



**GIDA AMBALAJI UYGULAMALARI İÇİN KARBON KUANTUM NOKTA
KATKILI BİYOPOLİMERİK FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE
BİYOLOJİK AKTİVİTE ÇALIŞMALARI**

Tuğçe Nur AKGÜN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Tuğçe Nur AKGÜN
29/07/2024

GIDA AMBALAJI UYGULAMALARI İÇİN KARBON KUANTUM NOKTA KATKILI BİYOPOLİMERİK FİMLERİN HAZIRLANMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTE

ÇALIŞMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğçe Nur AKGÜN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

ÖZET

Gıda ambalajları, gıdayı fiziksel hasardan, kimyasal tehlikelerden ve biyolojik kontaminasyondan koruyabilen gıda endüstrisi için hayati öneme sahip malzemelerdir. Son yıllarda, küresel plastik pazarına artan büyük bir taleple birlikte parçalanamayan atık plastik ambalajların neden olduğu çevre kirliliği sorunu oldukça dikkat çekmektedir. Biyopolimerler, biyolojik olarak parçalanabilir yapıları ve insanlar tarafından güvenli tüketimleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle geleneksel plastik ambalajların yerine iyi bir alternatif oluşturmaktadırlar. Bu tez çalışmasında, karbon kuantum nokta katkı pektin, aljinat ve nanokristalin selüloz biyopolimerlerinden oluşan ekolojik ve sürdürülebilir bir gıda ambalajı adayı yeni bir malzeme hazırlanmıştır. Karbon kuantum noktalar *Helichrysum arenarium* (altın otu/ölmez otu) bitkisi kullanılarak yeşil sentez yaklaşımıyla elde edilmiş olup yapıları karakterize edilmiştir. Karbon kuantum noktalar biyopolimerik filmlere %1, %3 ve %5 oranında olacak şekilde katılanmıştır. Polimerik filmlere karbon kuantum noktaların eklenmesi ile mekanik özelliklerin iyileştiği, antimikrobiyal aktivitenin arttığı belirlenmiştir. Aynı zamanda filmlerin toprakta parçalanma testleri gerçekleştirilmiş olup genel olarak hazırlanan tüm filmlerin ağırlıklarının %80'inden fazlasının 30 gün içerisinde toprakta parçalandığı belirlenmiştir. %5 oranında karbon kuantum nokta katkı filmin *Candida albicans* mayasına karşı yüksek derecede inhibisyon etkisi oluşturduğu gözlemlenmiştir. Yaban mersini meyvelerinin kaplanmasıyla yapılan ambalajlama performansı testlerinde 14 gün sonunda film ile kaplanmayan kontrol grubu ve ticari buzdolabı poşetleriyle yapılan testlere göre biyopolimerik filmlerin meyvelerde yüksek koruma sağladığı belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 20104

Anahtar Kelimeler : Gıda ambalajı, biyopolimer, polimerik film, karbon kuantum nokta, antimikrobiyal aktivite, antioksidan aktivite

Sayfa Adedi : 113

Danışman : Prof. Dr. Elif LOĞOĞLU

PREPARATION OF CARBON QUANTUM DOTS ADDED BIOPOLYMERIC FILMS
FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS AND BIOLOGICAL ACTIVITY STUDIES

(M. Sc. Thesis)

Tuğçe Nur AKGÜN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2024

ABSTRACT

Food packaging is a vital material for the food industry that can protect food from physical damage, chemical hazards and biological contamination. In recent years, the problem of environmental pollution caused by non-degradable waste plastic packaging has attracted considerable attention, with a huge demand increasing in the global plastics market. Biopolymers are a good alternative to traditional plastic packaging due to their biodegradable nature, safe consumption by humans and environmental friendliness. In this thesis, a new material has been prepared as an ecological and sustainable food packaging candidate consisting of carbon quantum dot doped pectin, alginate and nanocrystalline cellulose biopolymers. Carbon quantum dots were obtained by green synthesis approach using *Helichrysum arenarium* (gold/immortal) plant and their structures were characterized. Carbon quantum dots were doped into biopolymeric films at 1%, 3% and 5%. It was determined that the addition of carbon quantum dots to the polymeric films improved the mechanical properties and increased the antimicrobial activity. At the same time, soil degradation tests of the films were carried out and it was determined that more than 80% of the weight of all films prepared in general was degraded in soil within 30 days. It was observed that the film with 5% carbon quantum dots additive produced a high degree of inhibition effect against *Candida albicans*. In the packaging performance tests conducted by coating blueberry fruits, it was determined that the biopolymeric films provided high protection of the fruits at the end of 14 days compared to the tests conducted with the control group not coated with film and commercial refrigerator bags.

Science Code : 20104

Key Words : Food packaging, biopolymer, polymeric film, carbon quantum dot,
Number antimicrobial activity, antioxidant activity

Page Number : 113

Supervisor : Prof. Dr. Elif LOĞOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Elif LOĞOĞLU'na, tüm tecrübelerini ve deneyimlerini aktaran tez sürecim boyunca ve laboratuvar analizlerinin yapılmasında olumlu fikirleriyle destek olan sevgili Dr. Eda Çınar AVAR hocam ve ailesine, yüksek lisans eğitimimi tamamladığım Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'ne ve emeği geçen Gazi Üniversitesi Kimya Bölümünde görevli tüm hocalarıma, laboratuvar imkanlarını kullanmamı sağlayan Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmakognozi Anabilim dalı başkanlığına ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Vahap Murat KUTLUAY'a, bazı deneylerde ihtiyaç duyulan malzemeler için destek sağlayan Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a, antibakteriyel aktivite çalışmalarında destek veren sayın Prof. Dr. Hikmet KATIRCIOĞLU'na ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Kübra ERKAN TÜRKMEN'e, sitotoksik aktivite çalışmalarında desteğini esirgemeyen sayın Öğr. Gör. Dr. Ebru ERDAL'a, bazı analizler için yardımcı olan sayın Dr. Öğr. Üyesi Gökçe ÇALIŞ İSMETOĞLU'na, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hep arkamda hissettiren ve yüksek lisans yapmam konusunda beni heveslendiren, tüm süreci benimle aynı heyecanla takip eden canım babam Hanifi AKGÜN'e, her daim yanımda hissettiren süreç içerisinde ki heyecanıma, kaygılarıma ortak olan canım annem Necla AKGÜN'e, beni destekleyen canım kardeşlerime ve tezimde emeği geçen herkese teşekkür ederim. Bu tez çalışması, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2023-7953 kodu ile desteklenmiştir. Çalışmanın maddi desteğini sağlayan Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Babam'a

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Gıda Ambalajları ve Özellikleri	9
2.2. Gıda Ambalajı Kullanımının Amaçları	9
2.3. Gıda Ambalajında Aranılan Özellikler	10
2.4. Gıda ambalajında Termal/ Mekanik/ Bariyer/Optik özellikleri	11
2.4.1. Termal özellikleri	11
2.4.2. Bariyer özellikleri: gaz bariyeri özellikleri, nem bariyeri özellikleri, oksijen bariyeri özellikleri.....	11
2.4.3. Mekanik özellikleri	13
2.4.4. Optik özellikler; parlaklık, renk, şeffaflık.....	14
2.5. Gıda Ambalaj Çeşitleri.....	14
2.5.1. Geleneksel ambalaj	15
2.5.2. Gıda kaplamaları	16
2.5.3. Aktif ve akıllı ambalaj.....	17
2.5.4. Yeni nesil ambalajlar.....	18
2.6. Gıdalarda Ambalajlama, Ekolojik Sorunlar ve Sürdürülebilirlik	19
2.6.1. Ekolojik sorunlar-plastikler.....	20
2.6.2. Ekonomik gelecek.....	24
2.7. Gıda Ambalajlarında Biyopolimerlerin Kullanımı	25
2.7.1. Ambalaj uygulamaları.....	33

