anti mikrobiyal aktivitenin düşüş gösterdiği belirlenmiştir (Leelaphivat vd., 2022: 10).

Nişasta ile ilgili yapılan bir başka çalışmada termoplastik nişastaya (TPS) farklı oranlarda borik asit eklenmiştir. Borik asit etkisinin optimize edildiği çalışmada borik asit eklenmesiyle elde edilen filmlerin şişme kapasitesi, çözünürlüğü ve su buharı geçirgenliğinde azalma gözlenirken filmlerin saydamlığında artış görülmüştür. Borik asit eklenmesiyle çekme direncinde artışın gerçekleşmesi çalışmada elde edilen en önemli sonuçtur (Yoğurtçu ve Gürler, 2024:1). Mısır nişastasası (CS) ve polilaktik asidin (PLA) ayrı ayrı sentezlenerek iki katman olarak birleştirildiği bir çalışmada CS-PLA çift katmanlı filmler elde edilmiştir. Sentez sonucunda ikili film kalınlıklarında istatistiksel farklılıkların gözlenmesi filmlerin sentezinde kullanılan çözücüye bağlıdır. PLA filmde kullanılan organik çözücü zaman ile buharlaşırken CS filmin sentezinde kullanılan de iyonize su yapıdan belirli oranda ayrılabilmekte ve kalan de iyonize su nişasta filmlerin kalınlıklarında artışa neden olmaktadır. Su buharı geçirgenlikleri arasında film malzemesinden kaynaklı yüksek farklılıkların görüldüğü çalışmada ikili filmlerde film karışımında PLA miktarının artması ile su buhar geçirgenliğinde azalma görülmüştür. Bu durum film karışımlarında nişastanın düşük oranda tutulması gerektiğini göstermektedir (Wang vd., 2024: 629). Kürkümün yüklü biyokompleksler ile nişastanın zenginleştirildiği bir çalışmada nişasta yapısına kompleks film çözelti döküm metodu ile %11'e varan oranlarda eklenmiştir. Sonuçlar nişasta filmlerin yüzey hidrofobitesini ve termal özelliklerinde gözle görülür bir iyileşmenin olduğunu göstermiştir. Ancak çalışmanın en önemli sonucu kompleks eklenmesiyle filmin antioksidant aktivitesinde önemli oranda artış elde edilmesidir. Yabanmersininin kaplandığı filmler ile yapılan incelemeler kompleks katkılı nişasta film kullanımı ile yabanmersinin tazeliğini büyük ölçüde koruduğunu göstermiştir (Li vd., 2024: 13).

Değişen açılma oranlarında tannik asidin nişastaya eklendiği bir çalışmada tannik asit modifikasyonu ile nişasta filmlerde hidrofobite ve adhezyonun ayarlanabildiği görülmüştür. Çeri domatesin ambalajlanmak üzere seçildiği çalışmada sentezlenen filmin domatesin raf ömrünü arttırdığı belirlenmiştir (Xie vd., 2024: 13). Nişastanın ambalaj malzemesi olarak tercih edilmesi önceden belirtildiği üzere pek çok farklı kimyasal ile bir arada işlenebilmesine bağlıdır. Konuyla ilgili yapılmış bir çalışmada karbon bazlı mikroskobik küreler (CD) başlatıcı olarak havucun kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Mikroskobik küreler sonrasında mısır nişastasına film çözelti döküm metoduyla entegre edilmiş ve sonuç ambalaj malzemesinin tazelik koruma özellikleri model besin olarak seçilen bol yağda kızartılmış

köftelerde belirlenmiştir. Sonuçlar film karışımında % CD oranının artmasıyla anti oksidan aktivitesinin arttığını göstermiştir. Film yapısında %CD oranının 5' e ulaşmasıyla *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* mikro organizmalarına karşı anti mikrobiyal aktivitenin %99.9'a ulaştığı belirlenmiştir. Mikroskobik küre varlığında filmin üstün performans göstermesinin CD bileşiklerinin film yüzeyinde homojen dağılımına bağlı olduğu düşünülmüştür. CD film yapısına eklendiğinde yüzeyi sıkılaştırmakta ve karbon içeriğine bağlı olarak filmin elastikliği ve termal kararlılığı artış göstermektedir. Son olarak bol yağda kızartılmış köftelere film kaplanmasıyla besinin tazeliğini koruduğu görülmüştür (Wu vd., 2024: 1).

Nişasta temelli malzemelerde, elde edilen filmin kaplandığı besinin kalite parametrelerini öngörülen bir süre boyunca koruyabilmesi temel beklentidir. Ancak nişastanın bir alternatif olarak petrol bazlı ürünlere karşı sunulmasında temel motivasyon film malzemesinin biyo bozunur olmasıdır. Bu nedenle yapılan çalışmalarda biyobozunurluğun artırılmasına yönelik gayretler dikkat çekmektedir. Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada mısır nişastası ile jelatin film çözelti döküm metodu ile hazırlanmıştır. Nişastanın farklı oranlarda etkilerinin incelendiği çalışmada 2g jelatine 0.25g oranında eklenen nişasta ile malzemenin su buharı geçirgenliğinde ve çekme direncinde iyileşme sağlanmıştır. Malzemenin *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı incelenen anti mikrobiyal aktivite testlerinde de başarılı olduğu belirtilmiştir. Malzemenin biyo bozunurluğunun belirlenmesi amacıyla yapılan denemelerde toprakta gömülen filmlerin çözünerek buğday gelişimini arttırıcı etki gösterdiği görülmüştür. Ambalaj malzemesi olarak muzun kaplanmasında kullanılan film oda sıcaklığında muzun raf ömrünü en az 3 gün süresince uzatmıştır (Dang vd., 2024: 1).

Film sentezinde sıklıkla kullanılan film çözelti döküm metodu uygulanması kolay ancak düşük kapasiteyle üretime olanak sağlayabilen bir prosestir. Bu nedenle üretim prosesine yüksek ölçekli üretimi de karşılayabilecek alternatiflerin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Alternatif yöntemler arasında yer alan "elektro lif çekim" metodunun kullanıldığı bir çalışmada nişasta/çay polifenollerinden oluşan bir karışım elektro lif çekim yöntemi ile üretilmiştir. Çay polifenollerinin film karışımına eklenmesiyle anti oksidan aktivitede olumsuz bir değişim gözlenmezken, bileşiğin en görünür etkisi film malzemesinin hidrofobitesinde belirlenmiştir. Çay polifenollerinin değişen miktarlarda eklenmesinin film malzemesinde gösterdiği etki su temas açılarının yorumlanmasıyla bulunmuştur. Sonuçlar malzeme yapısında çarpaz bağlanma süresinin arttığını göstermektedir. Artan çay polifenol

miktarının antioksidan aktiviteye istatistiksel bir etkisinin olmaması elde edilen sonuçlar arasındadır (Zhang vd., 2021: 1).

Literatür araştırması genel olarak değerlendirildiğinde nişastanın biyobozunur bir polimer olarak rağbet gördüğü, buna karşılık çalışmaların çoğunda araştırmaların laboratuvar ölçeğinde kaldığı görülmektedir. Nişastanın petrol kaynaklı polimerlerin alternatifi olarak ticari takdimi henüz tam anlamıyla mümkün değildir. Bununla birlikte biyobozunur polimerin aynı zamanda çok farklı kimyasallar ile bir arada kullanılabilmesi, bileşik yapısından kaynaklanan olumsuz etkilerin giderilmesine olanak sağlamaktadır. Bu durum nişastayı üzerinde durulması gereken bir malzeme olarak ön plana çıkarmıştır.

2.4. Petrol temelli biyobozunur polimerler

Petrol temelli polimerler ambalaj malzemesi olarak uzun süredir ve etkin bir şekilde kullanılmaktadırlar. Polimerlerin ambalaj malzemesi olarak performansları mükemmeldir. Aynı zamanda üretim maliyetleri de oldukça düşüktür. Sonuç olarak ticari üretimin karşılanması için gerekli kriterleri tamamıyla sağlamaktadırlar. Ancak ticaret iki taraflı bir alışveriştir. Dolayısıyla arzı sağlayan üretici kadar talep oluşturan tüketici de ticarete rol oynamaktadır.

Ambalaj malzemelerinde alternatif arayışına gidilmesi büyük ölçüde tüketici taleplerinden kaynaklanmaktadır. Artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte bilgiye ulaşmanın kolaylaşması, zaman içinde tüketici tarafından bir bilincin oluşmasına neden olmuştur. Tüketici günümüze talepte bulunurken üretilen malın sadece düşük maliyetli değil aynı zamanda çevre dostu olmasını da arzulamaktadır. Petrol temelli ambalaj malzemeleri bu kriteri maalesef karşılayamamaktadır. Ambalaj üretiminde kullanılan malzeme doğada bozunmamaktadır. Nüfusun artması ile birikmekte olan ambalaj malzemeleri artık toplumun tüm kesimleri tarafından fark edilir ölçülere ulaşmıştır.

Nüfus artış belli bir çevresel bilinç geliştirmiş olsa da tam da nedenle petrol bazlı polimerlerden tamamıyla vazgeçmek mümkün değildir. Yukarıda nişasta özelinde belirtilen doğal biyobozunur polimer alternatifleri dışında yine biyobozunur olan ve aynı zamanda petrol temelli olan polimerlerin kullanımı da tercih edilen bir alternatiftir. Biyobozunur petrol bazlı polimerler, polimer yapısına kararlı olmayan eter, ester ve amid bileşiklerinin eklenmesiyle oluşmakta, bir başka deyişle doğada bozunmayan polimerler kimyasal reaksiyonla bozunur hale getirilmektelerdir. Petrol bazlı polimerlerin yapısına eklenen kimyasallar polimer yapısında, özellikle polimerin ambalaj olarak kullanımını engelleyecek

veya mevcut yapının ambalaj olarak özelliklerini bozacak bir etki göstermemektedir. Dolayısıyla üretim maliyetleri, ambalaj performansları, kimyasal modifikasyonun kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi dikkate alındığında petrol bazlı biyobozunur polimerlerin de en az biyobozunur polimerler kadar rağbet göreceği anlaşılmaktadır (Cakmak, 2024: 345).

2.4.1. Poli butilen süksinat (PBS)

PBS, süksinik asit ve 1-4 buten diol bileşiklerinin polikondenzasyonu sonucunda oluşan yarı kristal termoplastik bir poli esterdir (Fredri ve Dorigato, 2021: 365). PBS biyobozunur ve çevre dostu bir polimer olarak bilinmektedir. Polimer başta gıda ambalajlama olmak üzere kozmetik ve tıp alanlarında da yine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Lule ve Kim, 2020: 1).

PBS biyobozunur, çevre dostu bir polimerdir. Ancak özellikle gıda ambalajı olarak kullanımında yüksek su geçirgenliği nedeniyle nem içeriği yüksek besinlerin saklanması problemler meydana gelmektedir. Bu durumun incelendiği bir çalışmada poli bütülen adipat-ko-terfitalat (PBAT) ile PBS polimeri bir arada kullanılmış, 60/40 ve 50/50 oranında sentezlenen PBAT/PBS polimerlerin su geçirgenliğine direncini arttırmak için yapıya değişen oranlarda SiO₂ yüklemesi gerçekleştirilmiştir. %1 oranına kadar eklenen SiO₂ ile su buharı geçirgenliği %26 oranında azalırken oksijen geçirgenliğinde de %8 oranında azalma belirlenmiştir (Pulikkalparambil vd., 2023: 9). PBAT/PBS polimer karışımında ambalaj için önemli bir başka özellik anti mikrobiyal etkidir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada polimer karışımı değişen oranlarda ZnO ile modifiye edilerek hazırlanmıştır. %4,5 ZnO oranına kadar eklemenin yapıldığı sentezlerde %2,7 oranında film yüzeyinde pütürlemeler gözlenirken, %4,5 oranından sonra faz ayrımının gerçekleştiği görülmüştür. Polimer karışımında ZnO<2.7 olması durumunda *Escherichia coli* ve *Bacillus cereus* mikroorganizmalara karşı anti mikrobiyal etkinin iyileştiği film yüzeyinde kontaminasyona bağlı kırmızı renkli mikroorganizma koloni oluşumunun gecikmesinden anlaşılmıştır. (Promhuad vd., 2023:1).

Polietilen tera fitalat (PET) ve PBS polimer karışımlarına TiO₂ ve ZnO bileşiklerinin eklendiği bir başka çalışmada ilk olarak polimer karışımının saydamlığının ayarlanmasına çalışılmış ve PET/PBS karışımları farklı oranlarda sentezlenmiştir. Sonuçlar en yüksek saydamlığa 90/10 PET/PBS karışımı ile ulaşıldığını göstermiştir. TiO₂ ve ZnO oranlarının sırasıyla %1 ve 2 olarak belirlendiği çalışmada metal oksitlerin bir arada kullanımı ile filmin mekanik özelliklerinde bir iyileşme gözlenmezken, TiO₂'nin tek başına eklenmesiyle çekme gerilimi, Young modülü ve kopma esnemesi değerlerinde artış belirlenmiştir. Ayrıca TiO₂

varlığında *E.coli* ve *S.aureus* mikroorganizmalarına karşı anti mikrobiyal aktivitenin daha yüksek olduğu görülmüştür (Threepopnatkul vd., 2014: 1).

Ambalaj malzemelerin kullanımında anti mikrobiyal aktivitenin arttırılmasının yanı sıra, malzemenin kullanıldığı besin maddesinin raf ömrünün de arttırılması önemlidir. Raf ömrünü arttırmanın bir yolu da film malzemesine anti oksidan özellik kazandırmaktır. Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada sırasıyla 70/30 ve 30/70 oranlarında hazırlanan PBAT/PBS polimer karışımına gallik asit (GA) eklenmesi incelenmiştir. GA temel olarak yüzey morfolojisinde etkisini göstermiş ve polimer karışımının yüzeyi GA eklenmesi sonrasında yapıda kümeler halinde çökmeler oluşmuştur. Yüzey morfolojisinde GA eklenmesine bağlı olarak oluşan düzensizliğin en önemli etkisi polimer kristalizasyonunu ve kristallik derecesini (2 kata kadar) olumsuz etkilemesidir. Amorf yapılarda kristallığın azalmasına bağlı olarak azalan gerilim malzemenin doğada daha hızlı çözünmesini sağlamıştır. GA'nın mekanik dayanıma etkisi beklenildiği üzere olumsuzdur. Bununla birlikte polimer yapısına artan oranlarda eklenmesi ile su buharı ve oksijen geçirgenliklerinde azalmaya neden olması önemli bir sonuçtur. GA artan oranlarda yapıya eklendiğinde anti oksidan aktiviteyi de arttırmıştır. Sonuçlar %15GA eklenmiş ve 30/70 PBAT/PBS polimerinde en yüksek anti oksidan aktivitenin gerçekleştiğini göstermiştir (Pothinuch vd., 2024: 1).

2.4.2. Polikaprolakton (PCL)

PCL yavaş bozunan alifatik bir poliesterdir. Polimer özellikle sürdürülebilir paketleme ve biyomateryal yapımında geniş kullanım alanı bulmuştur. Polimerin en büyük avantajı hem sertliğinin hem de esnekliğinin oldukça yüksek olmasıdır. Yavaş bozunan bir polimer olduğu için genellikle biyobozunur diğer polimerler ile bir arada kullanılmaktadır (Cakmak, 2024: 346).

