

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DEFNE YAPRAĞI EKSTRAKTI VE ESANSİYEL YAĞI
KULLANILARAK ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE
ÜRETİLEN ZEİN BAZLI NANOLİFLERİN KIYMA
MUHAFAZASINDA KULLANIMI**

**Hazırlayan
Firdevs ÇİMEN**

**Danışman
Prof. Dr. Lütfiye EKİCİ**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2023
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DEFNE YAPRAĞI EKSTRAKTI VE ESANSİYEL YAĞI
KULLANILARAK ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE
ÜRETİLEN ZEİN BAZLI NANOLİFLERİN KIYMA
MUHAFAZASINDA KULLANIMI
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Firdevs ÇİMEN**

**Danışman
Prof. Dr. Lütfiye EKİCİ**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2021-10802 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2023
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Firdevs ÇİMEN

“Defne Yaprağı Ekstraktı ve Esansiyel Yağı Kullanılarak Elektroeğirme Yöntemi ile Üretilen Zein Bazlı Nanoliflerin Kıyma Muhafazasında Kullanımı” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Firdevs ÇİMEN

Danışman

Prof. Dr. Lütfiye EKİCİ

II. Danışman

Doç. Dr. Kevser KAHRAMAN

Gıda Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Zülal KESMEN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanından ayırıp ilgi ve sabırla bana yol gösteren, yaşadığım her sorunda yanına çekinmeden gidebildiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Lutfiye EKİCİ'ye

Çalışmanın ilerleyebilmesi için zaman ayırıp faydalı olabilmek adına elinden gelenin fazlasını yapan, ilgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli ikinci danışman hocam Doç. Dr. Kevser KAHRAMAN'a

Laboratuvar imkânlarından faydalandığım Prof. Dr. Niğmet UZAL, Prof. Dr. Sevil ALBAYRAK ve Arş. Gör. Dr. Necati ÇETİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Tuğba Dursun ÇAPAR'a, çalışmanın yoğun laboratuvar döneminde yardımları ile destek olan Ferhan İLİKLİ, Kübra ERGİN, Burçin YILMAZ ve Cansu İNANIR ÇEVİKER'e teşekkür ederim.

Aramızdaki kilometrelerce mesafeye rağmen desteğini her zaman yanımda hissettiğim, her türlü sıkıntı ve problemimde beni yalnız bırakmayan, motivasyon kaynağım canım teyzem Betül SELMAN'a ve çok sevgili dostum Adile KEKLİK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince beni daima destekleyen, bana güvenen, bugünlere gelmemde emeği çok olan annem Emel ÇİMEN'e, babam Hasan ÇİMEN'e ve kardeşlerim Enes ÇİMEN ve biricik Zeynep Feyza ÇİMEN'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2021-10802) teşekkürlerimi sunarım.

Firdevs ÇİMEN

Ocak 2023, KAYSERİ

DEFNE YAPRAĞI EKSTRAKTI VE ESANSİYEL YAĞI KULLANILARAK ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZEİN BAZLI NANOLİFLERİN KIYMA MUHAFAZASINDA KULLANIMI

Firdevs ÇİMEN

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2023
Danışman: Prof. Dr. Lütfiye EKİCİ**

ÖZET

Mevcut tez başlıca 2 aşamadan oluşmaktadır. Tezin ilk aşamasında elektroegirme yöntemi kullanılarak defne yaprağı türevlerini (defne yaprağı ekstraktı ve esansiyel yağı) içeren zein bazlı nanolifler üretilmiştir. Üretilen nanoliflerin karakterizasyon ve biyoaktivite analizleri gerçekleştirilmiştir. En düşük çapa sahip grubun 100,61 nanometre (nm) çapındaki saf zein nanolifi (Z) olduğu saptanmış olup, defne yaprağı türevi miktarına paralel olarak lif çapının arttığı belirlenmiştir. Biyoaktivitesi en yüksek grubun %30 oranında defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif (Z-DE30) olduğu saptanmış olup, toplam fenolik madde miktarı 44,34 mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g kuru madde (KM), toplam flavanoid madde miktarı 13,54 mg kateşin/g KM, DPPH değeri %92,61 ve TEAC değeri 0,095 μ mol trolox/mg düzeyinde tespit edilmiştir. Tezin ikinci aşamasında nanolifler dana kıymanın ambalajlanmasında kullanılmıştır. Ambalajlanan örnekler 4°C’de 9 gün depolanmıştır. Depolamanın 0., 1., 3., 6. ve 9. günlerinde peroksit değeri, p-anisidin, tiyobarbütirik asit (TBA), toplam uçucu bazik azot (TVB-N), renk ve pH analizleri yapılmıştır. Sonuçlar %30 oranında defne yaprağı türevi içeren nanoliflerle ambalajlanan örneklerin daha yüksek oksidatif stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Depolamanın 6. günü kontrol (K) ve Z-DE30 örneklerinin peroksit değeri sırası ile 10,39 ve 5,40 meq O₂/kg yağ düzeyinde belirlenmiştir. Depolamanın son günü K ve Z-DE30 örneklerinin p-anisidin değeri sırası ile 9,52, 5,54 μ mol/ μ g, TBA değeri 0,436, 0,095 mg MDA/kg ve TVB-N değeri 22,30, 13,25 mg N/100 g düzeyinde saptanmıştır. Defne yaprağı türevlerini içeren nanoliflerin, kıyma örneklerinin renk stabilitesini önemli ölçüde ($p<0,05$) koruduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroegirme, Nanolif, Ambalajlama, Defne yaprağı, Zein

USE OF ZEIN-BASED NANOFIBERS PRODUCED BY ELECTROSPINNING METHOD USING BAY LEAF EXTRACT AND ESSENTIAL OIL IN MINCED MEAT PRESERVATION

Firdevs CIMEN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, January 2023

Supervisor: Prof. Dr. Lutfiye EKICI

ABSTRACT

The present thesis consists of two main stages. In the first stage of the thesis, zein-based nanofibers containing bay leaf derivatives were produced by using electrospinning method. Characterization and bioactivity analyzes of the nanofibers were carried out. It was determined that the group with the lowest diameter was pure zein nanofiber (Z) with a diameter of 100.61 nm, and it was determined that the fiber diameter increased in parallel with the amount of bay leaf derivative. It was determined that the group with the highest bioactivity was the nanofiber (Z-DE30) containing 30% bay leaf extract, the total amount of phenolic substance content is 44.34 mg GAE/g DM, the total flavonoid substance content is 13.54 mg catechin/g DM, DPPH value is 92.61% and TEAC value is 0.095 μmol trolox/mg. In the second stage of the thesis, nanofibers were used in the packaging of minced beef. Packaged samples were stored at 4°C for 9 days. Peroxide number, p-anisidine, TBA, TVB-N, color and pH analyzes were performed on the 0th, 1st, 3rd, 6th and 9th days of storage. The results showed that samples packaged with nanofibers containing 30% bay leaf derivative had higher oxidative stability. On the 6th day of storage, the peroxide value of control (K) and Z-DE30 samples were determined at 10.39 and 5.40 meq O₂/kg oil levels, respectively. On the last day of storage, the p-anisidine, TBA and TVB-N values of the K sample were 9.52 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$, 0.436 mg MDA/kg and 22.30 mg N/100 g, respectively. The p-anisidine, TBA and TVB-N values of the Z-DE30 sample were 5.54 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$, 0.095 mg MDA/kg and 13.25 mg N/100 g, respectively. It was determined that nanofibers containing bay leaf derivatives significantly preserved the color stability of minced meat samples ($p<0.05$).

Keywords: Electrospinning, Nanofiber, Packaging, Bay leaf, Zein

İÇİNDEKİLER

DEFNE YAPRAĞI EKSTRAKTI VE ESANSİYEL YAĞI KULLANILARAK ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZEİN BAZLI NANOLİFLERİN KIYMA MUHAFAZASINDA KULLANIMI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu	4
1.2. Araştırmanın Amacı	6
1.3. Araştırmanın Önemi.....	7
1.4. Literatür Çalışması.....	7
1.4.1. Nanoteknoloji	7
1.4.2. Gıda Alanında Nanoteknoloji.....	9
1.4.3. Gıda Ambalajlamada Nanoteknoloji	10
1.4.4. Nanoyapılar	12
1.4.4.1. Nanolifler ve Kullanım Alanları	12
1.4.4.2. Nanolif Üretim Yöntemleri.....	13

1.4.4.2.1. Fibrilasyon	13
1.4.4.2.2. Eriyikten (Meltblown)	14
1.4.4.2.3. Çiftbileşenli	14
1.4.4.3. Elektroegirme	15
1.4.4.3.1. Tarihçe	15
1.4.4.3.2. Çalışma Prensibi.....	16
1.4.4.4. Üretilen Nanoliflerin Özelliklerini Etkileyen Parametreler.....	17
1.4.4.4.1. Çözelti Özellikleri.....	18
a) Konsantrasyon	18
b) Moleküler ağırlık	18
c) Viskozite	18
d) Yüzey gerilimi	19
e) İletkenlik	19
1.4.4.4.2. İşlem Parametreleri	20
a) Voltaj.....	20
b) Akış Hızı	21
c) Toplayıcı.....	21
d) Mesafe	22
1.4.4.4.3. Çevresel Faktörler.....	23
1.4.4.5. Nanolif Üretiminde Kullanılacak Materyaller	23
1.4.4.5.1. Defne Yapağı.....	23
1.4.4.5.2. Zein Polimeri	27

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Materyaller	31
2.1.1. Hammadde	31
2.1.2. Kimyasal Malzemeler ve Kullanılan Ekipmanlar	31
2.2. Yöntem	33
2.2.1. Defne Yapağı Ekstraksiyonu	33
2.2.2. Kurutulmuş Defne Yapağında Yapılan Analizler	34
2.2.2.1. Biyoaktivite Analizleri	34
2.2.2.1.1. Toplam Fenolik Analizi	34

2.2.2.1.2. Toplam Flavanoid Analizi	34
2.2.2.1.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite Analizi.....	35
2.2.2.1.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC) Tayini.....	35
2.2.3. Elektroeğirme Yöntemi Kullanılarak Nanolif Üretimi	36
2.2.3.1. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması.....	36
2.2.3.2. Nanolif Üretimi.....	37
2.2.4. Nanoliflerde Yapılan Analizler.....	38
2.2.4.1. Nanoliflerin Karakterizasyonu	38
2.2.4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	38
2.2.4.1.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi	39
2.2.4.1.3. X-ışını Kırınımı (XRD)	39
2.2.4.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	39
2.2.4.2. Nanoliflerin Biyoaktivite Analizleri	39
2.2.4.2.1. Toplam Fenolik Analizi	39
2.2.4.2.2. Toplam Flavanoid Analizi	40
2.2.4.2.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite Analizi.....	40
2.2.4.2.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC) Tayini.....	40
2.2.5. Gıda Uygulaması.....	40
2.2.5.1. Kıyma Örneklerinin Nanoliflerle Ambalajlanması	40
2.2.5.2. Ambalajlanan Kıyma Örneklerinde Yapılan Analizler	41
2.2.5.2.1. Genel Bileşim Analizleri	41
2.2.5.2.1.1. Kuru Madde Analizi	41
2.2.5.2.1.2. Kül Miktarı Analizi.....	42
2.2.5.2.1.3. Protein Tayini	42
2.2.5.2.1.4. Toplam Yağ Miktarı Analizi.....	43
2.2.5.2.1.5. Soğuk Ekstraksiyon ile Yağ Eldesi	43
2.2.5.2.2. Oksidasyon Analizleri.....	44
2.2.5.2.2.1. Peroksit Değeri	44
2.2.5.2.2.2. p-Anisidin (p-Av) Değeri	44
2.2.5.2.2.3. TOTOX Değeri.....	45
2.2.5.2.2.4. Tiyoarbutirik Asit (TBA) Sayısı	45
2.2.5.2.2.5. Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) Analizi	45
2.2.5.2.3. Renk Analizi	46

2.2.5.2.4. pH	46
2.2.6. İstatistiksel Analiz.....	46

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Defne Yaprağı Biyoaktivite Özellikleri.....	47
3.1.1. Toplam Fenolik Miktarı.....	47
3.1.2. Toplam Flavanoid Miktarı.....	48
3.1.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite	49
3.1.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC)	49
3.2. Nanoliflerin Özellikleri.....	50
3.2.1. Nanoliflerin Karakterizasyon Özellikleri	50
3.2.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	50
3.2.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi	54
3.2.1.3. X-ışını Kırınımı (XRD)	57
3.2.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	59
3.2.2. Nanoliflerin Biyoaktivite Özellikleri	61
3.2.2.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı	61
3.2.2.2. Toplam Flavanoid Miktarı.....	63
3.2.2.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite.....	64
3.2.2.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC).....	66
3.3. Ambalajlanan Kıyma Örneklerinde Yapılan Analizler	67
3.3.1. Genel Bileşim.....	67
3.3.2. Oksidasyon Analizleri	68
3.3.2.1. Peroksit Değeri	68
3.3.2.2. p-Anisidin (p-Av) Değeri	71
3.3.2.3. TOTOX Değeri.....	74
3.3.2.4. Tiyo Barbütirik Asit (TBA)	76
3.3.2.5. Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N).....	79
3.3.3. Renk	83
3.3.4. pH.....	89

4. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Sonuç ve Öneriler.....	93
KAYNAKÇA	99
ÖZGEÇMİŞ.....	129



KISALTMALAR

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

BHA: Bütillenmiş hidroksi anisol

DPPH: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil

EVOH: Etilen vinil alkol

FTIR: Fourier dönüşümlü kızılötesi

GAE: Gallik asit eşdeğeri

kDa: Kilodalton

KM: Kuru ağırlık

LLDPE: Düşük yoğunluklu polietilen

meq: Miliekivalent

nm: Nanometre

PLGA: Poli(laktik-ko-glikolid)

PVA: Polivinil alkol

PVC: Polivinil klorür

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

TBA: Tiyobarbitürik asit

TEAC: Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite

TEM: Transmisyon elektron mikroskobu

XRD: X-ışınları kırınımı

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler.....	31
Tablo 2.2. Tez çalışmasında kullanılan ekipmanlar.....	32
Tablo 2.3. Nanolif üretimi için hazırlanan polimer çözeltilerin içeriği	36
Tablo 3.1. Defne yaprağı ekstraktının biyoaktivitesi.....	48
Tablo 3.2. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflere ait TG analizine ilişkin veriler.....	61
Tablo 3.3. Zein bazlı nanoliflerin biyoaktivitesi.....	63
Tablo 3.4. Kıyma örneklerinin genel bileşimi	68
Tablo 3.5. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak depolanan kıyma örneklerinin peroksit değerleri.....	68
Tablo 3.6. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin p-anisidin değerleri.	72
Tablo 3.7. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin TOTOX değerleri.....	74
Tablo 3.8. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak depolanan kıyma örneklerinin TBA değerleri.....	76
Tablo 3.9. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin TVB-N değerleri.....	79
Tablo 3.10. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin renk parametreleri.....	85
Tablo 3.11. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin pH değerleri.	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Farklı alanlardaki nanolif uygulamaları.....	13
Şekil 1.2. Elektroegirme işleminin kurulum diyagramı a) yatay kurulum ve b) dikey kurulum.....	17
Şekil 1.3. Defne yaprağının a) ön yüzü b) arka yüzü.....	23
Şekil 1.4. Türkiyede 2005-2015 yılları arasında defne yaprağı üretim miktarı	24
Şekil 2.1. Tez çalışmasında kullanılan elektroegirme cihazı.....	38
Şekil 2.2. Zein bazlı nanolif ile kıyma örneğinin ambalajlanması.....	41
Şekil 3.1. Saf zein nanolifi ile farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı içeren zein bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri (25.00 KX).....	52
Şekil 3.2. Farklı oranlarda defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein bazlı nanolifler ile %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifin SEM görüntüleri (25.00 KX)	53
Şekil 3.3. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflere ait FTIR spektrumları	56
Şekil 3.4. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı ve zein bazlı nanoliflere ait XRD grafiği.....	57
Şekil 3.5. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflere ait TGA termogramları	60
Şekil 3.6. Zein bazlı nanoliflerin DPPH metodu ile antioksidan aktivite analizi	65

GİRİŞ

Ambalaj, içerisine koyulan ürünü dış etkilere koruyan, biyolojik ve kimyasal kontaminasyonlara karşı ürünün kalite ve güvenliğini sağlayan, taşıma ve depolama işlemlerinde kolaylık gösteren bir sistemdir (Moeini vd., 2021; Öcal ve Karapınar, 2016). Gıda ambalajının temel fonksiyonu bozulma ile sonuçlanabilecek birçok çevresel faktörün gıda ile temasını engelleyerek gerçekleşmesi istenmeyen oksidatif ve kimyasal reaksiyonları sınırlandırmaktır (Öcal ve Karapınar, 2016). Ambalajlar aynı zamanda ürünün içeriği, kullanımı ve depolama şartları hakkında tüketiciyi bilgilendirmektedir (Yılmaz ve Altay, 2014).

Teknolojinin gelişimi ile beraber gıda ambalajlarından beklenen fonksiyonlar değişmeye başlamıştır. Ambalajların fiziksel ve kimyasal bozulmaları önleme, taşıma ve depolama işlemlerinde kolaylık sağlamanın yanı sıra daha komplike işlevlere sahip olması üretici ve tüketici için zamanla bir ihtiyaç haline gelmiştir (Öcal ve Karapınar, 2016). Günümüzde gıdaların duyu özelliklerini ve kalitesini koruyarak raf ömrünü uzatabilen yeni ambalajlama tekniklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu kapsamda çok işlevli aktif bileşiklerin ambalaj materyallerine dâhil edilerek ambalajlara fonksiyonel özelliklerin kazandırıldığı aktif ambalajlama sistemleri geliştirilmiştir (Moeini vd., 2021). Aktif ambalajlama gıdanın güvenliğini sağlayarak gıdaya arzu edilen özellikleri kazandırmak ve raf ömrünü iyileştirmek için ambalajın hem gıda maddesi hem de çevresi ile olumlu etkileşime girdiği sistemlerdir (Moeini vd., 2021; Yılmaz ve Altay, 2014). Geleneksel “inert ambalajlama” ile karşılaştırıldığında yeni bir teknoloji olan aktif ambalajlama sistemi oksijen tutucular, antioksidanlar ve antimikrobiyal ajanlar gibi farklı türden aktif bileşikler içermektedir (Kuai vd., 2021).

Gıdaların bozulmasında oksidasyon büyük önem taşımaktadır. Oksidasyon; yağlarda acılaşma, yağ içeren diğer gıdalarda renk, lezzet ve tekstür bozukluğu ile sonuçlanan, gıdaların kalitesini ve duyu özelliklerini olumsuz yönde etkileyen bir reaksiyondur. Gıda endüstrisi lipid oksidasyonunu azaltmak, toksik oksidasyon ürünlerinin oluşumunu

engellemek, mikrobiyal aktiviteyi sınırlandırmak ve gıdaların raf ömrünü iyileştirmek amacıyla doğal veya sentetik yapıdaki katkı maddelerinin kullanımı üzerine yoğunlaşmaktadır (Faydaoğlu ve Sürücüoğlu, 2013; Shahidi ve Zhong, 2015). Sentetik katkı maddelerinin olası sağlık riskleri taşıması sebebi ile tüketicilerin doğal ürünlere olan talepleri artmaktadır. Bu nedenle gıda endüstrisi doğal antimikrobiyal ve antioksidan maddelerin kullanımına yönelmektedir. Doğal antimikrobiyal ve antioksidan maddelerin en önemli kaynakları arasında bitkisel materyaller yer almaktadır. Bitkisel materyallerden elde edilen ekstraktların biyoaktif özellikleri genellikle yapılarında bulunan fenolik bileşikler ve esansiyel yağlar ile ilişkilendirilmektedir (El vd., 2014).

Sentetik antioksidanlar ile kıyaslandıklarında daha az antioksidan etki gösteren doğal materyallerden elde edilen ekstraktların, ürün formülasyonlarına doğrudan ilavesi zordur. Nitekim beklenen etkilerin görülebilmesi için yüksek miktarlarda ilave edilmeleri gerekmektedir. Yüksek miktarlarda ilave edilen doğal ekstraktlar ise ürünün renk, lezzet ve viskozite gibi özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Oudjedi vd., 2019). Benzer şekilde düşük konsantrasyonlarda bile yoğun koku ve güçlü aromaya sahip olan esansiyel yağlar, ilave edildikleri gıdaların organoleptik olarak kabul edebilirliğini düşürmektedir. Ayrıca esansiyel yağların hidrofobik ve uçucu özellikleri, koruyucu olarak kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Christaki vd., 2021). Doğrudan ilavedeki zorluklar sebebiyle son yıllarda bitkisel ekstraktlar ve esansiyel yağlar, aktif ambalajlama sistemi kapsamında ambalaj materyallerine dahil edilmeye başlanmıştır (Oudjedi vd., 2019). Ambalaj materyallerine dahil edilen antioksidan ve antimikrobiyal özellikteki bu aktif bileşikler dağıtım ve depolama işlemlerinde gerçekleşebilecek oksidatif bozulma ve mikrobiyal aktiviteyi sınırlandırarak gıdaların raf ömrünü uzatmaktadır (Jafarzadeh vd., 2020).

Esansiyel yağ ve bitkisel ekstraktların yapısındaki biyoaktif bileşikler çevresel faktörler ve zorlu proses koşullarına karşı oldukça duyarlıdır (Coelho vd., 2021). Oksijen, ışık, yüksek sıcaklık ve metal iyonlarının varlığında biyoaktif bileşikler kolaylıkla oksitlenerek, beklenen etkileri sergileyememektedir (Christaki vd., 2021). Ayrıca vücutta üst gastrointestinal sistem koşullarına maruz kalmaları durumunda bu bileşiklerin biyoyararlılığı düşmektedir. Bu kapsamda stabil olmayan maddeleri, farklı polimer matrisler içinde tutulması yoluyla koruma sağlamak için geliştirilen

kapsülasyon teknikleri dikkat çekmektedir. Biyoaktif maddelerin kapsülasyonu ile kontrollü salımı sağlanarak sindirim sırasında biyoyararlılıkları korunabilmekte; gıda uygulamalarında ise stabiliteleri arttırılabilmektedir. Gıda ve nutrasötik uygulamalar için biyoaktif bileşenlerin kapsüllenmesinde kullanılan farklı teknikler bulunmaktadır. Bu tekniklerden biri olan püskürtmeyle kurutma, gıda endüstrisinde biyoaktif bileşiklerin kapsülasyonunda en çok kullanılan işlem olup, maliyeti düşük, verimi ise yüksek bir tekniktir. Ancak ekstraktların kapsülasyonu sırasında yüksek sıcaklıklara çıkan püskürtmeli kurutucular biyoaktif bileşenlerin zarar görmesine neden olabilmektedir. Bu yöneme alternatif olarak kullanılan elektroegirme yöntemi, biyoaktif bileşiklerin stabilitelerini korumayı amaçlamaktadır. İşlem boyunca yüksek sıcaklıklar kullanılmayan elektroegirme yöntemi püskürtmeli kurutuculara kıyasla kapsülleme verimliliğini önemli ölçüde arttırmaktadır (Coelho vd., 2021).

Uygulama kolaylığı, çok yönlülüğü ve maliyet etkinliği ile öne çıkan elektroegirme yöntemi nanometre çapında ve geniş yüzey alanına sahip lif üretimine imkan sağlamaktadır. Elektroegirme yöntemi, polimer materyalin uygun bir çözücü içinde çözdürülmesinden sonra topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli olarak lif formuna dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır (Çiçek, 2016). Üretiminde ısı uygulama olmayan bu nanolifler, yüksek kapsülleme verimliliği sağlamanın yanında, kapsüllenmiş bileşiklerin stabilitesini iyileştirerek yapısal ve işlevsel avantajlar sunmaktadır (Horuz ve Belibağı, 2018).

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu

Gıdalarda gerçekleşen oksidatif reaksiyonları ve mikrobiyal aktiviteyi sınırlandırmak amacıyla ilave edilen biyoaktif maddeler, gıdaların tat ve koku gibi duyuşal özelliklerinde olumsuz yönde değışiklikler meydana getirmektedir. İstenmeyen duyuşal değışiklikleri önlemek amacıyla biyoaktif bileşikler miktarı azaltılarak gıdalara ilave edildiklerinde işlevsellikleri azalmakta, beklenen etkiler gerçekleşmemektedir (Moreno vd., 2019; Niu vd., 2020). Biyoaktif maddeler aynı zamanda gıdaların işlenmesi, dağıtımı ve depolanması sırasında ısı, ışık, basınç ve oksijen gibi çevresel faktörlere karşı yüksek hassasiyet göstermektedir. Özellikle yüksek sıcaklıkların kullanıldığı proses şartları altında termal stabilitesi düşük olan biyoaktif maddelerin etkinliği sınırlanmaktadır. Bu gibi zorlukların üstesinden gelmek amacıyla günümüzde çeşitli kapsülasyon teknikleri geliştirilmiştir (Munteanu ve Vasile, 2021).

Uygulama kolaylığı, çok yönlülüğü, maliyet etkinliği ve nispeten kolay işlem şartları ile öne çıkan elektroegirme yöntemi, nano boyutta yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip gözenekli yapıda lif üretimine imkân vermektedir (Deng vd., 2018; Moreno vd., 2019; Niu vd., 2020). Elektroegirme yöntemi ağır kimyasal kullanımı ve ısı uygulaması gerektirmediğinden, biyoaktif bileşiklerin enkapsülasyonu için avantajlı bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Radusin vd., 2019; Wen vd., 2017). Bu yöntem kapsüllenen biyoaktif maddelerin kontrollü salımını sağlayarak kapsülleme verimi yüksek nanolif üretimi ile sonuçlanmaktadır (Göksen vd., 2020). Literatürde elektroegirme yöntemi kullanılarak biyoaktif özellikteki bitkisel ekstrakt ve esansiyel yağ içeren nanoliflerin üretildiği çalışmalara rastlamak mümkündür. Farklı polimerler kullanılarak adaçayı (Salević vd., 2019), sarımsak (Radusin vd., 2019), safran (Alehosseini vd., 2019), ağaç domatesi (Moreno vd., 2019), nar kabuğu (He vd., 2019), ısırgan otu (Erbay vd., 2017),

biberiye (Estevez-Areco vd., 2020), çay (Bruni vd., 2020) ve siyah havuç (Atay vd., 2018) ekstraktlarını içeren nanolifler üretilmiştir. Ayrıca elektroeğirme yöntemi kullanılarak kekik (Fonseca vd., 2020), karanfil (Cui vd., 2018), biberiye (Amjadi vd., 2020), defne yaprağı (Göksen vd., 2020), tarçın (Wen vd., 2016), portakal (Tavassoli-Kafrani vd., 2018), zencefil (Silva vd., 2018) nane ve papatya (Tang vd., 2019) esansiyel yağı içeren nanoliflerin üretildiği çalışmalar da mevcuttur.

Parçalanmış et ve et ürünleri, oksidatif reaksiyonlara ve mikrobiyolojik gelişime karşı oldukça duyarlıdır (Demirkaya, 2014). Yapısal özellikleri ve hazırlanış şekli bakımından mikrobiyal bulaşıya açık olan parçalanmış etlerin gerek pH ve su aktivitesi değerleri gerekse de zengin besin içeriği nedeni ile pek çok mikroorganizmanın gelişimi için ideal bir ortam oluşturmaktadır. Parçalama işlemi etin yüzey mikroflorasında bulunan mikroorganizmaları ürünün her tarafına dağıtmakta; uygun koşullar altında ise mikroorganizmalar gelişerek ürünün raf ömrünü kısaltmaktadır (Gökmen ve Alişarlı, 2003). Ayrıca parçalama işlemi gerek oksijen ile temas eden et yüzeyini artırarak gerekse de doku bütünlüğünü bozarak bozulmayı hızlandırmaktadır. Oksidasyon gıdaların renk, tat, aroma ve besin öğeleri üzerine olumsuz etkileri olan bir reaksiyon zinciridir (Demirkaya, 2014). Etin yapısındaki çoklu doymamış yağ asitlerinde bulunan çift bağlar, atmosferik oksijen ve diğer yağ asitleri ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan hidroperoksitler ve serbest radikaller, oksidasyon için ideal başlatıcılar olarak işlev görmektedir. Süreç, kötü tat ve kokuya neden olan aldehit, keton, epoksitler, hidrokarbonlar ve uçucu organik asitler gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumu ile son bulmaktadır (Kalogianni vd., 2020). Raf ömrünü kısaltan, aromayı bozan oksidasyon reaksiyonları, ileri düzeyde gerçekleştiğinde toksik bileşikler de oluşabilmektedir (Demirkaya, 2014). Oksidasyon ile oluşan toksik bileşikler, canlı dokular üzerinde oksidatif strese neden olmaktadır. Oksidatif stres sonucunda hücre membran lipidleri, hücre proteinler, enzimler ve DNA oksitlenerek hücreler üzerinde yıkıcı ve ölümcül etkiler meydana gelmektedir (Shahidi ve Zhong, 2015).

Gıdalarda istenmeyen değişikliklerle sonuçlanan oksidasyon reaksiyonlarını engellemek amacıyla antioksidan kullanımı etkin ve ekonomik bir yöntemdir. Antioksidanlar, gıda kalitesinin bozulmasına veya vücutta dejeneratif hastalıkların başlamasına neden olan oksidatif reaksiyonları önleyebilen maddelerdir (Shahidi ve Zhong, 2015). Sentetik antioksidanların canlı organizmalar üzerinde gösterdiği karsinojenik ve teratojenik

etkiler nedeniyle tüketicilerin doğal alternatiflere talebi artmaktadır (Kuai vd., 2021; Lourenço vd., 2019). Bu kapsamda yıllardır gıdaların tat ve koku gibi duyuşal özelliklerini geliştirmek için kullanılan bitkisel materyaller dikkat çekmektedir (Çoban ve Patır, 2010). Bitkisel özütler insan sağlığına yararlı etkileri bulunan fenoller ve flavonoidler gibi ikincil metabolitler açısından oldukça zengindir (Taroq vd., 2019). Bitkisel materyallerden izole edilen biyoaktif maddeler yüksek antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteye sahip olup, gıdalarda oksidatif bozulmayı ve mikrobiyal gelişimi önleyici etki göstermektedir (Zhang vd., 2015).

Antioksidan ve/veya antimikrobiyal özellikteki biyoaktif maddelerin, kaplama matrisi içinde tutulmasını sağlayan kapsülasyon teknikleri, aktif film üretimine olanak sağlamaktadır (Candan ve Bağdatlı, 2018). Bu kapsamda elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilen nanoliflerin sahip olduğu yapısal ve fonksiyonel avantajlar, gıda ambalajlama alanında bu tekniğin uygulanabilirliğini mümkün kılmaktadır (Altan ve Çayır, 2020). İşlem sonunda üretilen nanolifler gıda uygulamalarında antioksidan ve antimikrobiyal özellik göstererek ürünlerin raf ömrünü uzatabilmektedir (Erbay vd., 2017). Bu kapsamda özellikle son yıllarda yapılan çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde muz (Yao vd., 2016), çilek (Wen vd., 2016), elma (Yılmaz vd., 2016), limon (Kowsalya vd., 2019), mantar (Niu vd., 2020), salatalık (Cui vd., 2018), ceviz (Aydogdu vd., 2019), ekmek (Altan vd., 2018), kaşar peyniri (Tatlısu vd., 2019), alabalık (Erbay vd., 2017), levrek (Ceylan vd., 2017), sığır eti (Cui vd., 2021), kuzu eti (Alizadeh Sani vd., 2017) ve tavuk eti (Lin, vd., 2018) gibi farklı gıdaların nanoliflerle ambalajlandığı çalışmalara rastlanmaktadır.

1.2. Araştırmanın Amacı

Mevcut tez çalışmasının amaçları şu şekilde sıralanabilir;

- Elektroegirme yöntemi ile farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin üretimini gerçekleştirmek,
- Üretilen nanoliflerin karakteristik özelliklerini ve biyoaktivitesini belirlemek,
- Nanoliflerin, lipid oksidasyonu ve mikroorganizma kontaminasyonuna son derece hassas olan kıymanın raf ömrüne olan etkisini belirlemektir.

1.3. Araştırmanın Önemi

Mevcut tez çalışması kapsamında polimer olarak seçilen zein proteinine ön denemelerle belirlenen miktarlarda (zeinin ağırlığına oranlanarak) defne yaprağı (*Laurus nobilis* L.) ekstraktı ve esansiyel yağı ilave edilerek nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanoliflerin biyoaktif ve karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın bir sonraki aşamasında elde edilen nanoliflerin antioksidan etkinliklerinin belirlenmesi amacıyla kıyma örnekleri, üretilen nanolifler ile ambalajlanmıştır. Nanolifler ile ambalajlanan kıyma örnekleri 4°C sıcaklıkta, 9 gün boyunca depolanmıştır. Kıyma örneklerinden depolamanın 0., 1., 3., 6. ve 9. günlerinde örnek alınarak, belirlenen analizler gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında defne yaprağı ekstraktı ve defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein bazlı nanolif üretimi ve gıda uygulaması ile;

- Doğal bir antioksidan ve antimikrobiyal kaynak olan defne yapraklarının aktif ambalajlarda kullanım imkânının arttırılması,
- Defne yaprağının en önemli üreticilerinden birinin Türkiye olduğu düşünüldüğünde katma değeri yüksek bir ürün çıktısı ile ülkemiz ekonomisine katkı sağlaması,
- Antioksidan ve antimikrobiyal özellik gösteren nanoliflerin bozulma potansiyeli yüksek olan gıdalarda uygulama olanağının arttırılması düşünülmektedir.

1.4. Literatür Çalışması

1.4.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji 1 ile 1000 nm boyutlu maddelerin üretimi, işlenmesi, modellemesi ve karakterizasyonu gibi işlemleri kapsayan, maddeyi atomik ve moleküler ölçekte geliştirmeyi veya maddeye yeni özellikler kazandırmayı amaçlayan bilim ve teknoloji dalıdır (Pathakoti vd., 2017; Tarhan vd., 2010). Parçacık boyutu nanometre ölçeğine küçültülen materyal ile aynı maddeden oluşan makro ölçekli materyal arasında fiziksel ve kimyasal özellikler açısından farklılıklar görülmektedir (Duncan, 2011). Çözünürlük, geçirgenlik, mukavemet, toksisite, manyetik, optik, renk ve termodinamik gibi

özelliklerde görülen farklılıklar, nano boyutlu materyallerin daha büyük yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Echiegu, 2017; Singh vd., 2017). Biyolojik ve kimyasal reaksiyonlar birer yüzey olayı olup hacimce daha büyük yüzey alanına sahip olan nanomateriyallerin, benzer kimyasal yapıdaki makromateriyallere kıyasla reaktif aktiviteleri daha yüksektir (Echiegu, 2017). Bu durum nanomateriyallerin kimyasal reaksiyonlardaki kataliz hızını arttırarak işlem verimliliğini olumlu yönde etkilemektedir (Kargozar ve Mozafari, 2018).

Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik dallarının işbirliği içinde olduğu disiplinler arası bir araştırma alanıdır (Yılmaz ve Altay, 2014). Nanoteknoloji malzeme, elektronik, bilgisayar, tıp, eczacılık, biyomedikal, tekstil, çevre, enerji, biyoteknoloji, tarım ve gıda gibi pek çok farklı alanda uygulama olanağına sahiptir (Tarhan vd., 2010). Hızlı bir gelişim kaydeden nanoteknoloji bilimi birçok alanda farklı üretim imkânları sağlayarak yeni ürünlerin üretimini teşvik etmektedir (Calipinar ve Ulas, 2019). Dünya üzerinde ulusal nanoteknoloji programlarını başlatan 60'tan fazla ülke bulunmaktadır (Kargozar ve Mozafari, 2018). Nanoteknolojinin geliştirilmesi amacıyla çoğu devlet kurumları, özel araştırma merkezleri, üniversiteler ve sanayi tarafından önemli miktarda mali kaynak ayrılmaktadır (Calipinar ve Ulas, 2019). 2000 yılında ulusal nanoteknoloji girişimini başlatan ABD' nin 2016 yılında nanoteknolojik araştırma-geliştirme çalışmaları için ayırdığı bütçe yaklaşık 21,8 milyar dolardır. ABD ve Çin, nanoteknoloji açısından önde gelen iki ülkedir (Kargozar ve Mozafari, 2018).

Nanobilim ve nanoteknolojiden yararlanılarak nano ölçekli yapıların, malzemelerin, cihazların ve sistemlerin sentezi nano üretim olarak adlandırılmaktadır. Nanoyapıların üretimi kapsamında “top down” (yukarıdan aşağıya) ve “bottom up” (aşağıdan yukarıya) olarak adlandırılan iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Nanoyapıların yukarıdan aşağıya üretimi bir yığın malzemenin, kontrollü aşındırma, eliminasyon ve ilk maddenin katmanlanması işlemleriyle nano boyutlu şekle indirgenmesi esasına dayanmaktadır (Kargozar ve Mozafari, 2018). Bu kapsamda kırma, öğütme, oymabaskı (etching) ve taşbaskı (litography) gibi mekanik işlemler ve yüksek basınç uygulamaları ile nano boyutta yapılar elde edilmektedir (Momin vd., 2013; Tarhan vd., 2010). Yüksek su tutma kapasitesine sahip, küçük boyutlu buğday unu eldesi için kuru öğütme işlemi yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına bir örnek olarak verilebilir (Momin vd., 2013). Yukarıdan aşağıya üretim kapsamında bilyalı öğütme, yüksek basınçlı

homojenizasyon, mikro akışkanlaştırma ve ultrason emülsifikasyonu gibi teknikler de kullanılmaktadır (Sahani ve Sharma, 2021). Elektroegirme yöntemi ile nanolif üretimi de bu yaklaşımın örneklerinden biridir (Yılmaz, 2015). Nanoyapıların aşağıdan yukarıya üretimi ise daha büyük yapılar oluşturmak için atomların, moleküllerin, makromoleküllerin veya supramoleküllerin kontrollü bir şekilde nanoskopik ölçekte birleştirilmesi esasına dayanmaktadır (Liu vd., 2011). Aşağıdan yukarıya üretim kapsamında atomların kimyasal reaksiyonlar sonucunda kendiliğinden birleşmesi ile daha kompleks yapılar oluşmaktadır (Terzi, 2013). Nişastada bulunan amilozun, nano boyutlu yapılara yeniden kristalleşmesi ve daha sonra kümelerden ağlara kademeli olarak birikmesi bu yaklaşıma örnektir (Sozer ve Kokini, 2012). Aşağıdan yukarıya üretim kapsamında atomik katman biriktirme, sol-jel nanofabrikasyonu, moleküler ölçekte kendi kendine bir araya gelme, fiziksel ve kimyasal buhar fazı biriktirme, DNA iskelesi gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Kargozar ve Mozafari, 2018).

Nanoyapılar mikroskopik, spektroskopik ve spektrofotometrik birçok yöntem ile karakterize edilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi gibi cihazlar kullanılarak nanoyapılar görüntülenebilmekte, kimyasal ve morfolojik yönden karakterizasyonu sağlanmaktadır (Tarhan vd., 2010).

1.4.2. Gıda Alanında Nanoteknoloji

Birçok alanda farklı uygulama olanağına sahip olan nanoteknoloji bilimi gıda alanında yeni bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir (Echiegu, 2017). Tüketicilerin yüksek kaliteye sahip, mikrobiyolojik açıdan güvenilir, koruyucu ve katkı maddesi içermeyen, uzun raf ömürlü gıdalara olan artan talebi nanoteknolojinin bu alanda gelişimine katkı sağlamıştır (Saka ve Gülel, 2015). Nanoteknoloji ile gıdaların yapısında bulunan maddelerin moleküler düzeyde istenen özelliklere göre tasarımı ve kontrolü sağlanabilmektedir (Tarhan vd., 2010). Gıda işleme, ambalajlama ve dağıtım alanlarında nanoteknolojiden yararlanılmaktadır (Sozer ve Kokini, 2012). Nanoteknolojik uygulamalar kapsamında üretilen nanoyapılar, gıda işleme alanında topaklanma önleyici maddeler, antimikrobiyal ajanlar, jelleştiriciler, nano katkı maddeleri, nano taşıyıcılar ve nanokompozitler olarak işlev görmektedir. Gıda

ambalajlama alanında ise gıda kalitesinin izlenilebilirliğini sağlamak amacıyla nanosensör uygulamaları geliştirilmiştir (Sahani ve Sharma, 2021).

Gıda alanındaki nanoteknolojik uygulamalar;

- Gıdaların işlenmesi ve fonksiyonel ürünlerin üretimi,
- Biyoaktif maddelerin taşınması ve kontrollü salınımı,
- Gıda patojenlerinin tespiti ve gıda güvenliğinin sağlanması,
- Gelişmiş mekanik ve bariyer özelliğe sahip raf ömrünü uzatabilen ambalajlama tekniklerinin geliştirilmesi

dâhil olmak üzere dört ana başlıkta incelenmektedir (Çiçek, 2016; Tarhan vd., 2010). Teknolojinin gelişimi ile beraber daha kolay temin edilebilen fonksiyonel bileşenler gıdalara dâhil edilerek daha uzun raf ömürlü ve biyoyararlılığı yüksek gıdalar üretilmektedir (Echiegu, 2017). Bu kapsamda nanoemülsiyonlar ve nanokapsüller kullanılarak renk, lezzet ve besin öğelerince zenginleştirilmiş, duysal ve teknolojik özellikler bakımından üstün fonksiyonel ürünler geliştirilmektedir. Vitamin, protein, mineral, biyoaktivitesi yüksek maddeler, tat ve renk bileşikleri nanokapsüller ile taşınarak uygun olmayan çevresel şartlara karşı stabilitesi sağlanmaktadır. Bu maddelerin gıda işleme ve depolama sırasında istenmeyen reaksiyonlara girerek zararlı bileşiklere dönüşmesi de önlenmektedir. Ayrıca nanokapsüller ile taşınan maddelerin vücudun hedef bölgesinde kontrollü salınımı gerçekleştirilerek biyoyararlılığı arttırılabilmektedir. Nanoemülsiyonlar vasıtasıyla hidrofilik özellikteki maddeler yağda çözünabilir, lipofilik özellikteki maddeler ise suda çözünabilir hale getirilerek birçok biyoaktif bileşiğin su veya meyve içecekleri içinde dağılımı sağlanmaktadır (Tarhan vd., 2010). Diğer taraftan nanoyapıların dâhil edildiği gıda ambalajlama sistemleri geleneksel ambalajlama sistemlerine kıyasla gıda kalite ve güvenliği açısından birçok avantaj sağlamaktadır (Uyarcan vd., 2019).