	Sayfa
2.7.2. Nanokristalin selüloz.....	33
2.7.3. Pektin	38
2.7.4. Sodyum aljinat	41
2.8. Karbon Kuantum Noktalar ve Gıda Ambalajlarında Kullanımı	44
2.8.1. Kuantum noktalar.....	45
2.8.2. Karbon kuantum noktaların yeşil kimya yaklaşımıyla üretilmesi	46
2.8.3. Karbon kuantum noktaların karakterizasyon teknikleri.....	51
2.8.4. Karbon kuantum noktaların kullanım ve uygulama alanları.....	52
3. MATERYAL VE YÖNTEM	55
3.1. Kimyasal Maddeler ve Diğer Sarf Malzemeler.....	55
3.2. Kullanılan Biyolojik Malzemeler.....	55
3.3. Kullanılan Cihazlar ve Sarf Malzemeler.....	56
3.4. Yeşil Sentezle Karbon Kuantum Noktaların Elde Edilmesi	57
3.4.1. Altın otu bitkisinden karbon kuantum noktaların sentezi	57
3.4.2. Karbon kuantum noktaların karakterizasyonu	59
3.4.3. Karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivite çalışmaları	60
3.4.4. Karbon kuantum noktaların sitotoksik aktivite çalışmaları	60
3.4.5. Karbon kuantum noktaların antioksidan aktivite çalışmaları.....	61
3.5. Karbon Kuantum Nokta Katkılı Biyopolimerik Filmlerin Hazırlanması.....	61
3.6. Biyopolimerik Filmlerin Karakterizasyonu	63
3.6.1. Film kalınlıklarının belirlenmesi.....	63
3.6.2. Filmlerin renk ölçümleri	63
3.6.3. Filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi	64
3.6.4. FT-IR spektroskopisi ile filmlerin incelenmesi.....	64
3.6.5. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ile filmlerin incelenmesi	65
3.6.6. Termogravimetrik analiz (TGA) ile filmlerin incelenmesi.....	65

	Sayfa
3.6.7. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopuyla (FE-SEM) ile filmlerin incelenmesi.....	65
3.6.8. Filmlerin nem içeriğinin belirlenmesi.....	65
3.6.9. Filmlerin su absorplama kapasitesinin belirlenmesi	66
3.6.10. Filmlerden karbon kuantum noktaların salımının incelenmesi.....	66
3.7. Filmlerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi	67
3.8. Filmlerin Sitotoksik Aktivitelerinin Belirlenmesi.....	67
3.9. Filmlerin Toprakta Parçalanmasının İncelenmesi.....	69
3.10. Filmlerin Gıda Örneklerine Uygulanması.....	70
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	71
4.1. Altın Otu Bitkisinden Karbon Kuantum Noktaların Sentezi	71
4.2. Karbon Kuantum Noktaların Karakterizasyonu.....	71
4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) analizi.....	71
4.2.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	72
4.2.3. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	73
4.2.4. Zeta potansiyeli ve partikül dağılımının belirlenmesi.....	74
4.3. Karbon Kuantum Noktaların Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları.....	75
4.4. Karbon Kuantum Noktaların Sitotoksik Aktivite Çalışmaları	79
4.5. Karbon Kuantum Noktaların Antioksidan Aktivite Çalışmaları.....	80
4.6. Karbon Kuantum Nokta Katkılı Biyopolimerik Filmlerin Hazırlanması.....	81
4.7. Biyopolimerik Filmlerin Karakterizasyonu	82
4.7.1. Film kalınlıklarının belirlenmesi.....	82
4.7.2. Filmlerin renk ölçümleri	83
4.7.3. Filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi	84
4.7.4. FT-IR spektroskopisi ile filmlerin incelenmesi.....	86
4.7.5. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ile filmlerin incelenmesi	87

	Sayfa
4.7.6. Termogravimetrik analiz (TGA) ile filmlerin incelenmesi	88
4.7.7. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopuyla (FE-SEM) ile filmlerin incelenmesi.....	91
4.7.8. Filmlerin nem içeriğinin belirlenmesi	92
4.7.9. Filmlerin su absorplama kapasitesinin belirlenmesi	92
4.7.10. Filmlerden karbon kuantum noktaların salımının incelenmesi.....	93
4.8. Filmlerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi	95
4.9. Filmlerin Sitotoksik Aktivitelerinin Belirlenmesi.....	97
4.10. Filmlerin Toprakta Parçalanmasının İncelenmesi.....	98
4.11. Filmlerin Gıda Örneklerine Uygulanması.....	99
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	113

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler.....	55
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan biyolojik malzemeler	55
Çizelge 3.3. Deneylerde kullanılan cihazlar ve diğer laboratuvar sarf malzemeleri	56
Çizelge 3.5. Biyopolimerik filmlerin isim kısaltmaları	63
Çizelge 4.1. Biyopolimerik filmlerin renk analiz sonuçları.....	83



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Karbon kuantum noktaların sentezi için kullanılan Altın Otu bitkisi ve ekstraktı.....	57
Şekil 3.2. Karbon kuantum noktaların sentez süreci.....	58
Şekil 3.3. Karbon kuantum nokta katkılı biyopolimerik filmlerin görüntüsü.....	62
Şekil 3.4. Mekanik test cihazı ve biyopolimerik filmin test sırasındaki görüntüsü.....	64
Şekil 3.5. Biyopolimerik filmlerin toprakta parçalanma testi için toprağa gömüldüğü saksılar ve örneklerin yerleşimi	69
Şekil 3.6. Biyopolimerik filmler ve buzdolabı saklama poşetleriyle paketlenmiş yaban mersini meyvelerinin görünümü	70
Şekil 4.1. Karbon kuantum noktaların Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumu.....	72
Şekil 4.2. Karbon kuantum noktaların geçirimli elektron mikroskobu TEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.3. Karbon kuantum noktaların XRD spektrumları	74
Şekil 4.4. Karbon kuantum noktaların Zeta potansiyel ve boyut grafikleri.....	75
Şekil 4.5. Farklı reaksiyon sürelerinde ve 100 °C sıcaklıkta sentezlenen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivite sonuçları	77
Şekil 4.6. Farklı reaksiyon sürelerinde ve 150 °C sıcaklıkta sentezlenen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivite sonuçları	78
Şekil 4.7. Karbon kuantum noktaların sitotoksik aktivite grafiği.....	80
Şekil 4.8. Karbon kuantum noktaların antioksidan aktivite grafiği	81
Şekil 4.9. Biyopolimerik filmlerin hazırlandıktan sonraki görüntüleri.....	82
Şekil 4.10. Biyopolimerik filmlerin film kalınlıkları.....	83
Şekil 4.11. Biyopolimerik filmlerin filmlerin görünümüleri	84
Şekil 4.12. Biyopolimerik filmlerin a) çekme dayanımı ve b) kopma uzaması grafikleri.....	86
Şekil 4.13. Biyopolimerik filmlerin FT-IR spektrumu	87
Şekil 4.14. Biyopolimerik filmlerin XRD spektrumları	88

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. Biyopolimerik filmlerin TGA grafikleri.....	89
Şekil 4.16. Biyopolimerik filmlerin DTG grafikleri.....	90
Şekil 4.17. Biyopolimerik filmlerin DTA grafikleri.....	90
Şekil 4.18. Biyopolimerik filmlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri ...	91
Şekil 4.19. Biyopolimerik filmlerin nem içeriği.....	92
Şekil 4.20. Biyopolimerik filmlerin nem içeriği.....	93
Şekil 4.21. Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların su ortamında salım grafiği	94
Şekil 4.22. Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların etanol ortamında salım grafiği	94
Şekil 4.23. Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların asetik asit ortamında salım grafiği	95
Şekil 4.24. Biyopolimerik filmlerin a) E.coli, b) S.aureus, c) C.albicans mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktivite grafikleri.....	97
Şekil 4.25. Biyopolimerik filmlerin sitotoksik aktivite test sonuçları	98
Şekil 4.26. Biyopolimerik filmlerin toprakta parçalanma testi sonuçları	99
Şekil 4.27. Yaban mersini meyvelerinin biyopolimerik filmler ile kaplanmasına ait sonuçlar	100