PCL'in atık fotopolimerler (WPP) ile birarada kullanıldığı bir çalışmada, hazırlanan polimer karışımlarındaki WPP oranı sırasıyla %5, 10, 20 ve 30 olarak değiştirilmiştir. Polimer karışımı ile yapılan analizler sonucunda elde edilen en önemli bulgularda birisi WPP eklenmesi ile polimer karışımında saf PCL'ye kıyasla camsı geçiş sıcaklığında kaymaların görülmesidir. Saf PCL'nin termal stabilitesi her ne kadar daha yüksek olsa da WPP eklenmesiyle malzemenin su buharı geçirgenliğinde iyileşme gözlenmesi çalışmanın en önemli sonucu olarak belirtilmiştir (Gürler vd., 2023: 1).

Sıralı reaktif ekstrüzyon ve termo döküm metodlarıyla polimer karışımlarının ürettiği bir çalışmada üç farklı karışım elde edilerek özellikleri birbiri ile karşılaştırılmıştır.

Çalışma kapsamında sentezlenen termoplastik gluten (TPG), TPG/PCL karışımı ve son olarak gıda kaynaklı bir katalizör olan krom oktanoat varlığında sentezlenen TPG/PCL ile elde edilen ilk bulgular TPG/PCL karışımında gözlenen faz ayrımıdır. Elde edilen olumsuz sonuca rağmen krom oktanoat varlığında sentezlenen malzemenin TPG ve PCL zincirlerinin çarpaz bağlanmasını sağladığı görülmüştür. Çarpaz bağlanma sonucunda yapının daha hidrofobik olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki hidrofobikliğin artması ile bozunmanın gecikmesi elde edilen sonuçlar arasındadır. Ancak sebze kullanılarak yapılan kompostlama da kullanılan filmlerin 90 günün sonunda tamamen bozunduğu belirlenmiştir (Gutierrez vd., 2021: 1).

Tüm ambalaj malzemelerinde olduğu gibi PCL içeren çalışmalarda da anti mikrobiyal etki incelenmektedir. Konuyla ilgili yapılmış bir çalışmada ilk olarak PLA/PCL filmler film çözelti döküm tekniğiyle sentezlenmiş sonrasında film yüzeyine timol süperkritik CO₂ varlığında impregne edilmiştir. *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı anti mikrobiyal aktivitenin incelendiği çalışmada sonuçlar %35,8 timol eklenen filmlerde mikroorganizma üremesinin %99,9 oranında baskılandığını göstermiştir (Milovanovic vd., 2018: 493).

Film yapılarının anti mikrobiyal ve antioksidan aktivitelerinin aynı anda tek bir katkı ile artırılması her zaman mümkün olmamakta, şayet polimer/polimer karışımının işlenebilirliği yüksekse çoğu durumda birden fazla katkı maddesi kademeli olarak veya aynı anda eklenebilmektedir. Konuya örnek olarak sunulan çalışmada PLA/PCL film yapısına anti mikrobiyal aktivite için çitosan, anti oksidan aktivitenin artması için *Syzygium Cumini* tohum ekstraktı (SCSE) eklenmiştir. Polimer karışımının hazırlanması çalışmanın ilk aşamasını oluşturmaktadır. Bu aşamada polimerler 160°C'de eriyik haline getirilerek 45 dk süresince 20 rpm hızla karıştırılmıştır. Sonrasında SCSE ve çitosan eşit mmiktarlarda eriyiğe eklenerek yine aynı koşullarda 45 dakikalık işlem tekrar edilmiştir. Son aşamada elde edilen sonuç çözelti bir kalıba konulmuş ve tek kademeli ekstrüzyon ile film oluşumu tamamlanmıştır. Eklenen malzemelerin çekme direncini artırması katkıların polimer ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Yine katkı maddeleri varlığında su buharı geçirgenliğinde gözlenen %52'ye varan azalma elde edilen önemli sonuçlar arasındadır. Anti mikrobiyal aktivite *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* mikroorganizmalarına karşı incelenmiş ve mikroorganizma üremesinin durdurulmasında *Staphylococcus aureus*'a karşı %96,6 başarı sağlanırken *Escherichia coli* için bu oran %73,98 olarak belirlenmiştir. Film malzemesi ile ananasın kaplanarak saklandığı çalışmada 15 gün sonunda toplam uçucu bazik azot artışının

yavaşlatılabildiği yanı sıra meyvenin C vitamini değerlerinin korunduğu belirlenmiştir (Nasution vd., 2024: 1).

2.5. Poli vinil alkol (PVA)

Polivinil asetatın hidrolizi ile elde edilen PVA, ambalaj malzemesi olarak kullanımı en yaygın polimerler arasındadır. Özellikleri hidroliz derecesine bağlı olan polimerin hidroliz oranı %80-99 arasında değişmektedir. Yapının suda çözünür ve hidrofilik olması işlenebilirliği için önemli bir avantaj olarak kabul edilmektedir. Ancak suda çözünürlük özellikle ambalaj malzemesi olarak kullanımı düşünüldüğünde istenen bir özellik değildir. Bu nedenle de tek başına kullanımdan ziyade diğer polimerler ile bir arada kullanımı tercih edilmektedir. Biyo uyumlu olması, toksisite içermemesi, şişme özellikleri ve kanserojen olmaması bu polimerleri türdeşleri arasında öne çıkaran özelliklerdendir (Muthuraj ve Mekonnen, 2018: 366).

Literatür araştırıldığında PVA ile en fazla nişastanın birarada kullanıldığı görülmüştür. Tez çalışmasında da PVA ve nişasta bir arada kullanılacaktır. Dolayısıyla bu kısımda nişasta dışında farklı polimerler ile PVA'nın etkileşimini içeren çalışmalar sunulmuştur. PVA/Nişasta ile yapılmış çalışmalar kısım 2.6.'da verilmiştir.

PVA/çitosan ve PVA/kitin filmlerine bir tür Afrika kökenli bambu bitkisi olan *Oxytenanthera abyssinica* 'dan lignin nanopartiküllerinin (LNP) alkali-asit nano çöktürme metoduyla ekstrakte edilerek eklendiği bir çalışmada polimer karışımına eklenen LNP oranlarının etkileri incelenmiştir. %1 ve 3 oranında eklenen LNP'nin polimer karışımının termal ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağladığı görülmüştür. Suda çözünürlük ve nem oranları karşılaştırıldığında en düşük değerleri çitosan katkılı karışım verirken, filmlerin anti oksidan aktiviteleri sırasıyla %87,47 ve 88,74 olarak birbirine yakın bulunmuştur. Anti mikrobiyal aktivitenin zon çapları ile incelendiği çalışmada gram pozitif ve gram negative bakterilerin etrafında 26mm' e ulaşan zon oluşumu sağlanmıştır (Worku vd., 2024: 1).

PVA/çitosan karışımının kullandığı bir başka çalışmada film çözelti metodu ile hazırlanan karışıma *Chenopodium murale* bitkisinin yaprağında ekstrakte edilen Ag nanopartikülleri sentez sırasında eklenerek Ag katkılı filmler elde edilmiştir. XRD analizleri gerçekleştirilen filmler incelendiğinde Ag eklenmesine bağlı olarak kristallinitede azalma görülmüştür. TEM analizlerinden Ag'nin yapıda kübi ve küresel formda ortalama 23.4nm partikül çapıyla eklendiği belirlenmiştir. TGA analizi sonucunda yine Ag eklenmesine bağlı olarak termal kararlılığın arttığı anlaşılmıştır. Karakterizasyon analizleri genel olarak incelendiğinde Ag eklenmesine bağlı olarak mekanik özelliklerde iyileşmenin olduğu

belirlenmiştir. Yapıda yer alan Ag iyonlarına bağlı olarak *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, ve *E. coli*. Mikro organizmalarına karşı anti bakteriyel aktivitenin sağlanması çalışmada elde edilen önemli sonuçlar arasındadır (Ragab vd., 2024:1).

Acacia mangium bitkisinin kabuğundan 60-100°C sıcaklık aralığında ekstrakte edilen tannin PVA ile kullanıldığı bir çalışmada PVA/tannin polimer karışımları 0.1-0.5g arasında değişen farklı tannin içerikleri ile hazırlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında tannin için en yüksek anti oksidan aktivitenin elde edildiği sıcaklık değeri 80°C olarak belirlenmiş, sentezler bu sıcaklıkta ekstrakte edilen tannin varlığında gerçekleştirilmiştir. Tannin'in hem UV koruması sağlaması hem de özelliği nedeniyle elde edilen filmin anti oksidan aktivitesini artırması beklenmektedir. Sonuçlar tüm tannin içeriklerinde her iki koşulun da sağlandığını ortaya koymuştur. PVA ile karşılaştırıldığında PVA/tannin karışımlarının çekme direnci ve termal kararlılığı az da olsa yüksek bulunmuştur. Tannin bileşiğinin asıl etkisi anti oksidan ve UV direncinde görülmüş ve her iki özellik de tannin varlığında PVA'ya kıyasla yüksek bulunmuştur (Ismayati vd., 2024:1).

Lipid peroksidasyonu ve serbest radikal saldırısı besin maddelerinin bozulmasında en büyük etkenler arasında yer almaktadır. Her iki faktörün etkilerinin azaltılması için önerilen çözümler arasında film malzemesinin UV direncinin artırılması sıklıkla incelenen konular arasındadır. Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada PVA yapısına UV ve su buharı direncinin artırılması amacıyla selüloz nano kristalleri (CNC) ve TiO₂ eklenmesi incelenmiştir. Çalışmada en iyi sonuçların üç malzemenin bir arada kullanımı ile elde edildiği belirtilmiştir. Selüloz ve TiO₂'nin %5 oranında eklendiği PVA/CNC/TiO₂ film için UV'ye direnç %55,8'e ulaşmıştır. Filmin taze sarımsağı kaplamak amacıyla kullanıldığı çalışmada mikroorganizma üremesi 14 güne kadar durdurmuştur. Ambalaj malzemesi olarak yapılan diğer denemelerde film ile kaplanan sarımsakta ağırlık kaybı ve dış etkenlere bağlı bozulmalar etkili bir şekilde azaltılmıştır (Nguyen ve Lee, 2022: 1).

2.6. Gıda Ambalaj Malzemesi Olarak Nişasta/PVA Karışımlarının Bir Arada Kullanıldığı Çalışmalar

Nişasta biyobozunurluğu yüksek doğal polimerler arasında en sıklıkla kullanılanlardandır. Farklı katkılarla bir arada kullanılabilmesi, üretimin düşük maliyetli olması vb. nedenlerle ambalaj malzemesi olarak rağbet görmektedir. Ancak tüm biyobozunur polimerlerde olduğu gibi nişasta da tekli kullanımda mekanik özellikler yetersiz kalmaktadır. Bu noktada devreye biyobozunur polimerlerin polimerler ile bir arada kullanılması

girmektedir. Bir başka deyişle nişasta, tercihen işlenmesi kolay ve muhakkak surette bozunabilen bir polimer ile karıştırılarak özellikleri iyileştirilmektedir (Deng vd., 2024:1). PVA/nişasta karışımlarının hazırlanma yöntemleri nişastanın tekli kullanımında uygulanan yöntemler ile aynıdır.

2.6.1. Nişasta/PVA karışımlarının performansını etkileyen parametreler

Karışımdan bahsedildiğinde akla gelen ilk parametre karışımda kullanılan polimerlerin oranıdır. Nişasta ve PVA yapılarında hidroksil grupları içermektedir. Dolayısıyla karışım sırasında oluşan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları karışımın bütünlüğünü arttırıcı etki göstermektedir (Tang ve Alavi, 2011: 10). Nişasta/PVA karışım oranları ile ilgili yapılmış çalışmalar incelendiğinde mekanik açıdan üstün özelliklere sahip bir karışım eldesi için PVA miktarının %40'ın üzerinde olmaması gerektiği belirlenmiştir (Wei vd., 2023:1).

Kalınlık ve su hassasiyeti, birbirilerine gösterebilecekleri olası etkilerden dolayı bir arada değerlendirilmesi gereken parametrelerdir. Polimer karışımının mekanik dayanım, ışık geçirgenliği ve su buharı geçirgenliği performansları doğrudan film kalınlığı ile ilgilidir. Polimerler karıştırıldıklarında tekli hallerine göre daha yüksek kalınlığa ulaşmaktadırlar. Bunun en önemli nedeni farklı polimer arasındaki uzamsal engellere bağlı olarak tekli polimerlere kıyasla daha gevşek bir molekül yapısının elde edilmesidir (Cano vd., 2015: 61).

Film numunelerinin hidrofobik ve hidrofilik karakterlerinin değerlendirilmesinde su çözünürlük testi büyük öneme sahiptir. PVA ve nişasta yapılarında yüksek oranda hidroksil grubu barındırmaktadır. Dolayısıyla yüksek hidroksil grubuna bağlı olarak film su barındırmakta bu durumda filmin çözünürlüğünü arttırarak mekanik dayanımını önemli ölçüde azaltmaktadır. Tek olarak nişasta veya PVA suda yüksek çözünürlük gösterirken, polimer karışımlarının sudaki çözünürlüğünün daha düşük olduğu belirlenmiştir (Nizam vd., 2021: 1575).

Polimerlerin mekanik dayanımını etkileyen bir başka özellik su buharı yayılımıdır. Film şayet yüksek su buharı geçirgenliğine (WVP) sahipse nem oranı yüksek olacak, bu durum film malzemesinin kaplandığı besin maddesinin erken bozulmasına yol açacaktır. Dolayısıyla film içeriğinde temel hedeflerden birisi su buharı geçirgenliğinin mümkün olduğunca düşük tutulmasıdır. Su buharı geçirgenliği Nişasta/PVA filmlerde PVA oranı yüksek tutularak azaltılmaktadır. Esasen saf nişasta ve PVA filmlerinde WVP oranı karışıma kıyasla daha düşüktür. Ancak mekanik özellikleri etkileyen tek parametere WVP olmadığı için

film karışımında sadece bu malzemeler kullanılıyorsa tek alınabilecek önlem PVA oranının yüksek tutulmasıdır (Patil vd., 2021: 7).

2.6.2. Nişasta/PVA film karışımları ile yapılmış çalışmalar

Film karışımları ile yapılmış çalışmalarda ortak bulgu eklenen PVA oranı ile Nişasta/PVA filmlerinin özellikle çekme direnci ve kopma esnemesi değerlerinde iyileşme görüldüğüdür. Ancak bu sonuç aynı zamanda PVA'nın tek başına daha iyi mekanik özellikleri olduğu anlamına gelmektedir. Polimerlerin bir arada kullanılmasında temel motivasyon biyobozunurluk oranının artırılması ve petrol bazlı polimerlerin kullanımının kısıtlanmasıdır. Bir başka deyişle nişasta kullanımı büyük ölçüde çevresel kaygılardan kaynaklı tüketici taleplerinden kaynaklanmaktadır.