1.4.3. Gıda Ambalajlamada Nanoteknoloji

Gıda alanındaki nanoteknolojik uygulamalar daha çok ambalajlama üzerine yoğunlaşmıştır. Farklı amaçlarla polimer matrisine dâhil edilen nanoyapılar gıda ambalajlarına yeni fonksiyonel özellikler kazandırarak üretim, depolama ve dağıtım aşamalarında etken maddelerin dağılımını ve kontrollü salınımı gerçekleştirmekte ve

ürünün izlenebilirliğini kolaylaştırmaktadır (Yılmaz ve Altay, 2014). Gıda ürünlerinin kalitesinin korunması ve raf ömrünün uzatılması amacıyla nanoyapıların ilave edildiği ambalaj sistemlerinin işlevleri şu şekildedir;

- Nanoyapı içeren gıda ambalajlama sistemleri, geleneksel yöntemlerle üretilen ambalajlara kıyasla gelişmiş mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptir (Singh vd., 2017). Ambalaj materyalinin gözenek boyutu, gözenek sayısı ve dış ortamdan geçebilecek nem ve gazlar, ambalajlanan gıdanın kalitesini etkilemektedir (Saka ve Gülel, 2015). Bu kapsamda organik veya inorganik yapıdaki nanopartiküller ambalaj polimerine dâhil edilerek ambalajların esneklik, dayanıklılık, termal stabilite, gaz ve nem bariyer özellikleri iyileştirilmektedir (Ashfaq vd., 2022). Ayrıca ambalajın gıda ile temas eden yüzeyine oksijen absorblama özelliği kazandırılarak anaerobik ortam sağlanmakta ve bu sayede antimikrobiyal ve antifungal yüzey oluşturulmaktadır (Yılmaz ve Altay, 2014).
- Aktif ambalajlama kapsamında geliştirilen antimikrobiyal, antioksidan ve UV absorpsiyon özelliklere sahip bileşenler nanoteknolojik teknikler kullanılarak ambalaj materyaline dahil edilmektedir. Gıdaların kalitesini korumak ve raf ömrünü iyileştirmek amacıyla antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesi yüksek aktif bileşikler, oksijen tutucular, etilen emiciler, ve karbondioksit yayıcılar ambalajlara dahil edilmektedir (Ashfaq vd., 2022). Antimikrobiyal ambalajlama ile gıdalarda mikrobiyal aktivitenin durdurulması veya yavaşlatılması; antioksidan ambalajlama ile ise oksijene duyarlı gıdaların oksidatif stabilitesinin güçlendirilmesi amaçlanmaktadır. Aktif bileşenler her iki ambalajlama teknolojisinde de ambalaj materyalinin yapısına veya ambalaj ortamına eklenmekte ya da ambalaj materyali aktif bileşenlerle kaplanmaktadır (Özer vd., 2020).
- Yüksek hassasiyete sahip nanosensörler akıllı ambalajlama kapsamında değişen ortam koşullarına karşı ürünün izlenebilirliğine olanak sağlamaktadır. Bu sensörler gıdalarda meydana gelen değişiklikleri elektriksel, optik, ısı veya kimyasal olarak algılayarak bir yanıt oluşturmaktadır. Bu sayede gıdada gerçekleşen bozulmalar kısa sürede tespit edilebilmektedir (Pathakoti vd., 2017; Singh vd., 2017; Yılmaz ve Altay, 2014). Ayrıca nanosensörler, gıda

zehirlenmesine neden olan mikroorganizma ve toksinlerin hızlı tespiti için de kullanılmaktadır (Pathakoti vd., 2017; Sozer ve Kokini, 2012).

1.4.4. Nanoyapılar

Nanoyapılar, boyutsal yapılarına göre 3 kategoriye ayrılmaktadır (Hernández-Muñoz vd., 2018).

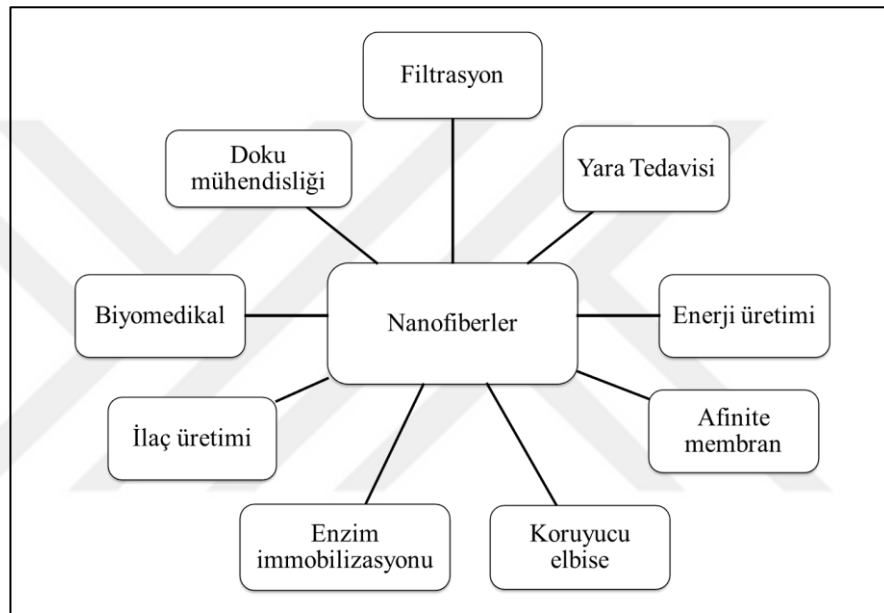
- i. Nanopartiküller:** Nanometrik ölçekte üç boyuta sahip eş boyutlu veya eş eksenli malzemelerdir. Nanogranüller, nanokristaller, nanoküreler, nanokümeler, fullerenler vb. örnek olarak verilmektedir.
- ii. Nanolifler:** Nanometrik ölçekte iki boyut sergileyen tek boyutlu malzemelerdir (bir boyutta genişletilmiş). Bunlara nanotüpler, nanoçubuklar, nanoteller, nanokablolar vb. dâhil edilmektedir.
- iii. Nanotabakalar:** Nanometrik ölçekte sadece bir boyut sergileyen iki boyutlu malzemelerdir. Nanotabakalar, nanopullar, nanodiskler, nanoplateletler, nanokabuklar vb. içermektedir.

Nanolif ve nanotabaka içeren malzemeler, geniş en- boy oranları nedeniyle polimer nanokompozit olarak genellikle takviye dolgu maddeleri olarak kullanılırken, küçültülmüş boyutları göz önüne alındığında nanopartikül içeren malzemeler ise aktif ve akıllı nanokompozitlerin (antimikrobiyal polimerler, oksijen tutucular ve biyosensörler gibi) geliştirilmesi için kullanılmaktadır (Hernández-Muñoz vd., 2018).

1.4.4.1. Nanolifler ve Kullanım Alanları

Nanolif, çapı 1 ile 1000 nm aralığında olan lifler için kullanılan bir terimdir (Lou vd., 2020). Nanoliflerin özellikleri büyük ölçüde üretim sürecine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Nanolifler hem sentetik hem de doğal polimerlerden üretilmekte olup, biyouyumlu ve biyobozunur özellikteki polimerler daha sık tercih edilmektedir (Rošic vd., 2013). Kullanılan polimerin yüksek moleküler ağırlığa sahip olması, az sayıda yan zincir içermesi ve belirli koşullar altında tamamen çözünebilmesi istenen özelliklerdendir (Lou vd., 2020). Teorik olarak sınırsız uzunluktaki nanolifler birim kütle başına yüksek yüzey alanına sahiptir (Rošic vd., 2013). Yüksek gözenek ve küçük gözenek boyutu ile nanolifler yüksek yüzey alanı ve düşük özgül ağırlık göstermeleri nedeniyle birçok alanda kullanım olanağına sahiptir (Kumru, 2013). Filtrasyon, yara

tedavisi, afinite membran, koruyucu elbise, enerji üretimi, enzim immobilizasyonu, ilaç üretimi, doku mühendisliği ve biyomedikal gibi alanlarda nanolifler kullanılmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Nanolifler gıda alanında ise nutrasötik uygulamalar ve biyoaktif maddelerin kontrollü salınımı yoluyla gıdaların biyoyararlılığını iyileştirebilmektedir (Echiegu, 2017). Şekil 1.1’ de farklı alanlardaki nanolif uygulamaları verilmiştir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).



Şekil 1.1. Farklı alanlardaki nanolif uygulamaları (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

1.4.4.2. Nanolif Üretim Yöntemleri

Doğal ve sentetik bazlı polimerlerden nanolif üretimi 4 farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Çiçek, 2016):

- Fibrilasyon
- Eriyikten (meltblown)
- Çiftbileşenli
- Elektroeğirme

1.4.4.2.1. Fibrilasyon

Fibrilasyon yöntemi ile selülozik doğrusal yapıdaki lifler, nano boyutlu daha ince lifçiklere dönüştürülmektedir (Kumru, 2013). Bu yöntem polimerin çözündürülmesi,

jelleştirme, çözücü uzaklaştırma ve kurutma gibi işlemleri içermektedir. Kullanılan polimer, oda sıcaklığı veya daha yüksek bir sıcaklıkta çözündürülerek homojen bir çözelti oluşturulmaktadır. Hazırlanan polimer çözelti, fazın nanolif içeren bir matris oluşturmak üzere ayrıldığı jelleşme sıcaklığında tutulmaktadır. Çözücünün uzaklaştırılması ve matrisin kurutulması sonucunda nanolif elde edilmektedir (Zhang ve Lu, 2014). Özellikle mikrobiyoloji alanında kullanılan filtrelerin üretiminde uygulanan bir yöntemdir (Kumru, 2013).

1.4.4.2.2. Eriyikten (Meltblown)

Termoplastik polimerlerin kullanımına olanak sağlayan eriyikten nanolif üretimi, küçük çapta lif üretimi ile sonuçlanan ekonomik bir yöntemdir (Kumru, 2013). Eriyikten nanolif üretimi kapsamında ekstrüderde eritilen polimer, filtre edildikten sonra pompa yardımıyla karıştırıcı bölgeye iletilmektedir. Karıştırıcı bölgedeki metal uçtan çıkan filamentler, yüksek basınç ve sıcak hava etkisiyle inceltiye hareketli bir bant üzerinde toplanmaktadır (Çiçek, 2016). Hareketli bant silindirden geçirildikten sonra çapları 100 nm ile 20,000 nm aralığında değişkenlik gösteren liflerin üretimi gerçekleştirilmektedir (Çiçek, 2016; Kumru, 2013). Besleme ucunun geometrisi, polimer eriyiğinin yapısal özellikleri, polimer eriyiği ile havanın akış hızı ve sıcaklığı gibi parametreler meltblown yöntemi ile üretilen nanoliflerin yapısını etkilemektedir (Zhang ve Lu, 2014). Bu yöntem genellikle dokusuz kumaş üretiminde kullanılmaktadır (Çiçek, 2016).

1.4.4.2.3. Çiftbileşenli

Çiftbileşenli nanolif üretimi kapsamında benzer reolojik özelliklere sahip iki farklı polimer, aynı metal uçtan geçirilerek polimer akışı sağlanmaktadır (Alghoraibi ve Alomari, 2018; Çiçek, 2016). Çoğunlukla poliamid, polyester, polivinil alkol (PVA) ve etilen vinil alkol (EVOH) gibi kolayca hidrolize olabilen polimerlerin kullanıldığı çiftbileşenli nanolif üretim yöntemi için farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Üzerinde en çok çalışılan yaklaşım standart bir üretim-çekim işlemi olan deniz-adacık tipi çift bileşenli lif üretimidir (Kumru, 2013). Denizde adacık modeli kapsamında metal uçlardan geçirilen birbirine karışmayan iki polimer çok sayıda bireysel fibrilleri (adacık) içerecek şekilde dış polimerin matrisi içine (deniz) yerleştirilmektedir (Zhang ve Lu, 2014). İşlem sonunda deniz olarak adlandırılan polimer, uygun bir çözücüde çözündürüldükten sonra adacık olarak ifade edilen kısımda yer alan 500 nm ile 2000 nm

boyutundaki lifler elde edilmektedir. Denizde adacık yöntemiyle üretilen lifler yapay kürk, sentetik damar ve filtrasyon malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır (Terzi, 2013).

1.4.4.3. Elektroeğirme

1.4.4.3.1. Tarihçe

Elektroeğirme yöntemi 1600'lü yıllarda İngiliz doktor ve doğa filozofu William Gilbert'in, elektromanyetizmanın sıvılar üzerindeki etkisini gözlemlemelerken tesadüfi bir şekilde bulduğu bir yöntemdir. Gilbert'e göre elektroeğirme yöntemi, belli bir mesafede tutulan damlacığın kuru bir yüzeyden elektriksel olarak koni biçiminde çekilmesi esasına dayanmaktadır (Kozanoğlu, 2006). 1748'de Abbé Nollet, yere yakın şekilde konumlandırılan elektrostatik olarak yüklenmiş bir kaptan geçen suyun, aerosol olarak püskürtülebileceğini göstererek bilinen en eski elektrospreyleme deneyini gerçekleştirmiştir (Nollet, 1748). 1897'de Lord Rayleigh tarafından ilk kez elektroeğirme yöntemi tanımlanmıştır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Rayleigh, polimer damlacığı üzerine elektrik kuvveti ve bu kuvvete zıt yönde etki gösteren yüzey gerilimi kuvvetinin varlığını ortaya koymuştur (Çayır, 2015). 1900 yılında John Francis Cooley, 1902'de ise William James Morton tarafından endüstriyel uygulamalar için elektroeğirme yönteminin patenti alınmıştır (Falco ve Mallavia, 2020).

1915'te Zeleny polimer damlacığının jet forma geçişini inceleyerek düşük moleküler ağırlığa sahip besleme sıvısının püskürme olayını (sprey olgusu) görsellerle desteklemiştir (Kozanoğlu, 2006). 1940'ta Anton Formhals elektrostatik kuvvetlerin etkisi hareketli bir toplayıcı üzerinde polimer lifleri ve farklı polimerden oluşmuş kompozit lif ağlarını üretebilen bir sistemin patentini almıştır. Hareketli toplayıcı kullanımı, üretilen liflerin kurummasını kolaylaştırmıştır (Formhals, 1940).

1964-1969 arasında Geoffrey Taylor, elektrik alan uygulaması altındaki polimer damlacığın küresel şeklinin koniye geçişini inceleyerek oluşan jetin teorik prensiplerini açıklamıştır (Taylor, 1964). Taylor, elektrik alan uygulanan polimer damlacığının yüzey geriliminin, elektrostatik kuvvetlerle dengelendiği kritik noktada koni şeklini aldığını tespit etmiştir. Yüksek yük yoğunluğunun etkisiyle oluşan koninin köşelerinden jetlerin püskürdüğünü bildirmiştir (Taylor, 1969). Jetin konik şekli, diğer araştırmacılar

tarafından daha sonraki literatürde ‘Taylor Konisi’ olarak ifade edilmiştir (Subbiah vd., 2005).

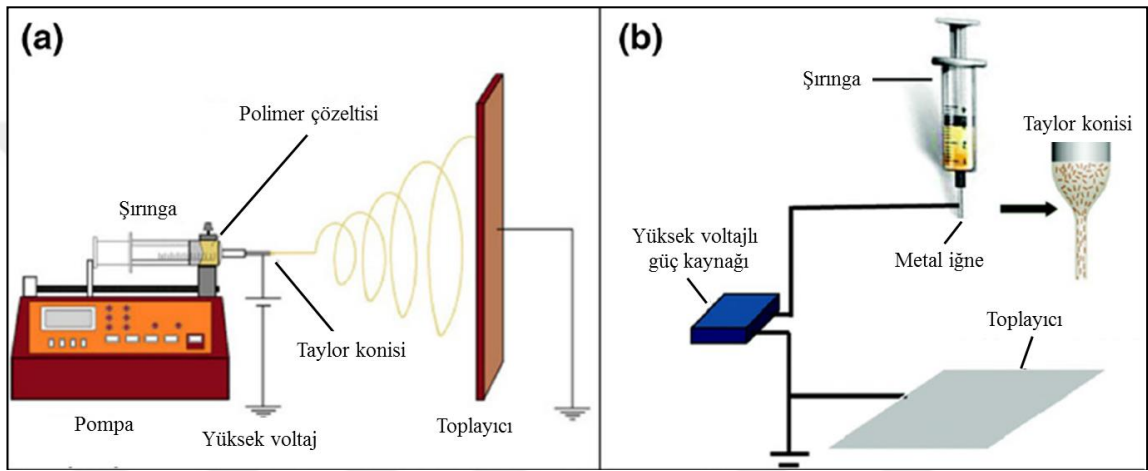
1980’lerden bu yana malzeme ve polimer bilimlerindeki gelişmeler farklı polimerlerin kullanımlarını yaygınlaştırmış; nanomalzemelerin sağladığı avantajlar da nanoteknolojiye duyulan ilgiyi arttırmıştır (Falco ve Mallavia, 2020). Nanoteknoloji bilimindeki gelişmeler sonucunda birçok araştırmacı nanolif üretimi üzerine yoğunlaşmış ve günümüzde elektroegirme yöntemi nanolif üretimi için sıkça kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Çayır, 2015). Son yıllarda, elektroegirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin karakterizasyonu alanındaki önemli gelişmeler bu tekniğin ilerlemesine katkı sağlamıştır (Falco ve Mallavia, 2020).

Farklı polimerler kullanılarak mikron altı çaplara sahip nanolif üretimi konusunda her geçen gün yeni gelişmeler kaydedilmektedir (Kozanoğlu, 2006). Günümüzde araştırmacılar elektroegirme işlem parametrelerinin nanoliflerin boyutsal ve karakteristik özelliklerine olan etkisini incelemeye yoğunlaşmaktadır (Yılmaz, 2015).

1.4.4.3.2. Çalışma Prensibi

Elektroegirme işlemi polimer bazlı çözeltilere, yüksek voltajlı elektrik alan uygulaması yoluyla nanometre çapında lif üretimini sağlayan çok yönlü bir yöntemdir (Radusin vd., 2019). İşlem kolaylığı ve sürekli olarak kontrol edilebilirliği ile öne çıkan bu yöntem yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip, esnek ve gözenekli yapıda nanolif üretimine imkân vermektedir (Chantarodsakun vd., 2014). Elektroegirme yöntemi, kullanılan polimerin uygun bir çözücü içinde çözündürülmesinden sonra topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli olarak lif formuna dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır (Çiçek, 2016). Şekil 1.2.’de de görülebildiği gibi tipik bir elektroegirme düzeneği polimer çözeltisi, bu çözelti ile temas halinde bulunan elektrot, yüksek voltajlı bir güç kaynağı ve topraklanmış toplayıcı olmak üzere 4 ana elemandan oluşmaktadır (Yılmaz, 2015). Uygun bir enjektör içerisine alınan polimer çözeltisinin pompa yardımıyla metal besleme ucundan akması sağlanmaktadır. Çözelti içerisindeki negatif yükler elektrik alan etkisi ile yüzey gerilimine karşı bir kuvvet oluşturarak elektrik alan yönünde çözelti akışı gerçekleşmektedir (Duygulu, 2020). Bunun sonucunda besleme ucundaki polimer damlacık küresel bir şekil almaktadır (Wen vd., 2017). Uygulanan elektriksel alanın artması ile küresel şekilde bulunan damlacık Taylor konisi olarak adlandırılan konik forma dönüşmektedir. Voltaj kritik bir değere ulaşp elektrostatik kuvvetler Taylor

konisi üzerindeki yüzey gerilimini aştığında konin ucunda polimer bir jet baş belirmektedir (Çiçek, 2016; Kumru, 2013). Sıvı jet, elektrik alan altında birbirine ters etkiyen kuvvetler nedeniyle topraklanmış toplayıcı yönünde hareket etmektedir (Çiçek, 2016). Jetin toplayıcı yüzeyine iletimi sırasında etki eden dış elektrostatik çekim alanı ile jet yüklerinin itici kuvvetleri arasındaki etkileşimler, polimer zincirlerinin gerilmesi ve kaymasını sağlayarak nanolif oluşturmaktadır (Duygulu, 2020).



Şekil 1.2. Elektroëğirme işleminin kurulum diyagramı a) yatay kurulum ve b) dikey kurulum (Islam vd., 2019).

Elektroëğirme işlemi ve işlem sonunda üretilen nanoliflerin yapısı ve morfolojisi, birçok faktörden etkilenmektedir. Polimer çözeltisinin özellikleri nanoliflerin yapısı üzerinde etkili bir parametre olup konsantrasyon, moleküler ağırlık, viskozite, yüzey gerilimi ve iletkenlik gibi değişkenleri içermektedir. Uygulanan voltaj, çözelti akış hızı, toplayıcı, besleme ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi işlem parametreleri de nanoliflerin yapısı üzerinde etkili olan faktörlerdir. Ayrıca sıcaklık nem gibi çevresel faktörler de nanolif yapısını ve elektroëğirme işlemini etkileyen parametreler arasında yer almaktadır (Kumru, 2013).

1.4.4.4. Üretilen Nanoliflerin Özelliklerini Etkileyen Parametreler

Elektroëğirme işlemi sırasında nanolif özelliklerini etkileyen parametreler başlıca 3 grupta toplanmaktadır. Bunlardan birincisi çözelti özellikleri, ikincisi ise işlem parametreleridir. Çevresel etkenler ise nanolif özellikleri üzerine etkili olan 3. grup olarak değerlendirilmektedir.

1.4.4.4.1. Çözelti Özellikleri

a) Konsantrasyon

Elektroeğirme işlemi sonucunda istenen yapıda nanolif üretimi için optimum bir çözelti konsantrasyonu belirlenmelidir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Çözelti içindeki polimerin konsantrasyonu çok yüksek olması durumunda elektriksel kuvvetler yüzey gerilimini ve vizkoziteyi yenemediği için polimer akışı besleme ucuna doğru zorlaşmaktadır (Deitzel vd., 2001; İkiz, 2009). Bunun sonucunda nano boyutlu lifler yerine sarmal şeklinde mikro şeritler oluşmaktadır (Li ve Wang, 2013).

Düşük viskozite ve yüksek yüzey gerilimine sahip, polimer konsantrasyonu düşük çözeltilerden ise jetlerin moleküller arası çekimlerini kaybetmeleri nedeniyle Taylor konisi oluşamamaktadır (Islam vd., 2019). Bunun sonucunda lif yerine polimerik mikro ve nano parçacıklar elde edilmektedir. Düşük viskoziteli bu çözeltiler yüzey gerilimine daha fazla maruz kalmalarından dolayı elektrosprey meydana gelebilmekte ve süreç damlacık oluşumu ile sona ermektedir (Li ve Wang, 2013).

b) Moleküler ağırlık

Elektroeğirme işleminde kullanılan polimerin moleküler ağırlığı lif morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Moleküler ağırlık, çözelti içindeki polimer zincirlerinin birbirine dolanma sayısını yani çözelti viskozitesini ifade etmektedir (Li ve Wang, 2013). Yüksek moleküler ağırlığa sahip polimer çözeltileri, lif üretimi için uygun viskoziteyi sağlamasından dolayı daha sık tercih edilmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Moleküler ağırlığı gereğinden yüksek olan polimer çözeltileri mikroşerit oluşumuna neden olmaktadır (Islam vd., 2019). Düşük molekül ağırlığa sahip çözeltiler ise lif yerine boncuk oluşturma eğilimindedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

c) Viskozite

Yüzey gerilimi altında bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç viskozite olarak tanımlanmaktadır (Kumru, 2013). İstenen morfolojik yapıda nanolif üretimi için uygun bir çözelti viskozitesi belirlenmelidir (Islam vd., 2019). Viskozite, polimer çözeltisi içinde bulunan polimerin konsantrasyonu ayarlanarak kontrol edilebilmektedir (Li ve

Wang, 2013). Polimer konsantrasyonu yüksek çözeltilerde dolaşan polimer zincirlerinin sayısındaki artış çözelti viskozitesini yükseltmektedir (Islam vd., 2019). Viskozitesi çok yüksek çözeltiler, jetlerin püskürtülmesinde zorluğa ve besleme ucunda tıkanıklığa neden olmasından dolayı elektroğirme işlemini aksatmaktadır (Andrady, 2008; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Buna bağlı olarak üretilen liflerin çapı da artmaktadır (Çiçek, 2016). Çok düşük viskoziteli çözeltilerde ise lif üretim sürekliliği sağlanamamakta, üretilen lifler damlacıklı yapı içermektedir. Optimum çözelti viskozitesinin yaklaşık 1 ile 215 poise aralığında değiştiği, tek düze nanolif üretimi için ise çoğunlukla 1 ile 20 poise aralığının uygun olduğu belirlenmiştir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

d) Yüzey gerilimi

Bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzer nitelikler göstermesinden kaynaklanan etki, yüzey gerilimi olarak adlandırılmaktadır (Yılmaz, 2015). Elektroğirme işleminin başlayabilmesi için polimer çözeltisine uygulanan elektrostatik kuvvetin yüzey geriliminin üstesinden gelmesi gereklidir (Islam vd., 2019). Bir polimer çözeltisinin yüzey gerilimi; kullanılan polimerin kimyasal yapısı ve konsantrasyonu, çözücü tipi, yüzey aktif madde ilavesi ve ortam sıcaklığı gibi faktörlerden etkilenmektedir (Andrady, 2008). Polimer çözeltisinin polimer konsantrasyonu arttıkça çözeltilerin yüzey gerilimi azalmaktadır (Çiçek, 2016). Benzer şekilde düşük konsantrasyonlarda ilave edilen yüzey aktif maddeler de yüzey gerilimini azaltıcı etki göstermektedir (Andrady, 2008). Yüzey geriliminin azalması, nanolif üretimi için gerekli olan voltaj değerini düşürmekte ve daha küçük, damlacıksız yapıda lif oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Çiçek, 2016). Yüzey gerilimi yüksek çözeltilerde ise kararsız jet oluşumu nedeniyle damlacıklı yapıda lif üretimi gerçekleşmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

e) İletkenlik

Elektroğirme işlemi ile nanolif üretimi, polimer çözeltisine elektriksel yüklerin aktarımı esasına dayanmaktadır. Polimerin uygun bir çözücüde çözünmesi ile açığa çıkan iyonik bileşenler polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır (Andrady, 2008). Polimer çözeltisinin iletkenliğinin artması, küçük çapta nanolif üretimi ile sonuçlanmaktadır. Düşük iletkenliğe sahip çözeltilerde ise elektriksel

kuvvetin yetersiz gelmesi sebebiyle jet uzaması gerçekleşmemekte bunun sonucunda boncuklu yapıda lifler üretilmektedir (Islam vd., 2019).

Elektrik iletkenliği bulunmayan polimer çözeltilerine elektroegirme işlemi uygulanamamaktadır (Andrady, 2008). Bu tür çözeltilerin elektrik iletkenliğini arttırmak amacıyla inorganik tuz ilavesi yapılabilmektedir. İyonik tuz ilavesi sonucunda daha stabil jet oluşmakta ve nanolif üretim verimi de artmaktadır (Yılmaz, 2015). Çözücü olarak organik asitler kullanılarak da çözelti iletkenliği artırılabilir (Li ve Wang, 2013).

1.4.4.4.2. İşlem Parametreleri

Nanolif özelliklerini etkileyen işlem parametrelerine aşağıda değinilmiştir.

a) Voltaj

Elektroegirme işlemi sırasında voltaj uygulaması ile polimer çözeltisi elektriksel olarak yüklenmekte ve aynı zamanda besleme ucu ile toplayıcı arasında bir elektrik alan oluşmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Ceylan, 2017). Uygulanan voltaj eşik bir değere ulaştıktan sonra elektrik alan etkisiyle besleme ucunda bulunan sıvı jet üzerindeki yükler indüklenerek elektroegirme işlemi başlamaktadır. Böylece polimer çözeltisinden toplayıcı yüzeyine lif atışı gerçekleşmektedir. Uygulanan voltajdaki artış, sıvı jet üzerindeki elektrostatik itme kuvvetlerini arttırarak polimer çözeltisinin daha fazla gerilmesine neden olmaktadır. Buna bağlı olarak çözeltinin yapısında bulunan çözücü daha hızlı bir şekilde buharlaşarak küçük çapta lif oluşumu gerçekleşmektedir. Ancak literatürdeki bazı çalışmalar, voltaj değerindeki artışın, polimer püskürmesine sebep olarak daha büyük çaplarda lif oluşumu ile sonuçlandığını bildirmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Zhang ve Yuan (2005) tarafından yapılan bir çalışmada saf suda çözündürülen %6-8'lik konsantrasyona sahip PVA çözeltilerine farklı voltaj uygulamalarının lif çapı ve morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonunda uygulanan voltaj değerindeki artışın lif çapını arttırdığı; 10 kV ve üzerindeki voltaj uygulamalarının geniş çapta dağılım gösteren nanolif oluşumu ile sonuçlandığı bildirilmiştir. Demir vd. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada artan voltaj uygulamasının jet çapı üzerindeki etkisi lazer kırınımı ile belirlenmiştir. Jet çapının, artan voltaj ile birlikte sigmoidal bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek

voltaj uygulaması polimer akışını düzensizleştirerek dışa dönük olması istenen Taylor konisinin içe dönük bir yapı kazanmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda damlacıklı ve düzensiz yapıda nanolif üretimi gerçekleşmektedir (Andrady, 2008; İkiz, 2009). Bu durumda voltaj değerindeki artışın, üretilen liflerin çapı üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir (İkiz, 2009).

b) Akış Hızı

İğne ucundan beslenen polimer çözeltisinin akış hızı, birim zamanda lif oluşturan çözeltinin miktarını ifade etmektedir (Ceylan, 2017). Çözelti akış hızı oluşan jet hızını ve malzeme aktarım hızını etkileyerek üretilen nanoliflerin çapı, gözenekliliği ve geometrisi üzerinde önemli farklılıklara neden olmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Islam vd., 2019). Polimer jeti toplayıcıya ulaşmadan önce yapısında bulunan çözücünün buharlaşması için belirli bir süre gerektiğinden araştırmacılar tarafından genellikle düşük bir akış hızı önerilmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Düşük akış hızına sahip polimer çözeltilerinin yapısında bulunan çözücü, daha hızlı buharlaşarak kararlı bir Taylor konisi oluşmaktadır (Drosou vd., 2017). Akış hızı gereğinden düşük olan çözeltilerden ise kararlı bir Taylor konisi oluşmamaktadır (Ceylan, 2017).

Yüksek akış hızına sahip çözeltilerin yapısında bulunan çözücü tam olarak buharlaşmadığı için toplayıcıya yaş formda lif birikimi gerçekleşmektedir. Bu durum boncuklu yapı içeren büyük çap ve gözenek boyutuna sahip morfolojik yönden kusurlu lif üretimine neden olmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

c) Toplayıcı

Elektroeğirme işleminde toplayıcı, liflerin toplandığı iletken bir substrat görevi görmektedir. Toplayıcı plakanın üretildiği materyal, nanoliflerin morfolojisini ve birim alandaki yoğunluklarını etkileyen parametrelerden biridir (Andrady, 2008). İşlem sırasında elektriksel olarak yüklenen jet, eğrilme kararsızlığı nedeniyle toplayıcı üzerinde rastgele şekilde lif formunda birirmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Topraklanmış toplayıcı yüzey ile temas eden nanoliflerin sahip oldukları elektriksel yük sıfırlanmaktadır. Toplayıcının metal yüzeyi ile doğrudan temas eden ilk nanolif katmanında yük boşalması daha hızlı iken diğer katmanlarda kalan nanoliflerdeki yük boşalması daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu sebeple toplayıcının üretildiği materyalin

dielektrik özellikleri önemlidir (Andrady, 2008). İletkenliği az veya hiç olmayan malzemelerden üretilen toplayıcılarda lif birikiminin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi sebebiyle boncuklu yapıda, üretim verimi düşük lifler elde edilmektedir (Islam vd., 2019).

Üretilen liflerin morfolojisini ve birim alandaki yoğunluklarını etkileyen bir diğer faktör toplayıcının geometrik şeklidir. Sabit metal plaka, döner plaka, döner silindir, tel çerçeveler, halka şeklinde elektrotlar ve koni şekilli toplayıcılar dâhil olmak üzere farklı geometriye sahip birçok toplayıcı bulunmaktadır. Hareketli toplayıcılar birim alanda istenilen yoğunlukta lif birikimini sağlayarak lif ağının daha orantılı dağılımını ve gözenekli yapının daha kontrollü gelişimine katkı sağlamaktadır. Toplayıcının hareket hızı da nanolif ağının morfolojisini etkileyen faktörler arasındadır (Andrady, 2008; Kumru, 2013). Döner toplayıcılar liflerin buharlaşması için daha fazla zaman kazandırarak kuru formda lif üretimine yardımcı olmaktadır (Islam vd., 2019).

d) Mesafe

Elektroeğirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin çapını ve morfolojisini etkileyen bir diğer husus besleme ucu ile toplayıcı arasındaki mesafedir. Üretilen liflerin toplayıcıya ulaşmadan önce yapısındaki çözücünün buharlaşması için besleme ucu ile toplayıcı arasında minimum bir mesafe bulunması gereklidir. İğne ucunun toplayıcıya çok yakın veya çok uzak mesafelerde olması, boncuklu yapıda lif oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Mesafenin arttırılması sonucunda lifler daha fazla havada kalacağı için uygulanan elektriksel kuvvetin etki süresi artacaktır. Etki süresinin artması, çözücünün daha hızlı buharlaşmasını sağlayarak lif çaplarında küçülme meydana getirecektir (İkiz, 2009). Besleme ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin azaltılması durumunda ise yüklenen jetin kat etmesi gereken mesafe kısılacağı için yapıdaki çözücünün buharlaşmasına yeterli zaman olmayacaktır (Islam vd., 2019; Li ve Wang, 2013). Bunun sonucunda da toplayıcı üzerinde yaş formda nanolif birikimi gerçekleşecektir. Elektroeğirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin öne çıkan fiziksel özelliklerinden biri de kuru forma sahip olmasıdır. Toplayıcı üzerinde yaş formda biriken nanolifler kusurlu morfolojik yapılar sergilemektedir (Andrady, 2008).

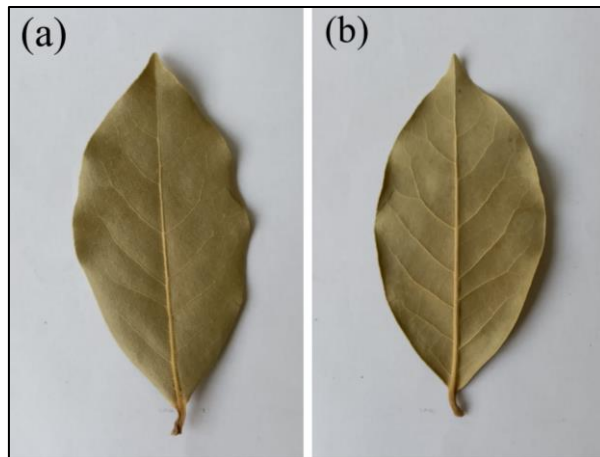
1.4.4.3. Çevresel Faktörler

Elektroeğirme işlemi sıcaklık nem, gibi çevresel faktörlerden de etkilenmektedir. Ortam sıcaklığının artması, polimer çözeltisinin viskozitesini düşürerek daha ince yapıda lif oluşumuna neden olmaktadır (Islam vd., 2019; Mit-uppatham vd., 2004). Ortamın bağıl nemi, elektroeğirme işlemi etkileyen bir diğer çevresel faktördür. Nem oranındaki düşüş çözücünün buharlaşma hızını arttırarak lif çapının küçülmesini sağlamaktadır. Aksine yüksek nem oranı ise lif çapını arttırmaktadır (Li ve Wang, 2013). Ayrıca nem oranındaki artış lif yüzeyinde küçük dairesel gözeneklerin oluşumuna yol açmaktadır. Nem miktarının daha fazla artması durumunda ise liflerin yapısı homojen olmamaktadır (Islam vd., 2019). Ortamın nem miktarının lif çekim performansı, nanolif çapı ve yüzey özellikleri üzerine etkili olduğu bilinmektedir (Cengiz vd., 2009).

1.4.4.5. Nanolif Üretiminde Kullanılacak Materyaller

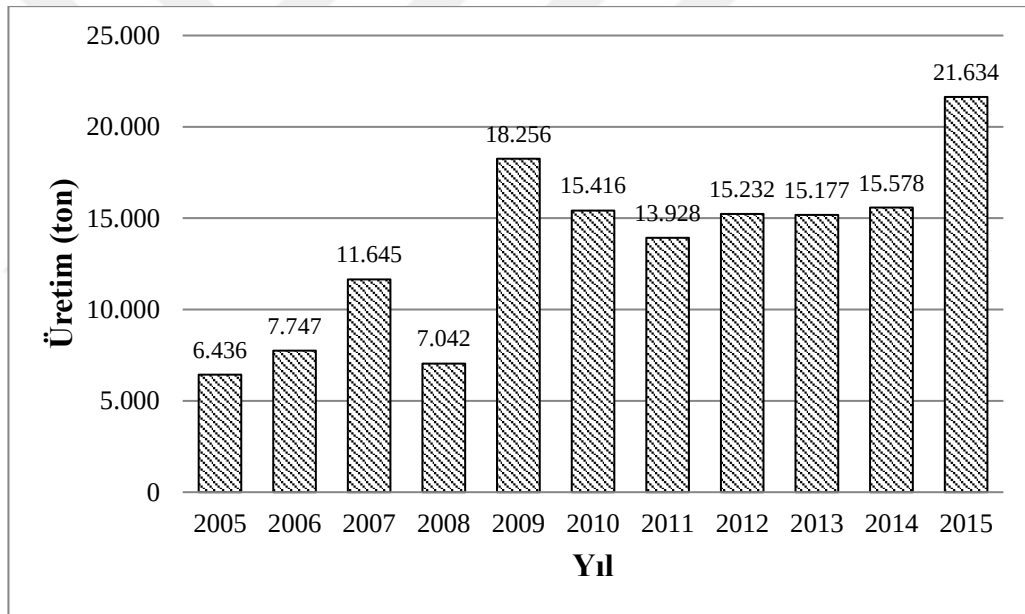
1.4.4.5.1. Defne Yapağı

Defne (*Laurus nobilis* L.), *Lauraceae* familyasında yer alan *Laurus* cinsine dahil bir türdür. Defne 2-3 m yüksekliğinde, sık dallı, yaprak dökmeyen çok yıllık bir ağaçtır (Tometri vd., 2020). Zeytin tanesine benzer yeşil renkli meyveleri, olgunlaştıktan sonra koyu mor veya siyah renge dönüşmektedir (OGM, 2016). Eliptik yapıya sahip dalgalı kenarlı yapraklarının uzunluğu 5-10 cm, genişliği ise 2-3 cm olup her iki uca doğru sivrilmektedir (Özer vd., 2019). Defne yapağı Şeki 1.3' te görülebilir. Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis*) ve Azor defnesi (*Laurus azorica*) *Laurus* cinsinin doğal olarak bulunan iki alt türüdür (OGM, 2016).



Şekil 1.3. Defne yapağının a) ön yüzü b) arka yüzü

Defne ağacının yaprakları ticari olarak Türkiye, Cezayir, Fas, Portekiz, İspanya, İtalya, Fransa ve Meksika’ da yetiştirilmektedir (Sellami vd., 2011). Ülkemizde sadece Akdeniz defnesi yetişmekte olup, Akdeniz havzasından Anadolu’nun tüm kıyı şeridine; Hatay’dan Kuzeydoğu Karadeniz’e kadar yayılım göstermektedir. Türkiye, dünya defne ihtiyacının yaklaşık %90’ını karşılamakta olup dünyada en büyük ihracatçı ülke konumundadır. Ülkemizde 130,000 hektarın üzerinde defnelik bölge bulunmaktadır. Defne yaprağı üretimi en çok Zonguldak, Bursa, Mersin, Adana ve Kahramanmaraş’ta yapılmaktadır. Türkiyede 2005-2015 arasında defne yaprağı üretim miktarına ait grafik Şekil 1.4’te verilmiştir (OGM, 2016). Tarım ve Orman Bakanlığı verilerine göre defne yaprağı üretim miktarı 2019’da 32,600 tona yükselmiştir (Anonim, 2020).



Şekil 1.4. Türkiyede 2005-2015 yılları arasında defne yaprağı üretim miktarı (OGM, 2016).

Defne yaprağının taze veya işlenmiş formları kullanılmaktadır. Defne yaprağı kurutma, dondurma ve öğütme gibi işlemlere tabi tutulmaktadır. Dondurma işlemi yaprakların tazeliğini koruyarak daha uzun raf ömrü sağlamaktadır. Defne yapraklarının kurutulması amacıyla farklı yöntemler uygulanmaktadır. Geleneksel kurutma yönteminde yapraklar açık havada 10-12 gün boyunca kurumaya bırakılmaktadır. Defne yaprağının doğal renginde kayıplara ve esansiyel yağ miktarında azalmaya neden olan geleneksel kurutma yaprakların kalitesini azaltarak piyasa değerini düşürmektedir. Defne yapraklarının kurutulmasından kullanılan bir diğer yöntem 60°C’de sıcak hava

uygulamasıdır. Bu uygulama yaprak kalitesini koruduğundan, defne yaprağı kurutulmasında en verimli yöntem olarak kabul edilmektedir (Batool vd., 2020).

Defne yaprakları egzama ve romatizma gibi hastalıkların tedavisinde iyileştici etkiler göstermektedir. Bu yapraklar; terletici, ateş düşürücü, idrar söktürücü, iştah açıcı ve hazmı kolaylaştırıcı etkilere sahiptir (Özer vd., 2019). Farmakolojik açıdan antiülser ve antidiyabetik özelliğe sahip olan defne yaprakları, detoksifikasyon işlemi ile homeostasisi sağlayan karaciğer glutatyon S-transferaz aktivitesini arttırdığı bildirilmektedir (Arı ve Dere, 2003; Sellami vd., 2011). Kurutulan defne yaprakları gıda endüstrisinde et veya balık konservelerinde baharat ve tatlandırıcı olarak, üzüm ve incir gibi kurutulmuş meyvelerde ise tazeliği koruma amaçlı kullanılmaktadır (Batool vd., 2020).

Defne meyvelerinden toplanan sabit yağ ve yapraklardan elde edilen esansiyel yağ; gıda, kozmetik ve tıbbi amaçlar için kullanılmaktadır (Batool vd., 2020; Yılmaz ve Çiftçi, 2021). Defne yapraklarında %0,20 ile %2,51 aralığında bulunan esansiyel yağ, bu materyale karakteristik keskin ve acı tadını vermektedir (Batool vd., 2020; Gölükçü vd., 2018). Defne yaprağı esansiyel yağının ana bileşeni 1,8-cineol olup, ayrıca linalool, α -terpinil asetat, öjenol, metil öjenol ve sabinen de içermektedir (Sellami vd., 2011). Esansiyel yağda %1 ile %12 gibi değişen miktarlarda bulunan öjenol, metil öjenol ve elemisin defne yapraklarının baharatlı aroması ve duyuşal kalitesinden sorumlu bileşiklerdir (Sellami vd., 2011). Nitekim Yalçın vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada defne yaprağının %98,74' ünü temsil eden 81 bileşik saptanmış olup, 1,8-cineol (%58,59), alfa-terpinil asetat (%8,82) ve terpinen-4-ol (%4,25) gibi monosiklik monoterpenerlerin defne yaprağı esansiyel yağının ana bileşenleri olduğu belirlenmiştir. Karık vd. (2015) tarafından yapılan bir diğer çalışmada Türkiye'de 100 ayrı bölgeden toplanan defne yapraklarında yürütülen çalışmada, defne yapraklarında %0,4-4,5 aralığında esansiyel yağ bulunduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada defne yaprağı esansiyel yağının ana bileşenlerinden 1,8-cineol miktarının %36,93-66,90; α -terpinil asetat miktarının ise %4,09-22,22 arasında değişiklik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Defne yaprağı esansiyel yağının kalitesi ve kimyasal bileşimi; bitkinin genotipine, yetiştirildiği bölgeye, hasat mevsimine, yaprakların kurutma şekline ve uygulanan ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hidrodistilasyon

işleminin ilk aşamasında elde edilen esansiyel yağlar 1,8-cineol açısından daha zengindir (Gölükçü vd., 2018). Sellami vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, farklı kurutma yöntemlerinin *Laurus nobilis* L. esansiyel yağının içeriği ve kimyasal bileşimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Yapraklar oda sıcaklığında 22, 45 ve 65°C’de sıcak hava fırınında, 500 W mikrodalga fırında, 45 ve 65°C’de kızılötesi cihazında kurutulduktan sonra esansiyel yağ eldesi için hidrodistilasyon işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma sonunda kurutma yöntemlerine göre 1,8-cineol, metil öjenol, terpinen-4-ol, linalool ve öjenol gibi defne yaprağı esansiyel yağın ana bileşenlerinin miktarında önemli ölçüde farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu bileşenlerin konsantrasyonunun en yüksek olduğu kurutma yönteminin oda sıcaklığında hava ile kurutma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 45°C’de kızılötesi kurutma yönteminin esansiyel yağ verimini arttırdığı bildirilmiştir.

