

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Süleyman POLAT

**NANOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMİ ÜRETİMİ VE BAZI GIDALARIN
AMBALAJLANMASINDA KULLANIM OLANAKLARININ
ARAŞTIRILMASI**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2016

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMİ ÜRETİMİ VE BAZI GIDALARIN
AMBALAJLANMASINDA KULLANIM OLANAKLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Süleyman POLAT

DOKTORA TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 11/01/2016 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof.Dr. Hasan FENERCİOĞLU
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr. Zerrin ERGİNKAYA
ÜYE

.....
Prof.Dr. A.İbrahim HAYOĞLU
ÜYE

.....
Doç.Dr. Mustafa Kemal USLU
ÜYE

.....
Doç.Dr. Asiye AKYILDIZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç.Ü. Öğretim Üyesi Yetiştirme Birimi ve TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 213O231**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

NANOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMİ ÜRETİMİ VE BAZI GIDALARIN AMBALAJLANMASINDA KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Süleyman POLAT

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU
Yıl: 2016, Sayfa:147
Jüri : Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU
: Prof. Dr. Zerrin ERGİNKAYA
: Prof. Dr. İbrahim HAYOĞLU
: Doç. Dr. Mustafa Kemal USLU
: Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ

Çalışma kapsamında, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polipropilen (PP) polimerlerine sırası ile gümüş nanopartikülü içerikli titanyum dioksit ($\text{Ag}+\text{TiO}_2$) veya çinko oksit (ZnO) nanopartikülü farklı oranlarda eklenerek nanokompozit filmler üretilmiş ve nanopartikül ilavesinin, filmlerin yapısal ve fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Daha sonra elde edilen nanokompozit filmlerin, gıdaların kalite özellikleri üzerine etkisi muz, taze limon suyu ve pastörize süt örnekleri ile belirlenmiştir. Bunun için ekstrüzyon tekniği ile film olarak şekillendirilen polimerler, gıda örneklerine uygun boyutlarda kesilip, ısı yapıştırma ile poşet haline getirilmiştir.

Nanopartikül ilavesi, nanokompozit filmlerin gerilme mukavemeti ve yüzde uzama miktarı değerlerinde azalışlara neden olmuştur. ZnO nanopartiküllerinin, $\text{Ag}+\text{TiO}_2$ ' ye kıyasla nanokompozit filmlerin germe mukavemetini daha çok azalttığı belirlenmiştir. Gerek $\text{Ag}+\text{TiO}_2$, gerekse ZnO nanopartikülü ilavesi filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliği hızını azaltmıştır. Üretilen filmlerden çoğunun izoktan, etil alkol ve asetik asitte yapılan toplam migrasyon testlerinde izin verilen 10 mg/dm^2 değerini aşmadığı görülmüştür. Ancak, %3 ve %5 oranında çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin asitli gıdaları temsil eden %3' lük asetik asit içinde yapılan analizlerinde toplam migrasyon değeri sırasıyla 15.93 ve 23.29 mg/dm^2 olarak belirlenmiştir. Filmlere %5 oranında $\text{Ag}+\text{TiO}_2$ veya ZnO nanopartikülü ilavesi, *E. coli*' ye karşı antibakteriyel etki özelliği kazandırmıştır.

LDPE esaslı ambalajların, muz örneklerinin olgunlaşmasını geciktirerek uzun süreli muhafazasında PP esaslı filmlere göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Ayrıca, nanopartikül ilavesi, muz örneklerinde etilen salınımını azaltmış ve şeker içeriğinin de artmasını önlemiştir. LDPE esaslı filmlere %5 oranında $\text{Ag}+\text{TiO}_2$ ilavesi ile üretilen filmlerin, limon suyu ve sütün bazı kalite özelliklerini kontrol grubuna göre daha iyi koruduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül, Nanokompozit film, Aktif ambalajlama, Antibakteriyel

ABSTRACT

PhD THESIS

NANOCOMPOSITE FILM PRODUCTION AND INVESTIGATION OF ITS POSSIBLE USAGE ON SOME FOODS PACKAGING

Süleyman POLAT

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervisor : Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU

Year: 2016, Pages: 147

Jury : Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU

: Prof. Dr. Zerrin ERGİNKAYA

: Prof. Dr. İbrahim HAYOĞLU

: Assoc. Dr. Mustafa Kemal USLU

: Assoc. Dr. Asiye AKYILDIZ

In this study, Ag+TiO₂ (TiO₂ as the carrier core coated with 5% of nano-silver particles) or zinc oxide (ZnO) nanoparticles added with different ratio to low density polyethylene or polypropylene polymers respectively, to produce nanocomposite films. Effects of nanoparticles were investigated on structural and physical properties of the films. The effects of nanocomposite films on quality was analyzed on banana, lemon juice and milk samples. Therefore, the films formed as a film from polymers by extrusion method, were cut to the appropriate size for food samples and were made into bags by heat sealing.

Adding nanoparticles in nanocomposite films were caused a decrease in tensile strength and percent elongation values. ZnO nanoparticles were decreased the tensile strength of nanocomposite films more than the Ag+TiO₂. The addition of nanoparticles were reduced the oxygen and water vapor permeability rate of films. The migration tests of the most films in isooctane, ethyl alcohol and acetic acid were showed that the total migration limit of 10 mg/dm² was not exceeded. However, the migration tests of LDPE based films containing 3% and 5% ZnO nanoparticles in 3% acetic acid which is representing acidic foods, were determined 15.93 and 23.29 mg/dm², respectively. Adding of 5% Ag+TiO₂ or ZnO nanoparticles in films were showed antibacterial effect against to *E. coli*.

LDPE-based packages were showed better results to delaying the ripening of banana samples in the long term preservation than the PP-based packages. Also, adding of nanoparticles were given important properties to the packaging film as reducing the release of ethylene and keeping a low sugar content in banana samples.

LDPE-based films containing 5% Ag+TiO₂ were showed better results to conserve some quality of lemon juice and milk samples than the control packages.

Key Words: Nanoparticle, Nanocomposite film, Active packaging, Antibacterial

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince ve bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen ve bu konuda çalışma olanağı sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU' na; tezimin değerlendirilme aşamasında değerli fikirleri ile katkıda bulunan diğer jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. Zerrin ERGİNKAYA' ya, Sayın Prof. Dr. A. İbrahim HAYOĞLU' na, Sayın Doç. Dr. Mustafa Kemal USLU' ya ve Sayın Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ' a; ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve laboratuvar imkanlarını kullanmamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve lisansüstü öğrencilerine,

Doktora çalışmamın içerisinde yer alan ambalaj materyallerinin üretiminde fabrikanın tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan, imkanlarını sunmaktan çekinmeyen Naksan Plastik A.Ş.' ye, Fabrika Teknik Müdürü Ebru BOZÜYÜK' e, Fabrika AR-GE Müdürü Mehmet GÜÇLÜ' ye ve diğer fabrika çalışanlarına,

Analizlerim sırasında yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Erdal AĞÇAM' a, Yrd. Doç. Dr. Emel ÜNAL' a, Arş. Gör. Bilal AĞIRMAN' a ve Arş. Gör. Gözde KONURAY' a,

Bana her konuda destek olan eşim Cevriye POLAT' a ve ailemize yeni katılan oğlum Mehmet Ali' ye,

Çalışmanın bir bölümünü tübitak projesi (Proje No: 213O232) olarak kabul edip, destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumuna ve Ç.Ü. ÖYP Birimine, teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Gıda Ambalajlama Malzemeleri	3
2.1.1. Plastik Esaslı Ambalaj Malzemeleri	4
2.1.2. Polietilen	5
2.1.3. Polipropilen.....	7
2.1.4. Gıda Ambalajlamada Kullanılan Bazı Plastik Filmler.....	8
2.2. Gıdalardaki Bozulmalar	11
2.3. Ambalajlamanın Gıda Bozulmalarına Etkisi	14
2.4. Aktif Ambalajlama.....	17
2.5. Nanoteknolojinin Gıda Ambalajlamada Kullanımı	18
2.5.1. Gümüş Esaslı Nanokompozitler.....	24
2.5.2. Çinko Oksit Esaslı Nanokompozitler.....	25
2.5.3. Titanyum Dioksit (TiO ₂) Nanopartikülleri	27
2.5.4. Nanokompozit Filmlerin Etilen Üzerine Etkisi	29
3. MATERYAL VE METOD	31
3.1. Materyal	31
3.2. Metot	31
3.2.1. Filmlerin Üretimi	32
3.2.2. Filmlerde Yapılan Analizler.....	34
3.2.2.1. Renk Ölçümü	34
3.2.2.2. Filmlerin Işık Geçirgenliği (%) ve Mor ötesi Işınlarnı Soğurma Özellikleri.....	35

3.2.2.3. Mekanik Özelliklerin Ölçümü.....	36
3.2.2.4. Oksijen Geçirgenliği Hızının Belirlenmesi.....	36
3.2.2.5. Su Buharı Geçirgenlik Hızının Belirlenmesi	37
3.2.2.6. Toplam Migrasyon Analizi	37
3.2.2.7. Spesifik Migrasyon	38
3.2.2.8. Antibakteriyel Etkinin Belirlenmesi	39
3.2.2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Altında İnceleme	40
3.2.2.10. Kimyasal Yapı Özelliklerinin Ölçümü.....	40
3.2.3. Muz Örneklerinin Ambalajlanması.....	40
3.2.4. Muz Örneklerinde Yapılan Analizler.....	41
3.2.4.1. Suda Çözünebilir Kuru Madde (SÇKM) Miktarı.....	41
3.2.4.2. Titrasyon Asitliği	42
3.2.4.3. Ağırlık Kaybı	42
3.2.4.4. Kabuk ve Meyve Eti Sertliği.....	42
3.2.4.5. Meyve Kabuk Rengi	43
3.2.4.6. Şeker İçeriği	43
3.2.4.7. Etilen Miktarı Ölçümü	43
3.2.4.8. Duyusal Analiz.....	44
3.2.5. Limon Suyu Örneklerinin Ambalajlanması	44
3.2.6. Limon Suyuna Uygulanan Analizler.....	45
3.2.6.1. pH Tayini	45
3.2.6.2. Titrasyon Asitliği Tayini	45
3.2.6.3. Renk Tayini.....	46
3.2.6.4. Askorbik Asit Tayini.....	46
3.2.6.5. Antioksidan Aktivitesi Tayini	46
3.2.6.6. Toplam Fenolik Madde Tayini.....	47
3.2.7. Süt Örneklerinin Ambalajlanması.....	48
3.2.8. Süt Örneklerine Uygulanan Analizler.....	49
3.2.8.1. pH Tayini	49
3.2.8.2. Asitlik Tayini	49
3.2.8.3. Askorbik Asit Tayini.....	50

3.2.8.4. Toplam Mezofilik Aerobik Bakteri Sayımı	50
3.2.9. İstatistiksel Analiz.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Filmlere Ait Bulgular	51
4.1.1. Film Üretimindeki Ön Deneme Bulguları.....	51
4.1.2. Nanopartikül Tipi ve Miktarının LDPE Esaslı Filmlerin Renk Değerleri Üzerine Etkisi.....	52
4.1.3. Nanopartikül Tipi ve Miktarının PP Esaslı Filmlerin Renk Değerleri Üzerine Etkisi.....	53
4.1.4. Filmlerin Işık Geçirgenliği (%) ve Mor Ötesi Işınları Soğurma Özellikleri.....	55
4.1.5. LDPE Esaslı Filmlerin Mekanik Özellikleri	58
4.1.6. PP Esaslı Filmlerin Mekanik Özellikleri.....	61
4.1.7. Filmlerin Bariyer Özellikleri.....	63
4.1.8. Filmlerin Toplam Migrasyon Değerleri	65
4.1.9. Filmlerin Spesifik Migrasyon Değerleri	67
4.1.10. Filmlerin Antibakteriyel Özellikleri.....	68
4.1.11. Taramalı Elektron Mikroskobu Altında İnceleme	70
4.1.12. Filmlerin Kimyasal Yapı Analizleri.....	73
4.2. Muz Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları.....	75
4.2.1. Suda Çözünür Kuru Madde İçerikleri	76
4.2.2. Titrasyon Asitliği İçerikleri.....	76
4.2.3. Meyve Kabuk Rengi (L^* , a^* , b^* Değeri).....	79
4.2.4. Meyve Kabuğu ve Meyve Eti Sertlik Değerleri.....	82
4.2.5. Ağırlık Kayıpları	85
4.2.6. Şeker İçeriği	87
4.2.7. Etilen Miktarı Ölçümü	88
4.2.8. Duyusal Analiz Sonuçları	90
4.3. Limon Suyu Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları	95
4.3.1. pH Değerleri.....	95
4.3.2. Titrasyon Asitliği Değerleri	96

4.3.3. Limon Suyu Örneklerinin Renk Değerleri.....	98
4.3.3.1. L* Değerleri.....	98
4.3.3.2. a* Değerleri.....	99
4.3.3.3. b* Değerleri	101
4.3.3.4. Delta E (ΔE) Değerleri.....	102
4.3.4. Antioksidan Aktivite Değerleri.....	104
4.3.5. Askorbik Asit İçerikleri.....	107
4.3.6. Toplam Fenolik Madde İçerikleri	110
4.3.7. Limon Suyunda Yapılan Mikrobiyolojik Analizler	112
4.3.7.1. Toplam Mezofilik Aerobik Bakteri Sayısı.....	112
4.3.7.2. Toplam Maya-Küf Sayısı.....	113
4.4. Süt Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları.....	115
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	121
KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ	141
EKLER.....	142

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1.	Gıda ambalajından gerçekleşen migrasyona yönelik yapılan çalışmaları.....	23
Çizelge 3.1.	Nanopartikül içerikli film formülasyonları	33
Çizelge 4.1.	Gümüş nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin renk değerleri...	52
Çizelge 4.2.	Çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin renk değerleri.....	53
Çizelge 4.3.	Gümüş nanopartikülleri içeren PP esaslı filmlerin renk değerleri.....	54
Çizelge 4.4.	Çinko oksit nanopartikülleri içeren PP esaslı filmlerin renk değerleri.....	54
Çizelge 4.5.	LDPE esaslı filmlerin farklı dalga boyundaki mor ötesi ışınları absorbans değeri	57
Çizelge 4.6.	PP esaslı filmlerin farklı dalga boyundaki mor ötesi ışınları absorbans değeri	58
Çizelge 4.7.	Gümüş nanopartikülü içeren LDPE esaslı filmlerin mekanik özellikleri.....	59
Çizelge 4.8.	Çinko oksit nanopartikülü içeren LDPE esaslı filmlerin mekanik özellikleri.....	60
Çizelge 4.9.	Gümüş nanopartikülü içeren PP esaslı filmlerin mekanik özellikleri.....	61
Çizelge 4.10.	Çinko oksit nanopartikülü içeren PP esaslı filmlerin mekanik özellikleri.....	62
Çizelge 4.11.	LDPE esaslı filmlerin oksijen gazı ve su buharı geçirgenliği hızı değerleri.....	63
Çizelge 4.12.	PP esaslı filmlerin oksijen gazı ve su buharı geçirgenliği hızı değerleri.....	64
Çizelge 4.13.	Gümüş nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen LDPE esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri.....	66
Çizelge 4.14.	Çinko oksit nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen LDPE esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri.....	66

Çizelge 4.15. Gümüş nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen PP esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri.....	66
Çizelge 4.16. Çinko oksit nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen PP esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri.....	67
Çizelge 4.17. Nanokompozit filmlerden gerçekleşen gümüş migrasyonu	67
Çizelge 4.18. Nanokompozit filmlerden gerçekleşen çinko migrasyonu	68
Çizelge 4.19. <i>E. coli</i> ' nin LDPE esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi.....	69
Çizelge 4.20. <i>S. aureus</i> ' un LDPE esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi	69
Çizelge 4.21. <i>E. coli</i> ' nin PP esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi.....	70
Çizelge 4.22. <i>S. aureus</i> ' un PP esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi.....	70
Çizelge 4.23. Suda çözünür kuru madde değerlerinin (%) depolama süresince değişimi	78
Çizelge 4.24. Titrasyon asitliği içeriklerinin depolama süresince değişimi	78
Çizelge 4.25. L* değerlerinin depolama süresince değişimi	80
Çizelge 4.26. a* değerlerinin depolama süresince değişimi.....	80
Çizelge 4.27. b* değerlerinin depolama süresince değişimi.....	81
Çizelge 4.28. Depolama süresince meyve kabuğu sertliği değerinin (kg) değişimi	83
Çizelge 4.29. Depolama süresince meyve eti sertliği değerinin (g) değişimi	83
Çizelge 4.30. Depolama süresince muz örneklerindeki ağırlık kayıpları.....	86
Çizelge 4.31. Depolamanın 10. gününde muz örneklerinin sakkaroz, glikoz ve früktoz içeriği	88
Çizelge 4.32. Duyusal olarak kabuk rengi skorlarının depolama süresince değişimi	92
Çizelge 4.33. Duyusal olarak sertlik skorlarının depolama süresince değişimi	92
Çizelge 4.34. Duyusal olarak tat skorlarının depolama süresince değişimi	93
Çizelge 4.35. Duyusal olarak aroma skorlarının depolama süresince değişimi	93
Çizelge 4.36. LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının pH değerleri.....	95
Çizelge 4.37. PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının pH değerleri.....	95

Çizelge 4.38. LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının titrasyon asitliği değerleri.....	96
Çizelge 4.39. PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının titrasyon asitliği değerleri.....	97
Çizelge 4.40. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının L* değerleri	98
Çizelge 4.41. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının L* değerleri.....	99
Çizelge 4.42. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının a* değerleri.....	100
Çizelge 4.43. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının a* değerleri	100
Çizelge 4.44. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının b* değerleri.....	101
Çizelge 4.45. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının b* değerleri	102
Çizelge 4.46. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının ΔE değerleri.....	103
Çizelge 4.47. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının ΔE değerleri	103
Çizelge 4.48. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının antioksidan aktivite değerleri.....	105
Çizelge 4.49. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının antioksidan aktivite değerleri.....	106
Çizelge 4.50. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının askorbik asit içerikleri.....	107
Çizelge 4.51. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının askorbik asit içerikleri.....	108
Çizelge 4.52. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam fenolik madde içerikleri.....	110
Çizelge 4.53. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam fenolik madde içerikleri.....	111
Çizelge 4.54. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam aerobik bakteri içerikleri.....	112
Çizelge 4.55. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam aerobik bakteri içerikleri.....	113
Çizelge 4.56. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının maya ve küf içerikleri.....	114

Çizelge 4.57. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının maya ve küf içerikleri.....	114
Çizelge 4.58. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin pH değerleri	118
Çizelge 4.59. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin titrasyon asitliği değerleri.....	118
Çizelge 4.60. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı.....	118
Çizelge 4.61. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin askorbik asit içeriği.....	120

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Polietilen zincirinin makromoleküler gösterimi.....	6
Şekil 2.2. Polipropilen zincirinin makromoleküler gösterimi	8
Şekil 2.3. Gıda biliminde nanoteknoloji uygulamaları.....	19
Şekil 2.4. TiO ₂ içerikli yüzey kaplama ajanının UV ışık altında <i>E. coli</i> ' nin hücre duvarına etkisi	22
Şekil 3.1. Ana karışımların hazırlanmasında kullanılan ekstrüder bölge sıcaklıkları	32
Şekil 3.2. Film üretiminde kullanılan ekstrüderlerin görüntüsü.....	33
Şekil 3.3. Nanokompozit film üretimi akış şeması	34
Şekil 3.4. Migrasyon testinin şematik gösterimi	38
Şekil 3.5. Muz örneklerinin ambalajlanması sırasındaki görüntüler.....	41
Şekil 3.6. Limon suyu üretiminde uygulanan bazı işlemlerin görüntüsü.....	45
Şekil 3.7. Toplam fenolik madde analizinde uygulanan aşamalar	47
Şekil 3.8. Süt örneklerinin paketlenmesi sırasında kullanılan sistemin resmi (A) ve şematik gösterimi (B).....	48
Şekil 4.1. LDPE esaslı polimerlerden elde edilen anakarışımların bir görüntüsü.....	51
Şekil 4.2. LDPE ve PP esaslı filmlerin % ışık geçirgenliği değerleri	56
Şekil 4.3. Düşük yoğunluklu polietilen (PE) ve farklı oranlarda nanopartikül içeren LDPE esaslı film örneklerinin yüzey (5000x) mikrografları	71
Şekil 4.4. Polipropilen (PP) ve farklı oranlarda nanopartikül içeren PP esaslı film örneklerinin yüzey (5000x) mikrografları	72
Şekil 4.5. PE, 1AgPE ve 5AgPE kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları.....	73
Şekil 4.6. PE, 1ZnOPE ve 5ZnOPE kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları.....	74
Şekil 4.7. PP, 1AgPP ve 5AgPP kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları	74
Şekil 4.8. PP, 1ZnOPP ve 5ZnOPP kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları.....	75
Şekil 4.9. Muz örneklerindeki şekerlerin HPLC kromatogramı	87

Şekil 4.10. LDPE esaslı ambalajlarla depolanan meyve örneklerinin etilen üretim miktarı.....	89
Şekil 4.11. PP esaslı ambalajlarla depolanan meyve örneklerinin etilen üretim miktarı	90



1. GİRİŞ

Son yıllarda tüketici taleplerinde, minimum işlem görmüş gıdalara olan ilginin artmasına bağlı olarak, gıda üreticileri gerek gıdanın raf ömrünü uzatabilmek, gerekse gıdanın besin değerini koruyabilmek için yeni teknoloji ve yöntem arayışı içine girmiştir. Bunun sonucunda çalışmalar, gıdaların genel kalitesine ve besinsel değerine daha az etki edecek, raf ömrünü uzatacak yeni gıda işleme ve ambalajlama yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır (İçier ve Baysal, 2012; Ayhan, 2012).

Gıda ambalaj sektöründeki yeni gelişmeler, ambalajı sadece gıdayı koruma işlevini yerine getiren bir malzeme olmaktan çıkarıp tüketicide merak uyandıran, bilgilendiren ve cezbeden bir konuma getirmiştir. Sadece gıdayı korumayı amaçlayan pasif ambalajlama teknolojileri günümüzde yerini, gıdaların korunmasında, satılmasında, özelliklerinin iyileştirilmesinde, çevresel atık değerlerinin azaltılmasında önemli rol oynayan, aktif ve akıllı ambalajlama teknolojilerine bırakmıştır. Bu çerçevede, biyoplastik malzeme teknolojileri, yenilebilir film ve kaplama malzemeler, modifiye atmosfer paketleme sistemleri, aktif ve akıllı paketleme sistemleri gibi yeni nesil gıda ambalajlama malzeme ve teknolojilerine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır (Kankaya, 2011; TÜBİTAK, 2012).

Gıdaların besin değerini koruyarak raf ömrünü güvenli biçimde artırmayı sağlayan ambalaj malzemeleri geliştirilmesi konusunda araştırma ve geliştirme faaliyetleri devam etmektedir. Araştırma ve geliştirme çalışmalarında nanoteknolojiden de yararlanılmaktadır. Nano boyuta küçültülen malzemeler makroskobik boyutta sahip oldukları özelliklerinden farklı davranışlar gösterebilmektedirler. Gıda ambalaj malzemesi üretiminde nanoparçacıkların dolgu materyali olarak kullanımının, ambalaj malzemesinin özelliklerini geliştirdiği bu sayede gıdaların raf ömrü üzerine olumlu etkilerinin olduğu bilinmektedir. Nanokompozit ambalaj filmi üretiminde, inorganik nanopartiküllerin kullanımı ise yeni sayılabilecek bir araştırma konusudur.

Bu çalışma kapsamında öncelikle düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polipropilen (PP) polimerlerine belirli oranlarda gümüş nanopartikülleri içeren titanyum dioksit veya çinko oksit nanopartikülleri eklenerek, nanokompozit filmler

üretilmiştir. Çalışma kapsamında üretilen filmlerin, mekanik özellikleri, renk değerleri, oksijen ve su buharı geçirgenlikleri ölçülmüş ayrıca filmlerin antibakteriyel etkisi ve mor ötesi ışınları soğurma özellikleri belirlenmiştir. Filmlerden bazılarının yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında görüntülenerek incelenmiştir. Filmlerin kimyasal bağ yapısı, FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ayrıca filmlerden gerçekleşen toplam migrasyon ve spesifik migrasyon değerleri belirlenmiştir.

Nanokompozit filmlerin gıda ambalajlanmasında potansiyel kullanımını ortaya koymak için, ambalaj filmleri ısı yapıştırma ile paket haline getirilerek, muz, taze sıkılmış limon suyu ve pastörize süt örneklerinin ambalajlanmasında kullanılmıştır. Muz canlı bir ürün olması ve etilen salınımı gerçekleştirdiği için, limon suyu asitli gıdaları temsil etmesi bakımından, hayvansal ve besin içeriği değeri yüksek bir gıda olan pastörize sütte, raf ömründe yaşanan sıkıntılardan dolayı çalışmaya dahil edilmiştir.

LDPE ve PP esaslı filmlerin 3. olgunluk aşamasındaki muzun raf ömrü üzerine etkisi, depolama süresince örneklerde titrasyon asitliği, ağırlık kaybı, kabuk ve meyve eti sertliği, suda çözünabilir toplam kuru madde, meyve kabuk rengi, şeker içeriği, etilen miktarı ve duyusal analiz ölçümleri yapılarak ortaya konmuştur.

Faklı filmlerin taze limon sularının bazı kalite özellikleri üzerine etkisi 30 günlük depolama süresince örneklerde pH, titrasyon asitliği, renk, antioksidan aktivite, askorbik asit, toplam fenolik madde, toplam karotenoid madde ve mikrobiyolojik analizler yapılarak belirlenmiştir.

Yine nanokompozit filmlerin pastörize sütün bazı kalite özellikleri üzerine etkisi 8 günlük depolama süresince örneklerde pH, titrasyon asitliği, askorbik asit ve toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı belirlenerek ortaya konmuştur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Gıda Ambalajlama Malzemeleri

Gıda endüstrisindeki en önemli konulardan birisi hiç şüphesiz gıdaların ambalajlanmasıdır. En temel şekli ile ambalajlama, içerisinde bütünlüğünü koruduğu ürünü muhafaza eden, ürün özelliğinin devamlılığını sağlayan ve alıcıya ürün hakkında bilgi veren sistemlerdir. Esas özelliklerinin yanı sıra ambalajlama ürünün satış aşamasında, sessiz bir satış elmanı görevi üstlenerek tüketicilere ürünün pazarlanmasını sağlayan nitelikler de taşır. Doğru seçilen bir ambalaj, gıdayı dış etkenlerden koruyarak kalite kayıplarını azaltır ve ürünün raf ömrünü uzatır (Üçüncü, 2007).

Gıdalara ambalaj malzemesi seçiminde dikkate alınan konulardan biri ürünün özellikleridir. Burada önemli olan konu ürünün fiziksel ve kimyasal yapısının yanında mikrobiyolojik faktörlerde önem taşımaktadır. Ambalajlamada kullanılan hammaddeler; ahşap, kağıt, cam, metal ve plastik olmak üzere beş ana başlıkta incelenebilir ve yapıldığı materyale göre ambalajlar:

- Doğal malzemeler (bitki dokuları, hayvansal dokular (deri, bağırsak, işkembe vs.))
- Selüloz orijinli malzemeler (kağıt ve kağıt türevleri)
- Metaller (çelik, teneke, alüminyum vd.)
- Cam
- Polimerler (PE, PP, PVC vd.)
- Kombine malzemeler olarak sınıflandırılabilir.

Ürün ile temas derecesine göre de; birincil, ikincil ve üçüncül ambalajlar olarak sınıflandırılabilir.

Ahşap ve kağıt esaslı malzemeler en düşük maliyetle sertlik ve basılabilirlik sağlarlar. Metal ise yüksek dayanıklılığı ve mekaniksel işlenebilirlik özelliklerine sahiptir. Cam kimyasal açıdan inert bir malzeme olmasından dolayı içine konulan

gıda ile hiçbir etkileşimde bulunmaz. Ambalajlama sektöründe son yıllarda plastik malzeme kullanımı, hızla yaygınlaşmış ve birçok malzemenin yerini almaya başlamıştır (Üçüncü, 2007).

2.1.1. Plastik Esaslı Ambalaj Malzemeleri

Çeşitli şekil ve özellikte üretilen plastikler, gıdaların ambalajlanmasında geniş kullanım alanına sahiptir. Plastiklerin geniş sıcaklık aralıklarında kolaylıkla işlenmesi, kalıplamaya ve şekil vermeye elverişli bir yapıya sahip olması, hafif, şeffaf, esnek fakat dayanıklı olması, baskı yeteneğinin iyi olması gibi çok yönlü özellikler, plastikleri ekonomik anlamda gıda ambalajlama konusunda diğer ambalaj malzemelerine göre daha çok tercih edilmelerini sağlamıştır (Kartal, 2010).

Gıda ambalajlamada kullanılan önemli plastikler; düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), lineer polietilen, polipropilen (PP), polibuten (PB), polimetil pentan, polistiren (PS), polivinil alkol (PVOH), polivinilklorür (PVC), Polivinilidenklorür (PVdC), Etilen vinilalkol kopolimer (EVOH=EVAL) Politetrafloroetilen (Teflon, PTFE), polietilentereftalat (PET), Poliamid (Naylon), Polikarbonatlar (PC), Poliüretan (PU) ve selüloz asetatıdır. Bu plastiklerin büyük bir kısmı bütilen, propilen ve özellikle de etilen gibi petrol kaynaklı monomer veya bu monomer türevlerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Üçüncü 2007) .

Polimerlerden oluşan plastikler, polimerin farklı kimyasal yapılarından dolayı farklı fiziksel özellikler gösterirler ve bu özelliklerinden dolayı da sınıflandırılmaya tabi tutulurlar. Isı ve basınç altında şekillendirilme ve şekillendirildikten sonra plastiğin gösterdiği özellik plastik maddeyi tanımada kolaylıklar sağlar. Plastikler işlenme özelliklerine ve ısı karşısında gösterdikleri davranışa göre termoplastikler (ısıl yumuşar), termoset plastikler (ısıl sertleşir) ve elastomerler olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Üçüncü, 2007).

Termoplastikler, ısı ve basınç uygulandığında kolaylıkla yumuşayan, akışkan forma dönüşen ve böylece şekillendirilerek soğutulduğunda sertleşebilen malzemelerdir. Bu şekillendirme sırasında herhangi bir kimyasal değişikliğe

uğramazlar. Ayrıca, birden fazla ısı işleme tabi tutulduklarında temel fiziksel ve kimyasal özelliklerini yitirmezler. Bu özellikleri esasen termoplastiklerin molekül yapısından ileri gelmektedir. Termoplastikler lineer moleküllere sahiptirler. Lineer moleküllerde zinciri oluşturan ünitelerin arasında çok kuvvetli kovalent bağlar bulunmaktadır. Ancak çok fazla kalıplanmaları yada şekillendirilmeleri bağlamında, yapılarında bozunmalar meydana gelebilir ve mekanik özellikleri zayıflayabilir. Termoplastiklere örnek olarak; polietilen, polipropilen, polistiren, poliestere, poliamidler, polikarbonat, polivinilasetat vd. verilebilir (Üçüncü, 2007; Kartal, 2010).

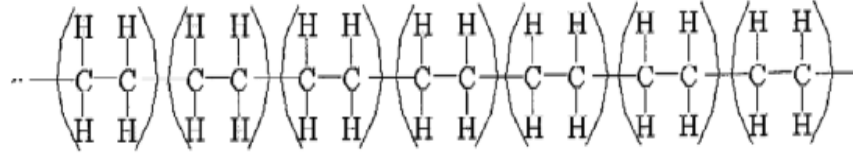
Termosetler, bir defa ısı-basınç altında şekillendikten sonra tekrar yeniden şekillenmeyen polimer yapılarıdır. Isı ve basınç muamelesinden sonra katı, sert ve plastik özellik göstermeyen bir madde elde edilir. Kalıplama ile şekil verildikten sonra ısı ile yumuşayıp bozulmazlar. Geri kazanılarak tekrar şekillendirilmeleri mümkün değildir. Dolayısıyla bu tip polimerler ısıtıldıklarında termoplastikler gibi erimek yerine yanarlar. Ancak bazı termosetler öğütülerek veya kırılarak katkı maddesi olarak kullanılabilir (Üçüncü, 2007; Kartal, 2010).

Elastomerler de, polimerizasyon işlemi tamamlanınca sertleşirler, tekrar yumuşamazlar. Termoset plastikler gibi, bir defa ısı-basınç altında şekillendikten sonra tekrar yeniden şekillenmeyen polimer yapılarıdır. Termoplastiklerin işleme özellikleri, gıda ambalajlama sektöründe en çok kullanılan plastik malzeme türü olmalarını sağlamıştır. Örneğin, bir termoplastik olan polietilen % 54' lük oranla Avrupa ambalaj pazarının en yüksek tüketim payına sahipken, yine termoplastik olan polipropilen (PP), polietilenterefitalat (PET) ve polivinilklorür (PVC) de sıklıkla kullanılan polimerlerdir (Kartal, 2010).

2.1.2. Polietilen

Polietilen, naftanın parçalanmasıyla oluşan etilenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen bir polimerdir. Ancak polietilen polimeri sadece etilen monomerinin değil, etilenin diğer monomerlerle birlikte polimerizasyonunda elde

edilmektedir. Polietilen zincirinin makromoleküler gösterimi Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Polietilen zincirinin makromoleküler gösterimi

Etilenin polietilene polimerizasyonu için teknik önemi bulunan üç yöntem vardır. Bunlar: (a) yüksek basınç yöntemi, (b) basınçsız Ziegler yöntemi ve (c) düşük basınçlı Phillips yöntemidir. Bu yöntemlerle elde edilen ürünler, polietilen zincirlerinin dallanma derecesiyle birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Bu durum ürünün yoğunluğunu, yumuşama derecesini ve sağlamlığını etkilemektedir. Örneğin, çok dallanmış yüksek basınç polietileni en düşük yoğunluktadır. Az dallanmış ve bu nedenle daha yoğun ve sert olan alçak basınç polietilenine göre çok dallanmış yüksek basınç polietileni daha yumuşak ve esnektir. Polietilen, üretim yöntemine göre 3 gruba ayrılabilir (Üçüncü, 2007):

Yüksek basınç polietileni: Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE; 0.915-0.924 g/cm³),

Orta basınç polietileni: Orta yoğunluklu polietilen (MDPE; 0.925-0.935 g/cm³),

Alçak basınç polietileni: Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE; 0.936-0.960 g/cm³).

Polietilenin yapısını oluşturan zincirler lineer bir şekilde dizilmişlerdir. Dizideki düzgünlük kristal yapıdaki polietilene, düzensizlik ise amorf yapıdaki polietileni oluşturmaktadır. Polietilenin lineer yapısı polimere dayanıklılık, dallı yapı ise sertlik vermektedir. Fazla dallanma özelliğine sahip alçak yoğunluklu polietilenin kristallenmesi ve yoğunluğu düşüktür. Oysa çok az dallanma özelliğine sahip yüksek yoğunluklu polietilen, maksimum derecede kristallenme, yoğunluk, katılık ve sertlik

göstermektedir. Kristal yapıda moleküller arasındaki kuvvet fazla olduğu için kristal polietilen sert ve dayanıklıdır. Kristallik arttıkça yoğunluk, sertlik, çekme dayanımı, ısı ve kimyasallara karşı dayanıklılık, bariyer özellikler ve şeffaflık artmaktadır. Fakat baskı ile çatlama ve darbe dayanımı azalmaktadır (Üçüncü, 2007).

Polietilen ailesinin en önemli üyesi LDPE' dir. LDPE, etilen gazının yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda (200-350 °C) serbest radikal tipi başlatıcı ile polimerleştirilmesi (radikal polimerizasyon) yoluyla elde edilmektedir. Polimerizasyon tepkimesinin 1200–1500 bar basınç altında meydana gelmesi nedeniyle, alçak yoğunluklu polietilene, yüksek basınç polietileni de denir. Ancak LDPE, yeni geliştirilen teknolojilerle 15–20 bar basınçla altında da üretilebilmektedir (Üçüncü, 2007).

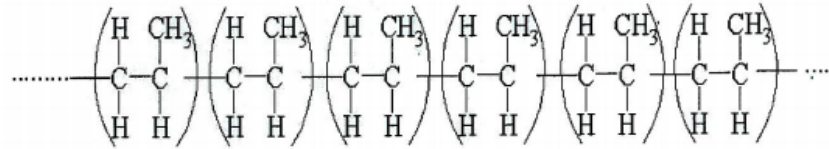
LDPE, amorf ve dallı budaklı bir yapıya sahiptir. Erime noktası 107-114 °C arasındadır. Genelde renksiz, esnek, kokusuz ve tatsız bir plastiktir. Kolaylıkla ısı yapışması en önemli özelliklerinden biridir. Bu özelliği nedeniyle kaplamalarda, ısı yolla yapışmayan iki tabakayı birbirine bağlamak için ara tabaka olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Üçüncü, 2007).

Gıdaların ambalajlanmasında yaygın bir kullanım yeri olan LDPE; ekmek, tavuk ve benzeri kanatlılar dahil dondurulmuş gıdalar, yağsız süt tozu, sosis ve çeşitli et mamullerinin ambalajlanmasında kullanılmaktadır. LDPE hem ucuz hem de düşük sıcaklık derecelerine dayanıklı olduğu için, dondurulmuş meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında doğrudan, buna karşın kanatlı etlerin ambalajlanmasında "don yanığı" tehlikesini önleyebilmek amacıyla shrink ambalaj şeklinde kullanılabilmektedir (Üçüncü, 2007).

2.1.3. Polipropilen

Propilen gazının basınç altında, titan esaslı Ziegler–Natta katalizörleri ve trietil alüminyum bazlı kokatalizör kullanılarak polimerleştirilmesiyle üretilen polipropilen yarı kristal yapıda bir plastiktir. Yoğunluğu ise 0,902-0,910 g/cm³ arasında olan bu polimer termoplastiklerin en hafiflerinden biridir ve erime sıcaklığı genelde 165–170 °C arasındadır. Polipropilenin özellikleri molekül ağırlığına bağlı

olarak değişir. Molekül ağırlığı yüksek olan polimer yumuşaktır. Düşük molekül ağırlıklı polimer ise sert ve kırılmandır (Üçüncü, 2007). Polipropilen zincirinin makromoleküler gösterimi Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2. Polipropilen zincirinin makromoleküler gösterimi

PP' de, PE' den farklı olarak metil (CH₃) grubu bulunmaktadır. Metil grubunun konumuna göre polipropilen yapı olarak “izotaktik”, “sindiyotaktik” ve “ataktik” olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. İzotaktik polipropilen kristal yapıya sahip bir polimerdir. Her ikinci C-atomuna bağlı metil grupları zincirin üst tarafında sıralanmıştır. Ataktik olan polipropilen amorf yapıdadır. Bu yapıda metil grupları zincirde gelişigüzel dağılmıştır. Ayrıca moleküller arasında bir simetri de yoktur. Sindiyotaktik polipropilen, izotaktik polipropilen gibi kristal yapıda bir polimerdir. Metil grupları zincirin her iki tarafında (alt ve üstte) birer atlamalı şekilde yer alırlar. Metil gruplarının konumları, polipropilenin özellikleri üzerine etkilidir. Sindiyotaktik polipropilen düşük sıcaklıktaki polimerizasyonla elde edilirken izotaktik polipropilen ise genellikle yüksek sıcaklıktaki polimerizasyon ile üretilir. Polipropilenin mekanik, fiziksel ve bariyer özelliklerini iyileştirmek, düşük ve yüksek sıcaklıklara dayanımını artırmak ve kimyasal direncini yükseltmek için germe işlemi uygulanabilmektedir. Polipropilen malzeme; şekerlemeler, kurutulmuş meyveler, kuruyemişler, unlu mamuller, ekmek, çerezler, kahve, ve kakaolu ürünler gibi gıdaların ambalajlanmasında kullanılabilmektedir (Üçüncü, 2007).

2.1.4. Gıda Ambalajlamada Kullanılan Bazı Plastik Filmler

Polimer filmlerin birçoğu ekstrüzyon yöntemiyle üretilmektedir. Bu yöntem ekstrüder denilen makinelerde yapılır. Ekstrüderde polimer tanecikleri eritilir ve

ekstrüder ucuna bağlanan ekipmanlarla; boru ve tüp ekstrüzyonu, levha ekstrüzyonu veya film ekstrüzyonu şeklinde üretim yapılabilir.

Boru ve tüp ekstrüzyonu, ekstrüder ağzına monte edilen boru ve tüp kalıbı yardımıyla yapılmaktadır. Levha ekstrüzyonunda, levha çekimi için ağıza takılan kalıptan çıkan levha, yüzeyi parlak ve suyla soğutulan üç adet merdaneden geçirilir. Levhaya merdaneler ile istenilen kalınlık verilebilmekte ve aynı zamanda soğutmada sağlanabilmektedir.

Film ekstrüzyonu ise çekme ve üfleme film üretimi olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Çekme film üretiminde, kalıptan çıkan film çok ince levha halinde büyük çaplı döner tambur üzerinden geçerek soğutulur. Gerekli durumlarda birden fazla tambur kullanılarak film sarılır. Üfleme yönteminde ise; tüpsel bir kalıptan erimiş plastiğin geçmesi ve hava ile üflenmesiyle yapılmaktadır (Üçüncü, 2007).

Gıda ambalajlamada kullanılan en önemli film tiplerinden bazıları hakkında aşağıda kısaca bilgiler verilmiştir.

Gerdirlmiş polipropilen (OPP), pürüzsüz parlak bir film, iyi optik özellikleri vardır, çekme dayanımı ve delinmeye karşı gösterdiği direnç yüksektir. Nemdeki değişimlerden etkilenmeksizin neme, gazlara ve kokulara karşı hafif bir geçirgenliğe sahiptir. Polietilen kadar olmasa da esneme kabiliyeti bulunmaktadır. Sürtünme katsayısı düşük olduğundan, statik oluşumu minimize eder ve yüksek hızlı dolum ekipmanlarında kolaylık sağlar. Çift yönde gerdirilmiş polipropilen (BOPP), OPP ile benzer özellik gösterir fakat çok daha sağlamdır. Genellikle PP ve OPP şişeler, kavanozlar, cips paketleri, bisküvi ambalajları, paket içerisinde pişirilen ürün ambalajları ve diğer bir çok uygulamada kullanılmaktadır (Fellow, 2000).

Polietilen terafitalat (PET), çok sağlam, transparan, parlak bir film, çok iyi nem ve gaz bariyer özelliği bulunmaktadır ve -70 °C' den 135 °C' ye kadar esnekliğini koruyan bir özellik taşır. Sıcaklık ve nem değişimlerinde çok az çekmeye uğrayan PET' lerin 2 tipi mevcuttur. Bunlardan amorf tipi (APET) şeffaftır, kristal yapıdaki tipi (CPET) ise opaktır. CPET mikrodalga tepsileri ile tüpler gibi yarı katı konteynırlarda kullanılır. APET ise, gazlı içecek şişeleri veya filmlerde (örn. paket içinde pişirilen ürünler) kullanım alanına sahiptir (Fellow, 2000).

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), kopolimer olarak bazı tüplerde ve tepsilerde kullanılmaktadır. LDPE, ısı ile kapatılabilen özelliktedir, kimyasal açıdan inert ve kokusuzdur ve ısıtıldığı zaman büzülmeaktadır. İyi bir nem bariyeridir, fakat nisbeten yüksek gaz geçirgenliği, yağlara karşı hassasiyeti ve düşük koku direnci gibi olumsuz özellikleri söz konusudur. Düşük kayganlık özellikleri güvenli nakliye imkanı sağlayabilir. Buna karşılık yüksek kayganlık özellikleri paketlerin bir dış kap içerisine kolaylıkla doldurulabilmelerini sağlamaktadır. Çoğu filme göre daha ucuz olduklarından geniş ölçüde, özellikle streç ve şirink uygulamaları için, tercih edilmektedir. Streç kaplama işleminde, ya inceltirilmiş LDPE (45-75 μm ' ye kıyasla 25-38 μm) yada alternatif olarak kalınlığı 17-24 μm olan lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) kullanılır. LLDPE' nin gerilme kuvveti ve darbeye dayanıklılığı LDPE'den daha yüksektir. Şişirmeye müsaittir, ancak bu özelliği LDPE' ye kıyasla daha zayıftır. Her iki filmin de sıkı sarılma özelliği tek yüzeyde daha fazladır. Bu durum katmanlar arası yapışmayı maksimize, bitişik ambalajlarla yapışmayı ise minimize etmektedir (Fellow, 2000).

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilenden daha sağlam, daha kalın ve daha az esnek özelliktedir ve LDPE' ye göre gazlara ve neme karşı daha az geçirgendir. Yumuşama sıcaklığı 121 °C olduğu için, ısı sterilizasyon uygulanabilir. Yapısal özellikleri HDPE'nin daha sıkı, sert, ve kuvvetli olmasını sağlar; kullanım alanları arasında şişe, kova, sürahi, oyuncak, sentetik kereste, darbeye dayanıklı tanklar, paketleme malzemeleri, borular, v.s. sayılabilir. Taze gıdalarda veya fırın ürünlerinde kullanım için film yüzeyine 80 delik. cm^{-1} den fazla sıralı delikler açılabilir (Fellow, 2000).

Kaplanmamış polivinilidin klorit (PVdC) filmler iyi birer gaz, koku ve nem bariyerleridir. Yağa dirençlidirler, sıcak yağ ile temasla erimezler bu sebeple çözündürülmeden fırınlanan dondurulmuş gıdalarda kullanımı yaygındır. PVdC ayrıca filmlerin ve şişelerin kaplanmasında bariyer özelliklerini geliştirmek için de kullanılırlar (Fellow, 2000).

Polistren, kırılkan, pürüzsüz, parlak bir filmidir ve yüksek gaz geçirgenliğine sahiptir. Bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için yönlendirilebilir. Ultraviyole ışıktaki

ve düşük sıcaklıkta kırılğan bir yapı kazanabilir ayrıca bazı yağlarla etkileşime girebilme olasılığı söz konusudur (Fellow, 2000).

Polivinil klorit-vinilidin klorit kopolimeri, çok sağlam olmasından dolayı ince filmlerde kullanılır. Çok düşük gaz ve su buharı geçirgenliği vardır, ısı ile şişirilebilir ve kapatılabilir. Ancak, kahverengimsi renge sahip olduğu için bazı uygulamalarda kullanımı kısıtlıdır (Fellow, 2000).

Naylon, geniş bir sıcaklık aralığında (-60 °C' den 200 °C' ye) iyi mekanik özelliklere sahiptir. Ancak, filmin üretimi pahalıdır, kapama için çok yüksek sıcaklığa gereksinim duyar ve geçirgenliği farklı depo nemine göre değişkendir (Fellow, 2000).

Etilen vinil asetat (EVA), vinil asetat ile polimerize edilmiş düşük yoğunluklu polietilendir. Düşük sıcaklıklarda mekanik dayanıma ve esnekliğe sahiptir. EVA, plastikleştiriciler kullanılmaksızın PVC kadar esnektir, PVC' den daha fazla dirence ve LDPE' den daha fazla esnekliğe sahiptir. Etilen vinil asetatın özellikleri yapısındaki vinil asetat miktarı belirler. % 5' ten daha az vinil asetat içeren etilen vinil asetat, derin dondurma uygulamalarında kullanılır. % 6-10 vinil asetat içeren filmler, kutu içerisinde paket uygulamalarında ve süt torbalarında; % 10' un üzerinde vinil asetat içerenler ise sıcak-eriyik yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Fellow, 2000).

2.2. Gıdalardaki Bozulmalar

Gıdaların işlenmeleri ve depolanmaları sırasında yapılarında birtakım değişimler oluşur. İşleme ve depolama koşullarına bağlı olarak gıdaların kalitesi önemli derecede olumsuz etkilenebilir. Depolamanın bir aşamasından sonra, gıdanın bazı özellikleri kabul edilmez değişiklik düzeyine ulaşır. Bu durumda gıda "tüketilemez" özellik kazanır ve bu durumda gıdanın raf ömrü dolmuş kabul edilir.