Karboksümetil tapyoka nişastası (S) ve PVA karışımına mate çayı ekstraktının etkilerinin incelendiği bir çalışmada hazırlanan S/PVA karışımlarında PVA oranı %0-30 arasında değiştirilmiş ve filmler mate çayı ekstraktı eklenerek veya eklenmeden hazırlanmışlardır. %20'ye varan oranlarda eklenen PVA ile ekstrüzyon işlemi sorunsuz bir şekilde tamamlanırken elde edilen filmin saydamlığı da PVA'ya bağlı olarak artış göstermiştir. PVA eklenmesiyle filmin çekme direnci, elastikliği ve hidrofobitesi artış gösterse de yine PVA varlığına bağlı olarak filmin doğada bozunması yavaşlamıştır. Öte yandan mate çayı ekstraktının eklendiği filmlerde daha iyi bir bozunma performansı görülmüştür. Hidrofilik ve lifofilik besin simülantları ile yapılan ambalajlama deneylerinde mate çayı ekstraktının anti oksidan aktiviteyi arttırdığı görülmüştür (Gomez-Bachar vd., 2024: 1).

Nişasta/PVA filmlerin ZnO ve fitokimyasallar ile modifiye edildiği bir başka çalışmada modifikasyon sonucu elde edilen filmlerin su buharı geçirgenlikleri azalırken, mekanik dayanımları ve anti mikrobiyal aktiviteleri artmıştır. Filmlerin en önemli özelliği değişen pH koşullarında renk değişimi göstermeleridir (Jayakumar vd., 2019: 402).

Yapılan bir çalışmada karboksi metil nişasta (CMS)/PVA'dan oluşan film karışımına Bakır temelli nanokristaller (Cu-LTE) eklenmiştir. Çalışmanın ilk aşaması metal organik çerçevenin sentezini içermektedir. Buna göre ilk önce nanokristaller sentezlenmiş, sonrasında ayrı bir prosesle sentezlenen CMS/PVA karışımına ekleme yapılmıştır. Nanokristaller filmin mekanik özelliklerini iyileştirirken aynı zamanda filmin UV direncini de artırmışlardır. Filmin UV direnci oldukça yüksektir. Öyle ki UV geçirgenliği sadece %1,6 olarak elde edilmiştir. Film karışımı modifikasyon sonrası düşük su buharı geçirgenliği gösterirken, filmin rengi uzun süreli bekleme sonunda sabit kalmıştır. *E. coli* ve *S. Aureus* mikroorganizmalarına karşı

gerçekleştirilen anti mikrobiyal aktivite testlerinde film mikroorganizmaların üremesini %99 oranında durdurmayı başarmıştır (Li vd., 2024: 1).

Uyumluluk sağlayıcı nanokristaller film karışımlarının mekanik, antimikrobiyal özelliklerinin geliştirilmesinde ayrıca filme UV direnci kazandırılması vb. pek çok alanda fonksiyonel olarak kullanılmaktadır. Yukarıdaki çalışmaya benzer bir çalışma da yine CMS/PVA karışımına Cu-Triptofan (Cu-Trp) nanokristali eklenerek film karışımları elde edilmiştir. Antibakteriyel aktivitede sıklıkla tercih edilen *E. coli* ve *S. aureus* üremelerinin %98 oranında durdurulduğu çalışmada film renginin uzun sürede kalıcı olması, filmin %2,4 olarak belirlenen düşük UV geçirgenliği ve en önemlisi amonyak ortamında renk değişiminin gözlenmesi öne çıkan sonuçlar arasında yer almıştır (Xu vd., 2024: 1).

Film karışımlarında en fazla aranan özellikler arasında yer alan anti mikrobiyal etki ile ilgili çalışmalar oldukça revaçtadır. Bu çalışmalarda genellikle film yapısına aromatik bitkilerin ekstraktları eklenmektedir. Dolayısıyla katkı malzemeleri açısından değerlendirildiğinde oldukça geniş bir perspektifte katkı maddesi seçeneği bulunmaktadır. Bu ürünler arasında yer alan fesleğen yaprağı ekstraktının PVA/nişasta filmlerine entegre edilerek kullanıldığı bir çalışmada *E. coli* ve *S. Aureus* mikroorganizmalarının üremesi başarıyla durdurulmuştur. Çalışmada elde edilen filmler taze yeşil biberlerin saklanması için kullanılmıştır. 7 gün süresince dolapta yapılan depolama sonunda yeşil biberlerin, kaplanmadan saklanan biberlere göre daha iyi durumda olduğu belirlenmiştir (Varghese vd., 2023: 3060).

2.7. Literatür değerlendirmesi sonucunda tezin kapsamının belirlenmesi

Literatür araştırması yapılırken öncelikle gıdada ambalajlama mantığı anlaşılmasına çalışılmıştır. Gıdada ambalajlama temel olarak ürünün tazeliğini taahhüt edilen süre zarfında korumak amacıyla yapılır. Bu amaca uygun olarak seçilen ambalaj malzemesinin bir ya da birkaç özelliği üzerinde araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Ambalajlama ile ilgili yüzyıllık bir süreç incelendiğinde ilk ambalaj malzemelerinin metal, tahta, cam ve karton gibi geri dönüştürülebilir ve doğada bozunan malzemelerden seçildiği görülmektedir. Bir asır öncesi ile günümüz karşılaştırıldığında teknolojiye bağlı olarak gelişme dışında temel ve en önemli farklılık nüfustaki inanılmaz artıştır. Nüfus artışı beraberinde talep artışını getirmekte ve bu durum ambalaj maliyetlerine olumsuz yansımaktadır. Sonuç olarak üreticinin talebe yetişmek için yapması gereken ilk hamle maliyeti yüksek ambalaj malzemeleri yerine hammaddesini kolaylıkla elde edebildiği ve üretim maliyeti düşük

malzemeleri üretmek ve kullanmak olmuştur. Bugün metal, tahta, cam ve işlenmiş kağıt halen kullanımda olsa da eskiye oranla üretimleri oldukça düşmüştür. Maliyetin yükseldiği yerde devreye petrol bazlı polimerlerden üretilen ambalaj malzemeleri girmiştir.

Petrol bazlı polimerlerin kullanımı zannedilenin aksine sadece 30-40 yıl öncesine dayanmaktadır. Malzemelerin özellikleri gıda ambalajlaması için tüm kriterleri başarıyla karşılamakta üstelik bunu yaparken üreticinin maliyetinde önemli bir düşüş sağlamaktadır. Ancak görece yeni sayılabilecek bir geçmişi olmasına rağmen plastik genel adıyla bilinen bu malzemelerin doğada tamamen bozunmaları uzun süreler almaktadır. Sonuç olarak nüfus artışı da dikkate alındığında plastikler günlük kullanımla birikmektedir.

Çevresel kirliliğe neden olan plastikler ile ilgili tepkiler teknolojik gelişmeyle birlikte artan farkındalığa bağlı olarak gün geçtikçe artmaktadır. Bu noktada üretici tepkileri dindirmek adına malzemelerde birtakım modifikasyonlar yapmak zorunda kalmıştır. Yukarıda belirtilen hususlar dikkate alındığında plastikler ile ilgili yapılacak ilk ve en önemli modifikasyon bozunma sürelerinin arttırılması daha da iyisi bozunan polimerler ile ikamelerinin sağlanmasıdır. Dolayısıyla araştırmalarda bu yönde ilerlemiştir.

Petrol bazlı malzemeler üretimi en uygun fiyatlı malzemeler olduğu için ilk akla gelen seçenektir. Bu noktada farklı polimerler ön plana çıkmış ve kullanılmaya başlanmıştır. Polimerlerin ortak özellikleri doğada bozunur olmalarıdır. Ancak kimyasal yapılarına göre bozunma süreleri farklılık göstermekte ve yine moleküler yapılarına göre polimerlerin farklı mekanik özellikleri görülmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde polimerlerin tercihen farklı katkı malzemeleri ile kullanılmalarının daha uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç kullanılan polimerin ağırlıklı olarak bozunma sürelerinin yetersiz olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak polimerin bozunma süresinin ayarlanması gerekmektedir. Bir başka husus ise petrolün sınırlı bir kaynak olması dolayısıyla petrol bazlı biyobozunur polimerlerin uzun vadede kullanılmalarının azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması gerekliliğidir. Bu durumda devreye biyolojik temelli biyobozunur polimerler girmektedir. Bu polimerler için en büyük avantaj sürdürülebilir üretime olanak tanıyan hammaddelerden üretilmeleridir. Ayrıca bu polimerlerin doğada bozunma süresi petrol temelli türdeşlerine göre çok daha kısadır. Dolayısıyla hem ambalaj üretiminde sürdürülebilirliğin arttırılması hem de ambalaj maliyetlerinde azalma sağlanması amacıyla biyolojik temelli biyobozunur polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerlerin en önemli dezavantajı mekanik dayanımlarının düşük

olmasıdır. Bu nedenle her halükarda petrol temelli biyobozunur polimerler ile bir arada kullanılmalılardır.

Bir polimerin ambalaj özelliklerini taşıması için gereken iki temel özellik bulunmaktadır. İlk olarak polimerin kapladığı gıdayı patojenler başta olmak üzere dış etkenlerden koruması beklenirken aynı zamanda polimer ile gıdanın da etkileşime girmemesi istenmektedir. Sonuç olarak polimer ile ilgili araştırmalar bu iki temel üzerinde şekillenmiştir. Çalışmalar genel olarak incelendiğinde film malzemesinin anti mikrobiyal aktivitesi, UV ışımına direnci, su buharı geçirgenliği ve suda çözünürlüğünün değerlendirildiği görülmüştür. Bunların yanı sıra çalışmalarda çekme dayanımı, kopma esnemesi değerleri de sıklıkla belirlenmektedir. Son yıllarda çalışmalar tüm bu özelliklerin yanında akıllı ambalaj malzemelerinin ayırt edici özelliklerinden olan pH değişimine bağlı renk değişimlerinin belirlenmesi üzerine de yoğunlaşmıştır. Ayrıca malzemenin anti oksidan aktivitesinin belirlendiği çalışmalara da rastlanmaktadır.

Literatür taramasından bu aşamada elde edilen sonuç bozunmanın geciktirilmesi veya hızlandırılması, film maliyetlerinde azalmanın sağlanması ve çevrenin korunması/çevresel kaygıların azaltılması gibi farklı gerekçelerle petrol ve biyolojik temelli polimerlerin bir arada kullanılmasıdır. Petrol ve biyolojik temelli polimerler bir arada kullanıldıklarında birbirilerinin olumsuz özelliklerini gidermektedir. Örneğin petrol temelli polimerler mekanik dayanım sağlarken biyolojik temelli polimerler bozunma süresini düşürmektedir. Bununla birlikte sadece iki polimerin bir arada kullanılması yeterli gelmemekte çoğu zaman polimer karışımına farklı katkı maddeleri anti mikrobiyal aktivitenin, anti oksidan etkinin, UV ışını ve su buharına direncin sağlanması amacıyla eklenmektedir.

Sunulan tez çalışmasında PVA/nişasta temelli biyobozunur polimer üretimi için uygulaması kolay bir prosedür oluşturulmuştur. Film reçetesinde farklı katı maddeleri değerlendirilerek filmin anti mikrobiyal aktivitesinin artırılması da çalışmanın hedefleri arasında yer almaktadır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Biyobozunur film reçetelerinin oluşturulması

3.1.1. 1. Sentez aşaması

Literatür verisi incelediğinde iki polimer özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Bir biyobozunur polimer olan nişasta uygun fiyatla ve kolayca bulunabilmesi ayrıca farklı kimyasallarla kolaylıkla işlenebilmesi nedenleriyle ilk tercih edilen polimerdir. Nişastanın en önemli dezavantajı olan ve ticari üretimine engel teşkil eden mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla tez kapsamına petrol temelli biyobozunur polimer olan PVA dahil edilmiştir. PVA yüksek hidroliz oranıyla doğada kolaylıkla bozunabilen bir polimerdir. Ambalaj malzemesi olarak kullanımında en önemli engel suda çözünür olması, bir başka deyişle nem içeriği yüksek olan gıdalarda kullanıma uygun olmamasıdır. Bu özelliğinin nişasta kullanımı ile dengeleneceği düşünülmüştür.

İki polimer bir arada kullanıldığında mekanik özellikleri yeterli bir polimer karışımı ortaya çıkmaktadır. Ancak ambalaj malzemesinin gerekliliklerinden olan gıda tazeliğinin korunmasında polimerler tek başına yeterli değildir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında nane ekstraktı (NE) ve tri sodyum fosfat'ın (TSF) ayrı ayrı reçetelerle eklenmesi düşünülmüştür.

Reçetelerin bir başka bileşeni olan gliserol tüm reçetelerde standart miktarda eklenmiştir. Gliserol nişastayı plastikleştirmek ve film yapısının bütünlüğünü sağlamak amacıyla yapıya eklenmiştir. Tez kapsamında geliştirilen formülasyonlar Tablo 3.1.'de verilmiştir

Tablo 3. 1. Tez çalışması kapsamında geliştirilen reçeteler

Reçete No	İçerik
1	Polivinil alkol (PVA)
2	PVA+ Nişasta
3	PVA+ tri sodyum fosfat (TSF)
4	PVA+ Nişasta+ TSF
5	PVA+ Nane ekstraktı (NE)
6	PVA+ Nişasta+ NE

Tez çalışması kapsamında geliştirilen prosedür aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

- 50 ml deiyozize su (DW) ve 4g PVA 50°C sıcaklıkta ultrasonik banyoda karıştırılarak PVA'nın suda tamamen çözünmesi sağlanır.
- Çözelti içine Nişastayı plastikleştirmek amacıyla 20 ml (25g) gliserol eklenir. Gliserol eklenmesi tüm reçetelerde gerçekleştirilmiştir.
- Bu aşamada gliserol içerikli PVA çözeltisi elde edilmiş durumdadır. Bu çözeltiye reçetesine göre (TSF veya NE) katkı maddesi eklenmesi bir sonraki aşamayı oluşturmaktadır. Katkı maddesi eklenmeden önce 0.3 g katkı maddesi 10ml DW içinde çözüldürülür ve sonrasında çözeltiye eklenir.
- Katkı maddelerinden birisi (TSF veya NE), PVA, gliserolden oluşan çözelti 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Sonrasında reçeteye göre 1g nişasta eklenerek bir 15 dakika daha karıştırma yapılır.
- Belirlenen süre sonunda elde edilen film karışımından 20ml alınarak cam petriye dökülür.

Reçetelerde uygulanan prosedürlerde temel farklılık reçeteye göre eklenecek bileşen sayısının değişmesidir. Prosedür uygulanırken şayet ekleme yapılmayacaksa bu süre

kariştırma ile değerlendirilmiştir. Bir başka deyişle tüm film kariştımlarının eklendiği sıcaklık ve kariştırılma süreleri aynı tutulmuştur.

Bu aşamaya kadar yapılan sentezler tezin ilk kısmını oluşturmaktadır. Denemeler film oluşumu ile sonuçlansa da genel olarak elde edilen filmlerin özellikle suda znmeye bağlı olarak kayıp gösterdikleri grlmştir. Bu nedenle farklı bir sentez prosedri oluşturulmaya çalışılmıştır.

3.1.2. 2. Sentez aşaması

Tez kapsamında gerçekleştirilen sentezlerde kullanılan PVA ve nişastanın suda znmesi beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte suda znmenin kontrollü bir şekilde sağlanması ve elde edilen filmin taahhüt edilen srelerde dayanım göstermesi tezin başarılı olarak kabul edilebilmesi için zorunludur. Sentezlenen filmlerin tavukların kısa süreli saklamasında kullanılması dşnlmştir. Bu nedenle tavuk söz konusu olduğunda akla ilk gelen parametre olan “damlama kaybı” testi tez kapsamına alınmıştır. Testin detaylı prosedri ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi tezin ilerleyen kısımlarında verilmiştir.