Defne yaprağının biyoaktivitesi kuersetin, luteolin, apigenin, mirisetin türevleri, kaempferol, vanilik, rosmarinik ve gallik asit gibi fenolik asitler ile bazı flavonoidlerden kaynaklanmaktadır (Chaumon vd., 2020; Konovalov ve Alieva, 2019). Biyoaktif maddeler, bitkinin olumsuz koşullar altında savunma sistemini güçlendirmek için doğal olarak ürettikleri ikincil metabolitlerdir (Martínez-Graciá vd., 2015). Fenolik bileşikler antimikrobiyal etki göstermekte olup, bu etki yapılarında bulunan fenol halkasına bağlanan hidroksil (-OH) gruplarının varlığı ile ilişkilendirilmektedir (Çimen vd., 2020; Martínez-Graciá vd., 2015). Yapılarındaki -OH grupları mikroorganizmaların hücre metabolizmasını değiştirerek enzimlerin aktif bölgesine bağlanabilmekte ve hücrenin elektriksel özelliklerinde değişikliklere yol açarak hücrenin sinyal iletimini etkileyebilmektedir (Fraga vd., 2010; Gyawali ve Ibrahim, 2014). Serbest radikal süpürücü etki gösterebilen fenolik bileşikler, reaktif oksijen türlerinin oluşumunu engelleyerek ortamının redoks potansiyelini azaltmaktadır. Redoks potansiyelinin azalması, istenmeyen mikroorganizmaların gelişimini sınırlandırmaktadır (Gyawali ve Ibrahim, 2014). Ayrıca fenolik maddeler lipofilik özellikleri sayesinde hücre zarının çift katmanlı lipid tabakası ile etkileşime girebilmektedir (Çimen vd., 2020; Martínez-Graciá vd., 2015). Etkileşim sonucunda hücre membran geçirgenliği ve ozmotik dengesi bozulan mikroorganizmalarda yapısal ve fonksiyonel yönden hasar meydana gelmektedir. Membranda oluşan hasar sonucunda iyonlar, ATP, nükleik asitler ve amino asitler gibi pek çok hücre içi madde porlardan sızmakta ve hücre ölümü gerçekleşmektedir (Martínez-Graciá vd., 2015). Yapılan çalışmalar, bitki ve

baharatlarda bulunan fenolik bileşenlerin seviyesi ile antimikrobiyal aktivite arasında yüksek bir korelasyon olduğunu göstermiştir (Pinto vd., 2012).

Bakteri, virüs, mantar ve böcek gibi zararlılardan korunmak amacıyla bitki tarafından sentezlenen esansiyel yağlar içerdikleri esterler, fenolik bileşikler, alkoller ve terpenler sayesinde antioksidan, antimikrobiyal, antiviral, antimikotik ve antitoksikojenik aktiviteler göstermektedir (Hassoun ve Çoban, 2017; Taroq vd., 2019; Vilela vd., 2016). Defne yaprağının antimikrobiyal (Burt ve Reinders, 2003; Vilela vd., 2016) ve antioksidan (Akcan vd., 2017; Simić vd., 2003) özellikleri yapısındaki esansiyel yağ ile ilişkilendirilmektedir (Gölükçü vd., 2018; OGM, 2016). Örneğin, Silveira vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada defne yaprağı esansiyel yağının 7°C'de depolanan sosislerde toplam koliform popülasyonunu 2,8 log koloni oluşturan birim (kob)/g azaltarak, ürünün raf ömrünü iki gün uzattığı belirlenmiştir. Vakum paketlenmiş alabalık filetolarında %1 ve %2 düzeyinde defne yaprağı esansiyel yağı uygulamasının, mikrobiyal bozulmayı geciktirerek raf ömrünü yaklaşık 4 gün uzatabildiği ve alabalıkların kalite özelliklerini koruduğu bildirilmiştir (Aksoy ve Sezer, 2019).

Defne yaprağında gıdalarda oksidasyon reaksiyonlarını geciktirebilmekte ve gıdaların raf ömrünü uzatabilmektedir (Dias vd., 2014). Literatürde defne yaprağının hamsi (Fıçıcılar vd., 2018), sosis (Silveira vd., 2014), domates (Xu vd., 2014), pirinç (Santamarina vd., 2016), şeftali, kivi, portakal ve limon (Corato vd., 2010) gibi gıdalarda antioksidan ve antimikrobiyal etkiler gösterdiğine dair çalışmalar bulunmaktadır.

Antimikrobiyal ve antioksidan özellikteki defne yaprağı ekstraktı ve esansiyel yağının, farklı kapsülasyon teknikleri kullanılarak enkapsüle edildiği çalışmalar da mevcuttur (Akcan vd., 2017; Azimzadeh ve Jahadi, 2018; Chaumun vd., 2020; Medina-Torres vd., 2016; Naeem vd., 2018; Reis vd., 2019; Rincón vd., 2019). Defne yaprağı içeren kapsüllerin pişmiş köfte (Akcan vd., 2017), kaju (Azimzadeh ve Jahadi, 2018) ve domates (Naeem vd., 2018) gibi gıdalara uygulandığı çalışmalar bulunmaktadır.

1.4.4.5.2. Zein Polimeri

Zein, mısırın endosperm dokusunda bulunan prolamin grubu hidrofobik bir depo proteindir. Mısır proteinlerinin yaklaşık %80'inini oluşturan zein biyolojik olarak

parçalanabilir özelliktedir (Corradini vd., 2014). Zein, endüstriyel biyoetanol üretimi sırasında elde edilen bir yan ürün olup toksik özellik göstermemektedir (Beşir, 2015).

Zein yüksek sarmal şeklinde çubuk benzeri tekrarlayan yapılar içermektedir. Polar glutamin yapılarıyla kaplanmış çarpık silindirik yüzey olan α -heliks kümesi, zeinin hidrojen bağlama özelliği ve hidrofobik Van der Waals etkileşimlerinin yapısal bütünlüğünü oluşturmaktadır (Bayer, 2021). Zein yan zincirlerinde içerdiği hidrokarbon grupları nedeniyle suda çözünürlüğü sınırlıdır (Corradini vd., 2014). Zeinin hidrofobik özelliği, yapısında bulunan polar olmayan amino asitler ile ilişkilendirilmektedir. Zein glutamik asit (%21-26), lösin (%20), prolin (%10) ve alanin (%10) gibi hidrofobik amino asitler bakımından zengin bir içeriğe sahiptir (Moeini vd., 2021). Ayrıca %25 oranında hidrofilik amino asit içeren zein, amfifilik bir protein olarak kabul edilmektedir (Corradini vd., 2014; Karim vd., 2021). Zein aseton, asetik asit, sulu alkol karışımları ve sulu alkali çözeltilerde çözünabilmektedir (Zhang vd., 2015).

Zein çözünürlük özellikleri ve molar kütesindeki farklılıklarına göre α -zein (19 ve 22 kilodalton (kDa)), β -zein (14 kDa), γ -zein (16 ve 27 kDa) ve δ -zein (10 kDa) olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır (Zhang vd., 2015). Zein proteinin yaklaşık %80' lik kısmını oluşturan α -zein fraksiyonu, ticari ekstraksiyon yöntemi ile elde edilmektedir (Corradini vd., 2014). Homolog tekrarlı birimlerden oluşan α -zein yapısında yüksek miktarda α -heliks yapıları içermektedir (Zhang vd., 2015). İkinci bir zein fraksiyonu olan γ -zein, mısır genotipine bağlı olarak zeinin yaklaşık %10-20' sini oluşturmaktadır (Corradini vd., 2014; Zhang vd., 2015).

Ambalaj materyallerine dayanıklılık, şeffaflık, esneklik ve üstün bariyer ve direnç gibi fonksiyonel özellikler kazandıran sentetik polimerler son yıllarda gıda ambalajlamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Bayer, 2021). Ancak sentetik polimerler parçalanamayan özelliği nedeniyle yüksek atık oluşturmakta ve dünya çapında ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır (Coelho vd., 2021). Çevre dostu ürünlere yönelik artan tüketici talepleri ile birlikte sentetik polimerlerin yerini alabilecek yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ambalaj polimerlerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır (Coelho vd., 2021; Monção vd., 2021).

Biyo-bazlı kaynaklardan elde edilen protein kökenli polimerler, yenilenebilirlik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özellikleri nedeniyle gıda ambalajlamada büyük ilgi

görmektedir (Bayer, 2021). Zein, protein kökenli bir polimer olup biyobozunabilirlik ve biyoyumluluk özellikleri ile gıda ambalajlama endüstrisinde gelecek vaat etmektedir (Moreno vd., 2019). Hidrofobik karakterli zein, üstün oksijen ve buhar bariyer özelliğe sahiptir (Wang vd., 2019). Zeinin molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesi ve kimyasal yapısı dikkate alındığında uygun çözücülerde çözünmesi durumunda film oluşturuca özellik göstermektedir. Zeinin film oluşturma mekanizması, protein zincirleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri, hidrofobik etkileşimler ve disülfid bağları ile stabilize edilmiş üç boyutlu bir ağ yapısının kendi kendine bir araya gelmesi ile açıklanmaktadır (Bayer, 2021; Corradini vd., 2014). Hidrofobik özelliği zeini, özellikle neme maruz kalan gıdalar için doğal bir biyopolimer yenilebilir film ve kaplama polimeri yapmaktadır (Moeini vd., 2021). Moleküler ağırlığı 19 kDa olan α -zein, ambalajlamada yaygın olarak çalışılan zein fraksiyonudur (Bayer, 2021).

Biyolojik olarak parçalanabilen gıda ambalajı üretimi kapsamında elektroğirme yöntemi kullanılarak zein bazlı nanolif üretimi başarıyla gerçekleştirilmektedir (Niu vd., 2020). Elektroğirme işlem koşulları altında zein polimeri termal ve kimyasal olarak stabil durumda olup yüksek nanolif oluşturma eğilimi göstermektedir. Diğer bitkisel proteinlere kıyasla zein bazlı nanolifler daha gelişmiş özellikler göstermektedir (Kasaai, 2018).

Gıdaların stabilitesini koruyarak raf ömrünü ve güvenliğini arttırmak amacıyla son yıllarda doğal biyoaktif maddeler ambalaj materyallerine dâhil edilmektedir. Bitkisel kökenli biyoaktif maddelerin doğal kökenleri ve işlevsellikleri düşünüldüğünde ambalajlama teknolojisinde zein gibi biyolojik olarak parçalanabilir özellikteki polimerler sıklıkla tercih edilmektedir (Coelho vd., 2021). Üstün film oluşturma özellikleri, biyoyumluluk ve biyobozunurluk gibi özellikleri ile öne çıkan zein polimeri kullanılarak, gıda muhafazasında antimikrobiyal veya antioksidan özelliği yüksek nanolif üretimine olan ilgi artmaktadır (Niu vd., 2020).

Elektroğirme yöntemi ile üretilen zein nanolifleri zayıf mekanik özellikler ve düşük su stabilitesi göstermektedir (Moreno vd., 2019). Ayrıca zein bazlı filmler, sert ve kırılgan bir yapıya sahiptir. Bu gibi dezavantajlar zein filmlerinin uygulama alanını kısıtlamaktadır (Kasaai, 2018; Moeini vd., 2021). Zeinin esnekliğini artırmak amacıyla plastikleştirici maddeler kullanılmaktadır. Zein oksijen bariyer özelliği iyileştirmek

üzere çeşitli kompozit şekillendirme stratejileri geliştirilmiştir. Bu kapsamda zeinin diğer protein ve lipidler ile laminasyonu, sentetik polimerler veya biyopolimerlerle karıştırılması ve poliolefin yüzeylerin zein ile kaplanması gibi uygulamalar zein filmlerinin bariyer ve mekanik özelliklerini iyileştirmektedir (Bayer, 2021).



2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Materyaller

2.1.1. Hammadde

Tez çalışmasında kullanılan defne yaprağı (*Laurus Nobilis* L.) Kayseri’de bir aktardan kurutulmuş formda temin edilmiştir. Defne yaprağı esansiyel yağı Dr. Yılmaz Fitoterapi & Bütünsel Tıp’tan (Kayseri, Türkiye); gıda uygulaması için kullanılan kıyma ise ölüm sertliğini geçirmiş sığır karkasından alınan orta yağlı parça etin, steril bir kıyma makinasının 3 mm’lik aynasından geçirilmesi ile elde edilmiştir.

2.1.2. Kimyasal Malzemeler ve Kullanılan Ekipmanlar

Tez çalışmasında analizlerde kullanılan kimyasal malzemeler marka ve ürün kodları ile beraber Tablo 2.1’de, kullanılan ekipmanların ayrıntılı listesi ise Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasal Adı	Formül	Ürün Kodu/ Marka
ABTS	$C_{18}H_{18}N_4O_6S_4$	A1888, Sigma Aldrich
Alüminyum klorür	$AlCl_3$	8.01081, Merck
Asetik asit	CH_3COOH	100063.2511, Merck
Borik asit	H_3BO_3	1.00165, Merck
Bütillenmiş hidroksi anisol (BHA)	$C_{11}H_{16}O_2$	25013-16-5, Acros
Dibazik sodyum fosfat	Na_2HPO_4	1.06.5800, Merck
DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil)	$C_{18}H_{12}N_5O_6$	D9132, Sigma Aldrich

Etanol	C ₂ H ₅ OH	1.00983, Merck
Folin-Ciocalteu reagent		1.09001, Merck
Hekzan	C ₆ H ₁₄	1.04374, Merck
Hidroklorik asit	HCl	1.00317, Merck
İzooktan (2,2,4-Trimethylpentane)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ C(CH ₃) ₃	32291, Sigma Aldrich
Kjeldahl tableti		1.17958, Merck
Kloroform	CHCl ₃	1.02445, Merck
Magnezyum oksit	MgO	1.05865, Merck
Metanol	CH ₃ OH	1.06009.2500, Merck
Metil kırmızısı	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	1.06076, Merck
Metilen mavisi	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	1.15943, Merck
Monobazik sodyum fosfat	NaH ₂ PO ₄	S0751, Sigma Aldrich
Nişasta	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1.01252, Merck
p-anisidin	4-(CH ₃ O)C ₆ H ₄ NH ₂	8.00458, Sigma Aldrich
Perklorik asit	HClO ₄	1.00519, Merck
Petrol eteri		1.00909, Merck
Potasyum iyodür	KI	1.05043, Merck
Potasyum persülfat	K ₂ S ₂ O ₈	60489, Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	1.06462, Merck
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	1.06392, Merck
Sodyum klorür	NaCl	1.06404, Merck
Sodyum nitrit	NaNO ₂	1.06544, Merck
Sodyum tiyosülfat	Na ₂ S ₂ O ₃	1.06516, Merck
Sussuz sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	1614807, Merck
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	480364, Merck
TBA (2-Thiobarbituric acid)	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂ S	108180, Merck
Zein		Z3625, Sigma Aldrich

Tablo 2.2. Tez çalışmasında kullanılan ekipmanlar

Kullanılan Ekipman	Marka/Model/Ülke
Analitik terazi	Preciso Xb220a (İsviçre)
FTIR spektrometresi	Perkin Elmer Spectrum 400 (ABD)

X-ray diffractor cihazı	Bruker D8 Advance (Almanya)
Çalkalamalı su banyosu	Jeio Tech BS-21 (ABD)
Elektroegirme cihazı	Inovenso Ne 300 (Türkiye)
Etüv	Memmert, UN75 (Almanya)
Kıyma makinası	Tefal, ME71083E (Fransa)
Kjeldahl protein tayin cihazı	Buchi K350 (İsviçre)
Liyofilizator	Labconco (USA)
Manyetik karıştırıcı	Heidolph MR-Hei Standard (Almanya)
Mikroplate okuyucu	Multiscan Fc, Thermo Fisher (ABD)
Öğütücü	IKA, Werke M20 (Almanya)
pH metre	Ohaus Corporations (ABD)
Renk tayin cihazı	Konica Minolta Chroma Meter Cr-5 (Japonya)
Rotary evaporatör	Heidolph Hei-Vap (Almanya)
Orbital çalkalayıcı	Mikrotest (Türkiye)
Soğutmalı santrifüj	Hettich-Zentrifugen-Universal (Almanya)
Spektrofotometre	Shimadzu UV 1800 (Japonya)
Sputter coater cihazı	Quorum Q150R ES (UK)
Taramalı elektron mikroskobu	ZEISS EVO LS-10 (Almanya)
Termogravimetrik analiz cihazı	Q600 SDT, TA Instruments (ABD)
Ultrasonik su banyosu	VWR (ABD)

2.2. Yöntem

2.2.1. Defne Yaprığı Ekstraksiyonu

Defne yaprağından biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonu Akcan vd. (2017) tarafından belirtilen metotta bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş olarak temin edilen defne yaprakları, öğütücüde toz haline getirilerek 0,5 mm delik çaplı elekten geçirilmiştir. Elenen toz yapraklardan 30 g tartılarak, üzerine 200 mL etanol: su (80:20, h/h) karışımı ilave edilmiştir. Örnekler 40°C'ye ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda 4 saat süreyle ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyondan alınan örnekler kaba filtre kağıdından süzildükten sonra soğutmalı santrifüjde 12,000 rpm' de 10 dk santrifüj edilmiştir. Süpernatant ayrılarak vakum altında rotary evaporatörde 40°C'de alkollü kısım uzaklaşana kadar kurutma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen

ekstrakt liyofilize edilerek biyoaktivite ve antimikrobiyal analizler için -20°C’de saklanmıştır.

2.2.2. Kurutulmuş Defne Yaprağında Yapılan Analizler

2.2.2.1. Biyoaktivite Analizleri

Liyofilize defne yaprağı ekstraktının biyoaktivitesini belirlemek amacıyla toplam fenolik, toplam flavanoid, DPPH metodu ile antioksidan aktivite ve Troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) analizleri yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle defne yaprağı ekstrakt konsantrasyonu, 5 mg/mL olacak şekilde %80’lik etanolde çözündürülmüş ve 15 dk ultrasonik su banyosunda tutulmuştur. Sonrasında 0,45 µm’lik membran filtreden geçirilerek elde edilen ekstrakt, biyoaktivite analizleri için kullanılmıştır.

2.2.2.1.1. Toplam Fenolik Analizi

Defne yaprağı ekstraktının toplam fenolik madde miktarı, Bharti ve Singh (2020) ve Canedo-Reis vd. (2021) tarafından belirtilen metotlarda bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla elde edilen ekstraktan tüp içerisine 0,4 mL alınmıştır. Üzerine 10 kat saf su ile seyreltilmiş Folin-Ciocalteu çözeltisinden 2 mL eklenmiş daha sonra 1,6 mL %7,5’lik sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek karanlık bir ortamda 1 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası örneklerin absorbansı, spektrofotometre kullanılarak 765 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Hesaplama için gallik asitten bir seri standart çözelti hazırlanmıştır ve örneklerin toplam fenolik madde miktarları hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplanmıştır. Sonuçlar mg GAE/g KM olarak ifade edilmiştir.

2.2.2.1.2. Toplam Flavanoid Analizi

Defne yaprağı ekstraktının toplam flavonoid içeriği Zhishen vd. (1999) tarafından tanımlanan metoda göre belirlenmiştir. Bu amaçla içerisinde 4 mL saf su bulunan bir tüpe 1 mL örnek ekstraktı ve 0,3 mL %5’lik sodyum nitrit çözeltisi ilave edilerek 5 dk bekletilmiştir. Süre sonunda 0,3 mL %10’luk alüminyum klorür çözeltisi eklenen tüpler 6 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası üzerine 2 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edildikten sonra hacim, saf suyla 10 mL’ye tamamlanmıştır. Örneklerin absorbans değerleri 510 nm’ de ölçüldükten sonra toplam flavonoid madde miktarları

kateşin standardından elde edilen bir standart kurve yardımı ile hesaplanmıştır. Sonuçlar mg kateşin/g KM olarak ifade edilmiştir.

2.2.2.1.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite Analizi

DPPH radikal süpürücü aktivite analizi Gunenc vd. (2017) tarafından belirtilen metotda bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 96 kuyucuklu bir mikropate içerisine örnek ekstraktından 30 µL alınarak üzerine metanol ile hazırlanan 6×10^{-5} M DPPH çözeltisinden 270 µL eklenmiştir. Mikropate okuyucu içerisine yerleştirilen plate karıştırıldıktan sonra 1 saat boyunca karanlıkta bekletilmiştir. Örneklerin absorbansı 520 nm’de mikropate okuyucu ile belirlenmiştir. Kör örneği 30 µL saf su ve 270 µL metanol, kontrol örneği ise 30 µL saf su ve 270 µL DPPH karışımı ile hazırlanmıştır. Antioksidan aktivite IC₅₀ değeri (mg/mL) olarak belirlenmiştir.

IC₅₀ değeri belirlenirken, defne yaprağı ekstraktının 3 farklı konsantrasyonu ve bu konsantrasyonların DPPH radikale karşı %inhibisyon değerini içeren kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Grafikte yer alan $y = ax + b$ denkleminde $y = 50$ eşitliği kullanılarak x değeri saptanmıştır. Denklemdaki x değeri IC₅₀ değerini ifade etmektedir.

2.2.2.1.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC) Tayini

TEAC metodu ile antioksidan aktivite analizi kapsamında kullanılan ABTS radikali analizin bir gün öncesinde 2,45 mM potasyum persülfat içerecek şekilde 7 mM’lık çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 16 saat bekletilen ABTS çözeltisinin, potasyum persülfatla oksidasyonu sonucunda ABTS⁺ radikalini oluşması sağlanmıştır. Örnek ekstraktın seyreltilmesi ve 734 nm’de ABTS⁺ radikalini 0,700±0,002 absorbans değerine ayarlayabilmek için pH değeri 7,4 olan fosfat tamponu hazırlanmıştır. Plastik mikro küvetlere 20, 40, 60 ve 80 µL seyreltilmiş örnekler konularak üzerine 2 mL ABTS çözeltisi eklenmiştir. Örnekler karanlık bir ortamda 6 dk inkübe edildikten sonra absorbansları spektrofotometre ile 734 nm’de ölçülmüştür. İnhibisyon %’si aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmıştır. Örneklerin troloks eşdeğeri antioksidan kapasiteleri belirlenerek, µmol trolox eşdeğeri/g olarak ifade edilmiştir (Çam vd., 2009).

$$\text{İnhibisyon (\%)} = [(A_1 - A_2) / A_1] \times 100$$

A₁: Kontrol absorbansı

A₂: Örnek absorbansı

2.2.3. Elektroğirme Yöntemi Kullanılarak Nanolif Üretimi

2.2.3.1. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında değişen konsantrasyonlarda zein içeren polimer çözeltileri farklı solventler içerisinde çözündürülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan zein çözeltilerinden nanolif üretimi için çok sayıda ön deneme gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda nanoliflerin morfolojisi ve lif çapı göz önünde bulundurularak optimum zein konsantrasyonu ve elektroğirme proses parametreleri belirlenmiştir. Yapılan ön denemeler dikkate alındığında ağırlıkça %25 zein polimeri, saf asetik asit içerisinde çözündürülerek saf zein çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan saf zein çözeltilerine, zein ağırlığının %15 ve %30' u kadar liyofilize defne yaprağı ekstraktı ve defne yaprağı esansiyel yağı ilave edilmiştir. Ayrıca saf zein çözeltisine %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı ilave edilen bir çözelti daha hazırlanmıştır. Nanolif üretimi için hazırlanan 6 farklı polimer çözeltisinin içeriği Tablo 2.3'de verilmiştir. Tamamen homojen bir polimer çözeltisi elde etmek için hazırlanan tüm çözeltiler oda sıcaklığında 12 saat manyetik karıştırıcıda sabit hızda karıştırılmıştır.

Tablo 2.3. Nanolif üretimi için hazırlanan polimer çözeltilerin içeriği

No	Nanolif grubu	Zein miktarı (%)	Çözücü	Defne yaprağı ekstraktı (zein ağırlığınca, %)	Defne yaprağı esansiyel yağı (zein ağırlığınca, %)
1	Z	25	Saf asetik asit	-	-
2	Z-DE15	25	Saf asetik asit	15	-
3	Z-DE30	25	Saf asetik asit	30	-
4	Z-DY15	25	Saf asetik asit	-	15
5	Z-DY30	25	Saf asetik asit	-	30
6	Z-DE15DY15	25	Saf asetik asit	15	15

2.2.3.2. Nanolif Üretimi

Nanolif üretimi şırınga pompası, yüksek voltajlı bir güç kaynağı ve silindir şeklindeki döner toplayıcı ile donatılmış elektroegirme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanolif üretimi için hazırlanan zein çözeltileri 5 mL'lik enjektör içine alınmıştır. Enjektör ucuna paslanmaz çelik uçlu düzenek bağlanarak şırınga pompasına yerleştirilmiştir. Şırınga pompası ile enjektör içindeki polimer çözeltisinin akış hızı ayarlanmıştır. Proses parametreleri yapılan ön denemeler dikkate alınarak belirlenmiştir. Mevcut çalışmada, toplayıcı ile besleme ucu arasındaki mesafe 12 cm, çözeltilerin akış hızı 1,2 mL/saat ve voltaj değeri ise 18 kV' da sabit tutulmuştur. Alüminyum folyo ile kaplanan, 16 cm çap ve 31 cm yüksekliğe sahip döner toplayıcı üzerine atış sağlanarak nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan elektroegirme cihazı Şekil 2.1.' de gösterilmiştir.

Tez çalışması kapsamında üretilen nanolif grupları aşağıda verilmiştir.

1. Saf zein nanolifi (Z)
2. Zein ağırlığının %15'i kadar defne yaprağı ekstraktı içeren zein nanolifi (Z-DE15)
3. Zein ağırlığının %30'u kadar defne yaprağı ekstraktı içeren zein nanolifi (Z-DE30)
4. Zein ağırlığının %15'i kadar defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein nanolifi (Z-DY15)
5. Zein ağırlığının %30'u kadar defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein nanolifi (Z-DY30)
6. Zein ağırlığının %15'i kadar defne yaprağı ekstraktı ve zein ağırlığının %15'i kadar defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein nanolifi (Z-DE15DY15)



Şekil 2.1. Tez çalışmasında kullanılan elektroğirme cihazı

2.2.4. Nanoliflerde Yapılan Analizler

2.2.4.1. Nanoliflerin Karakterizasyonu

2.2.4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Üretilen zein bazlı nanoliflerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SEM ile nanoliflerin görüntüleri alınmıştır. Elektriksel iletkenliği arttırmak ve daha net bir görüntü elde etmek amacıyla ölçüm öncesi örneklerin yüzeyine altın kaplama yapılmıştır. Görüntüler, vakum altında 25 kV'lık çalışma voltajı, 8,5 mm çalışma mesafesi ve üç farklı büyütme (x5000, x10000 ve x25000) oranıyla alınmıştır. SEM görüntüleri, Image-J programı kullanılarak incelenmiş ve rastgele seçilen 100 farklı noktadan nanolif çaplarının ölçümü yapılarak, ortalama $\text{çap} \pm \text{standart sapma}$ olarak hesaplanan sonuçların çap dağılım grafikleri oluşturulmuştur.

2.2.4.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Zein, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflerin kimyasal yapıları FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Örneklerin FTIR spektrası herbir spektrada 32 tarama alanı, 4 cm^{-1} çözünürlükte, $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Kristal yüzey, herbir ölçüm sonrası yumuşak peçete kullanılarak saf etanol ile temizlenmiş ve bir sonraki ölçüm için hazır hale getirilmiştir.

2.2.4.1.3. X-ışını Kırınımı (XRD)

Zein, defne yaprağı ekstraktı ve zein bazlı nanoliflerin kristal faz yapıları XRD analizi ile belirlenmiştir. XRD analizi, $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında $5^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında bir diffractor cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Zein, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflerin ısı kararlılığı termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Yaklaşık 10 mg örnek alüminyum pan içerisine tartılmış ve $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ oranında azot gazı altında 25°C 'den 600°C 'ye kadar ısıtılmıştır. Boş bir alüminyum pan ise referans olarak kullanılmıştır.

2.2.4.2. Nanoliflerin Biyoaktivite Analizleri

Farklı oranlarda defne yaprağı türevlerini içeren zein bazlı nanoliflerin biyoaktivite analizlerini gerçekleştirmek amacıyla Salević vd. (2022) tarafından belirtilen yöntem uygun olarak 25 mg nanolif tartılarak 3 mL %80 etanol içerisinde çözündürülmüştür. Elde edilen karışım biyoaktivite analizlerinde kullanılmıştır. Bu kapsamda toplam fenolik madde, toplam flavanoid madde, DPPH metodu ile antioksidan aktivite analizi ve TEAC analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.2.1. Toplam Fenolik Analizi

Zein bazlı nanoliflerin toplam fenolik analizi 2.2.2.1.1. başlık altında belirtildiği şekilde yapılmıştır.

2.2.4.2.2. Toplam Flavanoid Analizi

Zein bazlı nanoliflerin toplam flavanoid analizi 2.2.2.1.2. başlık altında belirtildiği şekilde yapılmıştır.

2.2.4.2.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite Analizi

Zein bazlı nanoliflerin DPPH metodu ile antioksidan aktivite analizi 2.2.2.1.3. başlık altında belirtildiği şekilde yapılmış olup sonuçlar % inhibisyon olarak ifade edilmiştir.

2.2.4.2.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC) Tayini

Zein bazlı nanoliflerin troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC) metodu 2.2.2.1.4. başlık altında belirtildiği şekilde yapılmıştır.

2.2.5. Gıda Uygulaması

Üretilen zein bazlı nanoliflerin gıdaların raf ömrü üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla gıda olarak kıyma seçilmiştir. Bu doğrultuda yapılan analizler 2 tekerrürlü olarak yürütülmüş olup, her bir parametre için en az 4 paralelli ölçüm gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.1. Kıyma Örneklerinin Nanoliflerle Ambalajlanması

Tüm örneklerinin aynı boyutta olmasını sağlamak amacıyla 120 gr tartılan kıyma örnekleri, steril bir ortamda 10×10 cm ebata, 1,5 cm kalınlığa sahip bir kalıptan geçirilmiştir. Kalıplanan kıyma örnekleri, alüminyum folyo üzerinde biriktirilen defne yaprağı ekstraktı ve esansiyel yağı içeren zein bazlı nanolifler (en:13,5 cm, boy:24 cm) ile tüm yüzeyi kapatılacak şekilde ambalajlanmıştır (Şekil 2.2).

Kıyma örnekleri 8 gruba ayrılmıştır:

1. Ambalajlanmayan kontrol grubu (K)
2. Boş alüminyum folyo ile ambalajlanan kontrol grubu (FL)
3. Saf zein nanolifi ile ambalajlanan grup (Z)
4. %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif ile ambalajlanan grup (Z-DE15)
5. %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif ile ambalajlanan grup (Z-DE30)
6. %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif ile ambalajlanan grup (Z-DY15)

7. %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif ile ambalajlanan grup (Z-DY30)
8. %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif ile ambalajlanan grup (Z-DE15DY15)



Şekil 2.2. Zein bazlı nanolif ile kıyma örneğinin ambalajlanması

Ambalajlanan kıyma örnekleri 4°C’ de 9 gün depolanmıştır. Depolamanın 0., 1., 3., 6. ve 9. günlerde örnek alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç örneklerinde (0. gün) genel bileşim analizleri (kuru madde, kül, yağ ve protein tayini) yapılmıştır. Tüm örneklerde belirtilen depolama günlerinde oksidasyon analizleri (peroksit değeri, p-anisidin değeri, tiyobarbütirik asit sayısı ve toplam uçucu bazik azot analizi) renk ve pH analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.2. Ambalajlanan Kıyma Örneklerinde Yapılan Analizler

2.2.5.2.1. Genel Bileşim Analizleri

2.2.5.2.1.1. Kuru Madde Analizi

Kıyma örneklerinin kuru madde miktarını belirlemek için AACC 44-19 standart prosedürü kullanılmıştır. Bu amaçla sabit tartıma getirilen kurutma kaplarının darası

alındıktan sonra içerisine 3-5 g örnek tartılarak, etüvde 105°C’de 4-5 saat kurutulmuştur. İşlem sonrasında örnekler desikatörde oda sıcaklığına geldikten sonra tartılarak aşağıdaki formül yardımıyla kuru madde miktarları hesaplanmıştır (AACC, 1999).

$$KM (\%) = [(G_2 - G) / (G_1 - G)] \times 100$$

KM (%): Örneğin kuru madde yüzdesi

G: Tartım kabının darası

G₁: Örnek + tartım kabının darası

G₂: Kurutma sonrası kuru örnek + tartım kabının darası

2.2.5.2.1.2. Kül Miktarı Analizi

Kıyma örneklerinin kül miktarını belirlemek için AACC 08-01 standart prosedürü kullanılmıştır. Sabit tartıma getirilmiş ve daraları alınmış porselen krozeler içerisine yaklaşık 3 g örnek tartılmıştır. Daha sonra örnekler 550°C’ de gri-beyaz renkte kül oluşuna kadar kül fırınında bekletilmiştir. Sabit tartıma gelen örnekler desikatörde oda sıcaklığına geldikten sonra tartılarak aşağıdaki formül yardımıyla kül miktarı belirlenmiştir (AACC, 1999).

$$Kül (\%) = [(A_2 - A) / (A_1 - A)] \times 100$$

Kül (%): Örneğin kül yüzdesi

A: Porselen krozenin darası

A₁: Örnek + porselen krozenin darası

A₂: Yakma sonrası kül + porselen krozenin darası

2.2.5.2.1.3. Protein Tayini

Kıyma örneklerinin protein miktar analiz Kjeldahl yöntemine dayanan AACC 46-12 metodu ile yapılmıştır. Bu amaçla 1 g örnek tartılarak Kjeldahl tüplerine konulduktan sonra üzerine 2 adet Kjeldahl tableti ve 25 mL derişik sülfürik asit eklenerek yakma setine yerleştirilmiştir. Yakma işlemi sonrasında soğutulan Kjeldahl tüplerine 50 mL saf su ilave edilerek distilasyon cihazına yerleştirilmiştir. Distilatın toplandığı behere ise pH değeri 4,65’e ayarlanmış %3’lük borik asitten 60 mL eklenerek distilasyon işlemi başlatılmıştır. Distilasyon cihazı otomatik olarak %30’luk sodyum hidroksit çözeltisinden alarak 4 dk distilasyon işlemine devam etmiştir. Distilasyon sona erdikten sonra 0,1 N hidroklorik asit çözeltisi ile 4,65 pH değerine ulaşana kadar titre edilmiştir.

Harcanan hidroklorik asit çözeltisi kaydedilerek elde edilen azot değeri 6,25 faktörü ile çarpılarak protein miktarı hesaplanmıştır (AACC, 1999).

$$\text{Azot (\%)} = V \times N \times 0,014 / m$$

V: Titrasyonda harcanan HCl miktarı (mL)

N: Titrasyonda kullanılan HCl çözeltisinin normalitesi

m: Örnek miktarı (g)

$$\text{Protein (\%)} = \text{Azot (\%)} \times 6,25$$

2.2.5.2.1.4. Toplam Yağ Miktarı Analizi

Kıyma örneklerinin yağ miktarını belirlemek için Soxhlet metodu ile AOAC (1990) standart prosedürü kullanılmıştır. Bu amaçla kurutulan örneklerden 4-5 g tartıldıktan sonra filtre kâğıdına konularak yağ ekstraksiyonun kartuşlarına yerleştirilmiştir. Sabit tartıma getirilerek daraları alınan balonlara yaklaşık 1,5 sifon yapacak şekilde 250 mL petrol eteri eklendikten sonra cihaza bağlanarak ekstraksiyon başlatılmıştır. Ekstraksiyon sonunda elde edilen yağ, balonda biriktirilmiştir. Balonlar içerisinde çözücü kalma ihtimaline karşı etüvde 105°C’ de yaklaşık 15-20 dakika bekletilmiştir. Sabit tartıma gelen balonlar desikatörde oda sıcaklığına geldikten sonra tartılarak aşağıdaki formül yardımıyla yağ miktarı belirlenmiştir.

$$\text{Kütlece yağ miktarı (\%)} = [100 \times (M_2 - M_1) / M_0] \times [100 / (100 - R)]$$

M₀: Deney numunesinin kütlesi

M₁: Ekstraksiyon balonunun darası (g)

M₂: Ekstraksiyondan sonra yağ ve balonun beraber kütlesi (g)

R: Rutubet muhtevasının kütlece ifadesi (m/m)

2.2.5.2.1.5. Soğuk Ekstraksiyon ile Yağ Eldesi

Kıyma örneklerinden soğuk ekstraksiyon yöntemi ile yağ ekstraksiyonu, Folch vd. (1957) tarafından açıklanan yöntemde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 10 g örnek tartılarak üzerine 100 mL kloroform: metanol (2:1) karışımı ilave edildikten sonra ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılan erlenmayer, oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Süre sonunda karışım kaba filtre kâğıdından geçirilerek ayırma hunisine süzülüş ve faz ayrımı gerçekleştirme amacıyla 20 mL %0,5’ lik NaCl çözeltisi ilave edilerek bir süre bekletilmiştir. Üstte kalan metanol fazı berrak bir görünüm aldığı anda bekleme işlemine son verilerek alt fazda bulunan

kloroform+lipit tabakası ayırma hunisinden dikkatli bir şekilde ayrılmıştır. Sussuz sodyum sülfat ile suyu giderildikten sonra kloroform+lipit karışımı rotary evaporatör yardımıyla vakum altında 40°C’ de kloroformun tamamen uzaklaştırılması sağlanmıştır. 40°C’ deki etüvde bekletilerek kalan çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağ peroksit değeri ve p-anisidin değerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

2.2.5.2.2. Oksidasyon Analizleri

2.2.5.2.2.1. Peroksit Değeri

Soğuk ekstraksiyon yöntemi elde edilen yağdan 1 g tartılarak üzerine 25 mL asetik asit-kloroform (3:2, h/h) karışımı ve 1 mL doymuş potasyum iyodür çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım 1 dk çalkalandıktan sonra karanlıkta 5 dk bekletilmiştir. Süre sonunda reaksiyonu durdurmak için 75 mL saf su eklenerek %1’lik nişasta çözeltisinden 1 mL damlatılarak 0,01 N sodyum tiyosülfat ile titrasyon gerçekleştirilmiştir. Harcanan sodyum tiyosülfat miktarı kaydedilerek aşağıdaki formül ile sonuçlar miliekivalent (meq) O₂/kg yağ olarak hesaplanmıştır (IUPAC, 1987).

Peroksit Değeri (meq O₂/kg yağ) = $[(V_1 - V_0) \times N \times 1000] / m$

V₀: Şahit deney için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

V₁: Örnek için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

m: Örnek ağırlığı (g)

2.2.5.2.2.2. p-Anisidin (p-Av) Değeri

Yağların oksidasyonunda aldehit yapıdaki yüksek moleküllü karbonil bileşikler olan ikincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen p-anisidin testi AOCS Cd 18-90 standart prosedürüne göre yapılmıştır. Bu amaçla soğuk ekstraksiyon yöntemi elde edilen yağdan 0,5 g tartılarak 25 mL izooktan ilave edilmiş ve çözünme sağlandıktan sonra karışımın absorbansı kuvartz küvet kullanılarak 350 nm’de izooktana karşı ölçülmüştür (A₁). Bu karışımdan tüplere 5 mL alındıktan sonra saf asetik asit ile hazırlanan %0,25’ lik p-anisidin çözeltisinden üzerine 1 mL ilave edilmiş ve 10 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda 350 nm dalga boyunda 5 mL izooktan ve 1 mL p-anisidin içeren kontrol karışıma karşı örneklerin absorbans değeri

ölçülmüştür (A_2). Aşağıdaki formül kullanılarak, örneklerin p-anisidin değeri hesaplanmıştır (AOCS, 1997).

$$p\text{-anisidin değeri} = 25 \times (1,2 A_2 - A_1) / m$$

A_1 : İzooktan ile hazırlanan çözeltinin absorbans değeri

A_2 : p-anisidin ile hazırlanan çözeltinin absorbans değeri

m: Örnek ağırlığı (g)

2.2.5.2.2.3. TOTOX Değeri

Zein bazlı nanoliflerle ambalajlanan kıyma örneklerinin TOTOX değeri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Domínguez vd., 2019).

$$\text{TOTOX} = 2 \times \text{PD} + \text{p-Av}$$

PD: Peroksit değeri

p-Av: p-Anisidin değeri

2.2.5.2.2.4. Tiyoarbutirik Asit (TBA) Sayısı

Kıyma örneğinden 10 g alınarak üzerine 35 mL %4' lük perklorik asit ve 1 mL %7,2' lik bütillenmiş hidroksi anisol (BHA) eklenerek homojenize edilmiştir. Oluşan karışım kaba filtre kağıdı ile süzildikten sonra filtre kağıdı 5 mL saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen filtrata, %4' lük perklorik asit ilave edilerek hacim 50 mL' ye tamamlanmıştır. Bu karışımdan tüplere 5 mL alınarak üzerine 5 mL 0,02 M TBA çözeltisi eklenmiştir. Tüpler 80°C sıcaklıktaki su banyosunda 40 dk tutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. 532 nm'de 5 mL distile su ve 5 mL TBA çözeltisi içeren kontrol karışımına karşı örneklerin absorbans değeri belirlenmiştir. TBA miktarı ise hazırlanan malondialdehit standart kurvesi yardımı ile hesaplanmıştır (Ulu, 2004).

2.2.5.2.2.5. Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) Analizi

Kıyma örneklerinde TVB-N analizi, Antonacopoulos (1989) tarafından belirtilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir. Kjeldahl cihazının tüplerine 10 g kıyma örneği tartıldıktan sonra üzerine 1 g magnezyum oksit ve 100 mL saf su ilave edilmiştir. 250 mL hacmindeki erlen içerisine ise 100 mL saf su, 10 mL %3' lük borik asit ve 7-8 damla taşıro indikatörü eklenmiştir. Erlen, distilasyon ünitesinin distilat toplama kısmına yerleştirildikten sonra distilasyon başlatılmış ve erlen içerisinde yaklaşık 200 mL sıvı toplanıncaya kadar işleme devam edilmiştir. Erleninde toplanan distilat, 0,1 N

hidroklorik asit ile mevcut rengin pembemsi rengin görüldüğü noktaya kadar titre edilmiştir. Harcanan hidroklorik asit miktarı kaydedilerek aşağıdaki formül yardımıyla örneklerin TVB-N miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{TVB-N (mg /100 g)} = A \times 1,4 \times 100 / B$$

A: Harcanan hidroklorik asit miktarı (mL)

B: Örnek ağırlığı (g)

2.2.5.2.3. Renk Analizi

CIELAB renk sisteminde; L^* değeri parlaklığı ($L^* 100$ = beyaz; $L^* 0$ = siyah) temsil etmektedir. Oda sıcaklığına getirilen kıyma kontrol ve diğer örnekler arasındaki toplam renk farkı (ΔE) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Kaewprachu vd., 2015).

$$\Delta E = [(L_0 - L^*)^2 + (a_0 - a^*)^2 + (b_0 - b^*)^2]^{1/2}$$

0: Sıfırıncı gün renk değeri

*: Depolama günlerindeki renk paramereleri

2.2.5.2.4. pH

Kıyma örneklerinin pH değerinin belirlenmesi amacıyla 5 g örnek tartılıp üzerine 25 mL saf su ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda 1 dk homojenize edilmiştir. Örneklerin pH değeri analiz öncesinde uygun tampon çözeltilerle kalibre edilen bir pH metre kullanılarak belirlenmiştir (Sallam vd., 2004).