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Gıda kaplamada kullanılan ana teknikler	16
Resim 2.2. Biyopolimer ambalaj malzemelerinin yaşam döngüsü.....	32
Resim 2.3. Film ve kaplama üretiminin şematik gösterimi	33
Resim 2.4. “Yukarıdan Aşağıya” ve “Aşağıdan Yukarıya” yaklaşımlarla KKN hazırlığı	46
Resim 2.5. Karbon kuantum noktaların UV ışığında ve gün ışığında görünümü.....	52



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
a/h	Ağırlık/hacim
Da	Dalton
dk	Dakika
cm	Santimetre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
h/h	Hacim/hacim
MPa	Megapaskal
mbar	milibar
N	Newton
µg	Mikrogram
µl	Mikrolitre
µm	Mikrometre
µM	Mikromol
rpm	1 dakikadaki dönme/devir sayısı
sn	Saniye

Kısaltmalar	Açıklamalar
AA	Askorbik asit
ATCC	Amerikan Tıp Kültür Koleksiyonu
DLS	Dinamik ışık saçılımı
DMEM	Dulbecco'nun Modifiye besiyeri

Kısaltmalar**Açıklamalar****DMSO**

Dimetilsülfoksit

EB

Kopma uzaması

EDS

Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi

EDTA

Etilendiamintetraasetik asit

FE-SEM

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

FT-IR

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

KKN

Karbon kuantum noktaları

MİK

Minimum inhibe edici konsantrasyon

MMP

Matriks metalloproteinaz

NCTC

Ulusal Tıp Kültür Koleksiyonu

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TCA

Trikloroasetik asit

TEM

Geçirimli elektron mikroskobu

TGA

Termogravimetrik analiz

TS

Çekme mukavemeti

UV-C

Ultraviyole-C

WVP

Su buharı geçirgenliği

WCA

Su temas açısının

1. GİRİŞ

Ambalaj, gıdayı her türlü fiziksel, kimyasal ve biyolojik tehlikeden koruyan, koruyucu bir tabaka olarak bilinir (Liu vd., 2021). Gıda ambalajı toplumda hayati bir rol oynar; gıda ve gıda ürünlerini olası hasarlardan ve bozulmalardan korurken güvenlik ve hijyeni sağlar ve gıda israfını etkin bir şekilde azaltır (Petkoska, Daniloski, D'Cunha, Naumovski ve Broach, 2021). Gıda ve diğer sektörlerde ambalaj malzemelerine olan yüksek talep nedeniyle ambalaj sektörü dünyanın en büyük ve en hızlı büyüyen ticari sektörlerinden biridir (Cheng vd., 2022).

Geleneksel ambalaj genellikle tüketiciye ulaştığında veya paketlenmiş içeriği kullandıktan sonra atılan tek kullanımlık bir üründür. Gıda ambalajında geleneksel olarak kullanılan en yaygın malzemelerden bazıları kâğıt, plastik, cam, çelik, alüminyum ve farklı alaşımlardır (Petkoska vd., 2021). Geleneksel ambalaj malzemeleri öncelikle gıdaları mekanik suiistimallerden, zararlı ışık dalgalarından ve istenmeyen reaksiyonları teşvik eden gazlardan korumak ve ayrıca bozulmaya neden olan patojenik mikroorganizmalar, nem, oksijen, koku, tozlar veya toksik kimyasalların neden olduğu kirlenmeyi önlemek için tasarlanmıştır. Geleneksel olarak, yaygın kullanılan birçok ambalaj malzemesi, polietilen tereftalat, polietilen, polivinil klorür, polipropilen ve polistiren gibi petrol bazlı plastiklerden üretilmiştir. Ancak bu tür ambalaj malzemelerinin üretimi ve tek kullanımlık olması, gelecekte sürdürülebilir olmamasına ve önemli miktarda çevre kirliliğine yol açmaktadır (Cheng vd., 2022; Zhang, Li, Wang ve Zhang, 2020).

Plastikler, günlük hayatımıza başarıyla entegre olan çok yönlü polimer malzeme olarak ortaya çıkmıştır (Ncube, Ude, Ogunmuyiwa, Zulkifli ve Beas, 2021). Plastikler ve polimerler, gıda ambalajlama uygulamalarında açık ara en çok kullanılan ve en çok dikkate alınan kaynaklardır. Hem sert hem de esnek ambalajlarda yoğun olarak kullanılmaktadırlar (Kumar, Ramakanth, Akhila ve Gaikwad, 2022). Kolay şekillendirilebilmeleri, hafif olmaları, mekanik strese karşı yüksek direnç, yüksek bariyer özellikleri, kalıplama esnekliği ve düşük maliyetleri nedeniyle ambalajlamada hâlâ popüler malzemelerdir (Hadidi vd., 2022; Zhang vd., 2020).

1940'lı yıllar endüstriyel ölçekte plastik üretiminin başlangıcına tanık oldu ve o zamandan bu yana plastik atık üretimi artış göstermiştir. Plastik atık sorunu ilk kez 1970'lerde artan

tüketimin bir sonucu olarak fark edildi. Küresel plastik atıklar arasında en büyük paya sahip olan ambalajlar, toplam ağırlığın neredeyse %50'sini oluşturmaktadır (Ncube vd., 2021). Plastikler petrolün işlenmesi sırasında elde edilirler, petrol bazlı ürünler olarak adlandırılırlar ve gıdada kullanılabilir plastiklerin çoğu tek kullanımlıktır ve kullanımdan sonra okyanuslara ve çöplüklere atılır (Kumar vd., 2022). Bu atılan plastikler, atık depolama sahalarında ve çevrede, plastiğin bileşimine ve atıldıkları ortamın türüne ve koşullarına bağlı olarak çok uzun süreler boyunca varlığını sürdürebilir. Plastikler çok ciddi sorunlara neden olabilirler örneğin; kanalizasyonları tıkayabilir, sivrisinekler ve hastalığa neden olan zararlılar için üreme alanı sağlayabilir, yutulabilir, hayvanları boğabilir veya dolaştırabilir, toksik materyalleri sızdırabilir ve insanın besin zincirine girme yolunu bulabilir (Ncube vd., 2021). Ayrıca plastiğin yakılması nedeniyle karbondioksit ve diğer sera gazlarının emisyonu ozon tabakası için bir tehdit haline gelmiş ve küresel ısınmaya yol açmıştır (Kumar vd., 2022). Petrol kaynakları sınırsız değildir ve gelecekte maliyetlerin ortaya çıkması muhtemeldir; dahası, plastiklerin bozunması yıllar aldığından ve kimyasallar açığa çıkararak gıdanın kalitesini düşürebildiğinden, plastik malzemelerin gıda paketlenme amacıyla kullanımı eleştirilerin odağı olmuştur (Hadidi vd., 2022).