Depolama ve dağıtım sırasında gıdalar, farklı çevre koşullarına maruz kalırlar. Çevre faktörleri, örneğin sıcaklık derecesi, nem oranı, oksijen ve ışık bozulmalara neden olan bazı reaksiyonları tetikler. Bunun sonucu olarak gıdalar ya tüketici tarafından reddedilir ya da gıda güvenliği açısından tüketiciyi olumsuz yönde

etkileyebilir. Bundan dolayı, gıdalarda raf ömrü tayininden önce gıdaların bozulmasına ve gıda güvenliği açısından risk oluşturan mekanizmaların bilinmesi ve incelenmesi gerekir (Singh, 1994).

Gıdalardaki bozulmalar fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik tepkimelerden kaynaklanmaktadır:

Fiziksel Değişmeler: Fiziksel bozulmalara gıdalara hasat, işleme ve dağıtım sırasındaki olumsuz koşullar neden olmaktadır. Söz konusu olumsuzluklar gıdalarda istenmeyen değişimlere neden olmakta ve bu değişimler ürünün raf ömrünü kısaltmaktadır. Hasat sonrası ürünün berelenmesi sonucu mikrobiyal gelişim ve buna bağlı ürün kaybı söz konusu olmaktadır (Singh, 1994).

Kuru çerez ürünlerinin dağıtım sırasında uygulanan kuvvete bağlı olarak tanelerin parçalanması önemli derecede kalite kaybına neden olur (Singh, 1994).

Kuru ortamda saklanan yumru ve yaprak dokulu ürünler su kaybından dolayı (solgunluk) kalite kaybına uğrarlar. Nemli ortamda tutulan kuru ürünler ise ortamdan nem kaparak yumuşarlar. Donmuş ürünlerin saklanması sırasında sıcaklığın düşmesi ve yükselmesi ürün içinde rekristalizasyona neden olarak, doku hasarına ve kumsu bir yapı oluşmasına neden olur. “Don yanığı” donmuş ürünlerde rastlanan önemli bir kusur olup, saklama sırasındaki sıcaklık değişimleri nedeniyle ortaya çıkar. Sıcaklık düşüşü aralığı büyüdükçe kayıplarda artar. En önemli kayıplar, donmuş ürünün çözünmesi ve geri donması durumunda görülür (Singh, 1994).

Diğer yandan yağca zengin unlu mamuller ile şekerleme ürünlerinde de saklama sırasındaki yağın erimesi ve geri katılaşması ürün kalitesinde önemli kayıplara neden olur (Singh, 1994).

Kimyasal Değişmeler: İşleme ve depolama sırasında gıdaların iç yapıları ile çevre koşullarına bağlı olarak, gıdada bir çok kimyasal farklılaşmalar oluşabilir. Bu değişiklikler çoğu zaman bozulmalara ve raf ömrünün kısılmasına yol açmaktadır. En önemli kimyasal değişmelerden biri, enzim reaksiyonlarıdır. Oda sıcaklığı gibi uygun ortamlarda enzimlere bağlı birçok değişimler başlayıp, zaman içinde hızlanarak ürün özellikleri farklılaşır. Örneğin kesilen bir meyvede fenolik enzimlerin etkisi ile oluşan reaksiyonlar, oksidasyonun da etkisi ile kesik yüzeylerde kararmalara neden olurlar. Yeterince parçalanmamış olan lipoksigenaz, donmuş

sıcaklık derecelerinde bile yine kalite kaybına neden olabilmektedir. Sıcaklık faktörünün dışındaki diğer çevre faktörlerinden oksijen, su ve pH derecesi de enzime bağlı reaksiyonlarda tepkime hızını arttırıcı etki gösterirler (Singh, 1994).

Doymamış yağ asitlerince zengin gıdaların depolanması sırasında oksidasyonun da katkısı ile oluşan acılaşıma (ransidite) bu ürünlerde raf ömrünün kısılmasında önemli rol oynamaktadır (Singh, 1994).

Pazarlama aşamasında kötü koku oluşumu hissedilen gıdalarda otokatalitik reaksiyonlar sonucu oluşan serbest radikaller, gıdada önemsenerek örneğin vitamin kaybı, renk değişikliği ve proteinlerin yıkıma uğraması gibi diğer reaksiyonlara yol açmaktadır (Singh, 1994).

Yağların oksidasyona uğramasında etkili çeşitli faktörler bulunmaktadır. Bunlardan en çok önemsenen sıcaklıktır. Oksijen varlığı da önemli olup, oksidasyonun hızı oksijen miktarı ile ilişkilidir. Suyun varlığı yağların oksidasyonu üzerinde etkili olup gıdanın su aktivitesindeki düşüşe bağlı olarak oksidasyonun hızı yavaşlamaktadır (Singh, 1994).

Işık tarafından katalize edilen reaksiyonlarda gıdaların raf ömrü üzerinde etkili olup, bunlardan vitamin kayıpları ve etlerdeki kararmalar örnek gösterilebilir. Işık, sütlerde önemli derecede riboflavin kaybına yol açmaktadır (Singh, 1994).

Gıdaların besin değeri üzerinde enzimatik olmayan tepkimelerde önemli kayıplara neden olur. Bu tip reaksiyonlar gıdalardaki indirgen şekerler ile aminoasitler arasında oluşurlar. Enzimatik olmayan tepkimeler, gıdalarda protein çözünürlüğünün kaybolması, kurutulan ürünlerde rengin kararması ve buruk/acı tat oluşumu gibi farklılaşmalar ortaya çıkarırlar. Çevre faktörlerinden sıcaklık, su aktivitesi ve pH enzimatik olmayan reaksiyonlar üzerinde etkilidirler (Singh, 1994).

Mikrobiyolojik Değişmeler: Gıdaların raf ömrü üzerinde mikroorganizmaların etkisinin belirlenebilmesi için çevre faktörlerine bağlı olarak mikroorganizmaların büyüme hızının bilinmesi gerekir. Uygun koşullar sağlandığı takdirde mikroorganizmalar hızla çoğalırlar. Hasat öncesi dönemde meyveler ve sebzeler mikroorganizma faaliyetlerine karşı içsel bir dirençle sahip olmalarına rağmen, hasat sonrasında mikroorganizmalara karşı duyarlı hale gelirler. Benzer şekilde kasaplık hayvanların kas dokularında hayvanın canlı olduğu dönemde mikroorganizma

faaliyeti sonucu bozulma görülmez. Gıdalarda mikroorganizmaların büyümesi ve çoğalması, gıdada duyusal olarak değişikliklere yol açacağı gibi, herhangi bir duyusal değişiklik yapmadan da gıdayı güvensiz hale getirebilir. Gıdaların dayandırılmasında ve sonraki işlemlerde dikkate alınması gereken en önemli konu, mikroorganizmaların patojenitesidir (Singh, 1994).

Tüketimden sonra *Salmonella* türleri ile *Escherichia coli* alt türleri insanda enfeksiyona neden olurken, diğer organizmalar, örneğin *Aspergillus flavus*, *Clastridium botulinum* ve *Staphylococcus aureus* zehirlenmeye yol açan toksik kimyasallar üretirler. Botulizm en çok bilinen bir gıda zehirlenmesi olup, zehirlenmelerin çoğu ölümcüldür. *Staphylococcus'* un neden olduğu gıda zehirlenmeleri daha sık görülmekle birlikte önemi botulizm düzeyinde olmamaktadır. Küflerin varlığı ve onların gıdaların içinde büyümeleri kötü koku oluşmasına ve görünüşün bozulmasına yol açar. Uygun koşullarda küf sporları da insanlara toksik etkili olan çeşitli kimyasallar üretirler. Gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında patojen ve bozucu özellikte olan küflerin etkisiz kılınması faaliyetlerin önlenmesi için çeşitli önlemler alınmaktadır (Singh, 1994).

2.3. Ambalajlamanın Gıda Bozulmalarına Etkisi

Gıda sanayinde ambalajlama işlemi, gıdaların raf ömürleri süresince uygun koşullarda muhafaza edilmesi, kalite ve özelliklerinin korunması, bozulmalarının ve kayıplarının engellenmesi açısından gereklilik arz etmektedir. Gıda kayıplarını azaltmak ve gıda güvenliğini sağlamak için uygun metot ve ambalaj malzemesi kullanılması, gıda ambalajlama endüstrisinin her zaman üzerinde çalıştığı bir konu olmaktadır (Üçüncü, 2007; Kartal, 2010).

Ambalajlı gıdaların raf ömrü gıdanın özellikleri (su aktivitesi, pH, enzimatik ve mikrobiyal bozulmaya karşı duyarlılık, oksijen, ışık, CO₂ ve neme karşı hassasiyet) ve ambalaj materyalinin bariyer özellikleri tarafından kontrol edilir. Ambalaj gıda ve çevre arasında bir bariyer oluşturur. Işık geçişini, ısı transfer oranını, nem ve gazların geçişini, mikroorganizmaların veya böceklerin geçişini kontrol eder (Fellow, 2000).

Işık geçirimi, içeriği gösterme eğilimi olan ambalajlar için bir gereksinimken ışık tarafından bozunuma uğrayan gıdalar için kısıtlanması gereken bir unsurdur (örneğin yağların oksidasyonu, riboflavin ve doğal pigmentlerin yıkımı). Absorbe edilen veya geçirilen ışığın miktarı ambalaj materyaline ve ışığın dalga boyuna göre çeşitlilik göstermektedir. Hassas ürünlerde ışık geçirimini azaltmak için cam kapların veya polimer filmlerin üretiminde pigmentler kullanılabilmekte veya ambalaj materyali kağıt etiketlerle kapatılabilmektedir. Alternatif olarak şeffaf paketler taşınım ve depolama esnasında karton kutulara da konulabilmektedir (Fellow, 2000).

Nem kaybı veya nem çekme, gıdaların raf ömrünü kontrol eden en önemli faktörlerden biridir. Ambalaj içerisinde depo sıcaklığına bağlı olarak oluşan su buharı basıncı ve ambalajın geçirgenlik özelliği mikroklima etkisi oluşturmaktadır. Nem değişimlerinin kontrolü mikrobiyel veya enzimatik bozulmayı, gıdanın kuruması veya yumuşamasını, küf gelişimi ile sonuçlanan paket içerisindeki yoğunlaşmayı (taze sebzelerde veya ekmekte olduğu gibi) önlemek için gerekmektedir. Ayrıca dondurulmuş ürünlerde donma yanıklarının da engellenmesinde önemlidir. Nem içeriğindeki değişimlerin etkisi, gıdanın su çekme izotermi ile gösterilebilmekte ve ambalajın su buharı geçirgenlik oranına bağlı olarak değişmektedir. Düşük dengeli oransal neme sahip gıdalarda, örneğin dehidre gıdalar, bisküviler ve atıştırmalık çerezler, düşük nem geçirgenliğine sahip ambalajlara gereksinim duyarlar aksi taktirde atmosferden nem çekerek gevrekliklerini kaybederler. Su aktivitesi belli bir düzeyin üzerine çıktığı zaman mikrobiyel gelişim görülebilir. Benzer şekilde, belirli miktarlarda yağ veya diğer oksijene karşı hassas bileşenler içeren gıdalarda eğer ambalaj materyali oksijene karşı yeterli bariyer oluşturmazsa bozulmalara uğrayabilmektedir. Solunum yapan ve yüksek dengeli oransal neme sahip taze gıdalar, yüksek derecede geçirgenliğe sahip, atmosferle arasında oksijen ve karbondioksit değişimine izin veren, ağırlık kaybına neden olacak nem kaybını engelleyecek ambalaja ihtiyaç duyarlar. Dondurulmuş gıdalar, depo sıcaklığında değişim olduğunda paketin iç yüzeyinde oluşacak buğulanmayı engellemek için su buharının hareketini sağlamaları gerekmektedir. Modifiye atmosfer ile paketlenen gıdalarda, raf ömrü süresince başarılı olabilmek için hem gaz

kompozisyonu hem de su buharı hareketinin kontrollü olması gerekmektedir (Fellow, 2000).

Ambalaj, ürünün istenen aromasını kaybetmemesi (kahve ve atıştırmalık ürün örnekleri gibi) açısından veya mevcut aromanın korunması açısından (toz şeklinde veya yağlı ürünlerde) geçirimsiz özellik taşımalıdır. Bununla birlikte ambalaj materyalinin yapımında kullanılan plastikler, baskı mürekkepleri, yapıştırıcılar veya çözücülerden kaynaklanan kokulara karşı da geçirimsiz olmalıdır. Cam ve metal ambalajlar, gazlara ve su buharına karşı neredeyse tamamen geçirimsizdir. Plastik filmler ise, kalınlığa, kimyasal kompozisyona, kullanılan yardımcı maddelere ve film içerisindeki polimer moleküllerinin durumuna bağlı olarak geniş bir geçirgenlik aralığında değişim göstermektedir. Geçirgenlik filmin basit bir özelliği değildir. Hem filmin hem de gaz ve buharın türüne göre değişiklik göstermektedir (Fellow, 2000).

Metal, cam ve polimer ambalaj materyalleri mikroorganizmalara karşı bariyer görevi görürler fakat sızdırmazlık üniteleri kontaminasyonun potansiyel kaynaklarıdır. Katlama yoluyla, tel ile tutturularak veya bükülerek kapatılan ambalajlar doğrudan sızdırmaz şekilde kapatılamazlar. Yeterli düzeyde işlenerek ambalajlanmış gıdalarda mikrobiyel kontaminasyonun ana sebepleri (Fellow, 2000);

- Tepe boşluğu vakumlanarak hermetikli şekilde kapatılmış kaplardaki gözeneklerden kontamine olmuş hava veya suyun geçişi
- Yetersiz ısı ile kapatılmış polimer filmlerde kapama yerinin ürünle veya hatalı kapama ünitesiyle kontamine olması
- Etkin kapatılmayan kapaklar
- Ambalaj materyalinde yırtılma, kırılma sonucu oluşan hasarlar gösterilebilir.

Mikroorganizmaların gelişiminin üzerine ambalaj materyalinin gaz geçirgenliğindeki değişimlerin etkisi, ambalaj içerisinde düşük oksijen seviyesine bağlı anaerobik patojenlerin gelişme riskine bağlı olarak da önem taşımaktadır. Tüm ambalaj türleri gıdayı, bulaşabilecek toz ve diğer kirlere karşı da koruyabilmelidir.

Bir ambalajın gıdaları mekanik zarara karşı koruyabilme uygunluğu onun ambar veya araçlarda yığılmalar sırasında oluşan çarpmalara, taşıma esnasında

sürtünmelerin yol açtığı aşınmaya, darbelerin veya nakliye esnasında oluşan titreşimlerin yol açtığı delinme ve kırılmalara karşı direnme kabiliyeti ile ilgilidir. Bazı gıdalar (örneğin taze meyve, yumurta, bisküvi.. vb.) kolayca hasar görebileceği için ambalajlarında daha yüksek koruma özelliğine ihtiyaç duyarlar. Yüksek koruma özelliği ambalaj içerisine konulan kağıt tamponlar, köpük polimerler veya şekil verilerek kap içerisinde ürünün diğer parçalarla temas etmesini engelleyen unsurlarla sağlanmaktadır. Bazı gıdalar için koruma sert kaplar, şirinkleme veya streçleme yapılarak, gıdanın hareketinin engellenmesi veya ürünü korumaya alan çevresel sıkı plastik aksamalarla sağlanabilmektedir (Fellow, 2000).

2.4. Aktif Ambalajlama

Literatürde yeni ambalajlama metotları ile ilgili birçok terim bulunmaktadır. Ancak, bu terimlerin tam anlamıyla tanımları yapılamamıştır. Bu sebepten dolayı 1999-2001 yıllarında Avrupa’da akıllı ve aktif ambalajlama metotlarının; ekonomik ve çevresel etkileri, güvenilirliğinin değerlendirilmesi, tüketici beklentilerini ve yararlılıklarının tespitini kapsayan bir proje (ACTIPAK-FAIR CT98-4170) gerçekleştirilmiştir. Projede aktif ve akıllı ambalajlama tanımı şu şekilde yer almıştır:

- Aktif ambalajlama, ambalajlı gıdanın kalitesini göz önünde bulundurarak, gıdanın raf ömrünü uzatmak veya güvenliğini ve duyu özelliklerini geliştirmek amacıyla ambalajlı gıdanın ortamını değiştirmektir.
- Akıllı ambalajlama, ambalajlı gıdanın taşınması ve depolanması sırasında maruz kaldığı şartları göstererek kalitesi hakkında bilgi veren sistemlerdir (Han, 2008).

Aktif ambalajlama yöntemlerinden biri olan antimikrobiyel ambalajlama da gıdadaki canlı mikroorganizma sayısını azaltarak gıda güvenliğini sağlayan yeni bir ambalajlama sistemidir.

Gıda yüzeyiyle etkileşim halinde bulunan antimikrobiyel ambalajlar, gıda güvenliğini, gıdalardaki spesifik mikroorganizmaların büyüme hızını azaltarak

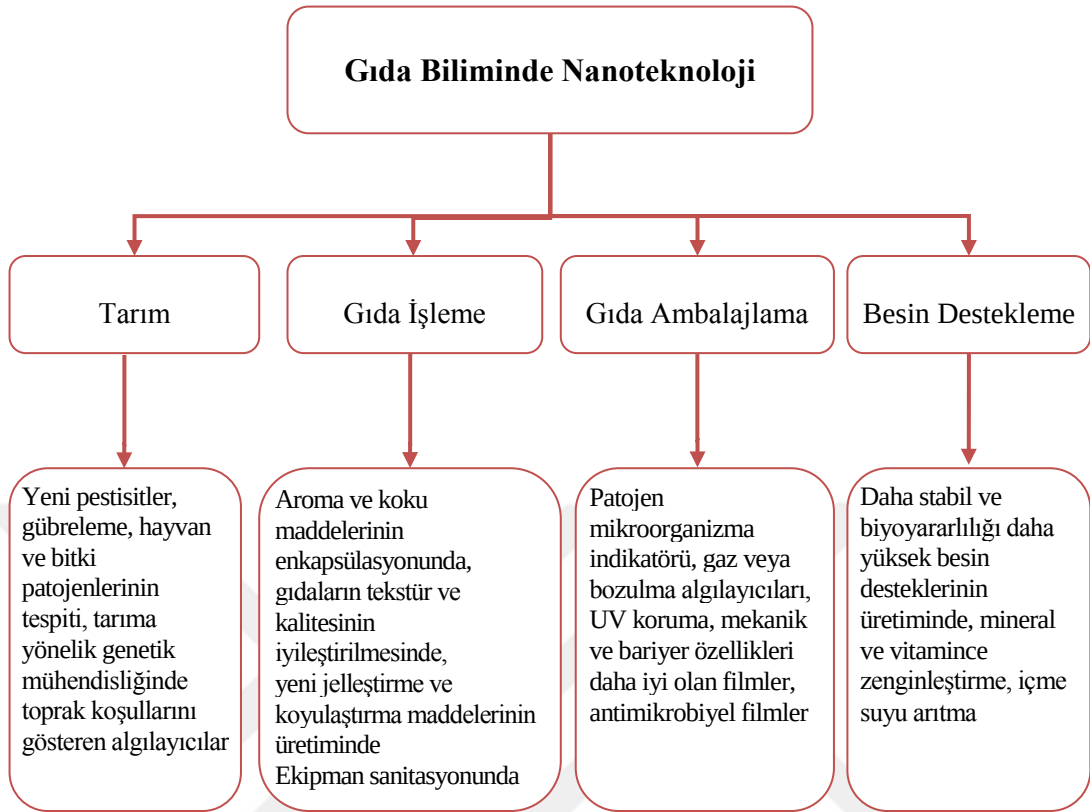
sağlamaktadır. Organik asitler, esansiyel yağ asitleri, bakteriyosinler, enzimler, antibiyotikler, fungusitler, şelat ajanları ve parabenler gıda ambalajlama materyalleri bünyesinde yer alarak antimikrobiyel aktivite gösterebilmektedirler (Ayana, 2007).

2.5. Nanoteknolojinin Gıda Ambalajlamada Kullanımı

Gıdaların besin değerini koruyarak raf ömrünü güvenli biçimde artırmayı sağlayan ambalaj malzemeleri geliştirilmesi konusunda araştırma ve geliştirme faaliyetleri devam etmektedir. Araştırma ve geliştirme çalışmalarında nanoteknolojiden de yararlanılmaktadır.

Nanoteknoloji, 100 nm veya daha küçük boyutlara maddelerin küçültülmesi, bunların karakterizasyonu ve analiz etme konularını içine alır. Bu derece küçük yapıların benzersiz ve yeni fonksiyonel özellikler taşıdıklarının belirlenmesi ile nanoteknolojiye gösterilen ilgi ve bu araştırma alanında yapılan çalışmalar son yıllarda giderek artmaktadır. Nano boyutlara inildiğinde artan "yüzey alanı/hacim" oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki moleküllerle daha farklı etkileşmesine sebep olmaktadır (Anonim, 2013a).

Bilim adamları ve gıda endüstrinin önde gelen firmaları, nanoteknolojinin gıda biliminin ilgili olduğu tüm endüstrilerdeki potansiyel kullanım alanlarını tanımlamışlardır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Gıda biliminde nanoteknoloji uygulamaları (Duncan, 2011)

Gıda biliminde nanoteknoloji kullanımının en aktif olduğu alanın, gıda ambalajlama olduğu bildirilmiştir. Nitekim 2008 yılında nanoteknoloji kullanılarak üretilen gıda ve içecek ambalajı pazar değeri 4.13 milyar dolar olarak belirlenmiş ve bu pazarın yıllık %11.65 'lik bir büyüme göstererek 2014 yılında 7.3 milyar dolara ulaşması beklendiği kaydedilmiştir (Anonim 2013b).

Nanoteknoloji gıdaların ambalajlanmasında 3 farklı şekilde kullanılabilmektedir (Duncan, 2011):

1) Ambalaj malzemesinin bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla;

-Nanopartiküller (SiO_2 , montmorillonit vb.) sentetik polimer ve/veya biyopolimer esaslı ambalaj malzemelerinin üretiminde kullanılarak, bariyer ve mekanik özellikleri daha iyi olan ambalajların geliştirilmesinde kullanılabilmektedir.

2) Aktif ambalaj materyallerinin geliştirilmesinde;

-Antimikrobiyel veya oksijen emme gibi aktif özelliklere sahip nanoparçacıklar (Ag, ZnO, TiO₂ vb.) kullanılarak aktif ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine olanak sağlanabilir.

3) Nanosensorlerin üretiminde ve akıllı ambalajların geliştirilmesinde;

-Gıdanın maruz kaldığı depolama koşullarını, küçük organik molekülleri, gazları ve mikroorganizma kontaminasyonunu gösteren belirteçlerin üretiminde farklı nanopartiküller (Fe₂O₃, TiO₂ vb.) kullanılabilmektedir.

Nanokompozit ambalaj malzemesi üretiminde polimerin yapısına katılan kil (montmorollinite, kaolin, hektorit, sapanit); silikat nanoplakaları ve silica (SiO₂) nanoparçacıkları (Wang ve ark., 2009; Tang ve ark., 2008; Jia ve ark., 2007), karbon nanotüpleri (Kim ve ark., 2007, 2009; Prashantha ve ark., 2009), nişasta nanokristalleri (Chen ve ark., 2008; Kristo ve Biliaderis, 2007), kitin ve kitosan nanoparçacıkları (de Moura ve ark., 2009, 2011), nano boyutta dolgu malzemesi içermeyen ambalajlarla kıyaslandığında, mekanik ve termal özellikleri daha iyi, su buharı, azot, karbondioksit ve oksijen geçirgenliği (Lee ve ark., 2005; Dadbin ve ark., 2008) daha az olan filmler oluşturduğu bulunmuştur.

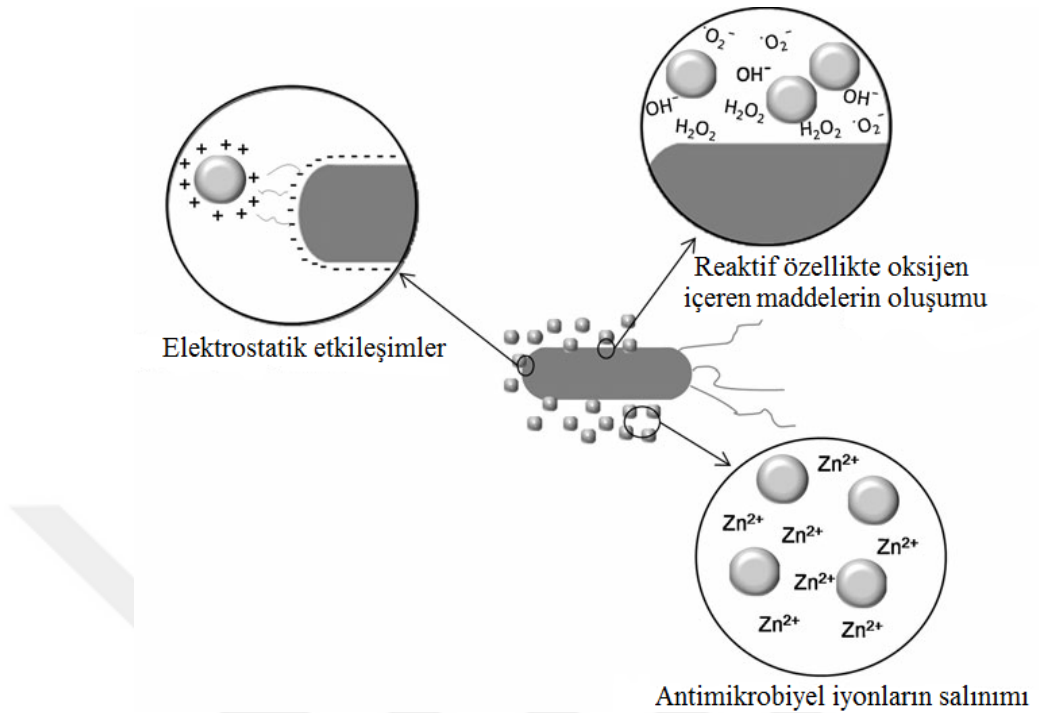
Modifiye atmosfer ve vakumlu ambalaj uygulamalarında çok katlı ambalaj malzemeleri kullanımı zorunluluğu vardır. Koekstrüzyon yöntemi ile üretilen çok katlı filmler vakum veya koruyucu gaz eşliğinde ambalajlamalarda kullanılmaktadır (Üçüncü, 2007). Yapılan son çalışmalarda nanoparçacık ilave edilerek üretilen nanokompozit filmlerin bariyer özellikleri geliştiği için çok katlı ambalaj malzemelerine alternatif olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu sayede, nanokompozit filmlerin daha ince yapıda ambalaj malzemesi kullanımına olanak sağlayarak ambalaj giderlerini düşürdüğü, ayrıca gıdaların bozulmasını geciktirerek atık olarak ayrılan gıda malzemelerinin miktarının düşmesini sağladığı belirtilmiştir (Ray ve ark., 2002).

Nanoteknolojinin gıda ambalajında kullanılması ile yeni nanokompozit malzemelerin geliştirilmesi ve kullanılabilirliği konusunda dünyada araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Katalik aktivite, optik özellikler ve antimikrobiyal aktivite özellikleri gibi fizikokimyasal karakteristiklerinden dolayı inorganik nanopartiküller, kapsamlı olarak çalışılmaktadır. Gümüş, titanyum dioksit, çinko oksit ve magnezyum oksit gibi metal oksit nanopartiküllerin antimikrobiyal etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Premanathan ve ark., 2011). Metal oksit partiküllerinin, organik antimikrobiyal ajanlara göre en önemli üstünlükleri işleme sırasında ve yüksek sıcaklıklarda daha iyi stabilite göstermeleridir.

Metal oksit nanopartiküllerin antimikrobiyal etki mekanizmaları tam olarak bilinmemekle beraber literatürde iki önemli teori öne sürülmüştür (Emamifar ve ark., 2010) Bunlar;

1. Nanopartikül yüzeyinden reaktif özellikte oksijen içeren maddelerin oluşumu ve bunların hücre membran yapısını bozmaları
2. Nanopartikül yüzeyinden iyon salınımı sonucu
 - iyonların hücre membran yapısına zarar vermeleri ve/veya
 - iyonların hücre içine geçerek DNA' nın tahribatına neden olmalarıdır.

Şekil 2.4' de çinko oksit nanopartiküllerinin antimikrobiyel aktivitesini gösteren mekanizma şematize edilmiştir.



Şekil 2.4. ZnO nanopartikülerinin antimikrobiyel aktivitesinin şematik gösterimi (Espitia ve ark., 2012).

Nanoteknoloji uygulamalarının gıda ambalaj üretiminde sağladıkları bir çok yarar olmasına rağmen, yeni bir teknoloji olması ve beraberinde getireceği risklerin tam olarak bilinmemesinden dolayı kullanımında dikkatli olunmalıdır. Gıda ambalajlarında kullanılan nanopartiküllere direkt temas, solunum veya migrasyonla gıdaya geçenlerin sindirimi yoluyla maruz kalınabilir. Bundan dolayı ambalaj malzemesinden gıdaya geçen nanopartiküllerin migrasyon değerleri önem arz etmektedir. Literatürde migrasyon çalışmalarına yönelik yapılan bazı araştırmalar Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Gıda ambalajından gerçekleşen migrasyona yönelik yapılan çalışmaları

Ambalajın ana bileşeni	Migrant ve boyutu	Migrantın fonksiyonu	Ambalajdaki miktarı	Süre (gün)	Sıcaklık (°C)	Gıda benzeri / Gıda	Migrasyon değeri	Referans
Polietilen	Gümüş	Antimikrobiyel	234±4 mg/kg	0.375	20	% 3 asetik asit	3.97 mg/kg	Song ve ark., (2011)
Polietilen	Gümüş (<300nm)	Antimikrobiyel	100 mg/kg	4	25	Su	0.00132mg/dm ²	Huang ve ark., (2011)
Polietilen	Gümüş (<300nm)	Antimikrobiyel	100 mg/kg	4	25	% 4 Asetik asit	0.2 µg/dm ²	Huang ve ark., (2011)
Polietilen	Gümüş (<300nm)	Antimikrobiyel	100 mg/kg	4	25	% 95 Etanol	0.2 µg/dm ²	Huang ve ark., (2011)
Polietilen	Gümüş (<300nm)	Antimikrobiyel	100 mg/kg	4	25	Hekzan	0.35 µg/dm ²	Huang ve ark., (2011)
Polilaktik asit	SBOM	Antimikrobiyel	1%	8	RT	% 0.003 Nitrik asit	4.1 mg/kg	Busolo ve ark., (2010)
Polilaktik asit	SBOM	Antimikrobiyel	5%	8	RT	% 0.003 Nitrik asit	6 mg/kg	Busolo ve ark., (2010)
Polilaktik asit	SBOM	Antimikrobiyel	10%	8	RT	% 0.003 Nitrik asit	4.7 mg/kg	Busolo ve ark., (2010)
Nişasta	MMT	Yapı geliştirici	%4	10	40	Marul/Ispanak	6 mg/kg	Avella ve ark., (2005)
Polilaktik asit	Gümüş	Antimikrobiyel	%1	10	40	%10 Etanol	4 µg/kg	Fortunati ve ark., (2013)
Polilaktik asit	Gümüş	Antimikrobiyel	%1	2	20	Izooktan	0.6 µg/kg	Fortunati ve ark., (2013)

SBOM: Gümüş içerenli organomodifiye edilmiş montromolonit kil

2.5.1. Gümüş Esaslı Nanokompozitler

Gümüşün geniş çaplı antimikrobiyel aktivite etkisi ve göreceli olarak düşük maliyeti gelişmiş ülkelerde aktif dezenfektan olarak kullanımını ön plana çıkarmaktadır. FDA, 2009 yılında gıda katkı maddeleri kurallarını modifiye ederek ticari ambalajlı sularda 17 µg/kg aşmayacak şekilde doğrudan dezenfektan olarak gümüş nitrat kullanımına izin vermiştir (FDA, 2009). Ayrıca gümüş nanoparçacıklarının etilen gazı yıkımını katalizlediği böylece meyvelerin depolanması sırasında solunumu yavaşlatarak, raf ömrünü uzatabileceği bildirilmiştir (Fernandes ve ark., 2010).

Gümüş nanoparçacıklarının gıdaların raf ömrü üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, gümüş nanoparçacıkları içeren aljinat filmler ile kaplanan havuç ve armutların, kaplanmayan ve sadece aljinat ile kaplanana göre, 10 günlük depolama sonrasında su kaybının daha düşük olduğu, renk, tekstür ve lezzet açısından tüketiciler tarafından daha kabul edilir olduğu bulunmuştur (Fayaz ve ark., 2009).

Benzer bir çalışmada kuşkonmaz sürgünleri gümüş nanoparçacıkları içeren polivinilprolidin filmlerle kaplanıp 2 °C'de depolandığında, kontrol örneklerine göre daha az ağırlık kaybettiği, daha yeşil renkli, taze yapıda ve düşük mikrobiyel yüke sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca kaplanmış örneklerde raf ömrünün 25 gün daha uzun olduğu bulunmuştur (An ve ark., 2008).

Ambalajlama materyalinin, taze kesilmiş elmaların raf ömrü üzerine etkisini incelemek için yapılan bir çalışmada, aynı boyutlarda ticari olarak satılan gümüş oksit (Ag₂O) nanoparçacık içerikli polietilen torba ve düşük yoğunluklu polietilen torba kullanılmıştır. Çalışmada taze kesilmiş elmaların genel duyusal kalite özellikleri, renk, ağırlık, suda çözünür kuru madde değerlerindeki değişimler depolamanın yapıldığı 5 °C ve 15 °C' de depolama süresince incelenmiştir. Çalışma sonucunda nanokompozit ambalaj malzemesi kullanımının taze kesilmiş elmaların esmerleşmesini geciktirdiği ve ağırlık kayıplarını azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca 5 °C' de yapılan depolamada, düşük yoğunluklu polietilen torbalarla ambalajlanan elmalar 6 gün sonra bazı bozulma belirtileri gösterirken, nanokompozit polietilen

torbalarla ambalajlanan elmaların 12 gün sonra bile kabul edilebilir özellikte olduğu belirlenmiştir (Zhou ve ark., 2011).

Bir başka çalışmada gümüş nanopartikülleri dolgulu titanyum dioksit veya çinko oksit nanoparçacıkları içeren düşük yoğunluklu polietilen torbalarda portakal suyu 4 °C' de 112 gün boyunca depolanmıştır. Depolama işleminden önce portakal suyu sterilize edilmiş ve ardından portakal sularına *Lactobacillus plantarum* (8.5 log kob/mL) inoküle edilmiştir. Nanoparçacıkları içeren filmlerle depolanan örneklerde nanoparçacık içermeyen filmlerle depolanan örneklerle göre, *L. plantarum* gelişiminin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 112 gün sonra yapılan analizlerde gümüş nanoparçacıkları içeren filmlerin çinko oksit içerenlere göre daha yüksek antimikrobiyel etki gösterdiği belirlenmiştir (Emamifar ve ark., 2011).

2.5.2. Çinko Oksit Esaslı Nanokompozitler

Çinko oksit büyük boyutlarda düşük bir toksisiteye sahiptir. Ancak antimikrobiyel özelliğinden dolayı, aktif bir bileşen olarak güneş kremlerinde, losyonlarda ve medikal ilaçlarda kullanılmaktadır. Ayrıca Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi tarafından GRAS (Generally Recognized as Safe - genel olarak güvenli kabul edilir) statüsüne alınmıştır (Jin ve ark., 2009).

Yapılan pek çok çalışmada, çinko oksit nano-parçacıklarının mor ötesi ışınlarına karşı koruyucu etkisi olduğu (Sun ve ark., 2009), antioksidan ve antibakteriyel etkilere sahip olduğu bildirilmiştir (Rostan ve ark., 2002).

Çoklu doymamış yağ asidine sahip yağlı gıdaların ışığa maruz kalması durumunda mor ötesi ışınlarının bu yağların oksidasyonunu tetikleyeceği ve ransit tat ve istenmeyen koku oluşumuna neden olacağı bildirilmiştir (Steele, 2004). Ayrıca gıdalardaki doğal renk maddelerinden klorofil ve özellikle β -karoten ve likopen gibi bazı karotenoidlerin, ışığın etkisiyle parçalandığı bildirilmiştir (Steele, 2004). Klorofil, ışığın etkisiyle hızlanan oksidasyon (fotooksidasyon) sonucu parçalanarak kahverengi/gri bir renge dönmektedir (Coles, 2003). Tüm bunlar dikkate alındığında çinko oksit nanoparçacıklarının gıda ambalajlanmasında kullanılarak gıdaların raf ömrünü uzatabileceği düşünülmektedir.

Yapılan bir çalışmada çinko oksit nanoparçacıkları ile kaplanmış PVC filmlerin antibakteriyel ve antifungal etkileri araştırılmış, filmlerin Gram negatif bir bakteri olan *Escherichia coli* ve Gram pozitif bir bakteri olan *Staphylococcus aureus*' un gelişimlerini ve çoğalma yeteneklerini inhibe ederek antibakteriyel etki gösterdiği, buna karşın filmlerin *Aspergillus flavus* ve *Penicillium citrinum*'a karşı antifungal bir etki göstermediği kaydedilmiştir (Li ve ark., 2009a).

Başka bir çalışmada, ZnO nanoparçacıklarının *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis*, ve *E. coli* O157:H7' ye karşı önemli düzeyde antimikrobiyel etki gösterdiği ve bu etkinin ZnO konstrasyonuna bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir (Jin ve ark., 2009).

Emamifar ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada, gümüş ve çinko oksit nanoparçacıkları içeren düşük yoğunluklu polietilen nanokompozit filmlerden üretilen torbalara taze sıkılmış portakal suyu doldurularak 4 °C' de depolamış, mikrobiyel stabilite, askorbik asit miktarı, esmerleşme indisi, renk değerleri ve duyuşal özellikleri 7, 28 ve 56 gün sonra ölçmüşlerdir. Çalışmada nanoparçacık içeren filmlerle paketlenen meyve sularında mikrobiyel stabilitenin korunduğu, ancak duyuşal özelliklerin önemli ölçüde kaybedildiği belirlenmiştir.

Polivinilklorür (PVC) filmlerin yüzeyi ZnO nanopartikülleri ile kaplanarak nanokompozit filmler üretilmiş ve nanokompozit ambalajın taze kesilmiş elmaların kalitesi üzerine etkisi 4 °C' de 12 gün süre ile incelenmiştir. Kontrol filmlerle karşılaştırıldığında, nanokompozit ambalajlarla paketlenen elmalarda; meyve çürüme oranının ve malondialdehit birikiminin istatistiksel olarak önemli ölçüde daha az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kesme sonucu ortamda artan etilen konsantrasyonu nanokompozit ambalajlama ile baskılanmış, polifenoloksidaz ve pirogallol peroksidaz aktivitesi azaltılmıştır (Li ve ark., 2011).

Başka bir çalışmada farklı şekil ve konsantrasyonlarda ZnO nanoparçacıkları kullanılarak çift yönlü gerdirilmiş polipropilen bazlı nanokompozit filmler üretilmiştir. Çalışmada, çift yönlü gerdirilmiş polipropilen filmlerin mekanik özelliklerinin nanoparçacık şekline ve konsantrasyonuna bağlı olarak önemli ölçüde arttırılabileceği ve oksijen bariyeri özelliklerinin nanoparçacık şekline ve

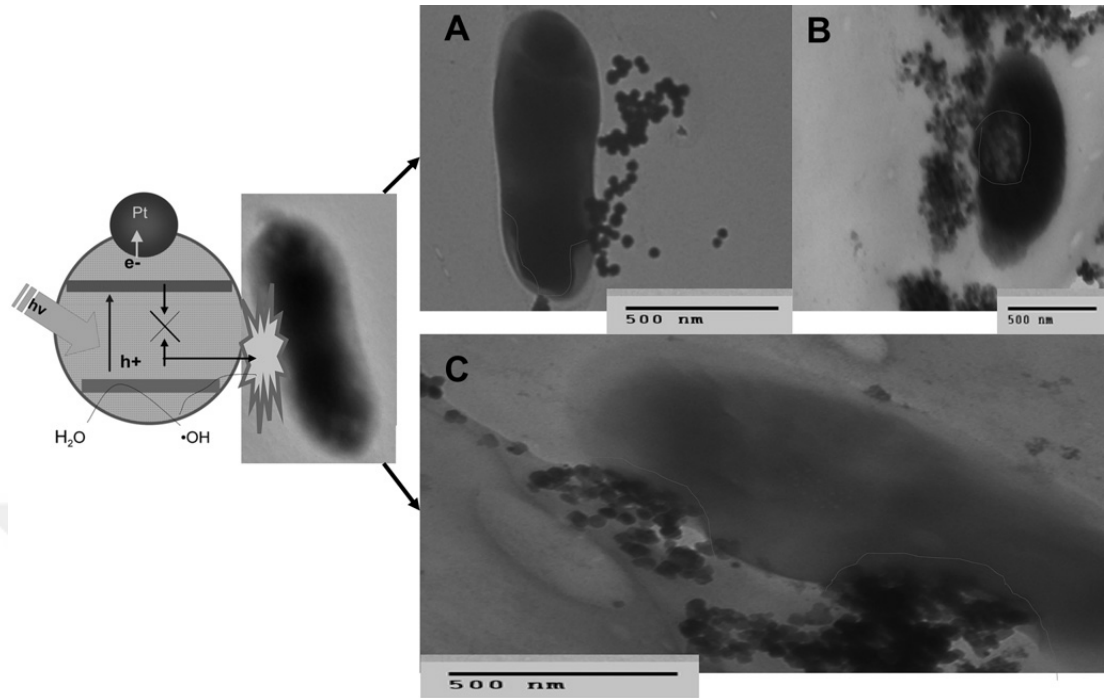
konsantrasyonuna bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermediği sonucuna varılmıştır (Lepot ve ark., 2011).

2.5.3. Titanyum Dioksit (TiO₂) Nanopartikülleri

TiO₂ fiziksel ve kimyasal kararlık göstermesi, düşük maliyetli oluşu, kullanılabilirlik kolaylığı ve toksik özellik göstermemesinden dolayı ilgi çeken bir metal oksittir. Işık katalizör özelliğine sahip TiO₂ nanoparçacıkları etileni H₂O ve CO₂' de okside edebilir (Han ve Nie, 2004). Nitekim Maneerat ve Hayata (2003) TiO₂' nin fotokatalitik reaksiyon sonucunda etileni parçalama etkinliğini hem kimyasal analiz hem de meyve (domates) depolama testi ile belirlemiştir. Yine aynı araştırmacılar başka bir çalışmalarında, gerdirilmiş polipropilen filmin yüzeyini TiO₂ ile kaplamışlar ve etileni bloke etme özelliğinin, film yüzeyindeki TiO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir (Maneerat ve Hayata, 2008).

TiO₂ foto katalitik dezenfektan özelliğinden dolayı yüzey kaplamalarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. TiO₂ mikroorganizmaların hücre duvarında bulunan fosfolipidlerin peroksidasyonunu ışık eşliğinde katalizleyerek yükseltir ve membran bütünlüğünün kaybolmasına neden olur (Jing ve ark., 2011).

Pal ve ark., (2012) TiO₂' nin antibakteriyel etkisini arttırmak için kloroplatinik asit (H₂PtCl₆.6H₂O) ile muamele ederek, yüzey kaplama ajanı üretmişlerdir. Ürettikleri yüzey kaplama ajanı ile bir cam yüzeyi kaplamışlar ve kaplanan yüzeye *E. coli* inokule ederek 40 dakika UV (> 340 nm) ışığa maruz bırakmışlardır. *E. coli* hücrelerini geçirimli elektron mikroskobu altında incelemişler ve ürettikleri yüzey kaplama ajanının bakterinin hücre duvarını parçalamada daha etkili olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.5. TiO₂ içerikli yüzey kaplama ajanının UV ışık altında *E. coli*'nin hücre duvarına etkisi (Pal ve ark., 2012)

TiO₂ nanoparçacıklarının antimikrobiyel etkisinin umut verici olduğu bildirilmiştir. Ag nanoparçacıklarından farklı olarak TiO₂ nanoparçacıkları antimikrobiyel etkiyi yalnız fotokatalizör eşliğinde göstermektedir. Bundan dolayı TiO₂ bazlı antimikrobiyeller yalnızca UV ışık altında etki göstermektedir. Örneğin TiO₂ parçacıkların gıda kaynaklı patojen mikroorganizmalardan *Salmonella choleraesuis*, *Vibrio parahaemolyticus*, *L. monocytogenes*' e karşı UV ışık altında etki gösterirken, karanlık ortamda bu etki görülmemiştir (Kim ve ark., 2003).

TiO₂ nanoparçacıkları kullanılarak polipropilen filmin yüzeyi kaplanmıştır. Üretilen filmin dilimlenmiş marullarda *E.coli* gelişimini engellediği tespit edilmiştir (Chawengkijwanich ve Hayata, 2008). Birçok araştırmacı antimikrobiyel etkiyi arttırmak için, TiO₂ ve Ag nanoparçacıklarını birlikte kullanarak film ve nanoparçacık karışımı oluşturmuşlardır (Cheng ve ark., 2006; Wu ve ark., 2010).

Hu ve ark., (2011), yaptıkları bir çalışmada Ag, TiO₂ ve montromolonit nanoparçacık karışımını kullanarak düşük yoğunluklu polietilen bazlı, 50 µm kalınlığında nanokompozit film üretmişlerdir. Aynı kalınlıkta üretilen kontrol filmlerle karşılaştırıldığında, nanoparçacık kullanımının filmlerin su buharı

geçirgenliği ve oksijen geçirgenliğini sırasıyla % 19.54 ve % 32.86 azalttığı, filmlerin gerilme direncini ise % 31.69 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada üretilen nanokompozit filmin, etilen uygulaması yapılmış olgun kivilerin kalite parametreleri üzerine etkisi 4 °C de 42 gün süreyle incelenmiştir. Çalışma sonucunda nanokompozit ambalajlamanın hasattan sonra meyve bozulmalarını engellemek ve meyvenin depolanma ömrünü uzatmak için faydalı bir teknik olabileceği ifade edilmiştir.

Li ve ark., (2009b), yaptıkları bir çalışmada Ag, TiO₂ ve kaolin nanoparçacık karışımını kullanarak polietilen bazlı, 40 µm kalınlığında nanokompozit film üretmişlerdir. Aynı kalınlıkta üretilen kontrol filmlerle karşılaştırıldığında, nanoparçacık kullanımının filmlerin su buharı geçirgenliği ve oksijen geçirgenliğini sırasıyla % 28.07 ve % 2.1 azalttığı, gerilme direncini ise % 19.45 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. Çalışmada üretilen nanokompozit filmlerle hünnap meyvesi ambalajlanmış ve oda sıcaklığında depolanarak kalite değişimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda nanokompozit ambalaj malzemesinin, normal ambalaj (polietilen) malzemesine göre meyvenin fizikokimyasal ve duyu kalite özellikleri üzerine oldukça faydalı etkisi olduğunu bildirmişlerdir. Yang ve ark., (2010) aynı özelliklere sahip nanokompozit filmi kullanarak taze çilekleri ambalajlamışlar ve nanokompozit ambalajın çileklerin kalite parametreleri üzerine etkisini 4 °C de 12 gün süreyle incelemişlerdir. On iki gün depolama sonrası nanokompozit filmlerle yapılan ambalajlamanın, kontrol filmlerle yapılan ambalajlamaya göre çileklerin suda çözünür kuru madde, toplam asitlik ve askorbik asit değerlerindeki azalışı önemli ölçüde engellediği tespit edilmiştir. Ayrıca nanokompozit film kullanılarak yapılan ambalajlamanın çileklerin çürüme oranını, antosiyanin ve malondialdehit içeriği değerlerindeki kayıpları sırasıyla %16.7, 26.3 mg/100g ve 66.3 µmol/g oranlarında azalttığı belirlenmiştir.