2.2.6. İstatistiksel Analiz

Bütün analizler 2 tekerrür, 4 paralel olacak şekilde yürütülmüş olup elde edilen veriler ortalama±standart sapma olarak ifade edilmiştir. Veriler arasındaki fark tek yönlü varyans analizi (ANOVA) yapılarak saptanmıştır. Verilerin çoklu karşılaştırmaları için Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır. Tez kapsamında istatistiksel analizler Minitab 18.1 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm veriler %95 güven aralığında analiz edilmiştir.

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Defne Yaprığı Biyoaktivite Özellikleri

3.1.1. Toplam Fenolik Miktarı

Bitkilerin kök, yaprak, tohum, meyve, kabuk gibi kısımlarında bulunan fenolik bileşikler flavonoidler, tanenler ve antosiyaninler gibi pek çok biyoaktif materyali kapsamaktadır. Fenolik bileşikler ve flavonoidler gibi biyoaktif maddelerin bitkiye antioksidan ve antimikrobiyal özellik kazandırdığı bilinmektedir (Amiri vd., 2021). Mevcut tez çalışmasında %80'lik etanol kullanılarak elde edilen defne yaprağı ekstraktının toplam fenolik madde içeriği 166,53 mg GAE/g KM düzeyinde tespit edilmiştir (Tablo 3.1). Literatürde defne yaprağı etanolik ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarları 148,3 (Mekinić vd., 2019), 184,23 (Alimi vd., 2021) ve 284,11 mg GAE/g KM (Taroq vd., 2018) düzeylerinde tespit edildiği görülmektedir. Bitkinin yapısında bulunan fenolik bileşiklerin miktarı, bitkinin cinsine, yaşına, yetiştirildiği bölgeye, hasat zamanına, çevresel ve mevsimsel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Amiri vd., 2021). Ayrıca ekstraksiyonda kullanılan çözgenin, ekstraktların toplam fenolik madde miktarını etkilediği de bilinmektedir (Alimi vd., 2021; Taroq vd., 2018). Kullanılan çözgen, ekstraktların kimyasal bileşimini, katı materyalden fitokimyasal salınım kinetiğini ve antioksidan aktiviteyi etkilemektedir (Vinha vd., 2015). Farklı çözgen kullanılarak ekstrakte edilen defne yaprağı ekstraktlarının toplam fenolik madde miktarı incelendiğinde metanolik ekstrakt 133,32 mg GAE/g KM (Taroq vd., 2018), asetonik ekstrakt 126,11 mg GAE/g KM (Alimi vd., 2021) ve etil asetat ekstraktının ise 21 mg GAE/g KM (Taroq vd., 2018) düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Avcı (2019), tarafından yapılan çalışmada defne yaprağı etanolik

ekstraktının en yüksek fenolik madde içerdiği ve bu grubu sırası ile metanol, saf su, hekzan, diklormetan ekstraktlarının takip ettiği belirlenmiştir. Çalışmada eylül ayında hasat edilen defne yaprağı etanolik ekstraktlarının, iller bazında toplam fenolik madde miktarı incelendiğinde en yüksek içeriğin sırası ile Ordu (398,248 mg GAE/g ekstrakt), İzmir (397,003 mg GAE/g ekstrakt) ve Hatay (399,953 mg GAE/g ekstrakt) olduğu saptanmıştır.

Tablo 3.1. Defne yaprağı ekstraktının biyoaktivitesi

Toplam Fenolik	166,53±0,96 mg GAE/g KM
Toplam Flavanoid	62,80±2,29 mg kateşin/g KM
DPPH (IC ₅₀)	0,0152 mg/mL
ABTS	533,2±26,9 µmol trolox/g

3.1.2. Toplam Flavanoid Miktarı

Flavonoidler, bitkilerde sekonder metabolit olarak sentezlenen düşük molekül ağırlıklı doğal bileşiklerdir. Antioksidan özelliğe sahip flavonoidler metal iyonlarının bağlanması yoluyla lipid oksidasyonunu engelleyebilmekte; serbest radikal oluşumunda görev alan enzimlerin aktivitesini sınırlandırabilmektedir. Buna ek olarak flavonoidler lipoksigenaz ve siklooksigenaz enzimlerinin inhibisyonu yoluyla antiallerjik, antienflamatuar ve antikarsinojenik etkiler göstermektedir (Karakaya ve El, 1997). Mevcut tez çalışmasında %80'lik etanol kullanılarak ekstrakte edilen defne yaprağı ekstraktının toplam flavanoid içeriği 62,80 mg kateşin/g KM düzeyinde tespit edilmiştir (Tablo 3.1). Literatürde defne yaprağı etanolik ekstraktlarının toplam flavanoid içeriği 30,15 mg epikateşin/g (Vinha vd., 2015), 110,5 mg GAE/g (Mekinić vd., 2019), 153,89 mg GAE/g KM (Taroq vd., 2018) düzeyinde tespit edilmiştir. Farklı çözügen kullanılarak ekstrakte edilen defne yaprağı ekstraktlarının toplam flavanoid içeriği incelendiğinde metanolik ekstrakt 149,2 mg kateşin/g KM (Dhifi vd., 2018), 101,45 mg GAE/g KM (Taroq vd., 2018) aseton ekstraktı 39,2 mg kateşin/g KM (Batiha vd., 2020) ve sulu ekstraktın ise 127,25 mg GAE/g KM (Taroq vd., 2018) düzeyinde olduğu belirlenmiştir.

3.1.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite

Gıdaların bozulmasında lipit oksidasyonunun engellenmesi veya geciktirilmesi için yüksek antioksidan kapasiteli materyaller üzerine yoğunlaşmaktadır. DPPH metodu ile antioksidan aktivite tayini metanol içerisinde mor renk oluşturan kararlı yapıdaki DPPH radikalinin antioksidan özellikte aktif bir molekül varlığında indirgenmesi sonucunda mordan sarı veya renksiz bir çözeltiye dönüşümünü esas alan spektrofotometrik bir yöntemdir (Figueroa-Lopez vd., 2019). Mevcut tez çalışmasında, DPPH radikalinin %50'sini inaktive edebilmek için gerekli olan defne yaprağı ekstrakt miktarı IC_{50} (mg/mL) değeri ile ifade edilmiştir. IC_{50} antioksidan aktiviteyi ölçmek için yaygın olarak kullanılan bir parametre olup, IC_{50} değeri azaldıkça serbest radikal süpürme aktivitesi artmaktadır (Guenane vd., 2016). Defne yaprağı ekstraktının IC_{50} değeri Tablo 3.1'de verilmiş olup bu değer 0,0152 mg/mL düzeyinde saptanmıştır. Literatürde DPPH radikale karşı defne yaprağı ekstraktının antioksidan aktivitesinin incelendiği çalışmalarda IC_{50} değeri; 0,024 (Guenane vd., 2016), 0,02 (Kazeem vd., 2015), 0,022 (Conforti vd., 2006), 0,0253 mg/mL (Emam vd., 2010) düzeylerinde saptanmıştır. Mevcut tez çalışmasında belirlenen defne yaprağı ekstraktı IC_{50} değerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

3.1.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC)

ABTS radikale karşı antioksidan aktivitenin belirlendiği TEAC yöntemi tekrarlanabilirliği ve uygulama kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Kırca ve Arslan, 2008). Mevcut tez çalışmasında defne yaprağı ekstraktının ABTS radikale karşı antioksidan aktivitesi 533,20 μ mol trolox/g düzeyinde tespit edilmiştir (Tablo 3.1). Literatürde defne yaprağının ABTS radikale karşı antioksidan aktivitesinin incelendiği çalışmalarda 324,91 (Kırca ve Arslan, 2008), 412,24 (Lu vd., 2011) ve 720 μ mol trolox/g KM (Vallverdú-Queralt vd., 2014) düzeylerinde saptanmıştır. Mevcut tez çalışmasında defne yaprağı ekstraktının, ABTS radikale karşı saptanan antioksidan aktivitenin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Bitkisel ekstraktların antioksidan kapasitesi bitkide bulunan biyoaktif maddelerin kimyasal bileşimine bağlıdır. Bu kapsamda fenolik bileşikler ve flavanoidlerin miktarı önemli olup antioksidan aktivite ile pozitif bir ilişki göstermektedir (Taroq vd., 2018).

3.2. Nanoliflerin Özellikleri

3.2.1. Nanoliflerin Karakterizasyon Özellikleri

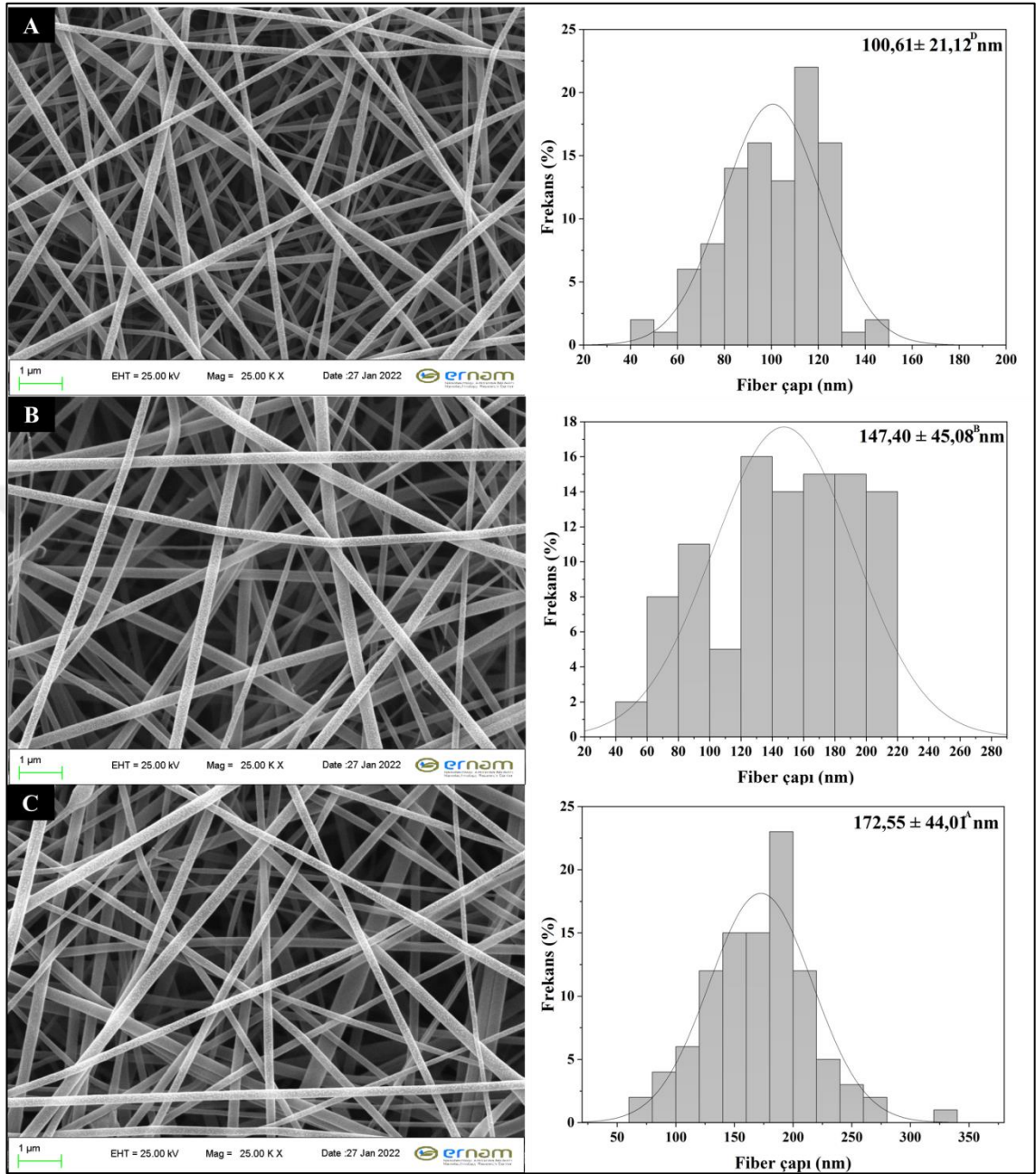
3.2.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı veya esansiyel yağını içeren zein bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir. Elektroeğirme işlemi sırasında, üretilen nanoliflerin morfolojisi; polimer konsantrasyonu, polimer çözeltisinin akış hızı, uygulanan voltaj ve besleme ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe dahil olmak üzere pek çok faktörden etkilenmektedir (Heydari-Majd vd., 2019). Mevcut tez çalışmasında %25 zein içeren polimer çözeltisinin besleme hızı 1,2 mL/saat, toplayıcı ile besleme ucu arasındaki mesafe 12 cm, voltaj değeri ise 18 kV’da sabit tutularak üretilen zein bazlı nanoliflerin çapları 100,61-172,55 nm aralığında saptanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde optimize edilmiş şartlar altında üretimi gerçekleştirilen zein bazlı nanoliflerin, homojen ve boncuksuz morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. En küçük çapa sahip nanolif grubunun defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içermeyen saf zein nanolif grubu (Z) olduğu tespit edilmiştir. Bu grubu %15 oranında defne yaprağı esansiyel yağı ve ekstraktı içeren Z-DY15 (121,60 nm) ve Z-DE15 (147,40 nm) kodlu örneklerin izlediği belirlenmiştir ($p<0,05$). Bruni vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, çözücü olarak etanol:su (70:30, h/h) kullanılarak hazırlanan %30 konsantrasyondaki zein çözeltilerine %1, 3 ve 5 (polimer ağırlığınca, a/a) oranında yerba mate ekstraktı içeren zein bazlı nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen saf zein nanoliflerinin çapı 106 nm iken, %1, 3 ve 5 oranında ekstrakt içeren nanoliflerin çaplarının sırası ile 138, 132 ve 158 nm olduğu tespit edilmiştir.

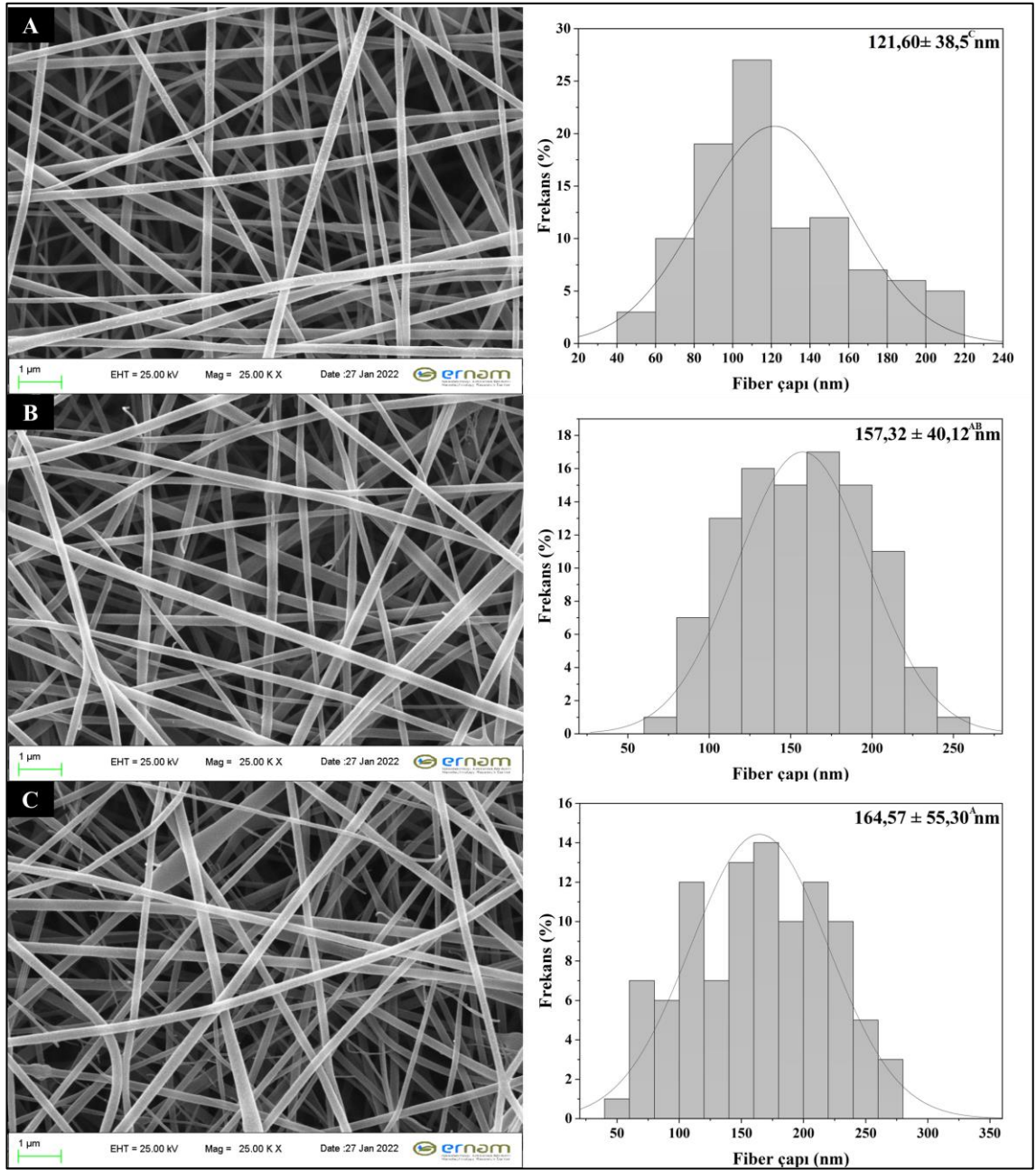
Nanolif içeriğindeki defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı miktarındaki artış, nanolif çaplarında büyüme ile sonuçlandığı tespit edilmiştir. Zein ağırlığının %15’i kadar defne yaprağı esansiyel yağı içeren Z-DY15 kodlu örneğin lif çapı 121,60 nm iken zein ağırlığının %30’u kadar defne yaprağı esansiyel yağı içeren Z-DY30 kodlu örneğin lif çapı 157,32 nm düzeyinde saptanmış olup aradaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu belirlenmiştir. Benzer durum defne yaprağı ekstraktını %15 (147,40 nm) ve %30 (172,55 nm) oranında içeren nanolif gruplarında (Z-DE15 ve Z-DY15) da görülmüştür ($p<0,05$). Karim vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada çözücü olarak etanol/su (80/20, h/h) kullanılarak hazırlanan %13’lük zein çözeltilerine;

%10, 20, 30 ve 40 oranında (zein ağırlığının, a/a) sinnamik aldehit ilave edilerek nanolif üretilmiştir. Çalışmada sinnamik aldehit miktarındaki artışın lif çaplarında büyüme ile sonuçlandığı saptanmış olup, en küçük çapa sahip nanolif grubunun 334,2 nm ile saf zein nanolifleri olduğu belirlenmiştir. Sinnamik aldehiti %10, 20, 30 ve 40 oranında içeren nanoliflerin çapları ise sırası ile 337, 341,1, 354,2, 383 nm düzeyinde tespit edilmiştir.

Horuz ve Belibağı (2018) tarafından yapılan bir çalışmada %24 oranında hazırlanan jelatin çözeltilerine, farklı oranlarda domates kabuğu karotenoidi ilave edilerek elektroegirme yöntemi ile nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da polimere ilave edilen ekstrakt miktarının nanolif çaplarına önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda saf jelatin nanoliflerinin çapı 129 nm saptanırken %5 ve %10 karotenoid içeren nanoliflerin çapı sırası ile 230,3 ve 246,3 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Saf zein nanolifi ile farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı içeren zein bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri (25.00 KX): A) Saf zein nanolif (Z), B) %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif (Z-DE15), C) %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif (Z-DE30)



Şekil 3.2. Farklı oranlarda defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein bazlı nanolifler ile %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifin SEM görüntüleri (25.00 KX): A) %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif (Z-DY15), B) %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif (Z-DY30), C) %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif (Z-DE15DY15)

3.2.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

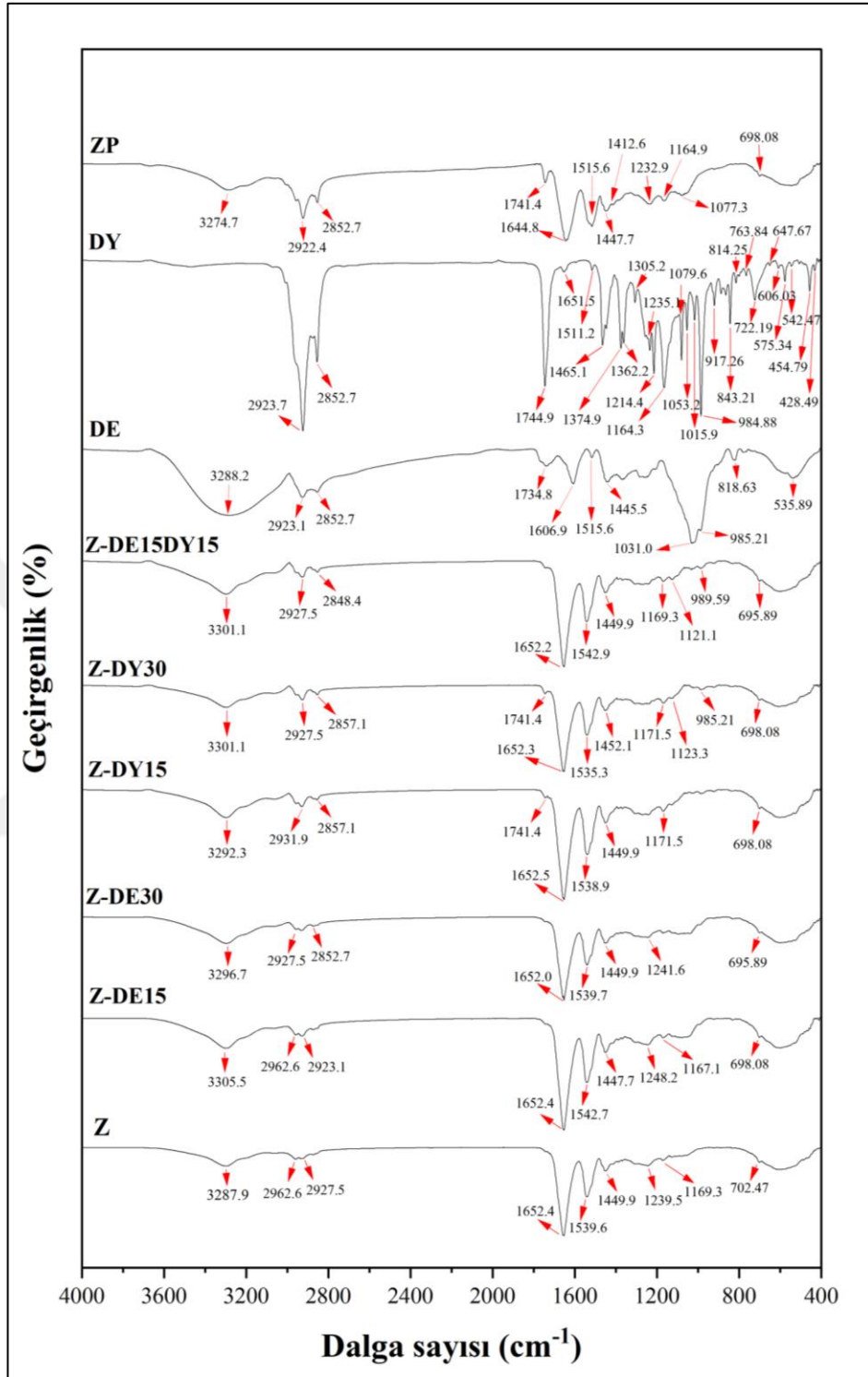
FTIR spektroskopisi nanoliflerdeki moleküller arası etkileşimleri ve yapısal değişiklikleri tespit etmek için gerçekleştirilmiştir. Zein, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı zein bazlı nanoliflere ait spektrumlar Şekil 3.3'te verilmiştir. Spektrumda yer alan 3550-3200 cm^{-1} aralığındaki pikler, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından O-H gerilmesi ile ilişkilendirilmektedir (Mansur vd., 2008). Belirtilen aralıkta zein, defne yaprağı ekstraktı ve zein bazlı nanolif gruplarının tümünde yakın transmittanslarda pik oluşumları gözlenirken, defne yaprağı esansiyel yağında ise pik oluşumu tespit edilmemiştir.

Zeinin 3274 cm^{-1} 'de oluşturduğu bant, yapısında doğal olarak bulunan amid A'nın karakteristiği olan O-H bağlarının gerilmesi ile ilişkilendirilmektedir (Böhmer-Maas vd., 2020). 2922 cm^{-1} 'de kaydedilen bant ise zeinin yapısında bulunan; serbest yağ asitlerinden türetildiği düşünülen CH_3 ve CH_2 fonksiyonel gruplarındaki C-H bağının gerilmesine atfedilmektedir (Böhmer-Maas vd., 2020). 2927-2962 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon bantları, zein bazlı nanolif gruplarının C-H gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. Defne yaprağı ekstraktı ve zein bazlı nanolif gruplarının tümüne ait spektrumlarda bu noktadaki gerilmeler daha düşük iken defne yaprağı esansiyel yağı ve zein polimerinde meydana gelen etkileşimler nedeniyle daha yüksek bir gerilim oluşmuştur (Mansur vd., 2008).

Proteinlerin FTIR spektrumları amid I, amid II ve amid III bantlarından oluşmaktadır. Amid I bandı C=O gerilme titreşimi (%80) ve N-H (%20) bağlarından kaynaklı bükülme ile ilişkili olup, 1600 ile 1700 cm^{-1} dalga sayısı aralığına sahiptir. Amid II bandı N-H (%60) eğilme titreşimlerinden ve C-N (%40) bağlarından kaynaklı gerilme titreşimlerini içermekte olup, dalga sayısı 1450- 1500 cm^{-1} aralığındadır. Proteinlerin C-N gerilme ve N-H bükülme değişimlerinden kaynaklanan amid III bandı ise 1200-1450 cm^{-1} aralığında absorpsiyon bantlarına sahiptir (Çapar, 2020). Zein polimerinin 1644 ve 1515 cm^{-1} 'de oluşturduğu pikler sırası ile amid I ve amid II bölgelerindeki karakteristik titreşim bantlarını temsil etmektedir. Amid I peptid zincirinin C=O titreşim gerilmesi ile ilişkili iken, amid II hem N-H bükülmesi hem de C-N gerilmesi ile ilişkilendirilmektedir (Vogt vd., 2018). Zein bazlı nanolif gruplarının tümünde, amid I bandının C=O

gerilmesi benzer şiddette pik oluşturduğu görülmektedir. Zein bazlı nanoliflerin tümü amid I bölgesinde 1652 cm^{-1} de kaydedilen pikler, rastgele sarmallardan oluşan bir protein ağının göstergesi olarak kabul edilmektedir (Gough vd., 2020). Zein bazlı nanoliflerin spektrumları incelendiğinde elektroğirme işlemi sonrasında amid I (1644 cm^{-1} den 1652 cm^{-1} e) ve amid II (1515 cm^{-1} den 1542 cm^{-1} e) bantlarının daha yüksek dalga sayılarına kaydığı belirlenmiştir. Benzer durum %5, %10 ve %20 oranlarında küminaldehit içeren zein bazlı nanoliflerin FTIR spektrumlarında da görülmektedir (Hajjari vd., 2021). Sizeland vd. (2018), amid I ve amid II bantlarının daha yüksek dalga sayılarına kaymasını, elektroğirme işlemi sonrasında moleküler konformasyonda meydana gelen değişikliklerle ilişkilendirmektedir.

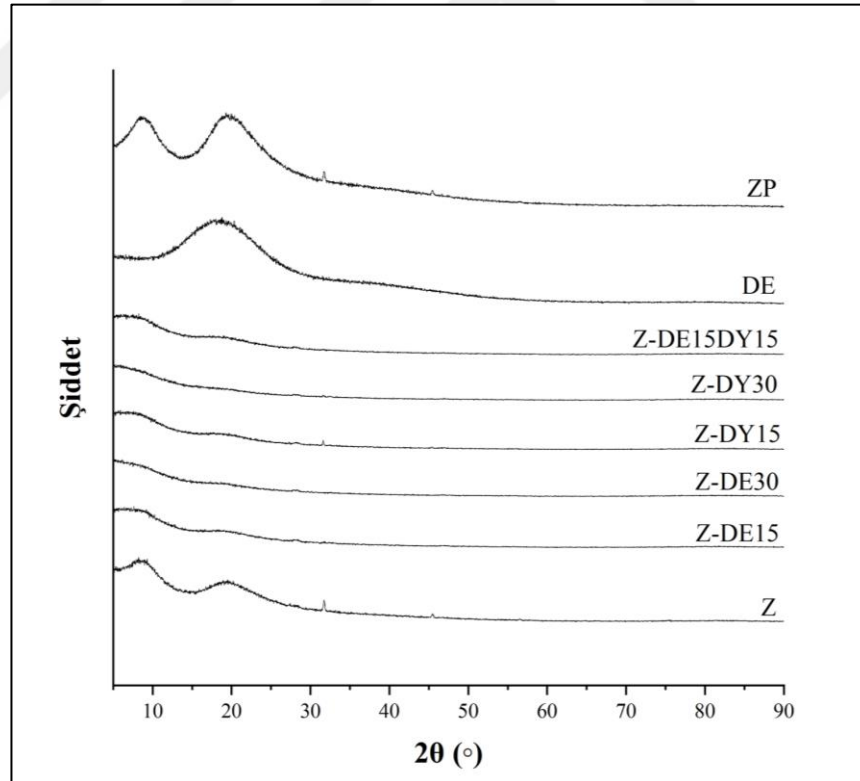
Nanoliflerin yapısında bulunan defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı miktarındaki artışla beraber amid II bölgesindeki absorpsiyon bantları daha küçük değerlere kaydığı tespit edilmiştir. Defne yaprağı ekstraktı içeren nanoliflerin FTIR spektrumları incelendiğinde amid II bölgesinde Z-DE15 kodlu nanolif 1542 cm^{-1} , Z-DE30 kodlu nanolif ise 1539 cm^{-1} dalga boyunda pik oluştuğu görülmektedir. Benzer durum defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif grupları için de geçerlidir. Bu kapsamda Z-DY15 ve Z-DY30 kodlu nanoliflerin amid II bölgesindeki absorpsiyon bantları sırası ile 1538 ve 1535 cm^{-1} olarak kaydedilmiştir. Bu durumun elektroğirme işlemi sırasında, H bağı yoluyla zeinin NH grubu ile defne yaprağı türevleri arasında gerçekleşen olası bir etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Böhmer-Maas vd., 2020). Böhmer-Maas vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada zein bazlı nanoliflerin yapısındaki TiO_2 artışına paralel olarak amid II absorpsiyon bantlarının daha küçük değerlere kaydığı bildirilmiştir. Zein polimerinin $1447\text{-}1232\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilen pik C-N gerilme titreşimleri ile ilişkili olup amid III' ün güçlü absorpsiyon bağıını temsil etmektedir (Amjadi vd., 2020; Cetinkaya vd., 2022).



Şekil 3.3. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflere ait FTIR spektrumları; ZP: Zein polimeri, DE: Defne yaprağı ekstraktı, DY: Defne yaprağı esansiyel yağı, Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifi temsil etmektedir.

3.2.1.3. X-ışını Kırınımı (XRD)

Zein, defne yaprağı ekstraktı ve farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin kristalinitesinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analizine ilişkin grafik Şekil 3.4'te verilmiştir. Zeinin XRD karakteristik spektrumlarının $2\theta=8,64^\circ$ ve $2\theta=19,55^\circ$ 'de saptanmıştır. Karakteristik iki pike sahip olan zein polimerinin kısa pik aralığı, zeinin α -sarmal yapısı içindeki ortalama omurga mesafesi ile ilişkilendirilmektedir. Pik aralığındaki büyüme ise sarmallar arası paketleme aralığı veya komşu sarmalların ortalama yaklaşma mesafesinden kaynaklanabilmektedir (Yang vd., 2016). Yang vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada zein polimerinin $2\theta=8,96^\circ$ ve $2\theta=19,58^\circ$ değerlerinde iki belirgin pik kaydedilmiştir. Bir başka çalışmada zein polimerinin $2\theta=9,3^\circ$ ve $2\theta=19,5^\circ$ de iki belirgin pike sahip olduğu bildirilmiştir (Wang vd., 2021).



Şekil 3.4. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı ve zein bazlı nanoliflere ait XRD grafiği; ZP: Zein polimeri, DE: Defne yaprağı ekstraktı, Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifi temsil etmektedir.

Mevcut tez çalışmasında üretilen saf zein nanoliflerinin, zein polimerine benzer kırınım pikleri sergilediği tespit edilmiştir. Saf zein nanolifleri $2\theta=8,48^\circ$ ve $2\theta=19,23^\circ$ de iki dar pik; $2\theta=31,83^\circ$ de ise keskin kırınım pik noktası kaydedilmiştir. Saf zein nanoliflerinin (Z) aksine Z-DE30, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu nanolif gruplarının kırınım modelinde keskin pik noktalarına rastlanmamıştır. Literatürde bulunan çalışmalar, zein bazlı nanolifin zein polimeri ile benzer XRD modeli gösterdiğini doğrulamaktadır. Bu durum zein polimerinin, nanolif formunda dahi yapısal konformasyonunu koruduğunu göstermektedir (Ullah vd., 2019). Ullah vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada saf zein nanoliflerinin $2\theta=9^\circ$ ve $2\theta=20^\circ$ de geniş bir pik gösterdiği saptanmıştır. Benzer şekilde Kayaci ve Uyar (2012), zein bazlı nanoliflerin $2\theta=8,99^\circ$ ve $2\theta=19,38^\circ$ değerlerinde iki geniş pik noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Zein polimerine kıyasla saf zein nanoliflerin 2θ değerlerindeki düşüş zein moleküler agregatlarının bozulması ile ilişkilendirilmektedir. Zeinin α -sarmal yapısının stabil olduğu ve ısıtma, çözünme ve mekanik işlemlerden kolaylıkla etkilenmediği bildirilmektedir. Bu kapsamda zein polimeri ve saf zein nanolif grubunun iki pik arasındaki farkı, yan zincir paketlemesine bağlı olarak yapısal değişikliklere atfedilebilir (Yao vd., 2009).

XRD modeli iki geniş pik ile ilişkilendirilen zein polimerinin aksine defne yaprağı ekstraktı $18,48^\circ$ de tek kırınım piki gösterdiği saptanmıştır. Z-DE15 ve Z-DE30 kodlu nanoliflerde, defne yaprağı ekstraktının karakteristik piklerine rastlanmamıştır. Bu durum belirtilen nanolif gruplarında defne yaprağı ekstraktının zein polimerine yüksek oranda dağıldığını ve orijinal yapısının kaybolduğu amorf bir formda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca defne yaprağı türevlerini %30 oranında içeren Z-DE30 ve Z-DY30 kodlu nanoliflerin pik yoğunluğundaki azalma nanoliflerin kristalliğinde azalmaya neden olmaktadır. Bir malzemenin nispi kristalliğindeki azalma; yapıda bulunan, kristalleşme sırasında polimer zincirlerinin konformasyonunu önleyen bunun sonucunda ise daha amorf bir yapı oluşumuna neden olan bileşenlerin girişiminden kaynaklanmaktadır. Polimerik malzemelerin kristalliği, uygulanabilirliğini etkileyen önemli bir faktör olup, kristallikteki artış makromoleküllerin paketlenmesinden kaynaklanan polimer direncini aynı oranda arttırmaktadır (Silva vd., 2018). Elektroeğirme yöntemi ile üretilen kitosan ve serisin (ipek üretiminde *Bombyx mori* tarafından üretilen bir protein) bazlı nanoliflerin, kristanilitésinin incelendiği bir

çalışmada; kitosan ve serisin polimerlerinin karakteristik pikleri kaydedilirken, üretilen nanoliflerin karakteristik pikine rastlanmamıştır. Çalışmada elektroegirme işlemi sırasında kristalleşmenin engellendiği ve üretilen nanoliflerde her iki polimerin amorf formda bulunduğu bildirilmiştir (Zhao vd., 2014).

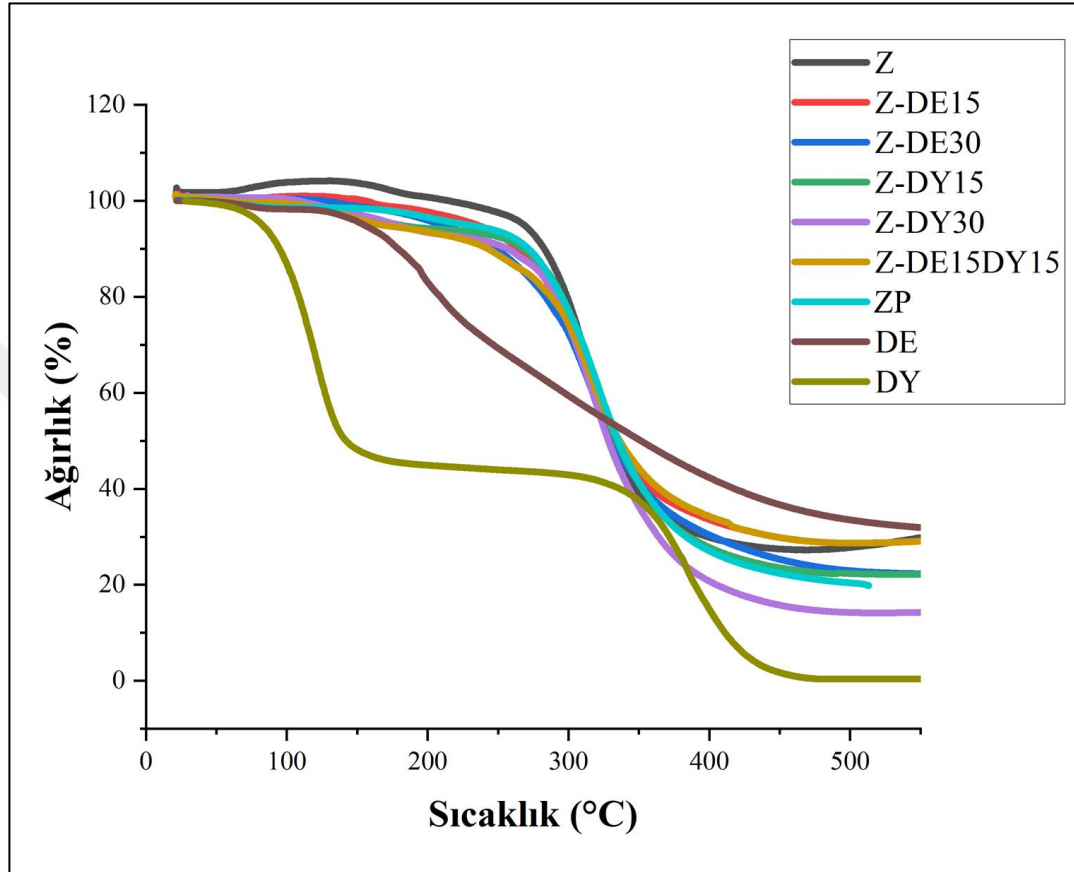
3.2.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Biyokütlenin yanma, gazlaştırma ve piroliz aşamalarında, termal stabilitesinin incelenmesi amacıyla TGA gerçekleştirilmektedir. TGA verileri, kontrollü bir atmosfer altında sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak biyokütlenin bozunma hızı ve miktarı açısından ölçümler vermektedir. Bu sayede biyokütlenin ürünlere termal dönüşümü sırasında yapıda meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklikler tespit edilmektedir (Müsellim vd., 2018).

Zein, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin ısı kararlılıklarını belirlemek amacıyla TGA gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5' te verilen TGA termogramları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örneklerin ağırlık değişim profilini göstermektedir. Zein bazlı nanoliflerin iki aşamalı termal bozunmaya uğradığı ve ilk ağırlık kayıplarının 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. 100°C'nin altında gerçekleşen ağırlık kaybı; yapıdaki suyun eliminasyonu ve proteinlerin kuaterner yapısının ayrışması ile ilişkilendirilmektedir (Yüzer, 2021). İlk aşamadaki bozunma sonucunda yapıdaki asetaldehit ve ketonlar gibi uçucu bileşikler oluşturan yan grupların yıkımı gerçekleşmektedir (Estevez-Areco vd., 2018).

Örneklerin ikinci aşamadaki bozunması ise ana polimer zincirinin ayrışmasıyla ilişkilendirilmektedir (Estevez-Areco vd., 2018). Sıcaklığın 100°C üzerine çıkması ile gerçekleşen ikinci bozunma sırasında protein alt birimleri denatüre olmakta; elektrostatik, hidrofobik ve disülfid değişim bağlama mekanizmaları yoluyla protein agregası oluşumu desteklenmektedir (Yüzer, 2021). Düşük enerjili moleküller arası bağların kopması ile tetiklenen yapısal değişiklikler, proteinin termal stabilitesinde azalmaya neden olmaktadır (Silva vd., 2020). Zein polimerinin, 280°C' ye kadar termal olarak kararlı olduğu ve termal bozunmanın bu değerin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği bildirilmektedir (Corradini vd., 2014). Bu değerin mevcut tez çalışması ile uyumlu olduğu görülmektedir. Defne yaprağı ekstraktının birincil bozunması su, etanol,

uçucu ve fenolik bileşiklerin kaybıyla sonuçlanmakta iken, ikincil bozulma ise yapıdaki biyoaktif bileşenlerin ayrışmasıyla ilişkilendirilmektedir (Estevez-Areco vd., 2018).



Şekil 3.5. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflere ait TGA termogramları; ZP: Zein polimeri, DE: Defne yaprağı ekstraktı, DY: Defne yaprağı esansiyel yağı, Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifi temsil etmektedir.

Tablo 3.2’ de zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve defne yaprağı esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin TGA verileri sunulmuştur. $T_{5\%}$, nanoliflerin ilk ağırlık kaybını, $T_{50\%}$ ise nanoliflerin %50 oranında ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklığı temsil etmektedir. En yüksek $T_{5\%}$ değeri Z-DE15 kodlu nanolifde 152,4°C düzeyinde saptanırken, en düşük $T_{5\%}$ değeri ise 54,5°C ile Z kodlu örnekte kaydedilmiştir. $T_{50\%}$ değerleri incelendiğinde,

en düşük değerin zein polimerinde (208,2°C) saptandığı görülmektedir. En düşük T_{max} değeri ise Z-DY15 kodlu örnekte (467,0°C) tespit edilmiştir.

Zein bazlı nanoliflerin 600°C’de kalıntı miktarları incelendiğinde en yüksek kalıntı miktarının %29,4 düzeyi ile Z kodlu örnekte saptandığı belirlenmiştir. Kalıntı miktarı en düşük nanolif grubunun ise %14,3 ile Z-DY30 kodlu örnek olduğu tespit edilmiştir. Analiz edilen tüm örnekler incelendiğinde en düşük kalıntı miktarına sahip olan grubun %0,4 değeri ile defne yaprağı esansiyel yağı olduğu saptanmıştır.

Tablo 3.2. Zein polimeri, defne yaprağı ekstraktı, defne yaprağı esansiyel yağı ve zein bazlı nanoliflere ait TG analizine ilişkin veriler

Örnek kodu	T _{%5} (°C)	T _{%50} (°C)	T _{maks} (°C)	Kalıntı miktarı ((600°C) %)
ZP	95,9	208,2	480,8	21,0
DE	92,2	-	546,2	32
DY	66,5	219,2	500,8	0,4
Z	54,5	236,5	542,1	29,4
Z-DE15	152,4	227,9	507,1	28,7
Z-DE30	131,6	226,6	510,1	22,7
Z-DY15	111,0	235,2	467,0	22,8
Z-DY30	113,5	237,4	496,0	14,3
Z-DE15DY15	133,2	216,7	498,2	28,7

ZP: Zein polimeri, DE: Defne yaprağı ekstraktı, DY: Defne yaprağı esansiyel yağı, Z: Saf zein nanolifi Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifi temsil etmektedir.