Sürdürülebilirlik kavramı, atık miktarlarının önlenmesi veya azaltılması, yeniden kullanım konseptinin yaygınlaştırılması ve kullanım ömrü sonunda ürünlerin geri dönüştürülmesinin teşvik edilmesi ihtiyacını doğurmuştur (Ncube vd., 2021). Ne yazık ki plastik gıda ambalajlarının üstün özellikleri ve düşük fiyatları nedeniyle küresel anlamda hızlı bir büyüme sergilemiş olup bu durum çevre ve kirlilik sorunlarını da beraberinde getirmiştir (Motelica vd., 2020). Üstelik bu plastik malzemeler tüketici sağlığını da olumsuz etkilemekte olup en son araştırma, insanlar tarafından yılda 39 000 ile 52 000 mikro plastik parçacığının tüketildiğini belirtmektedir (Riaz vd., 2020). Petrol bazlı plastikler biyolojik olarak parçalanamaz, sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir değildir ve çevre sorunu oluşturur (Zhang vd., 2020). Bu nedenle plastik üretimi için alternatif hammaddelere yönelmek oldukça önemlidir (Asgher, Qamar, Bilal ve Iqbal, 2020). Plastiğin çevre üzerindeki olumsuz etkilerine dair artan endişeler, yenilenebilir kaynakları hammadde olarak kullanan biyopolimer bazlı nanokompozit filmlerin uygulanmasını ve ambalaj alternatiflerinin geliştirilmesini teşvik etmektedir (Jin, Tang, Zhu ve Zhou, 2020; Vianna, Marinho, Júnior, Ibrahim ve Vieira, 2021). Plastik ambalajın biyolojik olarak parçalanabilen kaynaklardan elde edilen çevre dostu ve sürdürülebilir malzemelerle

değiştirilmesi, plastik malzemelerin çevre ve sağlık sorunlarına çözüm getirebilir (Hadidi vd., 2022). Polisakkaritler ve proteinler gibi iyi film oluşturma özelliklerine sahip biyoyumlu makromoleküllerden oluşan bazı parçalanabilir filmler, plastik ambalajlama için umut verici alternatifler gibi görünmektedir. Bitki ekstraktlarındaki polifenoller, filmin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için çapraz bağlama maddesi görevi görenin yanı sıra, filme antioksidan ve antibakteriyel kapasiteler de dahil olmak üzere ek fonksiyonel özellikler de verebilir (Zhang, Zhang, Cao ve Jiang, 2021).

Aktif gıda ambalajı, dış ortam ile paketlenmiş gıdalar arasında basit bir bariyer olarak kullanılmasının ötesinde, koruyucu maddeleri serbest bırakmak veya istenmeyen maddeleri temizlemek için tasarlanmıştır (Zhang vd., 2020). Gıda ile çevre arasında kütle transferini (su buharı, oksijen, karbon dioksit ve çözünen maddeler) engelleyebilen ince malzeme katmanlarıdır (Zhang, Jiang, Rhim, Cao ve Jiang, 2022). Aktif ambalaj malzemeleri, antimikrobiyaller, antioksidanlar veya ışık engelleyiciler gibi gıdaların kalitesini veya raf ömrünü uzatabilecek katkı maddeleri içerir. Akıllı ambalaj malzemeleri, ambalajın içindeki gıdanın kalitesi, olgunluğu veya kontaminasyon durumu gibi doğası hakkında bilgi sağlar (Cheng vd., 2022). Geleneksel petrol bazlı plastik ambalajlarla karşılaştırıldığında, aktif filmler veya kaplamalar biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyoyumluluk ve yenilenebilirlik, optik, mekanik, bariyer ve fonksiyonel özellikler gibi belirli avantajlara sahiptir ve bu da onları plastik ambalaj malzemelerinin yerine uygun bir alternatif haline getirir (Zhang vd., 2022).

Antimikrobiyal ambalajlar gıda güvenliği ve korunmasında çok önemli bir role sahiptir. Gıda ambalajında antimikrobiyal malzemeler kullanılarak raf ömrü uzatılır ve mikroorganizmaların büyümesi yavaşlatılır, böylece et, sebze, meyve ve süt ürünleri için daha iyi kalite ve güvenlik sağlanır. Gıda endüstrisi üzerinde, esas olarak doğal, yenilenebilir kaynaklara veya çevre açısından güvenli biyopolimerlere dayanan yeni tür antimikrobiyal ambalaj malzemeleri geliştirme konusunda giderek artan bir baskı vardır. Antimikrobiyal aktivite elde etmenin en basit yolu, halihazırda kullanılan ambalaj malzemelerini değiştirmek olsa da çevresel baskı, biyolojik olarak parçalanamayan polimerleri yavaş yavaş aşamalı olarak ortadan kaldırmaktadır. Yeni ambalaj malzemelerinin geliştirilmesinin antibakteriyel aktivitenin yanı sıra bazı özel testlerden de geçmesi gerekiyor. Bazı katkı maddeleri (genellikle doğal özler veya belirli maddeler), raf ömrünü uzatmaya yardımcı olan antioksidan aktiviteye sahiptir. Yeni ambalaj

malzemesinin iyi mekanik dirence ve bariyer özelliklerine sahip olması gerekir. Su buharı geçirgenliği (WVP), gıdanın korunmasında çok önemli bir rol oynar. Mikroorganizmaların neden olduğu bozulma nedeniyle gıda kaybı sorunu, geleneksel fosil bazlı polimerler (PVC, PET, PE, PP vb.) veya biyolojik olarak parçalanabilenler (selüloz, nişasta, kitosan vb.) gibi antimikrobiyal ambalajlar kullanılarak çözülebilir (Motelica vd., 2020).

Polimerler büyük ölçüde doğal ve sentetik olarak sınıflandırılır. Doğal polimerler, bitkilerden ekstrakte edilen, gıda atıklarından (muz kabuğu, portakal kabuğu) ve mikroorganizmalardan elde edilen biyopolimerlerdir. Biyolojik olarak parçalanamayan zararlı maddelerin miktarı doğal polimerler veya yeşil polimerler kullanılarak azaltılabilir (Liu vd., 2021). Polimerler biyoyumluluk, nem veya gaz bariyeri özellikleri, toksik olmama ve kirletici olmama özellikleri gibi pazarlanabilir avantajlar sunar (Petkoska vd., 2021). Küresel biyopolimer pazarının 2025 yılına kadar 27,9 milyar dolara ulaşması beklenmektedir (Freitas, Coimbra, Souza ve Sousa, 2021). Biyo-ambalaj malzemelerinin şu anda bazı sınırlamaları vardır ve petrol bazlı malzemelerin özelliklerini tam olarak karşılayamazlar (Hadidi vd., 2022). Sentetik muadillerine kıyasla zayıf bariyer, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu durum, gıda paketlenme gibi ticari uygulamalarda kullanımlarını sınırlar (Ahankari, Subhedar, Bhadauria ve Dufresne, 2021). Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için bu biyomateryallere bazı katkı maddeleri eklenebilir. Katkı maddeleri ambalaj malzemelerinin esnekliğini, gaz bariyerini ve mekanik özelliklerini geliştirebilir. Gliserol ve sorbitol dahil olmak üzere plastikleştiriciler, filmlerin ve kaplamaların şekillerini daha verimli bir şekilde değiştirebilmeleri için daha esnek hale getirir (Kumar vd., 2022). Biyo-ambalaj aynı zamanda plastikleştiriciler, nanopartiküller, uçucu yağlar, bitki özleri, besinler, antioksidanlar ve antimikrobiyal bileşikler gibi multidisipliner dolgu maddeleri de taşıyabilir. Bu katkı maddeleri biyo-ambalajın mekanik, termal, optik, bariyer ve antimikrobiyal özelliklerini geliştirebilir (Hadidi vd., 2022). Biyopolimerlerin biyolojik olarak parçalanabilirlik, geri dönüştürülebilirlik ve sürdürülebilirlik gibi çeşitli avantajları vardır (Kumar vd., 2022). Bu, sürdürülebilir ve çevre dostu ambalajlamayı mümkün kılarak ve sentetik plastik atıklardan kaynaklanan kimyasal kirliliği azaltarak çevreye ve ekonomiye fayda sağlayacaktır (Hadidi vd., 2022).