2.5.4. Nanokompozit Filmlerin Etilen Üzerine Etkisi

Etilen olgunlaşma sürecinde üretilen doğal bitkisel bir hormondur. Oda sıcaklığında tutulan meyvelerin depolama ömrünün kısa olmasından yüksek orandaki

solunum hızı ve etilen üretimi sorumludur (Abbas, 1997). Ambalaj içerisinde etilenin uzaklaştırılması meyve ve sebze gibi taze ürünlerin raf ömrünün uzatılmasına yardımcı olmaktadır. Rojas-Grau ve ark., (2006) düşük oksijen konsantrasyonunda daha düşük etilen oluşumu geliştiğini göstermiştir. Soliva ve ark. (2007), oksijen yokluğunda veya düşük oksijen konsantrasyonunda taze kesilmiş armutlarda etilen sentezinin neredeyse tamamen durdurulduğunu göstermişlerdir. Düşük O₂ ve yüksek CO₂' in etilen üretiminin azaltılmasında sinerjistik etki gösterebileceği belirtilmiştir.

İnorganik nanopartiküllerin etileni bloke edici veya azaltıcı kesin etki mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte literatürde Ag, TiO₂ ve ZnO nanopartiküllerinin klimakterik özellikteki meyve ve sebzelerin depolanmasında kullanılarak, etilenin etkilerinin azaltılabileceği bildirilmiştir.

Maneerat ve Hayata (2003), TiO₂' nin fotokatalitik reaksiyon sonucunda etileni parçalama etkinliğini hem kimyasal analiz hem de meyve (domates) depolama testi ile tespit etmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar başka bir çalışmalarında gerdirilmiş polipropilen filmin yüzeyini TiO₂ ile kaplamışlar ve etileni bloke etme özelliğinin, film yüzeyindeki TiO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir. Klimakterik özellikteki hünnap (Li ve ark., 2009b) ve kivi meyveleri (Hu ve ark., 2011) TiO₂ ve Ag nanoparçacıkları içeren nanokompozit filmlerle paketlenerek depolanmıştır. Depolamanın belli döneminde nanokompozit ambalajların içerisindeki etilen miktarı konsantrasyonu, kontrol ambalajlardaki konsantrasyonlardan daha düşük tespit edilmiştir. Polivinil klorür (PVC) filmler ZnO nanopartikülleri ile kaplanarak nanokompozit filmler üretilmiş ve nanokompozit ambalajın taze kesilmiş elmaların kalitesi üzerine etkisi 4 °C de 12 gün incelenmiştir. Çalışmada kesme sonucu ortamda artan etilen konsantrasyonunun nanokompozit ambalajlama ile baskılandığı tespit edilmiştir (Li ve ark., 2011).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan polimer matriksler düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polipropilen (PP) PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. (Aliğa/İzmir)' den sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan, ağırlıkça %5 oranında gümüş nanopartikülleri içerikli titanyum dioksit ($\text{Ag}+\text{TiO}_2$) ve çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri ParsNanoLab (İran) firmasından satın alınmıştır. Gıda benzeri maddeler olarak kullanılan asetik asit, etil alkol ve izooktan Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Muz örnekleri, Narpak (Mersin) firmasından, Kütdiken cinsi limonlar Adana toptancı halinden, pastörize süt ise Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Döner Sermaye Süt İşletmesinden temin edilmiştir.

3.2. Metot

Çalışma dört aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, nanokompozit filmlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve filmlerin özellikleri belirlenmiştir.

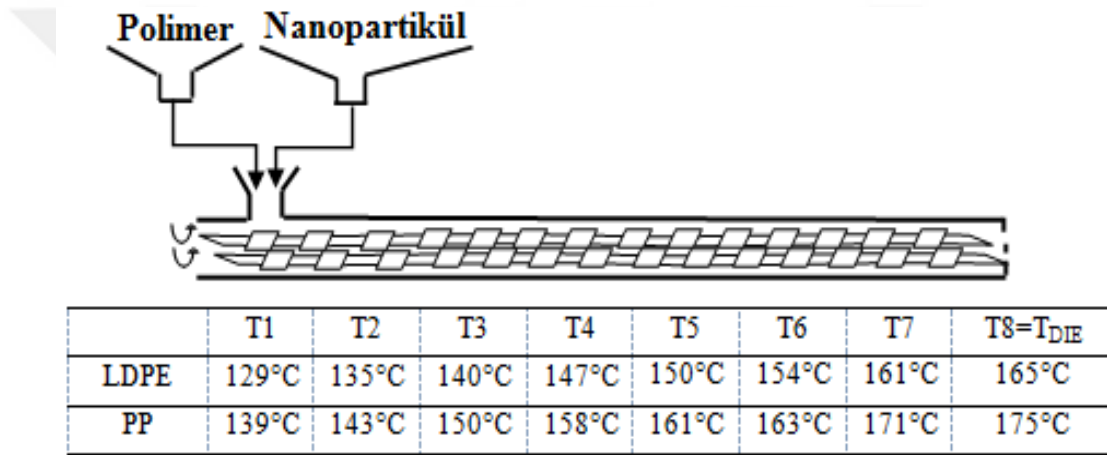
İkinci aşamada üretilen filmlerden %5 oranında $\text{Ag}+\text{TiO}_2$ veya ZnO nanopartikülleri içeren filmler ve nanopartikül içermeyen LDPE ve PP filmlerle 3. olgunluk aşamasındaki muz örnekleri ambalajlanmıştır.

Üçüncü aşamada %5 ve %3 oranında $\text{Ag}+\text{TiO}_2$ veya ZnO nanopartikülleri içeren filmler ve nanopartikül içermeyen LDPE ve PP filmler ile taze limon suyu örnekleri ambalajlanmıştır.

Dördüncü aşamada ise %5 oranında $\text{Ag}+\text{TiO}_2$ veya ZnO nanopartikülleri içeren filmler ve nanopartikül içermeyen LDPE ve PP filmlerle pastörize süt örneği ambalajlanmıştır.

3.2.1. Filmlerin Üretimi

İstenilen oranlarda nanopartikül içeren film üretimini gerçekleştirebilmek için öncelikle ana karışımlar (masterbatch) üretilmiştir. Ana karışımların hazırlanmasında iki besleme haznesine sahip çift vidalı ekstrüder (Rondol Microlab 42 mm) kullanılmış ve ekstruderden çıkan karışım kırıcıdan (Rondol Microlab, UK) geçirilerek peletler elde edilmiştir. Ana karışımların hazırlanmasında kullanılan ekstrüder bölge sıcaklıkları Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ana karışımların hazırlanmasında kullanılan ekstruder bölge sıcaklıkları

Üretilen peletler, uygun orandaki polimer granülleri (PP veya LDPE) ile karıştırılmış ve bu karışım tek vidalı ekstrüder ve ekstruder ucuna bağlanan üfleme film üretim hattı sayesinde filmler üretilmiştir (Şekil 3.3). Çalışmada kullanılan ekstruderlerin görüntüsü Şekil 3.2' de verilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda nanopartikül içeren filmlerin kısa adları ve formülasyonları Çizelge 3.1' de verilmiştir.



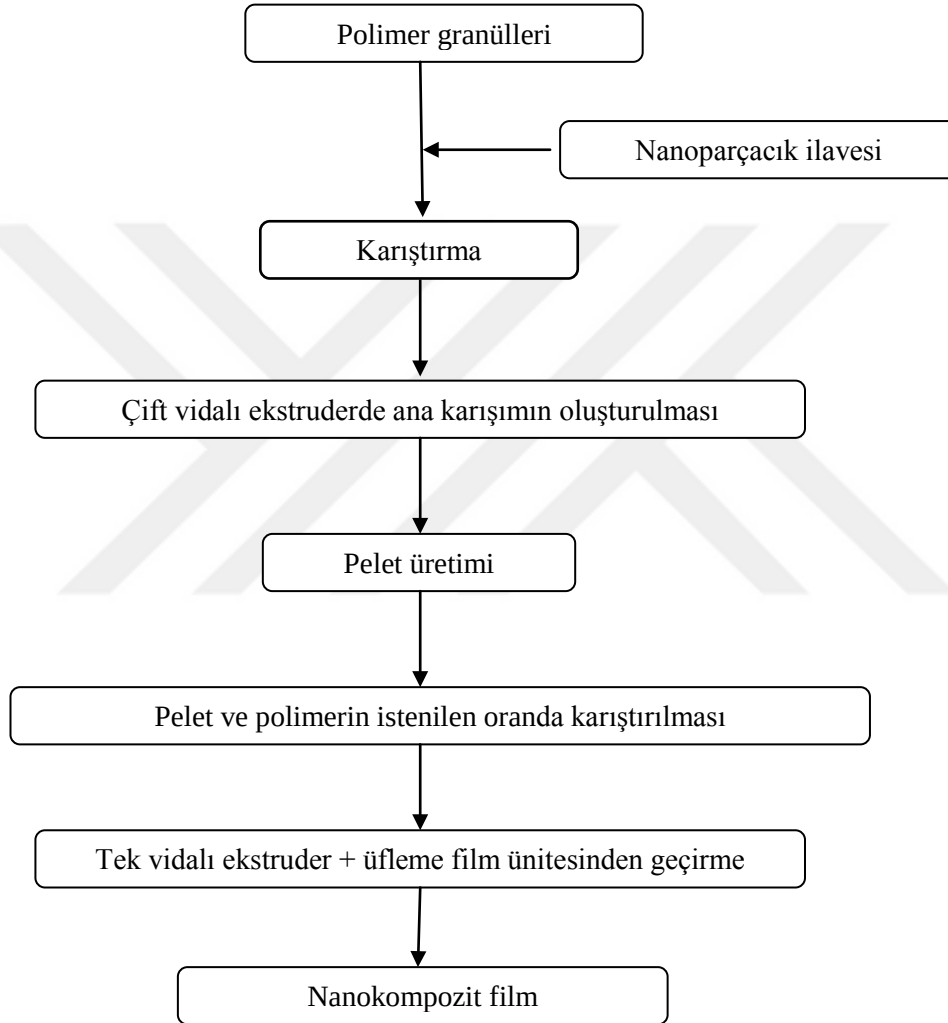
Şekil 3.2. Film üretiminde kullanılan ekstrüderlerin görüntüsü (A: Çift vidalı; B: Tek vidalı ekstruder)

Çizelge 3.1. Nanopartikül içerikli film formülasyonları

Polimer	Film	(ZnO)*	(Ag+TiO ₂)*
Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	PE(0.5ZnO)	0.5	-
	PE(1ZnO)	1	-
	PE(3ZnO)	3	-
	PE(5ZnO)	5	-
	PE(0.5Ag)	-	0.5
	PE(1Ag)	-	1
	PE(3Ag)	-	3
	PE(5Ag)	-	5
	PP(0.5ZnO)	0.5	-
	PP(1ZnO)	1	-
Polipropilen (PP)	PP(3ZnO)	3	-
	PP(5ZnO)	5	-
	PP(0.5Ag)	-	0.5
	PP(1Ag)	-	1
	PP(3Ag)	-	3
	PP(5Ag)	-	5

*Film içinde bulunan yüzde (%) nanopartikül miktarı

Nanopartikül katkılı LDPE esaslı filmlerin üretiminde vida sıcaklığı 145-155-150°C ve vida hızı 150 rpm olarak ayarlanmıştır. Nanopartikül katkılı PP esaslı filmlerin üretiminde ise PP' nin LDPE' den daha yüksek sıcaklıklarda erimesinden dolayı vida sıcaklığı 190-200-195°C, ve vida hızı 110 rpm olarak değiştirilmiştir.



Şekil 3.3. Nanokompozit film üretimi akış şeması

3.2.2. Filmlerde Yapılan Analizler

3.2.2.1. Renk Ölçümü

Nanokompozit filmlerin renk değerleri renk ölçüm cihazı (Minolta CR 400, Osaka, Japonya) ve CIA-Lab renk skalası kullanılarak yapılmıştır. CIA-Lab renk

skalası üç boyutlu renk ölçümünü esas alır ve buna göre $L^* = 0$ ile 100 arası siyahlık ve beyazlık, $a^* = -80$ ile $+100$ arası yeşillik ve kırmızılık, $b^* = -80$ ile $+70$ arası mavilik ve sarılık boyutunu veya yerini gösterir. Ölçümlerden önce cihaz $Y=88.2$, $x=.3176$ ve $b=.3348$ değerlerine sahip beyaz kalibrasyon plakası ile kalibre edilmiştir.

Film örneklerinin toplam renk farkı (ΔE) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Kim vd. 2002).

$$\Delta E = [(L^*_{\text{film}} - L^*_{\text{nanokompozit film}})^2 + (a^*_{\text{film}} - a^*_{\text{nanokompozit film}})^2 + (b^*_{\text{film}} - b^*_{\text{nanokompozit film}})^2]^{0.5}$$

Formüldeki “ L^*_{film} , a^*_{film} ve b^*_{film} ” simgeleri nanopartikül ilave edilmeden üretilen filmlerin (PE veya PP) ortalama L^* , a^* , b^* değerlerini ve “ $L^*_{\text{nanokompozit film}}$, $a^*_{\text{nanokompozit film}}$ ve $b^*_{\text{nanokompozit film}}$ ” simgeleri ise nanopartikül ilave edilerek üretilen film örneklerinin L^* , a^* , b^* değerlerini göstermektedir.

3.2.2.2. Filmlerin Işık Geçirgenliği (%) ve Mor Ötesi Işınlarnı Soğurma Özellikleri

Üretilen filmler spektrofotometrenin transmitans film tutucu aksesuarına yerleştirilmiş ve filmlerin yüzde ışık geçirgenliği, 400-700 nm dalga boyunda taramalı olarak spektrofotometre (Lambda 35, Perkin Elmer, ABD) ile ölçülmüştür. Ölçümlerde transmitans değerine karşılık ışığın dalga boyu olacak şekilde grafikler çizilmiş ve grafiğin altında kalan bölgelerin alanı hesaplanarak yüzde ışık geçirgenliği değeri hesaplanmıştır.

Filmlerin mor ötesi ışınları absorbe etme özelliği ise 250-280-300-315-340 nm dalga boylarında noktasal olarak ölçülüp aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Lahtinen vd. 2014).

$$A_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Denklemden;

λ = UV ışınının dalga boyu

I_0 = Cihaz Boşken geçen ışının yoğunluğu

I = Filmden geçen ışının yoğunluğu

3.2.2.3. Mekanik Özelliklerin Ölçümü

Filmlerin mekanik özellikleri germe testi yapılarak ölçülmüştür. 15x100 mm boyutlarında kesilen örneklerin gerilme mukavemeti (GM) ve % uzama miktarı (%UM), ASTM standart metot D 882-10'a göre tekstür analiz cihazı (TA-Xt plus, Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) kullanılarak yapılmıştır. Biri sabit plakaya diğeri hareketli yük hücresine bağlı iki çene arasına sıkıştırılan örnekler de 500 mm/dakika hızla germe testi yapılmıştır. İki çene arası başlangıç mesafesi 50 mm' ye ayarlanmıştır. Aşağıda verilen bağıntı kullanılarak gerilme mukavemeti (GM) ve kopma anındaki % uzama miktarı (UM) bulunmuştur.

$$GM (Pa) = \frac{\text{Algılanan Maksimum Kuvvet}}{\text{Başlangıç Film Kesit Alanı (m}^2\text{)}}$$

$$\%UM = \frac{\text{Uzama miktarı}}{\text{Başlangıç uzunluğu}} \times 100$$

3.2.2.4. Oksijen Geçirgenliği Hızının Belirlenmesi

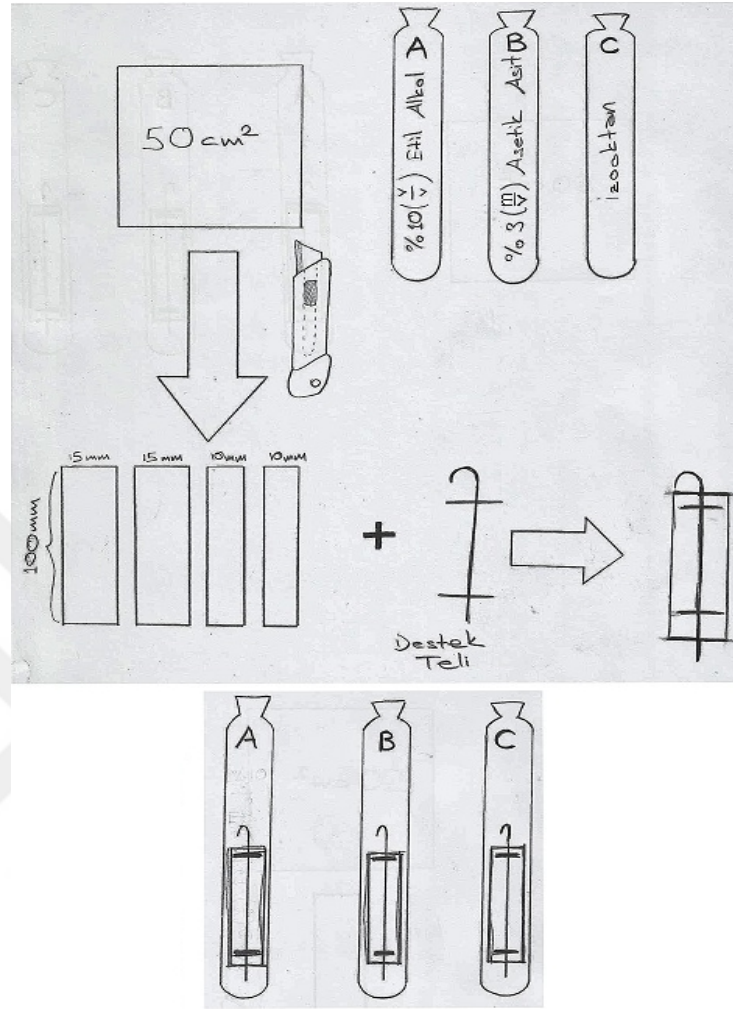
Üretilen filmlerin oksijen gazı (O₂) geçirgenlikleri, OX-TRAN 2/10 (Mocon, USA) cihazı ile belirlenmiştir. Üretilen film örnekleri 25°C sıcaklıkta %50 bağıl nemde 1 saat bekletilerek dengeye getirilmiş ve 10 cm çapında daire şeklinde kesilen film örnekleri cihaza yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır. Cihaz, “sabit hacim-değişken basınç” prensibine göre (ASTM D1434) çalışmaktadır. Cihazdan gaz geçirgenlik hızı "cm³/m².gün.atm" birimi cinsinden okunmuştur.

3.2.2.5. Su Buharı Geçirgenlik Hızının Belirlenmesi

Filmlerin su buharı geçirgenlikleri, Permatran-W 3/33 (Mocon, USA) su buharı geçirgenliği ölçüm cihazı ile ASTM F1249 metoduna göre belirlenmiştir. Filmlerin su buharı geçirgenlikleri $37,8 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve %100 bağıl nemde, dk 100cm^3 nitrojen gazı akışı olacak şekilde ölçülmüştür. Cihazdan su buharı geçirgenlik hızı $\text{g/m}^2.\text{gün}$ birimi cinsinden okunmuştur.

3.2.2.6. Toplam Migrasyon Analizi

Üretilen filmlerin toplam migrasyon analizleri Avrupa Birliği standartlarına (EN: 1186) uygun olarak Fortunati ve ark. (2013), tarafından kullanılan metottan yararlanılarak yapılmıştır. Yüzeyleri 50 cm^2 ($50\text{mm} \times 100\text{mm}$) olan filmler kesilip, bu filmlerden 2 adet $15 \times 100\text{ mm}$, 2 adet $10 \times 100\text{ mm}$ boyutunda deney parçaları kesilmiştir. Kesilen deney parçaları, numune gıdalar (simulantlar) olan hacimce %10 etil alkol ve ağırlıkça %3 sulu asetik asit içinde 40°C sıcaklıkta 10 gün, isooktan içinde 20°C sıcaklıkta 2 gün bekletilmiştir. Daha sonra film örnekleri tüp içerisinden çıkarılmış ve numune gıdalar buharlaştırılmıştır. Uçucu olmayan madde kalıntısının kütlesi tayin edilmiştir. Toplam geçen madde miktarı mg/dm^2 cinsinden, tüpün başlangıç kütlesiyle, deney sonrası tüpün kütlesi arasındaki farkın numune gıda maddesiyle temas eden yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Migrasyon testinin şematik gösterimi

3.2.2.7. Spesifik Migrasyon

Spesifik migrasyon testleri de Avrupa Birliği standartlarına (EN: 13130-1:2004) uygun olarak, Fortunati ve ark., (2013) tarafından kullanılan metotta bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında 24 cm^2 yüzey alanına sahip filmler, 40 mL gıda benzeri madde içeren tüpler içerisine daldırılmış, %10'luk etil alkol ve %3 sulu asetik asit içinde 40°C sıcaklıkta 10 gün, izooktan içinde 20°C sıcaklıkta 2 gün bekletilmiştir. Süre sonunda film örnekleri dışarı çıkartılıp gıda benzeri maddeler buharlaştırılmıştır. Tüp içerisinde kalan nanopartiküllerin sıvı ortama alınabilmesi için tüp içerisine 3 mL derişik nitrik asit ilave edilip tüpler vorteks ile karıştırıldıktan sonra 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra nitrik asit teflon

tüplere aktarılıp, mikrodalga ünitesinde yakılmış ve son hacim 10 mL' ye tamamlanmıştır. Asetik asit ve etil alkol içeren tüplere geçen çinko ve gümüş miktarı atomik absorbsiyon spektrometresi cihazı kullanılarak (Perkin Elmer A Analyst 700 Atomic Absorption Spectrometer, A.B.D., 2006) tespit edilmiştir.

3.2.2.8. Antibakteriyel Etkinin Belirlenmesi

Biyopolimerler kullanılarak geliştirilen ambalaj malzemelerinin antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerin başında disk difüzyon testi gelmektedir. Tez önerisinde geliştirilecek nanokompozit filmlerin antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesinde disk difüzyon tekniğinden yararlanılması planlanmıştır. Disk difüzyon tekniğine göre, üretilen filmlerden kesilen 17.5 mm çapında daire şeklindeki parçalar ekim yapılmış petrilere aseptik koşullarda yerleştirilmiş ancak bu petrilere çapı ölçülebilecek “engellenmiş bölge” gözlenmemiştir. Bu denemelerden sonra filmlerin antimikrobiyal etkisinin düşük olabileceği düşünülerek metod değişikliği gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozit filmlerin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*' a karşı etkisi Bodaghi ve ark., (2013) tarafından bildirilen metoda uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Test öncesinde filmler uygun boyutlarda (6x6 cm uzunluğunda) kesildikten sonra alüminyum folyo içerisine konularak 95 °C sıcaklıktaki etüvde 3 dakika tutulmuştur. Test sırasında ilk olarak mikroorganizmaları içeren stok çözültiden (yaklaşık 10^7 ve 10^8 kob/mL) alınan 1 mL sıvı, 9 mL steril pepton çözültisi içeren tüplere aktarılmıştır. Ardından 10 mL sıvı içeren bu tüpten cam petri kaplarına aseptik olarak yerleştirilmiş olan film örneklerinin üstüne 1 mL aktarım yapılmıştır. Daha sonra 2x2 cm boyutlarında kesilen film parçaları kullanılarak mikroorganizmalar film yüzeyine yayılmıştır. Bu işlemin ardından filmler belirlenen süreler boyunca antimikrobiyal etkinin oluşması için bekletilmişlerdir. Bakterilerin filmlerin üstünden alınıp agara yayılabilmeleri için ilk olarak 9 mL steril pepton çözültisi içeren tüpler, içlerinde film parçaları bulunan cam petrilere boşaltılmış ve orbital çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH, SM-30) cam petrilere 3 dakika boyunca 95 rpm de karıştırılmıştır. Ardından petri içerisinde bulunan sıvıdan 1mL alınarak

tekrardan 9 mL steril peptone çözeltisi içeren tüpler vasıtasıyla gerekli seyreltmeler yapılarak Nutrient agar üstüne yayılmıştır. Agar üstüne yayılan bakteriler 37 °C' de 17 saat boyunca inkübatörde bekletilmiş ve ardından oluşan koloniler sayılmıştır. Sonuçlar mikroorganizmaların filmlerde canlı kalma yüzdesi olarak rapor edilmiştir.

3.2.2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Altında İnceleme

Filmlerden 1 cm²' lik parçalar kesilip üzeri, kaplama cihazında (Polaron SC7620, Quorem Technologies, UK) 150 A° kalınlığında altın-paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. Daha sonra taramalı elektron mikroskobu (ZEISS Leo 1430 SEM, Oberkochen, Germany) yardımıyla filmlerin yüzeyi görüntülenmiştir.

3.2.2.10. Kimyasal Yapı Özelliklerinin Ölçümü

Filmlerin kimyasal yapı özelliklerini belirlenmek ve film bileşenleri arasındaki etkileşimi ortaya koymak amacıyla Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) (Spectrum 400, Perkin Emmer) kullanılmıştır. Bu amaçla, seçilen filmlerden alınan örnekler cihazın kristal okuma bölgesine yerleştirildikten sonra programdaki gösterge doğrultusunda, uygun sıkıştırma bölgesine kadar sıkıştırılıp okuma yapılmıştır. Cihaz ile ölçülen değerleri değerlendirmek için Spectrum Versiyon 6.3.4.0164 programı kullanılmıştır.

3.2.3. Muz Örneklerinin Ambalajlanması

Filmler ısıtıl yapıştırma cihazı ile boyutlandırılarak (19.5x25 cm) poşet ambalaj haline getirilmiştir (Şekil 3.5). Paketleme evinde üç numaralı olgunluk aşamasına kadar olgunlaştırılmış muzlar, deneme ebatlarına küçültülüp (3 adet muz içeren taraklar halinde), muz meyveleri ambalajlama için hazırlanmıştır. Ambalajlanan muz örnekleri 20 °C' de % 50 bağıl nemde 14 gün depolanmış ve ikişer gün aralıklarla örneklerde titrasyon asitliği, ağırlık azalışları, renk, tekstür, etilen salınımı ve duyu analizler gerçekleştirilmiştir. Ambalajlanmış muz

örneklerinde kontrol grubu olarak nanokompozit filmlerle aynı kalınlığa sahip, fakat nanopartikül içermeyen PE ve PP kodlu filmler kullanılmıştır. Ayrıca ambalajlanmadan depolanan muz örneklerinin özellikleri de incelenmiştir.



Şekil 3.5. Muz örneklerinin ambalajlanması sırasında görüntüler

3.2.4. Muz Örneklerinde Yapılan Analizler

3.2.4.1. Suda Çözünabilir Kuru Madde (SÇKM) Miktarı

Muz örnekleri blenderden geçirildikten sonra gerekli seyreltmeler yapıp homojenizatörden geçirilip kaba filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Filtre edilen örnekten aletin haznesine damlatılarak seyreltilmiş örneğin briks derecesi ölçülmüştür (Nunes ve ark., 2013).

3.2.4.2. Titrasyon Asitliği

Meyvelerden 25 g alınarak 100 mL su ile blenderdan geçirilmiş ve filtre edilen örnekten 10 mL alınarak 0.1 N NaOH çözeltisi ile dijital büret yardımıyla titre edilmiştir. Örnekteki titre edilebilir % asit miktarı, malik asit cinsinden g malik asit/100 g olarak hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2007).

3.2.4.3. Ağırlık Kaybı

Depolama süresince muz örneklerinin ağırlık kaybı, başlangıç ağırlığının yüzdesi olarak hesaplanmıştır. Aşağıda verilen formül yardımı ile yüzde ağırlık kaybı değerleri belirlenmiştir

$$\text{Ağırlık kaybı(\%)} = \frac{\text{Başlangıç ağırlığı} - \text{Son ağırlık}}{\text{Başlangıç ağırlığı}} \times 100$$

3.2.4.4. Kabuk ve Meyve Eti Sertliği

Örneklerin sertlik değeri tekstür analiz cihazı (TA-XT plus, Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) kullanılarak yapılmıştır. Meyve kabuğu sertlik ölçümleri depolama süresince 5 mm' lik silindirik prop kullanılarak meyvenin omuz ve çiçek ucu bölümlerine yakın olan orta kısmın iki farklı yerinden ölçülmüş ve sonuçlar g olarak ifade edilmiştir (Karthiayani ve ark., 2013). Cihazda 5 kg yük hücresi kullanılmış, ön test hızı: 1.5 mm/s, test hızı 1.0 mm/s; delme mesafesi 10 mm ve trigger kuvveti 5 g olarak belirlenmiştir.

Meyve eti sertlik ölçümleri meyvenin kabuğu soyulduktan sonra orta kısmından aynı analiz koşulları uygulanarak yapılmıştır.

3.2.4.5. Meyve Kabuk Rengi

Örneklerinin meyve kabuk rengi, Minolta (CR-400) marka renk ölçüm cihazı ve CIA-Lab renk skalası kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler her bir meyvenin kabuk iç kısmının üç farklı yanından yapılmış ve değerler üç ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.2.4.6. Şeker İçeriği

Örneklerin toplam şeker içeriği değişimleri HPLC (Shimadzu, LC-20AD, Kyoto, Japonya) cihazı kullanılarak tespit edilmiştir (Nunes ve ark., 2013).

Kromatografi Koşulları;

Kolon: SP0810 (300x8 mm)	Kolon sıcaklığı: 50°C
Hareketli faz: 5 mM'lık sülfürik asit	Hareketli faz akışı: 0.5 mL/dakika
Dedektör: RID-refraktif indeks dedektör	Enjeksiyon: 20 µL

3.2.4.7. Etilen Miktarı Ölçümü

Muz örnekleri tartılarak ağızları gaz sızdırmaz kapaklar ile kapatılmış cam kavanozlar içerisinde 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda yine gaz geçirimsiz 1 mL' lik şırınga ile çekilen hava, gaz kromatografisine (GC) (HP 6890) enjekte edilmiştir. Elde edilen pikler, saf etilen standardından elde edilen piklerle karşılaştırılmış ve ppm olarak elde edilen sonuç, aşağıdaki formülde yerine konularak µL/kg.saate hesaplanmıştır (Hu, 2011).

Kromatografi Koşulları;

Dedektör: TCD	Dedektör Sıcaklığı: 250°C
Enjeksiyon Sıcaklığı: 150°C	Fırın Sıcaklığı: 40°C
Basınç: 10 psi	Taşıyıcı Gaz: Helyum (20 mL/dakika)
Kolon: Alltech POROPAK Q 80/100	Enjeksiyon: 1mL

$$\text{Etilen konsantrasyonu } (\mu\text{L/kg/saat}) = \left[\frac{C_i \times V_t}{W_t \times T} \right]$$

C_i , enjekte etilenin miktarı (ppm)

V_t , toplam hacim

W_t , örnek ağırlığı (g)

T , örnekleme zamanı (saat)

3.2.4.8. Duyusal Analiz

Farklı filmlerle ambalajlanan muz örneklerinin duyusal olarak değerlendirilmesinde Nunes vd. (2013) tarafından uygulanan metot modifiye edilerek kullanılmıştır. Duyusal analiz 9 kişiden oluşan bir panelist grubu tarafından değerlendirilmiş ve analizde muz örneklerinin kabuk rengi, sertlik, çürüme, tat dengesi ve aroma izlenimleri için 5 puanlık skala kullanılmıştır. Analiz sırasında kullanılan duyusal analiz formu EK 1' de verilmiştir.

3.2.5. Limon Suyu Örneklerinin Ambalajlanması

Limonlar, yıkandıktan sonra ekstraktörde (Can Can Turunçgil Ekstraktör Makinesi, Türkiye), sıkılarak limon suyu elde edilmiştir. (Şekil 3.6). Ekstraksiyon işlemi tamamlanan limon suları, 1 mm paslanmaz çelik eleklerden geçirilerek çekirdek ve kaba pulp parçaları uzaklaştırılmıştır. Filmler her biri 14 x 10 cm boyutlarında olan ambalajlara dönüştürülmüş ve her bir ambalaj içerisine 100 mL limon suyu konulmuştur. Ambalajlanan limon suyu örnekleri 4 °C' de 30 gün süre ile depolanmış ve 5'er gün aralıklarla yapılan analizler ile kalite değişimi incelenmiştir.



Şekil 3.6. Limon suyu üretiminde uygulanan bazı işlemlerin görüntüsü

3.2.6. Limon Suyuna Uygulanan Analizler

3.2.6.1. pH Tayini

Limon suyu örneklerinde pH tayini Mettler Toledo (USA) marka pH metre kullanılarak oda koşullarında belirlenmiştir (Cemeroğlu, 2007).

3.2.6.2. Titrasyon Asitliği Tayini

10 mL limon suyu çözeltisi pH metre ile 0.1 N NaOH ile pH 8.1'e kadar titre edilmiştir. Sonuçlar, taze ağırlığın her 100 gramı için sitrik asit cinsinden gram olarak hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2007).

3.2.6.3. Renk Tayini

Renk ölçümlerinde HunterLab masa üstü renk ölçüm cihazı (Colorquest XE Sensor Sav) kullanılmıştır. Renk ölçümünde CIE L*a*b* sistemi kullanılarak L*, a* ve b* değerleri belirlenmiştir (Lee ve ark., 2001).

3.2.6.4. Askorbik Asit Tayini

Örneklerin askorbik asit içeriği değişimleri HPLC (Shimadzu, LC-20AT, Kyoto, Japonya) cihazı kullanılarak tespit edilmiştir (Cemeroğlu, 2007). Ek-5' de askorbik asidin HPLC kromatogramı verilmiştir.

Kromatografi Koşulları:

Kolon: XTERRA C18 5 µM (250x4.6 mm)

Koruyucu kolon: Analitik kolona uyumlu C18 dolgu maddeli

Kolon sıcaklığı: 25°C

Hareketli faz: %2 KH₂PO₄ (pH 2,4), İzokratik elüsyon

Hareketli faz akışı: 0.5 mL/dakika

Dedektör: Shimadzu SPD-M20A PDA dedektör, 244 nm

Kolon Fırını: Varian Mistral column oven

Enjeksiyon: 10 µL

Otomatik örnekleyici: Shimadzu SIL-20A

3.2.6.5. Antioksidan Aktivitesi Tayini

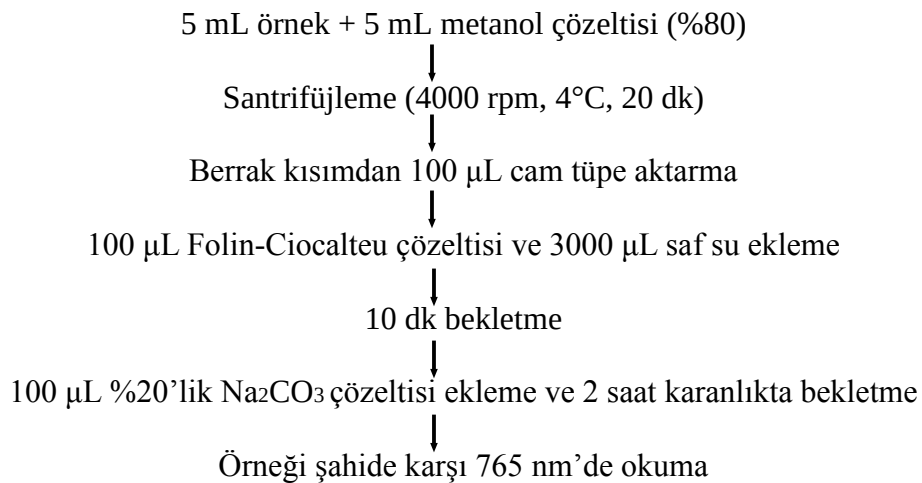
5 mL limon suyu örneğinin üzerine 5 mL %80'lik metanol çözeltisi ilave edilmiş ve vorteks ile yeterince karıştırıldıktan sonra 4 °C' de 4000 rpm' de 10 dakika santrifüjleşmiştir. Santrifüj edilmiş örnekten alınan 100 µL limon suyu örneğine 2460 µL 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH; % 80 metanolda 0.025g/L) ilave edilmiştir. Kontrol örneğinde 100 µL distile su kullanılmıştır. Örneklerin absorbansı, % 80 metanole karşı 20. dakikalarda spektrofotometrede 515 nm dalga

boyunda ölçülmüştür. Antioksidan aktivitesi, aşağıdaki eşitlik kullanılarak DPPH'ın inhibisyon %' si olarak ifade edilmiştir (Klimczak ve ark., 2007).

$$\text{AntioksidanAktivitesi(\%)} = \left[\frac{A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}}{A_{\text{kontrol}}} \right] \times 100$$

3.2.6.6. Toplam Fenolik Madde Tayini

Abdulkasım ve ark. (2007), tarafından önerilen yöntem kullanılmıştır (Şekil 3.7). Bu yöntem, fenolik maddelerin Folin-Ciocalteu çözeltisinin fosfomolibdik-fosfotungistik çözeltisini indirgeyerek mavi bir kompleks oluşturmaları ve bu mavi rengin kolorimetrik olarak ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Örneklerde ölçülen absorbans değerinin gallik asit cinsinden eşdeğeri olan fenolik bileşik miktarı, gallik asit ile hazırlanmış olan standart eğrinin denkleminde hesaplanmıştır. Örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı "mg gallik asit/L" cinsinden ifade edilmiştir.

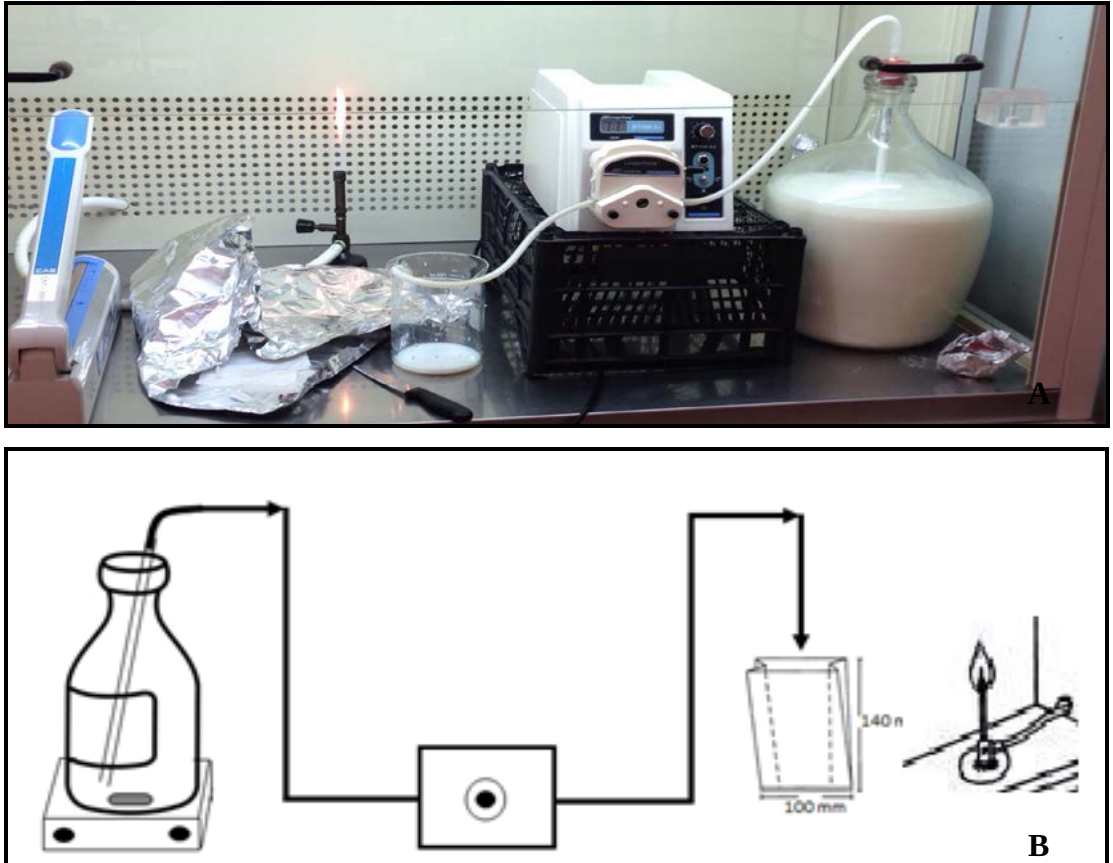


Şekil 3.7. Toplam fenolik madde analizinde uygulanan aşamalar

3.2.7. Süt Örneklerinin Ambalajlanması

Çalışmada Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Döner Sermaye Süt İşletmesinden temin edilen pastörize inek sütü kullanılmıştır. Süt örnekleri de limon suyunda olduğu gibi 14 x 10 cm boyutlarındaki ambalajlarda 100 mL süt olacak şekilde ambalajlanmıştır. Ambalajlara dolum steril kabin içerisinde, bek alevinin hemen yanında el değmeden gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8).

Pastörize süt örneklerinin kalite özelliklerindeki değişimi belirlemek için örneklerde pH, titrasyon asitliği, toplam bakteri sayısı ve askorbik asit analizleri 8 gün süre ile ikişer gün aralıkla (0.,2.,4.,6., 8. gün) tekrar edilmiştir.



Şekil 3.8. Süt örneklerinin paketlenmesi sırasında kullanılan sistemin resmi (A) ve şematik gösterimi (B).

Çalışmada gıda örneklerinin paketlenmesinden hemen önce, poşet haline getirilen filmler alüminyum folyoya sarılarak 95 °C' deki etüvde 3 dakika bekletilmiştir.

3.2.8. Süt Örneklerine Uygulanan Analizler

3.2.8.1. pH Tayini

Örneklerden yaklaşık 50 ml küçük beherlere aktarıldıktan sonra dijital pH-metre kullanılarak pH'sı belirlenmiştir. pHmetre, pH değeri 4 ve 7 olan standart tampon çözeltiler kullanılarak kalibre edilmiş ve daha sonra pH-metre elektrotu örneklerle daldırılıp iyice teması sağlanarak örneklerin pH değerleri direkt ölçülmüştür (Cemeroğlu, 2007).

3.2.8.2. Asitlik Tayini

Pastörize inek sütü örneklerinden 10 ml süt pipetle alınarak erlene aktarılmış, 2-3 damla fenolfitaleyn (%95'lik nötr alkolde %1'lik) indikatörü ilave edilerek ve 0.1 N'lik ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile değişmeyen hafif pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Titrasyonda harcanan sodyum hidroksit miktarı formülde yerine konularak laktik asit cinsinden % asitlik hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2007).

$$\text{Titrasyon asitliği (\% laktik asit)} = \frac{V \times 0,009 \times 100}{M}$$

V: Titrasyonda harcanan 0.1 N sodyum hidroksit çözeltisi (ml)

M: Titrasyonda kullanılan süt miktarı (25 ml)

3.2.8.3. Askorbik Asit Tayini

Süt örneğinden 5 mL alınarak test tüpüne aktarılıp üzerine 5 mL % 2.5 M-fosforik asit çözeltisi eklenmiştir. Karışım + 4°C' de 6000 rpm' de Heraeus Biofuge Primo R (Osterode, Almanya) marka cihazda 10 dakika süre ile santrifüjleşmiştir. Santrifüj tüpündeki berrak kısım 0.45 µm' lik teflon filtreden geçirilerek HPLC (Shimadzu, LC-20AT, Kyoto, Japonya, 2006) cihazına enjekte edilmiştir (Cemeroğlu, 2007). Ek-6' da askorbik asidin HPLC kromatogramı verilmiştir.

3.2.8.4. Toplam Mezofilik Aerobik Bakteri Sayımı

Toplam aerobik bakteri sayımı Plate Count Agar (PCA) kullanılarak belirlenmiştir. Otoklavda sterilize edilmiş ve 45 °C' ye soğutulmuş PCA besiyerinden yaklaşık 12 ml petrilere dökülüp kurumaları sağlanmış ve süt örneklerinden hazırlanan 1/10 ardışık dilüsyonlardan 0,1 ml alınarak yayma kültür yöntemiyle petri kutularına ekim yapılmıştır. Ekimi yapılan petri kutuları 30 °C' de 48±3 saat inkübe edilmiş ve bu süre sonunda oluşan koloniler sayılmıştır (Messer ve ark., 1985).

3.2.9. İstatistiksel Analiz

Analiz sonuçları varyans analizi ile değerlendirilmiş ve önemli bulunan farklılıklara Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi uygulanmıştır. Bu amaçla “SPSS 20.0” paket programı kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Filmlere Ait Bulgular

4.1.1. Film Üretimindeki Ön Deneme Bulguları

Yapılan ön denemelerde LDPE ve PP' den film üretimi için gerekli ekstruzyon koşulları tespit edilmiştir. Ana karışımların hazırlanmasında polimer granüllerinin ve nanopartüküllerin besleme haznelerinin vida hızına bağlı olarak birim zamandaki akış miktarları tespit edilmiştir. Besleme haznelerinin vida hızları ayarlanarak denemeler yapılmış ve nihayetinde ana karışımlar (masterbach) üretilmiştir. Ortalama 3.75 mm çapındaki peletler çift vidalı ekstruderden geçilerek boyutu 2.75 mm' ye düşürülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. LDPE esaslı polimerlerden elde edilen ana karışımların bir görüntüsü

Ön denemeler sırasında LDPE' den üretilen film ile aynı ekstruder koşullarında (vida hızı, bölge sıcaklıkları) gümüş nanopartikülü içeren titanyum dioksitten ($\text{Ag}+\text{TiO}_2$) % 8' lik (m/m) LDPE esaslı film üretimi denenmiş, ancak film yüzey kalitesinin kötüleşmeye başladığı, filmde kopmalar olduğu gözlenmiştir. Bundan dolayı film içeriğinde partiküllerin üst limit değeri ağırlıkça % 5 olarak kabul edilmiştir.

4.1.2. Nanopartikül Tipi ve Miktarının LDPE Esaslı Filmlerin Renk Değerleri Üzerine Etkisi

Farklı oranlarda gümüş veya çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin CIE-Lab değerleri ve toplam renk farkı (ΔE) Çizelge 4.1-4.2' de verilmiştir. Renk ölçümleri sırasında film kalınlıklarının azami ölçüde eşit olmasına özen gösterilmiştir, çünkü yapılan ön denemeler film kalınlığının filmlerin renk değerleri üzerine etkili olduğunu göstermiştir. Nanopartikül tipi ve miktarının nanokompozit filmlerin rengi üzerine etkisi Ek 2' de verilen fotoğraflarda da görülmektedir.

Çizelge 4.1. Gümüş nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin renk değerleri

Filmler	L*	a*	b*	ΔE
PE	96.72 $\pm$ 0.23 ^a	-0.37 $\pm$ 0.05 ^d	2.36 $\pm$ 0.18 ^d	0.00
PE(0.5Ag)	95.25 $\pm$ 0.43 ^b	-0.13 $\pm$ 0.15 ^c	4.96 $\pm$ 1.27 ^c	5.19 $\pm$ 1.27 ^c
PE(1Ag)	90.46 $\pm$ 0.74 ^c	1.09 $\pm$ 0.24 ^b	15.74 $\pm$ 1.33 ^b	15.00 $\pm$ 1.41 ^b
PE(3Ag)	77.23 $\pm$ 0.54 ^d	7.76 $\pm$ 0.20 ^a	28.75 $\pm$ 0.39 ^a	33.80 $\pm$ 0.76 ^a
PE(5Ag)	76.60 $\pm$ 0.61 ^e	7.91 $\pm$ 0.28 ^a	29.11 $\pm$ 0.36 ^a	34.50 $\pm$ 0.68 ^a

^{a-e} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

LDPE esaslı filmlerin içeriğindeki Ag+TiO₂ miktarı arttıkça filmlerin L* değeri istatistiksel olarak ($p < 0.05$) önemli ölçüde azalmıştır. Nanokompozit filmlerin a* ve b* değerleri ise nanopartikül içermeyen film örneklerine göre istatistiksel olarak önemli artış göstermiştir. Filmlerin içerdiği Ag+TiO₂ miktarının filmlerin kırmızılık (+a*) ve sarılık (+b*) değerlerini önemli ölçüde ($p < 0.05$) arttırdığı söylenebilir.