3.2.2. Nanoliflerin Biyoaktivite Özellikleri

3.2.2.1. Toplam Fenolik Madde Miktarı

Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin toplam fenolik madde içeriği Tablo 3.3’ te verilmiştir. Zein bazlı nanoliflerin toplam fenolik madde içeriği 16,84-44,34 mg GAE/g KM aralığında değiştiği belirlenmiştir. Defne yaprağı ekstraktı ve/veya yağı içermeyen Z kodlu saf zein

nanolifleri diğer gruplara kıyasla daha düşük toplam fenolik madde içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Bu grubu Z-DY15 (19,05 mg GAE/g KM) ve Z-DY30 (19,60 mg GAE/g KM) kodlu örneklerin takip ettiği belirlenmiştir. Estevez-Areco vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada elektroegirme yöntemi kullanılarak %1,2 oranında biberiye ekstraktı içeren PVA bazlı nanoliflerin toplam fenolik madde içeriği 15,45 mg GAE/g nanolif düzeyinde tespit edilmiştir. Polimer olarak jelatin ve jelatin-laktalbümin kombinasyonunun kullanıldığı bir diğer çalışmada ise vişne konsantresi polifenollerini tek ve eş eksenli elektroegirme yöntemi kullanılarak kapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada tek eksenli elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilen vişne konsantresi polifenollerini içeren nanoliflerin daha yüksek toplam fenolik madde içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Tek eksenli elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilen jelatin ve jelatin-laktalbümin bazlı nanoliflerin toplam fenolik madde içeriği sırası ile 10,92 ve 10,19 mg GAE/g KM olarak saptanmıştır. Eş eksenli elektroegirme yöntemi ile üretilen jelatin bazlı nanoliflerin toplam fenolik madde içeriğinin ise 8,43 mg GAE/g KM olduğu bildirilmiştir (Isik vd., 2018).

Zein bazlı nanoliflerin yapısında bulunan defne yaprağı ekstraktı miktarındaki artışın nanoliflerin toplam fenolik madde içeriği üzerinde önemli ($p<0,05$) bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. %15 oranında defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif grubunun toplam fenolik madde içeriği 38,03 mg GAE/g KM iken, %30 oranında içeren grupta ise bu değer 44,34 mg GAE/g KM düzeyinde olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Emir vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilen farklı oranlarda gallik asit içeren bezelye unu/polietilen oksit bazlı nanoliflerin toplam fenolik madde içeriği incelenmiştir. Çalışmada gallik asit oranının %5' ten %10' a çıkarılması sonucunda nanoliflerin toplam fenolik madde içeriğinin 13,42' den 27,15 mg GAE/g KM' ye değiştiği belirlenmiştir. Moradi vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, dökme yöntemi ile hazırlanan farklı oranlarda *Zataria multiflora* Boiss. esansiyel yağı içeren zein bazlı filmlerin formülasyonuna ilave edilen esansiyel yağ miktarının filmlerin toplam fenolik madde içeriği üzerindeki etkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada esansiyel yağ içermeyen zein filmlerinin fenolik madde miktarı tespit edilememiştir. Buna karşın %2 oranında esansiyel yağ içeren filmlerin fenolik madde içeriği 11,33 mg GAE/g film saptanırken %3 oranında esansiyel yağ içeren filmlerde ise aynı değerin 13,53 mg GAE/g film olduğu bildirilmiştir. Aslaner

(2021) tarafından yapılan bir tez çalışmasında, %20 oranında üzüm çekirdeği ekstraktı içeren peynir altı suyu konsantresi, polietilen oksit ve çavdar unu karışımı kullanılarak üretilen nanoliflerin toplam fenolik madde içeriği incelenmiştir. Çalışmada çavdar unu konsantrasyonundaki artışa paralel olarak nanoliflerin toplam fenolik madde miktarı yükselme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Çavdar ununu %4 oranında içeren nanoliflerin toplam fenolik madde miktarı 10,61 mg GAE/g KM iken, %6 çavdar unu içeren nanolif örneğinde ise bu değer 13,98 mg GAE/g KM düzeyinde tespit edilmiştir.

Tablo 3.3. Zein bazlı nanoliflerin biyoaktivitesi

Nanolifler	Toplam Fenolik (mg GAE/ g KM)	Toplam Flavanoid (mg kateşin/g KM)	DPPH (%)	ABTS (µmol trolox/mg)
Z	16,84±0,56 ^E	10,75±1,84 ^C	41,96±0,64 ^C	0,039±0,005 ^E
Z-DE15	38,03±0,04 ^B	12,95±2,09 ^{BC}	89,81±0,39 ^A	0,069±0,004 ^C
Z-DE30	44,34±0,71 ^A	13,54±1,21 ^{ABC}	92,61±0,70 ^A	0,095±0,004 ^A
Z-DY15	19,05±0,82 ^{DE}	14,57±0,49 ^{AB}	45,13±3,37 ^{BC}	0,054±0,002 ^D
Z-DY30	19,60±0,52 ^D	16,46±1,53 ^A	47,95±2,92 ^B	0,061±0,001 ^{CD}
Z-DE15DY15	31,81±1,04 ^C	13,19±0,68 ^{BC}	91,69±0,84 ^A	0,084±0,001 ^B

Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifi temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

3.2.2.2. Toplam Flavanoid Miktarı

Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin toplam flavanoid içeriği Tablo 3.3' te verilmiştir. Zein bazlı nanoliflerin toplam flavanoid miktarı 10,75- 16,46 mg kateşin/ g KM aralığında değiştiği belirlenmiştir. Toplam flavanoid miktarı en düşük nanolif grubunun 10,75 mg kateşin/g KM ile saf zein nanolifi olduğu tespit edilmiştir. Bu grubu Z-DE15 (12,95 mg kateşin/g KM) ve Z-DE15DY15 (13,19 mg kateşin/g KM) kodlu örneklerin takip ettiği belirlenmiştir. Z-DY30 kodlu grubun toplam flavanoid miktarı 16,46 mg kateşin/g KM düzeyinde saptanmış olup diğer gruplar arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu bulunmuştur. Flavanoidler gibi biyoaktivitesi yüksek bitkisel

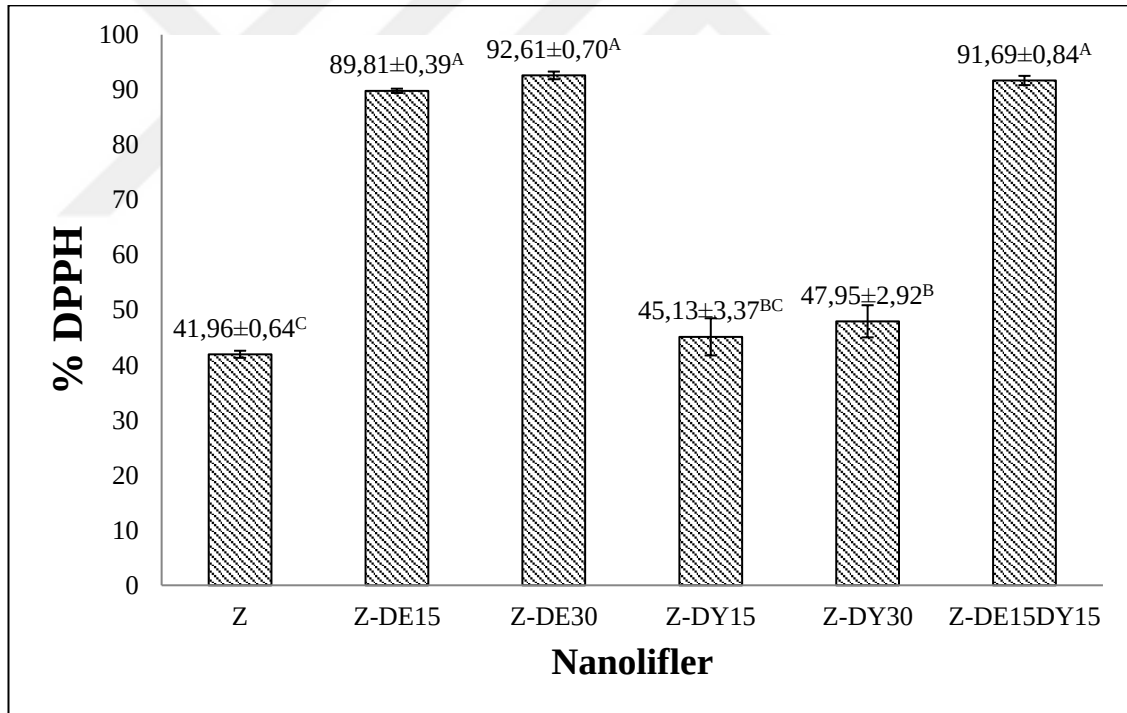
materyaller yüksek sıcaklık, oksijen ve ışık varlığında kararsız bir yapı göstermektedir. İşlem sırasında yüksek sıcaklık gerektirmeyen elektroegirme yöntemi ısıya duyarlı biyoaktif bileşiklerin kapsüllenmesinde etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Aydogdu vd., 2019). Işık vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada polimer olarak jelatin ve jelatin-laktalbümin kombinasyonu kullanılarak vişne konsantresi polifenollerini tek ve eş eksenli elektroegirme yöntemi ile kapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanoliflerin toplam flavanoid miktarı kıyaslandığında en yüksek değere sahip olan grubun 4,22 mg rutin/g KM ile tek eksenli elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilen vişne konsantresi polifenollerini içeren jelatin bazlı nanolif grubu olduğu tespit edilmiştir.

3.2.2.3. DPPH Metodu ile Antioksidan Aktivite

Farklı oranlarda defne yaprağı türevlerini içeren zein bazlı nanoliflerin DPPH metodu ile antioksidan aktivite analiz sonuçları Tablo 3.3' te verilmiştir. Saf zein nanoliflerinin DPPH radikalini inhibisyon yüzdesi %41,96 düzeyinde tespit edilmiştir. Literatürde elektroegirme yöntemi ile üretilen zein bazlı nanoliflerin antioksidan aktivitesinin incelendiği çalışmalarda DPPH radikaline karşı saf zein nanolifinin inhibisyon yüzdesi %38 (Altan vd., 2018) ve %38,4 (Mohammadi vd., 2021) düzeyinde saptanmış olup mevcut tez çalışmasında belirlenen değer ile uyumlu olduğu görülmektedir. Saf zein nanoliflerinin antioksidan aktivitesi; nanoliflerin yapısında bulunan α -zeinin serbest radikal süpürücü etkisi ile ilişkilendirilmektedir (Mohammadi vd., 2021).

DY içeren nanolif gruplarının saf zein nanoliflerine kıyasla daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Bu kapsamda Z-DY15 ve Z-DY30 kodlu grupların inhibisyon yüzdesi sırası ile %45,13 ve %47,95 olarak saptanmıştır (Şekil 3.6). Belirtilen grupların saf zein nanoliflerinden daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olması defne yaprağı esansiyel yağının yapısında bulunan biyoaktif özellikteki fenolik maddelerin varlığı ile ilişkilendirilmektedir. Polimer olarak polilaktik asit kullanılarak hazırlanan çay polifenolü ile yüklenmiş nanoliflerin DPPH radikaline karşı antioksidan etkinliğinin incelendiği bir çalışmada en düşük antioksidan aktivite saf polilaktik asit nanoliflerinde %4,58 düzeyinde saptanırken, en yüksek antioksidan aktiviteye polilaktik asit: çay polifenolü (3:1) içeren nanolif grubun %95,07 seviyesinde sahip olduğu belirlenmiştir (Liu vd., 2018). Altan vd. (2018) tarafından yapılan bir

çalışmada elektroğirme yöntemi kullanılarak %20 oranında karvakrol içeren zein bazlı nanoliflerin DPPH radikaline antioksidan aktivitesinin %75 düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Nanolif üretiminde kuersetinin kullanıldığı bir başka çalışmada ise DPPH radikaline saf PLGA (Polilaktik-ko-glikolid) nanoliflerinin %5,07 seviyesinde antioksidan aktivite gösterdiği saptanmışken, kuersetin içeren PLGA nanoliflerinin antioksidan aktivitesi %85,1 düzeyinde tespit edilmiştir (Kaya ve Derman, 2022). Selvaraj ve Fathima (2017), tarafından yapılan bir çalışmada farklı oranlarda çemen otu ve ipek fibroin karışımı içeren polimer çözeltilerinden elektroğirme yöntemiyle nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu nanoliflerden DPPH radikaline karşı en düşük aktiviteye sahip nanoliflerin %5,6 oranı ile saf ipek fibroin nanolifler iken, en yüksek aktiviteye ise %49,3 oranı ile çemen otu: ipek fibroin (1:1) içeren nanolifler olduğu bildirilmiştir.



Şekil 3.6. Zein bazlı nanoliflerin DPPH metodu ile antioksidan aktivite analizi (%).

Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifi temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

DPPH radikaline karşı en yüksek antioksidan aktiviteye sahip nanolif gruplarının Z-DE15, Z-DE30 ve Z-DE15DY15 olduğu belirlenmiştir. Bu grupların DPPH inhibisyon yüzdeleri sırası ile %89,81, %92,61 ve %91,69 olup aralarında istatistiksel olarak önemli bir fark saptanmamıştır ($p>0,05$). Mevcut tez çalışması zein polimerine kapsüle edilen defne yaprağı ekstraktın elektroegirme işlemi sırasında yüksek bir elektrik potansiyeline maruz kaldıktan sonra bile serbest radikal süpürme kabiliyetini koruduğunu göstermektedir. Defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanoliflerin ekstrakt içerenlere kıyasla daha düşük antioksidan aktiviteye sahip olması elektroegirme işlemi sırasında esansiyel yağın yapısında bulunan uçucu bileşiklerin kaybı ile ilişkilendirilmektedir (Figuerola-Lopez vd., 2019). Beşir (2015), tarafından yapılan bir çalışmada kudret narı (*Momordica charantia* L.) sıvı ekstraktı içerisine %20 oranında zein polimeri ilave edilmiş ve elektroegirme yöntemi kullanılarak nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kudret narı ekstraktı içeren zein nanoliflerin DPPH radikaline karşı inhibisyon yüzdesinin %32,90 düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Mohammadi vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada farklı oranlarda mısır anasonu (*Carum copticum*) esansiyel yağı içeren zein, polilaktik asit ve hidroksipropil metilselüloz karışımı bazlı nanoliflerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada polimer ağırlığının %15 oranında esansiyel yağ içeren nanolif grubunun DPPH radikaline karşı inhibisyon yüzdesi %63,9 saptanırken, %30 oranında esansiyel yağ içeren nanoliflerde ise bu değer %68,83 olarak tespit edilmiştir.

3.2.2.4. Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasite (TEAC)

Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin ABTS radikaline karşı antioksidan aktivitesi Tablo 3.3' te verilmiştir. Zein bazlı nanoliflerin ABTS radikaline karşı antioksidan aktivitesi 0,039-0,095 μmol trolox/mg aralığında değiştiği belirlenmiştir. Saf zein nanoliflerinin ABTS radikaline karşı antioksidan aktivitesinin 0,039 μmol trolox/mg düzeyinde olduğu saptanmış olup, diğer gruplara kıyasla önemli ölçüde ($p<0,05$) düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu grubu defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanoliflerin takip ettiği belirlenmiştir. Bu kapsamda Z-DY15 ve Z-DY30 kodlu grupların antioksidan aktivitesi sırası ile 0,054 ve 0,061 μmol trolox/mg düzeyinde olduğu saptanmıştır. Parin vd. (2021), tarafından yapılan bir çalışmada polimer olarak PVA ve jelatin karışımı kullanılarak farklı oranlarda çam balı içeren nanoliflerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanoliflerin ABTS radikaline

karşı aktioksidan aktivitesi kıyaslandığında %15 çam balı içeren nanoliflerin en yüksek aktiviteye sahip olduğu ve bu grubu sırası ile %10, %5 ve çam balı içeren ve hiç çam balı içermeyen nanoliflerin izlediği bildirilmiştir. Benzer şekilde %20, 30 ve 40 oranlarında karvakrol içeren nişasta bazlı nanoliflerin antioksidan aktivitesinin incelendiği bir çalışmada; nanolif içeriğindeki karvakrol miktarının önemli olduğu saptanmış olup, en yüksek antioksidan aktiviteye sahip grubun %40 oranında karvakrol içeren nanolifler olduğu tespit edilmiştir (Fonseca vd., 2019).

ABTS radikale karşı en yüksek antioksidan aktivite gösteren örneklerin %30 oranında DE içeren nanolif grubu olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Bu grubu 0,084 μmol trolox/mg ile Z-DE15DY15 kodlu grubun takip ettiği belirlenmiştir. Nanoliflerin yapısında bulunan DE miktarındaki artışın antioksidan aktivite üzerinde önemli ($p<0,05$) bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda Z-DE30 kodlu grubun antioksidan aktivitesi 0,095 μmol trolox/mg düzeyinde saptanırken, Z-DE15 kodlu örnek ise 0,069 μmol trolox/mg olduğu belirlenmiştir. Solaberrieta vd. (2020), tarafından yapılan bir çalışmada elektroegirme yöntemi kullanılarak farklı oranlarda aloe vera içeren polietilen oksit bazlı nanoliflerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada %5, 10 ve 20 oranlarında aloe vera içeren nanoliflerin ABTS radikale karşı antioksidan aktivitesi değerlendirilmiştir. Aloe vera miktarının, nanoliflerin antioksidan aktivitesi üzerinde önemli ($p<0,05$) bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda %5, 10 ve 20 oranlarında aloe vera içeren nanoliflerin antioksidan aktiviteleri sırası ile 0,039, 0,062 ve 0,087 μmol trolox /mg lif düzeyinde olduğu bildirilmiştir.

3.3. Ambalajlanan Kıyma Örneklerinde Yapılan Analizler

3.3.1. Genel Bileşim

Depolamada 0. gün örneklerinin nem, kül, protein ve yağ miktarları Tablo 3.4'te verilmiştir. Mevcut tez çalışmasında kullanılan dana kıyma örneklerinin nem değeri %59,10, kül değeri %0,78, protein içeriği %21,15, yağ oranı ise %22,14 olarak saptanmıştır. Literatürde hammadde olarak dana kıymasının kullanıldığı bir çalışmada örneklerin nem, kül, protein ve yağ içeriği sırası ile %55,00, %1,10, %17,00 ve %30,00 düzeyinde tespit edilmiştir (Yücel ve Karaca, 1989). Bir başka çalışmada kullanılan kıyma örneklerinin nem, protein ve yağ içeriğinin sırası ile %59,6, %18,1 ve %6,2 olduğu bildirilmiştir (Isaksson vd., 1996). Sığır etinin genel bileşim analizlerinin

gerçekleştirildiği bir çalışmada örneklerin nem değeri %58,01, protein içeriğinin %19,72 yağ oranı ise %21,27 düzeyinde tespit edilmiştir (Musalam, 2020).

Tablo 3.4. Kıyma örneklerinin genel bileşimi (%)

Nem	59,10±1,03
Kül	0,78± 0,01
Protein	21,15±1,48
Yağ	22,14±0,95

3.3.2. Oksidasyon Analizleri

3.3.2.1. Peroksit Değeri

Peroksit değeri et ve et ürünlerinin başlangıçtaki oksidasyon derecesinin belirlenmesi ve kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılan bir parametredir (Canbaz, 2021). Peroksit değeri, hidroperoksitlerin oluşumuyla sonuçlanan birincil lipid oksidasyonu ile ilişkilendirilmektedir (Badawy vd., 2020). Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin peroksit değeri üzerindeki etkisi Tablo 3.5’ te verilmiştir. Örneklerin başlangıç peroksit değeri 4,13 meq O₂/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Dana kıymanın hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada başlangıç peroksit değeri 4,05-4,52 meq O₂/kg yağ saptanırken (Elhadeef vd., 2020), bir başka çalışmada dana köftelerde bu değer 2,11-3,04 meq O₂/kg yağ (Amiri vd., 2019) aralığında bulunmuştur. Çalışmada belirlenen başlangıç peroksit değerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3.5. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak depolanan kıyma örneklerinin peroksit değerleri (meq O₂/ kg yağ)

Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
	0	1	3	6	9
K	4,13±0,11 ^{Ad}	6,94±0,04 ^{Ac}	8,16±1,1 ^{Ab}	10,39±0,16 ^{Aa}	0,99±0,004 ^{Ae}
FL	4,13±0,11 ^{Ad}	6,29±0,04 ^{Bc}	7,21±0,11 ^{Bb}	9,20±0,07 ^{Ba}	0,99±0,005 ^{Ae}
Z	4,13±0,11 ^{Ad}	5,74±0,92 ^{Cc}	6,78±0,04 ^{Cb}	8,62±0,06 ^{Ca}	0,99±0,004 ^{Ae}
Z-DE15	4,13±0,11 ^{Ad}	4,89±0,11 ^{Dc}	5,31±0,06 ^{Db}	6,26±0,14 ^{Ea}	0,99±0,007 ^{Ae}
Z-DE30	4,13±0,11 ^{Ad}	4,48±0,04 ^{Ec}	4,73±0,05 ^{Fb}	5,40±0,19 ^{Ga}	0,99±0,006 ^{Ae}

Z-DY15	4,13±0,11 ^{Ad}	4,95±0,02 ^{Dc}	5,48±0,11 ^{Db}	6,64±0,08 ^{Da}	0,99±0,006 ^{Ae}
Z-DY30	4,13±0,11 ^{Ad}	4,56±0,08 ^{Ec}	4,91±0,09 ^{Efb}	5,68±0,10 ^{FGa}	0,99±0,006 ^{Ae}
Z-DE15DY15	4,13±0,11 ^{Ad}	4,61±0,02 ^{Ec}	5,02±0,07 ^{Eb}	5,77±0,12 ^{Fa}	0,99±0,008 ^{Ae}

K: Kontrol, FL: Folyo Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan kıyma örneklerini temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). ^{ab} aynı satırdaki küçük harfler ise örneğin depolama süresinin karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen günler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

Depolamanın 1. 3. ve 6. günleri kontrol örneğinin, zein bazlı nanolifler ile ambalajlanan örnek gruplarına kıyasla daha yüksek peroksit değerine sahip olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Kontrol örneği depolamanın 6. gününde 10,39 meq O₂/kg yağ olan peroksit değeri depolama sonunda 0,99 meq O₂/kg yağ' a düşmüştür. Analiz edilen tüm örneklerin peroksit değerlerinde depolamanın ilk 6 günü artış eğiliminde oldukları saptanırken, depolamanın 9. gününde tüm örnek gruplarının peroksit değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Peroksit değerindeki bu düşüş, birincil oksidasyon ürünü olan peroksitlerin depolama süresi boyunca esterler, aldehitler, alkoller, ketonlar, laktonlar ve hidrokarbonlar gibi ikincil oksidasyon ürünlerine ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Sayadi vd., 2021). Elma kabuğu ekstraktı ve zencefil esansiyel yağı içeren zein çözeltileri kullanılarak daldırma yöntemi ile ambalajlanan tavuk butlarının 4°C' de 12 gün boyunca depolandığı bir çalışmada da mevcut çalışmaya benzer şekilde kontrol örneğinin peroksit değerinin 6. günden itibaren düşüş gösterdiği belirtilmektedir (Barkhordari ve Bazargani-Gilani, 2021). Sayadi vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada da zencefil ekstraktı ve anason esansiyel yağı içeren zein çözeltilerine daldırılan sığır eti örnekleri modifiye atmosfer altında polietilen torbalarda paketlenerek 4°C' de 20 gün boyunca depolanmış ve mevcut çalışmaya benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada tüm örnek gruplarının peroksit değerleri depolamanın 12. gününden sonra düşme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Depolamanın 12. günü 2,63 meq O₂/kg yağ peroksit değerine sahip olan kontrol örneği 20. günün sonunda 0,41 meq O₂/kg yağ' a düştüğü saptanmıştır.

Depolamanın 1. 3. ve 6. günlerinde lipid oksidasyonunun en düşük olduğu grubun Z-DE30 olduğu ve bu grubu Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerin izlediği belirlenmiştir. Belirtilen günlerde Z-DE30 kodlu grubun peroksit değerlerinin diğer gruplardan istatistiksel olarak farklı ($p<0,05$) olduğu saptanmıştır. DE ve DY içeren nanolifle ambalajlanan örneklerin peroksit değerindeki değişikliklerin daha sınırlı olması defne yaprağı ekstraktının yapısında bulunan fenolik bileşikler başta olmak üzere pek çok biyoaktif maddenin mevcudiyetinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Dias vd., 2014). Ayrıca defne yaprağı esansiyel yağının kompozisyonunda yer alan 1,8 cineole, tricyclene, limonen, γ -terpinene, sabinene, α -pinene, eugenol, linalool, p-cymene, α -phellandrene, camphene, β -pinene, camphor, terpinene-4-ol, α -terpineol, α -thujene, myrcene, α -terpinene, terpineolene, sabinol, borneol, γ -cadinene, β -elemene, germacrane A, germacrane D-4-ol ve α -humulene gibi bileşenler yüksek antioksidan aktivite ilişkilendirilmektedir (Chahal vd., 2017).

Zein bazlı nanoliflerdeki DE ve DY konsantrasyonları yüksek olduğunda, kıyma örneklerinin peroksit değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Depolamanın 6. günü Z-DE15 örneğinin peroksit değeri 6,26 meq O₂/kg yağ iken Z-DE30 örneğinde ise bu değer 5,40 meq O₂/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde Z-DY15 örneğinin 6.gün peroksit değeri 6,64 meq O₂/kg yağ iken Z-DY30 örneğinde ise bu değer 5.68 meq O₂/kg yağ'dır. Literatürdeki çalışmalar, antioksidan kapasitesi yüksek bitkisel ekstrakt ve esansiyel yağların kıyma haline getirilen sığır etinde oksidasyon reaksiyonlarını sınırlandırdığını göstermektedir (Badawy vd., 2020). Örneğin, Akcan vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada dökme yöntemi ile hazırlanan %2 ve %4 oranlarında DE içeren peynir altı suyu izolatlı filmlerin, -18°C'de 60 gün depolanan pişmiş köftelerin oksidatif stabilitesine etkisi incelenmiştir. Çalışmada film içeriğindeki DE miktarının örneklerin peroksit değerleri üzerindeki etkisinin önemli olduğu ($p<0,05$) ve örneklerin peroksit değerlerinin %4 DE içeren filmlerde daha düşük olduğu ortaya konmuştur. Domuz eti ambalajlamasında dökme yöntemi kullanılarak üretilen ZO nanopartikülü ve farklı konsantrasyonlarda zencefil esansiyel yağı içeren jelatin bazlı mikroemülsiyon nanofilmlerin kullanıldığı bir çalışmada 4°C'de 9 günlük bir depolama sonunda kontrol örneğinin peroksit değerinin diğer örneklere kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Zencefil esansiyel yağı içeren kompozit filmlerin antioksidan

aktivite gösterdiği ve zencefil esansiyel yağ miktarındaki artışın örneklerin peroksit değerinin daha düşük çıkmasına neden olduğu tespit edilmiştir (Zhang vd., 2017).

%15 defne yaprağı esansiyel yağı ve %15 defne yaprağı ekstraktı kombinasyonu ile ambalajlanan Z-DE15DY15 örneği depolama süresi boyunca Z-DE15 ve Z-DY15 örneklerine kıyasla daha düşük ($p<0,05$) peroksit değerine sahiptir. Z-DE15DY15 örneğinin peroksit değeri depolamanın 1. günü; Z-DE30 ve Z-DY30 örneklerinden istatistiksel olarak farklı olmadığı ($p>0,05$) saptanırken, depolamanın 3. ve 6. gün ise Z-DY30 kodlu örnek ile istatistiksel olarak benzer olduğu ($p<0,05$) belirlenmiştir. Benzer şekilde sığır köftelerinin 4°C’de depolandığı bir çalışmada depolamanın 5. günü %0,5 *Zataria multiflora* esansiyel yağı ve %0,5 sinnamaldehit kombinasyonunu içeren mısır nişastası bazlı filmin 5,68 meq O₂/kg yağ olan peroksit değerine sahip olduğu belirlenirken, %1 sinnamaldehit içeren filmle ambalajlanan örneklerde bu değer 6,10 meq O₂/kg yağ saptanmıştır (Amiri vd., 2019).

3.3.2.2. p-Anisidin (p-Av) Değeri

p-anisidin değeri, yağın yapısındaki aldehytler, ketonlar, karboniller ve trienler gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin ölçümüne dayanmaktadır. Esas olarak bu bileşiklerin p-anisidin ile reaksiyona girmesi sonucunda yağlardaki alkenaller ve alkadienallerin oluşumu ölçülmektedir (Vilarinho vd., 2018). Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin p-anisidin değeri üzerindeki etkisi Tablo 3.6’ da verilmiştir. Örneklerin başlangıç p-anisidin değeri 4,72 µmol/µg olarak tespit edilmiştir. Literatürde bulunan çalışmalarda p-anisidin değeri çiğ sığır köftesinde 2,65 µmol/µg (Ergezer ve Serdaroglu, 2018), pişmiş sığır kıymasında ise 3,68-6,35 µmol/µg (Şimşek, 2021) aralığında saptanmıştır. Çalışmada belirlenen başlangıç p-anisidin değerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3.6. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin p-anisidin değerleri (μmol/μg)

Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
	0	1	3	6	9
K	4,72±0,06 ^{Ae}	7,12±0,35 ^{Ad}	7,78±0,41 ^{Ac}	8,44±0,15 ^{Ab}	9,52±0,24 ^{Aa}
FL	4,72±0,06 ^{Ae}	6,73±0,19 ^{ABd}	7,34±0,15 ^{ABc}	7,82±0,14 ^{Bb}	8,63±0,19 ^{Ba}
Z	4,72±0,06 ^{Ad}	6,19±0,40 ^{Bc}	6,93±0,55 ^{Bbc}	7,58±0,21 ^{Bb}	8,42±0,25 ^{Ba}
Z-DE15	4,72±0,06 ^{Ad}	5,39±0,22 ^{Cc}	5,44±0,18 ^{CDc}	6,15±0,11 ^{Cb}	6,79±0,15 ^{Ca}
Z-DE30	4,72±0,06 ^{Ab}	4,91±0,23 ^{Cb}	4,99±0,40 ^{Db}	5,23±0,04 ^{Dab}	5,54±0,22 ^{Da}
Z-DY15	4,72±0,06 ^{Ad}	5,40±0,20 ^{Cc}	6,08±0,13 ^{Cb}	6,40±0,20 ^{Cb}	7,00±0,18 ^{Ca}
Z-DY30	4,72±0,06 ^{Ac}	4,95±0,38 ^{Cbc}	5,06±0,20 ^{Dbc}	5,39±0,11 ^{Dab}	5,76±0,15 ^{Da}
Z-DE15DY15	4,72±0,06 ^{Ac}	4,98±0,44 ^{Cbc}	5,02±0,09 ^{Dbc}	5,34±0,10 ^{Dab}	5,68±0,16 ^{Da}

K: Kontrol, FL: Folyo Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan kıyma örneklerini temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır (p>0,05). ^{ab} aynı satırdaki küçük harfler ise örneğin depolama süresinin karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen günler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır (p>0,05).

Depolama süresince tüm örneklerin p-anisidin değerlerinin arttığı saptanmıştır. Tablo 3.6 incelendiğinde, en yüksek p-anisidin değerlerinin kontrol grubunda olduğu ve bu grubu sırası ile FL ve Z kodlu örneklerin izlediği görülmektedir. Kontrol örneği depolamanın 1., 3., 6. ve 9. günlerindeki p-anisidin değeri sırasıyla 7,12, 7,78, 8,44 ve 9,52 μmol/μg düzeylerinde olduğu belirlenmiş olup, günler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli (p<0,05) olduğu saptanmıştır. Kontrol örneğinin aksine Z-DE15, Z-DE30, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerin 1. ve 3. gün p-anisidin değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmadığı (p>0,05) belirlenmiştir. Depolama gününe paralel olarak p-anisidin değerinin yükselme eğilimde olması kontrol örneğindeki hidroperoksitler gibi birincil lipid oksidasyon ürünlerinin, ikincil oksidasyon ürünlerine önemli ölçüde ayrıştığını göstermektedir. Bu durum lipid oksidasyonunun ilerlediğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Z-DE30 kodlu örneğin 1. gün p-anisidin değeri 4,91 μmol/μg düzeyinde iken 3. gün 4,99 μmol/μg düzeyinde saptanmıştır (p>0,05). Z-DE30 ve Z-DY30 kodlu örneklerin p-anisidin değerlerindeki sınırlı değişiklikler birincil oksidasyon ürünlerini ifade eden peroksit

değerleri ile uyumlu olup DE ve DY ilaveli nanoliflerin birincil oksidasyon ürünlerinin ayrışma sürecini yavaşlattığı düşünülmektedir.

Zein bazlı nanoliflerdeki DY konsantrasyonundaki artışa paralel olarak depolamanın 3., 6. ve 9. günlerinde kıyma örneklerinin p-anisidin değerindeki değişikliklerin sınırlandığı tespit edilmiştir. Depolamanın 9. günü Z-DY15 kodlu örneğin p-anisidin değeri 6,15 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ düzeyinde iken Z-DY30 kodlu örnekte ise bu değer 5,23 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ düzeyinde tespit edilmiştir. Benzer şekilde depolamanın 6. ve 9. günlerinde DE oranındaki artışla beraber kıyma örneklerinin p-anisidin değerinin daha az değiştiği belirlenmiştir. Depolamanın son günü Z-DE15 örneğinin p-anisidin değeri 6,79 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ düzeyinde iken Z-DE30 örneğinde ise bu değer 5,54 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ olarak saptanmıştır ($p<0,05$). Tarafımızdan yapılan literatür taramasında nanolif kullanılarak ambalajlanan kıymalarda p-anisidin değerine ait veriye rastlanmadığından, çalışma kapsamında elde edilen veriler benzer diğer çalışmalarla kıyaslanabilmektedir. Akcan vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada dökme yöntemi ile hazırlanan %2 ve %4 oranlarında defne yaprağı ekstraktı içeren peynir altı suyu izolatlı filmlerin, -18°C ' de 60 gün depolanan pişmiş köftelerin oksidatif stabilitesine etkisi incelenmiştir. Çalışmada film içeriğindeki defne yaprağı ekstraktı miktarının örneklerin p-anisidin değerleri üzerindeki etkisinin önemli ($p<0,05$) olduğu belirlenmiştir. Peynir altı suyu izolatlı filmlerdeki defne yaprağı ekstraktı arttıkça, örneklerin p-anisidin değerlerinin daha düşük olduğu saptanmıştır. Örneğin depolamanın 15. gününde %2 DE içeren filmlerle kaplanan grubun p-anisidin değeri 2,38 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ iken, %4 defne yaprağı ekstraktı içeren filmlerle kaplanan grupta ise bu değer 2,16 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ düzeyinde tespit edilmiştir.

Depolama süresince p-anisidin değeri en düşük örneklerin Z-DE30 ile ambalajlanan örnekler olduğu saptanmıştır. Bu grubu Z-DE15DY15 ve Z-DY30 ile ambalajlanan örneklerin izlediği belirlenmiştir. Z-DE30, Z-DE15DY15 ve Z-DY30 grupları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı ($p>0,05$) saptanmıştır. Z-DE30, Z-DE15DY15 ve Z-DY30 ile ambalajlanan örneklerin p-anisidin değerlerinin depolamanın 9. günlerinde sırası ile 5,54, 5,68 ve 5,76 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ düzeylerinde olduğu tespit edilmiştir. *Ginkgo biloba* ağacının yeşil ve sarı yapraklarının farklı çözücü ekstraktlarının pişmiş domuz köftelerinin formülasyonlarına dâhil edilerek depolama stabilitesi üzerine olan etkisinin incelendiği bir çalışmada yaprak ekstraktlarının köftelerin p-anisidin değerinin inhibisyonunda önemli bir etkiye sahip olduğu

belirlenmiştir. Çalışmada depolamanın 7. günü kontrol örneği 5,09 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ düzeyinde p-anisidin değerine sahip iken, *Ginkgo biloba* ağacının sarı yapraklarının aseton ekstraktını içeren örneklerde ise bu değer 1,68 $\mu\text{mol}/\mu\text{g}$ olduğu belirlenmiştir (Kobus-Cisowska vd., 2014).

3.3.2.3. TOTOX Değeri

Peroksit değerinin iki katı ile p-anisidin değerinin toplanması sonucunda elde edilen TOTOX değeri katı ve sıvı yağların genel kalite durumu hakkında bilgi vermektedir. Birimleri farklı iki parametrenin toplamına karşılık gelen TOTOX değeri ampirik bir parametre olarak kabul edilmektedir (Dhakal vd., 2022; Domínguez vd., 2019). Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin 4°C’de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin TOTOX değeri üzerindeki etkisi Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin TOTOX değerleri

Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
	0	1	3	6	9
K	12,99±0,26 ^{Ac}	21,01±0,40 ^{Ab}	24,11±3,38 ^{Ab}	29,05±1,27 ^{Aa}	11,50±0,24 ^{Ac}
FL	12,99±0,26 ^{Ad}	19,33±1,25 ^{ABc}	21,18±0,18 ^{ABb}	25,70±0,21 ^{ABa}	10,61±0,19 ^{Be}
Z	12,99±0,26 ^{Ac}	17,52±2,23 ^{ABCb}	19,63±2,26 ^{ABCab}	22,94±1,84 ^{BCa}	10,40±0,24 ^{Bc}
Z-DE15	12,99±0,26 ^{Ab}	15,12±0,10 ^{BCab}	16,01±3,72 ^{BCab}	18,72±1,78 ^{Da}	8,77±0,14 ^{Cc}
Z-DE30	12,99±0,26 ^{Aa}	13,93±2,68 ^{Ca}	14,47±2,27 ^{Ca}	15,78±2,44 ^{Da}	7,53±0,21 ^{Db}
Z-DY15	12,99±0,26 ^{Ac}	15,22±2,74 ^{BCbc}	16,94±1,88 ^{BCab}	19,64±1,79 ^{CDa}	8,99±0,17 ^{Cd}
Z-DY30	12,99±0,26 ^{Aa}	14,10±3,36 ^{Ca}	14,94±0,25 ^{Ca}	16,67±1,94 ^{Da}	7,75±0,16 ^{Db}
Z-DE15DY15	12,99±0,26 ^{Ac}	14,40±0,68 ^{Cbc}	15,51±0,88 ^{Cab}	16,48±0,90 ^{Da}	7,67±0,15 ^{Dd}

K: Kontrol, FL: Folyo Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, K-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan kıyma örneklerini temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). ^{ab} aynı satırdaki küçük harfler ise örneğin depolama süresinin karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen günler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

Örneklerin başlangıç TOTOX değeri 12,99 olarak tespit edilmiştir. Depolamanın ilk 6 gününe kadar tüm örneklerin TOTOX değeri artma eğiliminde iken, 9. gün tüm örnek gruplarının TOTOX değerinin düştüğü belirlenmiştir. TOTOX değerindeki düşüşün birincil oksidasyon ürünlerinin ikincil oksidasyon ürünlerine ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde Ochrem vd. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada sazan balığının filetoları baş, karın ve kuyruk olmak üzere üç bölüme ayrılarak kıyma haline getirildikten sonra 4°C’ de depolanmıştır. Depolamanın 6. günü maksimum TOTOX değeri seviyesine ulaşan baş (39,90), karın (19,97) ve kuyruk (77,86) kıyması örnekleri depolamanın 9. günü TOTOX değerinde düşüş gerçekleştiği bildirilmiştir.

Depolamanın 1., 3., ve 6 günleri kontrol örneğinin TOTOX değeri, zein bazlı nanolifler ile ambalajlanan örnek gruplarına kıyasla daha yüksek ($p < 0,05$) olduğu belirlenmiştir. Kontrol örneğine kıyasla daha düşük TOTOX değerine sahip olan Z-DE30 ve Z-DY30 örnekleri depolamanın 6.günü bu değerın sırasıyla 15,78 ve 16,67 olduğu ve aralarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığı ($p > 0,05$) belirlenmiştir. Bu durum antioksidan aktivitesi yüksek defne yaprağı türevlerini içeren nanoliflerin, kıyma örneklerini oksidasyona karşı korumada etkili olduğunu göstermektedir. Görülen antioksidan etki defne yaprağı ekstraktında bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklanmakta olup, fenolik bileşiklerin moleküler yapısı ve konfigürasyonu bu bağlamda önem göstermektedir. Antioksidan özellikteki fenolik bileşikler serbest radikal alıcıları olarak hareket ederek oksidasyon reaksiyonlarını ilk aşamada sonlandırmakta ve radikal oluşumunu önlemektedir (De Abreu vd., 2011). Defne yaprağı esansiyel yağı da zengin biyoaktif içeriğiyle görülen antioksidan etkiye katkı sağlamaktadır. Nacak vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada antioksidan kapasitesi yüksek biberiye ekstraktı, α -tokoferol ve kombinasyonları 4°C’de 3 ay depolanan sığır soslerinin oksidatif stabilitesine olan etkisi incelenmiştir. Çalışmada depolamanın 1. ve 3. aylarında kontrol örneğinin diğer örnek gruplarına kıyasla daha yüksek TOTOX değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Zein bazlı nanoliflerdeki DY konsantrasyonundaki artışa paralel olarak kıyma örneklerinin TOTOX değerlerinde daha sınırlı değişiklikler gerçekleşmiştir. Depolamanın 6. günü Z-DY15 kodlu örneğin TOTOX değeri 19,64 iken Z-DY30 kodlu örnekte ise bu değer 16,67 olarak tespit edilmiş ve aradaki fark istatistiksel olarak

önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. Z-DE15 ve Z-DE30 örneklerinin TOTOX değerleri de benzer eğilim sergilemektedir. De Abreu vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada balık filetoları, arpa kabuğu ekstraktı içeren düşük yoğunluklu polietilen torbalarla paketlenerek -20°C 'de 12 ay boyunca depolanmıştır. Çalışmada örneklerin TOTOX değeri üzerinde ekstrakt oranının etkili olduğu ve depolamanın 12. ayı aktif ambalajlama uygulanan örneklerin TOTOX değerinin kontrol örneğine kıyasla %20 ve %36 oranında daha düşük olduğu bildirilmiştir.