Son yıllarda ambalajlamada nanoteknolojik uygulamalara olan ilginin arttığı görülmektedir. Nanodoldurucular, boyutları 100 nm aralığında olan dolgu maddeleri veya katkı maddeleridir. Bu nanodolgu maddeleri, istenen uygulamalar için bir kompozitteki

polimerik malzemenin özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılır. Nanodolgu maddeleri kullanılarak üretilen farklı ince kompozit filmler, nem, oksijen, karbondioksit gibi gazlar ve aromalar vb. karşı geçirimsizlik sağladıkları ve aynı zamanda iyi antibakteriyel özelliklere sahip oldukları için kaplama, paketlemede geniş uygulamalara sahiptir. Filmlerin bu özellikleri, paketlenmiş gıdaların uzun süre dayanmasını sağlar. Selülozdan türetilmiş ambalajlama için üç tür selüloz kullanılır: selüloz nanokristalleri, selüloz nanofibrilleri ve bakteriyel nanoselüloz. Şu anda selüloz nanokristalleri, selüloz nanofibrilleri, yeşil kompozitler yapmak için çeşitli biyopolimerlere takviye maddeleri olarak dahil edilmektedir. Bu nanomateriyaller ambalajlama uygulamalarında giderek daha fazla kullanılmaktadır (Ahankari vd., 2021). Nanokristalin selülozun yapısı tipik olarak 5 ila 20 nm arasında çap ve 100 nm ila birkaç mikrometre arasında değişir. Yüksek yüzey alanı, toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyouyumluluk gibi bazı özellikler sergilemektedir ve bu da farklı alanlardaki uygulamalar için umut verici bir potansiyel oluşturmaktadır (Halder ve Purkait, 2020). Biyo bazlı nanomalzemeler arasında, doğal selülozik kaynaklardan türetilen nanokristalin selüloz, geniş yüzey alanı, yüksek modülü, iyi termal stabilitesi ve olağanüstü mekanik özellikleri nedeniyle dünya çapında artan ilgi görmektedir. Nitekim nanokristalin selülozun polimer bazlı kompozitlerin mekanik özelliklerini güçlendirmede etkili olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, yüzeydeki çok sayıda hidroksil grubu genellikle nanokristalin selülozun polimer matris içinde zayıf bir şekilde dağılmasına neden olur ve bu da takviye veriminin azalmasına yol açar (Jin vd., 2020).

En önemli polisakkaritlerden biri olan pektin, sağlığa olan faydaları, jelleşme, koyulaştırma ve emülsifikasyon performansları nedeniyle gıda ve ilaç endüstrisinde onlarca yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır (Li vd., 2021). Pektin, benzersiz yapısal ve biyokimyasal özellikleri nedeniyle, yaygın olarak sayısız gıda ürünüde, ilaç endüstrisinde ve yenilebilir filmlerin, plastikleştiricilerin, kâğıt ikamelerinin ve köpüklerin geliştirilmesi gibi diğer uygulamalarda bir bileşen olarak eklenen bitki bazlı bir hidrokolloiddir. Farklı fonksiyonel gruplar ve belirli yapısal modifikasyonlar pektin moleküllerinin birçok amaç için uygulanmasına olanak sağlar bunun başlıca nedeni kolay erişilebilirliği, toksik olmayan özellikleri ve ucuz üretim maliyetidir (Chandel vd., 2022). Suda çözünür bir anyonik biyopolimer olan pektin, en çok ticarileştirilen biyopolimerler arasında öne çıkmaktadır. Pektin, bitkilerin hücre duvarının yapısal bir polisakaritidir yüksek moleküler ağırlığa sahip bir makromolekül olarak bilinir, bir hidrojele dönüştürülebilir ve esnek bir

polimer zincirleri ağı oluşturabilir. Ancak araştırmalar, döngüsel biyoekonomi kavramına uygun olarak tarımsal endüstriyel kalıntıların değerlendirilmesi için yeşil bir seçenek olarak kendini gösteren çeşitli endüstriyel yan ürünlerden pektinin ekstraksiyonu üzerine odaklanmıştır (Freitas vd., 2021). Günümüzde ticari pektin, narenciye (limon, misket limonu, portakal) kabuklarından (%85,5) elde edilirken, küçük bir kısmı elma posası (%14,) ve şeker pancarı küspesinden (%0,5) elde edilmektedir (Picot-Allain, Ramasawmy ve Emmambux, 2022).

Aljinat, koyulaştırıcı, emülsifiye edici madde, jelleştirici durum, stabilize edici enzim veya ilaç taşıyıcısı olarak büyük ölçekte kullanılır. Aljinat yenilebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen filmlerin üretimi için yüksek olasılıkla güçlü bir lifli şablon düzenleyebilir. Böylece, iki veya daha fazla biyopolimer arasındaki kombinasyon ve bileşenlerle birleştirme, mikrobiyal bozulmayı, oksidatif ekşimeyi ve nem kaybını engelleyerek gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak veya kalitesini korumak için gereklidir. (Abdin, El-Beltagy, El-Sayed ve Naeem, 2021).

Karbon kuantum noktaları (KKN'ler) küçük boyutları ve nispeten güçlü floresans özellikleriyle bilinen yeni sıfır boyutlu karbon bazlı nanomalzemelerdir (Wang, Feng, Dong ve Huang, 2019). Son yıllarda KKN'ler elektrokimyasal, kimyasal ve uyarılmaya bağlı lüminesans özellikleriyle birlikte büyük ilgi gördü. Karbon nanotüpler, nano-elmaslar, fullerenler ve grafen levhalar gibi diğer gelişmiş karbon nanomalzemelerle karşılaştırıldığında KKN'ler, kolay, hızlı ve ucuz olmanın yanı sıra ultra ince boyutlara sahip, izotropik şekillerden ve değiştirilebilir yüzey işlevlerinden oluşan önemli özelliklerini göstermektedir. KKN'ler düşük toksisiteye, hidrofilik yüzeye, yanıp sönmeyen floresans, ışıkla ağartma direnci, kolay pasifleştirme, kimyasal stabiliteye sahiptir. Hem çevresel hem de biyolojik güvenlik tehlikeleri nedeniyle KKN'ler, arzu edilen özelliklere sahip, toksik olmayan ve çevre dostu alternatiflerin sentezlenmesine yönelik büyük araştırma girişimlerinde ön sıralarda yer almaktadır (Azam, Najabat Ali ve Javaid Khan, 2021). Tekdüze bir boyut dağılımı elde etmek için karbon kuantum noktalarının sentezini sıklıkla diyaliz, santrifüjleme veya filtreleme takip eder (Wu, Li, van der Mei, Busscher ve Ren, 2021). KKN'ler, düşük sitotoksite, yüksek emisyon kuantum verimi ve kimyasal eylemsizlik açısından geleneksel organik floroforlardan ve yarı iletken KN'lerden daha iyi performans gösterir (Rasal vd., 2021). Karbon noktalarının fotolüminesans özellikleri, algılama uygulamalarında belirgin yollar sunar. Özellikle, floresan sistemlerde enerji

transferi, floresans söndürme ve floresan spektrumlarının moleküler ortamlara duyarlılığı gibi iyi bilinen süreçlerin tümü, karbon noktalarının biyo ve kimyasal algılamada geniş uygulamalarına işaret etmektedir. Bununla birlikte, bu yaklaşımın dezavantajları pahalı karbon malzemelerinin gerekliliği, yüksek sıcaklık, toksik organik çözücüler ve uzun reaksiyon süresidir (Nazri, Azeman, Luo ve Bakar, 2021). KKN'leri üretmek için iki sentetik yöntem vardır: Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlar. Yukarıdan aşağıya yaklaşım karbon açısından zengin büyük malzemeleri karbon kaynağı olarak parçalamasıdır yani bir başka deyişle karbonlu makromoleküllerin kimyasal, fiziksel veya elektrokimyasal yöntemlerle nano boyutlu KKN'lere yok edilmesi veya dağıtılmasıdır. Elektroliz, ultrasonikasyon, lazer ablasyon ve asit tedavisi bu yaklaşıma örnek olarak verilir. Aşağıdan yukarıya süreçte küçük öncü moleküllerden karbon kuantum noktalarını sentezler yani mikro moleküller bir dizi polimerizasyon ve karbonizasyon reaksiyonundan geçer. Hidrotermal, solvotermal işlem, mikrodalga bu yaklaşıma örnektir (Azam vd., 2021; Nazri vd., 2021; Wu vd., 2021).