2. sentez aşaması özellikle “damlama kaybı” testinden elde edilen olumsuz sonuçların düzeltilmesi amacıyla oluşturulmuştur. Sentez prosedürlerinde tezin gidişatını önemli ölçüde değiştirecek veya tezin konusundan sapmaya neden olacak modifikasyonlardan kaçınılmış bunun yerine mevcut bileşenlerin miktarları üzerinde birtakım değişiklikler yapılmıştır.

Sentez prosedürlerinde ilk olarak kullanılan PVA, Nişasta ve su oranlarında değişikliğe gidilmiştir. Plastikleştirici olarak kullanılan gliserolün miktarında önemli oranda azaltma yapılan iyileştirmeler arasındadır. Katkı maddelerinin oranlarında da benzer olarak bir azaltılmaya gidilmiştir. Film sentezinde kullanılan katkı maddelerinden nane ekstraktı ilk prosedürde hazır olarak kullanılmaktadır. 2. Sentez prosedüründe nane ekstraktı taze nane ile maserasyon sonucunda elde edilmiştir. 5g taze nane yaprağı ince kesildikten sonra 50 ml etanolde 24 saat bekletilmiş, kahve filtresinden alınan sznt 4 gün süresince oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Tez kapsamına dahil edilen bir başka katkı maddesi $CaCl_2$ 'dir. $CaCl_2$ eklenmesinde temel motivasyon anti mikrobiyal etkinin sağlanmasıdır.

2. sentez prosedüründe temel farklılık nişastanın tüm prosedürlere dahil edilmesidir. Nişastanın eklenmesiyle şişme indeksinde artış, suda znrlk oranında azalma

amaçlanmıştır. Yapılan iyileştirme sonrası elde edilen prosedür aşağıda yer alan basamaklardan oluşmaktadır.

- 0.8g PVA 10 ml DW'de çözünür. PVA çözeltisi 90°C sıcaklıkta 30 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılarak PVA'nın tamamen çözünmesi sağlanır. Çözeltiye son olarak 3g gliserol eklenir ve 5 dakika karıştırılır.
- 0.2g Nişasta çözeltisi yine 10 ml DW'de çözünerek hazırlanır. Çözelti kaynamakta olan suya nişasta eklenerek hazırlanır. Manyetik karıştırıcıda 30 dakika süresince karıştırma yapılır.
- Nişasta çözeltisi PVA çözeltisine eklenerek iki çözelti birleştirilir ve 5 dakika süresince ultrasonik banyoda karıştırma yapılır.
- Sonuç çözeltiye 0.12g CaCl₂/nane ekstraktı/TSF katkı maddelerinden birisi eklenir. Katkı maddelerinin etkileri ayrı ayrı farklı reçetelerle incelenmiştir. Ekleme sonrası 30 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırma gerçekleştirilmiştir.
- Elde edilen film çözeltisi petriye alınarak önce oda sıcaklığında 48 saat süresince kurutulur. Sonrasında 1 hafta desikatörde tutulur.

Tez kapsamında yeniden oluşturulan reçeteler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2. Tez kapsamında gerçekleştirilen 2. Sentez prosedürüne ait reçeteler

Reçete No	İçerik
0	Polivinil alkol (PVA)
1	PVA+ Nişasta
2	PVA+ Nişasta+ CaCl ₂
3	PVA+ Nişasta+NE
4	PVA+ Nişasta+ TSF

3.2. Karakterizasyon çalışmaları

3.2.1. Nem İçeriği, Suda Çözünürlük, Şişme İndeksi

Sentez sonrasında petri kaplarına 20ml olarak alınan film karışımları 48 saat süresince oda sıcaklığında tutulmuş sonrasında 7 gün desikatörde analiz için saklanmıştır. Tüm reçeteler deneylerde hata payını en aza indirmek amacıyla aynı gün sentezlenmiştir.

Nem içeriğini belirlemek için filmlerden 4 adet 20x20mm parça kesilmiş ve sabit tartıma getirilen petrilere konulmuştur. Filmler petrilere konulmadan önce tartılarak ağırlıkları kaydedilmiştir (W_0). Tartım sonrası filmler 105°C’de 2 saat süresince etüvde tutulmuş, 30 dakika desikatörde tutulduktan sonra tartılmıştır. Burada yapılan tartım sonucunda elde edilen ağırlık W_1 olarak kaydedilmiştir. Etüvde kuruyan filmler üzerini kaplayacak kadar DW ile ıslatılmış (20ml) ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Süre sonunda filmler filtre kağıdı ile kurutularak yeniden tartılmışlardır (W_2). Son olarak filmler tekrar 105°C’de etüve konulmuş, 2 saat kurutulduktan sonra 30 dakika desikatörde soğutulmuş ve tartılmışlardır (W_3).

Analizlerde elde edilen 4 farklı tartım ile aşağıdaki formüller uyarınca değerler hesaplanmıştır (Gomaa vd., 2022: 4789).

$$\% \text{ Nem içeriği} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Şişme indeksi} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Çözünürlük} = \frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100 \quad (3.3)$$

3.2.3. Renk Tayini

Renk tayini 1966 yılında geliştirilen Hunter Lab renk sistemi uyarınca belirlenmiştir. Ölçümleri gerçekleştirilen L, a ve b parametreleri sırasıyla parlaklık, kırmızılık-yeşillik ve sarılık-maviliği ifade etmektedir. Renk tayininde kullanılan a ve b renkleri + ve – değerler olarak yorumlanır. Buna göre + değerler a ve b parametreleri için kırmızı ve sarılığın arttığı – değerler ise yeşillik ve maviliğin arttığı şeklinde yorumlanmalıdır (Devlez, 2022: 25).

Numuneler için toplam renk farkı aşağıdaki formül uyarınca hesaplanmaktadır:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

3.3. Performans analizleri

3.3.1. Damlama kaybının belirlenmesi

Film performansının yeterli olup olmadığının belirlenmesi amacıyla literatürde farklı analizler gerçekleştirilmektedir. Tez çalışması kapsamında da bu analizler detaylı bir şekilde

incelenmiş ve film malzemesinin sentezlenme amacına uygun olarak damlama kaybının belirlenmesi amaçlanmıştır. Damlama kaybı film malzemesinin özellikle nemli yiyecekleri saklamaya uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılan uygulaması kolay bir analizdir. Çalışma kapsamında incelenmesine karar verilen gıda hızlı bir şekilde kontamine olabilen tavuk göğsüdür. Dolayısıyla sentezlenen filmlerden kısa süreli yüksek performans beklentisi bulunmaktadır.

Damlama kaybının belirlenmesinde etin başlangıç ve belirlenen süre sonunda tartılan ağırlıkları arasında farklılık esas alınmıştır. Analizlerde tavuk göğsü yüzeyden yaklaşık 2 cm derinliğe ulaşacak şekilde kesilerek tartılmıştır. Parçalarda belirli bir ağırlık şartı aranmasa da deney güvenliğinin sağlanması amacıyla tüm parçaların ağırlığı 1g civarında tutulmaya çalışılmıştır. Hava almayacak şekilde sarılan tavuk parçaları buzdolabında 24, 48, 72 ve 168 saat süresince tutulmuştur. Süresi gelen numune buzdolabından alınarak desikatörde oda sıcaklığına getirilmiş, süre sonunda filminden ayrılan tavuk tartılarak başlangıç ile arasındaki farktan damlama kaybı belirlenmiştir (Sarfranz vd., 2021: 4).

3.3.2. Kuru Madde Tayini

Kuru madde tayini tavuk parçaları filme sarılmadan önce ve çıkarıldıktan sonra yapılarak kuru maddedeki değişim belirlenmiştir. Analizler 105°C'de 16-18 saat tutulan tavuk parçalarının etüve girmeden önce ve sonra ağırlıkları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Sarfranz vd., 2021: 4).

3.3.3. Anti mikrobiyal etkinin belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında anti mikrobiyal etki *Salmonella sp.* ve *Staphylococcus aerus sp.* için incelenmiştir. Klinik suşlar Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Biyoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinden temin edilmiştir. 5ml tüp içine konulan Nutrient broth besiyerlerinde 37°C etüvde 1 günlük inkübasyon ile çoğaltılan mikroorganizma, sonrasında 0.1 OD (10⁶ CFU/ml) değerine seyreltilmiştir. Seyreltilen mikroorganizmadan 100 µl yine 5ml besiyerine alınarak 4 saat süresince inkübasyon gerçekleştirilmiştir. Üreme sonrasında mikroorganizma içeren besiyerinden 1ml alınarak 9ml ringer çözeltisi içine eklenmiş ve mikroorganizma çözeltisi 10⁻¹ oranına seyreltilmiştir. Seyreltilen çözeltiden benzer şekilde 1ml alınarak her defasında 9ml ringer çözeltisine eklenmiş ve toplamda 10⁻⁸ oranında seyreltme gerçekleştirilmiştir. Seyreltme sonunda elde edilen 100µl mikroorganizma çözeltisi nutrient agar üzerinde yayılarak üreme sağlanmış ve 24 saat süre sonunda koloni sayımı

yapılmıştır. Bu prosedür kontrol amaçlıdır ve *suşların* koloni sayıları için referans kabul edilecektir.

Kontrol amaçlı uygulanan koloni sayma prosedürü film içeren besiyerler ile tekrar edilmiştir. Filmlerin etkinliklerinin belirlenmesinde temel amaç besiyerine suş ile eklenen filmin koloni sayısında azalmayı sağlamasıdır. Bu kapsamda 0.1OD değerine seyreltilen mikroorganizma ile 2x2cm alınan film kesiti 5 ml besiyerinde 4 saat süresince inkübe edilmiştir. Üreme sonrasında uygulanan seyreltme ve yayma prosedürü kontrol numunesi ile aynıdır (Choi vd., 2022:4).

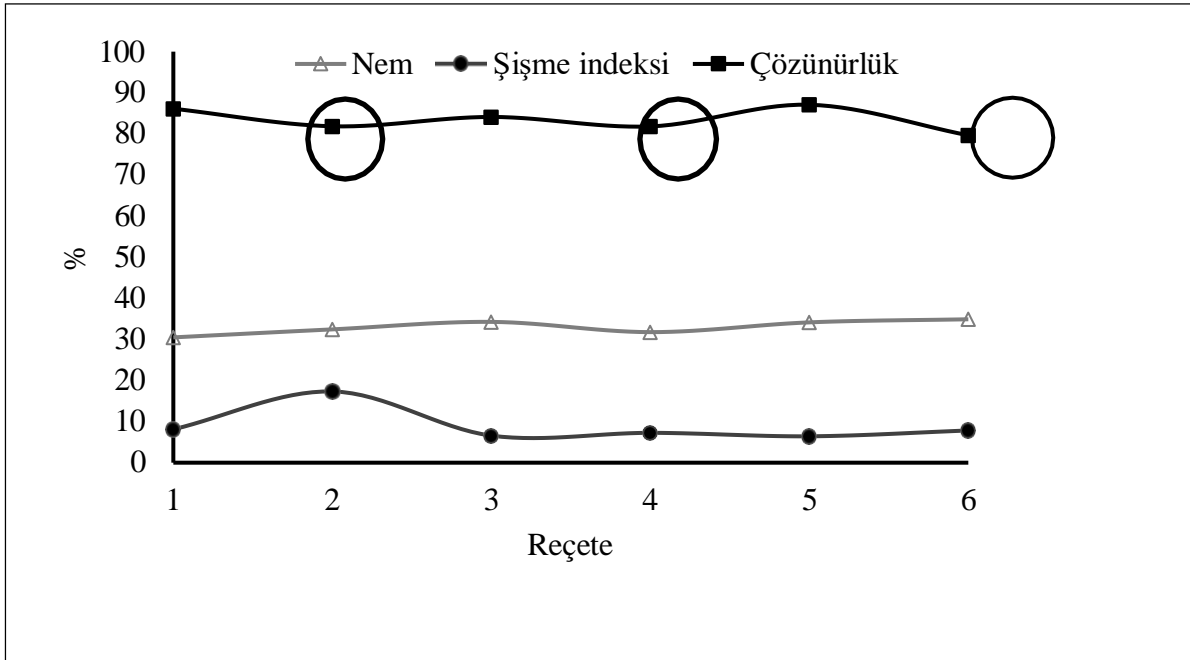


4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında karışım halinde film sentezi için seçilen PVA ve nişastanın tek olarak kullanımları durumunda ön plana çıkan belirli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Dolayısıyla karışım halinde sentez sonucunda özellikle olumsuz özelliklerin ortadan kalkacağı düşünülmektedir. Film sentezi için karışımın tercih edilmesinde bir başka neden çevresel kaygılardır. Özellikle tüketicinin bilinçlenmesiyle artan çevresel kaygılar talepte de bir değişimi meydana getirmiş, bunun sonucunda üreticiler de proseslerinde bir takım modifikasyonlar yapmak zorunda kalmıştır. Biyobozunur malzeme kullanılması zorunlu bir modifikasyon olarak ön plana çıkmaktadır. İkinci aşamada da petrol temelli polimerlerin kullanımları tam olarak olmasa da büyük ölçüde kısıtlanmış, ambalaj malzemelerinin yapımında kullanılan ikamelerde bu doğrultuda seçilmiştir.