3.3.2.4. Tiyobarbütirik Asit (TBA)

Lipid peroksidasyon derecesini belirlemek amacıyla uygulanan TBA analizi aldehitler ve ketonlar gibi ikincil lipid oksidasyonu ürünlerinin miktarını tespit etmekte kullanılmaktadır (Sayadi vd., 2021). Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin 4°C 'de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin TBA değeri üzerindeki etkisi Tablo 3.8'de verilmiştir. Örneklerin başlangıç TBA değeri 0,079 mg MDA/kg olarak tespit edilmiştir. Dana etinin hammadde olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç TBA değeri 0,258 (Sayadi vd., 2021), 0,28 (Barbosa-Pereira vd., 2014), 0,283 (Lin vd., 2019), 0,33 mg MDA/kg (Azarifar vd., 2020) saptanırken, bir başka çalışmada dana köftelerde bu değer 0,22 mg MDA/kg (Gallego vd., 2016) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca literatürde domuz eti 0,023-0,025 aralığında (Romero vd., 2021), tavuk budu 0,27 (Barkhordari ve Bazargani-Gilani, 2021), alabalık ise 0,02-0,03 mg MDA/kg (Mayeli vd., 2019) başlangıç TBA değerine sahip olduğu belirtilmektedir. Mevcut tez çalışmasında kullanılan kıymanın literatüre kıyasla daha düşük TBA değerine sahip olması, kullanılan hammaddenin oksidasyona daha az maruz kaldığı şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 3.8. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak depolanan kıyma örneklerinin TBA değerleri (mg MDA/kg)

Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
	0	1	3	6	9
K	0,079±0,008 ^{Ad}	0,082±0,007 ^{Ad}	0,113±0,002 ^{Ac}	0,146±0,003 ^{Ab}	0,436±0,011 ^{Aa}
FL	0,079±0,008 ^{Ad}	0,081±0,002 ^{Ad}	0,106±0,49 ^{ABc}	0,124±0,003 ^{Bb}	0,301±0,009 ^{Ba}
Z	0,079±0,008 ^{Ac}	0,080±0,006 ^{Ac}	0,100±0,003 ^{BCb}	0,111±0,003 ^{Cb}	0,163±0,006 ^{Ca}
Z-DE15	0,079±0,008 ^{Ad}	0,081±0,004 ^{AcD}	0,088±0,002 ^{Dc}	0,097±0,001 ^{Db}	0,114±0,002 ^{Da}

Z-DE30	0,079±0,008 ^{Ab}	0,079±0,003 ^{Ab}	0,082±0,0009 ^{Db}	0,085±0,004 ^{Eb}	0,095±0,002 ^{Ea}
Z-DY15	0,079±0,008 ^{Ad}	0,082±0,005 ^{Ac}	0,092±0,002 ^{CDbc}	0,101±0,003 ^{Db}	0,118±0,006 ^{Da}
Z-DY30	0,079±0,008 ^{Ab}	0,080±0,004 ^{Ab}	0,083±0,002 ^{Db}	0,088±0,004 ^{Eb}	0,098±0,002 ^{Ea}
Z-DE15DY15	0,079±0,008 ^{Ab}	0,080±0,004 ^{Ab}	0,082±0,008 ^{Db}	0,086±0,003 ^{Eb}	0,099±0,001 ^{Ea}

K: Kontrol, FL: Folyo Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan kıyma örneklerini temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). ^{ab} aynı satırdaki küçük harfler ise örneğin depolama süresinin karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen günler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

Depolama süresi boyunca tüm örneklerin TBA değerlerinde artma eğiliminde olduğu belirlenmiş olup, sadece kontrol ve FL grubu örneklerin TBA değerindeki değişikliğin istatistiksel olarak önemli olduğu ($p<0,05$) tespit edilmiştir. Örneklerin TBA değerlerindeki bu değişim lipid oksidasyondan kaynaklanmaktadır. Yağ asitlerinin moleküler oksijen ile serbest radikal oluşturmak üzere reaksiyona girmesi ile başlayan lipid oksidasyonunun birincil ürünleri hidroperoksitlerdir. Etin aroması üzerinde herhangi bir değişikliğe neden olmayan hidroperoksitler, kararsız yapıları nedeniyle zamanla hidrokarbonlar, aldehytler, ketonlar, alkoller ve esterleri içeren çok sayıda ikincil oksidasyon ürünlerine ayrılmaktadır. Oluşan ikincil ürünler etin kötü tat ve kokusundan sorumlu bileşikler olarak kabul edilmektedir. Oksidasyona maruz kalan etlerde yüksek miktarda bulunan aldehytler, uçucu aromadan sorumlu bileşik olup en önemli parçalanma ürünleri olarak kabul edilmektedir. Lipid oksidasyonu sonucunda oluşan baskın aldehytler arasında n-alkanoller, trans-2-alkenoller, 4-hidroksi-trans-2-alkenoller ve malondialdehyt bulunmaktadır (Domínguez vd., 2019). Etteki TBA miktarının lipidlerin oksidasyonu ile güçlü bir ilişki içinde olduğu bilinmektedir (Ruan vd., 2022). Kontrol grubuna kıyasla Z-DE30, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerde TBA oluşumunun sınırlı olduğu görülmüştür. Belirtilen örneklerin TBA değerinde depolamanın başlangıcından 6. gününe kadar istatistiksel anlamda önemli bir değişiklik saptanmamıştır ($p>0,05$). Depolama süresinin uzamasına rağmen TBA değerlerinde istatistiksel olarak fark bulunmaması ($p>0,05$), DE ve DY içeren nanoliflerin lipid oksidasyonuna karşı koruyucu etkisinden kaynaklanabilmektedir.

Depolamanın 3. gününden itibaren kontrol örneğinin, zein bazlı nanolifler ile ambalajlanan örnek gruplarına kıyasla daha yüksek TBA değerine sahip olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Kontrol örneğinin 3. gün TBA değeri 0,113 mg MDA/kg düzeyinde iken Z-DE15, Z-DE30, Z-DY15, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerde ise bu değer sırasıyla 0,088, 0,082, 0,092, 0,083 ve 0,082 mg MDA/kg düzeyinde tespit edilmiştir. Lin vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada sığır eti ambalajlanmasında, elektroegirme yöntemiyle üretilen kasımpatı esansiyel yağı ile yüklenmiş kitosan bazlı nanolifler kullanılarak örnekler 4°C' de 12 gün boyunca depolanmıştır. Depolamanın son günü kasımpatı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan örneğin TBA değerinin 0,408 mg MDA/kg düzeyinde iken kontrol örneğinin ise 0,543 mg MDA/kg düzeyinde olduğu ve aralarında istatistiksel açıdan önemli ($p<0,05$) bir fark bulunduğu bildirilmiştir. Mevcut tez çalışmasında kullanılan defne yapraklarının biyoaktif özellikteki ekstraktı gıdalarda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarını geciktirebilmekte ve buna bağlı olarak raf ömrünü uzatabilmektedir (Dias vd., 2014). Defne yaprağı gibi bitkisel materyallerin yapısında bulunan fenolik maddeler lipid oksidasyonu sonucunda oluşan serbest radikalleri ve ferrik iyonlarını indirgeme yeteneğine sahiptir. Fenolik bileşikler, O_2^- veya hidroksil radikalleri gibi aktif oksijen türlerini yakalayarak lipid oksidasyonunu önleyebilmektedir (Shin vd., 2017). Tez çalışmasındaki TBA verileri, defne yaprağı türevlerini içeren nanoliflerin aktif ambalajlama yoluyla depolama sırasında kıyma örneklerinin lipid oksidasyonunu geciktirmede etkili olabileceğini ortaya koymaktadır.

Zein bazlı nanoliflerin DE ve DY konsantrasyonundaki artışa paralel olarak kıyma örneklerinin 6. ve 9. gün TBA değerlerindeki değişimin daha düşük olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Depolamanın 6. ve 9. günlerinde Z-DE15 kodlu örneğin TBA değeri sırasıyla 0,097 ve 0,114 mg MDA/kg iken, Z-DE30 kodlu örnekte ise aynı değer sırasıyla 0,085 ve 0,095 mg MDA/kg olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde Z-DY15 örneğinin 9.gün TBA değeri 0,118 mg MDA/kg iken Z-DY30 örneğinde ise bu değer 0,098 mg MDA/kg olup aralarındaki fark istatistiksel olarak anlamlıdır ($p<0,05$). Sayadi vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada zencefil ekstraktı ve anason esansiyel yağı içeren zein çözeltilerine daldırılarak modifiye atmosfer altında ambalajlanan sığır eti örneklerinin TBA değerleri üzerinde kaplama içeriğindeki zencefil ekstraktı miktarının önemli olduğu saptanmıştır. Anason esansiyel yağının 1%

oranında sabit tutulduğu kaplamalarda %3 zencefil ekstraktı içeren kaplama uygulanan grubun 8. gün TBA değeri 0,721 mg MDA/kg iken, %1,5 ekstrakt içeren kaplama uygulanan grupta ise aynı değerin 0,82 mg MDA/kg olduğu ($p<0,05$) bildirilmiştir.

3.3.2.5. Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N)

TVB-N değeri, protein ve diğer nitrojen içeren bileşiklerin mikroorganizma aktivitesi sonucunda bozunması ile açığa çıkan amonyak, dimetilamin, trimetilamin oksit ve diğer bazik uçucu azotlu bileşiklerin toplamını temsil etmektedir. Açığa çıkan bu toksik bileşikler et ürünlerinin kabul edilebilirliğini olumsuz yönde etkileyen önemli renk ve lezzet değişikliklerine neden olmaktadır (Bekhit vd., 2021; Zhang vd., 2017). Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin TVB-N değeri üzerindeki etkisi Tablo 3.9’ da verilmiştir. Örneklerin başlangıç TVB-N değeri 6,96 mg N/100 g olarak tespit edilmiştir. Sığır etinin, hammadde olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç TVB-N değeri 5,18 (Chen vd., 2014), 5,41 (Duran ve Kahve, 2020), 6,1 (Azarifar vd., 2020), 7,5 (Chen vd., 2019), 8,41 mg N/100 g (Sayadi vd., 2021) düzeyinde saptanmıştır. Çalışmada belirlenen başlangıç TVB-N değerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3.9. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin TVB-N değerleri (mg N/100 g)

Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
	0	1	3	6	9
K	6,96±0,04 ^{Ae}	9,08±0,62 ^{Ad}	13,50±0,86 ^{Ac}	15,75±1,65 ^{Ab}	22,30±0,92 ^{Aa}
FL	6,96±0,04 ^{Ae}	8,75±0,81 ^{Ad}	12,31±0,49 ^{Bc}	14,03±0,12 ^{ABb}	20,07±0,66 ^{Ba}
Z	6,96±0,04 ^{Ae}	8,63±0,09 ^{Ad}	11,81±0,38 ^{Bc}	13,20±0,62 ^{BCb}	18,70±0,47 ^{Ba}
Z-DE15	6,96±0,04 ^{Ae}	8,50±0,07 ^{Ad}	9,65±0,24 ^{Cc}	12,12±0,36 ^{CDb}	14,72±0,51 ^{Ca}
Z-DE30	6,96±0,04 ^{Ad}	8,39±0,22 ^{Ac}	8,50±0,09 ^{Dc}	11,19±0,61 ^{Db}	13,29±0,57 ^{DEa}
Z-DY15	6,96±0,04 ^{Ae}	8,52±0,09 ^{Ad}	9,68±0,29 ^{Cc}	12,14±0,38 ^{CDb}	14,93±0,11 ^{Ca}
Z-DY30	6,96±0,04 ^{Ad}	8,41±0,20 ^{Ac}	8,52±0,07 ^{Dc}	11,21±0,51 ^{Db}	13,45±0,61 ^{DEa}
Z-DE15DY15	6,96±0,04 ^{Ad}	8,38±0,16 ^{Ac}	8,51±0,14 ^{Dc}	11,18±0,48 ^{Db}	13,25±0,80 ^{Ea}

K: Kontrol, FL: Folyo Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif,

Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan kıyma örneklerini temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). ^{ab} aynı satırdaki küçük harfler ise örneğin depolama süresinin karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen günler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

Depolama süresi uzadıkça kıyma örneklerinin TVB-N değerinin artma eğiliminde olduğu belirlenmiş olup, TVB-N değerindeki bu değişikliğin tüm örnek gruplarında istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu saptanmıştır. Depolama süresi boyunca örneklerin TVB-N değerindeki artış; mikrobiyal bozulma, endojen enzim aktivitesi ve uçucu baz birikimi ile ilişkilendirilmektedir (Azarifar vd., 2020). Mikrobiyal aktivite sonucunda etin yapısındaki proteinler parçalanarak kas hücrelerinin bütünlüğü bozulmakta; protein yıkımını ve amino asitlerin salınımını hızlandıran çok sayıda endojen enzim parçalanmış hücrelerden salınımı gerçekleşmektedir (Ruan vd., 2019). Depolamanın 3. gününden itibaren kontrol örneği, zein bazlı nanolifler ile ambalajlanan örnek gruplarına kıyasla TVB-N değerindeki değişimin daha yüksek olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Sığır eti için kabul edilebilir TVB-N limitinin 20 mg N/100 g olduğu bildirilmektedir (Sheng vd., 2018). Depolamanın 9. günü K ve FL kodlu örneklerin TVB-N değerleri sırası ile 22,30 ve 20,07 mg N/100 g olarak belirlenmiş olup, kabul edilebilir değerlerin üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Buna karşın diğer zein bazlı nanolifle ambalajlanan örneklerin belirtilen sınırın altında TVB-N değerine sahip olduğu görülmüştür (Tablo 3.9). Yapılan bir çalışmada *Perilla* (*Perilla frutescens*) esansiyel yağından elde edilen doğal bir antimikrobiyal madde olan perillaldehit, jelatin/zein polimer çözeltisine farklı konsantrasyonlarda ilave edilerek nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanolifler depolama stabilitesini arttırmak amacıyla tavuk göğsü ambalajlanmasında kullanılmıştır. Çalışmada 12. gün kontrol örneği 41,77 mg/100 g TVB-N değerine sahip iken jelatin/zein bazlı nanolifle ambalajlanan örnekte ise bu değer 15,55 mg/100 g olduğu belirlenmiştir (Wang vd., 2021). Chen vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada ise doğal antimikrobiyal bileşiklerden trans-sinamaldehitin kapsüllendiği β -siklodekstrin inklüzyon kompleksini içeren EVOH bazlı filmlerin 4°C’ de depolanan sığır etinin raf ömrüne olan etkisi incelenmiştir. Depolamanın 5. günü %1 trans-sinamaldehit içeren β -siklodekstrin inklüzyon kompleksinin %5,6 oranında dahil edildiği filmlerle ambalajlanan örneklerin TVB-N değeri 10,8 mg N/100 g düzeyinde bulunurken, kontrol örneklerinde bu değer 15,1 mg

N/100 g düzeyinde saptanmıştır. TVB-N değeri depolamanın 1 ve 3. günlerinde kontrol örneğinde 9,08' den 13,50 mg N/100 g'a; FL örneğinde 8,75'ten 12,31 mg N/100 g'a, Z örneğinde ise 8,63'ten 11,81 mg N/100 g'a yükseldiği tespit edilmiş ve aradaki farkın istatistiksel olarak anlamlı ($p<0,05$) olduğu belirlenmiştir. Buna karşın belirtilen günler içinde Z-DE30, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerin TVB-N değerlerindeki artış sınırlı olup günler arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı ($p>0,05$) tespit edilmiştir. Depolama süresi uzamasına rağmen Z-DE30, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerin TVB-N değerlerinde fark bulunmamasının, nanoliflerin koruyucu özelliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Levrek ambalajlanmasında PVA bazlı nanoliflerinin kullanıldığı bir çalışmada 4°C' de 8 günlük depolamanın ardından saf PVA nanolifi ile ambalajlanan levrek örneğinin TVB-N değeri 27,40 mg N/100 g düzeyinde iken, kontrol örneğinde bu değer 35,41 mg N/100 g düzeyinde saptanmıştır (Zhang vd., 2021). Portakal kabuğundan farklı çözgenler kullanılarak elde edilen ekstraktlar zein bazlı çözeltilere ilave edilmiş ve zein bazlı çözeltilere daldırılan alabalıklar polietilen torbalara alınarak vakum altında paketlenmiştir. 4°C' de 12 gün depolamanın ardından %2 metanolik ekstrakt içeren zeinle kaplanarak vakum paketlenmiş alabalıkların (22,05 mg N/100 g) TVB-N değeri vakum uygulanmayan kaplamasız kontrol grubuna (50,05 mg N/100 g) kıyasla önemli ölçüde ($p<0,05$) düşük olduğu saptanmıştır (Mayeli vd., 2019).

Zein bazlı nanoliflerin DE ve DY konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak kıyma örneklerinin TVB-N değerlerinde değişimin sınırlı olduğu belirlenmiştir. Depolamanın 3., 6. ve 9. günlerinde %15 DE içeren nanolifle ambalajlanan örneğin TVB-N değeri sırasıyla 9,65, 12,12, 14,72 mg N/100 g düzeyinde saptanırken %30 DE ile ambalajlanan örnekte ise bu değer sırasıyla 8,50, 11,19, 13,29 mg N/100 g düzeyinde tespit edilmiştir. Belirtilen depolama günleri boyunca Z-DE15 ve Z-DE30 örneklerinin TVB-N değeri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) bulunmuştur. Benzer şekilde Z-DY15 örneğinin 9. gün TVB-N değeri 14,93 mg N/100 g iken Z-DY30 örneğinde ise bu değer 13,45 mg N/100 g olup, aralarındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu tespit edilmiştir. Sayadi vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada zencefil ekstraktı ve anason esansiyel yağı içeren zein çözeltilerine daldırılarak modifiye atmosfer altında ambalajlanan sığır eti örnekleri 4°C' de 20 gün boyunca depolanmıştır. Çalışma sonunda zein bazlı yenilebilir kaplama içeriğindeki

zencefil ekstrakt miktarının örneklerin TVB-N değerleri üzerindeki etkisinin önemli olduğu ve %3 zencefil ekstraktı içeren kaplamanın %1,5 ekstrakt içerene kıyasla daha düşük TVB-N değerine sahip olduğu bildirilmiştir. Sığır etinin ambalajlanmasında dökme yöntemi ile hazırlanan ravent (*Rheum rhabarbarum*) ekstraktı ve tarçın esansiyel yağı içeren polipropilen-PVA bazlı filmlerin kullanıldığı bir çalışmada; film formülasyonundaki ekstrakt miktarı %1' den %4' e; esansiyel yağ miktarı ise %0,08' den %0,32' ye çıkarılması örneklerin TVB-N değerini 20,2' den 13,2 mg N/100 g seviyesine düşürdüğü belirlenmiştir (Han vd., 2014). Erbay vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada ısırgan otu ekstraktı ile yüklenmiş poli ε-kaprolakton nanolifler %50 ve %70 oranlarında peynir altı suyu proteini izolatu bazlı çözeltiye ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltiye alabalık filetoları daldırma yöntemi ile ambalajlandıktan sonra 4°C'de 15 gün boyunca depolanmıştır. Depolama süresinin sonunda %70' lik nanolif çözeltisiyle kaplanan örnekler, %50' lik nanolif çözeltisiyle kaplanana kıyasla lipid oksidasyonunu sınırlandırmada daha etkili olduğu belirlenmiştir. Depolamanın sonunda nanolif içermeyen saf peynir altı suyu proteini izolatu çözeltisiyle kaplanan kontrol örneği 36,61 mg N/100 g TVB-N değerine sahip iken %70' lik nanolif çözeltisiyle kaplanan örneklerde ise bu değer 16,79 mg N/100 g olduğu belirlenmiştir.

Depolama süresinin sonunda oksidasyonun en düşük olduğu örneklerin Z-DE15+Z-DY15 ile ambalajlanan örnekler olduğu ve bu grubu Z-DE30 ve Z-DY30 kodlu örneklerin takip ettiği belirlenmiştir. 9. gün Z-DE15DY15 kodlu örneklerin TVB-N değeri 13,25 mg N/100 g iken Z-DE30 ve Z-DY30 kodlu örnekler ise sırasıyla 13,29 ve 13,45 mg N/100 g olduğu belirlenmiş olup aradaki farkın istatistiksel olarak anlamlı ($p<0,05$) olduğu saptanmıştır. Bu durumun defne yaprağı ekstraktı ve defne yaprağı esansiyel yağının ikili kombinasyonun sinerjik etki nedeni ile daha yüksek antioksidan etki göstermesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. DE ve DY kombinasyonunu içeren zein bazlı nanoliflerin kıyma örneklerinde protein yıkımı ile açığa çıkan nitrojenli maddelerin oluşumunu nispeten azalttığı ve buna bağlı olarak etin kalite özelliklerini korumada yardımcı olabileceği ifade edilebilir. Sayadi vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada 4°C'de 20 gün depolanan sığır eti örneklerinde oksidasyonuna karşı zein bazlı kaplamalara zencefil ekstraktı ve anason esansiyel yağı ilave edildiğinde sinerjik etki göstererek TVB-N değerinde düşüş sağladığı bildirilmiştir. Buna göre depolamanın son günü 14,16 mg N/100 g ile en düşük TVB-N değerine sahip olan %3 zencefil

ekstraktı ve %1 anason esansiyel yağ kombinasyonunu içeren zein bazlı kaplamanın oksidasyona karşı koruyuculuğu en yüksek kaplama olduğu belirlenmiştir. Azarifar vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda mısır anasonu (*Trachyspermum ammi*) esansiyel yağı ve kitin nanolifi içeren dökme yöntemi ile hazırlanmış jelatin-karboksimetil selüloz bazlı filmlerin, 4°C sıcaklıkta depolanan sığır eti örneklerinin raf ömrü üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Depolamanın 12. günü kontrol örneğinin TVB-N değeri yaklaşık 20 mg N/100 g düzeyinde iken %4 kitin nanolifi ve %1 mısır anasonu esansiyel yağı içeren filmlerle kaplanan örneklerde ise bu değer 11,1 mg N/100 g düzeyinde saptanmıştır. Mevcut çalışmada elde edilen sonuçların, genel olarak literatürle uyumlu olduğu, ayrıca DE ve DY ilavesinin örneklerin TVB-N değerlerini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

3.3.3. Renk

Gıdanın renk özellikleri, ürünün görünüm ve pazarlanabilirliği açısından büyük öneme sahiptir (Zabihollahi vd., 2020). Bu kapsamda et ve et ürünlerinin rengi tüketiciye ürünün tazelik ve kalitesi hakkında fikir vermektedir (Ruan vd., 2022). Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı zein bazlı nanoliflerin 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin renk parametreleri üzerindeki etkisi Tablo 3.10’ da verilmiştir. Başlangıç L^* değeri 56,34 düzeyinde olan kıyma örnekleri, depolama süresi boyunca tüm grupların L^* değerlerinin düşme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Tablo 3.10 incelendiğinde depolamanın 1. günü en düşük L^* değeri kontrol örneğinde saptanmış olup, bu grubu sırası ile FL ve Z kodlu örneklerin izlediği belirlenmiştir. Kontrol örneği depolamanın 3., 6. ve 9. günlerindeki L^* değeri sırasıyla 51,05, 49,99 ve 49,05 düzeylerinde olduğu belirlenmiş olup, günler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu saptanmıştır. Kontrol örneğinin aksine DE ve DY içeren nanolifle ambalajlanan örneklerin daha yüksek L^* değerine sahip olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Z-DE30, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerin 3. gün L^* değerleri sırası ile 55,15, 54,85 ve 54,68 olduğu ve bu değerlerin depolamanın 1. günü ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Depolamanın 9. gününde kontrol örneğinin L^* değeri 49,05 iken Z-DE30, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerde ise bu değer sırası ile 54,13, 53,5 ve 53,19 düzeylerinde olduğu ve kontrol örneğinden istatistiksel olarak farklı ($p<0,05$) olduğu saptanmıştır. Depolama süresi boyunca DE ve DY içeren zein bazlı nanoliflerle ambalajlanan örneklerin kontrol grubuna kıyasla L^* değerlerinde

daha sınırlı değişiklikler gözlenmiştir. Benzer şekilde elektroğirme yöntemi kullanılarak üretilen defne yaprağı esansiyel yağı içeren PVA bazlı nanoliflerin tavuk göğüsü ambalajlanmasında kullanıldığı bir çalışmada depolamanın 7. günü kontrol örneğinin L^* değeri 43,41 düzeyinde iken, defne yaprağı esansiyel yağı içeren PVA bazlı nanolifle ambalajlanan örnek 51,89 düzeyinde saptanmıştır (Göksen vd., 2021). Ünalın vd. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada dökme yöntemiyle hazırlanan lizozim ve Na_2EDTA içeren zein bazlı filmler dana köftelerin ambalajlanmasında kullanılmıştır. Çalışmada depolamanın 7. günü Na_2EDTA içeren zein bazlı filmle ambalajlanan örneğin L^* değeri 59,14 olarak saptanırken kontrol örneğinin ise 56,17 düzeyinde olduğu bildirilmiştir. Dökme yöntemiyle hazırlanan %3 oranında kekik esansiyel yağı içeren soya proteini bazlı filmlerin dana köftelerin ambalajlanmasında kullanıldığı bir çalışmada 4°C ' de 12 gün depolanan örneklerin L^* değerleri incelendiğinde aktif ambalajlama uygulanan grubun kontrol grubuna kıyasla daha yüksek L^* değerine sahip olduğu belirlenmiştir (Kodal Coşkun vd., 2014). Mevcut tez çalışmasında nanoliflerdeki DE ve DY konsantrasyonundaki artışa paralel olarak kıyma örneklerinin L^* değerlerinde daha az değişim gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu kapsamda depolamanın 9. günü Z-DE30 kodlu örneğin L^* değeri 54,13 iken, Z-DE15 kodlu örnekte ise aynı değerin 52,55 düzeyinde olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde Z-DY30 kodlu örnek 53,50 düzeyinde L^* değerine sahip iken, Z-DY15 kodlu örneğin ise 52,05 düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Azarifar vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda mısır anasonu esansiyel yağı ve kitin nanolifi içeren dökme yöntemi ile hazırlanmış jelatin-karboksimetil selüloz bazlı filmler sığır eti ambalajlanmasında kullanılmıştır. Çalışmada başlangıç L^* değeri 43,52 saptanan örnekler 4°C sıcaklıkta 12 gün depolamanın ardından kitin nanolifi konsantrasyonu %4' te sabit tutulan filmlerin esansiyel yağ miktarı %0,24'ten %0,64'e arttırılması sonucunda örneklerin L^* değerinin 36,63'ten 39,83'e yükseldiği belirlenmiştir.

Tablo 3.10. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin renk parametreleri

		Örnek							
	Gün	Kontrol	FL	Z	Z-DE15	Z-DE30	Z-DY15	Z-DY30	Z-15DE15DY
L*	0	56,34±1,04 ^{Aa}	56,34±1,04 ^{Aa}	56,34±1,04 ^{Aa}	56,34±1,04 ^{Aa}	56,34±1,04 ^{Aa}	56,34±1,04 ^{Aa}	56,34±1,04 ^{Aa}	56,34±1,04 ^{Aa}
	1	54,03±0,09 ^{Cb}	54,19±0,04 ^{BCb}	54,24±0,03 ^{BCb}	54,80±0,17 ^{ABCb}	55,61±0,67 ^{Aab}	54,40±0,05 ^{BCb}	55,35±0,68 ^{Aab}	55,01±0,09 ^{ABb}
	3	51,05±0,06 ^{Gc}	51,36±0,19 ^{Fc}	52,18±0,13 ^{Ec}	53,93±0,09 ^{Cbc}	55,15±0,09 ^{Aabc}	53,30±0,06 ^{Dc}	54,85±0,07 ^{Bb}	54,68±0,07 ^{Bb}
	6	49,99±0,15 ^{Fcd}	50,52±0,12 ^{Ecd}	50,63±0,09 ^{Ed}	53,54±0,52 ^{Ccd}	54,92±0,1 ^{Abc}	53,00±0,06 ^{Dcd}	54,47±0,12 ^{ABbc}	54,25±0,16 ^{Bb}
	9	49,05±0,22 ^{Fd}	49,61±0,09 ^{Ed}	49,84±0,1 ^{Ed}	52,55±0,11 ^{Cd}	54,13±0,07 ^{Ac}	52,05±0,1 ^{Dd}	53,5±0,19 ^{Bc}	53,19±0,07 ^{Bc}
a*	0	13,90±0,23 ^{Aa}	13,90±0,23 ^{Aa}	13,90±0,23 ^{Aa}	13,90±0,23 ^{Aa}	13,90±0,23 ^{Aa}	13,90±0,23 ^{Aa}	13,90±0,23 ^{Aa}	13,90±0,23 ^{Aa}
	1	11,36±0,12 ^{Eb}	12,20±0,13 ^{Db}	12,96±0,15 ^{Cb}	13,32±0,13 ^{ABb}	13,53±0,06 ^{Ab}	13,07±0,12 ^{BCb}	13,49±0,05 ^{Ab}	13,35±0,04 ^{Ab}
	3	10,05±0,22 ^{Dc}	10,64±0,22 ^{Cc}	10,83±0,06 ^{Cc}	12,66±0,07 ^{Bc}	13,29±0,09 ^{Ab}	12,58±0,13 ^{Bc}	13,16±0,05 ^{Ac}	12,97±0,30 ^{ABb}
	6	8,94±0,05 ^{Gd}	9,88±0,08 ^{Fd}	10,18±0,09 ^{Ed}	12,17±0,14 ^{Dd}	12,92±0,08 ^{Ac}	12,07±0,09 ^{Dd}	12,66±0,02 ^{Bd}	12,43±0,10 ^{Cc}
	9	8,51±0,39 ^{Fd}	9,40±0,10 ^{Ee}	9,92±0,15 ^{Dd}	11,83±0,23 ^{BCd}	12,65±0,08 ^{Ac}	11,74±0,11 ^{Ce}	12,49±0,10 ^{Ad}	12,24±0,09 ^{ABc}
b*	0	9,31±0,14 ^{Ae}	9,31±0,14 ^{Ae}	9,31±0,14 ^{Ad}	9,31±0,14 ^{Ac}	9,31±0,14 ^{Ac}	9,31±0,14 ^{Ad}	9,31±0,14 ^{Ac}	9,31±0,14 ^{Ac}
	1	10,49±0,11 ^{Ad}	9,92±0,14 ^{Bd}	9,78±0,15 ^{Bc}	9,44±0,04 ^{Cc}	9,40±0,03 ^{Cbc}	9,50±0,04 ^{Ccd}	9,42±0,03 ^{Cc}	9,41±0,07 ^{Cc}
	3	11,11±0,14 ^{Ac}	10,40±0,11 ^{Bc}	10,05±0,08 ^{Cc}	9,54±0,05 ^{Dbc}	9,47±0,09 ^{Dbc}	9,64±0,09 ^{Dbc}	9,51±0,03 ^{Dbc}	9,51±0,08 ^{Dbc}
	6	12,40±0,29 ^{Ab}	11,54±0,08 ^{Bb}	10,89±0,18 ^{Cb}	9,75±0,19 ^{Db}	9,61±0,07 ^{Dab}	9,81±0,12 ^{Db}	9,73±0,11 ^{Db}	9,71±0,09 ^{Dab}
	9	13,78±0,10 ^{Aa}	12,66±0,11 ^{Ba}	11,85±0,16 ^{Ca}	10,05±0,09 ^{DEa}	9,77±0,15 ^{Ea}	10,20±0,13 ^{Da}	9,98±0,16 ^{DEa}	9,84±0,09 ^{Ea}
ΔE	0	-	-	-	-	-	-	-	-
	1	3,63±0,09 ^{Ad}	2,81±0,08 ^{Bd}	2,36±0,10 ^{BCd}	1,65±0,18 ^{CDEd}	0,91±0,51 ^{Fc}	2,12±0,08 ^{BCDd}	1,11±0,62 ^{EFc}	1,45±0,06 ^{DEFd}
	3	6,79±0,12 ^{Ac}	6,06±0,19 ^{Bc}	5,23±0,09 ^{Cc}	2,73±0,05 ^{Ec}	1,35±0,10 ^{Gbc}	3,33±0,09 ^{Dc}	1,68±0,08 ^{Fbc}	1,93±0,18 ^{Fc}
	6	8,63±0,09 ^{Ab}	7,42±0,13 ^{Bb}	7,00±0,05 ^{Bb}	3,34±0,42 ^{Db}	1,76±0,06 ^{Fb}	3,84±0,05 ^{Cb}	2,29±0,11 ^{Eb}	2,59±0,18 ^{Eb}
	9	10,11±0,28 ^{Aa}	8,76±0,04 ^{Ba}	8,03±0,08 ^{Ca}	4,39±0,15 ^{Ea}	2,58±0,09 ^{Ha}	4,89±0,11 ^{Da}	3,24±0,16 ^{Ga}	3,60±0,05 ^{Fa}

K: Kontrol, FL: Folyo Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan kıyma örneklerini temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır (p>0,05). ^{ab} aynı satırdaki küçük harfler ise örneğin depolama süresinin karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen günler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır (p>0,05).

Et ve et ürünleri için önemli bir renk parametresi olarak kabul edilen a^* değeri, taze ete kırmızı rengini veren miyoglobin proteinin, oksidasyon derecesi hakkında bilgi vermektedir (Alizadeh-Sani vd., 2020). Başlangıç a^* değeri 13,90 düzeyinde olan kıyma örnekleri depolama süresi boyunca tüm grupların a^* değerlerinin düşme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Kontrol örneğinin a^* değeri depolamanın 1. günü 11,36, 3.günü 10,05 ve 6. günü ise 8,94 düzeyinde saptanmış ve aradaki farkın istatistiksel açıdan önemli ($p<0,05$) olduğu belirlenmiştir. Kontrol örneğine kıyasla zein bazlı nanolifle ambalajlanan örneklerin a^* değerlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu kapsamda depolamanın 6. günü Z-DE15, Z-DE30, Z-DY15, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu örneklerin a^* değerleri sırası ile 12,17, 12,92, 12,07, 12,66 ve 12,43 düzeyinde saptanmıştır ($p<0,05$). Kıyma örneklerindeki yüksek a^* değeri, kırmızı renkteki oksimiyoglobinin varlığına atfedilirken, düşük a^* değeri ise örneklerde kahverengi metmiyoglobin oluşumu ile ilişkilendirilmektedir. Depolama süresince diğer örnek gruplarına kıyasla daha düşük a^* değerine sahip olan kontrol örneklerinde nispeten hızlı metmiyoglobin oluşumuna yol açan oksidatif reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir (Alizadeh-Sani vd., 2020). Kaslardaki miyoglobin, genellikle istenen kırmızı renk pigmentasyonunu sağlayan indirgenmiş formda ($MbFe^{2+}$) bulunmaktadır. Depolama süresindeki artış sonucunda heme halkasındaki demir atomu, ferrik duruma ($MbFe^{3+}$) oksitlenerek et renginde istenmeyen değişikliklere neden olmaktadır (Kaewprachu vd., 2015). Lipid oksidasyonu ile ilişkilendirilen ferröz miyoglobinin, kahverengi renkteki ferrik metmiyoglobine dönüşümü sonucunda et renginde esmerleşme meydana gelmektedir (Kaewprachu vd., 2015). Depolamanın 9. günü örneklerin a^* değeri incelendiğinde kontrol örneği 8,51 düzeyinde iken, Z-DE30 ve Z-DY30 kodlu örnekler ise sırası ile 12,65 ve 12,49 düzeyinde saptanmıştır ($p<0,05$). Defne yaprağı türevlerini içeren nanoliflerin miyoglobini oksijenli halde tutan çeşitli antioksidan bileşikler içermesinden kaynaklı örneklerin renk değişimini sınırlandırdığı söylenebilir. Lin vd. (2018) tarafından yapılan bir çalışmada elektroegirme yöntemi kullanılarak üretilen jelatin-gliserin- ϵ -poli-lisin nanolifleri sığır eti ambalajlanmasında kullanılarak başlangıç a^* değeri 10,15 olan örneklerin renk parametreleri üzerinde aktif ambalajlamanın etkisi incelenmiştir. Çalışmada 4 günlük depolamanın sonunda kontrol örneğinin a^* değeri 8,30 düzeyinde saptanırken, jelatin-gliserin- ϵ -poli-lisin nanolifi ile ambalajlanan örneğin ise 10,19 düzeyinde olduğu bildirilmiştir. Park vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada dana köftelerin ambalajlanmasında farklı

konsantrasyonlarda öjenol ilave edilen zein bazlı düşük yoğunluklu polietilen filmler kullanılarak vakum paketlenme uygulanmıştır. Çalışmada depolamanın 4. günü vakum uygulanmadan sadece zein bazlı düşük yoğunluklu polietilen filmle ambalajlanan örneğin a^* değeri 9,60 olarak saptanırken, %3 öjenol içeren filmle ambalajlanan örnekte ise bu değer 13,52 olduğu belirlenmiştir.

Gıdaların “sarılık” parametresinde gerçekleşen değişiklikler b^* değeri ile ilişkilendirilmekte olup, b^* değeri metmiyoglobinin oluşumunu temsil etmektedir (Alizadeh-Sani vd., 2020). Başlangıç b^* değeri 9,31 düzeyinde olan kıyma örnekleri, depolama süresi boyunca tüm gruplarda b^* değerinin yükselme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Kontrol örneğinin b^* değeri depolamanın 1., 3., 6. ve 9. günleri için sırasıyla 10,49, 11,11, 12,40 ve 13,78 düzeyinde saptanmış ve aradaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p < 0,05$) olduğu belirlenmiştir. Kontrol örneğine kıyasla zein bazlı nanolifle ambalajlanan örneklerin b^* değerlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kıyma örneklerindeki yüksek b^* değeri, etin yapısında bulunan kırmızı renkteki oksimiyoglobinin oksidasyona maruz kalması sonucu kahverengi metmiyoglobine dönüşümü ile ilişkilendirilmektedir (Azarifar vd., 2020). Oksidasyona maruz kalan et örneklerinde, proteolitik mikroorganizmaların gelişimi ve enzim aktiviteleri sonucunda hidrojen sülfür (H_2S) sentezi gerçekleşmektedir. Hidrojen sülfür, sarı renkli kompleksler oluşturmak üzere hemoglobine bağlanmakta ve bunun bir sonucu olarak b^* değeri yükselmektedir (Ruan vd., 2019). Zein bazlı nanoliflerle ambalajlanan örneklere kıyasla kontrol grubu örneklerin daha yüksek b^* değerine sahip olması oksidasyona daha çok uğradığı şeklinde yorumlanabilir. Depolamanın 9. Gününde en düşük b^* değeri 9,77 olarak Z-DE30 örneklerinde saptanırken, en yüksek b^* değerinin 13,78 düzeyinde kontrol örneğinde tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Kıyma örneklerinin düşük b^* değeri; nanoliflerin yapısında bulunan defne yaprağı türevlerinin oksidasyon reaksiyonlarını ve esmerleşme sürecini sınırlandıran antioksidan bileşiklerin varlığı ile ilişkilendirilmektedir. Benzer şekilde, elektroegirme yöntemiyle üretilen kasımpatı esansiyel yağı ile yüklenmiş kitosan bazlı nanolifler, başlangıç b^* değeri 9,45 olan sığır etinin ambalajlanmasında kullanılarak $4^\circ C$ ’ de 7 gün boyunca depolanmıştır. Çalışmada kontrol örneğinin b^* değeri 12,66 düzeyinde saptanırken, nanolifle ambalajlanan örnekte ise bu değer 11,39 olduğu belirlenmiştir (Lin vd., 2019). Akcan vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, dökme yöntemi ile hazırlanan %2 ve %4 oranlarında

defne yaprağı ekstraktı içeren peynir altı suyu izolatlı filmler, -18°C 'de 60 gün depolanmış pişmiş köftelerin ambalajlanmasında kullanılmıştır. Çalışmada depolamanın 15. günü kontrol örneğinin b^* değeri 12,95 olarak tespit edilirken, %2 ve %4 oranında defne yaprağı ekstraktı içeren filmlerde ise bu değerin sırası ile 15,66 ve 18,81 düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Coşkun vd. (2014), tarafından yapılan bir çalışmada dökme yöntemiyle hazırlanan %3 oranında kekik (*Thymus vulgaris*) esansiyel yağı içeren soya proteini bazlı filmler, dana köftelerin ambalajlanmasında kullanılarak 4°C 'de 12 gün boyunca depolanmıştır. Çalışmada depolamanın 8. günü kaplama uygulanmayan kontrol örneğinin b^* değeri 10,55 olarak saptanırken, kekik esansiyel yağı içeren filmlerle ambalajlanan örnekte ise aynı değerin 9,40 düzeyinde olduğu bildirilmiştir.

Zamana bağlı olarak toplam renk değişiminin bir göstergesi olarak kabul edilen ΔE değeri, et ve et ürünlerinin depolanması sırasında takip edilmesi gereken önemli bir enstrümantal renk parametresidir (Romero vd., 2021). Kontrol örneğinin ΔE değeri depolama süresine bağlı olarak değişim göstermekte olup, depolamanın 1., 3., 6. ve 9. günleri sırası ile 3,63, 6,79, 8,63 ve 10,11 düzeyinde olduğu saptanmıştır ($p<0,05$). Kontrol örneğine kıyasla zein bazlı nanoliflerle ambalajlanan örneklerin ΔE değerlerinde daha sınırlı değişiklikler gerçekleştiği belirlenmiştir. Değişen depolama günleri kontrol örneğinin artan ΔE değerlerinin aksine, depolamanın 1 ve 3. günleri sınırlı Z-DE30 ve Z-DY30 kodlu örneklerde değişiklikler gerçekleşmiştir. Depolamanın 1. ve 3. günlerinde Z-DE30 kodlu örneğin ΔE değeri sırası ile 0,91 ve 1,35 saptanmış, aynı değerin Z-DY30 örneğinde sırası ile 1,11 ve 1,68 düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Bu durum kontrol örneğine kıyasla belirtilen örneklerin gelişmiş renk stabilitesine sahip olduğunu göstermektedir. Defne yaprağı ekstraktı ve esansiyel yağının antioksidan aktivitesi, kıymanın yapısında bulunan miyogloblin proteininin oksidasyonu ve miyoglobinden metmiyoglobine olan dönüşüme karşı sınırlandırıcı etki gösterdiği düşünülmektedir. Benzer şekilde Romero vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada elektroegirme yöntemiyle üretilen propolis ekstraktı ile yüklenmiş polikaprolakton/kitosan bazlı nanolif içeren düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) filmler domuz eti ambalajlanmasında kullanılarak 4°C 'de 20 gün depolanmıştır. Depolamanın 16. günü kontrol grubu örneklerinin en yüksek ΔE değerine sahip olduğu; propolis ekstraktı ile yüklenmiş nanolifleri içeren LLDPE filmleriyle ambalajlanan

örneklerin ise en düşük ΔE değeri gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada et ve et ürünlerindeki oksidatif bozulmalara karşı propolis ekstraktının koruyucu etki gösterdiği bildirilmiştir. Dökme yöntemi ile hazırlanan kateşin-lizozim katkılı jelatin bazlı filmler ile polivinil klorür (PVC) bazlı ticari filmlerin domuz kıymasının kalite özellikleri üzerindeki etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada depolamanın 7. günü PVC bazlı filmlerle ambalajlanan domuz kıymalarının ΔE değerlerinin 20,46 düzeyinde olduğu saptanırken kateşin içeren aktif ambalajlama uygulanan örneklerde ise aynı değerin 5,73 olduğu bildirilmiştir (Kaewprachu vd., 2015). Farklı konsantrasyonlarda mısır anasonu esansiyel yağı ve kitin nanolifi içeren dökme yöntemi ile hazırlanan jelatin-karboksimetil selüloz bazlı filmlerin, 4°C sıcaklıkta depolanan sığır eti örneklerinin ambalajlanmasında kullanıldığı bir çalışmada depolamanın 12. günü kontrol örneği 14,55 düzeyinde ΔE değerine sahip iken, %4 kitin nanolifi ve %1 mısır anasonu esansiyel yağı içeren filmlerle kaplanan örneklerde ise bu değerin 6,09 olduğu bildirilmiştir (Azarifar vd., 2020).

3.3.4. pH

Farklı oranlarda defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin 4°C’ de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin pH değeri üzerindeki etkisi Tablo 3.11’ de verilmiştir. Örneklerin başlangıç pH değeri 5,71 olarak tespit edilmiştir. Sığır etinin, hammadde olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç pH değeri 5,18-5,90 (Amiri vd., 2019; Amjadi vd., 2020; Azarifar vd., 2020; Sayadi vd., 2021) aralığında saptanmıştır.