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Gıda Ambalajları ve Özellikleri

Ambalaj, ürünleri ekonomik fiyatlarla, güvenli bir şekilde tüketiciye ulaştıran sanat, bilim ve teknolojidir (Priyadarshi ve Rhim, 2020). Ambalaj, gıdayı her türlü fiziksel, kimyasal ve biyolojik tehlikeden koruyan, koruyucu bir tabaka olarak bilinir (Liu vd., 2021). İster fiziksel hasarın ister dış kontaminasyonun veya bozulmanın önlenmesi olsun, ürünlerin korunması için ambalajlama gereklidir (Ahankari vd., 2021). Gıda ambalajı, endüstri taleplerini ve tüketici isteklerini karşılamak, gıda güvenliğini sağlamak ve gıdayı dış kontaminasyondan optimum maliyetle korumak için gıdanın işlenmesi, taşınması, dağıtılması, perakende satışı, korunması ve saklanması için koordineli bir sistem olarak temsil edilmektedir (Haghighi, Licciardello, Fava, Siesler ve Pulvirenti, 2020). Taze gıda ürünleri, nakliye, depolama veya kimyasal reaksiyonlar, enzim etkisi ve mikrobiyal bozulmanın neden olduğu içsel faktörlerden kaynaklanabilecek fiziksel yaralanmalar nedeniyle kolayca bozunur. Bu nedenle ambalaj kullanımı, gazlara (oksijen, karbon dioksit), su buharına, toza, sıcaklığa, ışığa karşı bariyer görevi gördüğü için gıdanın korunması ve muhafazası için iyi bir seçimdir (Flórez, Guerra-Rodríguez, Cazón ve Vázquez, 2022; Rodrigues, Souza, Coelho ve Fernando, 2021). Ambalaj, gıdanın korunmasında, raf ömrünün uzatılmasında ve gıda israfının azaltılmasında kritik bir rol oynamaktadır (Hadidi vd., 2022). Gıda ambalajında çok sayıda yenilik ve yeni çözüm fırsatı sunan çok önemli hususlardan bazıları kullanıcı dostu ve çevre dostu trendlerdir. Kullanıcı dostu ambalaj, tüketicinin rahatlık, maksimum gıda kalitesi ve minimum ambalaj atığı arzusunu karşılar. Yüksek düzeyde gıda güvenliğinin sağlanması ve çevredeki atmosferle etkileşimden korunması, ambalajın sahip olması gereken temel özelliklerden biridir (Nešić vd., 2019). Bir iletişim aracı olarak tüketiciyi ürünün içeriği, raf ömrü ve saklama koşulları hakkında bilgilendirir (Pauer, Wohner, Heinrich ve Tacker, 2019). Üstelik ambalaj, duygusal tepkiler yaratabilir ve tüketicileri bir ürünü satın almaya motive edebilir (Nguyen, Parker, Brennan ve Lockrey, 2020).

2.2. Gıda Ambalajı Kullanımının Amaçları

Gıda ambalajının temel amacı, gıdanın en ekonomik şekilde saklanması hem endüstriyel hem de tüketici ihtiyaçlarının karşılanması, gıda güvenliğinin sağlanması ve çevresel

etkilerin en aza indirilmesidir (Sharma, Barkauskaite, Jaiswal ve Jaiswal, 2021). Toplumda hayati bir rol oynar; gıda ve gıda ürünlerini olası hasarlardan ve bozulmalardan korurken güvenlik ve hijyeni sağlar ve gıda israfını etkin bir şekilde azaltır (Petkoska vd., 2021). Bir yerde hazırlanan gıdanın, ilk hasat veya üretimden günler, haftalar, hatta aylar sonra başka bir yerde tüketicilere sunulmasında önemli bir rol oynar (Priyadarshi ve Rhim, 2020). Gıda zinciri boyunca kimyasal, fiziksel ve biyolojik tehlikelerden korumada önemlidir (Flórez vd., 2022). Ayrıca ekonomik açıdan gıda ambalajı, üreticilerin gıdanın taşınması, yönetimi ve depolanması sırasında oluşabilecek zararlardan kaynaklanan ekonomik kayıpların önlenmesinde rol oynar (Rodrigues vd., 2021).

2.3. Gıda Ambalajında Aranılan Özellikler

Ambalaj dört ana işlevi yerine getirebilmelidir: Koruma, muhafaza (küçük öğeler tek bir pakette gruplandırılabilir), bilgi iletimi (ambalajın veya ürünün nasıl kullanılacağı, taşınacağı, geri dönüştürüleceği veya imha edileceği) ve pazarlama (Rodrigues vd., 2021). İlk olarak, ambalaj malzemeleri, örneğin depolama sırasında ambalajdan gıda ürününe zehirli kimyasalların sızması nedeniyle sağlık açısından sorun yaratmayan maddelerden üretilmelidir. İkincisi, ambalaj malzemelerinin elastiklik modülü, akma gerilimi, kopma uzaması, esneklik ve gerilebilirlik gibi spesifik uygulamaya uygun mekanik özelliklere sahip olması gerekir. Üçüncüsü, ambalaj malzemeleri, sıvıların (su ve yağ) veya gazların akışını kısıtlama yeteneği gibi uygun bariyer özelliklerine sahip olmalıdır. Dördüncüsü, ambalaj malzemelerinin çevresel koşullara (ışık, nem, sıcaklık ve oksijen) karşı dayanıklı olması gerekir böylece ürünün ömrü boyunca bütünlüklerini ve arzu edilen fonksiyonel özelliklerini korurlar (Cheng vd., 2022). Ambalaj malzemesi, gıdanın imhasına kadar depolanması sırasında dayanıklılık ve sağlamlık özelliklerinden ödün vermeden optimum işlevi sürdürebilmelidir (Ncube, Ude, Ogunmuyiwa, Zulkifli ve Beas, 2020). Ambalajın insan sağlığı açısından herhangi bir risk taşıması, gıdanın fizikokimyasal ve organoleptik özelliklerini değiştirmemesi, ambalajın iyi üretim uygulamalarına göre üretilmesi ve işlenmesi gerekir ve ambalajın içeriğindeki ürün hakkında yanıltıcı bilgi sunmaması gerekir (Díaz-Montes ve Castro-Muñoz, 2021). Kolay taşınması, kolay açılması ve dağıtılmasının yanı sıra gıdanın ambalaj içerisinde hazırlanması tüketiciye kolaylık sağlayan ambalaj örnekleridir (Nešić vd., 2019). Üretilen gıdanın %30'undan fazlasının taşıma veya hasat uygulamaları sırasında oluşan bozulmalar nedeniyle çöplüklerde biriktirildiği tahmin edilmektedir. Uygun gıda ambalajı seçimi aynı zamanda

gıda kalitesinde (yani renk, tat), mikroorganizma gelişiminde, lipid oksidasyonunda ve gıdadaki besin maddelerinin bozulmasında olumsuz bir değişiklik olmamasını sağlamalıdır (Petkoska vd., 2021).

2.4. Gıda ambalajında Termal/ Mekanik/ Bariyer/Optik özellikleri

Gıda ambalajı malzemesi için önemli olan özellikler termal, mekanik, kimyasal reaktivite, optik, gaz ve nem bariyeri özellikleridir (Ncube vd., 2020).