"L*" değerinin nanopartikül miktarına bağlı olarak polinomik ($r^2=0.98$) azaldığı, "a*" ($r^2=0.95$) ve "b*" değerlerinin ($r^2=0.98$) kontrol örneklerinkine göre polinomik artış gösterdiği regresyon analizi sonucunda bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin renk değerleri

Filmler	L*	a*	b*	ΔE
PE	96.72 ± 0.23 ^a	-0.37 ± 0.05 ^a	2.36 ± 0.18 ^d	0.00
PE(0.5ZnO)	96.72 ± 0.17 ^a	-0.38 ± 0.05 ^a	2.60 ± 0.31 ^c	0.42 ± 0.28 ^d
PE(1ZnO)	96.71 ± 0.34 ^a	-0.39 ± 0.06 ^b	3.26 ± 0.13 ^b	1.00 ± 0.17 ^c
PE(3ZnO)	96.52 ± 0.34 ^a	-0.47 ± 0.09 ^c	3.60 ± 0.34 ^a	1.54 ± 0.38 ^b
PE(5ZnO)	94.83 ± 2.91 ^b	-0.47 ± 0.04 ^c	3.64 ± 0.24 ^a	2.59 ± 0.27 ^a

^{a-d} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çinko oksit içeren LDPE esaslı filmlerin renk değerlerinin nanopartikül miktarına bağlı olarak değiştiği, çinko oksit miktarı arttıkça filmlerin "L*" ve negatif "a*" değerinin azaldığı, b* ve ΔE* değerinin arttığı tespit edilmiştir. Renk değerlerindeki değişim her ne kadar küçük olsa da, ΔE değerindeki artışın her film örneği için istatistiksel olarak önemli (p<0.05) olduğu Çizelge 3' de verilen Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarından görülmektedir.

Metot kısmında anlatıldığı gibi filmlerin renk ölçümleri beyaz kalibrasyon plakası üzerinde yapılmıştır. Çinko oksit içeren filmlerin L*, a* ve b* değerleri gümüş içerikli nanokompozit filmlere nazaran kalibrasyon plakasının renk değerine (L=96.86, a=-0.07, b=1.98) daha yakın bulunması ve toplam renk farkının daha az olması, çinko oksit nanopartiküllerinin filmlerde istenen bir özellik olan film şeffaflığı özelliği üzerine etkisinin daha az olduğu renk analiz sonuçları ile ortaya konmuştur.

4.1.3. Nanopartikül Tipi ve Miktarının PP Esaslı Filmlerin Renk Değerleri Üzerine Etkisi

Farklı oranlarda gümüş nanopartikülleri dolgulu titanyum dioksit veya çinko oksit nanopartikülü içeren PP esaslı filmlerin CIE-Lab değerleri ve toplam renk farkı değeri (ΔE) Çizelge 4.3-4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Gümüş nanopartikülleri içeren PP esaslı filmlerin renk değerleri

Filmler	L*	a*	b*	ΔE
PP	97.15 ± 0.18 ^a	-0.14 ± 0.05 ^d	2.21 ± 0.19 ^e	0.00
PP(0.5Ag)	95.35 ± 0.22 ^b	-0.69 ± 0.06 ^c	8.18 ± 0.59 ^d	6.27 ± 0.65 ^d
PP(1Ag)	95.24 ± 0.25 ^b	-0.90 ± 0.07 ^c	9.51 ± 0.82 ^c	7.59 ± 0.85 ^c
PP(3Ag)	83.38 ± 0.66 ^c	0.55 ± 0.20 ^b	29.63 ± 1.78 ^b	30.71 ± 1.55 ^b
PP(5Ag)	75.71 ± 0.82 ^d	4.60 ± 0.25 ^a	34.07 ± 2.15 ^a	38.75 ± 1.24 ^a

^{a-e} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

PP esaslı filmlerin içeriğindeki Ag+TiO₂ miktarı arttıkça filmlerin L* değeri istatistiksel olarak (p<0.05) önemli ölçüde azalmış, filmlerin a* değeri ise Ag+TiO₂ içermeyen film örneklerine göre önce azalış daha sonra ise artış göstermiş, b* değerleri ise Ag+TiO₂ içermeyen film örneklerine göre istatistiksel olarak önemli artış göstermiştir. Film içerisindeki gümüş nanopartikülü içeren titanyum dioksit miktarının artışı, kontrol film örneklerine (PP) göre toplam renk farklılığı (ΔE) değerinde istatistiksel olarak önemli (p<0.05) artışa neden olmuştur. Ag+TiO₂ miktarının film içerisindeki artışı filmlerin sarılık (+b*) değerlerini önemli ölçüde (p<0.05) arttırmıştır.

LDPE esaslı filmlerde olduğu gibi filmlerin "L*" değerinin nanopartikül miktarına bağlı olarak polinomik olarak (r²=0.96) azaldığı, "a*" (r²=0.97), "b*" (r²=0.93) ve ΔE (r²=0.94) değerlerinin ise polinomik olarak artış gösterdiği regresyon analizi sonucunda tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Çinko oksit nanopartikülleri içeren PP esaslı filmlerin renk değerleri

Filmler	L*	a*	b*	ΔE
PP	97.15 ± 0.18 ^a	-0.14 ± 0.02 ^a	2.21 ± 0.19 ^c	0.00 ^c
PP(0.5ZnO)	97.24 ± 0.15 ^a	-0.18 ± 0.03 ^b	2.40 ± 0.28 ^c	0.37 ± 0.24 ^b
PP(1ZnO)	97.18 ± 0.14 ^a	-0.23 ± 0.03 ^c	2.63 ± 0.19 ^b	0.49 ± 0.17 ^b
PP(3ZnO)	97.19 ± 0.17 ^a	-0.27 ± 0.03 ^d	2.69 ± 0.25 ^b	0.57 ± 0.24 ^b
PP(5ZnO)	95.88 ± 0.32 ^b	-0.63 ± 0.03 ^e	4.37 ± 0.23 ^a	2.40 ± 0.50 ^a

^{a-e} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

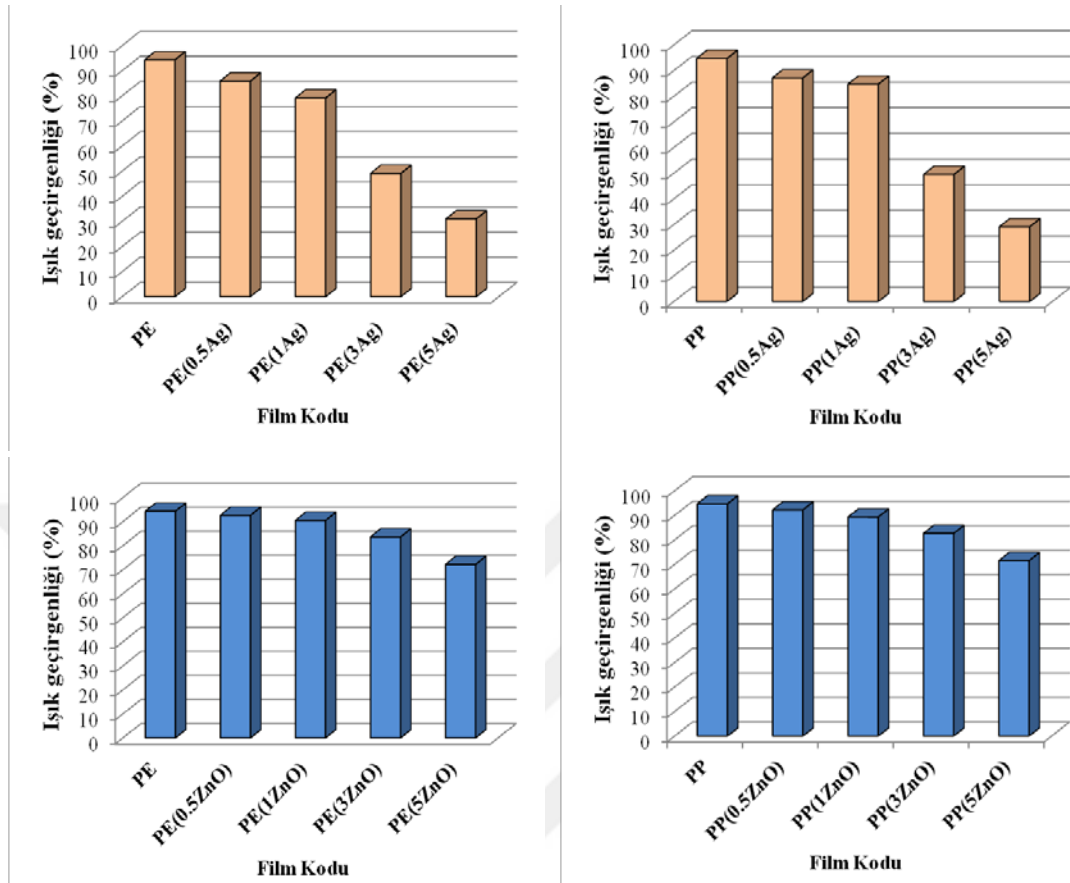
Çinko oksit içeren PP esaslı filmlerin renk değerlerinin nanopartikül miktarına bağlı olarak değiştiği, çinko oksit miktarı arttıkça filmlerin negatif "a*" değeri

değerinin azaldığı, b^* ve ΔE değerinin arttığı tespit edilmiştir. %3 oranına kadar çinko oksit ilavesi filmlerin " L^* " değeri üzerinde istatistiksel olarak önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. % 5 oranında çinko oksit ilavesi L^* değerinde istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) bir azalış, b^* ve ΔE değerinde ise artışa neden olmuştur. Bu sonuç % 5 oranında çinko oksit konsantrasyonu ile filmlerin matlaştığını ve renginin koyulaştığını göstermektedir.

4.1.4. Filmlerin Işık Geçirgenliği ve Mor Ötesi Işınları Soğurma Özellikleri

Üretilen filmlerin ışık geçirgenliği değerleri Şekil 4.2' de verilmiştir. LDPE ve PP esaslı polimerlere Ag+TiO₂ ilavesi filmlerin yüzde ışık geçirgenliği değerini azaltmıştır. Gümüş içerikli partiküllerin artan oranda ilave edilmesi filmlerin ışık geçirgenliği değerinde daha çok azalışa neden olmuştur. Benzer şekilde LDPE veya PP esaslı filmlere çinko oksit ilavesi de filmlerin ışık geçirgenliği (%) değerini azaltmıştır. Ancak çinko oksit nanopartikülleri, gümüş nanopartikülü içerikli titanyum dioksit ile kıyaslandığında filmlerin ışık geçirgenliği değerinde daha az azalışa neden olmuştur.

Işık geçirimi, içeriği gösterme eğilimi olan ambalajlar için bir gereksinimken ışık tarafından bozunuma uğrayan gıdalar için kısıtlanması gereken bir unsurdur (örneğin yağların oksidasyonu, riboflavin ve doğal pigmentlerin yıkımı). Absorbe edilen veya geçirilen ışığın miktarı ambalaj materyaline ve var olan ışığın dalga boyuna göre çeşitlilik gösterir. Bazı materyaller (örneğin düşük yoğunluklu polietilen) hem görünür hem de ultraviyole ışığı geçirirken, bazıları (örneğin polivinilidin klorit) görünür ışığı geçirirken ultraviyole ışığı absorbe edebilirler (Fellow, 2000).



Şekil 4.2. LDPE ve PP esaslı filmlerin % ışık geçirgenliği değerleri

LDPE esaslı filmlerin farklı dalga boylarındaki mor ötesi ışınları absorbe etme değerleri ve bu değerlere uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.5' de gösterilmiştir. LDPE esaslı filmlerin mor ötesi ışınları soğurma değerlerinin artan nanopartikül miktarına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. PE örneğinin absorbansı 0.19-0.13 ile en düşük bulunurken, %5 oranında Ag+TiO₂ ilave edilerek üretilen filmlerde 1.38-1.35 değerleri arasında, %5 oranında çinko oksit ilave edilerek üretilen örneklerde 2.35-1.87 değerleri arasında değişiklik göstermiştir. Çinko oksit nanopartiküllerinin, gümüş nanopartikülü içerikli titanyum dioksit kıyasla, filmlerin mor ötesi ışınları absorbansını daha çok arttırdığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. LDPE esaslı filmlerin farklı dalga boyundaki mor ötesi ışınları absorbands değeri

Filmler	Absorbans				
	λ_{250}	λ_{280}	λ_{300}	λ_{315}	λ_{340}
PE	0.19±0.01 ^c	0.17±0.01 ^c	0.15±0.01 ^c	0.14±0.01 ^c	0.13±0.01 ^c
PE(0.5Ag)	0.23±0.01 ^c	0.21±0.01 ^c	0.18±0.01 ^c	0.17±0.01 ^c	0.15±0.02 ^c
PE(1Ag)	0.25±0.02 ^c	0.23±0.02 ^c	0.21±0.02 ^c	0.20±0.02 ^c	0.18±0.01 ^c
PE(3Ag)	0.73±0.02 ^b	0.71±0.02 ^b	0.69±0.02 ^b	0.69±0.02 ^b	0.69±0.02 ^b
PE(5Ag)	1.38±0.08 ^a	1.37±0.07 ^a	1.37±0.06 ^a	1.36±0.06 ^a	1.35±0.06 ^a

Filmler	Absorbans				
	λ_{250}	λ_{280}	λ_{300}	λ_{315}	λ_{340}
PE	0.19±0.01 ^e	0.17±0.01 ^e	0.15±0.01 ^e	0.14±0.01 ^e	0.13±0.01 ^d
PE(0.5ZnO)	0.27±0.01 ^d	0.24±0.01 ^d	0.22±0.01 ^d	0.20±0.01 ^d	0.19±0.02 ^d
PE(1ZnO)	0.69±0.01 ^c	0.63±0.02 ^c	0.60±0.01 ^c	0.59±0.02 ^c	0.57±0.03 ^c
PE(3ZnO)	1.48±0.04 ^b	1.40±0.02 ^b	1.38±0.04 ^b	1.34±0.03 ^b	1.32±0.04 ^b
PE(5ZnO)	2.35±0.04 ^a	2.31±0.04 ^a	2.26±0.04 ^a	2.24±0.04 ^a	1.87±0.20 ^a

^{a-e} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

PP esaslı filmlerin farklı dalga boylarındaki mor ötesi ışınları absorbe etme değerleri ve bu değerlere uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.6' da gösterilmiştir. LDPE esaslı filmlerde olduğu gibi (Çizelge 4.6) PP esaslı filmlerin de mor ötesi ışınları absorbands değerlerinin artan nanopartikül miktarına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. PP esaslı filmlerde de çinko oksit nanopartiküllerinin, gümüş nanopartikülü içerikli titanyum dioksit kiyasla filmlerin mor ötesi ışınları absorbe etme yeteneğini daha çok arttırmıştır.

Görünür bölgedeki düşük dalga boyuna sahip ışınlar ve mor ötesi ışınlar yüksek kuantum enerjisine sahiptirler ve gıdalarda meydana gelebilecek bozulma reaksiyonlarında katalizör etkileri daha yüksektir. Gıdaların ışığa karşı hassasiyetleri dalga boyuna ve ışığın yoğunluğuna göre değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin taze et, mor ötesi ışınlarla maruz kaldığı zaman hızlı bir şekilde rengi bozulurken, görünür ışık altında renk bozulmasına karşı daha dayanıklıdır. Nitritle dayandırılan etler ise gerek mor ötesi ışınların etkisiyle gerekse görünür ışığın etkisiyle renk bozulmasına uğrarlar (Karel, 2000).

Çinko oksit içeren filmlerin ışık geçirgenliğinin, gümüş nanopartikülleri içeren göre filmlere göre daha az azaltırken, mor ötesi ışınları daha çok absorbe

etmesi oldukça önemlidir. ZnO nanopartikülleri kullanılarak hem şeffaf hem daha az UV ışınları geçiren filmler üretilebileceği ve fotooksidasyona uğrayan gıdalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.6. PP esaslı filmlerin farklı dalga boyundaki mor ötesi ışınları absorbans değeri

Filmler	Absorbans				
	λ_{250}	λ_{280}	λ_{300}	λ_{315}	λ_{340}
PP	0.30±0.01 ^c	0.29±0.00 ^c	0.22±0.00 ^c	0.21±0.00 ^c	0.19±0.01 ^c
PP(0.5Ag)	0.35±0.02 ^c	0.34±0.02 ^c	0.29±0.02 ^c	0.27±0.02 ^c	0.26±0.02 ^c
PP(1Ag)	0.39±0.01 ^c	0.39±0.02 ^c	0.34±0.00 ^c	0.33±0.01 ^c	1.18±0.10 ^c
PP(3Ag)	1.22±0.07 ^b	1.21±0.08 ^b	1.19±0.07 ^b	1.19±0.07 ^b	1.18±0.10 ^b
PP(5Ag)	1.87±0.18 ^a	1.86±0.11 ^a	1.88±0.23 ^a	1.88±0.26 ^a	1.89±0.28 ^a

Filmler	Absorbans				
	λ_{250}	λ_{280}	λ_{300}	λ_{315}	λ_{340}
PP	0.30±0.01 ^d	0.29±0.00 ^d	0.22±0.00 ^d	0.21±0.00 ^d	0.19±0.01 ^d
PP(0.5ZnO)	0.35±0.01 ^d	0.33±0.01 ^d	0.27±0.01 ^d	0.26±0.01 ^d	0.25±0.01 ^d
PP(1ZnO)	0.69±0.02 ^c	0.65±0.02 ^c	0.60±0.03 ^c	0.58±0.03 ^c	0.57±0.02 ^c
PP(3ZnO)	1.70±0.20 ^b	1.68±0.19 ^b	1.61±0.18 ^b	1.60±0.17 ^b	1.58±0.15 ^b
PP(5ZnO)	2.46±0.09 ^a	2.36±0.04 ^a	2.33±0.03 ^a	2.30±0.02 ^a	2.13±0.08 ^a

^{a-e} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

Ambalaj filmi, şeffaf olmayan bir ambalaj yapısında veya alüminyum katman içeren bir yapıda lamine halde kullanılacaksa şeffaflık önemli olmamasına rağmen, şeffaf bir ambalaj yapısında kullanılan filmin şeffaf olması önem arz etmektedir (Özdemir, 2011). Artan nanopartikül miktarına bağlı olarak her ne kadar mor ötesi ışınları soğuran filmler üretilse de nanopartikül miktarı arttıkça filmlerin şeffaflığı azalmıştır.

4.1.5. LDPE Esaslı Filmlerin Mekanik Özellikleri

Farklı tip ve miktarda nanopartiküller ile üretilen LDPE ve PP esaslı filmlere ait germe testi grafikleri kullanılarak germe mukavemeti ve kopma anındaki % uzama miktarı hesaplanmış ve filmlerin mekanik yapısı bu grafiklere bakılarak değerlendirilmiştir. Stres, algılanan kuvvetin filmin başlangıç kesit alanına

bölünmesi ile bulunduğu için filmin kalınlığı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bundan dolayı mekanik özellikleri incelenecek film örneklerinin kalınlıklarının istatistiksel olarak birbirinden farklı olmaması önem arz etmektedir. Germe mukavemeti malzemenin çekmeye karşı gösterdiği dirençtir. Çekme deneyinde, cisim, bir süre uzadıktan sonra kopar. Koptuğu andaki germe değeri çekme gerilmesini verir. Filmlerin birim uzama miktarı, toplam uzama miktarının filmlerin başlangıç uzunluğuna bölünmesi ile bulunur.

Filmlere ait kalınlık (K), germe mukavemeti (GM) ve kopma anındaki yüzde uzama miktarı (UM) metot kısmında belirtildiği şekilde ölçülmüş ve bu değerlere uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.7-4.8' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Gümüş nanopartikülü içeren LDPE esaslı filmlerin mekanik özellikleri

Örnek	K (µm)	GM (MPa)	UM (%)
PE	53.25 ± 3.47 ^a	18.99 ± 1.51 ^a	99.10 ± 20.15 ^a
PE(0.5Ag)	53.30 ± 2.32 ^a	18.32 ± 2.43 ^a	94.76 ± 21.04 ^a
PE(1Ag)	54.83 ± 4.39 ^a	18.20 ± 1.79 ^a	86.73 ± 12.03 ^a
PE(3Ag)	56.60 ± 4.65 ^a	18.01 ± 1.78 ^a	85.92 ± 11.77 ^a
PE(5Ag)	56.71 ± 4.27 ^a	17.09 ± 1.24 ^a	83.76 ± 11.06 ^a

^{a-b} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Film içerisindeki gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit (Ag+TiO₂) miktarı arttıkça filmlerin germe mukavemeti değerleri azalmıştır (Çizelge 4.7). Nanopartikül içermeyen filmlerle (PE) kıyaslandığında germe mukavemeti değerleri azalış gösterse de filmlerin germe mukavemetleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz (p>0.05) bulunmuştur. Germe mukavemeti değerlerine benzer şekilde, film içerisindeki Ag+TiO₂ miktarı arttıkça filmlerin yüzde uzama miktarı (%UM) değerleri azalmıştır.

Çizelge 4.8. Çinko oksit nanopartikülü içeren LDPE esaslı filmlerin mekanik özellikleri

Örnek	K (μm)	GM (MPa)	UM (%)
PE	53.25 ± 3.47^a	18.99 ± 1.51^a	99.10 ± 20.15^a
PE(0.5ZnO)	54.83 ± 4.87^a	17.67 ± 3.44^{ab}	98.38 ± 21.00^a
PE(1ZnO)	54.74 ± 4.50^a	17.19 ± 1.76^{ab}	97.06 ± 20.65^a
PE(3ZnO)	55.57 ± 4.16^a	16.25 ± 2.87^b	82.19 ± 20.13^a
PE(5ZnO)	56.57 ± 4.17^a	15.36 ± 1.07^b	80.67 ± 6.86^a

^{a-b}Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$).

Çinko oksit içerikli LDPE esaslı nanokompozit filmlerin germe direnci ve % uzama miktarları Çizelge 4.8' de verilmiştir. Germe direnci ve % uzama miktarının, artan nanopartikül miktarına bağlı olarak düştüğü belirlenmiştir. Hem germe mukavemeti hem de uzama miktarının birlikte düşmesi filmlerin mekanik özelliklerinin zayıfladığının bir göstergesidir.

PE örneğinin germe mukavemeti 18.99 MPa ile en yüksek bulunurken, çinko oksit ilave edilerek üretilen örneklerde 17.67-15.36 MPa değerleri arasında değişiklik göstermiştir. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8 birlikte değerlendirildiğinde, çinko oksit nanopartiküllerinin, gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit kiyasla filmlerin germe mukavemetini daha çok azalttığı anlaşılmaktadır. Nitekim PE(5ZnO) filminin germe mukavemeti değeri 15.36 MPa iken, PE(5Ag) filminin germe mukavemeti değeri 17.09 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç üzerinde partiküllerin kitle yoğunluğunun etkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim çinko oksit nanopartiküllerinin kitle yoğunluğu, gümüş nanopartikülü içeren titanyum dioksitin kitle yoğunluğundan yaklaşık 3.5 kat daha düşüktür. Film içerisinde %5 oranını sağlayabilmek için ilave edilen çinko oksit nanopartikülleri, $\text{Ag}+\text{TiO}_2$ ile kıyaslandığında, film içerisinde daha fazla hacim kaplamaktadır. Filmlerin germe mukavemeti değerindeki azalış farkı üzerinde bu durumun etkisi olabileceği düşünülmektedir.

4.1.6. PP Esaslı Filmlerin Mekanik Özellikleri

Germe mukavemeti filmlerden yapılacak olan ambalajların içine konulacak ürüne dayanıp dayanamayacağı hakkında bilgi verir. PP esaslı nanokompozit filmlerin kalınlık, germe mukavemeti ve % uzama miktarları Çizelge 4.9-4.10' da verilmiştir. PP örneğinin germe mukavemeti 37.48 MPa ile en yüksek bulunurken, gümüş içerikli nanopartikülleri içeren PP esaslı örneklerde 35.77-27.78 MPa değerleri arasında değişiklik göstermiştir. LDPE esaslı filmlerde olduğu gibi PP esaslı film içerisindeki gümüş içerikli nanopartikül miktarı arttıkça germe mukavemeti ve % uzama miktarının birlikte düştüğü belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Germe mukavemeti değerlerindeki azalış Çizelge 4.7' de verilen PE esaslı filmlerle karşılaştırıldığında daha yüksek olmuştur.

Çizelge 4.9. Gümüş nanopartikülü içeren PP esaslı filmlerin mekanik özellikleri

Örnek	K (µm)	GM (MPa)	UM (%)
PP	53.68 ± 3.81 ^a	37.48 ± 2.57 ^a	389.53 ± 22.13 ^a
PP(0.5Ag)	54.38 ± 3.41 ^a	35.77 ± 3.07 ^{ab}	385.39 ± 26.12 ^a
PP(1Ag)	54.31 ± 3.59 ^a	33.61 ± 4.87 ^{bc}	370.85 ± 27.42 ^a
PP(3Ag)	55.54 ± 4.47 ^a	31.24 ± 3.23 ^c	368.27 ± 29.80 ^a
PP(5Ag)	56.62 ± 4.46 ^a	27.78 ± 4.32 ^d	366.48 ± 23.50 ^a

^{a-d} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

Çizelge 4.9 incelendiğinde, istatistiki olarak sadece %0.5 nanopartikül içeren filmlerin germe mukavemeti değeri nanopartikül içermeyen (PP) filmlerden istatistiki olarak farklı (p>0.05) olmamıştır. %1, %3 ve %5 oranında Ag+TiO₂ içeren PP esaslı filmlerin germe mukavemeti değerlerinin nanopartikül içermeyen PP filmlerden farklı (p≤0.05) olduğu, fakat %1 ve %3 oranında nanopartikül içeren PP esaslı filmlerin germe mukavemeti değerleri arasında ise istatistiki bir fark (p>0.05) olmadığı tespit edilmiştir.

Ag+TiO₂ ilavesi PP esaslı filmlerin yüzde uzamasında azalmaya sebep olduğu, ancak bu azalışın istatistiki bir önemi (p>0.05) olmadığı belirlenmiştir.

Yüzde uzama miktarında en fazla düşüş, yaklaşık % 6 ile 5AgPP filmlerde görülmüştür.

Çinko oksit içerikli PP esaslı nanokompozit filmlerin germe mukavemeti ve % uzama miktarları Çizelge 4.10' da verilmiştir. LDPE esaslı filmlere benzer şekilde, PP esaslı film içerisindeki çinko oksit miktarı arttıkça, nanokompozit filmlerin germe mukavemeti ve % uzama miktarının düştüğü belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. Çinko oksit nanopartikülü içeren PP esaslı filmlerin mekanik özellikleri

Örnek	K (μm)	GM (MPa)	UM (%)
PP	53.68 ± 3.81^a	37.48 ± 2.57^a	389.53 ± 22.13^a
PP(0.5ZnO)	54.31 ± 3.31^a	35.37 ± 4.16^{ab}	389.88 ± 35.38^a
PP(1ZnO)	54.27 ± 3.72^a	34.59 ± 2.35^{bc}	385.17 ± 15.50^a
PP(3ZnO)	55.52 ± 4.07^a	33.91 ± 2.34^{bc}	385.83 ± 22.35^a
PP(5ZnO)	56.77 ± 4.95^a	32.61 ± 2.48^c	382.84 ± 31.55^a

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$).

PP örneğinin germe mukavemeti 37.48 MPa ile en yüksek bulunurken, çinko oksit ilave edilerek üretilen örneklerde 35.37-32.61 MPa değerleri arasında değişiklik göstermiştir.

%0.5 çinko oksit nanopartikülü içeren filmlerin germe mukavemeti değeri nanopartikül içermeyen (PP) filmlerden istatistiki olarak farklı ($p > 0.05$) olmamıştır. %1, %3 ve %5 oranında çinko oksit nanopartiküllerini içeren PP esaslı filmlerin germe mukavemeti değerlerinin nanopartikül içermeyen PP filmlerden farklı ($p \leq 0.05$) olduğu, fakat %1, %3 ve %5 oranında nanopartikül içeren PP esaslı filmlerin germe mukavemeti değerleri arasında ise istatistiki bir fark ($p > 0.05$) olmadığı belirlenmiştir.

Çinko oksit ilavesi PP esaslı filmlerin yüzde uzamasında da azalmaya sebep olmuştur. Filmlerin yüzde uzama miktarlarındaki azalış istatistiksel olarak birbirinden farklı bulunmamıştır. Ancak yüzde uzama miktarında en fazla düşüş %22 ile %5 çinko oksit nanopartikülü içeren (PP(5ZnO)) filmlerde görülmüştür.

4.1.7. Filmlerin Bariyer Özellikleri

LDPE esaslı nanokompozit filmlerin oksijen gazı ve su buharı geçirgenliği hızı değerleri Çizelge 4.11' de verilmiştir. Gerek gümüş nanopartikülü içerikli titanyum dioksit, gerekse çinko oksit nanopartikülü ilavesi LDPE filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliklerini azaltmıştır. Artan nanopartikül ilavesiyle geçirgenlik değerlerinde daha fazla düşüşler meydana gelmiştir. %0.5, %1, %3 ve %5 Ag+TiO₂ içeren LDPE esaslı filmlerin oksijen geçirgenliklerinin nanopartikül içermeyen PE filmlerden farklı ($p \leq 0.05$) olduğu bulunmuştur. %1, %3 ve %5 oranında nanopartikül içeren LDPE filmlerin oksijen geçirgenliklerinin ise birbirinden farklı ($p > 0.05$) olmadığı görülmüştür. %5 Ag+TiO₂ ilave edilen LDPE filmlerin (PE(5Ag)) oksijen geçirgenliği, PE kodlu filmlere göre yaklaşık %14 oranında azalmıştır.

Çizelge 4.11. LDPE esaslı filmlerin oksijen gazı ve su buharı geçirgenliği hızı değerleri

Film Adı	K (µm)	Oksijen geçirgenliği (cm ³ /m ² .gün.atm)	Su buharı geçirgenliği (g/m ² .gün)
PE	52.15	3270.46 ± 75.54 ^a	14.69 ± 0.38 ^a
PE(0.5Ag)	50.06	3141.86 ± 100.62 ^b	14.25 ± 0.39 ^{ab}
PE(1Ag)	55.39	2876.96 ± 57.46 ^c	13.69 ± 0.02 ^{bc}
PE(3Ag)	57.93	2870.67 ± 52.39 ^c	13.25 ± 0.07 ^c
PE(5Ag)	57.43	2827.77 ± 35.10 ^c	11.12 ± 0.30 ^d
Film Adı	K (µm)	Oksijen geçirgenliği (cm ³ /m ² .gün.atm)	Su buharı geçirgenliği (g/m ² .gün)
PE	52.15	3270.46 ± 75.54 ^a	14.69 ± 0.38 ^a
PE(0.5ZnO)	50.56	3113.84 ± 99.10 ^{ab}	12.66 ± 0.04 ^b
PE(1ZnO)	56.50	3086.99 ± 19.10 ^b	12.35 ± 0.15 ^b
PE(3ZnO)	55.22	2987.31 ± 69.30 ^b	11.44 ± 0.23 ^c
PE(5ZnO)	57.44	2719.88 ± 143.81 ^c	11.45 ± 0.07 ^c

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

%0.5 oranında Ag+TiO₂ içeren LDPE filmlerin su buharı geçirgenlikleri nanopartikül içermeyen LDPE filmlerden farklı ($p > 0.05$) bulunmamıştır. Diğer yandan %1, %3 ve %5 nanopartikül içeren LDPE filmlerin su buharı geçirgenlikleri

nanopartikül içermeyen LDPE filmlerden farklı ($p \leq 0.05$) olmuştur. %0.5 ve %1 Ag+TiO₂ içeren LDPE filmlerin su buharı geçirgenlikleri ile, %1 ve %3 nanopartikül içeren LDPE filmlerin su buharı geçirgenliğinin kendi aralarında birbirinden farklı ($p > 0.05$) olmadığı görülmüştür.

Çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE filmlerin (0.5ZnOPE, 1ZnOPE, 3ZnOPE, 5ZnOPE) su buharı geçirgenlikleri nanopartikül içermeyen LDPE filmlerden farklı ($p \leq 0.05$) olmuştur. %5 nanopartikül ilavesi yapılan LDPE filmlerin su buharı geçirgenliğinin %0.5 ve %1 nanopartikül içeren LDPE filmlerden farklı ($p \leq 0.05$) olduğu, %3 ve %5 çinko oksit içeren LDPE filmlerin su buharı geçirgenliğinin ise birbirinden farklı ($p > 0.05$) olmadığı görülmüştür.

PP esaslı nanokompozit filmlerin oksijen gazı ve su buharı geçirgenliği değerleri Çizelge 4.12' de verilmiştir. LDPE esaslı filmlerde olduğu gibi, gerek Ag+TiO₂, gerekse çinko oksit nanopartikülü ilavesi PP esaslı filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliklerini azaltmıştır. Benzer şekilde artan nanopartikül ilavesiyle geçirgenlik değerlerinde daha fazla düşüşler meydana gelmiştir.

Çizelge 4.12. PP esaslı filmlerin oksijen gazı ve su buharı geçirgenliği hızı değerleri

Film Adı	K (µm)	Oksijen geçirgenliği (cm ³ /m ² .gün.atm)	Su buharı geçirgenliği (g/m ² .gün)
PP	51.42	2619.03 ± 69.85 ^a	9.83 ± 0.03 ^a
PP(0.5Ag)	51.93	2605.72 ± 118.16 ^a	9.65 ± 0.29 ^a
PP(1Ag)	52.69	2099.77 ± 65.45 ^b	9.01 ± 0.05 ^b
PP(3Ag)	55.00	2067.53 ± 80.93 ^b	8.98 ± 0.05 ^b
PP(5Ag)	56.81	2039.53 ± 24.83 ^b	8.57 ± 0.04 ^c
Film Adı	K (µm)	Oksijen geçirgenliği (cm ³ /m ² .gün.atm)	Su buharı geçirgenliği (g/m ² .gün)
PP	51.42	2619.02 ± 69.85 ^a	9.83 ± 0.03 ^a
PP(0.5ZnO)	52.31	2528.85 ± 40.71 ^a	9.61 ± 0.12 ^{ab}
PP(1ZnO)	53.27	2258.27 ± 69.70 ^b	9.55 ± 0.16 ^{ab}
PP(3ZnO)	55.52	2097.81 ± 62.44 ^c	9.04 ± 0.13 ^{bc}
PP(5ZnO)	56.77	2042.33 ± 41.77 ^c	8.65 ± 0.57 ^c

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

Çizelge 4.12' ye göre %1, %3 ve %5 Ag+TiO₂ içeren PP esaslı filmlerin oksijen geçirgenliklerinin nanopartikül içermeyen (PP) ve %0.5 Ag+TiO₂ içeren PP

esaslı filmlerden (PP(0.5Ag)) farklı ($p \leq 0.05$) olduğu bulunmuştur. PP(1Ag), PP(3Ag) ve PP(5Ag) filmlerin oksijen geçirgenliğinin ise birbirinden farklı ($p > 0.05$) olmadığı görülmüştür. % 5 oranında Ag+TiO₂ ilavesi PP filmlerin oksijen geçirgenliğini % 22.13 oranında azaltmıştır. PP(1Ag), PP(3Ag) ve PP(5Ag) filmlerin su buharı geçirgenlik hızı PP filmlerin su buharı geçirgenlik hızından istatistiksel olarak önemli ölçüde düşük olduğu ($p \leq 0.05$) bulunmuştur. PP(1Ag) ve PP(3Ag) filmlerin su buharı geçirgenliği hızının ise birbirinden farklı ($p > 0.05$) olmadığı görülmüştür.

PP(1ZnO), PP(3ZnO), PP(5ZnO) filmlerin oksijen geçirgenliği hızının PP filmlerden farklı ($p \leq 0.05$) olduğu bulunmuştur. PP(3ZnO) ve PP(5ZnO) filmlerin oksijen geçirgenliği hızının ise birbirinden farklı ($p > 0.05$) olmadığı görülmüştür.

Filmlerin bariyer özelliğindeki iyileşme, geçirgen olmayan nanopartiküllerin polimerdeki geçirgen boşlukları doldurması ve difüzyonun yüksek oranda gerçekleştiği alanları azaltması ile açıklanabilir.

4.1.8. Filmlerin Toplam Migrasyon Değerleri

Migrasyon, "belirli koşullar altında ambalaj materyalinden gıda maddesine kütle transferidir". Toplam migrasyon ambalajdan gıdalara göç eden maddelerin toplam kütlesini ifade eder. Ambalaj filmlerinin üretiminde plastikleştirici, antioksidan, stabilizör, emülgatör, parlaticı, katalizör gibi katkı maddeleri kullanılabilmekte ve bu maddelerde migrasyon değeri üzerine etki edebilmektedir. Çalışmamızda film üretimi sırasında polimer ve nanopartiküller dışında herhangi bir katkı maddesi kullanılmamıştır. Üretilen filmlerin özellikle gıda endüstrisinde kullanılması planlandığından insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip olmaması önemsenmiştir. Bu sebeple nanopartikül içeren ve nanopartikül içermeyen LDPE ve PP filmlerin migrasyon analizleri izooktan, %10' luk (v/v) etil alkol ve % 3' lük asetik asit (m/v) kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 4.13-4.16).

Çizelge 4.13. Gümüş nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen LDPE esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri (mg/dm²)

Film adı	Gıda Benzeri		
	Izooktan	%10' luk (v/v) Etil alkol	%3' lük (m/v) Asetik asit
PE	3.65 ± 0.22 ^a	0.23 ± 0.03 ^c	0.36 ± 0.15 ^c
PE(0.5Ag)	3.46 ± 0.50 ^a	0.24 ± 0.03 ^d	0.38 ± 0.16 ^c
PE(1Ag)	3.18 ± 0.13 ^a	0.39 ± 0.08 ^c	0.42 ± 3.25 ^{bc}
PE(3Ag)	3.01 ± 0.54 ^a	0.55 ± 0.12 ^b	0.62 ± 0.46 ^b
PE(5Ag)	3.33 ± 0.31 ^a	0.81 ± 0.11 ^a	0.94 ± 0.08 ^a

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

Çizelge 4.14. Çinko oksit nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen LDPE esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri (mg/dm²)

Film adı	Gıda Benzeri		
	Izooktan	%10' luk (v/v) Etil alkol	%3' lük (m/v) Asetik asit
PE	3.65 ± 0.22 ^b	0.23 ± 0.03 ^b	0.36 ± 0.15 ^c
PE(0.5ZnO)	3.54 ± 0.27 ^b	0.45 ± 0.99 ^b	0.61 ± 0.29 ^c
PE(1ZnO)	3.69 ± 0.38 ^b	0.53 ± 0.10 ^b	0.76 ± 0.16 ^c
PE(3ZnO)	3.90 ± 0.39 ^b	1.16 ± 0.24 ^a	15.93 ± 0.33 ^b
PE(5ZnO)	4.80 ± 1.01 ^a	1.47 ± 0.52 ^a	23.29 ± 0.67 ^a

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

Çizelge 4.15. Gümüş nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen PP esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri (mg/dm²)

Film adı	Gıda Benzeri		
	Izooktan	%10'luk (v/v) Etil alkol	%3' lük(m/v) Asetik asit
PP	2.39 ± 0.68	0.15 ± 0.07 ^c	0.33 ± 0.04 ^b
PP(0.5Ag)	2.86 ± 0.21	0.21 ± 0.09 ^c	0.28 ± 0.08 ^b
PP(1Ag)	3.30 ± 0.34	0.28 ± 0.06 ^{bc}	0.35 ± 0.13 ^b
PP(3Ag)	3.10 ± 0.31	0.41 ± 0.10 ^{ab}	0.56 ± 0.06 ^a
PP(5Ag)	3.85 ± 0.80	0.51 ± 0.10 ^a	0.65 ± 0.07 ^a

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

Üretilen filmlerden bir çoğu için bulunan değerler Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde Ve Malzemeler Tebliğinde (Tebliğ No: 2013/34) belirtilen 10 mg/dm² toplam migrasyon limitinin altında çıkmıştır. Ancak %3 ve %5 oranında çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin (PE(3ZnO), PE(5ZnO)) toplam migrasyon değerleri sırasıyla 15.93-23.29 mg/dm² bulunmuş ve bu filmlerin toplam migrasyon değerlerinin tebliğde belirtilen 10 mg/dm² toplam migrasyon limitinin üstünde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.16. Çinko oksit nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen PP esaslı filmlerin toplam migrasyon değerleri (mg/dm²)

Film adı	Gıda Benzeri		
	Izooktan	%10' luk (v/v) Etil alkol	%3' lük (m/v) Asetik asit
PP	2.39 ± 0.68	0.15 ± 0.07 ^c	0.33 ± 0.04 ^c
PP(0.5ZnO)	2.39 ± 0.52	0.21 ± 0.09 ^c	0.35 ± 0.06 ^c
PP(1ZnO)	2.39 ± 0.28	0.36 ± 0.12 ^{bc}	0.42 ± 0.07 ^{bc}
PP(3ZnO)	3.40 ± 0.82	0.54 ± 0.13 ^{ab}	1.20 ± 0.41 ^b
PP(5ZnO)	3.86 ± 1.51	0.64 ± 0.24 ^a	6.19 ± 0.89 ^a

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

4.1.9. Filmlerin Spesifik Migrasyon Değerleri

Gümüş nanopartikülü içeren LDPE ve PP esaslı nanokompozit filmlerden gerçekleşen gümüş migrasyonu Çizelge 4.17' de verilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliğinde (Tebliğ No: 2013/34) spesifik migrasyon; madde veya malzemeden gıdaya veya gıda benzerine geçen belirli bir maddenin izin verilen maksimum miktarı olarak tanımlanmaktadır. 2009 yılında FDA gıda katkı maddeleri kurallarını modifiye ederek ticari ambalajlı sularda 17 µg/kg aşmayacak şekilde doğrudan dezenfektan olarak gümüş nitrat kullanımına izin vermiştir. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA, 2005) gıda ile temas eden gümüş bazlı malzemeler için spesifik migrasyon üst limit değerini ise 0.05 mg/kg gıda benzeri olarak belirlemiştir. Ancak nano boyutta malzemeler için belirlenmiş limit değerler henüz mevcut değildir.

Çizelge 4.17. Nanokompozit filmlerden gerçekleşen gümüş migrasyonu

Film adı	Gıda Benzeri		
	Izooktan (µg/ kg gıda benzeri)	%10' luk (v/v) Etil alkol (µg/ kg gıda benzeri)	%3'lük (m/v)Asetik asit (µg/ kg gıda benzeri)
PE(0.5Ag)	0.002 ± 0.002 ^b	0.005 ± 0.00 ^a	1.10 ± 0.31 ^c
PE(1Ag)	0.011 ± 0.007 ^b	0.006 ± 0.00 ^a	4.01 ± 1.45 ^c
PE(3Ag)	0.166 ± 0.046 ^a	0.078 ± 0.02 ^a	13.62 ± 0.04 ^b
PE(5Ag)	0.212 ± 0.060 ^a	0.096 ± 0.04 ^a	21.02 ± 3.36 ^a
PP(0.5Ag)	T.E.	T.E.	0.69 ± 0.99 ^c
PP(1Ag)	T.E.	0.005 ± 0.002 ^b	2.53 ± 0.58 ^c
PP(3Ag)	T.E.	0.051 ± 0.007 ^{ab}	8.71 ± 3.10 ^b
PP(5Ag)	T.E.	0.082 ± 0.04 ^a	20.46 ± 0.16 ^a

T.E. : Tespit edilemedi

Çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE ve PP esaslı nanokompozit filmlerden gerçekleşen çinko migrasyonu Çizelge 4.18' de verilmiştir. En yüksek çinko salınımının %3' lük asetik asit içerisinde bekletilen PE(5ZnO) filmlerde gerçekleştiği, PE(3ZnO) kodlu filmlerden ortalama 35.57 mg/kg gıda benzeri çinko salınımı olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde nano boyuttaki maddelerin çoğunlukla elde edildikleri maddeye göre farklı özellikler gösterebileceği belirtilmiştir. Nanopartiküllerin geniş yüzey alanı hücre membranında daha yüksek bir temas alanı oluşturarak daha büyük miktarlarda absorpsiyona sebep olabilir. Bu nedenle nanopartiküllerin toksisite değerlendirmeleri yapılırken, nano boyutta olmayan muadilleri kullanılarak tahmin edilemez. Dahası nano boyuttaki yapılar kendilerinden daha büyük ölçülerdeki muadillerine göre vücutta daha özgür hareket edebilirler.

Çizelge 4.18. Nanokompozit filmlerden gerçekleşen çinko migrasyonu

Film adı	Izooktan (µg/ kg gıda benzeri)	%10' luk (v/v) Etil alkol (µg/ kg gıda benzeri)	%3' lük (m/v) Asetik asit (mg/ kg gıda benzeri)
PE(0.5ZnO)	1.50 ± 0.42b	76.05 ± 25.56c	1.15 ± 0.02c
PE(1ZnO)	0.96 ± 0.00b	93.72 ± 8.72c	2.99 ± 0.27c
PE(3ZnO)	2.52 ± 0.00a	238.61 ± 13.86b	35.57 ± 2.08b
PE(5ZnO)	2.58 ± 0.42a	503.06 ± 31.23a	80.08 ± 2.25a
PP(0.5ZnO)	T.E.	61.08 ± 6.48c	0.84 ± 0.12b
PP(1ZnO)	T.E.	74.26 ± 11.16c	1.12 ± 0.28b
PP(3ZnO)	T.E.	146.43 ± 17.67b	1.78 ± 0.18b
PP(5ZnO)	T.E.	473.17 ± 39.24a	14.06 ± 0.97a

T.E. : Tespit edilemedi

Spesifik migrasyon deneyleri, çinko oksit nanopartiküllerini içeren filmlerin yüksek düzeyde alkol ve asit içeren gıdalar için uygun olmadığını göstermiştir.

4.1.10. Filmlerin Antibakteriyel Özellikleri

Filmlerin antibakteriyel etkisini belirlemek amacıyla kullanılan yöntem Bölüm 3.2.2.8 kısmında açıklanmıştır. Yapılan analizler sonucunda %5' den daha düşük oranda nanopartikül içeren filmlerin, nanopartikül içermeyen filmlerle (LDPE veya PP) kıyaslandığında gerek *E. coli*' nin gerekse *S. aureus*' un canlılığı üzerine

temas süreleri boyunca istatistiksel olarak ($p>0.05$) önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

%5 oranında Ag+TiO₂ veya ZnO nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen LDPE esaslı filmlerin *E. coli*' nin canlılığı üzerine etkisi Çizelge 4.19' da, *S. aureus*' un canlılığı üzerine etkisi Çizelge 4.20' de verilmiştir. Çizelge 4.19 incelendiğinde %5 oranında nanopartikül ilavesinin *E. coli*' nin canlılığı üzerine temas süresine de bağlı olarak istatistiksel olarak önemli etkisinin ($p\leq 0.05$) olabileceği belirlenmiştir. Çizelge 4.20 incelendiğinde ise filmlerin *S. aureus* 'un canlılığı üzerine etkisinin istatistiksel olarak birbirinden farklı ($p>0.05$) olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, filmlere nanopartikül ilavesinin *S. aureus*' a karşı antibakteriyel etki kazandırmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.19. *E. coli*' nin LDPE esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi (%)

Filmler	Temas süresi				
	1. saat	2. saat	3. saat	4. saat	5. saat
PE	86.79 $\pm$ 1.42 ^a	83.07 $\pm$ 4.53 ^a	86.43 $\pm$ 2.74 ^a	85.79 $\pm$ 5.90 ^a	88.57 $\pm$ 4.60 ^a
PE(5Ag)	81.47 $\pm$ 1.56 ^a	79.35 $\pm$ 2.14 ^a	78.97 $\pm$ 0.39 ^b	80.32 $\pm$ 1.95 ^a	84.92 $\pm$ 1.63 ^a
PE(5ZnO)	81.13 $\pm$ 4.94 ^a	75.58 $\pm$ 1.74 ^a	78.48 $\pm$ 0.60 ^b	81.09 $\pm$ 2.92 ^a	80.52 $\pm$ 2.94 ^a

^{a-b} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p<0.05$).