Tablo 3.11. Zein bazlı nanolifler ile ambalajlanarak 4°C’de 9 gün depolanan kıyma örneklerinin pH değerleri

Örnek	Depolama Süresi (Gün)				
	0	1	3	6	9
K	5,71±0,01 ^{Ad}	5,55±0,05 ^{Ae}	6,05±0,04 ^{Ab}	6,20±0,04 ^{Aa}	5,95±0,03 ^{Ac}
FL	5,71±0,01 ^{Ad}	5,54±0,02 ^{ABe}	6,04±0,02 ^{Ab}	6,11±0,05 ^{Ba}	5,93±0,03 ^{Ac}
Z	5,71±0,01 ^{Ad}	5,51±0,03 ^{ABCe}	6,00±0,03 ^{ABb}	6,09±0,01 ^{Ba}	5,81±0,01 ^{Bc}
Z-DE15	5,71±0,01 ^{Ac}	5,49±0,03 ^{ABCe}	5,95±0,03 ^{BCb}	6,07±0,02 ^{BCa}	5,63±0,03 ^{Cd}
Z-DE30	5,71±0,01 ^{Ac}	5,46±0,03 ^{BCe}	5,92±0,05 ^{BCDb}	6,00±0,02 ^{CDa}	5,55±0,02 ^{CDd}
Z-DY15	5,71±0,01 ^{Ab}	5,48±0,04 ^{ABCc}	5,89±0,03 ^{CDa}	5,97±0,04 ^{Da}	5,54±0,05 ^{Dc}

Z-DY30	5,71±0,01 ^{Ac}	5,43±0,03 ^{Cd}	5,85±0,03 ^{Db}	5,94±0,04 ^{Da}	5,36±0,04 ^{Ed}
Z-DE15DY15	5,71±0,01 ^{Ac}	5,48±0,03 ^{ABCD}	5,91±0,02 ^{BCD}	5,97±0,02 ^{Da}	5,49±0,01 ^{Dd}

K: Kontrol, FL: Folyo Z: Saf zein nanolifi, Z-DE15: %15 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DE30: %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif, Z-DY15: %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DY30: %30 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif, Z-DE15DY15: %15 defne yaprağı ekstraktı ve %15 defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan kıyma örneklerini temsil etmektedir. ^{AB} aynı sütundaki büyük harfler örnek gruplarının karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen örnekler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). ^{ab} aynı satırdaki küçük harfler ise örneğin depolama süresinin karşılaştırılması olup, aynı harflerle simgelenen günler arasında istatistiki olarak fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).

Tüm kıyma örneklerinin pH değerleri önce düşme daha sonra yükselme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Kontrol örneğinin 5,71 olan başlangıç pH değeri 1. gün 5,55' e düştüğü saptanmıştır. Diğer örnek gruplarında da benzer bir düşüş söz konudur ($p<0,05$). Zein bazlı nanoliflerle ambalajlanan örneklerin daha düşük pH değerine sahip olması, nanoliflerin çözücü olarak saf asetik asit kullanılarak hazırlanması ile ilişkilendirilmektedir. Örnek gruplarının pH değerindeki düşme eğilimi literatürdeki diğer çalışmalarla uyumludur (Chen vd., 2019; Fang vd., 2021; Li vd., 2020; Li vd., 2021; Qiu vd., 2014; Ruan vd., 2022; Zhang vd., 2021). Sığır etinin ambalajlanmasında dökme yöntemi ile hazırlanan ravent ekstraktı ve tarçın esansiyel yağı içeren polipropilen-PVA bazlı filmlerin kullanıldığı bir çalışmada başlangıç pH değeri 5,82 olan kontrol örneği 4. günün sonunda 5,51' e düştüğü bildirilmiştir (Han vd., 2014).

Depolamanın 3. günü örneklerin pH değerlerinde artış olduğu saptanmıştır. Depolamanın 3. günü kıyma örneklerinin pH değerindeki artış, mikrobiyal aktivite ve endojen proteazların aktivitesi ile ilişkilendirilmektedir. Etin yapısındaki azotlu bileşikler endojen proteazların aktivitesi ile ayrılarak amin ve alkali NH_3 bileşiklerinin birikimi gerçekleşmekte bunun sonucunda ise örneklerin pH değeri artmaktadır (Sayadi vd., 2021). Ayrıca mikrobiyal aktivite sonucunda gerçekleşen protein deaminasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları pH değerinde artışa neden olan amonyak ve aminler gibi alkali maddelerin oluşumuna yol açmaktadır (Ruan vd., 2022). Etin pH değerindeki artış sonucunda renk, koku ve tekstür gibi etin duyuşsal özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir (Sayadi vd., 2021). Lin vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada elektroegirme yöntemiyle üretilen kasımpatı esansiyel yağı ile yüklenmiş kitosan bazlı nanolifler sığır eti ambalajlanmasında kullanılmıştır. 4°C' de depolanan örnekler, 2.

günün sonunda pH değeri artma eğilimi göstermiş olup, depolamanın 5. gününden itibaren kasımpatı esansiyel yağı içeren nanolifle ambalajlanan örneğin boş alüminyum folyo ile ambalajlanan kontrol örneğine kıyasla daha düşük pH değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Depolamanın 6. günü kontrol örneğinin zein bazlı nanoliflerden daha yüksek pH değerine sahip olduğu görülmüştür ($p<0,05$). DE ve DY içeren zein bazlı nanolifler soğutulmuş depolama şartları altında kıyma örneklerinin pH artışını sınırlandırabileceği ve kıymadaki protein denatürasyonu ve mikrobiyal aktiviteden kaynaklanan bozulma reaksiyonlarını geciktirebileceği söylenebilir. Bu etki biyoaktif özellikteki defne yapraklarının yüksek antioksidan ve antimikrobiyal kapasitesi ile ilişkilendirilmektedir. Elektroegirme yöntemiyle üretilen antimikrobiyal özellikteki metil ferulat içeren zein bazlı nanoliflerin levrek ambalajlanmasında kullanıldığı bir çalışmada metil ferulat içeren nanolifle ambalajlanan örneklerin 15 günlük bir depolamadan sonra pH değerinin kontrol örneğine kıyasla önemli ölçüde düşük ($p<0,05$) olduğu saptanmıştır (Li vd., 2021). Lizozim amiloid fibril-zein-epigallokateşin gallat hidrojenleri ile kaplanan sığır etinin 4°C’ de 15 gün depolandığı bir çalışmada depolamanın 6. günü kontrol örneğinin pH değeri 6 düzeyinde iken, aktif ambalajlama uygulanan örnekte ise bu değer 5,8 düzeyinde ($p<0,05$) belirlenmiştir (Ruan vd., 2022).

Depolamanın 9. günü tüm örnek gruplarının pH değerindeki düşüş eğilimi literatürle uyumlu bulunmuştur. Elektroegirme yöntemiyle üretilen sinnamik aldehit içeren zein bazlı nanoliflerin sosis ambalajlanmasında kullanıldığı bir çalışmada 6,33 düzeyinde başlangıç pH değerine sahip olan kontrol örneği 45 günlük depolama sonrasında pH değerinin 6,02’ ye düştüğü belirlenmiştir. Çalışmada sinnamik aldehit içeren zein bazlı nanoliflerle ambalajlanan sosislerin depolama süresi boyunca pH değerinin ise 6,24’ten 5,98’e düştüğü bildirilmiştir (Karim vd., 2021). Doğal antimikrobiyal bileşiklerden trans-sinnamealdehitin kapsüllendiği β -siklodekstrin inklüzyon kompleksini içeren EVOH filmlerin 4°C’ de depolanan sığır etinin raf ömrüne olan etkisinin incelendiği bir çalışmada depolamanın 11. gününden sonra kontrol örneğinin pH değerinde benzer bir düşüş olduğu görülmüştür (Chen vd., 2019).

Depolamanın son günü en düşük pH değerine sahip olan örneklerin Z-DY30 ile ambalajlanan örnekler olduğu ve bu grubu Z-DY15 ile ambalajlanan örneklerin izlediği

belirlenmiştir. Z-DY30 ve Z-DY15 grupları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu saptanmıştır. Z-DY30 ile kaplanan örneklerin pH değerlerinin depolamanın 1., 3., 6. ve 9. günlerinde sırası ile 5,43, 5,85, 5,94 ve 5,36 düzeylerinde olduğu tespit edilmiştir. Depolama süresi boyunca Z-DY30 kodlu örneklerin pH değerleri ile K, FL ve Z kodlu örnekler arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) olduğu belirlenmiştir. DY içeren nanaolifle ambalajlanan kıyma örneklerinin pH artışını yavaşlatma eğilimi, esansiyel yağın bünyesinde bulunan fenolik bileşiklerin mikrobiyal gelişimi inhibe edici etki göstermesi ile açıklanmaktadır (Ehsani vd., 2014). Sayadi vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada farklı konsantrasyonlarda zencefil ekstraktı ve anason esansiyel yağı içeren zein çözeltilerine daldırılan sığır eti örnekleri modifiye atmosfer altında polietilen torbalarda paketlenerek 4°C’ de 20 gün boyunca depolanmıştır. Çalışma sonunda en düşük pH değerine sahip olan örneğin %3 zencefil ekstraktı ve %1 anason esansiyel yağı içeren filmle kaplanan örnek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada anason esansiyel yağının antimikrobiyal etki göstererek bozulmaya neden olan mikroorganizmaların gelişimini engellediği ve buna bağlı olarak et örneklerinin pH değerinin düştüğü bildirilmiştir. Daldırma yöntemiyle üretilen farklı konsantrasyonlarda tarçın esansiyel yağı nanoemülsiyonlarını içeren soya fasulyesi polisakkariti bazlı biyoaktif filmlerin sığır eti ambalajlanmasında kullanıldığı bir çalışmada film içeriğindeki tarçın esansiyel yağ miktarının örneklerin pH değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Örnekler 8 günlük bir depolama sonunda tarçın esansiyel yağı içermeyen grubun pH değerinin 6,5’ e yükseldiği; %0,8 tarçın esansiyel yağı nanoemülsiyonlarını içeren grubun ise 5,82’ye ulaştığı tespit edilmiştir (Ghani vd., 2018). Sığır köftelerinin 4°C’ de 20 gün depolandığı bir çalışmada %1 *Zataria multiflora* esansiyel yağı içeren mısır nişastasası bazlı filmle ambalajlanan örneğin pH değerinin depolama süresi boyunca kontrol örneğine kıyasla düşük olduğu belirlenmiştir (Amiri vd., 2019). Sonuçlar, zein bazlı DE ve DY içeren nanoliflerin dana kıyma örneklerinde mikroorganizmaların gelişimini etkili bir şekilde engelleyebildiğini ve alkali maddelerin üretimini ve birikimini yavaşlattığını ortaya koymaktadır. Böylece pH değerindeki artışının kontrol altına alınarak ürünün tazeliğinin korunduğu düşünülmektedir.

4. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Sonuç ve Öneriler

Mevcut tez çalışmasında kurutulmuş formdaki defne yaprağı ekstrakte edilerek elde edilen liyofilize toz ekstraktın biyoaktivite analizleri gerçekleştirilmiştir.

- Defne yaprağı ekstraktının; toplam fenolik madde miktarı 166,53 mg GAE/g KM, toplam flavanoid miktarı 62,80 mg kateşin/g KM, DPPH (IC50) 0,0152 mg/mL ve TEAC 533,2 μ mol trolox eşdeğeri/g olarak belirlenmiştir.

Defne yaprağı ekstraktı ve defne yaprağı esansiyel yağı, zein çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda ilave edilerek hazırlanan zein bazlı polimer çözeltileri elektroegirme cihazına verilerek 6 farklı nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Zein bazlı nanoliflerin biyoaktivitesi, toplam fenolik madde, toplam flavanoid, DPPH ve ABTS analizleri ile tespit edilmiştir.

- Defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı içeren zein bazlı nanoliflerin biyoaktivite analizleri sonucunda toplam fenolik madde miktarı 16,84-44,34 mg GAE/g KM aralığında saptanmıştır. Toplam fenolik madde miktarı en yüksek nanolif %30 oranında defne yaprağı ekstraktı içeren grup (Z-DE30) olduğu saptanırken, en düşük grubun saf zein nanolifi (Z) olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Nanolif içeriğindeki ekstrakt miktarı artışı nanoliflerin toplam fenolik madde miktarı üzerinde yükseltici etki göstermiştir.
- Zein bazlı nanoliflerin toplam flavanoid miktarı 10,75-16,46 mg kateşin/g KM aralığında saptanmıştır. En yüksek flavanoid içeriğine sahip grup %30 oranında defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif (Z-DY30) iken, en düşük içeriğe

sahip grubun Z olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Defne yaprağı esansiyel yağı ilavesi nanoliflerin toplam flavanoid içeriğini yükseltici etki göstermiştir.

- Zein bazlı nanoliflerin DPPH radikaline karşı antioksidan aktivitesi incelendiğinde Z-DE30 kodlu nanolif %92,61 ile en yüksek antioksidan aktiviteye sahipken, en düşük aktivite %41,96 ile Z kodlu nanolifde görülmüştür ($p<0,05$).
- Benzer şekilde ABTS radikaline karşı antioksidan aktivitenin en yüksek (0,095 $\mu\text{mol trolox/mg}$) olduğu nanolif grubu Z-DE30 iken, Z kodlu grubun en düşük (0,039 $\mu\text{mol trolox/mg}$) aktivite gösterdiği belirlenmiştir ($p<0,05$). Nanolif içeriğinde artan DE miktarının, antioksidan aktiviteyi olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Z-DE30 kodlu nanolifin yüksek antioksidan aktivitesi, defne yaprağı ekstraktının yapısındaki fenolik maddelerle ilişkilendirilebilir.

Zein bazlı nanoliflerin karakterizasyonu için SEM, FTIR, XRD ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

- Çapları 100,61-172,55 nm aralığında değişen zein bazlı nanoliflerin SEM görüntüleri incelendiğinde homojen ve boncuksuz morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. En düşük çapa sahip grubun Z; en yüksek çapa sahip olan grubun ise Z-DE30 kodlu nanolif olduğu tespit edilmiştir.
- FTIR verilerine göre amid A, zein polimerinin yapısında doğal olarak bulunur ve karakteristiği olan O-H bağlarının gerilmesi 3274 cm^{-1} de oluşan bant ile ilişkilendirilmektedir. Zeinin yapısındaki serbest yağ asitlerinden türetildiği düşünülen CH_3 ve CH_2 fonksiyonel gruplarındaki C-H bağının gerilmesi ise 2922 cm^{-1} de kaydedilen banta atfedilmektedir. Zein bazlı nanolif gruplarının $2927\text{-}2962\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantlarını C-H gerilme titreşimleri ifade etmektedir. Zein polimerinin amid I bölgesinde 1644 cm^{-1} , amid II bölgesinde ise 1515 cm^{-1} de oluşan pikler karakteristik titreşim bantlarını ifade etmektedir. Peptid zincirinin C=O titreşim gerilmesi amid I ile ilişkilendirilmekte iken, amid II hem N-H bükülmesi hem de C-N gerilmesi ile ilgilidir. Amid I bandının C=O gerilmesi, zein bazlı nanolif gruplarının tümünde benzer şiddette pik oluşturmuştur. 1652 cm^{-1} de kaydedilen pikler zein bazlı nanoliflerin amid I bölgesinde, rastgele sarmallardan oluşan bir protein ağının

göstergesi olarak kabul edilmektedir. Elektroeğirme işlemi sonrasında amid I ve amid II bantlarının daha yüksek dalga sayılarına kaydığı tespit edilmiştir. Zein bazlı nanoliflerin amid II bölgesindeki absorpsiyon bantları yapıdaki defne yaprağı ekstraktı ve/veya esansiyel yağı miktarındaki artışa paralel olarak daha küçük değerlere kaydığı görülmektedir. Bu kapsamda amid II bölgesinde %15 oranında defne yaprağı ekstraktı içeren nanolif (Z-DE15) 1542 cm^{-1} , Z-DE30 ise 1539 cm^{-1} dalga boyunda pik oluşturduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde amid II bölgesinde %15 oranında defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif (Z-DY15) ve Z-DY30 kodlu nanoliflerin absorpsiyon bantları sırası ile 1538 ve 1535 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Bu durum H bağı yoluyla zeinin NH grubu ile defne yaprağı türevleri arasında elektroeğirme işlemi sırasında gerçekleşen olası bir etkileşim ile açıklanabilmektedir. $1447\text{-}1232\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilen pik ise zein polimerinin C-N gerilme titreşimleri ile ilgili olup amid III' ün güçlü absorpsiyon bağına ifade etmektedir.

- XRD analizi sonucunda zein polimerinin karakteristik spektrumları $2\theta=8,64^\circ$ ve $2\theta=19,55^\circ$ de saptanmıştır. Saf zein nanoliflerinin, zein polimerine benzer kırınım pikleri sergilediği belirlenmiştir. Saf zein nanolifleri $2\theta=8,48^\circ$ ve $2\theta=19,23^\circ$ te iki dar pik; $2\theta=31,83^\circ$ te ise keskin kırınım pik noktası kaydedilmiştir. Zein polimerine kıyasla saf zein nanoliflerin 2θ değerlerindeki düşüş zein moleküler agregatlarının bozulması ile ilişkilendirilmektedir. Z-DE30, Z-DY30 ve %15 oranında defne yaprağı ekstraktı ve %15 oranında defne yaprağı esansiyel yağı içeren nanolif (Z-DE15DY15) gruplarının kırınım modelinde keskin pik noktaları görülmemiştir. Defne yaprağı ekstraktının $18,48^\circ$ de tek kırınım piki gösterdiği saptanmış olup, Z-DE15 ve Z-DE30 kodlu nanoliflerde bu karakteristik piklere rastlanmamıştır. Bu durum nanoliflerin yapısındaki defne yaprağı ekstraktının zein polimerine yüksek oranda dağılarak orijinal yapısını kaybederek, amorf forma dönüşümüyle açıklanmaktadır. Z-DE30 ve Z- DY30 kodlu nanoliflerin pik yoğunluğundaki azalma nanoliflerin kristalliliğinde düşüşle sonuçlanmaktadır.
- Isıl kararlılığın tespiti amacıyla gerçekleştirilen TG analizi termogramları incelendiğinde zein bazlı nanoliflerin iki aşamalı termal bozunmaya uğradığı ve ilk ağırlık kayıplarının 100°C 'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiği

belirlenmiştir. TGA verilerine göre nanoliflerin ilk ağırlık kaybını temsil eden $T_{\%5}$ değeri en yüksek Z-DE15 kodlu nanolifde $152,4^{\circ}\text{C}$ düzeyinde saptanırken, en düşük değer ise $54,5^{\circ}\text{C}$ ile Z kodlu örnekte kaydedilmiştir. %50 oranında ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklığı temsil eden $T_{\%50}$ değerleri incelendiğinde, en düşük değer zein polimerinde ($208,2^{\circ}\text{C}$) tespit edilmiştir. En düşük T_{max} değeri ise Z-DY15 kodlu örnekte ($467,0^{\circ}\text{C}$) tespit edilmiştir. Zein bazlı nanoliflerin 600°C 'de kalıntı miktarları incelendiğinde %29,4 düzeyi ile Z kodlu örneğin en yüksek kalıntı miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. En düşük kalıntı içeren nanolif grubu ise %14,3 ile Z-DY30 kodlu örnek olduğu saptanmıştır. Tüm örnekler bazında kalıntı miktarı değerlendirildiğinde defne yaprağı esansiyel yağı %0,4 değeri ile en düşük kalıntı miktarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Zein bazlı nanoliflerin gıda uygulaması olarak çok kolay bozulma potansiyelindeki dana kıyma tercih edilmiştir. Z, Z-DE15, Z-DE30, Z-DY15, Z-DY30 ve Z-DE15DY15 kodlu nanolifler kıyma örneklerinin ambalajlanmasında kullanılmıştır. Boş aliminyum folyo ile ambalajlanan FL kodlu örnek ve ambalajlanmayan K kodlu örnekler de dâhil olmak üzere toplam 8 farklı kıyma grubu, 4°C ' de 9 gün süreyle depolanmıştır. Depolamanın 0. günü kıyma örneklerinin genel bileşim analizlerinden kuru madde, kül, protein, toplam yağ analizleri gerçekleştirilmiştir. Depolamanın 0., 1., 3., 6. ve 9. günlerinde örnek alınarak peroksit değeri, p-Anisidin, TBA, TVB-N, renk ve pH analizleri gerçekleştirilerek değişiklikler izlenmiştir.

- Depolamanın 0. günü gerçekleştirilen genel bileşim analizlerine göre kıyma örneklerinin nemi %59,10 külü %0,78, proteini %21,15 ve yağ içeriği %22,14 olarak saptanmıştır.
- Başlangıç peroksit değeri 4,13 meq O_2/kg yağ olan kıyma örnekleri depolamanın 6. gününe kadar peroksit değerinin yükselme eğiliminde olduğu görülmüştür. Depolamanın 6. günü peroksit değeri en yüksek örneğin 10,39 meq O_2/kg yağ ile kontrol örneği olduğu saptanırken, en düşük değer ise 5,40 meq O_2/kg yağ değeri ile Z-DE30 örneği olduğu tespit edilmiştir. Z-DE30 kodlu örneğin depolama süresi boyunca peroksit değerinde daha sınırlı değişiklikler gerçekleşmesi, %30 defne yaprağı ekstraktı içeren nanolifin lipid oksidasyonuna karşı koruyucu etki göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Depolamanın son günü

olan 9. gün örneklerinin tamamında peroksit değeri 0,99 meq O₂/kg yağ düzeyine düştüğü belirlenmiş olup, bu düşüş birincil oksidasyon ürünlerinin ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşümünden kaynaklanmaktadır.

- Başlangıç p-anisidin değeri 4,72 µmol/µg olan kıyma örnekleri depolamanın 9. günü p-anisidin değerleri incelendiğinde kontrol örneğinin 9,52 µmol/µg ile en yüksek değere sahip olduğu, Z-DE30 kodlu örneğin ise 5,54 µmol/µg ile en düşük değerde olduğu belirlenmiştir.
- Başlangıç TBA değeri 0,079 mg MDA/kg olan kıyma örnekleri depolamanın 9. günü en yüksek TBA değerine sahip örneğin 0,436 mg MDA/kg ile kontrol grubu olduğu saptanırken, Z-DE30 kodlu örneğin 0,095 mg MDA/kg ile en düşük TBA değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. TBA değerleri incelendiğinde, nanoliflere defne yaprağı ekstrakt ve/veya yağının ilave edilmesinin kıyma örneklerinde lipid oksidasyonunu geciktirdiği sonucuna ulaşılmaktadır.
- Kıyma örneklerinin başlangıç TVB-N değeri 6,96 mg N/100 g olarak belirlenmiştir. Örneklerin TVB-N değerlerinin depolama boyunca artma eğilimi gösterdiği saptanmıştır. Depolamanın 9. günü en yüksek TVB-N değeri 22,30 mg N/100 g değeri ile kontrol örneğinde saptanırken, en düşük değer ise 13,25 mg N/100 g ile Z-DE15DY15 örneğinde tespit edilmiştir. Defne yaprağı ekstraktı ve/veya yağı içeren nanoliflerin, nitrojenli maddelerin oluşumu ile sonuçlanan protein yıkımını nispeten azaltarak kıymanın kalite özelliklerini korumada etkili olduğu düşünülmektedir.
- Kıyma örneklerinin başlangıç L^* , a^* ve b^* değerleri sırası ile 56,34, 13,90 ve 9,31 olarak saptanmıştır. Depolamanın 9. günü en düşük L^* değerine sahip örneğin 49,05 ile kontrol örneği olduğu belirlenirken, en yüksek değer 54,13 ile Z-DE30 örneğinde tespit edilmiştir. Depolamanın 9. günündeki örneklerinin a^* değeri incelendiğinde kontrol grubu 8,51 ile en düşük iken, 12,65 değeri ile Z-DE30 grubu en yüksek değere sahiptir. Z-DE30 kodlu değer yüksek a^* değeri kıymanın yapısındaki oksimiyoglobinin varlığı ile ilişkilendirilmektedir. b^* parametresi ise depolama süresi boyunca yükselme eğiliminde olup depolamanın 9. günü en yüksek b^* değerine sahip örneğin 13,78 ile kontrol

grubu olduğu belirlenmiştir. Kontrol grubunun aksine Z-DE30 kodlu örnek 9,77 düzeyi ile en düşük b^* değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Z-DE30 kodlu nanolifin kıyma örneklerindeki oksidasyon reaksiyonlarına karşı yüksek koruyuculuk göstererek oksimiyoglobinin kahverengi metmiyoglobine dönüşümünü azalttığı düşünülmektedir. Kıyma örneklerinin 9. gün ΔE değeri incelendiğinde kontrol örneği 10,11 saptanırken Z-DE30 örneği 2,58 düzeyinde belirlenmiştir. Özetle Z-DE30 kodlu nanolifin kıyma örneklerinde oksidasyon reaksiyonlarına bağlı olarak gelişen renk değişikliklerini sınırlandırdığı belirlenmiştir.

- Kıyma örneklerinin başlangıç pH değeri 5,71 düzeyinde saptanmış olup depolamanın 9. günü en yüksek değer 5,95 ile kontrol örneğinde ölçülürken, en düşük pH değeri 5,36 ile Z-DY30 kodlu grupta tespit edilmiştir. Düşük pH değerinin, defne yaprağı esansiyel yağında bulunan fenolik maddelerin kıymadaki mikrobiyal gelişimi engelleyici etkisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda Z-DY30 kodlu nanolifin alkali maddelerin üretimini yavaşlattığı belirlenmiştir.

Mevcut tez çalışmasının sonuçları göz önüne alındığında aşağıdaki öneriler yapılabilir:

- ✓ Kitosan, aljinat, jelatin gibi doğal polimerler veya PVA, polilaktik asit, karboksimetil selüloz gibi sentetik polimerler kullanılarak nanoliflerin bariyer ve mekanik özellikleri iyileştirilebilir.
- ✓ Elektroeğirme sırasında çözelti akış hızı, uygulanan voltaj ve besleme ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi işlem parametreleri değiştirilerek farklı nano yapı ve özellikte nanoliflerin üretimi gerçekleştirilebilir.
- ✓ Nanoliflerin yapısına kekik, karanfil, biberiye, tarçın gibi bitkisel kaynaklardan elde edilen yüksek antioksidan ve antimikrobiyal özelliğe sahip ekstraktlar veya esansiyel yağlara ek olarak karvakrol, öjonol, kurkumin, kuersetin, resveratrol gibi aktif bileşikler ilave edilerek enkapsülasyonu sağlanabilir, bunların biyoaktif özellikleri iyileştirilebilir.
- ✓ Nanolifler aktif ambalajlama yoluyla farklı gıdalarda da kullanılabilir.

KAYNAKÇA

- AACC, (1999). American Association of Cereal Chemists, Approved Methods of Analysis 11th ed, St. Paul, MN.
- Akcan, T., Estévez, M., Serdaroğlu, M., 2017. Antioxidant protection of cooked meatballs during frozen storage by whey protein edible films with phytochemicals from *Laurus nobilis* L. and *Salvia officinalis*. **LWT-Food Science and Technology**, 77, 323–331.
- Aksoy, A., Sezer, Ç., 2019. Combined use of Laurel essential oil and vacuum packing to extend the shelf-life of rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*) fillets. **Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi**, 25(6): 779–786.
- Alehosseini, A., Gómez-Mascaraque, L. G., Ghorani, B., López-Rubio, A., 2019. Stabilization of a saffron extract through its encapsulation within electrospun/electrosprayed zein structures. **LWT-Food Science and Technology**, 113, 108280.
- Alghoraibi, I., Alomari, S., 2018. Different methods for nanofibers design and fabrication, 1–46”. *In: Handbook of Nanofibers* (Eds: A. Barhoum, M. Bechelany, A. S. H. Makhoul). Springer International Publishing.
- Alimi, D., Hajri, A., Jallouli, S., Sebai, H., 2021. In vitro acaricidal activity of essential oil and crude extracts of *Laurus nobilis*, (Lauraceae) grown in Tunisia, against arthropod ectoparasites of livestock and poultry: *Hyalomma scupense* and *Dermanyssus gallinae*. **Veterinary Parasitology**, 298, 109507.
- Alizadeh-Sani, M., Mohammadian, E., McClements, D. J., 2020. Eco-friendly active packaging consisting of nanostructured biopolymer matrix reinforced with TiO₂ and essential oil: Application for preservation of refrigerated meat. **Food Chemistry**, 322, 126782.
- Alizadeh Sani, M., Ehsani, A., Hashemi, M., 2017. Whey protein isolate/cellulose

nanofibre/TiO₂ nanoparticle/rosemary essential oil nanocomposite film: Its effect on microbial and sensory quality of lamb meat and growth of common foodborne pathogenic bacteria during refrigeration. **International Journal of Food Microbiology**, **251**, 8–14.

Altan, A., Aytac, Z., Uyar, T., 2018. Carvacrol loaded electrospun fibrous films from zein and poly(lactic acid) for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, **81**, 48–59.

Altan, A., Çayır, Ö., 2020. Encapsulation of carvacrol into ultrafine fibrous zein films via electrospinning for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, **26**, 100581.

Aman Mohammadi, M., Ramezani, S., Hosseini, H., Mortazavian, A. M., Hosseini, S. M., Ghorbani, M., 2021. Electrospun antibacterial and antioxidant zein/polylactic acid/hydroxypropyl methylcellulose nanofibers as an active food packaging system. **Food and Bioprocess Technology**, **14**(8): 1529–1541.

Amiri, E., Aminzare, M., Azar, H. H., Mehrasbi, M. R., 2019. Combined antioxidant and sensory effects of corn starch films with nanoemulsion of Zataria multiflora essential oil fortified with cinnamaldehyde on fresh ground beef patties. **Meat Science**, **153**, 66–74.

Amiri, M. E., Ahmady, M., Ariaai, P., Golestan, L., Ghorbani-HasanSaraei, A. G., 2021. Use composite coating of chitosan-chia seed gum enriched with microliposomes of Bay laurel essential oil to increase the shelf life of quail fillets. **Food Science and Nutrition**, **9**, 6524–6537.

Amjadi, S., Almasi, H., Ghorbani, M., Ramazani, S., 2020. Preparation and characterization of TiO₂NPs and betanin loaded zein/sodium alginate nanofibers. **Food Packaging and Shelf Life**, **24**, 1–10.

Andrady, A. L., 2008., Electrospinning basics, 55-80”. In: Science and Technology of Polymer Nanofibers (Eds: A. L. Andrady). John Wiley & Sons, Inc.

Anonim, 2020. Tarım ve orman bakanlığı 2019’da 32 bin 600 ton defne üretimi

gerçekleştirdi(Web sayfası: <https://www.tarimorman.gov.tr/Haber/4560/Tarim-Ve-Orman-Bakanligi-2019da-32-Bin-600-Ton-Defne-Uretimi-Gerceklestirdi>), (Erişim tarihi: Aralık 2022).

Antonacopoulos, N., Vyncke, W., 1989. Determination of volatile basic nitrogen in fish: A third collaborative study by the West European Fish Technologists' Association (WEFTA). **Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung** **189**, 309–316.

AOAC. 1990. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th Edition.

AOCS. 1997. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, p-Anisidine value, Cd 18-90.

Arı, F., Dere, E., 2003. Benzen'in karaciğer glutatyon S-transferaz enzim aktivitesine in vitro etkisi. **Fen Bilimleri Dergisi**, **24**(1): 76–81.

Ashfaq, A., Khursheed, N., Fatima, S., Anjum, Z., Younis, K., 2022. Application of nanotechnology in food packaging: Pros and Cons. **Journal of Agriculture and Food Research**, **7**, 100270.

Aslaner, G., 2021. Encapsulation of Grape Seed Extract In Rye Flour and Whey Protein-Based Electrospun Nanofibers. Middle East Technical University, Master's Thesis, Ankara, 76 s.

Atay, E., Fabra, M. J., Martínez-Sanz, M., Gomez-Mascaraque, L. G., Altan, A., Lopez-Rubio, A., 2018. Development and characterization of chitosan/gelatin electrosprayed microparticles as food grade delivery vehicles for anthocyanin extracts. **Food Hydrocolloids**, **77**, 699–710.

Avcı, G., 2019. Türkiye Defne (*Laurus Nobilis* L.) Populasyonlarının Uçucu Yağ Bileşenleri ve Antioksidan Aktiviteleri. İnönü Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Malatya, 115 s.

Aydogdu, A., Yildiz, E., Aydogdu, Y., Sumnu, G., Sahin, S., Ayhan, Z., 2019.

Enhancing oxidative stability of walnuts by using gallic acid loaded lentil flour based electrospun nanofibers as active packaging material. **Food Hydrocolloids**, **95**, 245–255.

Azarifar, M., Ghanbarzadeh, B., Sowti khiabani, M., Akhondzadeh basti, A., Abdulkhani, A., 2020. The effects of gelatin-CMC films incorporated with chitin nanofiber and Trachyspermum ammi essential oil on the shelf life characteristics of refrigerated raw beef. **International Journal of Food Microbiology**, **318**, 108493.

Azimzadeh, B., Jahadi, M., 2018. Effect of chitosan edible coating with Laurus nobilis extract on shelf life of cashew. **Food Science and Nutrition**, **6**(8): 871–877.

Badawy, M. E. I., Lotfy, T. M. R., Shawir, S. M. S., 2020. Facile synthesis and characterizations of antibacterial and antioxidant of chitosan monoterpene nanoparticles and their applications in preserving minced meat. **International Journal of Biological Macromolecules**, **156**, 127–136.

Barbosa-Pereira, L., Aurrekoetxea, G. P., Angulo, I., Paseiro-Losada, P., Cruz, J. M., 2014. Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. **Meat Science**, **97**(2): 249–254.

Barkhordari, P., Bazargani-Gilani, B., 2021. Effect of apple peel extract and zein coating enriched with ginger essential oil on the shelf life of chicken thigh meat. **Journal of Food Measurement and Characterization**, **15**(3): 2727–2742.

Batiha, G. E.-S., Beshbishy, A. M., Alkazmi, L., Adeyemi, O. S., Nadwa, E., Rashwan, E., El-Mleeh, A., Igarashi, I., 2020. Gas chromatography-mass spectrometry analysis, phytochemical screening and antiprotozoal effects of the methanolic viola tricolor and acetonic Laurus Nobilis extracts. **BMC Complementary Medicine and Therapies**, **20**(1): 1–14.

Batool, S., Khera, R. A., Hanif, M. A., Ayub, M. A., 2020. Bay leaf, 63–74”. In: Medicinal Plants of South Asia (Eds: M. Hanif, H. Nawaz, M. Khan, H Byrne). Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

- Bayer, I. S., 2021. Zein in food packaging, 199–224”. In: Sustainable Food Packaging Technology (Eds: A. Athanassiou).
- Bekhit, A. E.-D. A., Holman, B. W. B., Giteru, S. G., Hopkins, D. L., 2021. Total volatile basic nitrogen (TVB-N) and its role in meat spoilage: A review. **Trends in Food Science & Technology**, **109**, 280–302.
- Beşir, A., 2015. Formation of Polymeric Micro/Nano Particles and Fibers Including Bitter Melon (*Momordica Charantia* L.) Extract by Electrospinning Method. Yıldız Technical University, Master's Thesis, İstanbul, 78 s.
- Bhardwaj, N., Kundu, S. C., 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, **28**, 325–347.
- Bharti, R., Singh, B., 2020. Green tea (*Camellia assamica*) extract as an antioxidant additive to enhance the oxidation stability of biodiesel synthesized from waste cooking oil. **Fuel**, **262**, 116658.
- Böhmer-Maas, B. W., Fonseca, L. M., Otero, D. M., da Rosa Zavareze, E., Zambiazzi, R. C., 2020. Photocatalytic zein-TiO₂ nanofibers as ethylene absorbers for storage of cherry tomatoes. **Food Packaging and Shelf Life**, **24**, 100508.
- Bruni, G. P., Acunha, T. dos S., Oliveira, J. P. de, Fonseca, L. M., Silva, F. T. da, Guimarães, V. M., Zavareze, E. da R., 2020. Electrospun protein fibers loaded with yerba mate extract for bioactive release in food packaging. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **100**(8): 3341–3350.
- Burt, S. A., Reinders, R. D., 2003. Antibacterial activity of selected plant essential oils against *Escherichia coli* O157:H7. **Letters in Applied Microbiology**, **36**(3): 162–167.
- Calipinar, H., Ulas, D., 2019. Development of nanotechnology in the world and nanotechnology standards in Turkey. **Procedia Computer Science**, **158**, 1011–1018.
- Çam, M., Hışıl, Y., Durmaz, G., 2009. Classification of eight pomegranate juices based

on antioxidant capacity measured by four methods. **Food Chemistry**, **112**(3): 721–726.

Canbaz, B., 2021. Gilaburu (*Viburnum Opulus* L.) Ekstraktı İçeren Yenilebilir Jelatin Filmlerinin Tavuk Etinin Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkisi. Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 115 s.

Candan, T., Bağdatlı, A., 2018. Gıda ürünlerinde yenilebilir film ve kaplama uygulamaları. **El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi**, **5**(2): 645–655.

Canedo-Reis, N. A. P., Guerra, C. C., da Silva, L. F., Wetzstein, L. C., Junges, C. H., Ferrão, M. F., Bergold, A. M., 2021. Fast quantitative determination of phenolic compounds in grape juice by UPLC-MS: Method validation and characterization of juices produced with different grape varieties. **Journal of Food Measurement and Characterization**, **15**(2): 1044–1056.

Çapar, T. D., 2020. Lutein ve Likopen Enkapsülasyonunun Optimizasyonu ve Biyoyararlılığının Artırılması. Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri, 159 s.

Çayır, Ö., 2015. Elektro Eğirme Yöntemi ile Karvakrol Yüklü Nanoliflerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Mersin Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin, 93 s.

Cengiz, F., Jırsak, O., Dayık, M., 2009. Ortam rutubetinin silindirik elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretimi üzerine etkilerinin incelenmesi. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi**, **3**(3): 24-32.

Cetinkaya, T., Wijaya, W., Altay, F., Ceylan, Z., 2022. Fabrication and characterization of zein nanofibers integrated with gold nanospheres. **LWT**, **155**, 112976.

Ceylan, Z., 2017. Elektrodöndürme Yöntemiyle Üretilen Biyopolimer Tabanlı Nanoliflerle Balık Filetolarının Kaplanması ve Depolama Stabilitésinin Artırılması. İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, 142 s.

Ceylan, Z., Unal Sengor, G. F., Sağdıç, O., Yılmaz, M. T., 2017. A novel approach to extend microbiological stability of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fillets coated with electrospun chitosan nanofibers. **LWT-Food Science and Technology**, **79**,

367–375.

- Chahal, K., Kumar Singh, D., Panchbhaiya, A., Singh, N., Chahal, C. K., Kaur, M., Bhardwaj, U., Singla, N., Kaur, A., 2017. A review on chemistry and biological activities of *Laurus nobilis* L. essential oil. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, **6**(64): 1153–1161.
- Chantarodsakun, T., Vongsetskul, T., Jangpatarapongsa, K., Tuchinda, P., Uamsiri, S., Bamrungcharoen, C., Kumkate, S., Opaprakasit, P., Tangboriboonrat, P., 2014. [6]-Gingerol-loaded cellulose acetate electrospun fibers as a topical carrier for controlled release. **Polymer Bulletin**, **71**(12): 3163–3176.
- Chaumun, M., Goëlo, V., Ribeiro, A. M., Rocha, F., Estevinho, B. N., 2020. In vitro evaluation of microparticles with *Laurus nobilis* L. extract prepared by spray-drying for application in food and pharmaceutical products. **Food and Bioproducts Processing**, **122**, 124–135.
- Chen, H., Li, L., Ma, Y., McDonald, T. P., Wang, Y., 2019. Development of active packaging film containing bioactive components encapsulated in β -cyclodextrin and its application. **Food Hydrocolloids**, **90**, 360–366.
- Chen, H., Shu, J., Li, P., Chen, B., Li, N., Li, L., 2014. Application of coating chitosan film-forming solution combined β -CD-Citral inclusion complex on beef fillet. **Journal of Food and Nutrition Research**, **2**(10): 692–697.
- Christaki, S., Moschakis, T., Kyriakoudi, A., Biliaderis, C. G., Mourtzinou, I., 2021. Recent advances in plant essential oils and extracts: Delivery systems and potential uses as preservatives and antioxidants in cheese. **Trends in Food Science and Technology**, **116**, 264–278.
- Çiçek, P. K., 2016. Elektrodöndürme Tekniği İle Üretilen Kurkumin Yüklü Gliadin Nanoliflerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 66 s.
- Çimen, F., Polat, H., Ekici, L., 2020. Polifenollerin bağırsak mikrobiyota kompozisyonunu düzenleyici ve nöroprotektif etkileri. **Akademik Gıda**, **18**, 190–

208.

- Çoban, Ö. E., Patır, B., 2010. Antioksidan etkili bazı bitki ve baharatların gıdalarda kullanımı. **Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi**, 5(2), 7–19.
- Coelho, S. C., Estevinho, B. N., Rocha, F., 2021. Encapsulation in food industry with emerging electrohydrodynamic techniques : Electrospinning and electrospraying – A review. **Food Chemistry**, 339, 127850.
- Conforti, F., Statti, G., Uzunov, D., Menichini, F., 2006. Comparative chemical composition and antioxidant activities of wild and cultivated *Laurus nobilis* L. leaves and *Foeniculum vulgare* subsp. *piperitum* (Ucria) coutinho seeds. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, 29(10): 2056–2064.
- Corato, U. De, Maccioni, O., Trupo, M., Sanzo, G. Di., 2010. Use of essential oil of *Laurus nobilis* obtained by means of a supercritical carbon dioxide technique against post harvest spoilage fungi. **Crop Protection**, 29(2): 142–147.
- Corradini, E., Curti, P. S., Meniqueti, A. B., Martins, A. F., Rubira, A. F., Muniz, E. C., 2014. Recent advances in food-packing, pharmaceutical and biomedical applications of zein and zein-based materials. **International Journal of Molecular Sciences**, 15(12), 22438–22470.
- Cui, H., Bai, M., Rashed, M. M. A., Lin, L., 2018. The antibacterial activity of clove oil/chitosan nanoparticles embedded gelatin nanofibers against *Escherichia coli* O157:H7 biofilms on cucumber. **International Journal of Food Microbiology**, 266, 69–78.
- Cui, H., Lu, J., Li, C., Lin, L., 2021. Fabrication of phospholipid nanofibers containing eugenol@cationic starch nanoparticles against *Bacillus cereus* in beef. **LWT**, 144, 1–9.
- De Abreu, D. A. P., Rodriguez, K. V., Maroto, J., Cruz, J. M., 2011. Active packaging film based in natural antioxidant from barley husks and effect over lipid damage of frozen swordfish (*Xiphias gladius*). **Food Science and Technology Research**, 17(6): 453–460.

- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N. C., 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer**, **42**(1): 261–272.
- Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B., 2002. Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer**, **43**(11): 3303–3309.
- Demirkaya, A. K., 2014. Bilecik ilinde tüketime sunulan kıyma ve tavuk etlerinde lipid oksidasyonu. **Akademik Gıda Dergisi**, **12**(3), 26–29.
- Deng, L., Kang, X., Liu, Y., Feng, F., Zhang, H., 2018. Characterization of gelatin/zein films fabricated by electrospinning vs solvent casting. **Food Hydrocolloids**, **74**, 324–332.
- Dhakal, J., Holt, D., Aldrich, C. G., Knueven, C., 2022. Effects of antimicrobial addition on lipid oxidation of rendered chicken fat. **Translational Animal Science**, **6**(1): 1–9.
- Dhifi, W., Bellili, S., Jazi, S., Nasr, S. Ben, Beyrouthy, M. El, Mnif, W., 2018. Phytochemical composition and antioxidant activity of Tunisian *Laurus nobilis*. **Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, **31**(6): 2397–2402.
- Dias, M. I., Barros, L., Dueñas, M., Alves, R. C., Oliveira, M. B. P. P., Santos-Buelga, C., Ferreira, I. C. F. R., 2014. Nutritional and antioxidant contributions of *Laurus nobilis* L. leaves: Would be more suitable a wild or a cultivated sample? **Food Chemistry**, **156**, 339–346.
- Domínguez, R., Pateiro, M., Gagaoua, M., Barba, F. J., Zhang, W., Lorenzo, J. M., 2019. A comprehensive review on lipid oxidation in meat and meat products. **Antioxidants**, **8**(10): 1–31.
- Drosou, C. G., Krokida, M. K., Biliaderis, C. G., 2017. Encapsulation of bioactive compounds through electrospinning/electrospraying and spray drying: A comparative assessment of food-related applications. **Drying Technology**, **35**(2): 139–162.