2.4.1. Termal özellikleri

Herhangi bir polimerin, özellikle doğal polimerlerin termal özellikleri çeşitli analiz ve testlerle incelenir. Bu önemli testlerden bazıları termogravimetri (TG), dinamik mekanik analiz (DMA), DSC, termomekanometri (TMA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometridir (FTIR) (Liu vd., 2021). Termal özelliklerinin değerlendirilmesi, hazırlama, işleme, taşıma ve raf ömrü sırasında farklı ısı değişimlerine maruz kalmaları nedeniyle gıda ambalajlama uygulamalarında kritik bir faktör olarak kabul edilmektedir (Hadidi vd., 2022). İyi termal özellikler, ürünleri depolama sırasında termal hasara karşı korur ve ürünleri yüksek sıcaklıklarda depolarken ambalaj malzemelerinin deformasyonuna ve bozulmasına karşı direnç gösterir. (Ncube vd., 2020).

2.4.2. Bariyer özellikleri: gaz bariyeri özellikleri, nem bariyeri özellikleri, oksijen bariyeri özellikleri

İyi ambalaj filmlerinin geliştirilmesine yardımcı olan tüm diğer faktörlere ek olarak, bariyer özellikleri de bozulmayı önlemede en önemli faktör olarak kabul edilir. Ayrıca herhangi bir filmdeki oksijen ve nem bariyeri özelliklerinin daha iyi paketlemeye yardımcı olduğu ve büyük gıda kayıplarını önlediği birçok deneyde araştırılmış ve kanıtlanmıştır. Cam, plastik ve metaller uygun bariyer özelliklerine sahip geleneksel ambalaj malzemeleri olarak kabul edilir. Ancak bunların sınırlılığı, ağır olmaları, taşımanın zorluğu ve geri dönüşümlerinin zor olmasıdır. Bu sorunun üstesinden gelmek için doğal polimerler ambalaj malzemelerinde kullanılır (Liu vd., 2021).

Bariyer özellikleri, gıda ürünlerinin korunmasında önemli bir rol oynamaktadır çünkü ambalaj filmlerinin ana işlevlerinden biri, gıdaların bozulmasını geciktirmek için gıdaları çevredeki atmosferden ayırmaktır (Flórez vd., 2022). Gazın (oksijen, nitrojen ve karbon dioksit), nemin ve aroma geçirgenliğinin önlenmesi, paketlenmiş gıdaların bozulmasını ve özelliklerindeki değişiklikleri yavaşlatır veya azaltır (Nešić vd., 2019).

Depolama sırasında gıdanın kalitesini korumak için ambalajın içinde belirli gaz bileşimlerinin muhafaza edilmesi gerekir. Bu gaz karışımları oksijen, nitrojen ve karbondioksitten oluşur. Gaz tutucu ambalajlar, gıda ürünlerini kurutan ve mikropların büyümesi için elverişsiz bir ortam oluşmasına yol açan gazları uzaklaştırma eğilimindedir (Sharma vd., 2021). Biyopolimerler genellikle hidrofiliktir ve bu nedenle nemdeki bir artış, gaz geçirgenliğinde bir artışa neden olur (Ncube vd., 2020). Polimerik film tasarlanırken oksijen, karbondioksit, etilen ve çeşitli aromatikler gibi diğer gazlara karşı geçirgenlik de çok önemlidir (Motelica vd., 2020).

Nem bariyeri, ambalaj malzemesinden istenmeyen buharın geçmesini engelleme özelliğidir. Bu özellik geçirgenlik, yayılma, bariyer boyunca çözünürlük ve ambalaj malzemesinin neme olan ilgisinden etkilenir. Biyobazlı ambalaj malzemelerinin nem bariyeri özellikleri genellikle geleneksel malzemelerinkinden daha düşüktür (Ncube vd., 2020).

Ambalajdaki oksijen, aerobik bakterilerin büyümesini kolaylaştırır ve gıdada yağ ekşimesi ve etin kararması gibi istenmeyen değişikliklere neden olur. Ambalaj malzemesinde oksijen tutucu olarak demir, titanyum, çinko vb. gibi çeşitli oksijenle reaktif malzemeler kullanılmaktadır (Sharma vd., 2021). Oksijen, gıdanın renk, koku ve tadındaki değişikliklerden, mikroorganizma büyümesinden, enzimatik esmerleşmeden ve vitamin kaybından sorumlu olan oksidasyon reaksiyonları gibi gıdalardaki birçok bozunma reaksiyonunda rol oynar. Ayrıca taze meyve ve sebzelerin solunumu için oksijen geçirgenliği şarttır (Cazón ve Vázquez, 2020). Ambalajın oksijen bariyeri özelliği, taze gıdaların bozulmadan korunmasında ve ürünün raf ömrünün uzatılmasında da kritik bir rol oynar (Hadidi vd., 2022).

Su buharı geçirgenliği (WVP) gibi bariyer özellikleri, çevre ile gıda arasındaki su transferini önleyebilmeleri veya en azından azaltabilmeleri gerektiğinden gıda ambalaj

malzemelerinin kalitesinde önemli faktördür (Vianna vd., 2021). Gıdanın korunmasında çok önemli bir rol oynar (Motelica vd., 2020). Su buharı geçirgenliği (WVP) ve yüzey hidrofobikliği, ambalaj malzemesinin hidrofobikliğini/hidrofilikliğini belirlemeye olanak tanıyan su temas açısının (WCA) ölçülmesiyle değerlendirilir (Sharma vd., 2021). Genel olarak asıl amaç, gıda ile çevredeki atmosfer arasındaki nem transferini önlemek için su buharı geçirgenliği değerlerini mümkün olduğu kadar düşük tutan filmler geliştirmektir (Flórez vd., 2022).

2.4.3. Mekanik özellikleri

Ambalaj genellikle gıda ürünlerini mekanik streslerden korumak için kullanılır (Hadidi vd., 2022). İyi bir gıda ambalaj malzemesinin temel gereksinimi sağlam mekanik özelliklere sahip olmaktır (Ahankari vd., 2021). Gıda ambalaj malzemelerinin depolama, taşıma, işleme ve nakliye sırasında bütünlüklerini koruması gerektiğinden mekanik dayanıklılıkları ve uzayabilirlikleri kritik öneme sahiptir. Ayrıca gıda ambalajının mekanik mukavemeti, tüketim ve nakliye sırasında gıda ürünlerinin dokusunu etkiler (Hadidi vd., 2022). Gerekli mekanik özellikler, paketlenmiş ürünlerin dış kuvvetlerden korunmasını ve ambalaj malzemesinin, paketlenmiş ürünleri içerecek yeterli dayanıklılığa sahip olmasını sağlar (Ncube vd., 2020). Biyopolimer bazlı filmlerin çeşitli özellikleri arasında termal ve mekanik davranışlar çok önemlidir (Vianna vd., 2021). Biyopolimerlerin mekanik özellikleri zayıftır. Biyopolimerde nanoselülozun varlığı, ortaya çıkan nanokompozitin gücünü ve modülünü artırır (Ahankari vd., 2021). Belirli bir biyopolimer için uygun bir plastikleştirici seçimiyle, film geçirgenliğinde minimum bir artışla filmin mekanik özelliklerinin optimizasyonu sağlanabilir ve bunun yanı sıra filmin esnekliği ve dayanıklılığının artırılması da mümkündür (Petkoska vd., 2021). Monomerlerin çapraz bağlanması veya aşılması, gerekli özellikleri iyileştirmek için değerlendirilmiştir (Ahankari vd., 2021). Ek olarak, kalsiyum tuzları doku arttırıcılar olarak kullanılabilir çünkü bu tuzlar karboksillenmiş polimerlerle etkileşime girer ve ürünün sertliğini artıran çapraz bağlı bir ağ oluşturur (Petkoska vd., 2021). Mekanik özelliklerin ölçülmesi, işleme koşulları altındaki davranışının tahmin edilmesine olanak sağlar. Filmin kopmadan önce dayanabileceği maksimum gerilime çekme mukavemeti denir. Ayrıca, bir filmin mekanik mukavemetinin kompozit polimerin bileşimine, moleküller arası kuvvetlerine, kristallik derecesine ve film ağının mikro yapısına bağlı olduğu dikkate alınmalıdır (Flórez vd., 2022). Genel olarak filmin çekme mukavemeti (TS) ve kopma uzaması (EB), filmin