Çizelge 4.20. *S. aureus*' un LDPE esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi (%)

Filmler	Temas süresi				
	1. saat	2. saat	3. saat	4. saat	5. saat
PE	86.38 $\pm$ 1.59 ^a	85.85 $\pm$ 1.89 ^a	85.94 $\pm$ 3.59 ^a	87.44 $\pm$ 5.21 ^a	89.59 $\pm$ 0.56 ^a
PE(5Ag)	86.33 $\pm$ 1.48 ^a	86.37 $\pm$ 0.76 ^a	85.54 $\pm$ 1.07 ^a	88.42 $\pm$ 0.41 ^a	88.71 $\pm$ 1.70 ^a
PE(5ZnO)	86.77 $\pm$ 1.52 ^a	86.98 $\pm$ 1.69 ^a	85.65 $\pm$ 2.25 ^a	87.45 $\pm$ 2.25 ^a	88.63 $\pm$ 1.09 ^a

%5 oranında Ag+TiO₂ veya ZnO nanopartikülü içeren ve nanopartikül içermeyen PP esaslı filmlerin *E. coli*' nin canlılığı üzerine etkisi Çizelge 4.21' de, *S. aureus*' un canlılığı üzerine etkisi ise Çizelge 4.22' de verilmiştir. PP esaslı filmlerin antibakteriyel analiz sonuçları LDPE esaslı filmlerin sonuçları ile benzerlik göstermiştir. Çizelge 4.21 incelendiğinde PP esaslı filmlere nanopartikül ilavesinin temas süresine bağlı olarak *E. coli*' ye karşı antibakteriyel özellik kazandırdığı söylenebilir. Ancak PP esaslı nanokompozit filmlerden, gerek çinko oksit gerekse

gümüş içerikli nanopartikülleri içerenlerin *Staphylococcus aureus'* a karşı antibakteriyel etki göstermediği bulunmuştur.

Çizelge 4.21. *E. coli'* nin PP esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi (%)

Filmler	Temas süresi				
	1. saat	2.saat	3. saat	4. saat	5.saat
PP	88.15 ± 0.60 ^a	87.78 ± 1.72 ^a	86.85 ± 2.33 ^a	89.69 ± 0.91 ^a	88.72 ± 1.59 ^a
PP(5Ag)	85.13 ± 1.76 ^a	86.97 ± 2.71 ^a	84.13 ± 4.79 ^a	84.49 ± 1.80 ^b	86.96 ± 0.67 ^a
PP(5ZnO)	84.17 ± 2.30 ^a	86.43 ± 2.01 ^a	84.01 ± 1.07 ^a	84.24 ± 3.12 ^b	82.20 ± 3.23 ^b

^{a-b} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($P < 0.05$)

Çizelge 4.22. *S. aureus'* un PP esaslı filmlerde canlı kalma yüzdesi (%)

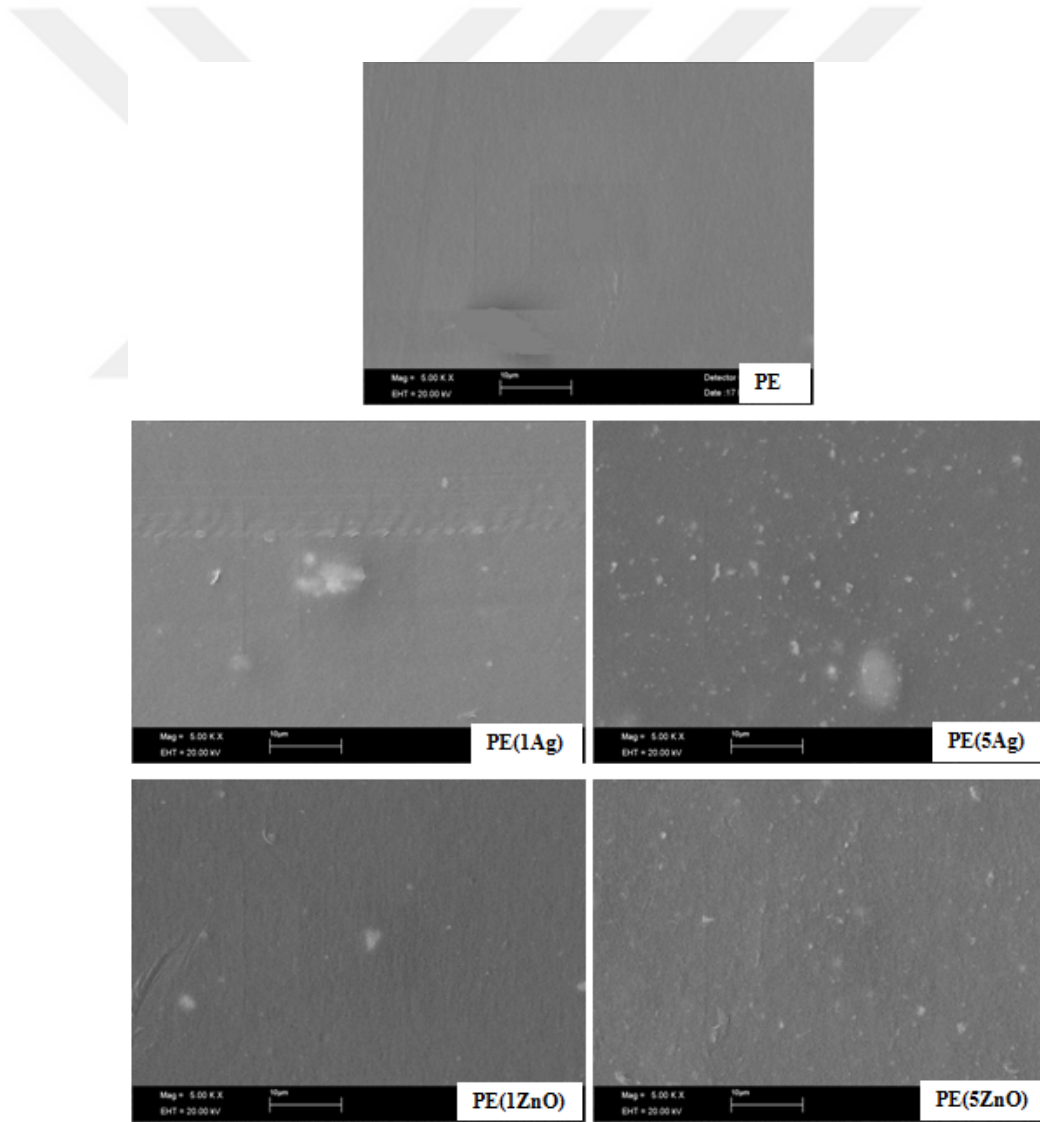
Filmler	Temas süresi				
	1. saat	2.saat	3. saat	4. saat	5.saat
PP	87.37 ± 0.37 ^a	88.40 ± 0.72 ^a	86.88 ± 0.52 ^a	88.68 ± 1.81 ^a	90.45 ± 1.86 ^a
PP(5Ag)	86.44 ± 1.02 ^a	87.44 ± 1.03 ^a	85.29 ± 1.70 ^a	88.39 ± 0.39 ^a	89.22 ± 0.38 ^a
PP(5ZnO)	86.27 ± 1.24 ^a	87.61 ± 0.41 ^a	85.05 ± 1.52 ^a	87.71 ± 2.42 ^a	88.08 ± 1.56 ^a

Aktif ambalaj özelliği taşıyan plastik filmlerin üretilmesinde; aktif maddenin film üretimi sırasında plastik ile beraber ekstrude edilmesi, film yüzeyinin aktif madde ile kaplanması (püskürtme veya daldırma tekniği kullanılarak) veya film yüzeyinin lazer, plazma gibi kaynaklar ile değiştirilmesi tekniği kullanılabilmektedir. Sayılan tekniklerden özellikle film yüzeyinin aktif (antibakteriyel özellikte) madde ile kaplanması tekniği kullanılarak geliştirilen filmlerin antibakteriyel özellikleri çok daha yüksek olmaktadır. Çünkü bu teknikte aktif madde direkt olarak mikroorganizma ile temas edebilmektedir. Çalışma kapsamında kullanılan, aktif maddenin film üretimi sırasında plastik ile beraber ekstrude edilmesi tekniğinde ise nanopartiküllerin çoğu polimer matriksi içinde tutuklu kaldığı için antimikrobiyel etki sınırlı kalabilmektedir.

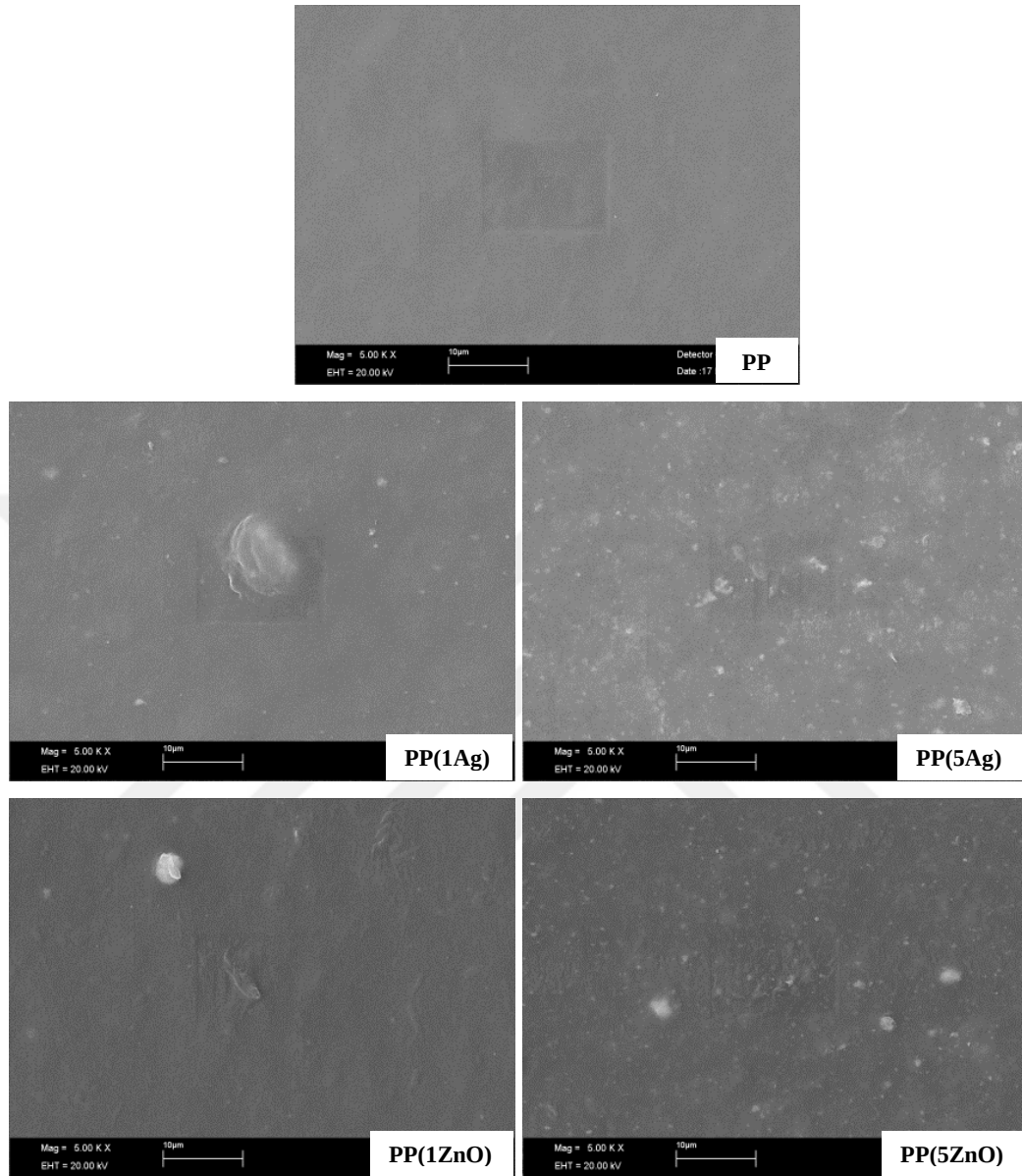
4.1.11. Taramalı Elektron Mikroskobu Altında İnceleme

Taramalı elektron mikroskop görüntüleri, nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve film yüzeyinin homojenliği hakkında bilgi vermektedir.

Nanopartiküllerin, LDPE ve PP esaslı nanokompozitlerin yüzey özellikleri üzerindeki etkisi SEM ile incelenmiştir. Nanokompozit film örneklerinin taramalı elektron mikroskopuyla elde edilen yüzey mikrografları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Mikrograflar nanopartiküllerin LDPE film yüzeyinde iyi bir şekilde yayıldığını ve topaklanmadığını göstermektedir. Ancak, LDPE esaslı film içindeki gümüş içerikli nanopartikül miktarı arttıkça film yüzeyinde bazı topaklaşmaların başladığı, dolayısıyla film yüzeyinin yavaş yavaş pürüzlenme eğilimine girdiği gözlenmiştir. Nitekim ön denemeler sırasında film içerisindeki Ag+TiO₂ oranının %5 in üzerine çıkması durumunda film yüzeyinin kötüleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Düşük yoğunluklu polietilen (PE) ve farklı oranlarda nanopartikül içeren LDPE esaslı film örneklerinin yüzey (5000x) mikrografları

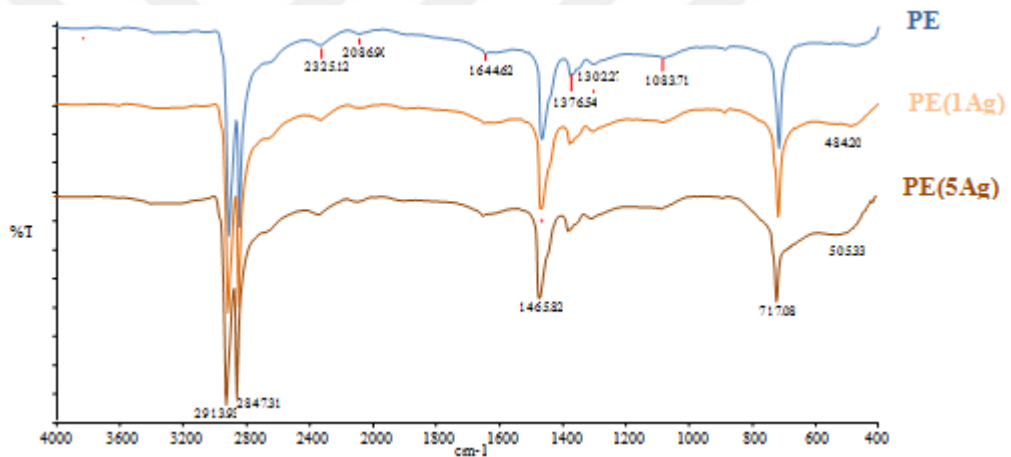


Şekil 4.4. Polipropilen (PP) ve farklı oranlarda nanopartikül içeren PP esaslı film örneklerinin yüzey (5000x) mikrografları

Mikrograflar dikkatle incelendiğinde çinko oksit nanopartiküllerinin film yüzeyinde gümüş içerikli nanopartiküllere nazaran pürüzlenmelere daha az sebebiyet verdiği, dolayısıyla polimerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç üzerinde nanopartikül büyüklüğünün de etkisi olduğu düşünülmektedir.

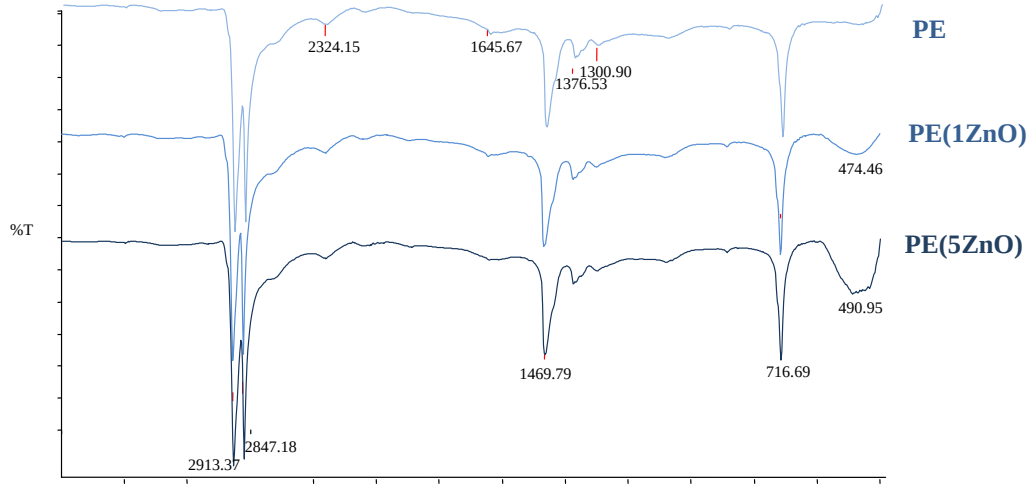
4.1.12. Filmlerin Kimyasal Yapı Analizleri

Nanopartikül içermeyen (PE), %1 oranında Ag+TiO₂ içeren (1AgPE) ve %5 oranında Ag+TiO₂ içeren (5AgPE) LDPE esaslı filmlerin Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) analiz sonuçları Şekil 4.5' de verilmiştir. Filmlerin kimyasal yapı özelliklerini belirlemek ve film bileşenleri arasındaki etkileşimi ortaya koymak amacıyla yapılan FT-IR analizi sonuçlarına göre, Ag+TiO₂ ilavesi düşük yoğunluklu polietilen polimerlerine ait fonksiyonel gruplar üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Ancak gümüş içerikli nanopartikül ilavesiyle 484.20 ve 520.33 cm⁻¹ dalga sayılarında pik girişimi gözlenmiştir.



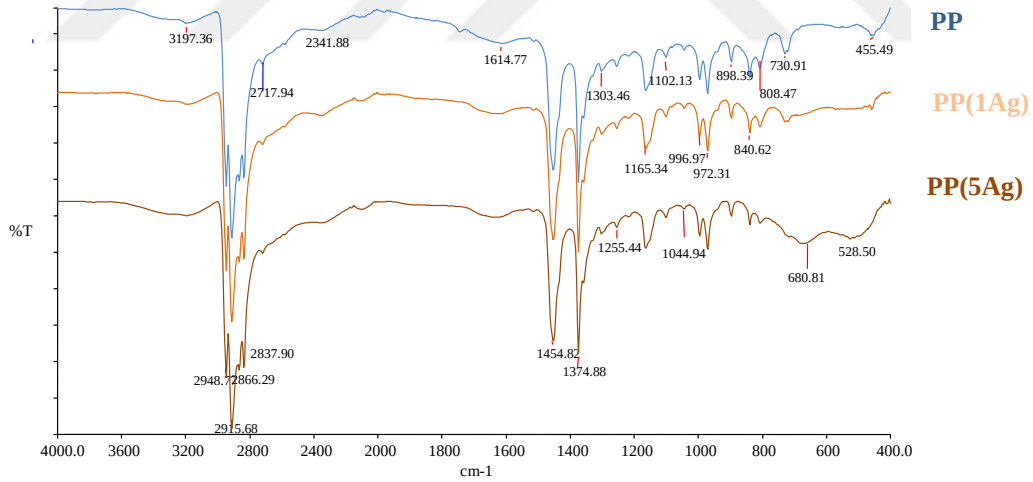
Şekil 4.5. PE, PE(1Ag) ve PE(5Ag) kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları

Nanopartikül içermeyen (PE), %1 oranında çinko oksit içeren (PE(1ZnO)) ve %5 oranında çinko oksit içeren (PE(5ZnO)) LDPE esaslı filmlerin FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.6' da verilmiştir. Çinko oksit nanopartiküllerinin ilavesi de düşük yoğunluklu polietilen polimerlerine ait fonksiyonel gruplar üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Çinko oksit nanopartiküllerine bağlı olarak 474.46-490,95 cm⁻¹ dalga sayılarında yayvan pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.6. PE, PE(1ZnO) ve PE(5ZnO) kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları

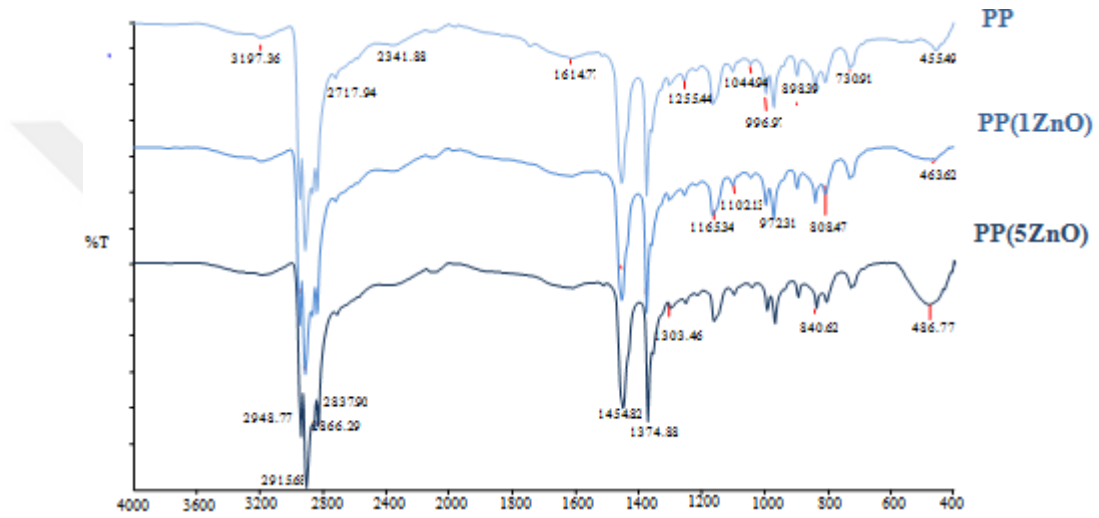
Nanopartikül içermeyen (PP), %1 oranında gümüş içerikli nanopartikül içeren (PP(1Ag)) ve % 5 oranında gümüş içerikli nanopartikül içeren (5AgPP) PP esaslı filmlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.7. PP, PP(1Ag) ve PP(5Ag) kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları

%1 oranında Ag+TiO₂ ilavesi polipropilen polimerlerine ait fonksiyonel gruplar üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmazken, Ag+TiO₂ oranı %5 olunca 528.5 ve 680.8 cm⁻¹ geniş pikler gözlenmiştir. Ayrıca %5 oranında Ag+TiO₂ ilavesi bazı piklerin alanlarında nicel olarak farklılık göstermiştir.

PP, %1 oranında çinko oksit içeren (PP(1ZnO)) ve %5 oranında çinko oksit içeren (PP(5ZnO)) polipropilen esaslı filmlerin FT-IR spektrumları da Şekil 4.8' de verilmiştir. LDPE esaslı filmlerde olduğu gibi çinko oksit nanopartiküllerine bağlı olarak $463.62-486.77 \text{ cm}^{-1}$ yayvan pikler gözlenmiştir. Nanaopartikül ilavesi görünürde pik konumları üzerine etkili olmamıştır, ancak pik alanlarının nicel olarak değerlendirilmesi de gereklilik göstermektedir.



Şekil 4.8. PP, PP(1ZnO) ve PP(5ZnO) kodlu film örneklerinin FT-IR spektrumları

4.2. Muz Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları

Nanopartikül ilavesinin muzların raf ömrü üzerine etkisini görebilmek için, ambalajsız olarak, %5 oranında çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE esaslı (PE(5ZnO)), %5 oranında çinko oksit nanopartikülleri içeren PP esaslı (PP(5ZnO)), %5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titayum dioksit içeren LDPE esaslı (PE(5Ag)), %5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titayum dioksit içeren PP esaslı (PP(5Ag)) ve nanopartikül içermeyen filmler (PE, PP) kullanılarak muz örnekleri ambalajlanmış ve 20°C ' de depolanmıştır.

4.2.1. Suda Çözünür Kuru Madde İçerikleri

Depolama süresince suda çözünür kuru madde içeriğindeki değişim Çizelge 4.23' de verilmiştir. SÇKM miktarı ambalajsız depolanan örneklerde uygulama süresince % 11.83 ile % 23.33 arasında gerçekleşmiştir. PE kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 11.83 ile % 21.87 arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 11.83 ile % 19.83 arasında, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 11.83 ile % 21.00 arasında gerçekleşmiştir. Polipropilen esaslı ambalajlarda ise; PP' de % 11.83 ile % 20.25 arasında, PP(5Ag)' de % 11.83 ile % 19.87, PP(5ZnO) de % 11.83 ile % 19.69 arasında gerçekleşmiştir.

Yeşil muzların olgunlaştırılması sırasında meyve eti yumuşakta, nişasta şekere dönüşmektedir. Bu dönüşüm ortalama 3 ile 7 gün arasında oluşur (Boudhrioua ve ark., 2003). Hubbard ve ark., (1990) 25 °C' de olgunlaştırılan muzlarda nişasta içeriğinin 4 gün içerisinde hızlı bir şekilde azaldığını buna karşın çözünür şeker miktarında özellikle sakkarozda önemli bir artış olduğunu saptamıştır. Fernandes ve ark., (1979) yaptıkları çalışmada yeşil muzlarda % 9 olarak tespit ettikleri suda çözünür kuru madde miktarının olgun muzlarda % 26.9' a ulaştığını tespit etmişler ve suda çözünür kuru madde içeriğindeki artışın nişasta miktarındaki azalışa paralel olarak gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Çalışmada depolama sırasında suda çözünür kuru madde miktarındaki en fazla artışın ambalajsız olarak depolanan muzlarda, daha sonra ise PE esaslı ambalajlarla depolanan muzlarda olduğu belirlenmiştir.

4.2.2. Titrasyon Asitliği İçerikleri

Meyvelerde "şeker:asit" oranı tadı oluşturan en önemli faktör olduğundan, meyvelerin olgunlaşması bu yolla izlenebilmektedir. Lezzetteki rolü açısından sadece titrasyon asitliği değeri değil, asidin çeşidi de önem taşımaktadır. Ambalajsız olarak ve farklı ambalaj filmleriyle paketlenen muzların depolama süresince titrasyon asitliği değerlerindeki değişim Çizelge 4.24' de verilmiştir. Titrasyon asitliği değeri ambalajsız örneklerde depolama süresince malik asit cinsinden 0.39 ile 0.17 g/100 g

arasında değişmiştir. PE kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 0.39 ile 0.13 g/100 g arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 0.39 ile 0.11 g/100 g arasında, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 0.39 ile 0.13 g/100 g arasında belirlenmiştir. Polipropilen esaslı ambalajlarda ise; PP' de 0.39 ile 0.09 g/100 g arasında, 5AgPP' de 0.39 ile 0.11 g/100 g, PP(5ZnO)' de 0.39 ile 0.09 g/100 g arasında tespit edilmiştir.

Meyve ve sebzelerin hasattan sonra yaşamlarına devam etmesi, yani solunum yapmaları sonucunda dışarıdan alınan oksijen, hücrenin yapısında bulunan nişasta, şeker ve organik asit gibi bileşenlerin yavaş bir hızla oksidasyonu için kullanılırken, çevreye CO₂, su buharı gibi bazı uçucu metabolizma ürünleri bırakırlar (Taş ve Ayhan, 2005). Çizelge 4.24' e göre ambalajsız olarak depolanan muz örneklerinin titrasyon asitliği miktarını diğer örneklerle göre, PE esaslı ambalajlarla depolananların da PP esaslı ambalajlarla depolananlara göre daha iyi muhafaza ettiği söylenebilir. Nanopartikül ilavesinin ise asitliği muhafaza etmede önemli bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.23. Suda çözünür kuru madde değerlerinin (%) depolama süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0. gün	11.83 ± 1.60 ^d	11.83 ± 1.61 ^d	11.83 ± 1.61 ^a	11.83 ± 1.61 ^d	11.83 ± 1.61 ^d	11.83 ± 1.61 ^a	11.83 ± 1.61 ^d
2. gün	18.50 ± 0.25 ^c	16.56 ± 0.19 ^c	15.44 ± 0.56 ^d	15.31 ± 0.31 ^c	15.62 ± 0.12 ^c	14.37 ± 0.62 ^d	14.12 ± 0.12 ^c
4. gün	20.50 ± 2.0 ^{bc}	20.31 ± 1.94 ^{ab}	18.56 ± 0.18 ^{bc}	17.63 ± 0.37 ^b	17.00 ± 0.50 ^b	17.25 ± 0.00 ^{bc}	17.37 ± 0.12 ^b
6. gün	22.50 ± 1.75 ^{ab}	20.00 ± 1.61 ^{ab}	19.63 ± 0.12 ^{ab}	20.00 ± 1.00 ^a	20.25 ± 0.25 ^a	19.87 ± 0.62 ^a	19.69 ± 0.56 ^a
8. gün	22.50 ± 0.12 ^{ab}	21.87 ± 0.19 ^a	19.58 ± 0.38 ^{ab}	17.74 ± 0.45 ^b	17.22 ± 0.25 ^b	17.32 ± 0.06 ^{bc}	17.25 ± 0.00 ^b
10. gün	22.63 ± 0.12 ^{ab}	20.87 ± 1.94 ^a	18.69 ± 0.19 ^{ab}	18.25 ± 0.25 ^b	17.56 ± 0.06 ^b	17.62 ± 0.12 ^b	19.69 ± 2.06 ^a
12. gün	23.33 ± 1.44 ^a	20.00 ± 0.25 ^{ab}	19.83 ± 0.29 ^a	20.00 ± 0.00 ^a	17.50 ± 0.00 ^b	15.83 ± 1.44 ^c	17.62 ± 0.12 ^b
14. gün	21.56 ± 0.31 ^{ab}	18.87 ± 0.62 ^b	17.50 ± 0.00 ^c	17.75 ± 0.25 ^b	17.08 ± 0.72 ^b	17.12 ± 0.37 ^{bc}	17.25 ± 0.25 ^b

a-e Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.24. Titrasyon asitliği içeriklerinin (g malik asit/100 g) depolama süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0. gün	0.39 ± 0.02 ^a	0.39 ± 0.02 ^a	0.39 ± 0.02 ^a	0.39 ± 0.02 ^a	0.39 ± 0.02 ^a	0.39 ± 0.02 ^a	0.39 ± 0.02 ^a
2. gün	0.32 ± 0.01 ^b	0.30 ± 0.00 ^b	0.28 ± 0.00 ^b	0.29 ± 0.01 ^b	0.25 ± 0.01 ^b	0.25 ± 0.02 ^b	0.27 ± 0.02 ^b
4. gün	0.29 ± 0.03 ^c	0.27 ± 0.01 ^b	0.22 ± 0.01 ^b	0.26 ± 0.02 ^c	0.20 ± 0.03 ^c	0.20 ± 0.00 ^c	0.21 ± 0.00 ^c
6. gün	0.20 ± 0.01 ^d	0.22 ± 0.02 ^c	0.20 ± 0.01 ^c	0.22 ± 0.01 ^d	0.17 ± 0.02 ^{cd}	0.18 ± 0.00 ^c	0.17 ± 0.00 ^d
8. gün	0.21 ± 0.00 ^d	0.22 ± 0.00 ^c	0.21 ± 0.00 ^c	0.21 ± 0.01 ^d	0.16 ± 0.00 ^{de}	0.18 ± 0.01 ^c	0.18 ± 0.01 ^d
10. gün	0.17 ± 0.01 ^e	0.18 ± 0.01 ^c	0.16 ± 0.01 ^d	0.16 ± 0.00 ^e	0.13 ± 0.03 ^{ef}	0.11 ± 0.01 ^d	0.16 ± 0.03 ^{de}
12. gün	0.19 ± 0.01 ^{de}	0.22 ± 0.01 ^c	0.15 ± 0.01 ^d	0.17 ± 0.01 ^e	0.09 ± 0.01 ^f	0.11 ± 0.02 ^d	0.13 ± 0.01 ^e
14. gün	0.18 ± 0.00 ^{de}	0.13 ± 0.00 ^d	0.11 ± 0.00 ^e	0.13 ± 0.00 ^f	0.10 ± 0.03 ^f	0.14 ± 0.04 ^e	0.09 ± 0.00 ^f

a-f Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

4.2.3. Meyve Kabuk Rengi (L^* , a^* , b^* Değeri)

Ambalajsız olarak ve farklı ambalaj filmleri kullanılarak paketlenen muz örneklerinin depolama süresince renk parametrelerindeki değişim Çizelge 4.25-4.27' de verilmiştir. Renk parametrelerinden biri olan ve nesnenin parlaklığı ve beyazlığını ifade eden L^* değeri, tüm örneklerde depolama süresince önce artış daha sonra düşüş göstermiştir. Ammawath ve ark. (2001), muz kabuğunda L^* değerinin "yeşil evreden" "sarı evreye" geçiş sırasında önemli artış gösterdiğini daha sonra ise azalış gösterdiğini bildirmişlerdir. L^* değerindeki azalışın yeşil renk pigmenti veren klorofilin parçalanması ve karotenoidlerin sentezlenmesiyle oluşan yeni renk pigmentleriyle ilişkili olabileceğini bildirilmiştir. Depolama süresince gözlenen bu durum, günler arasında istatistiksel farklılık yaratmakta, depolamanın son gününde L^* değeri tüm örneklerde en düşük değeri almaktadır (Çizelge 4.25). Ambalajsız olarak depolanan örnekler son gün en düşük L^* (54.81) değerini alırken, bu değeri PP esaslı ambalajlarla paketlenen muz örneklerinin L^* değeri takip etmiştir (58.72-63.82). Muz örneklerinin parlaklığını ve beyazlığını en iyi LDPE esaslı ambalajlarla korunduğu söylenebilir. Genel olarak bakıldığında nanopartikül içermeyen filmlerle nanopartikül ilavesi yapılmış LDPE esaslı (PE(5Ag), PE(5ZnO)) filmlerle ambalajlanan örnekler arasında L^* değeri bakımından farklılık gözlenmemiştir.

Muz örneklerinin yeşil (-a), kırmızı (+a) arasındaki renk değerlerindeki değişimi belirlemek amacıyla yapılan renk ölçümlerinden a^* değeri tüm örneklerde depolama süresince artış göstermiştir (Çizelge 4.26). Ambalajsız depolanan örneklerde olgunlaşmaya bağlı olarak a^* değeri -17.2 ile 6.00 değerleri arasında gerçekleşmiş olup uygulamaların başlangıcında yeşil renkli olan muz örnekleri depolamanın 6. gününden itibaren kırmızı rengi almaya başlamıştır. Ambalajlı örneklerin a^* değerindeki değişim incelendiğinde depolamanın dördüncü gününe kadar hızlı bir artış tüm örneklerde gerçekleşirken, depolamanın 6. gününden itibaren a^* değerlerindeki artışın çok küçük değerlerde gerçekleştiği ve depolamanın sonunda yine büyük bir artışın olduğu tespit edilmiştir. Depolama sırasında yapılan görsel incelemelerde depolamanın 3. gününde PP esaslı ambalajların, özellikle nanopartikül içerenlerin ambalajların, (PP(5Ag), PP(5ZnO)) şişmeye başladığı gözlenmiş ve bu durum ambalajın pasif modifikasyon durumuna geçmiş olabileceğini düşündürmüştür.

Çizelge 4.25. L* değerlerinin depolama süresi süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0. gün	66.25 ± 1.66 ^b	66.25 ± 1.66 ^a	66.25 ± 1.66 ^d	66.25 ± 1.66 ^d	66.25 ± 1.66 ^c	66.25 ± 1.66 ^b	66.25 ± 1.66 ^c
2. gün	76.82 ± 1.16 ^a	75.41 ± 0.71 ^a	73.84 ± 1.04 ^b	73.62 ± 2.21 ^{ab}	74.34 ± 1.53 ^{ab}	73.04 ± 1.55 ^a	72.45 ± 1.03 ^b
4. gün	76.43 ± 1.46 ^a	76.42 ± 0.85 ^a	76.65 ± 0.59 ^a	75.00 ± 1.47 ^a	75.43 ± 0.47 ^a	73.77 ± 0.97 ^a	74.70 ± 0.82 ^a
6. gün	72.54 ± 3.46 ^a	73.78 ± 1.43 ^b	74.17 ± 1.91 ^b	75.53 ± 1.51 ^a	73.58 ± 1.66 ^{ab}	74.50 ± 1.78 ^a	73.10 ± 1.10 ^{ab}
8. gün	68.47 ± 2.77 ^{bc}	73.66 ± 1.05 ^b	72.54 ± 1.30 ^b	72.18 ± 0.92 ^b	72.53 ± 0.91 ^b	72.64 ± 0.73 ^a	71.84 ± 1.17 ^b
10. gün	56.02 ± 2.06 ^c	71.71 ± 1.73 ^c	69.59 ± 2.13 ^c	69.47 ± 2.30 ^c	68.17 ± 1.23 ^c	67.09 ± 0.96 ^b	68.56 ± 2.29 ^{bc}
12. gün	57.39 ± 6.70 ^c	70.63 ± 1.43 ^c	67.59 ± 2.94 ^{cd}	68.46 ± 1.62 ^c	61.51 ± 1.97 ^d	66.23 ± 1.08 ^b	65.80 ± 1.26 ^c
14. gün	54.81 ± 7.55 ^c	68.04 ± 1.50 ^d	66.57 ± 1.79 ^d	68.35 ± 2.19 ^{cd}	60.76 ± 3.75 ^d	58.72 ± 5.97 ^c	63.82 ± 2.44 ^d

^{a-e}Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.26. a* değerlerinin depolama süresi süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0. gün	-17.20 ± 1.26 ^a	-17.20 ± 1.26 ^d	-17.20 ± 1.26 ^d	-17.20 ± 1.26 ^d	-17.20 ± 1.26 ^e	-17.20 ± 1.26 ^d	-17.20 ± 1.26 ^a
2. gün	-5.51 ± 1.80 ^d	-7.11 ± 1.44 ^{bc}	-8.01 ± 0.79 ^c	-9.05 ± 1.38 ^c	-8.53 ± 0.83 ^d	-9.93 ± 2.12 ^c	-9.19 ± 1.03 ^d
4. gün	-2.72 ± 1.26 ^c	-6.66 ± 0.60 ^c	-6.31 ± 1.65 ^b	-7.31 ± 2.09 ^{bc}	-7.36 ± 2.62 ^{cd}	-7.79 ± 1.95 ^{bc}	-8.14 ± 1.16 ^d
6. gün	0.28 ± 1.58 ^b	-5.97 ± 1.39 ^{bc}	-5.96 ± 1.23 ^b	-6.02 ± 0.95 ^b	-6.19 ± 0.65 ^{bc}	-6.63 ± 1.32 ^b	-6.41 ± 0.67 ^c
8. gün	0.36 ± 0.53 ^b	-4.06 ± 2.65 ^{ab}	-5.46 ± 1.29 ^b	-5.79 ± 0.90 ^b	-6.25 ± 1.18 ^{bc}	-5.67 ± 0.61 ^b	-5.13 ± 0.81 ^b
10. gün	5.79 ± 0.51 ^a	-3.96 ± 2.67 ^{ab}	-5.29 ± 1.05 ^b	-5.29 ± 2.39 ^{ab}	-4.65 ± 1.12 ^b	-5.56 ± 1.07 ^b	-3.66 ± 1.15 ^a
12. gün	5.30 ± 1.69 ^a	-3.74 ± 2.36 ^{ab}	-5.17 ± 1.03 ^b	-5.28 ± 0.90 ^{ab}	-1.23 ± 1.84 ^a	-5.51 ± 0.72 ^b	-2.66 ± 1.27 ^a
14. gün	6.00 ± 1.99 ^a	-2.69 ± 1.73 ^a	-3.15 ± 1.97 ^a	-3.68 ± 2.00 ^a	-0.63 ± 1.57 ^a	0.02 ± 3.87 ^a	-2.34 ± 1.15 ^a

^{a-e}Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.27. b* değerlerinin depolama süresi süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0. gün	45.63 ± 1.37 ^c	45.63 ± 1.37 ^d	45.63 ± 1.37 ^d	45.63 ± 1.37 ^c	45.63 ± 1.37 ^{bc}	45.63 ± 1.37 ^c	45.63 ± 1.37 ^d
2. gün	52.32 ± 1.60 ^{ab}	49.32 ± 0.89 ^{abc}	48.42 ± 1.45 ^{abc}	49.29 ± 1.56 ^{ab}	48.36 ± 1.72 ^{ab}	45.63 ± 1.37 ^c	48.11 ± 1.71 ^{bc}
4. gün	55.12 ± 3.10 ^a	51.99 ± 0.79 ^{ab}	50.31 ± 1.16 ^a	49.44 ± 0.49 ^{ab}	49.71 ± 0.82 ^{ab}	47.08 ± 1.21 ^{bc}	49.39 ± 1.80 ^{ab}
6. gün	50.03 ± 1.97 ^{abc}	50.42 ± 1.81 ^{ab}	50.35 ± 1.74 ^a	51.07 ± 1.85 ^a	50.81 ± 1.03 ^a	49.63 ± 1.54 ^{ab}	50.09 ± 0.99 ^{ab}
8. gün	48.61 ± 2.31 ^{bc}	51.99 ± 4.20 ^{ab}	48.26 ± 0.45 ^{bc}	51.13 ± 2.25 ^a	47.58 ± 1.51 ^{ab}	51.29 ± 2.49 ^a	51.81 ± 1.63 ^a
10. gün	36.39 ± 2.59 ^d	52.84 ± 3.63 ^a	49.84 ± 1.27 ^{ab}	51.06 ± 2.18 ^a	47.62 ± 4.11 ^{ab}	51.07 ± 3.16 ^a	50.98 ± 3.64 ^a
12. gün	38.14 ± 6.89 ^d	46.61 ± 4.69 ^{cd}	46.89 ± 2.22 ^{cd}	51.32 ± 4.81 ^a	43.93 ± 3.29 ^d	45.49 ± 1.82 ^c	46.42 ± 1.91 ^{cd}
14. gün	36.87 ± 7.84 ^d	48.46 ± 2.11 ^{bcd}	47.18 ± 2.06 ^{cd}	47.42 ± 1.54 ^c	43.99 ± 1.53 ^d	45.77 ± 0.80 ^d	44.31 ± 1.00 ^d

^{a-e} Aynı sütündeki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Muzun sarılığını ifade eden b^* parametresindeki değişim Çizelge 4.27' de gösterilmektedir. Bu çizelgeye göre, tüm muz örneklerinin depolama süresiyle birlikte b^* değeri önce artış daha sonra azalış göstermiştir. Ambalajsız depolanan örneklerin b^* değerindeki gerek artış miktarı gerekse azalış miktarı değerleri ambalajlanan örneklerle göre daha yüksek olmuştur.

4.2.4. Meyve Kabuğu ve Meyve Eti Sertlik Değerleri

Ambalajsız olarak ve farklı ambalaj filmleri kullanılarak paketlenen muz örneklerinin depolama süresince meyve kabuğu sertliği değerlerindeki değişim Çizelge 4.28' da, meyve eti sertliğindeki değişim ise Çizelge 4.29' da verilmiştir. Sertlik, ürün dokusunun kuvvetiyle ilgili bir parametredir. Depolamanın 2. gününde ambalajlı muz örneklerinin kabuk sertliği değeri ambalajsız olarak depolanan muzlara göre daha iyi korunmuşlardır. Depolamanın sonuna doğru ise LDPE esaslı filmlerin (PE, 5AgPE, 5ZnOPE) kabuk sertliği değerini korumada PP esaslı filmlere (PP, 5AgPP, 5ZnOPP) kıyasla daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

Aday ve Caner (2011), meyvelerde sertlik değerinin azalmasının sebebini turgor basıncının azalması neticesinde hücre duvarının parçalanması olarak göstermişlerdir. Turgor basıncının azalmasına bağlı olarak hücre duvarlarının birbirine bağlanma kapasitesinin azaldığını ve hücrelerde yıkımın başladığını belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada ambalajsız olarak depolanan muzlarda kabuk sertliğindeki azalışın, klimakterik dönemde meydana gelen değişimlerin, kabuğu oluşturan yapıtaşlarının da solunum ile tüketilmesinden veya küçük yapı taşlarına parçalanmasına neden olmasından kaynaklanabileceği bildirilmiştir (Canan, 2012).

Çizelge 4.28. Depolama süresince meyve kabuğu sertliği değerinin (kg) değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0. gün	4.54 ± 0.41 ^a	4.54 ± 0.41 ^a	4.54 ± 0.41 ^a	4.54 ± 0.41 ^a	4.54 ± 0.41 ^a	4.54 ± 0.41 ^a	4.54 ± 0.41 ^a
2. gün	2.63 ± 0.13 ^b	2.77 ± 0.07 ^b	3.00 ± 0.11 ^b	2.83 ± 0.16 ^b	2.89 ± 0.31 ^b	2.91 ± 0.08 ^b	2.97 ± 0.11 ^b
4. gün	2.55 ± 0.11 ^b	2.40 ± 0.36 ^c	2.13 ± 0.17 ^c	2.16 ± 0.12 ^c	2.05 ± 0.26 ^c	2.00 ± 0.08 ^c	2.14 ± 0.18 ^c
6. gün	1.66 ± 0.13 ^c	1.60 ± 0.08 ^d	1.57 ± 0.13 ^d	1.64 ± 0.08 ^d	1.55 ± 0.12 ^d	1.50 ± 0.19 ^d	1.36 ± 0.12 ^d
8. gün	1.55 ± 0.12 ^{cd}	1.41 ± 0.06 ^{de}	1.48 ± 0.05 ^d	1.33 ± 0.07 ^e	1.25 ± 0.26 ^e	1.30 ± 0.05 ^{de}	1.17 ± 0.05 ^{de}
10. gün	1.42 ± 0.14 ^d	1.32 ± 0.13 ^e	1.43 ± 0.09 ^{de}	1.32 ± 0.12 ^e	0.95 ± 0.20 ^f	1.16 ± 0.05 ^{ef}	1.08 ± 0.07 ^{ef}
12. gün	1.28 ± 0.12 ^{de}	1.18 ± 0.13 ^{ef}	1.22 ± 0.04 ^{ef}	1.19 ± 0.08 ^{ef}	0.86 ± 0.11 ^f	1.07 ± 0.07 ^f	1.05 ± 0.09 ^{ef}
14. gün	1.10 ± 0.21 ^e	1.01 ± 0.09 ^f	1.06 ± 0.26 ^f	1.01 ± 0.09 ^f	0.75 ± 0.09 ^f	0.80 ± 0.21 ^g	0.91 ± 0.05 ^f

a-f Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.29. Depolama süresince meyve eti sertliği değerinin (g) değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0. gün	362.13 ± 20.97 ^a	362.13 ± 20.97 ^a	362.13 ± 20.97 ^a	362.13 ± 20.97 ^a	362.13 ± 20.97 ^a	362.13 ± 20.97 ^a	362.13 ± 20.97 ^a
2. gün	264.27 ± 12.04 ^b	230.92 ± 12.10 ^b	242.85 ± 29.76 ^b	248.08 ± 10.83 ^b	260.70 ± 11.33 ^b	260.93 ± 19.52 ^b	261.56 ± 10.53 ^b
4. gün	257.74 ± 7.91 ^b	215.13 ± 10.03 ^{bc}	224.18 ± 17.51 ^b	221.23 ± 12.39 ^c	223.39 ± 18.52 ^c	225.97 ± 8.23 ^c	233.17 ± 27.13 ^c
6. gün	215.19 ± 4.95 ^c	205.47 ± 8.97 ^{cd}	196.95 ± 18.12 ^c	205.41 ± 16.38 ^c	200.84 ± 14.79 ^d	202.44 ± 12.90 ^d	202.93 ± 14.07 ^d
8. gün	209.46 ± 11.87 ^{cd}	190.10 ± 17.07 ^d	182.37 ± 19.53 ^c	174.47 ± 15.74 ^d	160.34 ± 16.24 ^e	160.96 ± 11.72 ^e	155.37 ± 10.31 ^e
10. gün	206.87 ± 12.52 ^{cd}	164.82 ± 14.46 ^e	157.00 ± 11.56 ^d	133.62 ± 8.82 ^e	133.94 ± 22.91 ^f	132.16 ± 12.55 ^f	132.47 ± 44.78 ^e
12. gün	193.70 ± 21.35 ^d	141.52 ± 10.71 ^f	145.55 ± 17.92 ^d	131.44 ± 19.05 ^e	99.87 ± 1.13 ^g	106.94 ± 8.65 ^g	94.39 ± 4.57 ^f
14. gün	188.96 ± 6.69 ^e	102.21 ± 22.01 ^g	96.87 ± 14.36 ^e	99.86 ± 14.65 ^f	71.69 ± 7.18 ^h	74.06 ± 18.09 ^h	87.48 ± 15.99 ^f

a-f Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çalışmada yapılan görsel incelemelerde, ambalajsız olarak depolanan muzların kabuk kalınlığı depolamaya bağlı olarak incelmıştır. Ancak ambalajlanarak depolanan muzlarda 6. gün sonunda meyve kabuğu kalınlığında incelmeler başlamıştır. Kabuk kalınlığında incelmenin ambalajsız olarak depolanan muz örneklerine göre daha az olmasına rağmen ambalajlı muzların meyve kabuğu sertliği değeri depolamanın 2. günü hariç diğer tüm günlerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum üzerine meyvenin solunumuna bağlı olarak gerçekleşen terlemenin de etkisi olduğu düşünülmektedir.