- 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**, 1–24.
- Duran, A., Kahve, H. I., 2020. The effect of chitosan coating and vacuum packaging on the microbiological and chemical properties of beef. **Meat Science**, **162**, 107961.
- Duygulu, N. E., 2020. Elektro eğirme yöntemiyle nano boyutlu TiO₂ parçacık katkılı PLA nano fiber üretimi. **Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi**, **10**(1): 7–18.
- Echiegu, E. A., 2017. Nanotechnology applications in the food industry, 1–344”. In: Nanotechnology (Eds: R. Prasad, V. Kumar, M. Kumar). Springer, Singapore.
- Ehsani, A., Jasour, M. S., Hashemi, M., Mehryar, L., Khodayari, M., 2014. Zataria multiflora Boiss essential oil and sodium acetate: How they affect shelf life of vacuum-packaged trout burgers. **International Journal of Food Science and Technology**, **49**(4): 1055–1062.
- El, S. N., Karagozlu, N., Karakaya, S., Sahin, S., 2014. Antioxidant and antimicrobial activities of essential oils extracted from Laurus Nobilis L. leaves by using solvent-free microwave and hydrodistillation. **Food and Nutrition Sciences**, **5**(2): 97–106.
- Elhadeif, K., Smaoui, S., Ben Hlima, H., Ennouri, K., Fourati, M., Chakchouk Mtibaa, A., Ennouri, M., Mellouli, L., 2020. Effects of Ephedra alata extract on the quality of minced beef meat during refrigerated storage: A chemometric approach. **Meat Science**, **170**, 1–18.
- Emam, A. M., Mohamed, M. A., Diab, Y. M., Megally, N. Y., 2010. Isolation and structure elucidation of antioxidant compounds from leaves of Laurus nobilis and Emex spinosus. **Drug Discoveries ve Therapeutics**, **4**(3): 202–207.
- Emir, A. A., Yildiz, E., Aydogdu, Y., Sumnu, G., Sahin, S., 2021. Gallic acid encapsulated pea flour-based nanofibers produced by electrospinning as a potential active food packaging material. **Legume Science**, **3**, 1–10.
- Erbay, E. A., Dağtekin, B. B., Türe, M., Yeşilsu, A. F., Torres-Giner, S., 2017. Quality

improvement of rainbow trout fillets by whey protein isolate coatings containing electrospun poly (ϵ -caprolactone) nanofibers with *Urtica dioica* L . extract during storage. **LWT - Food Science and Technology**, **78**, 340–351.

Ergezer, H., Serdaroğlu, M., 2018. Antioxidant potential of artichoke (*Cynara scolymus* L.) byproducts extracts in raw beef patties during refrigerated storage. **Journal of Food Measurement and Characterization**, **12**(2): 982–991.

Estevez-Areco, S., Guz, L., Candal, R., Goyanes, S., 2018. Release kinetics of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) polyphenols from polyvinyl alcohol (PVA) electrospun nanofibers in several food simulants. **Food Packaging and Shelf Life**, **18**, 42–50.

Estevez-Areco, S., Guz, L., Candal, R., Goyanes, S., 2020. Active bilayer films based on cassava starch incorporating ZnO nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract. **Food Hydrocolloids**, **108**, 106054.

Falco, A., Mallavia, R., 2020. Electrospun nanomaterials: Applications in food, environmental remediation, and bioengineering. **Nanomaterials**, **10**(1714): 1–5.

Fang, W., Qian, L., Dong, Y., Junqiang, L., Huaiwei, L., 2021. Effect of antibacterial nanofiber water-absorbent mats prepared by electrospinning on the preservation of modified atmosphere packaged chilled meat. **Science and Technology Of Food Industry**, **40**(3): 61–69.

Faydaoğlu, E., Sürücüoğlu, M. S., 2013. Tıbbi ve aromatik bitkilerin antimikrobiyal, antioksidan aktiviteleri ve kullanım olanakları. **Erzincan University Journal of Science and Technology**, **6**(2): 233–265.

Figuerola-Lopez, K. J., Vicente, A. A., Reis, M. A. M., Torres-Giner, S., Lagaron, J. M., 2019. Antimicrobial and antioxidant performance of various essential oils and natural extracts and their incorporation into biowaste derived poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) layers made from electrospun ultrathin fibers. **Nanomaterials**, **9**(2): 1–22.

Fıçıcılar, B. B., Gençcelep, H., Özen, T., 2018. Effects of bay leaf (*Laurus nobilis*) and green tea (*Camellia sinensis*) extracts on the physicochemical properties of the

marinated anchovies with vacuum packaging. **CyTA - Journal of Food**, **16**(1): 848–858.

Folch, J., Lees, M., Sloane-Stanley, G. H., 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. **Journal of Biological Chemistry**, **226**, 497–509.

Fonseca, L. M., Radünz, M., Hackbart, H. C. dos S., Silva, F. T. da, Camargo, T. M., Bruni, G. P., Monks, J. L. F., Zavareze, E. da R., Dias, A. R. G., 2020. Electrospun potato starch nanofibers for thyme essential oil encapsulation: antioxidant activity and thermal resistance. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **100**, 4263–4271.

Fonseca, L. M., Cruxen, C. E. dos S., Bruni, G. P., Fiorentini, Â. M., Zavareze, E. da R., Lim, L.-T., Dias, A. R. G., 2019. Development of antimicrobial and antioxidant electrospun soluble potato starch nanofibers loaded with carvacrol. **International Journal of Biological Macromolecules**, **139**, 1182–1190.

Formhals, A., 1940. Ichard Schreiber Gastell, Artificial Thread and Method of Producing Same. US patent 2 187 306, July 28, 1940.

Fraga, C. G., Galleano, M., Verstraeten, S. V., Oteiza, P. I., 2010. Basic biochemical mechanisms behind the health benefits of polyphenols. **Molecular Aspects of Medicine**, **31**(6): 435–445.

Gallego, M. G., Gordon, M. H., Segovia, F., Almajano Pablos, M. P., 2016. Gelatine-based antioxidant packaging containing *Caesalpinia decapetala* and tara as a coating for ground beef patties. **Antioxidants**, **5**(2): 1–15.

Ghani, S., Barzegar, H., Noshad, M., Hojjati, M., 2018. The preparation, characterization and in vitro application evaluation of soluble soybean polysaccharide films incorporated with cinnamon essential oil nanoemulsions. **International Journal of Biological Macromolecules**, **112**, 197–202.

Gökmen, M., Alişarlı, M., 2003. Van ilinde tüketime sunulan kıymaların bazı patojen bakteriler. **Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi**, **14**(1): 27–34.

- Göksen, G., Fabra, M. J., Ekiz, H. İ., López-Rubio, A., 2020. Phytochemical-loaded electrospun nanofibers as novel active edible films: Characterization and antibacterial efficiency in cheese slices. **Food Control**, **112**, 107183.
- Göksen, G., Fabra, M. J., Pérez-Cataluña, A., Ekiz, H. I., Sanchez, G., López-Rubio, A., 2021. Biodegradable active food packaging structures based on hybrid cross-linked electrospun polyvinyl alcohol fibers containing essential oils and their application in the preservation of chicken breast fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, **27**.
- Gölükçü, M., Tokgöz, H., Turgut, D. Y., 2018. Defne (*Laurus Nobilis*) uçucu yağ bileşimi üzerine distilasyon süresinin etkisi. **Food and Health**, **4**(1): 37–42.
- Gough, C. R., Bessette, K., Xue, Y., Mou, X., Hu, X., 2020. Air-jet spun corn zein nanofibers and thin films with topical drug for medical applications. **International Journal of Molecular Sciences**, **21**(16): 1–19.
- Guenane, H., Gherib, A., Carbonell-Barrachina, Cano-Lamadrid, M., Krika, F., Berrabah, M., Maatallah, M., Bakchiche, B., 2016. Minerals analysis, antioxidant and chemical composition of extracts of *Laurus Nobilis* from Southern Algeri. **Journal of Materials and Environmental Science**, **7**(11): 4253–4261.
- Gunenc, A., Yeung, M. H., Lavergne, C., Bertinato, J., Hosseinian, F., 2017. Enhancements of antioxidant activity and mineral solubility of germinated wrinkled lentils during fermentation in kefir. **Journal of Functional Foods**, **32**, 72–79.
- Gyawali, R., Ibrahim, S. A., 2014. Natural products as antimicrobial agents. **Food Control**, **46**, 412–429.
- Hajjari, M. M., Golmakani, M. T., Sharif, N., Niakousari, M., 2021. In-vitro and in-silico characterization of zein fiber incorporating cuminaldehyde. **Food and Bioproducts Processing**, **128**, 166–176.
- Han, C., Wang, J., Li, Y., Lu, F., Cui, Y., 2014. Antimicrobial-coated polypropylene films with polyvinyl alcohol in packaging of fresh beef. **Meat Science**, **96**(2): 901–907.

- Hassoun, A., Emir Çoban, Ö., 2017. Essential oils for antimicrobial and antioxidant applications in fish and other seafood products. **Trends in Food Science & Technology**, **68**(4), 26–36.
- He, L., Lan, W., Ahmed, S., Qin, W., Liu, Y., 2019. Electrospun polyvinyl alcohol film containing pomegranate peel extract and sodium dehydroacetate for use as food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, **22**, 1289–1298.
- Hernández-Muñoz, P., Cerisuelo, J. P., Domínguez, I., López-Carballo, G., Catalá, R., ve Gavara, R., 2018. Nanotechnology in food packaging, 205–232”. In: *Nanomaterials for Food Applications* (Eds: A. L. Rubio, M. J. F. Rovira, M. Sanz, L. G. Gómez-Mascaraque). Elsevier.
- Heydari-Majd, M., Rezaeinia, H., Shadan, M. R., Ghorani, B., Tucker, N., 2019. Enrichment of zein nanofibre assemblies for therapeutic delivery of Barije (*Ferula gummosa* Boiss) essential oil. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, **54**, 1–12.
- Horuz, T. İ., Belibağlı, K. B., 2018. Nanoencapsulation by electrospinning to improve stability and water solubility of carotenoids extracted from tomato peels. **Food Chemistry**, **268**(2): 86–93.
- İkiz, Y., 2009. Elektro çekim yöntemi işlem parametrelerinin PVA nanolif morfolojisine etkileri. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, **15**(3): 363–369.
- Isaksson, T., Nilsen, B. N., Tøgersen, G., Hammond, R. P., Hildrum, K. I., 1996. On-Line, proximate analysis of ground beef directly at a meat grinder outlet. **Meat Science**, **43**(3–4), 245–253.
- Isik, B. S., Altay, F., Capanoglu, E., 2018. The uniaxial and coaxial encapsulations of sour cherry (*Prunus cerasus* L.) concentrate by electrospinning and their in vitro bioaccessibility. **Food Chemistry**, **265**, 260–273.
- Islam, M. S., Ang, B. C., Andriyana, A., Afifi, A. M., 2019. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. **SN Applied Sciences**, **1**(10):

1–16.

IUPAC, 1987, International Union of Pure and Applied Chemistry, Method Number 2.501. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. International Union Pure and Applied Chemistry Division Commission on Oils, Fats and Derivatives, 7th edition, (Edited by C. Paquet ve A. Hautfenne). Pp. 138–139. Blackwell Jevent Publishers, Oxford.

Jafarzadeh, S., Jafari, S. M., Salehabadi, A., Nafchi, A. M., Uthaya Kumar, U. S., Khalil, H. P. S. A., 2020. Biodegradable green packaging with antimicrobial functions based on the bioactive compounds from tropical plants and their by-products. **Trends in Food Science and Technology**, **100**, 262–277.

Kaewprachu, P., Osako, K., Benjakul, S., Rawdkuen, S., 2015. Quality attributes of minced pork wrapped with catechin-lysozyme incorporated gelatin film. **Food Packaging and Shelf Life**, **3**, 88–96.

Kalogianni, A. I., Lazou, T., Bossis, I., Gelasakis, A. I., 2020. Natural phenolic compounds for the control of oxidation, bacterial spoilage, and foodborne pathogens in meat. **Foods**, **9**(4): 1–28.

Karakaya, S., El, S. N., 1997. Flavonoidler ve sağlık. **Beslenme ve Diyet Dergisi**, **26**(2): 54–60.

Kargozar, S., Mozafari, M., 2018. Nanotechnology and nanomedicine: Start small, think big. **Materials Today: Proceedings**, **5**(7): 15492–15500.

Karim, M., Fathi, M., Soleimanian-Zad, S., 2021. Nanoencapsulation of cinnamic aldehyde using zein nanofibers by novel needle-less electrospinning: Production, characterization and their application to reduce nitrite in sausages. **Journal of Food Engineering**, **288**, 110140.

Karık, Ü., Çiçek, F., Oğur, E., Tutar, M., Ayas, F., 2015. Türkiye defne (*Laurus nobilis* L.) populasyonlarının uçucu yağ bileşenleri. **Anadolu Journal of Aegean Agricultural Research Institute**, **24**(2): 1–16.

- Kasaai, M. R., 2018. Zein and zein -based nano-materials for food and nutrition applications: A review. **Trends in Food Science and Technology**, **79**, 184–197.
- Kaya, S., Derman, S., 2022. Production, characterization and antioxidant activity evaluation of quercetin loaded PLGA nanofibers. **Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences**, **40**(2): 433–440.
- Kayaci, F., Uyar, T., 2012. Electrospun zein nanofibers incorporating cyclodextrins. **Carbohydrate Polymers**, **90**(1): 558–568.
- Kazeem, M. I., Ashafa, A. O. T., Nafiu, M. O., 2015. Biological activities of three nigerian spices - *Laurus nobilis* linn, *Murraya koenigii* (L) spreng and *Thymus vulgaris* linn. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, **14**(12): 2255–2261.
- Kırca, A., Arslan, E., 2008. Antioxidant capacity and total phenolic content of selected plants from Turkey. **International Journal of Food Science and Technology**, **43**(11): 2038–2046.
- Kobus-Cisowska, J., Flaczyk, E., Rudzińska, M., Kmiecik, D., 2014. Antioxidant properties of extracts from *Ginkgo biloba* leaves in meatballs. **Meat Science**, **97**, 174–180.
- Kodal Coşkun, B., Çalikoğlu, E., Karagöz Emiroğlu, Z., Candoğan, K., 2014. Antioxidant active packaging with soy edible films and oregano or thyme essential oils for oxidative stability of ground beef patties. **Journal of Food Quality**, **37**(3): 203–212.
- Konovalov, D. A., Alieva, N. M., 2019. Phenolic compounds of *Laurus nobilis* (review). **Pharmacy ve Pharmacology**, **7**(5): 244–259.
- Kowsalya, E., MosaChristas, K., Balashanmugam, P., Tamil Selvi, A., Jaquiline Chinna Rani, I., 2019. Biocompatible silver nanoparticles/poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers for potential antimicrobial food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, **21**, 100379.

- Kozanoğlu, G. S., 2006. Elektrosinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 148 s.
- Kuai, L., Liu, F., Chiou, B. Sen, Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., Zhong, F., 2021. Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, **120**, 106992.
- Kumru, A., 2013. Elektroüretimle Nanolif Eldesine Etki Eden Faktörlerin ve Jelatin-Pektin İçeren Nanoliflerin Model Gıdaların Reolojik Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 107 s.
- Li, P., Peng, Y., Mei, J., Xie, J., 2020. Effects of microencapsulated eugenol emulsions on microbiological, chemical and organoleptic qualities of farmed Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicus*) during cold storage. **LWT - Food Science and Technology**, **118**, 108831.
- Li, T., Shen, Y., Chen, H., Xu, Y., Wang, D., Cui, F., Han, Y., Li, J., 2021. Antibacterial properties of coaxial spinning membrane of methyl ferulate/zein and its preservation effect on sea bass. **Foods**, **10**(10): 1–15.
- Li, Z., Wang, C., 2013. Effects of working parameters on electrospinning, 15–28". In: One-Dimensional nanostructures. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Lin, L., Gu, Y., Cui, H., 2018. Novel electrospun gelatin-glycerin- ϵ -Poly-lysine nanofibers for controlling *Listeria monocytogenes* on beef. **Food Packaging and Shelf Life**, **18**, 21–30.
- Lin, L., Mao, X., Sun, Y., Rajivgandhi, G., Cui, H., 2019. Antibacterial properties of nanofibers containing chrysanthemum essential oil and their application as beef packaging. **International Journal of Food Microbiology**, **292**, 21–30.
- Lin, L., Zhu, Y., Cui, H., 2018. Electrospun thyme essential oil / gelatin nano fibers for active packaging against *Campylobacter jejuni* in chicken. **LWT - Food Science and Technology**, **97**, 711–718.
- Liu, Yan, Mai, S., Li, N., Yiu, C. K. . Y., Mao, J., Pashley, D. H., Tay, F. R., 2011.

- Differences between top-down and bottom-up approaches in mineralizing thick, partially demineralized collagen scaffolds. **Acta Biomaterialia**, **7**(4): 1742–1751.
- Liu, Yaowen, Liang, X., Wang, S., Qin, W., Zhang, Q., 2018. Electrospun antimicrobial polylactic acid/tea polyphenol nanofibers for food-packaging applications. **Polymers**, **10**(5).
- Lou, L., Osemwegie, O., Ramkumar, S. S., 2020. Functional nanofibers and their applications. **Industrial Engineering Chemistry Research**, **59**, 5439–5455.
- Lourenço, S. C., Moldão-Martins, M., Alves, V. D., 2019. Antioxidants of natural plant origins: From sources to food industry applications. **Molecules**, **24**(4132): 1–25.
- Lu, M., Yuan, B., Zeng, M., Chen, J., 2011. Antioxidant capacity and major phenolic compounds of spices commonly consumed in China. **Food Research International**, **44**(2): 530–536.
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., Mansur, A. A. P., 2008. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**, **28**(4): 539–548.
- Martínez-Graciá, C., González-Bermúdez, C. A., Cabellero-Valcárcel, A. M., Santaella-Pascual, M., Frontela-Saseta, C., 2015. Use of herbs and spices for food preservation: Advantages and limitations. **Current Opinion in Food Science**, **6**, 38–43.
- Mayeli, M., Mehdizadeh, T., Tajik, H., Esmaeli, F., Langroodi, A. M., 2019. Combined impacts of zein coating enriched with methanolic and ethanolic extracts of sour orange peel and vacuum packing on the shelf life of refrigerated rainbow trout. **Flavour and Fragrance Journal**, **34**, 460–470.
- Medina-Torres, L., Santiago-Adame, R., Calderas, F., Gallegos-Infante, J. A., González-Laredo, R. F., Rocha-Guzmán, N. E., Núñez-Ramírez, D. M., Bernad-Bernad, M. J., Manero, O., 2016. Microencapsulation by spray drying of laurel infusions (*Litsea glaucescens*) with maltodextrin. **Industrial Crops and Products**,

90, 1–8.

Mekinić, I. G., Skroza, D., Ljubenkov, I., Katalinić, V., Šimat, V., 2019. Antioxidant and antimicrobial potential of phenolic metabolites from traditionally used mediterranean. **Foods**, **8**(579).

Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M., Supaphol, P., 2004. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromolecular Chemistry and Physics**, **205**, 2327–2338.

Moeini, A., Germann, N., Malinconico, M., Santagata, G., 2021. Formulation of secondary compounds as additives of biopolymer-based food packaging: A review. **Trends in Food Science and Technology**, **114**, 342–354.

Momin, J. K., Jayakumar, C., Prajapati, J. B., 2013. Potential of nanotechnology in functional foods. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, **25**(1): 10–19.

Monção, É. da C., Grisi, C. V. B., Fernandes, J. de M., Souza, P. S., Souza, A. L., 2021. Active packaging for lipid foods and development challenges for marketing. **Food Bioscience**, **45**, 101370.

Moradi, M., Tajik, H., Mehdi, S., Rohani, R., Mahmoudian, A., 2016. Antioxidant and antimicrobial effects of zein edible film impregnated with Zataria multiflora Boiss. essential oil and monolaurin. **LWT - Food Science and Technology**, **72**, 37–43.

Moreno, M. A., Orqueda, M. E., Gómez-Mascaraque, L. G., Isla, M. I., López-Rubio, A., 2019. Crosslinked electrospun zein-based food packaging coatings containing bioactive chito fruit extracts. **Food Hydrocolloids**, **95**, 496–505.

Munteanu, B. S., Vasile, C., 2021. Encapsulation of natural bioactive compounds by electrospinning — Applications in food storage and safety. **Polymers**, **13**, 1–28.

Musalam, H., 2020. Farklı Oranlarda Akasya Arabika Meyveleri (Acacia Nilotica L.) İlavesinin Sığır Etinin Bazı Teknolojik ve Emülsiyon Özellikleri Üzerine Etkisi. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 35 s.

- Müsellim, E., Tahir, M. H., Ahmad, M. S., Ceylan, S., 2018. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, **137**, 54–61.
- Nacak, B., Kavuşan, H. S., Serdaroğlu, M., 2021. Effect of α -tocopherol, rosemary extract and their combination on lipid and protein oxidation in beef sausages. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, **854**(1): 1–5.
- Naeem, A., Abbas, T., Ali, T. M., Hasnain, A., 2018. Effect of antioxidant and antibacterial properties of guar gum coating containing spice extracts and its application on tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.). **Journal of Food Measurement and Characterization**, **12**(4): 2725–2734.
- Niu, B., Zhan, L., Shao, P., Xiang, N., Sun, P., Chen, H., Gao, H., 2020. Electrospinning of zein-ethyl cellulose hybrid nanofibers with improved water resistance for food preservation. **International Journal of Biological Macromolecules**, **142**, 592–599.
- Nollet, J. A., 1748. Part of a Letter from Abbè Nollet, of the Royal Academy of Sciences at Paris, to Martin Folkes, Concerning Electricity. *Philosophical Transactions*, (1683-1775). 1753-01-01. 45, 187–194.
- Öcal, D., Karapınar, D. Ç., 2016. Akıllı ambalajlama sistemlerinin tüketicilere yansımaları. 445–454. 5. *Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu*, 4 -5 Kasım 2016, Karadeniz Salonu, İstanbul Üniversitesi, 646 s/445-454
- Ochrem, A. S., Zychlińska-Buczek, J., Zapletal, P., 2015. Carp (*Cyprinus carpio* L.) lipid oxidation during cold storage. **Archives of Polish Fisheries**, **23**(2): 101–106.
- OGM. (2016). T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Genel Müdürlüğü- Defne Eylem Planı 2016-2020.
- Oudjedi, K., Manso, S., Nerin, C., Hassissen, N., Zaidi, F., 2019. New active antioxidant multilayer food packaging films containing Algerian Sage and Bay leaves extracts and their application for oxidative stability of fried potatoes. **Food Control**, **98**, 216–226.

- Özer, Ö., Naserifar, F., Esmer, Ö. K., 2020. Taze tavuk etlerinde aktif ambalajlama uygulamaları. **Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi**, **31**(1): 87–92.
- Özer, T., Sert, F. Z., Öztürk, A. İ., 2019. Defne bitkisi (*Lauris nobilis*) ve yağı üzerine bir araştırma. **Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi**, **8**(2): 25–34.
- Parin, F. N., Terzioğlu, P., Sicak, Y., Yildirim, K., Öztürk, M., 2021. Pine honey-loaded electrospun poly (vinyl alcohol)/gelatin nanofibers with antioxidant properties. **The Journal of The Textile Institute**, **112**(4): 628–635.
- Park, H. Y., Kim, S. J., Kim, K. M., You, Y. S., Kim, S. Y., Han, J., 2012. Development of antioxidant packaging material by applying corn-zein to LLDPE film in combination with phenolic compounds. **Journal of Food Science**, **77**(10): 273–279.
- Pathakoti, K., Manubolu, M., Hwang, H.-M., 2017. Nanostructures: Current uses and future applications in food science. **Journal of Food and Drug Analysis**, **25**(2): 245–253.
- Pinto, V. F., Patriarca, A., Pose, G., 2012. Plant extracts as natural antifungals: Alternative strategies for mold control in foods, 205–218”. In: *Novel Technologies in Food Science* (Eds: A. McElhatton, P. J. do Amaral Sobral). Springer, New York.
- Qiu, X., Chen, S., Liu, G., Yang, Q., 2014. Quality enhancement in the Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicus*) fillets stored at 4 °C by chitosan coating incorporated with citric acid or licorice extract. **Food Chemistry**, **162**, 156–160.
- Radusin, T., Torres-Giner, S., Stupar, A., Ristic, I., Miletic, A., Novakovic, A., Lagaron, J. M., 2019. Preparation, characterization and antimicrobial properties of electrospun polylactide films containing *Allium ursinum* L. extract. **Food Packaging and Shelf Life**, **21**, 100357.
- Reis, P. M. C. L., Mezzomo, N., Aguiar, G. P. S., Senna, E. M. T. L., Hense, H., Ferreira, S. R. S., 2019. Ultrasound-assisted emulsion of laurel leaves essential oil (*Laurus nobilis* L.) encapsulated by SFEE. **Journal of Supercritical Fluids**, **147**,

284–292.

- Rincón, E., Serrano, L., Balu, A. M., Aguilar, J. J., Luque, R., García, A., 2019. Effect of bay leaves essential oil concentration on the properties of biodegradable carboxymethyl cellulose-based edible films. **Materials**, **12**, 2356.
- Romero, E. V., Lim, L. T., Suárez Mahecha, H., Bohrer, B. M., 2021. The effect of electrospun polycaprolactone nonwovens containing chitosan and propolis extracts on fresh pork packaged in linear low-density polyethylene films. **Foods**, **10**(5).
- Rošić, R., Kocbek, P., Pelipenko, J., Kristl, J., Baumgartner, S., 2013. Nanofibers and their biomedical use. **Acta Pharmaceutica**, **63**, 295–304.
- Ruan, C., Nian, Y., Chen, Q., Li, N., He, X., Li, C., Hu, B., 2022. Higher affinity of polyphenol to zein than to amyloid fibrils leading to nanoparticle-embed network wall scaffold to construct amyloid fibril-zein-EGCG hydrogels for coating of beef. **Food Research International**, **156**, 111187.
- Ruan, C., Zhang, Y., Sun, Y., Gao, X., Xiong, G., Liang, J., 2019. Effect of sodium alginate and carboxymethyl cellulose edible coating with epigallocatechin gallate on quality and shelf life of fresh pork. **International Journal of Biological Macromolecules**, **141**, 178–184.
- Sahani, S., Sharma, Y. C., 2021. Advancements in applications of nanotechnology in global food industry. **Food Chemistry**, **342**, 128318.
- Saka, E., Gülel, G. T., 2015. Gıda endüstrisinde nanoteknoloji uygulamaları. **Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi**, **26**(2): 52–57.
- Salević, A., Prieto, C., Cabedo, L., Nedović, V., Lagaron, J. M., 2019. Physicochemical, antioxidant and antimicrobial properties of electrospun poly(ϵ -caprolactone) films containing a solid dispersion of sage (*Salvia officinalis* L.) extract. **Nanomaterials**, **9**(270): 1–18.
- Salević, A., Stojanović, D., Lević, S., Pantić, M., Đorđević, V., Pešić, R., Bugarski, B., Pavlović, V., Uskoković, P., Nedović, V., 2022. The structuring of sage (*Salvia*

- Officinalis L.) extract-incorporating edible zein-based materials with antioxidant and antibacterial functionality by solvent casting versus electrospinning. **Foods**, **11**(3): 1–18.
- Sallam, K. I., Ishioroshi, M., Samejima, K., 2004. Antioxidant and antimicrobial effects of garlic in chicken sausage. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**, **37**(8): 849–855.
- Santamarina, M. P., Roselló, J., Giménez, S., Blazquez, M. A., 2016. Commercial *Laurus nobilis* L. and *Syzygium aromaticum* L. Merr. & Perry essential oils against post-harvest phytopathogenic fungi on rice. **LWT - Food Science and Technology**, **65**, 325–332.
- Sayadi, M., Mojaddar Langroodi, A., Jafarpour, D., 2021. Impact of zein coating impregnated with ginger extract and *Pimpinella anisum* essential oil on the shelf life of bovine meat packaged in modified atmosphere. **Journal of Food Measurement and Characterization**, **15**(6): 5231–5244.
- Sellami, I. H., Wannes, W. A., Bettaieb, I., Berrima, S., Chahed, T., Marzouk, B., Limam, F., 2011. Qualitative and quantitative changes in the essential oil of *Laurus nobilis* L. leaves as affected by different drying methods. **Food Chemistry**, **126**(2): 691–697.
- Selvaraj, S., Fathima, N. N., 2017. Fenugreek incorporated silk fibroin nanofibers -A potential antioxidant scaffold for enhanced wound healing. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **9**(7): 5916–5926.
- Shahidi, F., Zhong, Y., 2015. Measurement of antioxidant activity. **Journal of Functional Foods**, **18**, 757–781.
- Sheng, X., Shu, D., Tang, X., Zang, Y., 2018. Effects of slightly acidic electrolyzed water on the microbial quality and shelf life extension of beef during refrigeration. **Food Science and Nutrition**, **6**, 1975–1981.
- Shin, S. H., Chang, Y., Lacroix, M., Han, J., 2017. Control of microbial growth and lipid oxidation on beef product using an apple peel-based edible coating treatment.

LWT - Food Science and Technology, **84**, 183–188.

- Silva, F. T. da, Cunha, K. F. da, Fonseca, L. M., Antunes, M. D., Halal, S. L. M. El, Fiorentini, Â. M., Zavareze, E. da R., Dias, A. R. G., 2018. Action of ginger essential oil (*Zingiber officinale*) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control in situ. **International Journal of Biological Macromolecules**, **118**, 107–115.
- Silva, S. C. M., Fuzatto, R. H. S., Botrel, D. A., Ugucioni, J. C., Oliveira, J. E., 2020. Development of zein nanofibers for the controlled delivery of essential amino acids for fish nutrition. **SN Applied Sciences**, **2**(1783), 1–9.
- Silveira, S. M. da, Luciano, F. B., Fronza, N., Jr., A. C., Scheuermann, G. N., Vieira, C. R. W., 2014. Chemical composition and antibacterial activity of *Laurus nobilis* essential oil towards foodborne pathogens and its application in fresh Tuscan sausage stored at 7 °C. **LWT - Food Science and Technology**, **59**, 86–93.
- Simić, M., Kundaković, T., Kovačević, N., 2003. Preliminary assay on the antioxidative activity of *Laurus nobilis* extracts. **Fitoterapia**, **74**, 613–616.
- Şimşek, S., 2021. Farklı Bitkisel Kaynaklardan Elde Edilen Ekstraktların Pişmiş Sığır Kıymasının Depolanmasında Antioksidan Olarak Kullanılabilme İmkanlarının Araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Doktora Tezi, Isparta, 120 s.
- Singh, T., Shukla, S., Kumar, P., Wahla, V., Bajpai, V. K., Rather, I. A., 2017. Application of nanotechnology in food science: Perception and overview. **Frontiers in Microbiology**, **8**, 1–7.
- Sizeland, K. H., Hofman, K. A., Hallett, I. C., Martin, D. E., Potgieter, J., Kirby, N. M., Hawley, A., Mudie, S. T., Ryan, T. M., Haverkamp, R. G., Cumming, M. H., 2018. Nanostructure of electrospun collagen: Do electrospun collagen fibers form native structures? **Materialia**, **3**, 90–96.
- Solaberrieta, I., Jiménez, A., Cacciotti, I., Garrigós, M. C., 2020. Encapsulation of bioactive compounds from Aloe vera agrowastes in electrospun poly (ethylene oxide) nanofibers. **Polymers**, **12**(1323): 1–22.

- Sozer, N., Kokini, J. L., 2012. The applications of nanotechnology”, 145–176”. In: Chemical Analysis of Food—Techniques and Applications (Eds: Y. Picó) Elsevier.
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., Ramkumar, S. S., 2005. Electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, **96**(2): 557–569.
- Tang, Y., Zhou, Y., Lan, X., Huang, D., Luo, T., Ji, J., Mafang, Z., Miao, X., Wang, H., Wang, W., 2019. Electrospun gelatin nanofibers encapsulated with peppermint and chamomile essential oils as potential edible packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **67**, 2227–2234.
- Tarhan, Ö., Gökmen, V., Harsa, Ş., 2010. Nanoteknolojinin gıda bilim ve teknolojisi alanındaki uygulamaları. **GIDA**, **35**(3): 219–225.
- Taroq, A., El Kamari, F., Aouam, I., El Atki, Y., Lyoussi, B., Abdellaoui, A., 2018. Antioxidant activities and total phenolic and flavonoid content variations of leaf extracts of *Laurus Nobilis* l. from Morocco. **Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research**, **11**(12): 540–543.
- Taroq, A., Kamari, F. El, Aouam, I., Atki, Y. El, Lyoussi, B., Abdellaoui, A., 2019. Phytochemical screening, polyphenols content and a novel source of antibacterial and antioxidant activities of essential oil of *Laurus nobilis* from Morocco. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, **10**(8): 3770–3776.
- Tatlisu, N. B., Yilmaz, M. T., Arici, M., 2019. Fabrication and characterization of thymol-loaded nanofiber mats as a novel antimould surface material for coating cheese surface. **Food Packaging and Shelf Life**, **21**, 1–10.
- Tavassoli-Kafrani, E., Goli, S. A. H., Fathi, M., 2018. Encapsulation of orange essential oil using cross-linked electrospun gelatin nanofibers. **Food and Bioprocess Technology**, **11**, 427–434.
- Taylor, G., 1964. Disintegration of water drops in an electric field. **Proceedings of the Royal Society of London**, **280**(1382): 383–397.

- Taylor, G., 1969. Electrically driven jets. **Proceedings of the Royal Society of London**, **313**(1515): 453–475.
- Terzi, P., 2013. Elektrodöndürme Yöntemiyle Elde Edilen Jelatin Nanoliflerinin Gıdalarda Kıvam Verici Olarak Kullanılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 143 s.
- Tometri, S. S., Ahmady, M., Ariaii, P., Soltani, M. S., 2020. Extraction and encapsulation of *Laurus nobilis* leaf extract with nano-liposome and its effect on oxidative, microbial, bacterial and sensory properties of minced beef. **Journal of Food Measurement and Characterization**, **14**, 3333–3344.
- Ullah, S., Hashmi, M., Khan, M. Q., Kharaghani, D., Saito, Y., Yamamoto, T., Kim, I. S., 2019. Silver sulfadiazine loaded zein nanofiber mats as a novel wound dressing. **RSC Advances**, **9**(1): 268–277.
- Ulu, H., 2004. Evaluation of three 2-thiobarbituric acid methods for the measurement of lipid oxidation in various meats and meat products. **Meat Science**, **67**, 683–687.
- Ünalın, I. U., Korel, F., Yemenicioğlu, A., 2011. Active packaging of ground beef patties by edible zein films incorporated with partially purified lysozyme and Na₂EDTA. **International Journal of Food Science and Technology**, **46**(6): 1289–1295.
- Uyarcın, M., Söbeli, C., Dağbağlı, S., Akpınar, A., Kayaardı, S., 2019. Gıda ambalajlamada nanoteknolojinin kullanımı. **Plastik & Ambalaj Teknolojisi**, **7**, 58–65.
- Vallverdú-Queralt, A., Regueiro, J., Martínez-Huélamo, M., Rinaldi Alvarenga, J. F., Leal, L. N., Lamuela-Raventos, R. M., 2014. A comprehensive study on the phenolic profile of widely used culinary herbs and spices: Rosemary, thyme, oregano, cinnamon, cumin and bay. **Food Chemistry**, **154**, 299–307.
- Vilarinho, F., Andrade, M., Buonocore, G. G., Stanzione, M., Vaz, M. F., Sanches Silva, A., 2018. Monitoring lipid oxidation in a processed meat product packaged with nanocomposite poly(lactic acid) film. **European Polymer Journal**, **98**, 362–

367.

- Vilela, J., Martins, D., Monteiro-Silva, F., González-Aguilar, G., Almeida, J. M. M. M. de, Saraiva, C., 2016. Antimicrobial effect of essential oils of *Laurus nobilis* L. and *Rosmarinus officinallis* L. on shelf-life of minced “Maronesa” beef stored under different packaging conditions. **Food Packaging and Shelf Life**, **8**, 71–80.
- Vinha, A. F., Guido, L. F., Costa, A. S. G., Alves, R. C., Oliveira, M. B. P. P., 2015. Monomeric and oligomeric flavan-3-ols and antioxidant activity of leaves from different *Laurus* sp. **Food and Function**, **6**(6): 1944–1949.
- Vogt, L., Liverani, L., Roether, J. A., Boccaccini, A. R., 2018. Electrospun zein fibers incorporating poly(glycerol sebacate) for soft tissue engineering. **Nanomaterials**, **8**(3): 1–16.
- Wang, D., Liu, Y., Sun, J., Sun, Z., Liu, F., Du, L., Wang, D., 2021. Fabrication and characterization of gelatin / zein nanofiber films loading perillaldehyde for the preservation of chilled chicken. **Foods**, **10**(6): 1277.
- Wang, L., Mu, R. J., Li, Y., Lin, L., Lin, Z., Pang, J., 2019. Characterization and antibacterial activity evaluation of curcumin loaded konjac glucomannan and zein nanofibril films. **LWT - Food Science and Technology**, **113**, 1–9.
- Wen, P., Wen, Y., Zong, M.-H., Linhardt, R. J., Wu, H., 2017. Encapsulation of bioactive compound in electrospun fibers and its potential application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **65**, 9161–9179.
- Wen, P., Zhu, D.-H., Wu, H., Zong, M.-H., Jing, Y.-R., Han, S.-Y., 2016. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. **Food Control**, **59**, 366–376.
- Xu, S., Yan, F., Ni, Z., Chen, Q., Zhang, H., Zheng, X., 2014. In vitro and in vivo control of *Alternaria alternata* in cherry tomato by essential oil from *Laurus nobilis* of Chinese origin. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, **94**(7): 1403–1408.

- Yalçın, H., Akın, M., Şanda, M. A., Çakır, A., 2007. Gas chromatography/mass spectrometry analysis of *Laurus nobilis* essential oil composition of northern Cyprus. **Journal of Medicinal Food**, **10**(4): 715–719.
- Yang, S. B., Rabbani, M. M., Ji, B. C., Han, D. W., Lee, J. S., Kim, J. W., Yeum, J. H., 2016. Optimum conditions for the fabrication of Zein/Ag composite nanoparticles from ethanol/H₂O co-solvents using electrospinning. **Nanomaterials**, **6**(230): 1–11.
- Yao, C., Li, X., Song, T., 2009. Preparation and characterization of zein and Zein/Poly-L-lactide nanofiber yarns. **Journal of Applied Polymer Science**, **114**, 2079–2086.
- Yao, Z. C., Chang, M. W., Ahmad, Z., Li, J. S., 2016. Encapsulation of rose hip seed oil into fibrous zein films for ambient and on demand food preservation via coaxial electrospinning. **Journal of Food Engineering**, **191**, 115–123.
- Yilmaz, Abdurrahim, Çiftçi, V., 2021. Türkiye’de defne (*Laurus nobilis* L.) bitkisinin durumu. **European Journal of Science and Technology**, **22**, 325–330.
- Yilmaz, Azime, Bozkurt, F., Kubra, P., Dertli, E., Durak, M. Z., Yilmaz, M. T., 2016. A novel antifungal surface-coating application to limit postharvest decay on coated apples: Molecular , thermal and morphological properties of electrospun zein – nano fiber mats loaded with curcumin. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, **37**, 74–83.
- Yılmaz, T., 2015. E Vitamininin Elektrodöndürme Yöntemiyle Enkapsülasyonu ve Elektrodöndürmeyi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Nanoliflerin Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 63 s.
- Yılmaz, M., Altay, F., 2014. Gıda ambalajlarında nanoteknolojik uygulamalar ve faz değişim materyalleri. **GIDA**, **39**(6): 371–378.
- Yücel, A., Karaca, Z., 1989. Bursa’da süpermarketlerde tüketime sunulan hazır kıymaların içerdiği yağ oranı, kokuşma ve yabancı doku içeriği üzerinde rutin çalışma. **GIDA**, **14**(2): 71–76.

- Yüzer, M. O., 2021. Susam Proteinlerinden İzolat Eldesi ve Elektrospinning Yöntemi İle Nanolif Üretimi: Tahinde Yağ Ayrışması Üzerine Etkileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Doktora Tezi, Samsun, 113 s.
- Zabihollahi, N., Alizadeh, A., Almasi, H., Hanifian, S., Hamishekar, H., 2020. Development and characterization of carboxymethyl cellulose based probiotic nanocomposite film containing cellulose nanofiber and inulin for chicken fillet shelf life extension. **International Journal of Biological Macromolecules**, **160**, 409–417.
- Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J., 2005. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European Polymer Journal**, **41**, 423–432.
- Zhang, L., Liu, A., Wang, W., Ye, R., Liu, Y., Xiao, J., Wang, K., 2017. Characterisation of microemulsion nanofilms based on Tilapia fish skin gelatine and ZnO nanoparticles incorporated with ginger essential oil: meat packaging application. **International Journal of Food Science and Technology**, **52**, 1670–1679.
- Zhang, X., Lu, Y., 2014. Centrifugal spinning: An alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. **Polymer Reviews**, **54**(4), 677–701.
- Zhang, Y., Yang, L., Dong, Q., Li, L., 2021. Fabrication of antibacterial fibrous films by electrospinning and their application for Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicus*) preservation. **LWT - Food Science and Technology**, **149**, 111870.
- Zhang, Y., Cui, L., Che, X., Zhang, H., Shi, N., Li, C., Chen, Y., Kong, W., 2015. Zein-based films and their usage for controlled delivery: Origin, classes and current landscape. **Journal of Controlled Release**, **206**, 206–219.
- Zhang, Y., Gan, R.-Y., Li, S., Zhou, Y., Li, A.-N., Xu, D.-P., Li, H.-B., 2015. Antioxidant phytochemicals for the prevention and treatment of chronic diseases. **Molecules**, **20**, 21138–21156.
- Zhao, R., Li, X., Sun, B., Zhang, Y., Zhang, D., Tang, Z., Chen, X., Wang, C., 2014. Electrospun chitosan/sericin composite nanofibers with antibacterial property as

potential wound dressings. **International Journal of Biological Macromolecules**, **68**, 92–97.

Zhishen, J., Mengcheng, T., Jianming, W., 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, **64**, 555–559.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Firdevs ÇİMEN

Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Gıda Mühendisliği	2019
Lise	Yusuf Kenan Anadolu Lisesi, Malatya	2015

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

- Çimen F., Polat H., Ekici L. (2020). Polifenollerin Bağırsak Mikrobiyota Kompozisyonunu Düzenleyici ve Nöroprotektif Etkileri. *Akademik Gıda*, 18(2), 190-208.
- Capar T. D., Inanir C., Çimen F., Ekici L. Yalcin H. (2022). Black Garlic Fermentation with Green Tea Extract Reduced HMF and Improved Bioactive Properties: Optimization Study with Response Surface Methodology. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(28), 1-14.
- Çimen F., Kahraman K., Ekici L. Defne Yaprağı Ekstraktının ve Defne Yağının Nanofiber Üretiminde Kullanım Olanakları. *Konferans: 2. Uluslararası Lisansüstü Çalışmalar Kongresi*, Online, Haziran 2022.