4.1. 1. Sentez prosedüründen elde edilen sonuçlar

Film karışımlarında en önemli hususlardan birisi filmin bütünlüğünün sağlanmasıdır. Tez kapsamında bu amaçla gliserol kullanılmıştır. Tavuk ambalajlanacak gıda olarak seçildiğinden elde edilen filmin neme dayanıklı olması da beklentiler arasındadır. Bu doğrultuda ilk yapılan nem ölçümü, şişme indeksi ve suda çözünürlük analizlerinin sonuçları değerlendirilmiş ve Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4. 2. Reçetelerin suya dayanım performanslarının incelenmesi

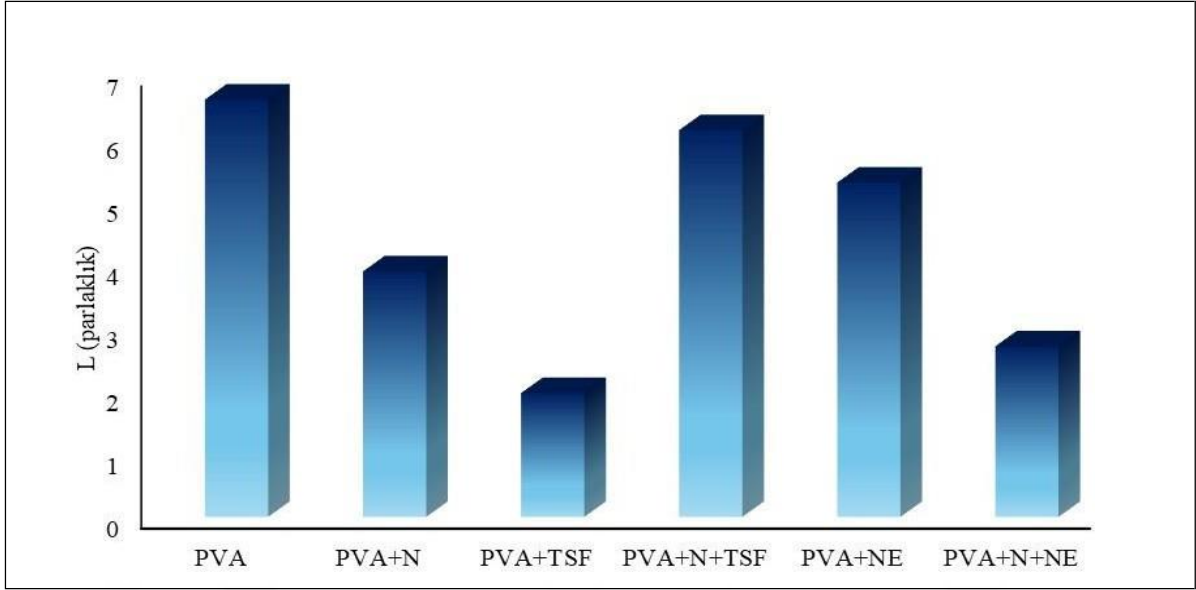
Bu aşamada elde edilen sonuçlar sentezlenen filmlerin özelliklerinin yeterli olmadığını düşündürmektedir. Öncelikle çözünürlük değerleri tüm reçetelerde yüksek bulunmuştur. Film

reçetelerinde nişasta kullanımı ile %5 civarında bir azalma gözlenirse de çözünürlük değerleri filmin özellikle nem içeriği yüksek bir gıda maddesi ile kullanımını zora sokmaktadır. Benzer şekilde şişme indeksi değerlerinin %10'larda olması suyun yapıya entegre olamadığının bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. PVA yüksek hidroksil grubuna sahip bir kimyasaldır. Dolayısıyla yapıya nişastanın eklenmesiyle hidroksil gruplarının azalması çözünürlüğü etkilemektedir. Mevcut koşullarda nişastanın film özelliklerini iyileştirici etkisi olduğu görülmüştür. Film sentezinde katkı maddesi olarak kullanımları incelenen TSF ve NE filmin çözünürlüğüne önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Bu sonuç katkı maddelerinin filmin yapısal özelliklerine görünür bir etki yapmayacağını göstermesi açısından önemlidir.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında yapılan bir başka analiz renk tayinidir. Renk tayini öncesinde elde edilen filmlere ait örnek görseller Şekil 4.2.'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde filmlerin içeriğindeki malzemeye göre şeffaktan mata doğru bir değişim gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle tayin sonuçları parlaklık (L) değerlerinin reçeteye bağlı değişimi olarak değerlendirilmiş ve Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4. 3. Tez çalışması kapsamında sentezlenen filmlere ait örnek görsel (Reçete 1: PVA)

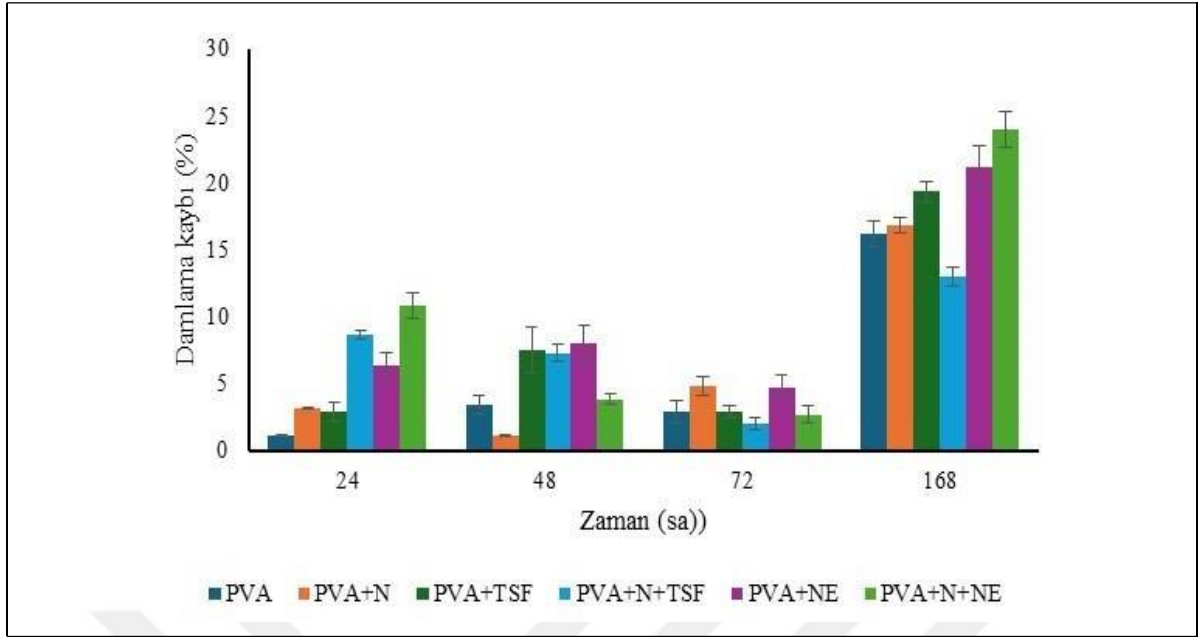


Şekil 4. 4. Parlaklık değerlerinin reçete içeriğiyle değişimi

Şekil incelendiğinde beklenildiği üzere sadece PVA kullanılması durumunda en yüksek parlaklık değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Nişasta her ne kadar filmin yapısal bütünlüğünü olumlu etkilese de görünüm açısından bakıldığında sentezlenen filmlerde mat bir görünüme neden olmuştur. TSF ve Nişasta ayrı ayrı eklendiğinde filmin şeffaflığını olumsuz etkilerken, bir arada kullanıldıklarında miktarlarının toplam ağırlıktaki azalmasına bağlı olarak filmin parlaklığına olumsuz bir etki göstermemişlerdir. Öte yandan nane ekstraktı ile yapılan denemelerde nişastanın olmadığı durumda parlaklık değerlerinde diğer reçetelere kıyasla önemli bir değişim görünmemektedir. Bu durum nane ekstraktının filmin görünümüne olumsuz etkisinin olmadığını göstermiştir.

Renk ölçümleri sonucunda kayda değer değişimlerin görünmesi, ölçümün farklı noktalardan yapıldığı göz önüne alındığında önemli bir sonuçtur. Eklenen katkı maddesine göre değişen parlaklık değerleri katkı maddelerinin film içinde homojen dağıldığını göstermiştir.

Tez kapsamında sentezlenen filmlerin tavuk ile denenmesi kararlaştırılmıştır. Tavuk kolaylıkla bozulabilen bir gıdadır ve özellikle soğuk zincirin yetersiz kaldığı veya ihmal edildiği durumlarda gıdada patojen üremesi kaçınılmazdır. Gıdanın ambalajlanması bu noktada önemlidir. Ambalajlama da bir başka önemli husus özellikle nemli gıdalarda ambalaj malzemesinin belirli bir miktar nemi bünyesinde hapsedebilmesi ve böylelikle gıdanın nem kaybını önleyebilmesidir. Gıdanın kaybettiği su miktarını bulmak için tavuk özelinde kullanılan pratik yöntemlerden birisi de damlama kaybı testidir. Damlama kaybı çalışma kapsamında uygulanmış ve sonuçlar Şekil 4.4.'de sunulmuştur.



Şekil 4. 5. Reçete içeriğinin damlama kaybına etkisi

Şekil incelendiğinde reçete içeriğine bağlı olarak farklı tepkilerin oluştuğu görülmektedir. İlk olarak nişasta içeriği bulunan Reçete 2,4 ve 6 karşılaştırıldığında 24saat sonunda drip loss değerlerinin sadece nişasta içeren 2 nolu reçete için yaklaşık %3 olduğu görülmüştür. Damlama kaybı için yapılan literatür araştırmasında 6 günün sonunda damlama kaybı değerlerinin %4'lere ulaştığı belirlenmiştir. 2 nolu reçetede damlama kaybı değeri ilk günün sonunda %3 iken, 72 saat sonunda yaklaşık %5'lere ulaşmaktadır. Bu sonuç reçete içeriğinde sadece nişastanın bulunduğu göz önüne alındığında kabul edilebilir bir sonuçtur. Ancak nişastanın yanısıra reçeteye örneğin TSF gibi farklı bir katkı maddesi eklendiğinde damlama kayıplarındaki artış net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Nişastayla beraber TSF'nin de kullanıldığı 4 nolu reçetede damlama kayıpları ilk gün %9'lara ulaşmıştır. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde ilk etapta sadece nişasta kullanımının kabul edilebilir damlama kaybı ile sonuçlandığı düşünülmüştür.

Nişasta içeren reçeteler ile ilgili daha fazla değerlendirme yapmadan önce nişasta içermeyen reçetelerin incelenmesi daha uygun olacaktır. Sadece PVA içeren 1 nolu reçetede damlama kaybı ilk gün sonunda yaklaşık %1 olarak belirlenirken 72 saat sonunda damlama kaybı %3 değerine ulaşmıştır. Literatür ile karşılaştırıldığında bu değerler kabul edilebilir görünmektedir. PVA'ya TSF ve NE'nin eklendiği 3 ve 5 no'lu reçetelerde ilk gün sonunda damlama kayıpları sırasıyla %3 ve 6 olarak gerçekleşmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde eklenen katkı maddelerinin olumsuz etkilerinin olduğu görülmüştür.

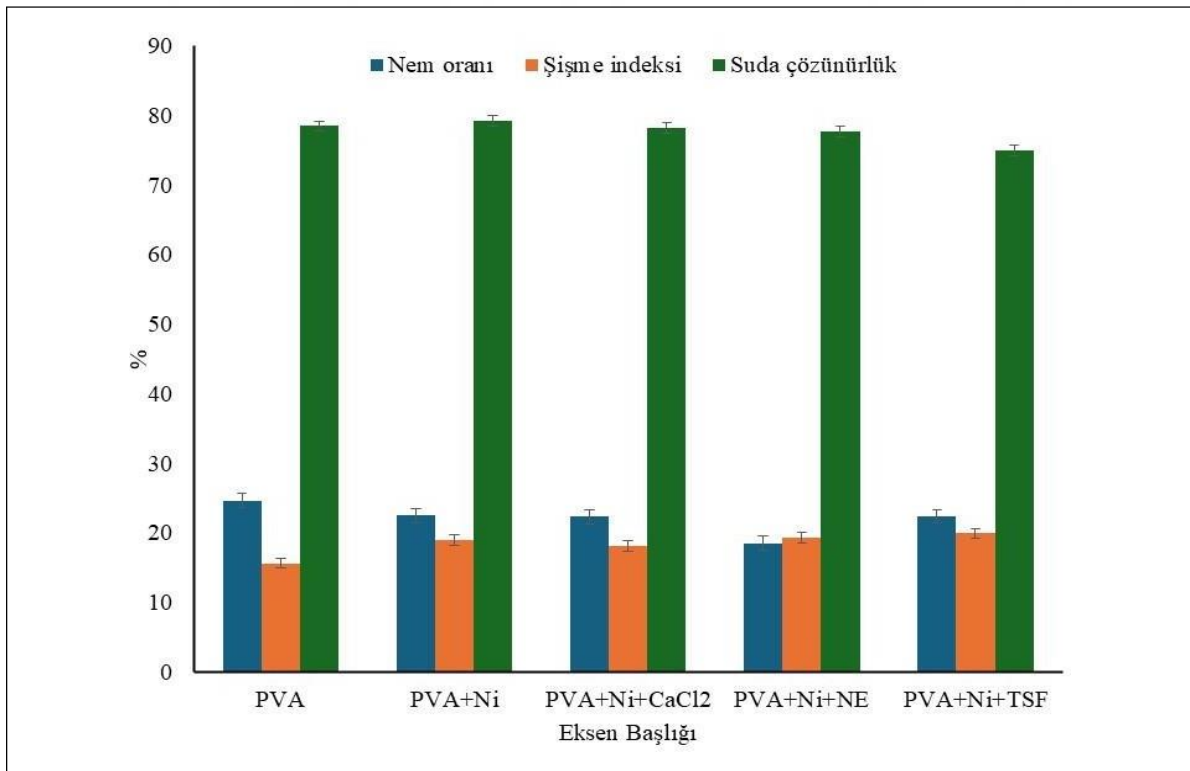
Damlama kayıpları ile ilgili belirlenen bir başka husus reçetelerin çoğunda 72 saatlik

zaman diliminde bir artış-azalış trendinin görülmesidir. Reçeteler 1,2,3 ve 5’de bu tarz bir trend gözlenirken Reçeteler 4 ve 6’da sabit bir azalma trendi görülmüştür. Reçete 4 ve 6 en yüksek damlama kaybının görüldüğü reçetelerdir. Burada elde edilen değerlerin eklenen katkı maddelerine bağlı olduğu düşünülmektedir. Ancak gözden kaçan bir husus incelenen damlama kaybı parametresinin sürekli artması gerekliliğidir. Bir başka deyişle damlama kaybı incelendiğinde sürekli bir artış beklenmekte, bu artışın standartlara uygun olması kullanılan malzemenin uygunluğuna bağlanmaktadır.

Tüm reçetelerde en geç 24 saat sonunda görülen azalma trendi önceki analizlerle belirlenen yüksek çözünürlüğe bağlıdır. Filmler 24-48 saat arası bir zamanda çözünmeye başlamakta ve büyük ihtimalle tavuk yüzeyinde kalan filmler süre sonu tavuk ağırlığını arttırdığı için azalma trendi gözlenmektedir. Nişastayla birlikte eklenen katkı maddeleri ile hazırlanan filmlerin daha da dayanıksız olduğu görülmüştür.

4.1. 2. Sentez prosedüründen elde edilen sonuçlar

Tez kapsamında bu aşamada elde edilen sonuçlar filmlerin gıda saklanması için uygun olmadığını göstermektedir. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde özellikle suda çözünürlüğe bağlı olarak malzemeden kayıpların olduğu görülmüştür. Bu nedenle 2. Sentez prosedüründe temel olarak malzeme kayıplarının azaltılmasına çalışılmıştır.