Depolamanın 4. gününde ambalaj filmlerinin iç yüzeyinde nem birikiminin olduğu gözlenmiştir. Paket içerisinden atılamayan nemin meyve tarafından ozmotik olarak tekrar geri alındığı ve kabuk dokusun yumuşamasına neden olduğu düşünülmektedir.

Örneklerin meyve eti sertliği değerlerindeki değişim incelendiğinde kabuk sertliği değerindeki değişime benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.29). Çizelgeden de görüldüğü gibi, tüm örneklerde zamanla meyve eti sertliği azalmıştır. Meyve eti sertliği depolama süresince ambalajsız örneklerde 362 ile 188 g arasında; PE kodlu filmlerle depolanan örneklerde 362 ile 102 g arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 362 ile 96 g arasında, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 362 ile 99 g arasında; PP kodlu filmlerde 362 ile 71 g arasında, PP(5Ag) kodlu filmlerde 362 ile 74 g arasında, PP(5ZnO) kodlu filmlerde 362 ile 87 g arasında değiştiği belirlenmiştir.

Sonuçlara göre LDPE esaslı filmlerle yapılan ambalajlamanın meyve eti sertliğini muhafaza etmede PP esaslı filmlere göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Depolamanın 4. gününde ambalaj içerisinde (özellikle PP esaslı ambalajlarda) nem birikimi başlamış ve depolama sonuna kadar miktarı artmıştır. Meyve eti sertliği değerleri üzerine nem birikiminin etkisi olduğu düşünülmektedir.

4.2.5. Ağırlık Kayıpları

Muzlarda gerçekleşen ağırlık kayıpları (%) ile ilgili veriler Çizelge 4.30’ da verilmiştir. Ambalajsız olarak depolanan muzlarda depolama zamanının artmasıyla birlikte 2. günde ağırlık kaybı % 2.68 seviyesinden 14. günde % 15.48 düzeyine çıkmıştır. Ambalajlı muzlarda ağırlık kaybı LDPE esaslı olanlarda, PP esaslı ambalajlarla depolanan muz örneklerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Filmlere ilave edilen nanopartiküllerin ise kontrol gruplarına göre ağırlık kaybı üzerine önemli etkilerinin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.30. Depolama süresince muz örneklerindeki ağırlık kayıpları (%)

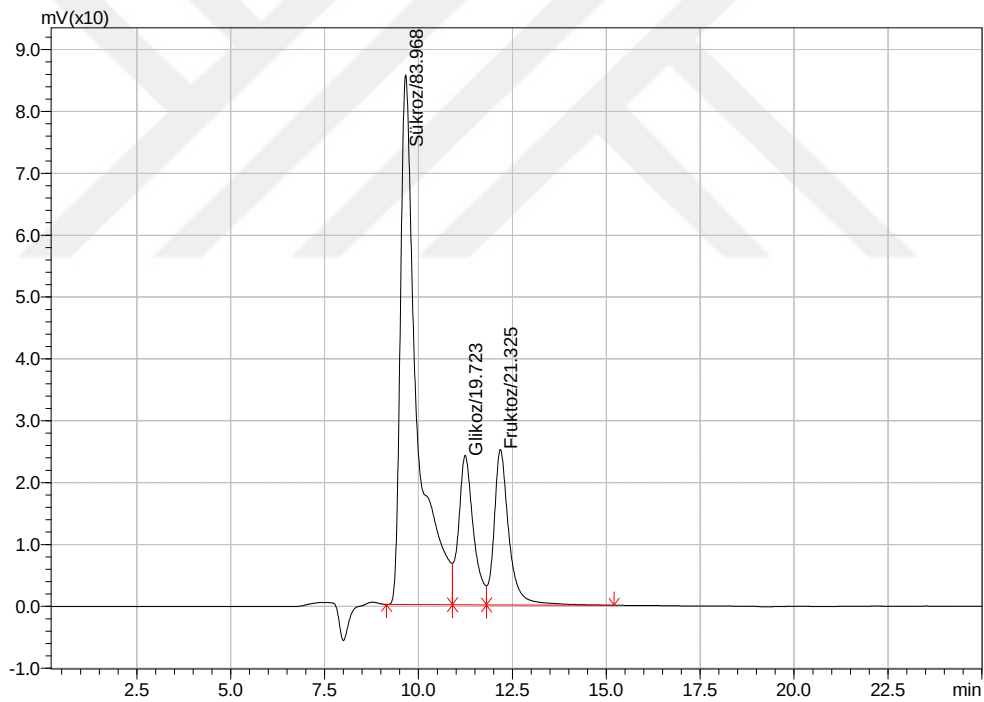
Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
2. gün	2.68 ± 0.09 ^g	0.31 ± 0.01 ^f	0.31 ± 0.07 ^a	0.26 ± 0.04 ^g	0.44 ± 0.02 ^f	0.37 ± 0.10 ^f	0.42 ± 0.04 ^a
4. gün	4.85 ± 0.13 ^f	0.70 ± 0.05 ^a	0.69 ± 0.03 ^d	0.61 ± 0.01 ^f	0.73 ± 0.08 ^a	0.73 ± 0.01 ^a	0.80 ± 0.13 ^d
6. gün	6.95 ± 0.10 ^a	0.89 ± 0.12 ^d	0.86 ± 0.01 ^c	0.86 ± 0.03 ^e	0.98 ± 0.07 ^d	0.92 ± 0.07 ^d	0.92 ± 0.08 ^{cd}
8. gün	9.24 ± 0.12 ^d	1.13 ± 0.14 ^c	0.96 ± 0.20 ^c	1.04 ± 0.12 ^d	1.18 ± 0.08 ^c	1.14 ± 0.22 ^c	1.07 ± 0.11 ^c
10. gün	11.21 ± 0.14 ^c	1.35 ± 0.10 ^b	1.41 ± 0.03 ^b	1.34 ± 0.12 ^c	1.60 ± 0.04 ^b	1.52 ± 0.01 ^b	1.38 ± 0.07 ^b
12. gün	13.33 ± 0.11 ^b	1.45 ± 0.08 ^b	1.46 ± 0.08 ^b	1.45 ± 0.02 ^b	1.64 ± 0.18 ^{ab}	1.57 ± 0.04 ^b	1.59 ± 0.10 ^a
14. gün	15.48 ± 0.08 ^a	1.59 ± 0.06 ^a	1.58 ± 0.04 ^a	1.58 ± 0.02 ^a	1.72 ± 0.02 ^a	1.70 ± 0.03 ^a	1.69 ± 0.13 ^a

^{a-g} Aynı sütündeki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

4.2.6. Şeker İçeriği

Muz ticari olarak, olgunluk açısından kabuk rengi dikkate alınarak farklı sınıflara ayrılabilir. Olgunlaştırma sırasında koyu yeşil olan meyve kabuk rengi önce açık yeşile dönmekte ve daha sonra klorofil parçalanarak yeşil sarıya dönmektedir. Meyvelerde renk değişiminin yanında, yumuşama olmakta, nişasta şekere dönüşmekte ve başlangıçta % 20-23 olan nişasta, olgun meyvede % 1-2'ye düşmektedir (Robinson, 1996).

Depolamanın ilk gününde 3 nolu olgunluk aşamasındaki muzların şeker analizinden elde edilen kromatogram Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. Muz örneklerindeki şekerlerin HPLC kromatogramı

İlk günde muzlarda yapılan şeker analizi sonucunda sakkaroz miktarı ortalama 80.67 g/kg, glikoz miktarı ortalama 21.78 g/kg ve früktoz miktarı ortalama 23.87 g/kg olarak belirlenmiştir. Depolamaya bağlı olarak bu değerler artış göstermiştir. Depolamanın 10. gün gününde ambalajsız olarak ve farklı ambalaj filmleri kullanılarak paketlenen muz örneklerinin içerdiği sakkaroz, glikoz ve früktoz

miktarları Çizelge 4.31' de verilmiştir. Ambalajsız olarak depolanan örneklerde sakkaroz içeriği en yüksek bulunurken bu muzları LDPE esaslı ambalajlarla depolanan muzlar takip etmiştir. Gümüş veya çinko oksit içerikli LDPE esaslı ambalajlarla depolanan örneklerin şeker içerikleri nanopartikül içermeyen LDPE esaslı ambalajlara (PE) göre depolamanın 10. gününe kadar düşük olmuştur.

Çizelge 4.31. Depolamanın 10. gününde muz örneklerinin sakkaroz, glikoz ve früktoz içeriği (g/kg)

Örnek	Sakkaroz	Glikoz	Früktoz
Ambalajsız	112.65 ± 8.6 ^a	51.76 ± 4.51 ^a	53.85 ± 5.4 ^a
PE	96.78 ± 9.84 ^b	46.63 ± 2.11 ^b	47.79 ± 1.59 ^{bc}
PE(5Ag)	81.15 ± 0.71 ^c	40.98 ± 0.64 ^c	42.60 ± 0.51 ^d
PE(5ZnO)	81.09 ± 3.86 ^c	43.60 ± 0.74 ^{bc}	45.57 ± 1.00 ^{bcd}
PP	70.54 ± 3.52 ^{cd}	40.87 ± 3.52 ^c	42.97 ± 3.97 ^{cd}
PP(5Ag)	62.21 ± 1.72 ^d	41.88 ± 0.74 ^c	44.34 ± 0.34 ^{bcd}
PP(5ZnO)	73.59 ± 9.31 ^{cd}	47.02 ± 1.28 ^b	48.47 ± 0.13 ^b

^{a-d} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

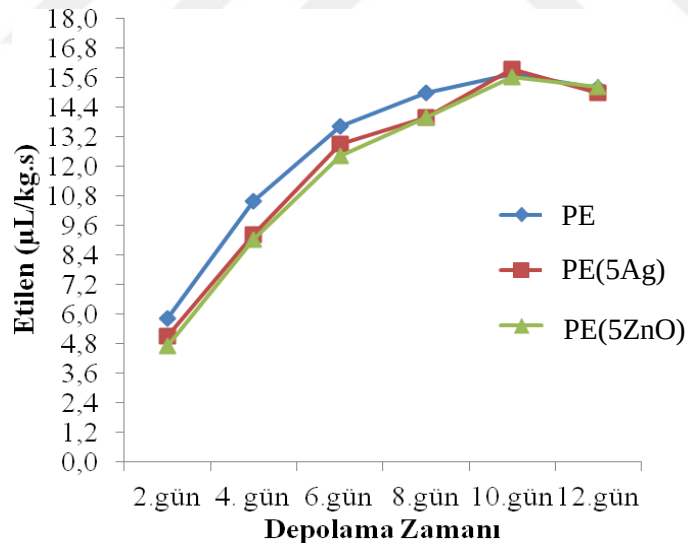
4.2.7. Etilen Miktarı Ölçümü

LDPE esaslı ambalaj filmleri kullanılarak paketlenen muz örneklerinin depolama süresince ürettikleri etilen miktarı Şekil 4.10' da, PP esaslı ambalaj filmleri kullanılarak paketlenen muz örneklerinin ürettikleri etilen miktarı ise Şekil 4.11' de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi tüm örneklerde etilen üretim miktarı zamanla artmıştır.

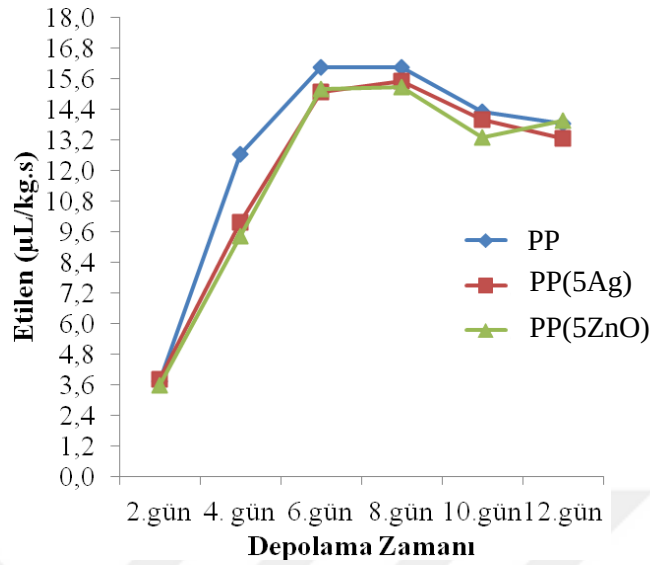
LDPE esaslı ambalajlarda depolanan örneklerin etilen üretim miktarı 10. güne kadar artış gösterirken, PP esaslı ambalajlarda depolanan örneklerin etilen üretim miktarı 6 güne kadar hızlı bir artış göstermiş, depolamanın 8. gününden sonra ise azalış göstermiştir. Depolamanın 10. gününe kadar PE filmlerle depolanan örneklerin, PE(5Ag) ve PE(5ZnO) filmlerle depolananlara göre ürettikleri etilen miktarı daha yüksek olmuştur. Bu sonuçtan yola çıkarak filmlere nanopartikül ilavesinin muzların etilen üretimi miktarı üzerine azaltıcı etkisinin olduğu söylenebilir. Ancak depolamanın 10. gününde üretilen etilen miktarı tüm muz örnekleri için aynı seviyede gerçekleşmiştir.

PP esaslı filmlerle yapılan depolamada ise depolamanın 6. gününe kadar üretilen etilen miktarında hızlı bir artış olmuş daha sonra ise etilen üretimindeki artış depolama sonuna doğru azalış olarak yansımıştır. PP esaslı filmlerde de nanopartikül ilavesinin üretilen etilen miktarını azaltmada etkisi olduğu belirlenmiştir.

İnorganik nanopartiküllerin etileni bloke edici veya azaltıcı etki mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte literatürde Ag, TiO₂ ve ZnO nanopartiküllerinin klimakterik özellikteki meyve ve sebzelerin depolanmasında kullanılarak, etilenin etkilerinin azaltılabileceği bildirilmiştir (Han ve Nie, 2004; Maneerat ve ark., 2003; Maneerat ve Hayata 2008; Fernandez ve ark., 2010). Çalışmamızda muzların bulunduğu ambalaj içerisinden de doğrudan örnekler alınıp etilen ölçümü gerçekleştirilmiş ve yapılan ölçümlerde depolamayla paket içerisindeki etilen miktarının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca benzer olarak nanopartikül ilaveli filmlerden yapılan ambalajların içerisindeki etilen miktarının nanaopartikül içermeyenlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.10, Şekil 4.11)



Şekil 4.10. LDPE esaslı ambalajlarla depolanan meyve örneklerinin etilen üretim miktarı (µL/kg.s)



Şekil 4.11. PP esaslı ambalajlarla depolanan meyve örneklerinin etilen üretim miktarı (µL/kg.s)

4.2.8. Duyusal Analiz Sonuçları

Ambalajsız ve farklı ambalaj filmleri ile paketlenen muz örneklerinde depolama süresince duyusal analizler yapılmıştır. Panelistlerin muz örneklerinin kabuk rengi için verdikleri puanların ortalamaları Çizelge 4.32' de verilmiştir. Kabuk rengi puanları enstrümantal olarak tespit edilen a^* değerlerinde olduğu gibi, depolama süresince tüm örneklerde azalış göstermiştir. Depolamanın 2. ve 4. günlerinde PP esaslı filmlerle paketlenen muz örnekleri kabuk rengini diğer örneklerle göre daha çok korumuştur. Depolamanın 6. gününde ambalajsız olarak depolanan muz örneklerinin tamamen sarardığı bazı örneklerin üzerinde çok minik ve az sayıda kahverengi beneklenmenin başladığı tespit edilmiştir. 6. günde LDPE esaslı (PE, PE(5Ag), PE(5ZnO)) veya PP esaslı filmlerle (PP, PP(5Ag), PP(5ZnO)) paketlenen örneklerde ise meyvenin boyun ve çiçek ucu kısmının halen yeşilliğini koruduğu tespit edilmiştir. Depolamanın 8. gününde ambalajsız olarak depolanan muz örneklerinin üzerinde oluşan kahverengi beneklerin sayısı ve büyüklüğü artmıştır. Ambalajlı örneklerin renk değeri puanları daha yüksek bulunurken filmler arasındaki farkın oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Ancak PP esaslı filmlerden çıkarılan muz örneklerinin kabuk renginde 2 saat sonra kararmaların başladığı

belirlenmiştir. Depolamanın 10. gününde ise LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerin kabuk rengini diğer örneklere göre daha iyi koruduğu belirlenmiştir.

Panelistlerin muz örneklerinin sertlik değeri için verdikleri puanların ortalamaları Çizelge 4.33' de verilmiştir. Sertlik değerinin puanlamasında panelistlerden ağızda hissedilen sertliğin değerlendirilmesi istenmiştir. Depolamanın 2. gününde muz örneklerinin sertlik değerinde uygulama grupları arasında belirgin bir farklılık bulunmazken, depolamanın 4. gününde ambalajsız depolanan muz örneklerinin sertlik değerinde azalış olduğu duyusal olarak belirlenmiştir. Depolamanın 6. ve 8. günlerinde LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan muz örnekleri sertliğini gerek PP esaslı filmlerle ambalajlanıp depolanan muz örneklerine göre gerekse ambalajsız depolanan muz örneklerine göre daha iyi korumuştur. Enstrümantal olarak yapılan kabuk sertliği analiz sonuçlarında ambalajsız olarak depolanan daha yüksek değerler aldığı Çizelge 4.33' de görülmektedir. Ancak enstrümantal analizde sertlik ölçümünde kullanılan prob meyve dokusuna yalnızca 1 cm daldırılmıştır. Meyvenin solunumu sırasında kaybettiği su kabuk üzerinde ve kabuğa yakın bölgelerde birikmektedir. Enstrümantal analizle elde edilen sonuçlar üzerine, solunum sebebiyle kaybedilen suyun etkili olduğu düşünülmektedir. Depolamanın 10. gününde ise PP esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerin son derece yumuşak bir yapıya sahip olduğu duyusal olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.32. Duyusal olarak kabuk rengi skorlarının depolama süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
2. gün	2.83 ± 0.41 ^a	3.60 ± 0.55 ^a	4.00 ± 0.71 ^a	4.17 ± 0.41 ^a	4.20 ± 0.45 ^a	4.50 ± 0.55 ^a	4.17 ± 0.98 ^a
4. gün	2.40 ± 0.55 ^a	3.60 ± 0.55 ^a	3.83 ± 0.7 ^{ab}	3.80 ± 0.45 ^{ab}	3.67 ± 0.72 ^{ab}	3.60 ± 0.89 ^b	4.00 ± 0.00 ^a
6. gün	1.50 ± 0.55 ^b	3.00 ± 0.63 ^a	3.20 ± 0.84 ^{ab}	3.67 ± 0.52 ^{ab}	3.17 ± 0.41 ^{bc}	3.33 ± 0.52 ^b	3.60 ± 0.55 ^a
8. gün	1.00 ± 0.00 ^b	3.00 ± 0.70 ^a	3.10 ± 0.74 ^{ab}	3.40 ± 0.55 ^{bc}	2.60 ± 0.55 ^{cd}	3.00 ± 0.00 ^b	3.33 ± 0.52 ^a
10. gün	1.00 ± 0.00 ^b	3.00 ± 0.63 ^a	3.00 ± 0.00 ^b	2.80 ± 0.45 ^c	2.30 ± 0.45 ^d	2.10 ± 0.55 ^c	2.20 ± 0.45 ^b

^{a-c} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.33. Duyusal olarak sertlik skorlarının depolama süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
2. gün	4.00 ± 0.63 ^a	4.00 ± 0.89 ^a	4.17 ± 0.41 ^a	4.00 ± 0.63 ^a	4.00 ± 0.63 ^a	4.33 ± 0.52 ^a	4.40 ± 0.55 ^a
4. gün	3.33 ± 0.82 ^{ab}	4.00 ± 0.71 ^a	4.00 ± 0.00 ^a	3.80 ± 0.45 ^a	4.20 ± 0.45 ^a	3.80 ± 0.45 ^a	4.33 ± 0.52 ^a
6. gün	2.80 ± 0.45 ^{bc}	3.67 ± 0.52 ^a	4.00 ± 0.89 ^a	3.83 ± 1.17 ^a	3.50 ± 1.05 ^a	3.00 ± 0.63 ^b	3.50 ± 0.84 ^b
8. gün	2.80 ± 0.84 ^{bc}	3.20 ± 0.84 ^{ab}	2.60 ± 0.55 ^b	2.60 ± 0.55 ^b	2.20 ± 0.45 ^b	2.40 ± 0.55 ^b	2.20 ± 0.84 ^c
10. gün	2.40 ± 0.55 ^c	2.60 ± 0.89 ^b	1.80 ± 0.84 ^b	2.00 ± 0.71 ^b	1.20 ± 0.45 ^c	1.00 ± 0.00 ^c	1.00 ± 0.00 ^d

^{a-d} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.34. Duyusal olarak tat skorlarının depolama süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
2.gün	4.17 ± 0.41 ^a	3.83 ± 0.75 ^a	5.00 ± 0.00 ^a	4.67 ± 0.55 ^a	4.17 ± 0.75 ^a	4.67 ± 0.52 ^a	4.33 ± 0.82 ^a
4. gün	2.83 ± 0.98 ^b	3.40 ± 0.55 ^{ab}	3.40 ± 0.55 ^b	4.00 ± 0.63 ^{ab}	3.40 ± 0.55 ^b	3.80 ± 0.45 ^b	3.80 ± 0.45 ^{ab}
6. gün	2.40 ± 0.55 ^b	2.83 ± 0.41 ^b	3.00 ± 0.63 ^{bc}	3.80 ± 0.45 ^b	3.33 ± 0.52 ^b	2.83 ± 0.75 ^c	3.00 ± 0.63 ^{bc}
8. gün	2.00 ± 0.00 ^c	2.60 ± 0.89 ^{bc}	2.40 ± 0.55 ^{cd}	2.60 ± 0.89 ^c	2.40 ± 0.55 ^c	2.80 ± 0.84 ^c	2.80 ± 0.84 ^c
10. gün	1.80 ± 0.45 ^c	2.00 ± 0.00 ^c	2.20 ± 0.84 ^d	2.40 ± 0.55 ^c	1.20 ± 0.45 ^d	1.00 ± 0.00 ^d	1.40 ± 0.55 ^d

^{a-d} Aynı sütündeki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.35. Duyusal olarak aroma skorlarının depolama süresince değişimi

Zaman	Ambalajsız	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
2.gün	4.00 ± 0.00 ^a	3.83 ± 0.98 ^a	4.17 ± 0.75 ^a	4.00 ± 1.09 ^a	4.00 ± 0.89 ^a	4.17 ± 0.41 ^a	3.67 ± 0.82 ^a
4. gün	3.00 ± 0.63 ^b	3.50 ± 0.55 ^{ab}	3.60 ± 0.55 ^{ab}	3.50 ± 0.55 ^{ab}	3.83 ± 0.41 ^a	4.00 ± 0.71 ^a	3.80 ± 0.45 ^a
6. gün	2.60 ± 0.55 ^{bc}	3.20 ± 0.45 ^{abc}	3.50 ± 0.55 ^{ab}	3.40 ± 0.55 ^{ab}	3.80 ± 0.45 ^a	3.17 ± 0.75 ^b	3.33 ± 0.52 ^a
8. gün	2.50 ± 0.71 ^{bc}	2.60 ± 0.89 ^{bc}	2.80 ± 0.84 ^{bc}	2.80 ± 0.84 ^b	2.80 ± 0.45 ^b	2.60 ± 0.55 ^b	3.00 ± 0.71 ^a
10. gün	1.80 ± 1.09 ^c	2.40 ± 0.89 ^c	2.60 ± 0.55 ^c	2.60 ± 0.55 ^b	1.40 ± 0.55 ^c	1.20 ± 0.45 ^c	1.60 ± 0.55 ^b

^{a-c} Aynı sütündeki farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Panelistlerin muz örneklerinin tadı için verdikleri puanların ortalamaları Çizelge 4.34' de, muz örneklerinin aroması için verdikleri puanların ortalamaları ise Çizelge 4.35' de verilmiştir. Ambalajsız depolanan örnekler depolamanın 4. gününde panelistler tarafından kabul edilebilir tatlılıkta ve hoş aromaya sahip olarak puanlanmıştır. Depolamanın 6. gününde PE(5ZnO) filmlerle ambalajlanan muz örnekleri azda olsa yeşilimsi halin tadını korumuştur. Depolamanın 10. gününde ise PP esaslı filmlerle (PP, PP(5Ag), PP(5ZnO)) ambalajlanan örneklerin hepsi tat olarak aşırı olgunlaşmış meyve tadı, aroma olarak ise istenmeyen kokular ve aşırı olgunlaşmış meyve seviyesine ulaşmıştır.

PP esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerin depolamanın 8. gününde ambalajdan çıktıktan 2 saat sonra kabuk renginin karardığı gözlenmiştir. Benzer şekilde depolamanın 10. günde paketten çıkarıldıktan 30 dakika sonra kabuğun dış kısmında esmerleşmeler gözlenmiştir. Klieber vd. (2002)' ne göre düşük O₂ ve yüksek CO₂ şartlarında depolanan meyvelerde renk bozuklukları oluşabilmektedir. Örneklerde görülen renk değişimleri üzerine ambalaj içerisinde biriken CO₂ gazının etkisi olabileceği düşünülmektedir. Depolamanın 8. gününde muz örneklerinin görüntüsü alınmış ve Ek 3' de verilmiştir.

Yapılan duyuşal değerlendirmeler sonucunda PP, PP(5Ag) ve PP(5ZnO) filmler ile ambalajlanan örneklerin 10. gün sonunda panelistler tarafından tüketilmek istenmediği; PE, PE(5Ag) ve PE(5ZnO) filmlerle ambalajlanan örneklerin ise 12. gün sonunda panelistler tarafından tüketilmek istenmediği belirlenmiştir. Depolama süresince ambalajlı muz örneklerinin tamamında olgunlaşmaya bağlı olarak oluşan kahverengi benekler gözlenmemiş, ayrıca ambalajlı muz örnekleri tamamen sararmadan raf ömrü dolmuştur.

Depolamanın sonlarına doğru ambalajlar içerisinde (özellikle PP esaslılarda) biriken nemin miktarı da artmıştır. Nemden kaynaklanabilecek olumsuzluğu gidermek için herhangi bir değer ölçümü yapılmadan ambalajlar içerisine nem tutucu saketler yerleştirilerek de depolama yapılmıştır. Ambalaj içerisindeki nem miktarı azaltılrsa da meyve kabuk rengi yine tamamen sarıya dönüşmeden raf ömrünün dolduğu görölmüştür. Ayrıca üretilen LDPE esaslı filmlerde 750µ çapında 5 adet ambalajın üst tarafında 5 adet ambalajın alt tarafında olacak şekilde delikler açılarak

perfore ambalaj içerisinde paketlenen muz örnekleri depolanmıştır. Depolamanın 9. gününde çekilen resim Ek 4' de verilmiştir. Resim incelendiğinde 5ZnOPE filmi ile ambalajlanan muzlarda daha az sayıda ve daha küçük kahverengi beneklerin oluştuğu görülmektedir.

4.3. Limon Suyu Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları

4.3.1. pH Değerleri

LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerine ait olan pH değerleri Çizelge 4.36' da, PP esaslı polimer filmlerle paketlenen limon suyu örneklerine ait olan pH değerleri ise Çizelge 4.37' de verilmiştir.

Çizelge 4.36. LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının pH değerleri

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	2.47 ± 0.01 ^a _A	2.47 ± 0.01 ^a _A	2.47 ± 0.01 ^a _A	2.47 ± 0.01 ^a _A	2.47 ± 0.01 ^a _A
5	2.47 ± 0.02 ^a _A	2.48 ± 0.01 ^a _A	2.47 ± 0.02 ^a _A	2.45 ± 0.02 ^a _A	2.47 ± 0.02 ^a _A
10	2.43 ± 0.01 ^{bc} _B	2.43 ± 0.01 ^b _B	2.45 ± 0.01 ^a _A	2.45 ± 0.01 ^a _A	2.43 ± 0.01 ^{bc} _B
15	2.44 ± 0.01 ^{ab} _A	2.45 ± 0.02 ^b _A	2.46 ± 0.01 ^a _A	2.45 ± 0.02 ^a _A	2.43 ± 0.02 ^{bc} _A
20	2.43 ± 0.02 ^b _B	2.44 ± 0.01 ^b _B	2.47 ± 0.01 ^a _A	2.44 ± 0.01 ^a _B	2.45 ± 0.00 ^{ab} _{AB}
25	2.40 ± 0.03 ^{cd} _A	2.41 ± 0.02 ^c _A	2.42 ± 0.03 ^b _A	2.45 ± 0.01 ^a _A	2.42 ± 0.01 ^{cd} _A
30	2.38 ± 0.02 ^d _A	2.38 ± 0.01 ^d _A	2.42 ± 0.02 ^b _A	2.41 ± 0.04 ^a _A	2.41 ± 0.01 ^d _A

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-B} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.37. PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının pH değerleri

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	2.45 ± 0.01 ^{abc} _A	2.45 ± 0.01 ^c _A	2.45 ± 0.01 ^{ab} _A	2.45 ± 0.01 ^{ab} _A	2.45 ± 0.01 ^a _A
5	2.48 ± 0.03 ^a _A	2.49 ± 0.01 ^a _A	2.45 ± 0.02 ^a _A	2.46 ± 0.01 ^{ab} _A	2.44 ± 0.00 ^a _A
10	2.46 ± 0.03 ^{ab} _A	2.46 ± 0.01 ^{bc} _A	2.45 ± 0.01 ^a _A	2.44 ± 0.01 ^b _A	2.46 ± 0.03 ^a _A
15	2.45 ± 0.00 ^{abc} _A	2.47 ± 0.01 ^b _A	2.45 ± 0.01 ^a _A	2.47 ± 0.01 ^a _A	2.46 ± 0.01 ^a _A
20	2.43 ± 0.01 ^{bc} _A	2.42 ± 0.00 ^d _A	2.43 ± 0.00 ^{bc} _A	2.44 ± 0.01 ^b _A	2.42 ± 0.01 ^a _A
25	2.42 ± 0.01 ^c _A	2.39 ± 0.03 ^e _A	2.41 ± 0.01 ^d _A	2.41 ± 0.03 ^c _A	2.42 ± 0.01 ^a _A
30	2.43 ± 0.01 ^{bc} _A	2.42 ± 0.01 ^d _A	2.42 ± 0.00 ^{cd} _A	2.42 ± 0.01 ^c _A	2.43 ± 0.02 ^a _A

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-B} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

pH değerlerinin bütün örneklerde depolamaya bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Limon suyu örneklerinin pH değerleri LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerde 2.48 ile 2.38 arasında değişmiştir. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının pH değeri ise 2.49 ile 2.41 arasında değişmiştir. pH değerleri LDPE esaslı ambalajlarda depolamanın belirli günlerinde (10.,ve 20. günlerinde), farklı ambalajlar için de önemli bulunmuştur ($p<0.05$). PE(5Ag) ve PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan limon sularının pH değerlerindeki değişim, diğer filmlerle ambalajlanan örneklerin pH değerindeki değişimden daha az olmuştur.

Gonzalez-Molina ve ark. (2008), Fino limon çeşitlerinin erken, orta ve geç hasat dönemlerinde ürettikleri limon sularının erken hasat döneminde pH değerini 2.34, orta hasat döneminde 2.49, geç hasat döneminde ise 2.51 olarak bulmuşlardır.

4.3.2. Titrasyon Asitliği Değerleri

LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının depolama süresince titrasyon asitliği değerlerindeki değişim Çizelge 4.38' de, PP esaslı filmlerle paketlenen limon sularının depolama süresince titrasyon asitliği değerlerindeki değişim de Çizelge 4.39' da verilmiştir.

Çizelge 4.38. LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının titrasyon asitliği değerleri (g/100mL)

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	5.85 ± 0.03^c_A	5.85 ± 0.03^c_A	$5.85 \pm 0.03^{bc}_A$	5.85 ± 0.03^c_A	5.85 ± 0.03^c_A
5	$5.89 \pm 0.04^{bc}_A$	$5.87 \pm 0.02^{bc}_A$	$5.80 \pm 0.02^{bc}_B$	$5.89 \pm 0.03^{bc}_A$	$5.89 \pm 0.04^{bc}_A$
10	$5.90 \pm 0.06^{bc}_A$	$5.89 \pm 0.04^{bc}_A$	5.77 ± 0.08^c_B	5.74 ± 0.02^d_B	$5.88 \pm 0.03^{bc}_A$
15	6.00 ± 0.02^a_A	5.94 ± 0.02^b_A	$5.81 \pm 0.06^{bc}_B$	5.97 ± 0.05^a_A	$5.95 \pm 0.08^{ab}_A$
20	$5.97 \pm 0.05^{ab}_A$	$5.92 \pm 0.05^{bc}_A$	$5.78 \pm 0.03^{bc}_B$	$5.91 \pm 0.02^{abc}_A$	$5.90 \pm 0.04^{bc}_A$
25	6.02 ± 0.02^a_A	$5.93 \pm 0.08^{bc}_A$	5.97 ± 0.11^a_A	$5.89 \pm 0.06^{bc}_A$	$5.93 \pm 0.02^{ab}_A$
30	6.02 ± 0.03^a_A	6.02 ± 0.04^a_A	$5.90 \pm 0.04^{ab}_B$	$5.96 \pm 0.02^{ab}_B$	6.00 ± 0.04^a_A

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p<0.05$)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p<0.05$)

Titrasyon asitliği değerlerinin bütün örneklerde depolamaya bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Titrasyon asitliği değeri PE kodlu filmlerle ambalajlanan

örneklerde depolama süresince sitrik asit cinsinden 5.85 ile 6.02 g/100 mL arasında değişmiştir. PE(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 5.85 ile 6.02 g/100 mL arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 5.85 ile 5.90 g/100 mL arasında, PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 5.85 ile 5.96 g/100 mL arasında, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde 5.85 ile 6.00 g/100 mL arasında gerçekleşmiştir. Depolama süresince PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin titrasyon asitliği değerini muhafaza etmede diğer filmlerle ambalajlanan örneklere göre daha iyi olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.39. PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon sularının titrasyon asitliği değerleri (g/100mL)

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	5.72 ± 0.02 ^b _A	5.72 ± 0.02 ^d _A	5.72 ± 0.02 ^d _A	5.72 ± 0.02 ^d _A	5.72 ± 0.02 ^{bc} _A
5	5.71 ± 0.02 ^b _A	5.74 ± 0.02 ^{cd} _A	5.74 ± 0.02 ^{cd} _A	5.75 ± 0.04 ^{cd} _A	5.70 ± 0.04 ^c _A
10	5.76 ± 0.02 ^b _A	5.75 ± 0.04 ^{bcd} _A	5.75 ± 0.03 ^{bc} _A	5.77 ± 0.03 ^{bc} _A	5.71 ± 0.03 ^{bc} _A
15	5.98 ± 0.06 ^a _A	5.81 ± 0.05 ^a _B	5.79 ± 0.04 ^{ab} _{BC}	5.81 ± 0.02 ^{ab} _{BC}	5.71 ± 0.07 ^{bc} _C
20	5.88 ± 0.11 ^a _A	5.83 ± 0.01 ^a _A	5.83 ± 0.04 ^{ab} _A	5.81 ± 0.02 ^{ab} _A	5.72 ± 0.05 ^{bc} _A
25	5.94 ± 0.03 ^a _A	5.79 ± 0.03 ^{abc} _B	5.82 ± 0.03 ^{bc} _B	5.77 ± 0.02 ^{bc} _B	5.78 ± 0.03 ^b _B
30	5.95 ± 0.03 ^a _A	5.80 ± 0.04 ^{ab} _C	5.89 ± 0.06 ^a _{AB}	5.84 ± 0.01 ^a _{BC}	5.86 ± 0.01 ^a _{BC}

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Titrasyon asitliği değeri polipropilen esaslı ambalajlarda ise; PP' de 5.72 ile 5.95 g/100 mL arasında, 3AgPP' de 5.72 ile 5.83 g/100 mL, 5AgPP' de 5.72 ile 5.84 g/100 mL, PP(3ZnO)' da 5.72 ile 5.84 g/100 mL arasında, PP(5ZnO)' da 5.72 ile 5.86 g/100 mL arasında gerçekleşmiştir. Çizelge 4.39' a göre depolamanın 15. gününden itibaren polipropilen polimerine inorganik nanopartikül ilavesinin asitliği muhafaza etmede ambalajlara önemli bir etkisinin olduğu söylenebilir.

Fino limon çeşidinden erken, orta ve geç hasat dönemlerinde elde edilen sularının titrasyon asitliği değeri erken hasat döneminde 7.14 g sitrik asit/100 mL, orta hasat döneminde 6.61 g sitrik asit/100 mL, geç hasat döneminde ise 6.07 g sitrik asit/100 mL olarak bulmuşlardır (Gonzalez-Molina ve ark. 2008). Başka bir çalışmada limon suyunun titrasyon asitliği miktarı 5.40±0.23 g sitrik asit/100 mL olarak rapor edilmiştir (Gonzalez-Molina ve ark. 2009).

4.3.3. Limon Suyu Örneklerinin Renk Değerleri

4.3.3.1. L* Değerleri

L* renk değeri, rengi ölçülen nesnenin parlaklığı ve matlığı hakkında bilgi veren bir parametredir. L* değeri, nesnenin sahip olduğu parlaklık miktarına bağlı olarak 0 ile 100 arasında bir değer alabilir. L değeri 0 olduğunda nesnenin aşırı mat veya siyah olduğu, 100 olduğunda ise aşırı parlak veya beyaz renge sahip olduğu anlaşılmaktadır.

LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının depolama süresince L* renk değerlerindeki değişim Çizelge 4.40' da, PP esaslı filmlerle paketlenen limon sularının L* değerlerindeki değişim de Çizelge 4.41' de verilmiştir.

Çizelge 4.40. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının L* değerleri

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	62.33 ± 0.51 ^b _A	62.33 ± 0.51 ^b _A	62.33 ± 0.51 ^a _A	62.33 ± 0.51 ^c _A	62.33 ± 0.51 ^{cd} _A
5	62.58 ± 0.66 ^b _A	61.92 ± 0.53 ^b _B	61.73 ± 0.33 ^{ab} _B	63.17 ± 0.10 ^{ab} _A	61.86 ± 0.32 ^{de} _B
10	62.57 ± 0.38 ^b _A	62.74 ± 0.76 ^{ab} _A	61.41 ± 0.41 ^{bc} _B	62.64 ± 0.24 ^{bc} _A	61.21 ± 0.46 ^{ef} _B
15	63.13 ± 0.91 ^b _A	63.58 ± 0.08 ^a _A	61.31 ± 0.25 ^{bc} _B	61.69 ± 0.27 ^d _B	60.91 ± 1.26 ^f _B
20	63.43 ± 1.11 ^{ab} _A	61.84 ± 0.66 ^b _B	61.97 ± 0.87 ^{ab} _B	63.82 ± 0.35 ^a _A	62.98 ± 0.23 ^{bc} _A
25	64.75 ± 0.76 ^a _A	60.85 ± 0.60 ^c _C	60.75 ± 0.27 ^{cd} _C	63.62 ± 0.70 ^a _B	63.62 ± 0.23 ^{ab} _B
30	56.75 ± 1.82 ^c _C	57.83 ± 0.72 ^d _C	60.12 ± 1.01 ^d _B	63.75 ± 0.75 ^a _A	63.95 ± 0.17 ^a _A

^{a-f} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

LDPE esaslı ambalajlardan; PE kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin L* renk değerleri 64.75±0.76 ile 56.75±1.82 arasında, PE(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlar 63.58±0.51 ile 57.83±0.72 arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 62.33±0.51 ile 60.12±1.01 arasında, PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 63.82±0.35 ile 61.69±0.27 arasında, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 63.95±0.17 ile 60.91±1.26 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.40).

Çizelge 4.41. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının L* değerleri

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	64.82 ± 1.21 ^{ab} _A	64.82 ± 1.21 ^b _A	64.82 ± 1.21 ^b _A	64.82 ± 1.21 ^a _A	64.82 ± 1.21 ^a _A
5	65.04 ± 0.06 ^b _A	64.60 ± 0.27 ^b _A	64.09 ± 0.33 ^{bc} _B	64.92 ± 0.48 ^a _A	64.74 ± 0.59 ^a _A
10	64.29 ± 0.70 ^{ab} _B	65.86 ± 0.26 ^a _A	63.96 ± 0.46 ^{bc} _B	65.16 ± 0.77 ^a _A	65.08 ± 0.89 ^a _A
15	64.45 ± 0.63 ^{ab} _B	65.97 ± 0.50 ^a _A	65.90 ± 0.93 ^a _A	63.74 ± 0.42 ^{bc} _C	63.49 ± 0.26 ^b _C
20	63.92 ± 1.50 ^c _B	63.65 ± 1.32 ^c _B	65.92 ± 0.98 ^a _A	64.45 ± 1.28 ^{ab} _B	63.42 ± 0.30 ^b _B
25	66.63 ± 0.52 ^a _A	66.55 ± 0.34 ^a _A	63.30 ± 0.77 ^c _B	63.04 ± 0.99 ^c _B	62.93 ± 0.19 ^b _B
30	62.73 ± 0.30 ^d _A	62.82 ± 0.62 ^c _A	63.20 ± 0.44 ^c _A	62.75 ± 0.45 ^c _A	62.82 ± 0.47 ^b _A

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

PP esaslı ambalajlardan; PP kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin L* renk değerleri 66.63±0.52 ile 62.73±0.30 arasında, PP(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlar 66.55±0.34 ile 62.82±0.62 arasında, PP(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 65.92±0.98 ile 63.20±0.44 arasında, PP(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 65.16±0.77 ile 62.75±0.45 arasında, PP(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 65.08±0.89 ile 62.82±0.47 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.41). İstatistik analizi sonucu farklı ambalajların L* renk değeri üzerine olan etkisinin, depolamanın bazı günlerinde önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.05).

4.3.3.2. a* Değerleri

a* değeri, rengi ölçülen nesnenin kırmızılığı ve yeşilliği hakkında bilgi veren bir renk parametresidir. a* değeri pozitif (+) olduğunda kırmızılığı, negatif (-) olduğunda ise yeşilliği tanımlamaktadır.

LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının depolama süresince a* renk değerlerindeki değişim Çizelge 4.42' de, PP esaslı filmlerle paketlenen limon sularının a* değerlerindeki değişim de Çizelge 4.43' de verilmiştir.

Çizelge 4.42. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının a* değerleri

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	-0.04 ± 0.33^b_A	$-0.04 \pm 0.33^{acd}_A$	-0.04 ± 0.33^a_A	$-0.04 \pm 0.33^{bc}_A$	$-0.04 \pm 0.33^{bc}_A$
5	-0.19 ± 0.17^b_B	$-0.34 \pm 0.07^{cd}_C$	$-0.15 \pm 0.06^{ab}_B$	0.18 ± 0.02^a_A	-0.39 ± 0.07^e_C
10	-0.19 ± 0.11^b_A	$-0.17 \pm 0.22^{abc}_A$	$-0.19 \pm 0.04^{abc}_A$	$-0.25 \pm 0.06^{de}_A$	-0.51 ± 0.05^e_B
15	-0.04 ± 0.04^b_A	$-0.09 \pm 0.04^{ab}_{AB}$	$-0.13 \pm 0.18^{ab}_{AB}$	-0.33 ± 0.07^e_C	$-0.22 \pm 0.07^d_{BC}$
20	$-0.10 \pm 0.04^b_{AB}$	$-0.15 \pm 0.08^{abc}_{BC}$	-0.39 ± 0.05^c_D	$-0.05 \pm 0.06^{bc}_A$	$-0.19 \pm 0.06^{cd}_C$
25	0.32 ± 0.10^a_A	-0.55 ± 0.08^d_E	$-0.28 \pm 0.07^{bc}_D$	$0.07 \pm 0.03^{ab}_C$	0.23 ± 0.06^a_B
30	-0.22 ± 0.01^b_C	$-0.31 \pm 0.07^{bc}_C$	$-0.23 \pm 0.11^{abc}_C$	$-0.12 \pm 0.07^{cd}_B$	0.06 ± 0.01^b_A

^{a-e} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

^{A-E} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

LDPE esaslı ambalajlardan; PE kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin a* renk değerleri 0.32 ± 0.10 ile -0.22 ± 0.01 arasında, PE(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlar -0.04 ± 0.33 ile -0.55 ± 0.08 arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlarda -0.04 ± 0.33 ile -0.39 ± 0.05 arasında, PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 0.18 ± 0.02 ile -0.33 ± 0.07 arasında, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 0.23 ± 0.06 ile -0.39 ± 0.07 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.42).

Çizelge 4.43. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının a* değerleri

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	0.09 ± 0.08^c_A	0.09 ± 0.08^b_A	0.09 ± 0.08^a_A	0.09 ± 0.08^a_A	0.09 ± 0.08^a_A
5	$0.14 \pm 0.04^{bc}_A$	0.13 ± 0.02^b_A	$0.05 \pm 0.05^{ab}_B$	0.00 ± 0.08^b_B	-0.10 ± 0.09^b_C
10	$0.19 \pm 0.11^{ab}_A$	0.22 ± 0.02^a_A	-0.03 ± 0.09^c_C	-0.14 ± 0.02^d_D	0.07 ± 0.06^a_B
15	-0.13 ± 0.06^d_B	-0.09 ± 0.11^c_B	$-0.05 \pm 0.04^c_{AB}$	$0.01 \pm 0.06^{ab}_A$	-0.11 ± 0.06^b_B
20	0.26 ± 0.12^a_A	-0.16 ± 0.07^c_D	$0.05 \pm 0.08^{ab}_B$	$-0.03 \pm 0.09^{bc}_{BC}$	$-0.13 \pm 0.02^b_{CD}$
25	0.25 ± 0.07^a_A	0.22 ± 0.11^a_A	-0.16 ± 0.04^d_B	$-0.10 \pm 0.07^{cd}_B$	-0.13 ± 0.02^b_B
30	0.07 ± 0.05^c_A	-0.13 ± 0.06^c_C	$0.00 \pm 0.06^{bc}_B$	-0.01 ± 0.02^b_B	-0.09 ± 0.03^b_C

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

^{A-D} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

PP esaslı ambalajlardan; PP kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin a* renk değerleri 0.26 ± 0.12 ile -0.13 ± 0.06 arasında, PP(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlar 0.22 ± 0.11 ile -0.16 ± 0.07 arasında, PP(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 0.09 ± 0.08 ile -0.16 ± 0.04 arasında, PP(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 0.09 ± 0.77 ile -0.11 ± 0.06 arasında, PP(5ZnO) kodlu filmlerle

ambalajlananlarda 0.09 ± 0.08 ile -0.13 ± 0.02 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.43).

4.3.3.3. b* Değerleri

b* değeri, rengi ölçülen nesnenin sarılığı ve maviliği hakkında bilgi veren bir renk parametresidir. b* değeri pozitif (+) olduğunda sarılığı, negatif (-) olduğunda ise maviliği tanımlamaktadır.

LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının depolama süresince b* renk değerlerindeki değişim Çizelge 4.44' de, PP esaslı filmlerle paketlenen limon sularının b* değerlerindeki değişim de Çizelge 4.45' de verilmiştir.

Çizelge 4.44. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının b* değerleri

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	32.38 ± 0.70^a_A	32.38 ± 0.70^a_A	32.38 ± 0.70^c_A	32.38 ± 0.70^a_A	32.38 ± 0.70^a_A
5	32.36 ± 1.23^a_A	$30.87 \pm 0.10^{bc}_B$	$32.45 \pm 0.12^{bc}_A$	31.53 ± 0.26^b_B	30.98 ± 0.07^b_B
10	30.76 ± 0.08^b_B	$30.99 \pm 0.07^{bc}_A$	$32.63 \pm 0.05^{bc}_A$	30.79 ± 0.05^c_B	30.79 ± 0.07^b_B
15	30.76 ± 0.40^b_B	30.53 ± 0.25^c_B	$32.47 \pm 0.19^{bc}_A$	30.55 ± 0.35^c_B	32.34 ± 0.89^a_A
20	30.31 ± 0.43^b_B	$31.76 \pm 1.63^{ab}_A$	33.06 ± 0.76^b_A	30.49 ± 0.05^c_B	30.46 ± 0.13^b_B
25	$30.96 \pm 0.30^{bc}_B$	$31.04 \pm 0.25^{bc}_B$	$32.58 \pm 0.29^{bc}_A$	30.54 ± 0.23^c_C	$30.57 \pm 0.53^b_{BC}$
30	32.84 ± 0.06^a_B	32.42 ± 0.34^a_C	33.65 ± 0.40^a_A	30.57 ± 0.18^c_D	30.64 ± 0.07^b_D

^{a-c} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

^{A-D} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

LDPE esaslı ambalajlardan; PE kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin b* renk değerleri 32.84 ± 0.06 ile 30.31 ± 0.43 arasında, PE(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlar 33.38 ± 0.70 ile 30.53 ± 0.25 arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 33.65 ± 0.40 ile 32.38 ± 0.70 arasında, PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 32.38 ± 0.70 ile 30.49 ± 0.05 arasında, 5ZnOPE kodlu filmlerle ambalajlananlarda 32.38 ± 0.70 ile 30.46 ± 0.13 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.44).

Çizelge 4.45. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının b* değerleri

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	29.43 ± 0.18 ^a _A	29.43 ± 0.18 ^a _A	29.43 ± 0.18 ^a _A	29.43 ± 0.18 ^a _A	29.43 ± 0.18 ^a _A
5	28.99 ± 0.19 ^{bc} _A	29.05 ± 0.26 ^b _A	28.90 ± 0.07 ^b _A	29.02 ± 0.30 ^{bcd} _A	28.93 ± 0.15 ^c _A
10	29.13 ± 0.24 ^{ab} _A	28.79 ± 0.07 ^b _A	28.93 ± 0.06 ^b _A	28.78 ± 0.44 ^d _A	28.94 ± 0.18 ^c _A
15	29.15 ± 0.21 ^{ab} _A	28.81 ± 0.45 ^b _A	28.47 ± 0.24 ^c _B	29.08 ± 0.25 ^{abcd} _A	28.93 ± 0.12 ^c _A
20	28.83 ± 0.60 ^{bc} _{BC}	29.01 ± 0.40 ^b _{AB}	28.48 ± 0.10 ^c _C	29.37 ± 0.21 ^{ab} _A	28.92 ± 0.07 ^c _B
25	28.62 ± 0.18 ^c _B	28.72 ± 0.27 ^b _B	28.96 ± 0.14 ^b _{AB}	28.95 ± 0.49 ^{cd} _{AB}	29.25 ± 0.03 ^b _A
30	28.99 ± 0.37 ^{bc} _{AB}	28.91 ± 0.33 ^b _B	28.47 ± 0.08 ^c _C	29.23 ± 0.06 ^{abc} _A	28.93 ± 0.07 ^c _B

^{a-c} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

PP esaslı ambalajlardan; PP kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin b* renk değerleri 29.43±0.18 ile 28.62±0.18 arasında, PP(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlar 29.43±0.18 ile 28.72±0.27 arasında, PP(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 29.43±0.18 ile 28.47±0.08 arasında, PP(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 29.43±0.18 ile 28.78±0.44 arasında, PP(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlananlarda 29.43±0.18 ile 28.92±0.07 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.45).

4.3.3.4. Delta E (ΔE) Değerleri

Limon suyu örneklerinin başlangıca (0. gün) göre depolamayla oluşan renk farklılığını sayısal olarak ifade edebilmek için "toplam renk farkı değeri (ΔE)" hesaplanmıştır. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının depolama süresince ΔE değerlerindeki değişim Çizelge 4.46' da, PP esaslı filmlerle paketlenen limon sularının ΔE değerindeki değişim de Çizelge 4.47' de verilmiştir.

Çizelge 4.46. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının ΔE değerleri

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	-	-	-	-	-
5	1.24 ± 0.14^c_B	1.66 ± 0.08^b_A	0.62 ± 0.34^c_C	1.24 ± 0.10^d_B	1.54 ± 0.11^b_A
10	$1.68 \pm 0.04^{bc}_B$	1.68 ± 0.19^b_B	0.97 ± 0.40^b_C	1.65 ± 0.06^c_B	$2.02 \pm 0.30^{ab}_A$
15	$1.95 \pm 0.52^{bc}_A$	1.76 ± 0.30^b_A	$1.05 \pm 0.25^{bc}_B$	$1.98 \pm 0.34^{bc}_A$	$1.86 \pm 0.83^{ab}_A$
20	$2.51 \pm 0.66^{bc}_A$	1.93 ± 0.49^b_A	$1.23 \pm 0.60^{bc}_B$	2.42 ± 0.25^a_A	$2.04 \pm 0.18^{ab}_A$
25	2.83 ± 0.82^b_A	$2.13 \pm 0.28^b_{BC}$	1.63 ± 0.29^b_C	$2.34 \pm 0.28^{ab}_{AB}$	$2.28 \pm 0.32^a_{AB}$
30	5.60 ± 1.80^a_A	4.52 ± 0.71^a_A	2.63 ± 0.87^a_B	$2.36 \pm 0.57^{ab}_B$	2.38 ± 0.17^a_B

^{a-c} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

Depolamayla birlikte LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan tüm örneklerin limon suyunun başlangıçtaki (0. gün) renk değerlerinin ortalamasına göre hesaplanan ΔE değerlerinde artışlar belirlenmiştir. Depolamanın 25. gününde ambalajlar birbirleriyle kıyaslandığında PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin ΔE değerinin diğer filmlerle ambalajlanan örneklerin ΔE değerine göre istatistiksel olarak önemli ölçüde az olduğu bulunmuştur ($p < 0.05$). Ayrıca depolama sonunda PE kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin ΔE değeri en yüksek olmuştur.

Çizelge 4.47. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının ΔE değerleri

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	-	-	-	-	-
5	0.51 ± 0.17^b_B	0.55 ± 0.03^d_B	0.94 ± 0.20^c_A	0.60 ± 0.36^c_B	0.75 ± 0.24^a_A
10	0.90 ± 0.21^b_A	1.24 ± 0.17^c_A	$1.03 \pm 0.36^{bc}_A$	$0.94 \pm 0.66^{bc}_A$	0.99 ± 0.16^a_A
15	0.77 ± 0.20^b_B	$1.33 \pm 0.64^{bc}_A$	$1.60 \pm 0.63^{abc}_A$	$1.20 \pm 0.28^{bc}_B$	1.44 ± 0.21^b_A
20	1.74 ± 0.67^a_A	$1.70 \pm 0.60^{abc}_A$	$1.60 \pm 0.65^{abc}_A$	1.25 ± 0.13^b_A	1.51 ± 0.27^b_A
25	1.99 ± 0.54^a_A	$1.89 \pm 0.33^{ab}_A$	$1.63 \pm 0.73^{ab}_A$	1.97 ± 0.82^a_A	1.91 ± 0.18^a_A
30	2.16 ± 0.30^a_A	2.10 ± 0.62^a_A	1.89 ± 0.38^a_A	2.08 ± 0.45^a_A	2.07 ± 0.46^a_A

^{a-c} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

^{A-B} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir ($p < 0.05$)

LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinde olduğu gibi, PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının ΔE değerlerinde de depolamayla artışlar olmuştur. Depolamanın 15. gününden itibaren PP esaslı ambalajlar birbiriyle kıyaslandığında aralarında istatistiki açıdan fark olmadığı görülmüştür ($p > 0.05$).

Çizelge 4.46 ve Çizelge 4.47 birlikte değerlendirildiğinde, PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının ΔE değerlerinin, LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının ΔE değerlerinden daha az olduğu tespit edilmiştir.

Limon suyu örneklerinde depolamayla oluşan renk farklılığı üzerinde karotenoid madde ve askorbik asit içeriğindeki değişimlerin etkili olabileceği düşünülmektedir. Nitekim karotenoidlerin parçalanması oksidasyon, otooksidasyon ve fotooksidasyon yolu ile olabilmekte ve bu reaksiyonların sonucunda karotenoidlerin renkleri açılabilmekte ve renk kayıpları oluşabilmektedir (Steele, 2004). L-askorbik asit kolaylıkla ve geri dönüşümlü olarak dehidro-L-askorbik aside okside olur. Oksidasyon ürünü olan bu madde C vitamini aktivitesine sahiptir. Ancak, dehidro-L-askorbik asit, daha sonraki aşamada Diketo-L-gulonik aside geri dönüşümsüz olarak parçalanabilir. Bu parçalanma ürünü artık C vitamini değerine sahip değildir. Diketo-L-gulonik asit en sonunda furfurala kadar parçalanabilmektedir ve furfural polimerize olarak esmer bileşikler oluşturduğu gibi, amino asitlerle reaksiyona girerek enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarına da katılmaktadır (Cemeroğlu, 2004).

4.3.4. Antioksidan Aktivite Değerleri

Limon suyu, antioksidan etkiye sahip olan maddelerden özellikle askorbik asit, karotenoid ve fenolikleri yapısında bulundurduğu için antioksidan aktivite değerinin yüksek çıkması beklenmektedir. LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerine ait antioksidan aktivite değerleri Çizelge 4.48, PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerine ait olan antioksidan aktivite değerleri ise Çizelge 4.49' da verilmiştir.

Çizelge 4.48. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının antioksidan aktivite değerleri (%)

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	95.65 ± 0.03 ^a _A	95.65 ± 0.03 ^a _A	95.65 ± 0.03 ^a _A	95.65 ± 0.03 ^a _A	95.65 ± 0.03 ^a _A
5	94.15 ± 0.42 ^b _B	94.14 ± 0.27 ^a _B	95.49 ± 0.04 ^a _A	94.29 ± 0.09 ^a _B	94.29 ± 0.26 ^b _B
10	43.11 ± 0.45 ^c _B	44.19 ± 1.90 ^b _B	51.79 ± 4.08 ^b _A	50.93 ± 1.48 ^b _A	46.43 ± 1.53 ^c _B
15	27.80 ± 0.40 ^d _C	28.86 ± 1.41 ^c _{BC}	33.20 ± 1.09 ^c _A	30.57 ± 1.02 ^c _B	28.53 ± 0.59 ^d _C
20	28.19 ± 1.16 ^d _{BC}	27.36 ± 0.69 ^c _C	32.08 ± 0.30 ^{cd} _A	28.95 ± 0.22 ^c _B	29.23 ± 1.18 ^d _B
25	27.88 ± 0.59 ^d _C	28.94 ± 1.08 ^c _{BC}	31.49 ± 0.80 ^{cd} _A	29.69 ± 0.53 ^c _B	28.21 ± 0.98 ^d _{BC}
30	27.22 ± 0.62 ^d _B	27.53 ± 0.73 ^c _B	29.97 ± 1.12 ^d _A	29.35 ± 1.29 ^c _A	29.51 ± 0.27 ^d _A

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Antioksidan aktivite değeri, PE kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde depolama süresince % 95.65 ile % 27.22 arasında değişmiştir. PE(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.65 ile % 27.6 arasında, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.65 ile % 29.97 arasında, PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.65 ile % 28.95 arasında, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.65 ile % 28.21 arasında olmuştur.

Depolanan limon suyu örneklerinin (4 °C' de) depo başlangıç antioksidan aktivite değerlerinin hızlı bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma güçlü antioksidanlar olan askorbik asit ve fenolik maddelerin değişimi ile açıklanabilir. Limon suyu herhangi bir işlem uygulanmadan taze olarak depolandığından yapısındaki enzimler doğrudan veya dolaylı olarak askorbik asit ve fenolikleri hedef seçtiğinden zamanla bu maddelerin konsantrasyonlarında azalmalar gerçekleşebilmektedir.

Depolamanın 10. ve 15. günlerinde PE(5Ag) ve PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin antioksidan aktivite değerleri, diğer LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin antioksidan aktive değerlerinden istatistiki olarak yüksek olduğu belirlenmiştir. 25 günlük depolama sonunda PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin antioksidan aktivite değerini muhafaza etmede diğer filmlerle ambalajlanan örneklere göre daha iyi olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.49. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının antioksidan aktivite değerleri (%)

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	95.05 ± 0.56 ^a _A	95.05 ± 0.56 ^a _A	95.05 ± 0.56 ^a _A	95.05 ± 0.56 ^a _A	95.05 ± 0.56 ^a _A
5	93.72 ± 0.19 ^a _C	94.00 ± 0.24 ^a _{BC}	94.52 ± 0.33 ^a _A	94.25 ± 0.15 ^a _{AB}	94.37 ± 0.23 ^a _{AB}
10	53.45 ± 1.91 ^b _C	56.97 ± 0.55 ^b _{AB}	56.10 ± 1.04 ^c _B	56.27 ± 0.82 ^b _B	58.98 ± 1.30 ^b _A
15	28.34 ± 0.34 ^c _A	30.28 ± 0.81 ^c _A	30.59 ± 0.91 ^c _A	30.63 ± 1.91 ^c _A	30.33 ± 1.07 ^c _A
20	26.96 ± 0.18 ^c _C	28.19 ± 1.16 ^d _{ABC}	29.35 ± 0.83 ^c _{AB}	28.11 ± 0.34 ^d _{BC}	29.59 ± 0.78 ^c _A
25	28.21 ± 1.02 ^c _B	28.89 ± 1.00 ^{cd} _{AB}	29.79 ± 1.17 ^c _{AB}	30.65 ± 0.73 ^c _A	30.65 ± 0.73 ^c _A
30	27.55 ± 1.31 ^c _B	28.23 ± 1.18 ^d _{AB}	29.12 ± 1.43 ^c _{AB}	29.98 ± 0.41 ^c _A	29.99 ± 0.88 ^c _A

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.49 incelendiğinde antioksidan aktivite değeri, PP kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde depolama süresince % 95.05 ile % 26.96 arasında değişmiştir. PP(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.05 ile % 28.19 arasında, PP(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.05 ile % 29.12 arasında, PP(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.65 ile % 28.11 arasında, PP(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 95.65 ile % 29.59 arasında olduğu belirlenmiştir.

Antioksidan aktivite değeri, LDPE esaslı ambalajlarda olduğu gibi PP esaslı ambalajlarda da depolamanın 5. ve 15. günleri arasında hızlı bir azalış göstermiştir. Depolama süresince nanopartikül içeren filmlerle ambalajlanan örneklerin antioksidan aktivite değerlerinin, PP kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin antioksidan aktivite değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Nanopartikül ilavesinin antioksidan aktivite değerini korumada filmlere önemli bir özellik kazandırdığı söylenebilir.

Antioksidantlar, oksidasyonu önemli düzeyde geciktiren yada engelleyen maddelerdir. Antioksidatif etkileri ile öne çıkan başlıca bileşikler; C vitamini, karotenoidler ve fenolik bileşiklerdir. C vitamini ve karoten, antioksidant savunma mekanizmasında oksijenin aktif formlarını yok ederek ve zincir kırıcı antioksidantlar olarak etki göstermektedirler. Bunlar hem tek başlarına hem de sinerjist olarak görev yaparak oksidatif reaksiyonları geciktirir veya engellerler. Fenoliklerin antioksidant

etkileri ise, serbest radikalleri bağlamaları, metallerle şelat oluşturmaları ve lipoksigenaz enzimini inaktive etmeleriyle açıklanmaktadır (Cemeroğlu, 2004).

4.3.5. Askorbik Asit İçerikleri

Askorbik asit ısıl işleme son derece duyarlı ve kolaylıkla stabilitesini kaybedebilen bir organik asittir. Bu nedenle, işleme ve depolama sırasında L-askorbik asit içeriğinde önemli kayıplar oluşmaktadır. Askorbik asit içeriğinin azalmasında etkili olan başlıca faktörler; ısı, şeker ve tuz konsantrasyonu, pH, oksijen ve enzimlerdir (Tiwari ve ark., 2009).

LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin askorbik asit içeriği değerleri Çizelge 4.50, PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin askorbik asit içeriği değerleri ise Çizelge 4.51' de verilmiştir.

Çizelge 4.50. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının askorbik asit içerikleri (mg/L)

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	407.98 ± 16.06 ^a _A	407.98 ± 16.06 ^a _A	407.98 ± 16.06 ^a _A	407.98 ± 16.06 ^a _A	407.98 ± 16.06 ^a _A
5	291.03 ± 1.56 ^b _B	291.92 ± 4.63 ^b _B	309.20 ± 7.80 ^b _A	297.29 ± 10.36 ^b _B	290.80 ± 2.46 ^b _B
10	103.52 ± 2.72 ^c _B	101.85 ± 1.43 ^c _B	122.70 ± 3.89 ^c _A	115.76 ± 6.28 ^c _A	105.74 ± 3.58 ^c _B
15	5.37 ± 0.84 ^d _C	4.98 ± 0.66 ^d _C	12.85 ± 1.02 ^d _A	7.44 ± 0.68 ^d _B	5.54 ± 0.99 ^d _C
20	1.38 ± 0.61 ^d _B	1.98 ± 0.05 ^d _B	3.23 ± 0.64 ^d _A	2.07 ± 0.10 ^d _B	1.96 ± 0.10 ^d _B
25	1.41 ± 0.08 ^d _B	1.49 ± 0.12 ^d _B	2.52 ± 0.73 ^d _A	1.92 ± 0.45 ^d _B	1.60 ± 0.26 ^d _B
30	0.43 ± 0.61 ^d _C	0.99 ± 0.11 ^d _C	2.19 ± 0.33 ^d _A	1.71 ± 0.26 ^d _{AB}	1.05 ± 0.20 ^d _{BC}

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Depolamayla birlikte örneklerin askorbik asit içeriği üstel olarak ($r^2=0.91$) azalış göstermiştir. Bu hızlı azalış üzerinde askorbik asit oksidaz enziminin etkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim askorbik asit oksidaz, meyve ve sebzelerdeki C vitaminini okside ederek, onların besin değerlerinin azalmasına yol açar. Askorbik asidin enzimatik parçalanmasında, sıcaklık, pH, ışık, oksijen (hava) ve ağır metal iyonları gibi ortam faktörleri önemli rol oynarlar (Cemeroğlu, 2007).

Çizelge 4.50 incelendiğinde depolamanın 10. gününde PE ve PE(3Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin başlangıca göre askorbik asit kaybı % 75 iken, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 69, PE(3ZnO) kodlu örneklerde % 71 ve 5ZnOPE kodlu örneklerde % 74 olarak belirlenmiştir. Depolamanın 15. gününde ise askorbik asit içeriğindeki kayıp PE, PE(3Ag), PE(3ZnO) ve PE(5ZnO) kodlu ambalajlarda yaklaşık % 98 iken, PE(5Ag) kodlu ambalajlarda % 96 olarak belirlenmiştir. Askorbik asit içeriğini korumada PE(5Ag) ve PE(3ZnO) kodlu filmlerin diğer filmlere göre daha üstün olduğu söylenebilir.

LDPE polimerine % 5 oranında çinko oksit ilavesinin filmlerin oksijen geçirgenliği hızını düşürdüğü film özelliklerini belirlemek için yapılan oksijen geçirgenliği testinde belirlenmişti (Çizelge 4.11). PE(5ZnO) kodlu örneğin oksijen geçirgenliğinin, PE kodlu filmlerin oksijen geçirgenliğinden düşük olmasına rağmen depolamanın 15. gününde PE(5ZnO) ve PE kodlu filmlerle ambalajlanan limon sularının askorbik asit içerikleri istatistiksel olarak birbirinden farklı olmamıştır. Bu sonuç üzerine filmlerden gerçekleşen migrasyon değerinin etkili olabileceği düşünülmektedir. Çünkü filmlere uygulanan toplam migrasyon testinde, asitli gıdaları temsil eden %3' lük asetik asit çözeltisinde, PE(5ZnO) kodlu örnekten gerçekleşen toplam migrasyon değerinin diğer filmlerin migrasyon değerine göre yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.14). PE(5ZnO) kodlu filmlerden üretilen poşet ambalajdan limon suyuna gerçekleşmiş olabilecek olası çinko migrasyonun bu sonuç üzerine etkisinin olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.51. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının askorbik asit içerikleri (mg/L)

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	382.52 ± 6.71 ^a _A	382.52 ± 6.71 ^a _A	382.52 ± 6.71 ^a _A	382.52 ± 6.71 ^a _A	382.52 ± 6.71 ^a _A
5	288.62 ± 1.50 ^b _C	297.44 ± 1.63 ^b _{AB}	303.76 ± 5.03 ^b _A	298.82 ± 5.61 ^b _{AB}	292.06 ± 1.22 ^b _{BC}
10	119.74 ± 7.50 ^c _B	128.37 ± 2.14 ^c _A	119.95 ± 3.45 ^c _B	125.28 ± 3.10 ^c _{AB}	130.62 ± 1.89 ^c _A
15	19.38 ± 0.49 ^d _A	23.40 ± 2.07 ^d _A	22.94 ± 2.81 ^d _A	25.30 ± 5.14 ^d _A	24.87 ± 2.37 ^d _A
20	4.61 ± 0.48 ^e _C	5.70 ± 1.38 ^e _{BC}	8.68 ± 2.02 ^e _A	7.87 ± 1.74 ^e _{AB}	10.42 ± 1.72 ^e _A
25	5.41 ± 0.72 ^e _{BC}	4.33 ± 0.91 ^e _C	6.54 ± 0.53 ^e _B	6.82 ± 1.24 ^e _B	8.90 ± 0.78 ^e _A
30	3.94 ± 1.21 ^e _A	4.20 ± 1.14 ^e _A	6.07 ± 1.37 ^e _A	5.15 ± 0.56 ^e _A	6.07 ± 1.18 ^e _A

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.51 incelendiğinde LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularında olduğu gibi PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının askorbik asit içeriğinde üstel bir azalış ($r^2= 0.92$) belirlenmiştir.

Depolamanın 15. gününde PP kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin başlangıca göre askorbik asit kaybı yaklaşık %96 iken, PP(3Ag) ve PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde yaklaşık % 94, PE(3ZnO) ve PE(5ZnO) kodlu örneklerde ise yaklaşık % 93 olarak belirlenmiştir. PP esaslı filmlere gerek gümüş içerikli gerekse çinko oksit içerikli nanopartikül ilavesi askorbik asit içeriğini korumada önemli sayılabilecek özellik kazandırmıştır.

PP esaslı filmlerle üretilen ambalajların askorbik asidi LDPE esaslı filmlerle üretilen ambalajlara göre daha iyi muhafaza ettiği, bu durumun da PP esaslı filmlerin O₂ gazı geçirgenliğinin LDPE esaslı filmlere göre daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde turunçgillerde var olan antioksidan aktivitenin büyük kısmının askorbik asitten kaynaklandığını bildiren çalışmalar mevcuttur. Nitekim Polydera ve ark., (2005) portakal suyunda var olan antioksidan aktivitenin % 65-90'nin askorbik asitten kaynaklandığı bildirilmişlerdir. Yine Xu ve ark., (2008), turunçgiller (mandarin, portakal, limon, greylift) üzerinde yaptıkları çalışmada, askorbik asidin turunçgil sularının toplam antioksidan kapasitesine katkısını hesaplanmışlar ve askorbik asidin turunçgil sularının toplam antioksidan kapasitesine katkısını % 50' den fazla olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada da limon sularının askorbik asit içeriği değerlerindeki azalış ile antioksidan aktivite değerlerindeki azalış paralellik göstermiştir.

Askorbik asit, genel adı ile C vitamini, doğada en yaygın bulunan vitamin olup, turunçgil ve çilekgil meyveleri ile domates, lahana ve biber gibi bitkisel kökenli birçok üründe bol miktarda bulunmaktadır. Bu ürünler arasında askorbik asit bakımından en zengin ürünlerin başında turunçgiller gelmektedir. Limonlarda askorbik asit miktarı (mg/100mL), İnterdonat çeşidinde 44.48, Karalimon çeşidinde 65.09 ve Kütdiken çeşidinde ise 51.63 olarak bulunmuştur. Askorbik asidin, vücutta çeşitli fonksiyonları vardır. Bunlar içinde en önemlileri; indirgeyici özelliği ile vücutta oluşan serbest radikalleri gidermesi, demir alımını arttırması ve nitritler ile

reaksiyona girerek bunların amin ve amidlerle reaksiyonu sonucu oluşan karsinojen nitelikteki nitrozaminlerin oluşumunu engellemesidir. Askorbik asit oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarındaki rolü nedeniyle hemen hemen tüm canlı dokularda bulunmaktadır. Askorbik asidin birçok izomeri bulunmakla birlikte, doğada bulunan formu, L izomeridir. D izomerinin biyolojik aktivitesi düşüktür ve bu izomerin aktivitesi, L izomerinin aktivitesinin yaklaşık %10' u kadardır (Cemeroğlu, 2004).

4.3.6. Toplam Fenolik Madde İçerikleri

LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin toplam fenolik madde içeriği değerleri gallik asit cinsinden Çizelge 4.52, PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin toplam fenolik madde içeriği değerleri ise Çizelge 4.53' de verilmiştir.

Çizelge 4.52. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam fenolik madde içerikleri (mg/L)

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	221.46 ± 4.44 ^a _A	221.46 ± 4.44 ^a _A	221.46 ± 4.44 ^a _A	221.46 ± 4.44 ^a _A	221.46 ± 4.44 ^a _A
5	183.62 ± 5.28 ^b _C	199.11 ± 1.08 ^b _B	209.62 ± 3.03 ^b _A	197.56 ± 9.72 ^b _B	192.63 ± 3.09 ^b _{BC}
10	162.84 ± 3.12 ^c _A	162.95 ± 5.38 ^c _A	166.62 ± 1.77 ^c _A	173.14 ± 8.93 ^c _A	160.97 ± 5.37 ^c _A
15	145.72 ± 3.23 ^d _C	144.19 ± 8.54 ^c _C	165.00 ± 6.51 ^c _A	152.51 ± 5.16 ^d _{BC}	156.38 ± 1.61 ^c _{AB}
20	146.80 ± 8.48 ^d _A	144.49 ± 10.45 ^d _A	152.24 ± 4.74 ^d _A	148.98 ± 7.85 ^d _A	145.80 ± 2.60 ^d _A
25	143.71 ± 5.23 ^d _A	146.86 ± 7.76 ^d _A	151.40 ± 1.55 ^d _A	148.81 ± 3.23 ^d _A	146.93 ± 7.15 ^d _A
30	124.06 ± 4.19 ^e _B	130.30 ± 1.81 ^e _B	139.17 ± 4.60 ^e _A	127.01 ± 3.72 ^e _B	127.52 ± 2.11 ^e _B

^{a-e} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Limon suyu örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri depolamayla birlikte azalış göstermiştir. Fenolik maddeler üzerine, enzim aktivitesi, oksijen, ağır metal varlığının etkili olduğu literatürde bildirilmiştir (Cemeroğlu, 2004). Genel olarak Çizelge 4.52 incelendiğinde toplam fenolik madde içeriğini korumada PE(5Ag) ve PE(3ZnO) kodlu filmlerin diğer filmlere göre daha üstün olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.53. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam fenolik madde içerikleri (mg/L)

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	206.55 ± 8.55 ^a _A	206.55 ± 8.55 ^a _A	206.55 ± 8.55 ^a _A	206.55 ± 8.55 ^a _A	206.55 ± 8.55 ^a _A
5	193.53 ± 1.93 ^b _A	195.31 ± 7.61 ^a _A	199.80 ± 6.60 ^a _A	199.88 ± 11.44 ^a _A	204.42 ± 7.92 ^a _A
10	146.47 ± 0.95 ^c _A	152.14 ± 11.81 ^b _A	159.15 ± 6.27 ^b _A	151.32 ± 7.56 ^b _A	153.96 ± 8.22 ^b _A
15	139.12 ± 4.85 ^{cd} _A	143.30 ± 2.72 ^{bc} _A	134.58 ± 2.00 ^c _A	139.67 ± 12.43 ^{bc} _A	153.52 ± 9.02 ^b _A
20	129.83 ± 4.54 ^{de} _A	139.19 ± 3.40 ^{bc} _A	136.27 ± 2.66 ^c _A	132.69 ± 3.24 ^c _A	134.03 ± 4.41 ^c _A
25	126.39 ± 7.46 ^e _A	136.95 ± 3.19 ^c _A	133.88 ± 1.04 ^c _A	130.72 ± 2.05 ^c _A	131.21 ± 0.85 ^c _A
30	122.96 ± 10.49 ^e _A	134.72 ± 7.85 ^c _A	131.49 ± 0.64 ^c _A	128.75 ± 2.44 ^c _A	128.38 ± 3.06 ^c _A

^{a-e} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.53 incelendiğinde limon sularının toplam fenolik madde içeriğinin, LDPE esaslı ambalajlarda olduğu gibi depolamayla birlikte azalış gösterdiği görülmektedir. Depolama süresince nanopartikül içeren polipropilen esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerin toplam fenolik madde içeriklerinin, PP kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin toplam fenolik madde içeriğinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak bu farklılık istatistiksel olarak önemli (p>0.05) bulunmamıştır.

Fenolik bileşikler, benzen halkası içeren maddelerdir. En basit fenolik bileşik bir tane hidroksil grubu içeren benzen, yani fenoldür. Diğer tümfenolik maddeler bundan türemişlerdir. Fenolik bileşikler, "flavonoidler" ve "fenolik asitler (hidroksisinamik asitler ve hidroksibenzoik asitler)" olmak üzere iki gruba ayrılır. Fenolik bileşiklerden fenolik asitler ve flavonoidler; sebzeler, meyveler, çekirdekler, çaylar, şaraplar ve meyve sularında bulunmaktadır. Fenoliklerin dağılımı, türlerin, ekim, olgunlaşma derecesi ve yetiştirme, olgunlaşma ve depolamanın bir fonksiyonu olarak hem nicel hem de nitel farklılıkları göstermektedir. Bundan başka, fenolikler renk, acılık, sertlik ve lezzet üzerinde etkileri nedeniyle meyve ve meyve suyunun duyu kalitesine katkıda bulunmaktadır (Cemeroğlu ve ark., 2004).

4.3.7. Limon Suyunda Yapılan Mikrobiyolojik Analizler

4.3.7.1. Toplam Mezofilik Aerobik Bakteri Sayısı

LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin toplam bakteri içeriği değerleri Çizelge 4.54, PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin toplam aerobik bakteri içeriği değerleri ise Çizelge 4.55' de verilmiştir.

Çizelge 4.54. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam aerobik bakteri içerikleri (log kob/mL)

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	2.70 ± 0.08 ^{bc} _A	2.70 ± 0.08 ^a _A	2.70 ± 0.08 ^a _A	2.70 ± 0.08 ^a _A	2.70 ± 0.08 ^a _A
5	2.80 ± 0.07 ^{ab} _A	2.79 ± 0.06 ^a _A	2.72 ± 0.08 ^a _A	2.75 ± 0.05 ^a _A	2.73 ± 0.06 ^a _A
10	2.87 ± 0.03 ^a _A	2.73 ± 0.06 ^a _A	2.75 ± 0.05 ^a _A	2.79 ± 0.07 ^a _A	2.75 ± 0.13 ^a _A
15	2.78 ± 0.01 ^{ab} _A	2.66 ± 0.06 ^a _B	2.60 ± 0.05 ^a _B	2.71 ± 0.07 ^a _{AB}	2.70 ± 0.09 ^a _{AB}
20	2.66 ± 0.04 ^c _A	2.55 ± 0.17 ^a _A	2.36 ± 0.05 ^b _B	2.61 ± 0.09 ^a _A	2.65 ± 0.04 ^a _A
25	2.79 ± 0.01 ^{ab} _A	2.71 ± 0.05 ^a _A	2.58 ± 0.09 ^a _A	2.65 ± 0.11 ^a _A	2.75 ± 0.10 ^a _A
30	2.73 ± 0.07 ^{bc} _A	2.69 ± 0.07 ^a _A	2.58 ± 0.23 ^a _A	2.65 ± 0.05 ^a _A	2.55 ± 0.20 ^a _A

^{a-c} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-B} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.54 incelendiğinde depolama süresine bağlı olarak PE kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin toplam canlı bakteri sayısındaki değişimler istatistiksel olarak (p<0.05) önemli bulunmuştur. Her ambalaj kendi içerisinde değerlendirildiğinde PE(3Ag), PE(3ZnO) ve PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin depolamayla toplam canlı bakteri sayısındaki değişimler istatistiksel olarak önemsiz bulunurken, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin toplam canlı bakteri sayısı depolamanın 20. gününde önemli ölçüde azalmıştır.

Ambalajlar birbirleriyle kıyaslandığında depolamanın 20. gününde PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam canlı bakteri sayısının diğer ambalajlara göre düşük olması istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.05).

Çizelge 4.55. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam aerobik bakteri içerikleri (log kob/mL)

Zaman (gün)	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0	2.82 ± 0.01 ^b _A	2.82 ± 0.01 ^{cd} _A	2.82 ± 0.01 ^{bc} _A	2.82 ± 0.01 ^{ab} _A	2.82 ± 0.01 ^{ab} _A
5	2.93 ± 0.03 ^a _A	2.90 ± 0.02 ^{ab} _A	2.89 ± 0.03 ^{ab} _A	2.84 ± 0.07 ^a _A	2.84 ± 0.04 ^a _A
10	2.99 ± 0.05 ^a _A	2.93 ± 0.03 ^a _{AB}	2.93 ± 0.03 ^a _{AB}	2.85 ± 0.06 ^a _B	2.85 ± 0.06 ^a _B
15	2.97 ± 0.01 ^a _A	2.89 ± 0.01 ^{ab} _A	2.89 ± 0.03 ^{ab} _A	2.86 ± 0.08 ^a _A	2.84 ± 0.07 ^a _A
20	2.93 ± 0.06 ^a _A	2.85 ± 0.04 ^{bc} _A	2.85 ± 0.06 ^{ab} _A	2.86 ± 0.09 ^a _A	2.84 ± 0.07 ^a _A
25	2.79 ± 0.08 ^b _A	2.76 ± 0.05 ^d _A	2.75 ± 0.06 ^c _A	2.64 ± 0.18 ^c _A	2.69 ± 0.15 ^{bc} _A
30	2.84 ± 0.04 ^b _A	2.69 ± 0.06 ^e _B	2.63 ± 0.06 ^d _B	2.66 ± 0.04 ^{bc} _B	2.63 ± 0.06 ^c _B

^{a-e} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-B} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Çizelge 4.55 incelendiğinde depolama süresine bağlı olarak PP esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerin tamamında toplam canlı bakteri sayısındaki değişimler istatistiksel olarak (p<0.05) önemli bulunmuştur.

Ambalajlar birbirleriyle kıyaslandığında depolamanın 10. gününde gerek gümüş içerikli nanopartiküllerin gerekse çinko oksit nanopartiküllerinin ambalaj filmlerine istatistiksel olarak önemli düzeyde antibakteriyel etki kazandırdığı söylenebilir. Ancak çinko oksit nanopartiküllerini içeren filmlerin toplam canlı bakteri sayısının diğer ambalajlara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Depolamanın 30. gününde ise PP(5Ag) ve PP(5ZnO) filmlerle ambalajlanan örneklerin toplam canlı bakteri sayısı diğer ambalajlarla depolanan örneklere göre düşük olduğu ve bununda istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir.

4.3.7.2. Toplam Maya-Küf Sayısı

LDPE esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin toplam maya-küf içeriği Çizelge 4.56, PP esaslı polimer filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinin toplam maya-küf içeriği ise Çizelge 4.57' de verilmiştir.

Çizelge 4.56. LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının maya ve küf içerikleri (log kob/mL)

Zaman (gün)	PE	PE(3Ag)	PE(5Ag)	PE(3ZnO)	PE(5ZnO)
0	2.50 ± 0.02 ^b _A	2.50 ± 0.02 ^b _A	2.50 ± 0.02 ^b _A	2.50 ± 0.02 ^c _A	2.50 ± 0.02 ^d _A
5	2.85 ± 0.07 ^a _A	2.69 ± 0.08 ^a _{BC}	2.67 ± 0.02 ^a _C	2.71 ± 0.01 ^b _{BC}	2.78 ± 0.06 ^{bc} _{AB}
10	2.89 ± 0.04 ^a _A	2.72 ± 0.05 ^a _{AB}	2.73 ± 0.05 ^a _B	2.81 ± 0.03 ^a _{AB}	2.88 ± 0.01 ^a _{AB}
15	2.82 ± 0.10 ^a _A	2.74 ± 0.03 ^a _A	2.68 ± 0.02 ^a _A	2.74 ± 0.04 ^b _A	2.74 ± 0.05 ^c _A
20	2.84 ± 0.05 ^a _A	2.68 ± 0.09 ^a _B	2.72 ± 0.04 ^a _B	2.76 ± 0.05 ^{ab} _{AB}	2.77 ± 0.02 ^{bc} _{AB}
25	2.86 ± 0.04 ^a _A	2.69 ± 0.08 ^a _B	2.72 ± 0.01 ^a _B	2.73 ± 0.06 ^b _B	2.80 ± 0.06 ^{bc} _{AB}
30	2.90 ± 0.09 ^a _A	2.73 ± 0.06 ^a _B	2.71 ± 0.06 ^a _B	2.77 ± 0.03 ^{ab} _B	2.81 ± 0.02 ^{ab} _{AB}

^{a-d} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-C} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p≤0.05)

Çizelge 4.56 incelendiğinde, LDPE esaslı tüm ambalaj tiplerinde depolama süresince toplam maya-küf sayısının arttığı görülmektedir. Maya-küf sayısında başlangıç miktarına göre en az artış, 5AgPE kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinde belirlenmiştir. Toplam maya-küf sayısındaki en fazla artış ise nanopartikül içermeyen kontrol filmlerle ambalajlanan örneklerde olmuştur.

Çizelge 4.57. PP esaslı filmlerle ambalajlanan limon sularının maya ve küf içerikleri (log kob/mL)

Zaman	PP	PP(3Ag)	PP(5Ag)	PP(3ZnO)	PP(5ZnO)
0.gün	2.39 ± 0.04 ^c _A	2.39 ± 0.04 ^a _A	2.39 ± 0.04 ^a _A	2.39 ± 0.04 ^a _A	2.39 ± 0.04 ^a _A
5.gün	2.50 ± 0.11 ^{abc} _A	2.41 ± 0.09 ^a _A	2.41 ± 0.06 ^a _A	2.43 ± 0.15 ^a _A	2.42 ± 0.11 ^a _A
10.gün	2.55 ± 0.07 ^{ab} _A	2.44 ± 0.06 ^a _A	2.36 ± 0.21 ^a _A	2.44 ± 0.11 ^a _A	2.30 ± 0.10 ^a _A
15.gün	2.57 ± 0.03 ^a _A	2.50 ± 0.03 ^a _A	2.48 ± 0.09 ^a _A	2.46 ± 0.08 ^a _A	2.39 ± 0.11 ^a _A
20.gün	2.50 ± 0.09 ^{abc} _A	2.41 ± 0.07 ^a _A	2.38 ± 0.06 ^a _A	2.42 ± 0.05 ^a _A	2.42 ± 0.07 ^a _A
25.gün	2.43 ± 0.06 ^{bc} _A	2.35 ± 0.18 ^a _A	2.33 ± 0.19 ^a _A	2.36 ± 0.11 ^a _A	2.25 ± 0.06 ^a _A
30.gün	2.61 ± 0.04 ^a _A	2.34 ± 0.15 ^a _B	2.25 ± 0.10 ^a _B	2.34 ± 0.11 ^a _B	2.33 ± 0.15 ^a _B

^{a-c} Aynı sütundaki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

^{A-B} Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

PP esaslı ambalajların depolama süresince toplam maya-küf sayısı değerlendirildiğinde; PP kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerdeki değişim istatistiksel olarak önemli bulunurken, nanokompozit filmlerle ambalajlanan örneklerdeki değişim istatistiksel olarak önemsiz (p<0.05) bulunmuştur.

PP esaslı ambalajlar birbiriyle kıyaslandığında ise sadece depolamanın 30. gününde istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmuştur. Toplam maya-küf sayısında

başlangıca göre depolama sonunda artışın belirlendiği tek ambalaj tipinin nanopartikül kullanılmayan PP kodlu filmlerden üretilen ambalajların olduğu, farklı konsantrasyon ve tipte nanopartikül kullanılarak üretilen ambalajların tamamında ise toplam maya-küf sayısının başlangıca göre azaldığı görülmüştür. Toplam maya küf sayısındaki azalma istatistiksel olarak önemsiz bulunmasına rağmen kullanılan nanopartikül tiplerinin maya ve küflerin gelişimini sınırlandırdığı elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Ayrıca yapılan mikrobiyolojik analizler neticesinde, limon suyunun buzdolabı koşullarında (+4 °C) depolanması sırasında, maya ve küflerin bakterilere nazaran ortama daha iyi adapte olduğu söylenebilir.

Meyve ve sebzeler yetiştirmeleri ve hasat edilmeleri boyunca toprak, hava, su, böcekler ve diğer çeşitli hayvanlarla temas halinde olup yüzeyleri çeşitli mikroorganizmalarla kontamine olmaktadır. Mikroorganizmalar genelde meyvenin yüzeyinde veya yüzeye yakın bölgelerinde bulunur. Bu mikroorganizmalar ancak meyvenin yaralanıp berelenmesi veya işlenmek amacıyla ekstraksiyonu sırasında meyveye ve meyve suyuna geçebilir. Ancak, meyve suları düşük pH değerlerine (genellikle pH 3-4) sahip olmasına bağlı olarak mikroorganizma gelişimine fazlaca uygun değildir. Bunun başlıca nedeni meyve suyu bileşimindeki organik asitlerin birçok bakteri üzerine mikrobiyostatik ve/veya mikrobisidal etki göstermesi şeklinde açıklanmaktadır (Bağcı ve Temiz, 2006).

4.4. Süt Örneklerinde Yapılan Analiz Sonuçları

LDPE ve/veya PP polimeri esaslı film örnekleri ile ambalajlanan süt örneklerinin pH değerleri Çizelge 4.58, titrasyon asitliği değerleri Çizelge 4.59' da, toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı Çizelge 4.60' da verilmiştir.

Çizelge 4.58 incelendiğinde, tüm örneklerin depolamayla birlikte pH değerinde çok az bir azalış gözlenmiştir. Yine Çizelge 4.59 incelendiğinde tüm örneklerin titrasyon asitliği değerlerinde bir artış eğilimi olduğu görülmektedir. pH ve titrasyon asitliği değerlerindeki değişimler için, örnekler kendi içerisinde değerlendirildiğinde her ne kadar depolamayla birlikte önemli değişimler belirlense

de ambalajlar birbirleriyle kıyaslandığında aralarındaki fark önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).

Tüm örneklerin toplam mezofilik aerobik bakteri sayılarının depolamayla birlikte artış gösterdiği tespit edilmiştir. Toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı PE kodlu filmlerle ambalajlanan örnekler için 2.52 ile 3.41 log kob/mL iken, PE(5Ag) ve PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan süt örneklerinde sırasıyla 2.52 ile 3.19 log kob/mL ve 2.52 ile 3.23 log kob/mL arasında değişim göstermiştir. Benzer aralıktaki sonuçlar PP esaslı ambalajlarda da görülmektedir (Çizelge 4.60).

Zygoura ve ark. (2004) 550–600 µm kalınlığındaki çok katmanlı (HDPE+%2 TiO₂/HDPE+%4 karbon siyahı/ HDPE + %2 TiO₂), 550–600 µm kalınlığındaki tek katmanlı (HDPE +% 2 TiO₂), 300-350 µm kalınlığındaki şeffaf PET, 300-350 µm kalınlığındaki renklendirilmiş PET ve kontrol olarak lamine karton şişeleri (500mL'lik) kullanarak tam yağlı pastörize sütü ambalajlamışlar ve örneklerdeki kimyasal, mikrobiyolojik ve duysal değişiklikleri incelemişlerdir. Depolamayı 4 °C' de florasan ışık altında yapmışlar ve analizleri depolamanın başlangıcında, 1., 3., 5., ve 7. günlerinde uygulamışlardır. Depolamanın başlangıcında 4.65 log kob/mL olarak belirledikleri toplam aerobik mezofilik bakteri sayısı depolamanın 7. gününde ambalaj tiplerine bağlı olarak 6.56-7.12 log kob/mL arasında belirlemişler ve bu değerlerin Uluslararası Süt Federasyonun (IDF) sütün kalitesini koruyabilmesi için kabul ettiği üst limit değerlere (10^{-6} - 10^{-7}) kob/mL çok yakın olduğunu bildirmişlerdir.

Başka bir çalışmada 4 farklı ambalajın sütün kimyasal ve mikrobiyolojik stabilitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Araştırmada ambalaj tipi olarak 1 litrelik şeffaf poşet, 1 litrelik opak poşet, 2 litrelik iç yüzeyi plastik filmle lamine edilmiş karton kutu ve kontrol olarak 1 galonluk plastik (HDPE) kap kullanılmıştır. 5 °C de 8 gün depolamanın sonunda karton kutu için toplam bakteri sayısı 5.47 log kob/mL ve HDPE kap için 5.38 log kob/mL olarak belirlenmiş ve aralarında istatistiksel bir fark olmadığı rapor edilmiştir. Ancak aynı koşullarda depolanan şeffaf (3.22 log kob/mL) ve opak (1.50 log kob/ mL) yapıları HDPE bazlı poşetlerin toplam bakteri sayıları arasında istatistiksel olarak önemli farklılık olduğu bildirilmiştir (Erickson, 1997).

Vassila ve ark. (2002), farklı tip, kalınlık ve içerikteki filmlerle yaptıkları çalışmada tam yağlı pastörize sütü 4 °C' de florasan ışık altında 7 gün depolamışlar. Çalışmada 60 µm kalınlığındaki şeffaf LDPE film, 60 µm kalınlığındaki TiO₂ ile renklendirilmiş LDPE film, şeffaf koekstrüze (LDPE/poliamid/LDPE) film, TiO₂ ile renklendirilmiş koekstrüze (LDPE/poliamid/LDPE) film, 60 µm kalınlığındaki koekstrüze (LDPE + %2 TiO₂ / LDPE + %2 TiO₂ / LDPE + %4 karbon siyahı / LDPE + %2 TiO₂ / LDPE + %2 TiO₂) film ve 110 µm kalınlığındaki koekstrüze (LDPE + %2 TiO₂ / LDPE + %2 TiO₂ / LDPE + %4 karbon siyahı / LDPE + %2 TiO₂ / LDPE + %2 TiO₂) filmden üretilen poşetler kullanılmıştır. Farklı ambalajlardaki sütün toplam bakteri sayısını 6.01–6.34 log kob/mL arasında bulmuşlardır.