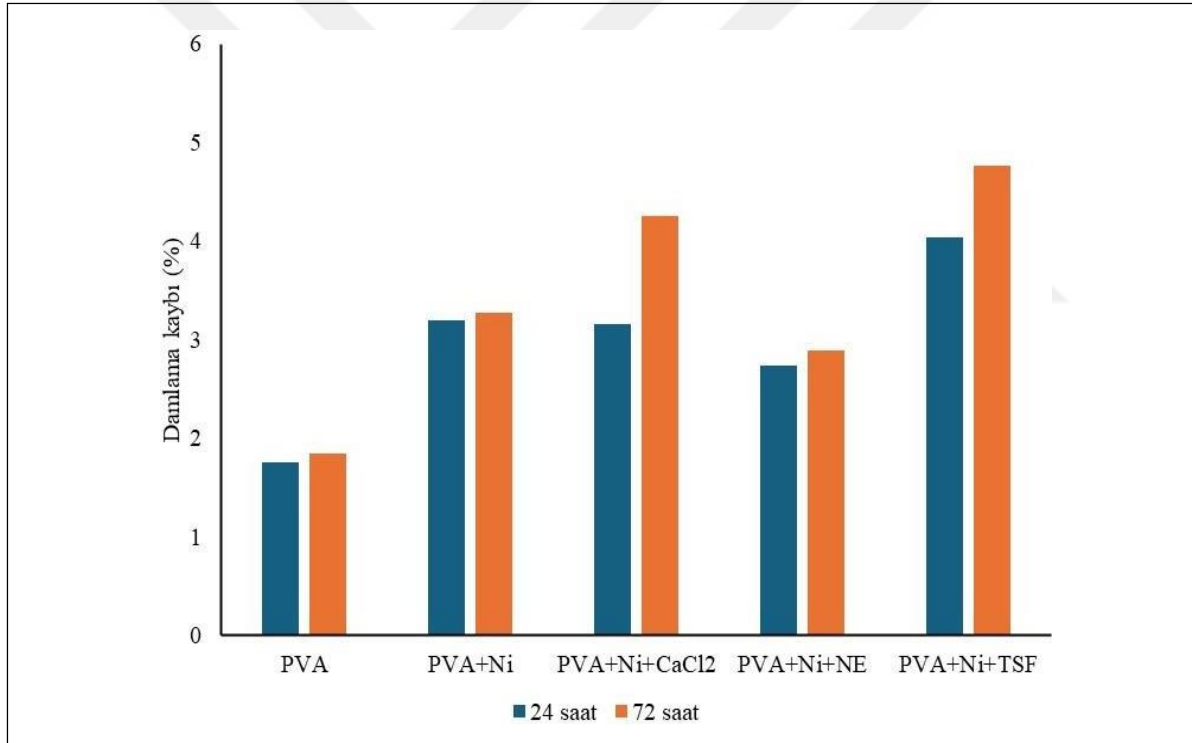


Şekil 4. 6. 2. Sentez reçetesi ile oluşturulan filmlerin suya dayanım performanslarının incelenmesi

Sonuçlar incelendiğinde ilk olarak nem oranlarında iyileşme dikkati çekmektedir. 1. Sentez prosedüründe elde edilen ortalama %30 nem oranına karşılık 2. Sentez prosedüründe nem oranları ortalama %22 değerlerindedir. Nem oranındaki azalmanın temel nedenleri tüm reçetelere nişastanın dahil edilmesi ve sentez reçetesinde nem tutucu özelliğiyle biline gliserol miktarında 1/8 oranında azalmaya gidilmesidir.

Nişasta eklenmesiyle tüm reçetelerde sudaki çözünürlük değerlerinde önemli oranda azalma gözlenmiştir. 1. Sentez reçetesinde %85'in üzerinde elde edilen değerler, 2. Sentez prosedürlerinde reçetelere nişasta dahil edilerek %75'lere düşmüştür.

Nişastanın etkisi şişme indeksi değerlerinde gözlenen artışlarla da gösterilmiştir. Şişme indeksi değerlerinde artışın elde edilmesi elde edilen önemli sonuçlar arasındadır ve özellikle damlama kaybı testinde film içeriğinin bütünlüğünü korumada etkili olacağı öngörülmüştür.



Şekil 4. 7. 2. Sentez reçetesi ile oluşturulan filmlerin damlama kaybı performanslarının incelenmesi

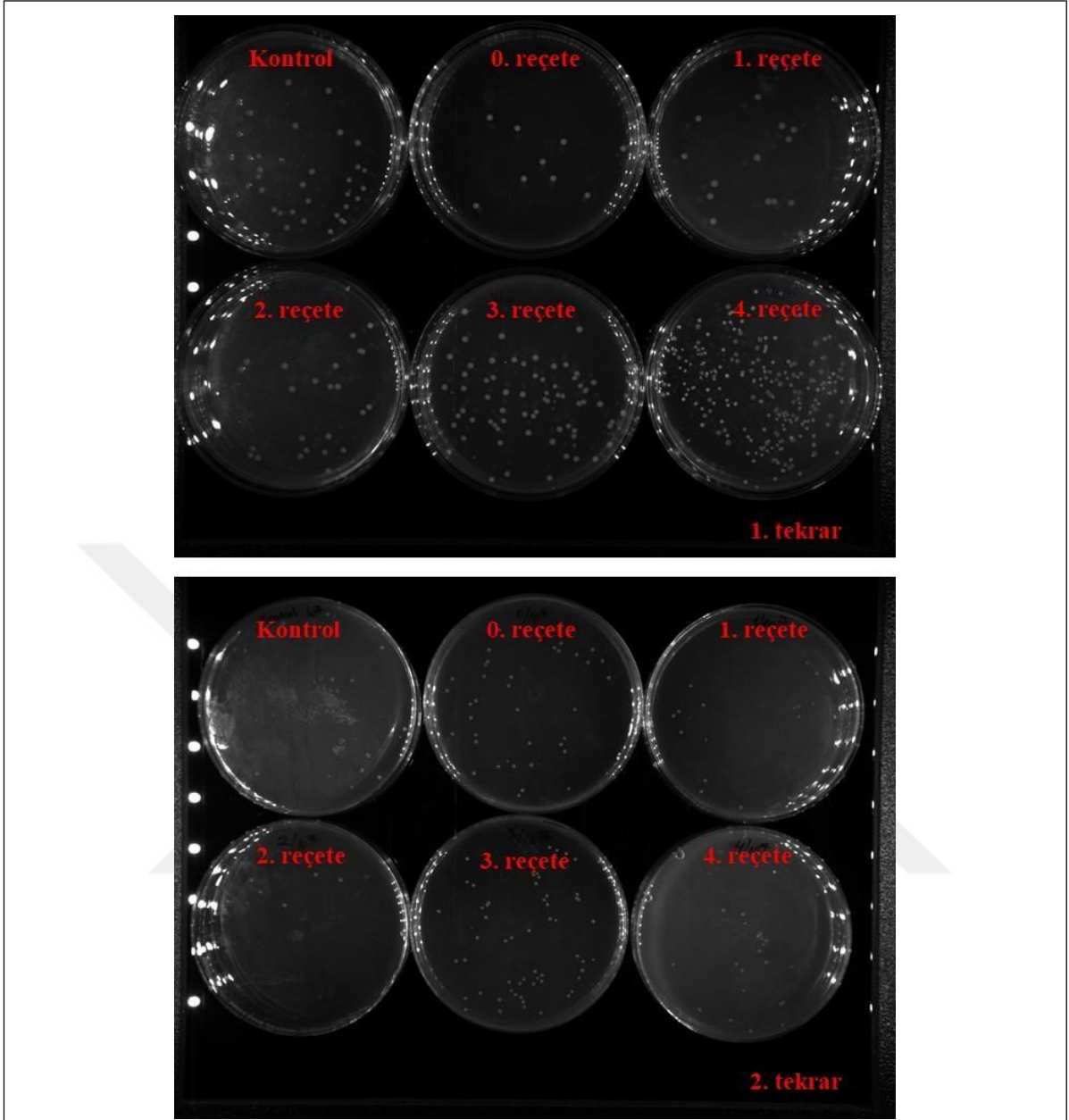
Damlama kaybı değerlerinde gözlenen değişim 2. Sentez reçetesinin film bütünlüğünün korunmasında başarıya ulaştığının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Damlama kayıpları eklenen katkı maddelerinden bağımsız olarak sınır değer olan %5'in altındadır. Değerler 72 saatin sonunda az da olsa bir artış göstermiş ancak tüm reçetelerde damlama kayıpları %5'in altında kalmıştır. 24 saatten 72 saate damlama kaybının artması

tavuğun film yapısına verdiği su ile ilgilidir. Film ağırlığında eklenen suya bağlı bir artışın olması ve sonuç olarak damlama kaybında artış olması beklenen bir durumdur. 1. Sentez reçetesinde elde edilen sonuçlarda damlama kayıplarının azalma gösterdiği bir başka deyişle film yapısından kopmaların meydana geldiği dikkate alındığında 2. Sentez reçetesi ile yapısını kısa süreli kullanımda koruyabilen formülasyonlarının oluşturulduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç tez kapsamında belirlenen başarı kriterleri arasındadır.

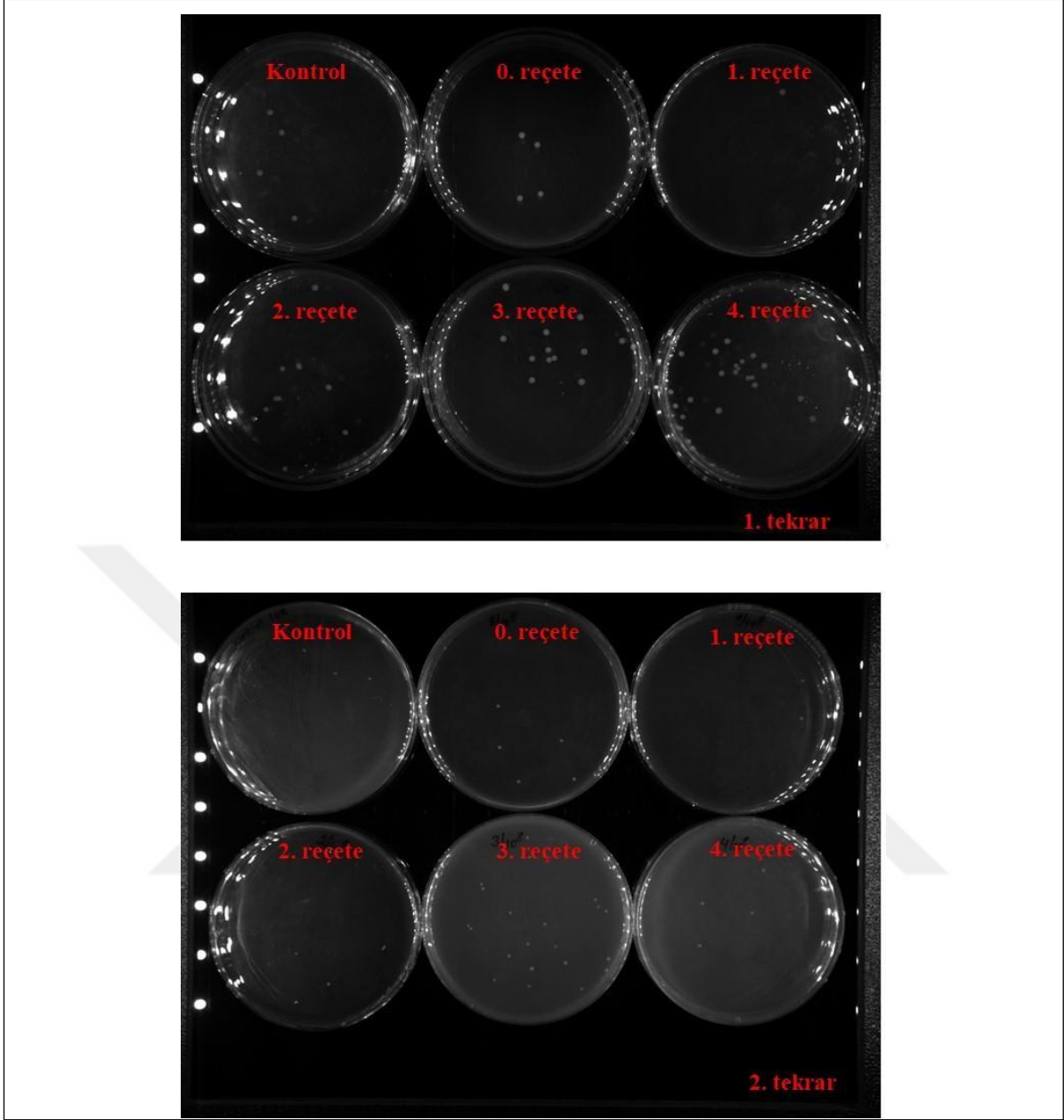
4.2.2. Sentez prosedürü ile elde edilen filmlerin anti mikrobiyal aktivite sonuçları

Tavuk kolaylıkla bozunabilen bir gıdadır ve besin zehirlenmesine neden olan gıdalar arasında en bilinenler arasındadır. Belirli bir son kullanma tarihi ile tüketiciye ulaşan gıdalar özellikle soğuk zincirdeki ihmaller nedeniyle çoğu zaman buzdolabında olsa bile bozulabilmektedir. Gıdanın bozulmasında temel neden üzerinde üreyen patojenlerdir. Sunulan tez çalışması sözü edilen patojenlerin üremesini engelleyecek filmlerin üretimini amaçlamıştır. Anti mikrobiyal etki testi için tercih edilen *Salmonella* sp. suşu tavukta en fazla görülen patojenler arasındadır.

Testlerde 10^7 ve 10^8 oranında seyreltilen suşlar ile Nutrient Agar üzerinde üretim gerçekleştirilmiş ve besiyerine suş ile eklenen filmin üremeyi ne ölçüde azalttığı belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar 10^7 seyreltme oranı için iki tekrarlı olarak Şekil 4.8'de, 10^8 seyreltme oranı için Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4. 8. 10^7 oranında seyreltilen Salmonella sp. suşlarının üreme performanslarına sentezlenen filmlerin etkilerinin incelenmesi



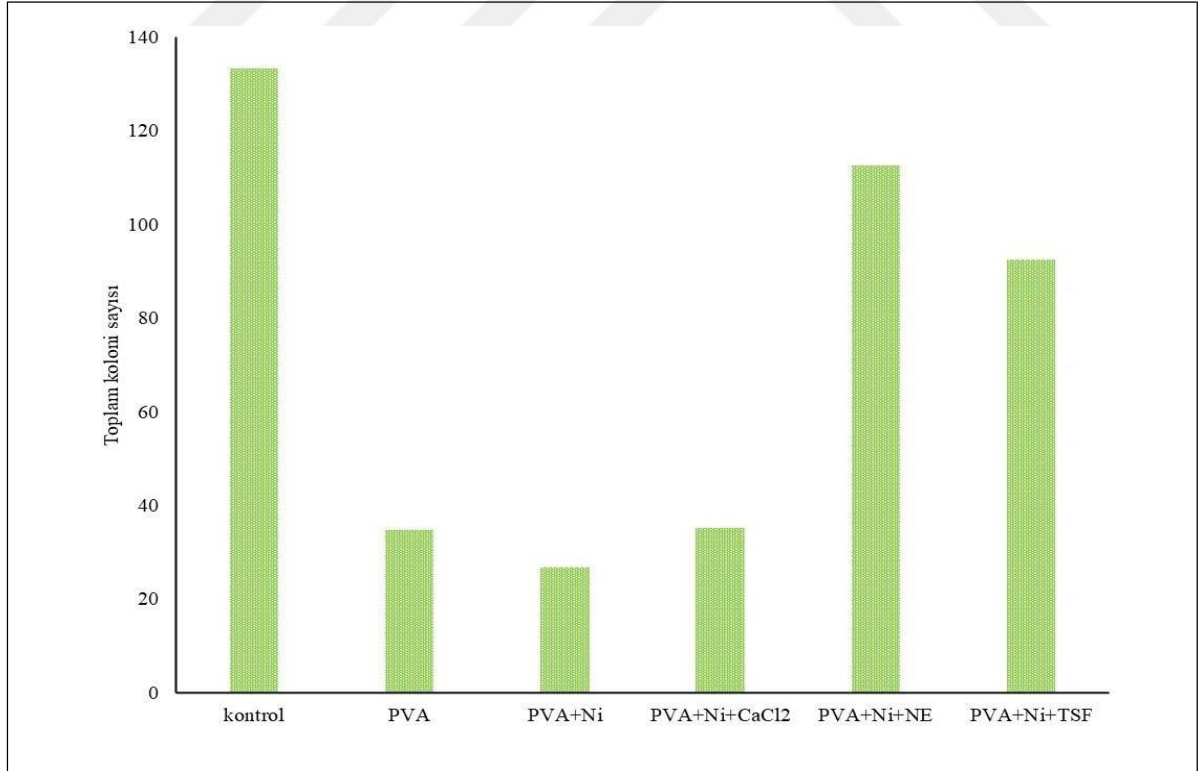
Şekil 4. 9. 10^8 oranında seyreltilen Salmonella sp. suşlarının üreme performanslarına sentezlenen filmlerin etkilerinin incelenmesi

Şekiller incelendiğinde öncelikle sadece PVA içeren 0. Reçete ve PVA ile birlikte Nişasta içeren 1. Reçeteye göre hazırlanan filmlerin patojen üremesinde azalma sağladığı görülmektedir. Katkı maddeleri olarak reçetelerde kullanılan nane ekstraktı, CaCl_2 ve TSF ile hazırlanan filmler incelendiğinde CaCl_2 varlığında anti mikrobiyal aktivitenin yüksek olduğu belirlenmiştir. İnkübasyonlar sonucunda elde edilen koloni sayıları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Anti mikrobiyal etkinin belirlenmesi kapsamında gerçekleştirilen inkübasyonlarda elde edilen *Salmonella* sp. koloni sayıları

	Deneme 1		Deneme 2	
	Koloni sayısız 10^7	Koloni sayısız 10^8	Koloni sayısız 10^7	Koloni sayısız 10^8
Reçete No				
Kontrol	43	5	400	4
PVA	9	4	40	5
PVA+Ni	18	3	19	4
PVA+Ni+CaCl₂	27	10	4	1
PVA+Ni+NE	71	13	59	19
PVA+Ni+TSF	77	25	23	2

Koloni sayılarının ortalamaları alınmış ve film içeriklerine göre toplam koloni sayılarındaki değişimler Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Toplam koloni sayılarının filmlere ve kontrole göre değişimleri

Şekil incelendiğinde kontrole kıyasla PVA, PVA+Ni ve PVA+Ni+CaCl₂ ile hazırlanan filmlerin koloni sayılarında kontrole kıyasla önemli oranda düşüş olduğu görülmüştür. Nane ekstraktı ve TSF ile hazırlanan filmlerde gözlenen azalma anti mikrobiyal etkiyi gösterse de belirgin değildir. Katkı maddeleri arasında yapılan karşılaştırma en iyi sonucun CaCl₂ ile alındığını ortaya koymuştur.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Film sentezinde kullanılan reçete içeriği filmin dayanımında önemli bir rol oynamaktadır. Tavuk gibi nemli kalması gereken bir gıdanın saklanmasında filmin suya dayanımı öncelikli hedef olarak belirlenmiştir. İlk sentez prosedüründe kullanılan su ve gliserol miktarının yüksek olması filmin sudaki çözünürlüğünü arttırmaktadır.
- Sudaki çözünürlüğü azaltmak amacıyla film reçetelerine yapılan temel müdahaleler su oranının 1/5 oranında aşağıya çekilmesi ve gliserol miktarında önemli oranda azaltmaya gidilmesidir. Film reçeteleri ile gerçekleştirilen analizler suda çözünürlük oranlarında az da olsa bir düşüşü göstermektedir. Ancak film reçetelerinin değiştirilmesiyle elde edilen en belirgin sonuç şişme indekslerinde görülmüştür.
- Şişme indekslerinde görülen artış filmin suya dayanımını arttırmada önemli bir rol oynamıştır. Filmler ile gerçekleştirilen damlama kaybı testlerinde elde edilen kayıpların sınır değer olan %5'in altında olması suya dayanımının arttığına dair temel gösterge olarak yorumlanmıştır.
- Sentezlenen filmlerin kullanımında önemli bir başka kriter anti mikrobiyal etkidir. Tavuğun saklanması amacıyla oluşturulan film formülasyonları için yine tavukta sıklıkla rastlanan bir patojen olan *Salmonella* sp. ile gerçekleştirilen anti mikrobiyal aktivite testlerinde kontrole karşı koloni sayılarında gözlenen belirgin azalma film reçetelerinin başarılı olduğuna dair bir gösterge olarak yorumlanmıştır.

5. ÖNERİLER

Çalışma kapsamında nişasta ve PVA film malzemesi olarak yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. PVA petrol temelli bir polimerdir ve nemli gıdalar dışında farklı gıdaların kullanımı için uygun bir aday olarak ön plana çıkmaktadır. Öte yandan nişasta özellikle filmin nem karşısında performansının arttırılmasında faydalı olmuştur. Ancak çalışma kapsamında yapılan nem ölçümü, şişme indeksi ve suda çözünürlük analizleri nişastanın eklenen miktarının yeterli olmadığını göstermiştir. Bu nedenle tezde uygulanan 4/1 PVA/N oranının güncellenmesi ve farklı oranların denenmesi önerilmektedir.

Film reçetesinde yer alan gliserol nişastanın plastikleşmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dolayısıyla film reçetesinde önemli bir bileşendir. Ancak su tutucu özelliği ile bilinen gliserolün yapının bütünlüğünü zayıflatması önemli bir eksikliklerdir. Bu durumun engellenmesi amacıyla 2. Sentez reçetesinde gliserol miktarında azaltılmaya gidilmiş ve sonuçlar değerlendirildiğinde kısa süreli kullanımda başarıya ulaşıldığı görülmüştür. Gliserol miktarının değiştirilmesiyle farklı filmlerin üretilmesi ve özellikle damlama kayıplarında film performanslarının incelenmesi önerilmektedir.

Film reçetelerinde 2. Sentez kapsamında yapılan en önemli modifikasyonlardan biri reçete içeriğine CaCl_2 'nin dahil edilmesidir. Film reçetesinde yapılan modifikasyon sonucunda anti mikrobiyal etkide gözlenen artış sentezlenen filmin başarılı olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte koloni sayılarının belirlenmesine yönelik çalışmaların, özellikle CaCl_2 oranı değiştirilerek çeşitlendirilmesi ve katkı maddesinin en uygun oranının belirlenmesi önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Atiwesh, G. vd.** (2021). Environmental impact of bioplastic use: A review. *Heliyon*, 7(9).
- Cakmak, O. K.** (2024). Biodegradable polymers—A review on properties, processing, and degradation mechanism. *Circular Economy and Sustainability*, 4(1), 339-362.
- Cano, A. I. vd.** (2015). Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. *Journal of Food Engineering*, 167, 59-64.
- Chan, C. M. vd.** (2020). Mechanical stability of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based wood plastic composites (WPCs). *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 1571-1577.
- Chen, W. vd** (2022). Fortification of edible films with bioactive agents: A review of their formation, properties, and application in food preservation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(18), 5029-5055.
- Cheng, H. vd** (2021). Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 70-82.
- Choi, H. J. vd** (2022). Antimicrobial activity of chitosan/gelatin/poly (vinyl alcohol) ternary blend film incorporated with duchesnea indica extract in strawberry applications. *Foods*, 11(24), 3963.
- Dang, X. vd** (2024). Engineering eco-friendly and biodegradable biomass-based multifunctional antibacterial packaging films for sustainable food preservation. *Food Chemistry*, 439, 138119.
- De Luca, S. vd** (2023). Poly (lactic acid) and its blends for packaging application: a review. *Clean Technologies*, 5(4), 1304-1343.
- Deng, H. vd** (2024). A review of starch/polyvinyl alcohol (PVA) blend film: A potential replacement for traditional plastic-based food packaging film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132926.
- do Val Siqueira, L. vd** (2021). Starch-based biodegradable plastics: Methods of production, challenges and future perspectives. *Current Opinion in Food Science*, 38, 122-130.
- Elsawy, M. A. vd** (2017). Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1346-1352.

- Engel, J. B. vd** (2019). Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. *Carbohydrate polymers*, 225, 115234.
- Fishman, M. L. vd** (2006). Two stage extrusion of plasticized pectin/poly (vinyl alcohol) blends. *Carbohydrate Polymers*, 65(4), 421-429.
- Fonseca, C. vd** (2015). Poly (lactic acid)/TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 314-320.
- Gao, W. vd** (2020). Preparation and evaluation of hydrophobic biodegradable films made from corn/octenylsuccinated starch incorporated with different concentrations of soybean oil. *International journal of biological macromolecules*, 142, 376-383.
- Gomaa, M. M. vd** (2022). Production of bio-composite films from gum Arabic and Galangal extract to prolong the shelf life of *Agaricus bisporus*. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(11), 4787-4799.
- Gómez-Bachar, L. vd** (2024). Effects of PVA and yerba mate extract on extruded films of carboxymethyl cassava starch/PVA blends for antioxidant and mechanically resistant food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 268, 131464.
- Gutiérrez, T. J. vd** (2021). In-depth study from gluten/PCL-based food packaging films obtained under reactive extrusion conditions using chrome octanoate as a potential food grade catalyst. *Food Hydrocolloids*, 111, 106255.
- Hubbe, M. A. vd** (2021). Formulating Bioplastic Composites for Biodegradability, Recycling, and Performance: A Review. *BioResources*, 16(1), 2021-2083.
- Ismayati, M. vd** (2024). Antioxidant and UV-blocking activity of PVA/tannin-based bioplastics in food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 257, 128332.
- Jayakumar, A. vd** (2019). Starch-PVA composite films with zinc-oxide nanoparticles and phytochemicals as intelligent pH sensing wraps for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 395-403.
- Khouri, N. G. vd** (2024). Polylactic Acid (PLA): Properties, Synthesis, and Biomedical Applications-A Review of the Literature. *Journal of Molecular Structure*, 138243.

- Le, T. D. vd** (2021). Development of an antimicrobial photodynamic poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) packaging film for food preservation. *Food Packaging and Shelf Life*, 30, 100749.
- Leelaphiwat, P. vd** (2022). Effects of nisin and EDTA on morphology and properties of thermoplastic starch and PBAT biodegradable films for meat packaging. *Food chemistry*, 369, 130956.
- Li, N. vd** (2024). Development and application of intelligent packaging films based on carboxymethyl starch/PVA with Cu-LTE nanocrystal as functional compatibilizer. *Food Packaging and Shelf Life*, 43, 101306.
- Li, X., vd** (2024). Development of starch-based films reinforced with curcumin-loaded nanocomplexes: Characterization and application in the preservation of blueberries. *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, 130464.
- Lule, Z. C., & Kim, J** (2020). Thermally conductive polybutylene succinate composite filled with Si-ONC functionalized silicon carbide fabricated via low-speed melt extrusion. *European Polymer Journal*, 134, 109849.
- Milovanovic, S. vd** (2018). Supercritical CO₂ impregnation of PLA/PCL films with natural substances for bacterial growth control in food packaging. *Food Research International*, 107, 486-495.
- Mirpoor, S. F. vd** (2023). Functionalization of Polyhydroxyalkanoates (PHA)-based bioplastic with Phloretin for active food packaging: characterization of its mechanical, antioxidant, and antimicrobial activities. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(14), 11628.
- Muthuraj, R. vd** (2018). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(24), 45726.
- Muthuraj, R., & Mekonnen, T** (2018). Recent progress in carbon dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. *Polymer*, 145, 348-373.
- Nagarajan, V. vd** (2016). Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6), 2899-2916.

Nasution, H. vd (2024). Properties of active packaging of PLA-PCL film integrated with chitosan as an antibacterial agent and syzygium cumini seed extract as an antioxidant agent. *Heliyon*, 10(1).

Van Nguyen, S., & Lee, B. K. (2022). PVA/CNC/TiO₂ nanocomposite for food-packaging: Improved mechanical, UV/water vapor barrier, and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers*, 298, 120064.

Nizam, N. H. M. vd (2021). Physical, thermal, mechanical, antimicrobial and physicochemical properties of starch based film containing aloe vera: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 1572-1589.

Patil, S. vd (2021). Effect of polymer blending on mechanical and barrier properties of starch-polyvinyl alcohol based biodegradable composite films. *Food Bioscience*, 44, 101352.

Pothinuch, P. vd (2024). Antioxidant release, morphology and packaging properties of gallic acid incorporated biodegradable PBAT blended PBS active packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 43, 101304.

Promhuad, K. vd (2023). Zinc oxide enhanced the antibacterial efficacy of biodegradable PBAT/PBS nanocomposite films: morphology and food packaging properties. *Food Bioscience*, 55, 103077.

Pulikkalparambil, H. vd (2023). Effect of silicon dioxide nanoparticle on microstructure, mechanical and barrier properties of biodegradable PBAT/PBS food packaging. *Food Bioscience*, 55, 103023.

Ragab, H. M. vd (2024). Improving the optical, thermal, mechanical, electrical properties and antibacterial activity of PVA-chitosan by biosynthesized Ag nanoparticles: Eco-friendly nanocomposites for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, 130668.

Raheem, D. (2013). Application of plastics and paper as food packaging materials-An overview. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 25(3), 177.

Samir, A. vd (2022). Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *Npj Materials Degradation*, 6(1), 68.

Sarfraz, J. vd (2021). Biodegradable active packaging as an alternative to conventional packaging: A case study with chicken fillets. *Foods*, 10(5), 1126.

- Scaffaro, R. vd** (2021). Green composites based on PLA and agricultural or marine waste prepared by FDM. *Polymers*, 13(9), 1361.
- Singh, P. vd** (2012). Role of plastics additives for food packaging. *Pigment & Resin Technology*, 41(6), 368-379.
- Tang, X., & Alavi, S.** (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate polymers*, 85(1), 7-16.
- Varghese, S. A. vd** (2023). Antimicrobial active packaging based on PVA/Starch films incorporating basil leaf extracts. *Materials Today: Proceedings*, 72, 3056-3062.
- Wang, Y. vd** (2024). Development and characterization of biodegradable bilayer packaging films based on corn starch-poly(lactic acid) as raw material. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 18(1), 625-639.
- Wei, X. vd** (2023). Intermolecular interactions between starch and polyvinyl alcohol for improving mechanical properties of starch-based straws. *International Journal of Biological Macromolecules*, 239, 124211.
- Worku, L. A. vd** (2024). Experimental investigations on PVA/chitosan and PVA/chitin films for active food packaging using *Oxytenanthera abyssinica* lignin nanoparticles and its UV-shielding, antimicrobial, and antiradical effects. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127644.
- Wu, Y. vd** (2024). Preparation of edible antibacterial films based on corn starch/carbon nanodots for bioactive food packaging. *Food Chemistry*, 444, 138467.
- Xu, R. vd** (2024). High-performance carboxymethyl starch/PVA based intelligent packaging films engineered with Cu-Trp nanocrystal as functional compatibilizer. *Food Chemistry*, 454, 139696.
- Yoğurtçu, H., & Gürler, N.** (2024). Evaluation of effect of boric acid on thermoplastic starch: Morphological, mechanical, barrier, and optical properties. *Polymer Engineering & Science*, 64(5), 2230-2240.
- Zhang, D. vd** (2021). Starch/tea polyphenols nanofibrous films for food packaging application: From facile construction to enhance mechanical, antioxidant and hydrophobic properties. *Food Chemistry*, 360, 129922.

Zhang, M. vd (2022). Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging. *Materials Today*, 53, 134-161.