Literatürde yapılan çalışmalarda (Vassila ve ark., 1997; Zygoura ve ark., 2004) pastörize sütün 4-5 °C' de 7-8 gün depolanması sonucunda toplam bakteri sayısı 6-7 log kob/mL değerlerine ulaşmaktadır. Bu çalışmada ise 8 günlük depolama sonucunda toplam bakteri sayısı en yüksek 3.41 log kob/mL değerinde olmuştur. Toplam bakteri sayısındaki artışın az olması, süte uygulanan pastörizasyon normundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim ambalajlamanın yapıldığı ilk gün değeri de 2.52 log kob/mL olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.58. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin pH değerleri

Zaman (gün)	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0	6.798 ± 0.005 ^a	6.798 ± 0.005 ^a	6.798 ± 0.005 ^a	6.798 ± 0.005 ^a	6.798 ± 0.005 ^a	6.798 ± 0.005 ^a
2	6.788 ± 0.004 ^a	6.794 ± 0.008 ^a	6.790 ± 0.010 ^a	6.794 ± 0.005 ^a	6.798 ± 0.007 ^a	6.797 ± 0.009 ^a
4	6.794 ± 0.005 ^a	6.790 ± 0.002 ^a	6.790 ± 0.003 ^a	6.787 ± 0.003 ^b	6.794 ± 0.003 ^a	6.789 ± 0.002 ^{ab}
6	6.780 ± 0.003 ^a	6.793 ± 0.002 ^a	6.794 ± 0.004 ^a	6.786 ± 0.004 ^b	6.790 ± 0.008 ^{AB}	6.794 ± 0.002 ^{ab}
8	6.780 ± 0.002 ^a	6.793 ± 0.002 ^a	6.777 ± 0.003 ^b	6.780 ± 0.002 ^b	6.785 ± 0.005 ^a	6.786 ± 0.001 ^b

Çizelge 4.59. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin titrasyon asitliği değerleri

Zaman (gün)	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0	0.147 ± 0.002 ^b	0.147 ± 0.002 ^c	0.147 ± 0.002 ^b	0.147 ± 0.002 ^c	0.147 ± 0.002 ^b	0.147 ± 0.002 ^a
2	0.152 ± 0.002 ^b	0.151 ± 0.002 ^{bc}	0.150 ± 0.001 ^b	0.150 ± 0.001 ^{bc}	0.148 ± 0.002 ^b	0.149 ± 0.002 ^a
4	0.156 ± 0.007 ^a	0.156 ± 0.003 ^a	0.155 ± 0.003 ^a	0.152 ± 0.004 ^b	0.150 ± 0.002 ^b	0.150 ± 0.002 ^a
6	0.156 ± 0.001 ^a	0.152 ± 0.002 ^{ab}	0.155 ± 0.000 ^a	0.156 ± 0.001 ^a	0.156 ± 0.001 ^a	0.151 ± 0.005 ^a
8	0.157 ± 0.001 ^a	0.154 ± 0.001 ^{ab}	0.156 ± 0.000 ^a	0.156 ± 0.001 ^a	0.156 ± 0.001 ^a	0.154 ± 0.002 ^a

Çizelge 4.60. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı (log kob/mL)

Zaman (gün)	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0	2.52 ± 0.10 ^c	2.52 ± 0.10 ^c	2.52 ± 0.10 ^c	2.52 ± 0.10 ^d	2.52 ± 0.10 ^d	2.52 ± 0.10 ^d
2	2.64 ± 0.10 ^c	2.54 ± 0.06 ^c	2.55 ± 0.06 ^c	2.70 ± 0.02 ^c	2.61 ± 0.07 ^{cd}	2.60 ± 0.05 ^{cd}
4	2.83 ± 0.08 ^b	2.75 ± 0.09 ^b	2.67 ± 0.11 ^c	2.83 ± 0.03 ^{bc}	2.74 ± 0.04 ^c	2.74 ± 0.05 ^c
6	2.94 ± 0.04 ^b	2.84 ± 0.13 ^b	2.85 ± 0.07 ^b	2.92 ± 0.07 ^b	2.97 ± 0.04 ^b	2.94 ± 0.04 ^b
8	3.41 ± 0.08 ^a	3.19 ± 0.11 ^a	3.23 ± 0.07 ^a	3.39 ± 0.09 ^a	3.16 ± 0.15 ^a	3.20 ± 0.17 ^a

Farklı polimer filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin depolama sırasındaki askorbik asit içeriği değerleri Çizelge 4.61' de verilmiştir.

Çizelge 4.61 incelendiğinde depolamanın 8. gününde PE kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerin başlangıca göre askorbik asit kaybı yaklaşık % 36 iken, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 20, PE(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 38, PP kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 27, (5Ag)PP kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde % 14.5 ve PP(5ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan örneklerde yaklaşık % 21 olarak belirlenmiştir.

Ambalajlar birbirleriyle kıyaslandığında PP(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin askorbik asit içeriğinin diğer ambalajlara göre depolama süresince yüksek bulunmuştur. Ayrıca LDPE esaslı ambalajlara % 5 oranında gümüş içerikli nanopartikül ilavesinin, süt örneklerinin askorbik asit içeriğini korumada ambalaj filmine önemli bir özellik kazandırdığı Çizelge 4.61' den anlaşılmaktadır.

Zygoura ve ark. (2004) 550–600 µm kalınlığındaki çok katmanlı (HDPE+%2 TiO₂/HDPE+%4 karbon siyahı/ HDPE + %2 TiO₂), 550–600 µm kalınlığındaki tek katmanlı (HDPE +% 2 TiO₂), 300-350 µm kalınlığındaki şeffaf PET, 300-350 µm kalınlığındaki renklendirilmiş PET ve kontrol olarak lamine karton şişeleri (500mL'lik) kullanarak yaptıkları çalışmada, süt örneklerini 4 °C' de, florasan ışık altında 7 gün depolamışlardır. Depolama sonunda başlangıca göre vitamin A kaybını çok katmanlı HDPE şişe için % 8.8, tek katmanlı HDPE şişe için % 10.5, renklendirilmiş PET şişe için % 29.8, şeffaf PET şişe için % 50.9 ve lamine karton kutu için % 14 olarak belirlemişlerdir. Riboflovin kaybını da ambalaj örnekleri için sırasıyla % 18.4, % 20.6, % 30.9, % 47.1 ve % 19.8 olarak tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.61. Farklı filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin askorbik asit içeriği

Zaman (gün)	PE	5AgPE	5ZnOPE	PP	5AgPP	5ZnOPP
0	14.07 ± 0.02 ^a _A	14.07 ± 0.02 ^a _A	14.07 ± 0.02 ^a _A	14.07 ± 0.02 ^a _A	14.07 ± 0.02 ^a _A	14.07 ± 0.02 ^a _A
2	11.17 ± 0.59 ^b _D	13.49 ± 0.25 ^b _{AB}	12.49 ± 0.33 ^b _C	12.83 ± 0.67 ^b _{BC}	13.83 ± 0.12 ^a _A	13.66 ± 0.24 ^a _A
4	10.27 ± 0.25 ^c _D	13.04 ± 0.35 ^b _C	11.26 ± 0.35 ^c _C	12.38 ± 0.21 ^b _B	13.16 ± 0.33 ^b _A	12.71 ± 0.43 ^b _{AB}
6	10.72 ± 0.14 ^b _D	12.84 ± 0.40 ^c _A	10.71 ± 0.19 ^d _D	11.56 ± 0.24 ^c _C	13.14 ± 0.05 ^b _A	12.06 ± 0.07 ^c _B
8	9.04 ± 0.09 ^d _D	11.30 ± 0.09 ^d _B	8.71 ± 0.13 ^e _E	10.24 ± 0.12 ^d _C	12.03 ± 0.08 ^c _A	11.15 ± 0.31 ^d _B

a-d Aynı sütündeki farklı küçük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

A-D Aynı satırdaki farklı büyük harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Nanoteknolojideki ilerlemeler ve gıda ambalajlamada nanoteknolojinin kullanımının artmasıyla nanokompozit film üretim kavramı önem kazanmıştır. Ayrıca son yıllarda nanoteknoloji konusunda yapılan çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Bu kapsamda her geçen gün yeni nano-parçacıkların üretimi gerçekleştirilmekte ve bu nano-parçacıkların yeni uygulama alanları bulunmaktadır. Nano-parçacıkların gıdaların ambalajlanmasında kullanımı da güncel bir konudur. Çalışma kapsamında çinko oksit nanopartikülleri ve gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksitin farklı miktarları iki farklı polimerde (LDPE ve PP) kullanılarak ambalaj filmleri üretilmiştir.

Filmlerin Özellikleri

Optiksel özellikler: Gerek LDPE esaslı filmlerin gerekse PP esaslı filmlerin içeriğindeki gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit miktarı arttıkça filmlerin "L*" değerinin nanopartikül miktarına bağlı olarak polinomik azaldığı, "a*" ve "b*" değerlerinin kontrol örneklerinkine göre polinomik artış gösterdiği bulunmuştur.

%3 oranına kadar çinko oksit ilavesi filmlerin "L*" değeri üzerinde istatistiksel olarak önemli bir değişikliğe neden olmazken, % 5 oranında çinko oksit ilavesi L* değerinde önemli bir azalışa, b* ve ΔE değerinde ise artışa neden olmuştur. % 5 oranında çinko oksit konsantrasyonu ile filmlerin matlaştığı ve renginin koyulaştığı saptanmıştır.

Filmlerin ışık geçirgenliği değerinin de nanopartikül tipi ve miktarına bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. Film içerisindeki nanopartikül miktarı arttıkça filmlerin mor ötesi ışınları absorbans değeri de artmıştır. Ayrıca mor ötesi ışınları soğurmada çinko oksit nanopartiküllerinin gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksite göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Mekanik özellikler: Nanopartikül ilavesi (gümüş içerikli veya çinko oksit) LDPE esaslı filmlerin gerilme mukavemeti ve yüzde uzama miktarı (%UM) değerlerinde azalışlara neden olmuştur. Gümüş nanopartikülü içeren filmlerin gerilme mukavemeti değerleri nanopartikül içermeyen filmlerden daha düşük olarak belirlenmiş, ancak aralarındaki fark istatistiki olarak önemli bulunmamıştır.

Çinko oksit nanopartiküllerinin, gümüş içerikli nanopartiküllere kıyasla LDPE esaslı filmlerin gerilme mukavemetini daha çok azalttığı belirlenmiştir. PE(5ZnO) filminin gerilme mukavemeti değeri 15.36 MPa iken, PE(5Ag) filminin gerilme mukavemeti değeri 17.09 MPa olarak hesaplanmıştır.

LDPE esaslı filmlerde olduğu gibi PP esaslı film içerisindeki gümüş içerikli nanopartikül veya çinko oksit nanopartikülü miktarı arttıkça gerilme mukavemeti ve % uzama miktarının azaldığı belirlenmiştir. Gerilme mukavemeti değerlerindeki azalış LDPE esaslı filmlerle karşılaştırıldığında daha yüksek olmuştur. %1, %3 ve %5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit veya çinko oksit nanopartikülü içeren PP esaslı filmlerin gerilme mukavemeti değerlerinin nanopartikül içermeyen PP filmlere göre önemli ölçüde düşük olduğu, fakat %1 ve %3 oranında nanopartikül içeren PP esaslı filmlerin gerilme mukavemeti değerleri arasında ise istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Bariyer Özellikleri: Gerek gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit gerekse çinko oksit nanopartikülü ilavesi LDPE filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliği hızını azaltmıştır. Artan nanopartikül ilavesiyle geçirgenlik hızı değerlerinde daha fazla düşüşler meydana gelmiştir. %5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit ilavesinin LDPE filmlerin (PE(5Ag)) oksijen geçirgenliği hızını, nanopartikül içermeyen LDPE esaslı filmlere (PE) göre yaklaşık % 14 oranında azalttığı, % 5 çinko oksit nanopartikülü ilavesinin ise % 16 oranında azalttığı belirlenmiştir.

LDPE esaslı filmlerde olduğu gibi, gerek gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit, gerekse çinko oksit nanopartikülü ilavesi, PP esaslı filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliklerini azaltmıştır. Benzer şekilde artan nanopartikül ilavesiyle geçirgenlik hızı değerlerinde daha fazla düşüşler meydana gelmiştir. % 5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit veya çinko oksit

nanopartikülü ilavesinin PP filmlerin oksijen geçirgenliği hızını % 22 oranında azalttığı belirlenmiştir.

Migrasyon Değerleri: Üretilen filmlerin toplam migrasyon değerleri 10 mg/dm² limit değerinin altında çıkmıştır. Ancak %3 ve %5 oranında çinko oksit nanopartikülleri içeren LDPE esaslı filmlerin (PE(3ZnO), PE(5ZnO)) asitli gıdaları temsil eden %3' lük asetik asit içinde yapılan analizlerinde toplam migrasyon değeri sırasıyla 15.93 ve 23.29 mg/dm² olarak tespit edilmiştir. Proje kapsamında filmlerden gıda benzeri maddeler içerisine geçebilecek çinko ve gümüş miktarları belirlenmiş ve sonuçlar toplam migrasyon değerleri ile paralellik göstermiştir.

Antibakteriyel Özellikleri: Yapılan analizler sonucunda %5' den daha düşük oranda çinko oksit veya gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit içeren filmlerin, nanopartikül içermeyen filmlerle (PE veya PP) kıyaslandığında gerek *E. coli*' nin gerekse *S. aureus*' un canlılığı üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Polimerlere (LDPE veya PP) % 5 oranında çinko oksit veya gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit ilavesi ise filmlere *E. coli*' ye karşı antibakteriyel etki kazandırmıştır.

Yüzey ve Kimyasal Yapı Özellikleri: Elektron mikroskobu altında yapılan incelemelerde nanopartiküllerin film yüzeylerinde iyi bir şekilde yayıldığını ve topaklanmadığını gözlenmiştir. Çinko oksit nanopartiküllerinin film yüzeyinde gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksite nazaran film yüzeyinde pürüzlenmelere daha az sebebiyet verdiği, dolayısıyla polimerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

Filmlerin kimyasal yapı özelliklerini belirlemek ve film bileşenleri arasındaki etkileşimi ortaya koymak amacıyla yapılan FT-IR analizi sonuçlarına göre, gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit ve çinko oksit nanopartiküllerinin ilavesi LDPE ve PP polimerlerine ait fonksiyonel gruplar üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmazken, nanopartikül miktarına bağlı farklı şekil ve büyüklüklerde yeni pik girişimlerinin olduğu tespit edilmiştir.

Muz Örneklerinin Farklı Filmlerle Ambalajlanması

Suda Çözünür Kurumadde ve Titrasyon Asitliği İçeriği: Suda çözünür kuru madde miktarındaki en fazla artış ambalajsız olarak depolanan muzlarda, daha sonra ise PE esaslı ambalajlarla depolanan muzlarda olduğu belirlenmiştir. Ambalajsız olarak depolanan muz örneklerinin titrasyon asitliği miktarının diğer örneklerle göre yüksek olduğu belirlenmiştir. PE esaslı ambalajlarla depolanan örneklerin PP esaslı ambalajlarla depolananlara göre titrasyon asitliği miktarını daha iyi muhafaza ettiği belirlenmiştir. Nanopartikül ilavesinin ise asitliği muhafaza etmede önemli bir etkisi olmamıştır.

Meyve Kabuk Rengi: Ambalajsız olarak depolanan örnekler depolamanın son gününde en düşük L* (54.81) değerini alırken, bu değeri PP esaslı ambalajlarla paketlenen muz örneklerinin L* değeri takip etmiştir (58.72-63.82). Muz örneklerinin parlaklığını ve beyazlığını en iyi LDPE esaslı ambalajlarla korunduğu belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında nanopartikül içermeyen (PE) filmlerle nanopartikül ilavesi yapılmış LDPE esaslı (PE(5Ag), PE(5ZnO)) filmlerle ambalajlanan örnekler arasında L* değeri bakımından önemli bir farklılık belirlenmemiştir.

Muz örneklerinin yeşilliğini ifade eden "-a*" değeri tüm örneklerde depolama süresince artış göstermiştir. Tüm muz örneklerinin depolama süresiyle birlikte b* değeri önce artış daha sonra azalış göstermiştir.

Meyve Kabuk Sertliği: Uzun süreli muhafazada LDPE esaslı filmlerin kabuk sertliği ve meyve eti sertliğini muhafaza etmede PP esaslı filmlere kıyasla daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Ambalajlı muzlarda ağırlık kaybı LDPE esaslı olanlarda, PP esaslı ambalajlarla depolanan muz örneklerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Filmlere ilave edilen nanopartiküllerin ise kontrol gruplarına göre ağırlık kaybı üzerine önemli bir etkilerinin olmadığı belirlenmiştir.

Gümüş ve çinko oksit içerikli LDPE esaslı ambalajlarla depolanan örneklerin sakkaroz, glikoz ve früktoz içerikleri nanopartikül içermeyen LDPE esaslı ambalajlara göre depolamanın 10. gününe kadar daha düşük olmuştur.

Depolamanın 10. gününe kadar PE filmlerle depolanan örneklerin, PE(5Ag) ve PE(5ZnO) filmlerle depolananlara göre ürettikleri etilen miktarı daha yüksek olmuştur. Bu sonuçtan yola çıkarak filmlere nanopartikül ilavesinin muzların etilen üretimi miktarı üzerine etkisinin olduğu söylenebilir. Ancak depolamanın 10. gününde üretilen etilen miktarı tüm örneklerde aynı seviyede gerçekleşmiştir. PP esaslı filmlerde de nanopartikül ilavesinin üretilen etilen miktarını azaltmada etkisi olduğu belirlenmiştir.

Yapılan enstrümantal ve duyuşsal analizler neticesinde muz örneklerinin olgunlaşmasını geciktirerek uzun süreli muhafazasında LDPE esaslı filmlerin PP esaslı filmlere göre daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir. Ayrıca nanopartikül ilavesi muz örneklerinde etilen salınımını azaltarak ve şeker içeriğini düşük tutarak ambalaj filmine önemli sayılabilecek özellikler kazandırmıştır. LDPE esaslı filmler ile ambalajlanan örneklerde muz kabuk renginin tamamen sarıya dönmeden raf ömrünü tamamlaması ve depolama ile ambalaj içerisinde biriken nemin dezavantaj oluşturabileceği düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmaların perfore ambalaj üretimi, ambalaj üzerindeki delik sayısı ve büyüklüğünün optimizasyonu üzerine yoğunlaştırılmasının, muzun muhafaza süresini arttırmada önemli faydalar sağlayacağı düşünülmektedir.

Limon Sularının Farklı Filmlerle Ambalajlanması

pH değerlerinin bütün örneklerde depolamaya bağılı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Limon suyu örneklerinin pH değerleri LDPE esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerde 2.48 ile 2.38 arasında değişmiştir. PP esaslı ambalajlarla paketlenen limonların pH değeri ise 2.49 ile 2.41 arasında değişmiştir. PE(5Ag) ve PE(3ZnO) kodlu filmlerle ambalajlanan limon sularının pH değerlerindeki değişim, diğer filmlerle ambalajlanan örneklerin pH değerindeki değişimden daha az olduğu bulunmuştur.

Taze limon suyu örneklerinin antioksidan aktivite değerini korumada LDPE esaslı filmlere %5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit ilavesi ve %3 oranında çinko oksit nanopartiküllerinin ilavesi filmlere daha iyi özellik

kazandırmıştır. Polipropilen esaslı filmlerde ise nanopartiküllerin ilave edilmesi, kontrol ambalajlara göre, antioksidan aktivite değerini korumada daha başarılı olmuştur.

Askorbik asit içeriğini korumada da LDPE esaslı filmlere %5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit ilavesi yapılarak üretilen filmlerin daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Polipropilen esaslı filmlere ise nanopartikül tipine bağlı olmaksızın % 5 oranında ilave edilen partiküllerin askorbik asit içeriğini korumada önemli sayılabilecek özellik kazandırdığı belirlenmiştir.

LDPE esaslı filmler fenolik madde içeriğini korumada kendi içerisinde değerlendirildiğinde PE(5Ag) kodlu filmlerin daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Polipropilen esaslı filmlerle ambalajlanan örneklerin toplam fenolik madde içerikleri değerlendirildiğinde ise nanopartikül ilavesinin filmlere toplam fenolik madde içeriğini korumada istatistiksel olarak önemli bir özellik kazandırmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$).

Limon sularına uygulanan mikrobiyolojik analizler sonucunda, depolamanın 20. gününde PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan limon sularının toplam canlı bakteri sayısının diğer ambalajlara göre düşük olması istatistiksel olarak ($p<0.05$) önemli bulunmuştur. Maya-küf sayısında da başlangıç miktarına göre en az artış, PE(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan limon suyu örneklerinde belirlenmiştir.

PP esaslı ambalajlarda yapılan analizler sonucunda ise PP(5Ag) ve PP(5ZnO) filmlerle ambalajlanan örneklerin toplam canlı bakteri sayısı diğer ambalajlarla depolanan örneklerle göre daha düşük olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). PP esaslı ambalajlar maya-küf sayıları bakımından birbiriyle kıyaslandığında ise sadece depolamanın 30. gününde istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmuştur. Toplam maya-küf sayısında başlangıca göre depolama sonunda artışın belirlendiği tek ambalaj tipinin nanopartikül kullanılmayan PP kodlu filmlerden üretilen ambalajların olduğu, farklı konsantrasyon ve tipte nanopartikül kullanılarak üretilen ambalajların tamamında ise toplam maya-küf sayısının başlangıca göre azaldığı görülmüştür. Toplam maya küf sayısındaki azalma istatistiksel olarak önemsiz bulunmasına rağmen kullanılan nanopartikül tiplerinin maya ve küflerin gelişimini sınırlandırdığı belirlenmiştir.

Sütün Farklı Filmlerle Ambalajlanması

Sütün farklı içerikte nanopartikül içeren ve nanopartikül içermeyen düşük yoğunluklu ve polipropilen esaslı filmlerle ambalajlanarak yapılan çalışmada; ambalajlar arasında sütün toplam canlı bakteri sayısı bakımından istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir.

Farklı filmlerle ambalajlanan sütlerin askorbik asit içeriğini kıyaslandığında PP(5Ag) kodlu filmlerle ambalajlanan süt örneklerinin askorbik asit içeriğinin diğer ambalajlara göre depolama süresince yüksek bulunmuştur. Ayrıca LDPE esaslı ambalajlara % 5 oranında gümüş nanopartikülü dolgulu titanyum dioksit ilavesinin, süt örneklerinin askorbik asit içeriğini korumada ambalaj filmine önemli bir özellik kazandırdığı belirlenmiştir.

Son yıllarda literatüre yansıyan toksisite çalışmalarına göre, nanopartiküllerin insan sağlığı üzerine zararlı etkilerinin olabileceği ifade edilmekle birlikte bu konuda bazı belirsizliklerin olduğu ve bunu aydınlatmak için daha detaylı toksikolojik çalışmalara gereksinim duyulduğu belirtilmektedir. Bundan dolayı tüketici sağlığını ve çevreyi olumsuz etkileyecek kullanımlardan kaçınılmalıdır. Yasal düzenlemelerin ve nanopartiküllerin kullanım oranlarının belirlenebilmesi için migrasyon ve toksisite çalışmalarına hız verilmelidir.

Sonuç olarak çalışmanın, nanokompozit ambalaj filmi üretimi üzerine yapılacak olan benzer çalışmalara yararlı olacağına ve çalışma sonuçlarının kurgulanacak yeni çalışmalara öncülük edeceğine inanılmaktadır.



KAYNAKLAR

- ABBAS, M.F. 1997. Jujube. In S. Mitra (Ed.), Postharvest Physiology and storage of tropical and subtropical fruits (pp. 405-415). Wallingford: CAB International.
- ABDULKASIM, P., SONGCHITSOMBOON, S., TECHAGUMPUCH, M., BALEE, N., SWATSITANG, P., SUNGPUAG, N., 2007. Antioxidant capacity, total phenolics and sugar content of selected thai health beverages. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 58(1): 77-85.
- ADAY, M.S., CANER, C. 2011. The applications of active packaging and chlorine dioxide for extended shelf life of fresh strawberries. *Packaging Technology and Science*, 24 (3): 123-136.
- AMMAWATH, W., MAN, Y.B.C., YUSOF, S., RAHMAN, R.A., 2001. Effects of variety and stage of fruit ripeness on the physicochemical and sensory characteristics of deep-fat-fried banana chips. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 1166–1171.
- AN, J., ZHANG, M., WANG, S., TANG, J. 2008. Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP. *LWT-Food Science and Technology*, 41 (6), 1100–1107.
- ANONIM 2013a. < <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji>
- ANONIM 2013b. Innovative Research and Products Inc., Nano-enabled Packaging for the Food and Beverage Industry–A Global Technology, Industry and Market Analysis, 2009.
- ASTM D3985-05, Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor, ASTM International.
- ASTM D882-02, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International.
- ASTM F1249-06, Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor, ASTM International.

- AVELLA, M., DE VLIEGER, J. J., ERRICO, M. E., FISCHER, S., VACCA, P., VOLPE, M. G., 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93(3), 467–474.
- AYANA, B. 2007. Antimikrobiyel Yenilebilir Filmlerin Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 60 s.
- AYHAN, Z. 2012. Yeni Ambalaj Teknolojileri (T. Baysal, F. İçier editör), Gıda Mühendisliğinde Isıl Olmayan Teknolojiler, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, Türkiye, s. 43-75.
- BAĞCI, U. ve TEMİZ A. 2006. Taze Sıkılmış Meyve Sularının Mikrobiyolojik Kalitesi. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 04, 1-20
- BODAGHI, H. vd. 2013. Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO₂ nanocomposite food packaging film by in vitro and in vivo tests. *LWT-Food Science and Technology*, 50, 702-706.
- BOUDHRIOUA, N., Giampaoli, P., Bonazzi, C. 2003. Changes in aromatic components of banana during ripening and air-drying. *Food Science Technology*, 36 (6): 633–642.
- BUSOLO, M. A., FERNANDEZ, P., OCIO, M. J., LAGARON, J. M., 2010. Novel silver-based nanoclay as an antimicrobial in polylactic acid food packaging coatings. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 27 (11), 1617–1626.
- CANAN, İ., 2012. Anamur Yöresinde Yetişen Muzların Muhafazasında Değişik Derim Sonrası Uygulamaların Raf Ömrü, Meyve Kalitesi ve Fizyolojisi Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 171 s.
- CEMEROĞLU, B. 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi.1.Cilt. 3. Baskı. Kültür ve Turizm Bakanlığı Yayınları, 670 s.
- CEMEROĞLU, B. 2007. Gıda Analizleri, Gıda Teknolojileri Derneği Yayınları, No: 34, 535 s.
- CHAWENGKIJWANICH, C., HAYATA, Y. 2008. Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate escherichia coli in vitro and in actual tests. *Int. J. Food Microbiol.*, 123 (3), 288-292.

- CHEN, Y., CAO, X., Chang, P.R., Huneault, M.A. 2008. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch, *Carbohydrate Polymer*, 73,(1)8-17.
- CHENG, Q., LI, C., PAVLINEK, V., SAHA, P., WANG, H., 2006. Surface-Modified Antibacterial TiO₂/Ag+nanoparticles: Preparation and Properties. *Appl. Surf. Sci.*, 252 (12); 4154-4160.
- COLES, R. 2003. *Food Packaging Technology*. Blackwell Pub. Ltd, London, Great Britain, Pp: 338.
- DADBIN, S., NOFERESTI, M., FROUNCHI, M. 2008. Oxygen Barrier LDPE/LLDPE/Organoclay Nano-Composite Films for Food Packaging. *Macromolecular Symposia*, 274, 22–27.
- de MOURA M.R., AOUADA, F.A., AVENA-BUSTILLOS, R.J., MCHUGH, T.H., KROCHTA, J.M., MATTOSO, L.H.C. 2009. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. *Journal of Food Engineering*, 92 (4), 448-453.
- DE MOURA, M.R., LOREVICE, M.V, MATTOSO, L.H.C., ZUCOLOTTI, V. 2011. Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles. *Journal of Food Science*, 76 (2), N25-N29.
- DUNCAN, T. V., 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363 (1), 1–24.
- EFSA, 2005. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings. In: *Processing aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a Request from the Commission Related to a 7th List of Substances for Food Contact Materials*. EFSA Journal 201.
- EMAMIFAR, A., KADIVAR, M., SHAHEDI, M., SOLEIMANIAN-ZAD, S. 2010. Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11 (4), 742–748.

- EMAMIFAR, A., KADIVAR, M., SHAHEDI, M., SOLEIMANIAN-ZAD, S., 2011. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. *Food Control*, 22 (3-4), 408-413.
- ERICKSON, M., 1997. Chemical and microbial stability of fluid milk in response to packaging and dispensing. *International Journal of Dairy Technology*, 50, 107–111.
- ESPITIA, P. J. P., SOARES, N. F. F., COIMBRA, J. S. R., ANDRADE, N. J., CRUZ, R. S., MEDEIROS, E. A. A., 2012. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food Bioprocess Technol.*, 5:1447–1464.
- FAYAZ, A.M., BALAJI, K., GIRILAL, M., KALAICHELVAN, P.T., VENKATESAN, R. 2009. Mycobased synthesis of silver nanoparticles and their incorporation into sodium alginate films for vegetable and fruit preservation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (14), 6246-6252.
- FDA. 2009. US Food and Drug Administration, Fed. Regist. 74, 11476.
- FELLOW, P. J., 2000. *Food Processing Technology: Principles and Practice*, Second Edition. Wood Head Publishing-CRC Press LLC. 608 s.
- FERNANDES, K.M., de CARVALHO, V.D., CAL-VIDAL, J. 1979. Physical changes during ripen-ing of silver bananas. *Journal of Food Science*, 44, 1254–1255.
- FERNANDEZ, A., PICOUET, P., LORET, E. 2010. Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon. *International Journal of Food Microbiology*, 142(1–2), 222–228.
- FORTUNATI, E., PELTZER, M., ARMENTANO, I., JIMÉNEZ, A., KENNY, J.M. 2013. Combined effects of cellulose nanocrystals and silver nanoparticles on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Journal of Food Engineering*, 118 (1), 117–124.

- GONZALEZ-MOLINA E., A. MORENO, D., GARCIA-VIGUERA, C., 2009. A New Drink Rich in Healthy Bioactives Combining Lemon and Pomagranate Juices. *Food Chemistry* 115: 1364-1372.
- GONZALEZ-MOLINA, E., MORENO, D.A., 2008. Genotype and Harvest Time Influence the Phytochemical Quality of Fino Lemon Juice (*Citrus limon* (L.) *Burm. F.*) for Industrial Use. *J. Agric. Food Chem.* 56, 1669–1675.
- HAN, J. H., 2008. Packaging for Nonthermal Processing of Food. Wiley-Blackwell Pub., Iowa, 248 s.
- HAN, Y. S., NİE, L. H., 2004. The mechanism of protecting fresh and preparation of nano TiO₂ thin film. *Journal of Zhuzhou Institute of Technology*, 18, 148–150.
- HU, Q., FANG, Y., YANG, Y., MA, N., ZHAO, L. 2011. Effect of nanocomposite-based packaging on postharvest quality of ethylene-treated kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during cold storage. *Food Research International*, 44 (6), 1589–1596.
- HUANG, Y., CHEN, S., BING, X., GAO, C., WANG, T., YUAN, B., 2011. Nanosilver migrated into food-simulating solutions from commercially available food fresh containers. *Packaging Technology and Science*, 24: 291–297.
- HUBBARD, N.L., PHARTR, D.M., HUBER, S.C., 1990. Role of sucrose phosphate synthase in sucrose biosynthesis in ripening bananas and its relationship to the respiratory climacteric. *Plant Physiology*, 94, 201–208.
- İÇİER, F., BAYSAL, T. 2012. Gıda Teknolojisinde Minimal İşleme, Gıda Mühendisliğinde Isıl Olmayan Teknolojiler, Baysal T, İçier F (baş editor), Nobel Akademik Yayıncılık, Türkiye, s. 1-10.
- JIA, X., LI, Y., CHENG, Q., ZHANG, S., ZHANG, B. 2007. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate. *European Polymer Journal*, 43 (4), 1123-1131.

- JIN, T., SUN, D., SU, J.Y., ZHANG, H., SUE, H. 2009. Antimicrobial efficacy of zinc oxide quantum dots against *L. monocytogenes*, *S. enteritidis*, and *E. coli* O157:H7. *Journal of Food Science*, 74 (1), M46-M52.
- JING, Z., GUO, D., WANG, W., ZHANG, S., QI, W., LING, B. 2011. Comparative study of titania nanoparticles and nanotubes as antibacterial agents. *Solid State Sciences*, 13(9), 1797-1803.
- KANKAYA T. 2011. Farklı Poliolefin/Kil Nanokompozit Malzemeler ile Üretilen Ambalajların Diyet Bisküvilerin Kalitesine Etkisinin Belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Isparta, Türkiye, 83 s.
- KAREL, M., 2003. Protective Packaging of Foods. (M. Karel ve D.B. Lund, editör). *Physical Principles of Food Preservation*, Marcel Dekker Inc., New York, s. 514-588.
- KARTAL, S., 2010. Çileğin Raf Ömrünün Mikroperfore Filmler ve Oksijen Tutucular Kullanılarak Denge Modifiye Atmosfer ile Arttırılması. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale, Türkiye, 114 s.
- KARTHIAYANI, A., VARADHARAJU, N., SIDDHARTH, M., 2013. Textural properties of banana (*Musa acuminata*) stored under modified atmosphere conditions using diffusion channel. *Journal of Agricultural Engineering and Biotechnology*, 1(1), 17-22.
- KIM, B., KIM, D., CHO, D., CHO, S., 2003. Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected foodborne pathogenic bacteria. *Chemosphere*, 52 (1), 277-281.
- KIM, J.Y., HAN, S.I., KIM, D.K., KIM, S.H. 2009. Mechanical reinforcement and crystallization behavior of poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites induced by modified carbon nanotube. *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, 40(1), 45-53.
- KIM, J.Y., HAN, S.I., KIM, S.H. 2007. Crystallization behaviors and mechanical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate)/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *Polymer Engineering Science*, 47 (11), 1715-1723.

- KLIMCZAK, I., MALECKA, M., SZLACHTA, M., GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO, A., 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis*. 20; 313–322.
- KRISTO, E., BILIADERIS, C.G. 2007. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymer*, 68,(1) 146-158.
- LAHTINEN, K., KÄÄRIÄINEN, T., JOHANSSON, P., KOTKAMO, S., MAYDANNIK, P., SEPPÄNEN, T., KUUSIPALO, J., CAMERON, D.C. 2014. UV protective zinc oxide coating for biaxially oriented polypropylene packaging film by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 570 (Part A), 33–37.
- LEE, H. S., CASTLE, W. S., 2001. Seasonal changes of carotenoid pigments and color in Hamlin, Earlygold, and Budd blood orange juices. *J. Agric. Food Chem.* 49: 877-88.
- LEE, J.H., JUNG, D., HONG, C.E., RHEE, K.Y., ADVANI, S.G. 2005. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. *Composites Science and Technology*, 65(13), 1996–2002.
- LEPOT, N., VAN BAELE, M.K., VAN DEN RUL, H., D’HAEN, J., PEETERS, R., FRANCO, D., MULLENS, J. 2011. Influence of incorporation of ZnO nanoparticles and biaxial orientation on mechanical and oxygen barrier properties of polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(3), 1616–1623.
- LI, H., LI, F., WANG, L., SHENG, J., XIN, Z., ZHAO, L., XIAO, H., ZHENG, Y., HU, Q., 2009b. Effect of Nano-packing on Preservation Quality of Chinese Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd). *Food Chemistry*, 114 (2), 547-552.
- LI, X., LI, W., JIANG, Y., DING, Y., YUN, J., TANG, Y., ZHANG, P. 2011. Effect of nano-ZnO-coated active packaging on quality of fresh-cut ‘Fuji’ apple. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 1947–1955.

- LI, X.H., XING, Y.G., JIANG, Y.H., DING, Y.L., LI, W.L. 2009a. Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 2161–2168.
- MANEERAT, C., HAYATA, Y. 2008. Photocatalytic gas-phase photocatalytic oxidation of ethylene with TiO₂-coated packaging film for horticultural Products. *ASABE*, 51(1): 163-168.
- MANEERAT, C., HAYATA, Y., EGASHIRA, N., SAKAMOTO, K., HAMAI, Z., KUROYANAGI, M. 2003. Photocatalytic reaction of TiO₂ to decompose ethylene in fruit and vegetable storage. *ASABE*, 46(3): 725–730.
- MESSER, J.W., BEHNEY, H.M., LEUDECKE, L.O., 1985, Microbiological count methods, *Standart Methods For The Examination of Dairy Products*, (G.H., Richardson editör), 15th ed, American Public Health Association, Washington D.C. 133-141 s.
- NUNES, C.N., YAGIZ, Y., EMOND, J.P. 2013. Influence of environmental conditions on the quality attributes and shelf life of ‘Goldfinger’ bananas. *Postharvest Biology and Technology*, 86, 309–320.
- ÖZDEMİR, M. 2011. Nanoteknoloji ile Bariyer Film Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi, Proje No: 107O785
- PAL, B., SINGH, I., ANGRISH, K., AMINEDI, R., DAS, N., 2012. Rapid photokilling of gram-negative *Escherichia coli* bacteria by platinum dispersed titania nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics*. 136, 21-27.
- POLYDERA, A. C., STOFOROS, N. G., TAOUKIS, P. S., 2005. The effect of storage on the antioxidant activity of reconstituted orange juice which had been pasteurized by high pressure or heat. *International Journal of Food Science and Technology*. 39: 783–791.
- PRASHANTHA, K., SOULESTIN, J., LACRAMPE, M.F., KRAWCZAK, P., DUPIN, G., CLAES, M. 2009. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties, *Composite Science Technology*, 69(11-12), 1756-1763.

- PREMANATHAN, M., KARTHIKEYAN, K., JEYASUBRAMANIAN, K., MANIVANNAN, G. 2011. Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomedicine*, 7(2), 184-192.
- RAY, S.S., YAMADA, K., OKAMOTO, M., UEDA, K. 2002. Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. *Nano Letters*, 2(10), 1093-1096.
- ROBINSON, J.C., 1996. Bananas and plantains. In *Crop Production Science in Horticulture series*, CAB International, Wallingford, UK. 238 s.
- ROJAS-GRAU, M.A., SOBRINO-LOPEZ, A., TAPIA, M.S., MARTÍN-BELLOSO, O. 2006. Browning inhibition in fresh-cut “Fuji” apple slices by natural antibrowning agents. *Journal of Food Science*, 71, 59–65.
- ROSTAN, E.F., DEBUYS, H.V., MADEY, D.L., PINNELL, S.R. 2002. Evidence supporting zinc as an important antioxidant for skin, *International Journal of Dermatology*, 41(9), 606–611.
- SINGH, R. P., 1994. Scientific principles of shelf life evaluation. (C.M.D., Man, ve A.A., Jones, editör). *Shelf Life Evaluation of Foods Scientific principles of shelf life evaluation*, Chapman & Hall, Londra, 3-24 s.
- SOLIVA-FORTUNY, R., RICART-COLL, M., ELEZ-MARTÍNEZ, P., MARTÍN-BELLOSO, O. 2007. Internal atmosphere, quality attributes and sensory evaluation of MAP packaged fresh-cut Conference pears. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 208–213.
- SONG, H., LI, B., LIN, Q.B., WU, H.J., CHEN, Y., 2011. Migration of silver from nanosilver–polyethylene composite packaging into food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 28 (12), 1758-1462.
- STEELE, R. 2004. *Understanding and measuring the shelf-life of food*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, pp:383.
- SUN, L., RIPPON, J.A., COOKSON, P.G., KOULAEVA, O., WANG, X. 2009. Effects of undoped and manganese-doped zinc oxide nano particles on the colour fading of dyed polyester fabrics. *Chemical Engineering Journal*, 147(2-3), 391–398.

- TANG, S., ZOU, P., XIONG, H., TANG, H. 2008. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymer*, 72(3), 521-526.
- TAŞ, E., AYHAN, Z., 2005. Taze Meyve ve Sebzelerin Modifiye Atmosferde Paketlenmesi. *Hasad Gıda Dergisi*, 21:244
- TIWARI, B.K., MUTHUKUMARAPPAN, K., O'DONNELL, CULLEN, P.J., 2009. Modelling colour degradation of orange juice by ozone treatment using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 88: 553-560.
- TÜBİTAK,2012.http://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/TEYDEB/1511/gida/1511-GIDA-2012-GHS-02.pdf (Erişim Tarihi: 06.10.2013).
- ÜÇÜNCÜ, M., 2007. Gıda Ambalajlama Teknolojisi, Meta Basım, İzmir, pp: 896.
- VASSILA, E., BADEKA, A., KONDYLI, E., SAVVAIDIS, I., KONTOMINAS, M. G., 2002. Chemical and microbiological changes in fluid milk as affected by packaging conditions. *International Dairy Journal*, 12, 715–722.
- WANG, N., ZHAO, C., SHI, Z., SHAO, Y., LI, H., GAO, N. 2009. Co-incorporation of MMT and MCM-41 nanomaterials used as fillers in PP composite. *Materials Science and Engineering: B*. 157(1–3), 44–47.
- WU, T.S., WANG, K.X., LI, G.D., SUN, S.Y., SUN, J., CHEN, J.S., 2010. Montmorillonite-supported Ag/TiO₂ nanoparticles: an efficient visible-light bacteria photodegradation material. *ACS Appl. Mater. Int.*, 2 (2), 544-550.
- XU, G., LIU D., CHEN, J., YE, X., MAA, Y., SHI, J., 2008. Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. *Food Chemistry* 106: 545–551.
- YANG, F.M., LI, H.M., LI, F., XIN, Z.H., ZHAO, L.Y., ZHENG, Y.H., HU, Q.H., 2010. Effect of nano-packing on preservation quality of fresh strawberry (*Fragaria ananassa* Duch. cv *Fengxiang*) during storage at 4 degrees C. *J. Food Sci.*, 75 (3), 236-240.
- ZHOU, L., LV, S., HE, G., HE, Q., SHI, B., 2011. Effect of PE/AG₂O nano-packaging on the quality of apple slices. *Journal of Food Quality*, 34 (3), 171-176.

ZYGOURA, P., MOYSSIADI, T., BADEKA, A., KONDYLI, E., SAVVAIDIS, I.,
KONTOMINAS, M.G., 2004. Shelf life of whole pasteurized milk in Greece:
effect of packaging material. Food Chemistry, 87, 1–9.





ÖZGEÇMİŞ

01/01/1988 yılında Antalya' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya' da tamamladı. Lisans eğitimini Gıda Mühendisliği alanında Mustafa Kemal Üniversitesinde 2009 yılında tamamladı. Yüksek lisans programını Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde tamamladı. 2011 yılında Yüksek Öğretim Kurumunun (YÖK) Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı kapsamında Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Aynı yıl Ç.Ü. Gıda Mühendisliği Anabilim dalında doktora çalışmasına başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.



EKLER



EK 1. Muz örneklerinin duysal analizleri için kullanılan duysal değerlendirme formu

Panelistin Adı:

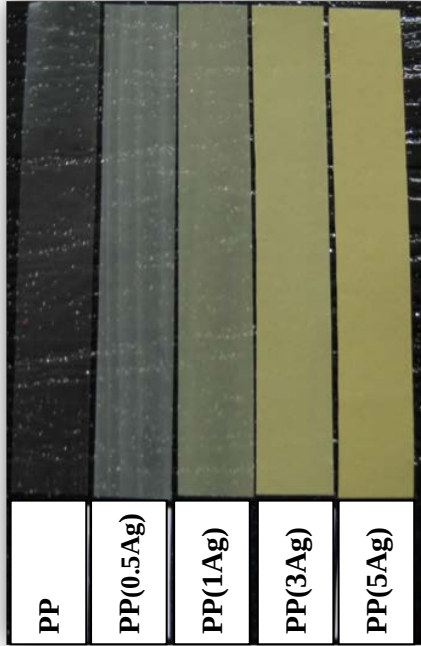
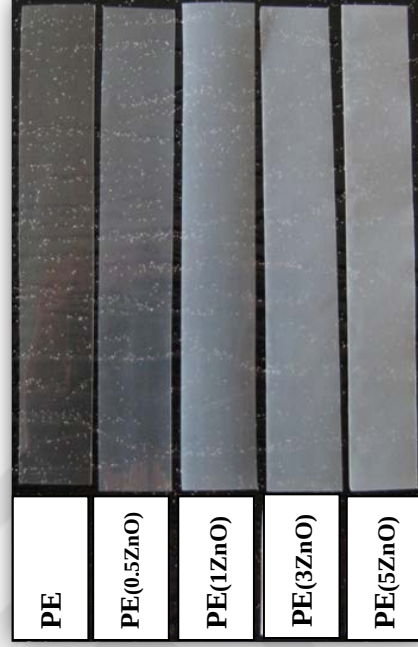
Tarih:

Muz örneklerinin duysal kalitelerinin değerlendirilmesinde aşağıdaki tanımlamalara uygun olarak puanlama yapınız.

Puan ve tanımlama					
Özellik	1 Çok kötü	2 Kötü	3 Kabul edilebilir	4 İyi	5 Çok iyi
Kabuk rengi	Tamamen sarı, kahverengi benekli lekelenmeler (7. olgunluk aşaması)	Tamamen sarı (6. olgunluk evresi)	Yeşilden daha çok sarı renkte (5. olgunluk evresi)	Yarı yeşil - yarı sarı renkte (4. olgunluk aşaması)	Açık yeşil renkte (3. olgunluk aşaması)
Sertlik	Son derece yumuşak	Yumuşak	Küçük yumuşaklık belirtileri	Kabul edilebilir sertlikte	Arzu edilir sertlikte
Çürüme	%76-100 çürüme; meyve tamamen çürümüş durumda	51-74% çürüme, Şiddetli çürüme	%26-50 çürüme, orta çürüme	%1-25 çürüme,	Çürüme yok
Tat	Aşırı olgunlaşmış meyve tadı	Olgun muz özellikleri, tatlı tat	Kabul edilebilir tatlılıkta	Az miktarda yeşilimsi beğenilebilir tat	Yeşilimsi tat
Aroma	İstenmeyen kokular ve aşırı olgunlaşmış meyve	Aşırı olgunlaşmış muz aroması	Hoş aroma	Yeşilimsi hoş aroma	Yeşilimsi aroma

	107 nolu örnek	381 nolu örnek	219 nolu örnek	261nolu örnek	531nolu örnek	105 nolu örnek	604 nolu örnek
Kabuk rengi							
Sertlik							
Çürüme							
Tat							
Aroma							

EK 2. Üretilen filmlerin görüntüsü



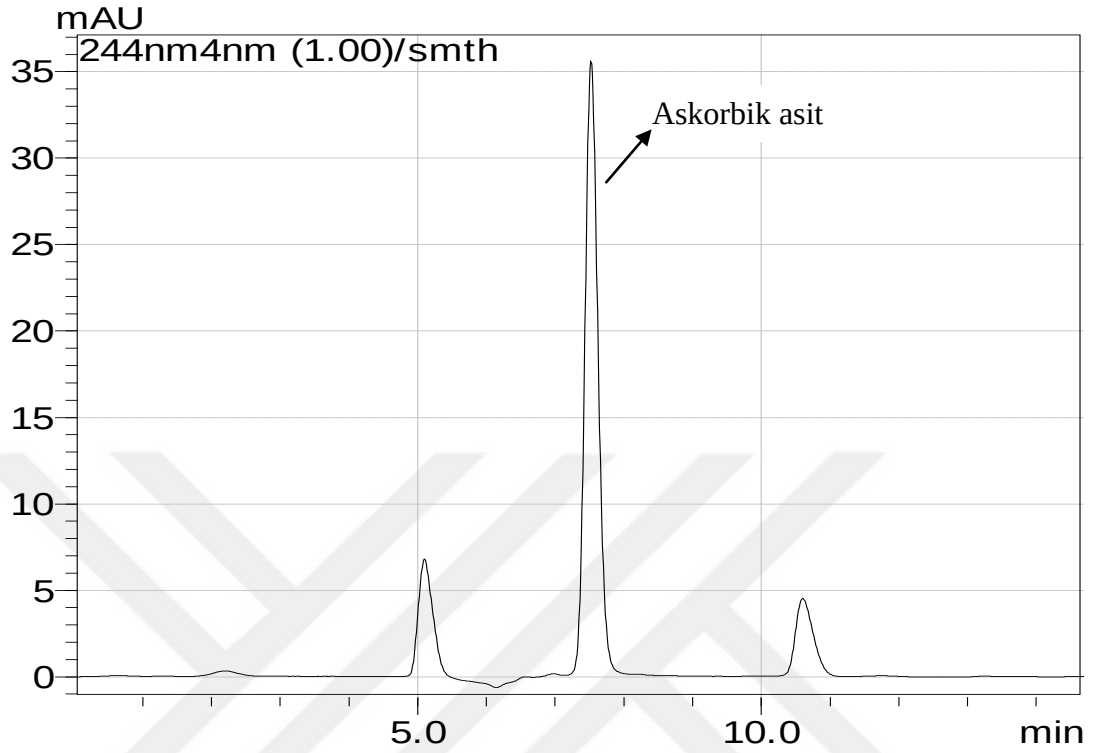
EK 3. Ambalajsız ve farklı filmlerle ambalajlanan muz örneklerinin depolamanın 8. günündeki görüntüsü



EK 4. Ambalajsız ve perfore ambalaj filmleriyle paketlenen muzların depolamanın 9. günündeki görüntüsü



EK 5. Limon suyunda bulunan askorbik asitin HPLC kromotogramı



EK 6. Süt örneğinde bulunan askorbik asitin HPLC kromotogramı