EKLER

EK-1: 1. SENTEZ REÇETESİNDE ELDE EDİLEN NEM İÇERİĞİ, ŞİŞME İNDEKSİ, SUDA ÇÖZÜNÜRLÜK VERİLERİ

Sentezler	Boş petri	W0	W1	W2	W3
1-1	18,1587	18,8915	18,7153	18,7554	18,2345
1-2	18,0722	18,6688	18,5315	18,5887	18,1346
1-3	18,6671	19,4049	19,2398	19,2822	18,7453
1-4	18,0550	18,9065	18,7023	18,7371	18,1500
2-1	18,3160	18,9353	18,7727	18,8847	18,3991
2-2	18,0087	18,5174	18,4025	18,4853	18,0764
2-3	18,2266	18,7881	18,6543	18,7252	18,3031
2-4	18,2601	18,9564	18,7810	18,8186	18,3608
3-1	18,4447	19,0261	188707	18,9007	18,5112
3-2	18,1369	18,8226	18,6562	18,6977	18,2259
3-3	18,0866	18,7334	18,5612	18,5939	18,1616
3-4	18,0738	18,7267	18,5676	18,5894	18,1479
4-1	18,1100	18,8065	18,6490	18,6950	18,2000
4-2	18,2511	18,9244	18,7681	18,7941	18,3425
4-3	18,8714	19,5400	19,3636	19,4041	18,9708
4-4	17,8097	18,3166	18,1681	18,2021	17,8094
5-1	18,9544	19,5216	19,3713	19,3941	19,0089
5-2	18,2349	18,7799	18,6527	18,6706	18,2872
5-3	18,0517	18,6513	18,4912	18,5285	18,1092
5-4	18,1596	18,7017	18,5653	18,5955	18,2123
6-1	18,1303	18,5467	18,4495	18,4724	18,2001
6-2	18,1108	18,5143	18,4039	18,4394	18,1712
6-3	18,9590	19,4410	19,3056	19,3291	19,0288
6-4	18,2573	18,8079	18,6732	18,6951	18,3354

EK-2: 1. SENTEZ REÇETESİNDE ELDE EDİLEN DAMLAMA KAYBI VERİLERİ

Sentez 24 saat	Film	Film + et	Sade film	Sade et
1-1	1,6417	1,9601	1,6381	0,1616
1-2	1,7406	20,0400	1,7375	0,1546
1-3	1,9489	2,2633	1,9860	0,1531
1-4	1,6434	2,0150	1,6460	0,1756
2-1	1,9973	2,3907	2,0101	0,1373
2-2	1,5219	2,0601	1,2424	0,2772
2-3	1,2386	1,4818	1,2463	0,1583
2-4	1,1554	1,3270	1,1423	0,1735
3-1	1,7242	2,0281	1,7310	0,1289
3-2	1,8983	2,2612	1,9252	0,1930
3-3	1,5446	1,9531	1,5298	0,2281
3-4	1,6217	1,9943	1,6214	0,1781
4-1	2,4000	2,9025	2,445	0,2372
4-2	2,0577	2,3373	2,4445	0,1784
4-3	2,1062	2,4754	2,1369	0,1712
4-4	1,5306	1,7857	1,5197	0,1422
5-1	1,4650	1,7774	1,4419	0,1995
5-2	1,8594	2,2726	1,9229	0,2380
5-3	1,7654	2,1136	1,7844	0,2163
5-4	1,4810	1,7608	1,5137	0,1467
6-1	0,9968	1,1835	0,9610	0,1424
6-2	1,0455	1,3140	1,0773	0,1606
6-3	1,1420	1,5273	1,1800	0,1972
6-4	1,1345	1,5376	1,1535	0,2226

Sentez 72 saat	Film	Film + et	Sade film	Sade et
1-1	1,1475	1,4088	1,1476	0,1611
1-2	1,2232	1,4746	1,2280	0,1959
1-3	1,7521	2,0099	1,7621	0,1599
1-4	1,8488	2,1688	1,8581	0,2017
2-1	1,2940	1,5356	1,3041	0,1477
2-2	1,4548	1,7593	1,4616	0,1631
2-3	2,1431	2,7144	2,1750	0,2619
2-4	2,4832	2,8150	2,5170	0,1659
3-1	1,4837	1,7988	1,4950	0,2056
3-2	1,4020	1,6583	1,4098	0,1227
3-3	1,9397	2,2708	1,9650	0,2269
3-4	2,4913	2,7890	2,4849	0,1940
4-1	2,5543	2,7983	2,5760	0,1246
4-2	2,3611	2,6390	2,3741	0,1460
4-3	2,2554	2,5332	2,2624	0,1340
4-4	2,0351	2,3340	2,0399	0,1384
5-1	1,3416	1,7350	1,3637	0,2367
5-2	1,5226	1,7086	1,5455	0,1041
5-3	1,6450	2,0098	1,6591	0,1900
5-4	1,1048	1,4340	1,1098	0,1533
6-1	2,1112	2,4157	2,1219	0,1417
6-2	1,6216	2,2202	1,6329	0,3166
6-3	2,7568	3,2516	2,7704	0,2488
6-4	1,4083	1,8390	1,4350	0,211

Sentez 7 günlük	Film	Film + et	Sade film	Sade et
1-1	2,7009	3,1964	2,6169	0,2788
1-2	2,1261	2,5294	2,0660	0,2639
1-3	1,5890	2,0160	1,5350	0,2439
1-4	1,7071	2,1291	1,6361	0,2751
2-1	2,5989	3,1031	2,5112	0,2793
2-2	2,3109	2,9046	2,2487	0,3658
2-3	1,9950	2,5301	1,9211	0,3041
2-4	2,0606	2,5619	1,9788	0,2824
3-1	1,5807	2,1664	1,5177	0,2089
3-2	1,7235	2,4850	1,6150	0,4168
3-3	1,8808	2,3001	1,7963	0,2691
3-4	1,7061	2,1960	1,6148	0,2991
4-1	2,4040	2,9993	2,2783	0,3432
4-2	2,1500	2,6628	2,0793	0,3273
4-3	2,0690	2,5951	2,0040	0,3299
4-4	2,0050	2,4790	1,8820	0,2716
5-1	1,4884	2,0873	1,3702	0,4041
5-2	1,8697	2,2148	1,7438	0,2060
5-3	1,8180	2,3460	1,6950	0,3641
5-4	1,5960	2,0606	1,4996	0,2777
6-1	2,2737	2,7262	2,1639	0,2890
6-2	1,6924	2,1485	1,5891	0,2721
6-3	2,0070	2,5960	1,8714	0,3788
6-4	1,9590	2,3790	1,8490	0,2917

**EK-3 2. SENTEZ REÇETESİNDE ELDE EDİLEN NEM İÇERİĞİ, ŞİŞME İNDEKSİ,
SUDA ÇÖZÜNÜRLÜK VERİLERİ**

Sentezler	Boş Petri	W0	W1	W2	W3
0-1	18,0559	19,0634	18,8040	18,9016	18,1906
0-2	18,0750	18,8061	18,6169	18,7036	18,1599
0-3	18,1372	19,0378	18,8106	18,9202	18,2540
0-4	18,2578	18,7811	18,6663	18,7486	18,3840
0-5	18,0512	18,5786	18,4598	18,5014	18,1722
0-6	18,3253	18,8708	18,7264	18,7816	18,4467
0-7	18,1401	18,6718	18,5648	18,6348	18,2457
1-1	18,1650	19,1609	18,9567	19,0934	18,3003
1-2	17,5869	18,2629	18,1047	18,2896	17,6802
1-3	18,2522	18,8670	18,7424	18,8924	18,3307
1-4	18,2255	18,7279	18,6160	18,6858	18,3480
1-5	18,1460	18,8372	18,7031	18,8054	18,2828
1-6	18,1081	18,7698	18,6387	18,7567	18,2167
1-7	18,5620	19,1457	19,0347	19,0947	18,6738
2-1	17,8127	18,5625	18,4001	18,5324	17,8755
2-2	18,4481	19,3139	19,1500	19,2497	18,5244
2-3	18,6610	19,2242	19,0809	19,2592	18,7056
2-4	18,1593	18,8906	18,7435	18,8612	18,2694
2-5	18,2501	18,9870	18,8373	18,9241	18,3708
2-6	18,1190	18,7687	18,6249	18,7260	18,2509
2-7	18,4050	18,9614	18,8239	18,8947	18,5392
3-1	18,2364	18,9417	18,7466	18,8670	18,3262
3-2	18,9450	19,9941	19,7549	19,8878	19,0968

3-3	18,1415	18,9670	18,7483	18,8733	18,2517
3-4	17,9106	18,6259	18,4935	18,5612	18,0694
3-5	18,6584	19,5378	19,4020	19,4916	18,8820
3-6	18,3140	18,9017	18,7920	18,8802	18,5429
3-7	18,1620	18,7739	18,6691	18,7560	18,3740
4-1	18,2262	18,8913	18,7397	18,8531	18,3457
4-2	18,3075	18,9801	18,8356	18,9320	18,4268
4-3	19,5109	20,0628	19,9264	20,0069	19,6080
4-4	18,0178	18,7452	18,5790	18,6882	18,1702
4-5	18,1095	18,8180	18,6662	18,7733	18,2908
4-6	18,2510	18,8390	18,6930	18,8017	18,4360
4-7	18,3220	18,9730	18,8360	18,9438	18,5190

EK-4: 2. SENTEZ REÇETESİNDE ELDE EDİLEN DAMLAMA KAYBI VERİLERİ

Sentez 24	Film (A)	Film + Et (B)	Sade Film (C)	Sade Et
0-1	1,2541	1,9602	1,2680	0,3915
0-2	1,4517	2,0879	1,4791	0,3713
0-3	1,1677	1,7391	1,1709	0,4019
0-4	1,5564	2,1540	1,5811	0,4250
0-5	1,3440	1,9658	1,3650	0,4019
0-6	1,5880	2,3099	1,6019	0,3788
0-7	1,2209	1,8819	1,2508	0,4108
1-1	1,8780	2,4567	1,8960	0,3209
1-2	1,4999	2,1861	1,5288	0,4308
1-3	1,6013	2,2910	1,6337	0,3602
1-4	1,3317	1,9700	1,3457	0,3609
1-5	1,5500	2,1408	1,5719	0,3219
1-6	1,4993	2,2270	1,5192	0,4401
1-7	1,7106	2,4011	1,7409	0,4099
2-1	1,4044	2,1677	1,4113	0,4505
2-2	1,6333	2,3909	1,6509	0,5237
2-3	1,3787	2,0761	1,3846	0,3965
2-4	1,4703	2,2818	1,4977	0,4711
2-5	1,4412	2,2317	1,4628	0,4307
2-6	1,6400	2,4021	1,6708	0,4539
2-7	1,3531	2,0715	1,3766	0,4277
3-1	1,5565	2,2763	1,5739	0,4200
3-2	1,6703	2,3799	1,6910	0,4409
3-3	1,7013	2,3166	1,7498	0,3419
3-4	1,6038	2,3327	1,6239	0,4084
3-5	1,4914	2,1927	1,5114	0,3893
3-6	1,3320	2,0655	1,3628	0,4355
3-7	1,8012	2,4708	1,8267	0,3719
4-1	1,3960	2,1326	1,4430	0,4638
4-2	1,5121	2,2043	1,5813	0,4119

4-3	1,3229	2,0683	1,3797	0,3988
4-4	1,3906	2,0218	1,4208	0,3394
4-5	1,7350	2,3304	1,7599	0,3924
4-6	1,4011	2,1011	1,4403	0,4220
4-7	1,3425	2,0633	1,3652	0,4086

Sentez 72 saat	Film (A)	Film + Et (B)	Sade Film (C)	Sade Et
0-1	1,4029	1,9699	1,4137	0,2635
0-2	1,5593	2,1660	1,5790	0,3408
0-3	1,2232	1,9408	1,2273	0,3994
0-4	1,5590	2,1266	1,5709	0,3019
0-5	1,2897	1,9447	1,3180	0,3911
0-6	1,4439	2,0877	1,4619	0,3918
0-7	1,3840	2,0741	1,4109	0,4157
1-1	1,4831	2,1109	1,5318	0,3512
1-2	1,2548	1,6866	1,2467	0,2719
1-3	1,5341	2,1309	1,5550	0,2938
1-4	1,7390	2,5089	1,7602	0,4908
1-5	1,3962	2,1149	1,4219	0,4328
1-6	1,5199	2,2199	1,5218	0,4337
1-7	1,3829	2,1047	1,4019	0,4410
2-1	1,4830	2,0713	1,4911	0,3019
2-2	1,6521	2,1568	1,6828	0,2311
2-3	1,1926	1,7770	1,2009	0,3220
2-4	1,4540	2,2901	1,4628	0,5537
2-5	1,1691	1,8637	1,1907	0,4217
2-6	1,6705	2,3139	1,7019	0,3766
2-7	1,4550	2,0633	1,4728	0,3209
3-1	1,3532	1,9596	1,3290	0,3419

3-2	1,5009	2,1164	1,5188	0,2881
3-3	1,4608	1,9095	1,4899	0,2137
3-4	1,3849	1,8660	1,4048	0,2719
3-5	1,6415	2,3367	1,6627	0,3819
3-6	1,3988	1,9608	1,4218	0,3917
3-7	1,7710	2,4700	1,7899	0,3429
4-1	1,2726	1,8440	1,3019	0,2775
4-2	1,5316	2,0855	1,5511	0,2819
4-3	1,2275	1,7880	1,2940	0,3219
4-4	1,4950	2,1530	1,5178	0,4037
4-5	1,2864	1,8830	1,3019	0,2917
4-6	1,8164	2,5728	1,8367	0,4039
4-7	1,4911	2,0719	1,5167	0,3009

Sentez 7 günlük Film (A) Film + Et (B) Sade Film (C) Sade Et

0-1	1,6871	2,4158	1,6018	0,4155
0-2	1,4837	2,2646	1,4528	0,4761
0-3	1,5202	2,3877	1,4928	0,5130
0-4	1,2235	1,9244	1,1843	0,3419
0-5	1,6405	2,3260	1,6097	0,2937
0-6	1,4155	2,1175	1,3866	0,3713
0-7	1,3724	2,1607	1,3318	0,4019
1-1	1,2918	2,0666	1,2749	0,3982
1-2	1,4992	2,1954	1,4067	0,3619
1-3	1,1938	2,0464	1,1197	0,4045
1-4	1,7015	2,5540	1,6529	0,4299
1-5	1,4880	2,3499	1,4571	0,3902
1-6	1,3718	2,1766	1,3067	0,4470

1-7	1,2919	1,9937	1,2549	0,3551
2-1	1,7548	2,4338	1,7028	0,3767
2-2	1,3967	2,1131	1,3210	0,4354
2-3	1,4446	2,1999	1,4093	0,3662
2-4	1,4609	2,1438	1,4099	0,2917
2-5	1,7101	2,4761	1,6482	0,3349
2-6	1,5410	2,2830	1,5048	0,3725
2-7	1,3737	2,2019	1,3107	0,3699
3-1	1,2967	2,1009	1,2099	0,5171
3-2	1,6628	2,2290	1,5937	0,3359
3-3	1,4331	2,1337	1,4033	0,4316
3-4	1,4019	2,1834	1,3564	0,3445
3-5	1,4909	2,3094	1,4473	0,3914
3-6	1,7091	2,3816	1,6513	0,2716
3-7	1,5899	2,2962	1,5207	0,3489
4-1	1,2773	2,0809	1,2028	0,3739
4-2	1,4928	2,1907	1,4437	0,4149
4-3	1,3662	2,0938	1,2967	0,3711
4-4	1,3219	2,0836	1,2570	0,3376
4-5	1,5398	2,2619	1,4830	0,3697
4-6	1,2906	1,9731	1,2469	0,3043
4-7	1,7219	2,4069	1,6531	0,2937