maksimum gerilim mukavemetini ve esnekliğini belirtmek için kullanılır. Filmlerin mekanik özellikleri esas olarak film matrisinin iç yapısı ve etkileşim kuvveti ile ilgilidir (Zhang vd., 2021). Biyopolimer bazlı filmlerin birincil mekanik parametreleri esas olarak çekme mukavemeti (TS) ve kopma uzaması (EB) açısından ölçülür. Çekme mukavemeti, filmin gerilim kuvvetlerine karşı direncini temsil eder ve kopma uzaması esnekliği gösteren esneme kapasitesini belirler (Vianna vd., 2021). Ayrıca antimikrobiyal ve antioksidan özellikler de sağlayarak polimerik filmlerin optik yapı, çekme mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olurlar (Asgher vd., 2020). Çoğu çalışmada nanokristalin selülozun dahil edilmesi filmlerin çekme mukavemetini arttırdığı ancak kopma uzamasını azalttığı belirtilmiştir. Kopma uzamasındaki azalma büyük ölçüde bir dolgu maddesi olarak nanokristalin selüloz ile aljinat matrisi arasındaki güçlü etkileşimle ilgilidir. Nanokristalin selüloz kombinasyonu aljinat matrisinin hareketini sınırlandırır ve filmin sertliğini artırır (Zhang vd., 2021).

2.4.4. Optik özellikler; parlaklık, renk, şeffaflık

Ambalaj malzemelerinin rengi, şeffaflığı ve parlaklığı gibi özellikler gıda ürününün görünümünü ve tüketici tarafından kabul edilebilirliğini etkiler (Sharma vd., 2021). Ambalajın şeffaf olması tüketicilerin ambalajın içindeki ürünü görmesine olanak sağlar tüketici ürünün kalitesini görünümüne göre değerlendirebilir. Bu özelliklerle taze et, şekerleme, meyve ve sebze gibi gıdalar için önemlidir (Ncube vd., 2020).

2.5. Gıda Ambalaj Çeşitleri

Birincil, ikincil ve üçüncül olmak üzere üç tip ambalaj vardır (Ncube vd., 2021). Gıda ürünlerinin herhangi bir kimyasal, fiziksel veya biyolojik saldırıdan kaçınmak için birincil, ikincil ve üçüncül ambalajlarla paketlenmesi gerekmektedir (Chhikara ve Kumar, 2022). Birincil ambalaj, ürünlerle doğrudan temas halinde olan ve tüketici tarafından kullanılacak olan ambalajdır. İkincil ambalaj, taşıma için ayrı birimleri (birincil ambalajlar) bir arada gruplandırır ve perakende satış mağazalarında reklam için birincil ambalajı sergileyebileceği rafa hazır olacak şekilde tasarlanabilir. Üçüncül ambalaj, ikincil ambalajlı ürünlerin depolanması ve taşınması içindir (Ncube vd., 2021).

2.5.1. Geleneksel ambalaj

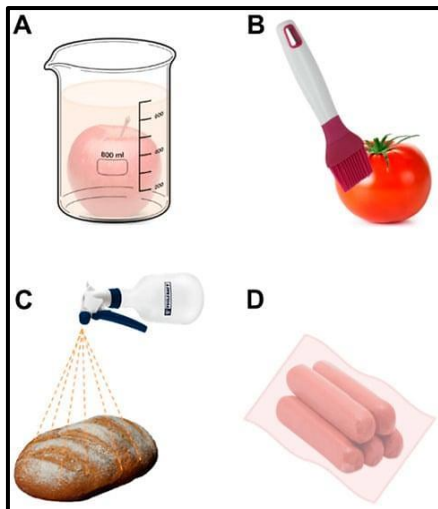
Geleneksel ambalaj genellikle tüketiciye ulaştığında veya paketlenmiş içeriği kullandıktan sonra atılan tek kullanımlık bir üründür (Petkoska vd., 2021). Geleneksel gıda ambalajları öncelikle mekanik destek sağlamak ve gıdaları mikroorganizmalar, nem, oksijen, koku, tozlar ve mekanik kuvvetler gibi dış etkenlerden izole etmek için kullanılmaktadır (Zhang vd., 2020). Geleneksel ambalaj malzemeleri öncelikle gıdaları mekanik suiistimallerden, zararlı ışık dalgalarından ve istenmeyen reaksiyonları teşvik eden gazlardan korumak ve ayrıca bozulmaya neden olan patojenik mikroorganizmalar veya toksik kimyasalların neden olduğu kirlenmeyi önlemek için tasarlanmıştır (Cheng vd., 2022). Gıda ambalajında geleneksel olarak kullanılan en yaygın malzemelerden bazıları kâğıt, plastik, cam, çelik, alüminyum ve farklı alaşımlardır (Petkoska vd., 2021). Bu malzemeler önemli ölçüde çevre kirliliğine ve yenilenemeyen kaynaklara yönelik üretim gerekliliklerine neden olur (Nešić vd., 2019). Geleneksel olarak, yaygın kullanılan birçok ambalaj malzemesi, polietilen tereftalat, polietilen, polivinil klorür, polipropilen ve polistiren gibi petrol bazlı plastiklerden üretilmiştir (Cheng vd., 2022). Polipropilen, polyester ve etilen vinil alkol ve diğerleri gibi petrol bazlı polimerlerin geliştirilmesi, metal, cam veya karton ambalajların plastik ambalajlara dönüştürülmesine olanak sağlamıştır (Flórez vd., 2022). Halen geleneksel gıda ambalajlarını uygulayan büyüyen gıda endüstrisi, ambalaj atıklarının artmasına neden olmaktadır. Ancak dünya çapında tüketiciler arasında, geleneksel ambalajların, özellikle de plastik ürünlerin, çok kullanışlı olmasına rağmen çevreye, su kaynaklarına ve tüm ekosisteme büyük zararlar verdiği konusunda artan bir farkındalık vardır (Nešić vd., 2019).

Geleneksel gıda plastik ambalaj çözümleri genellikle doğrusal ekonomilere dayanmaktadır ve bu nedenle bunların sürekli kullanımı, yenilenemeyen kaynakların tükenmesine, üretim ve nakliye sırasında sera gazlarının emisyonuna ve ayrıca katı atık oluşumuna yol açacaktır (Ncube vd., 2021). Geleneksel ambalajlar, bazı malzemeler için nispeten yüksek geri dönüşüm oranlarına (belirli kâğıt ve karton için %20'nin üzerinde geri dönüşüm oranı) rağmen muazzam bir çevresel yük oluştururken, çeşitli plastikler gibi diğerleri genellikle düşük geri dönüşüm oranlarıyla (%20'den az) geri dönüştürülür (Petkoska vd., 2021). Geleneksel ambalajlama, muhafaza ve korumanın temel işlevlerini yerine getirirse de, günümüzde tüketici tercihleri ve gereksinimleri, geliştirilmiş özelliklere sahip yeni ambalajlama sistemlerinin geliştirilmesine yol açmaktadır (Ribeiro, Estevinho ve Rocha,

2021). Geleneksel gıda muhafaza yöntemleri, belirli bir düzeyde koruma sağlayabilir ancak aynı zamanda besin değerini azaltarak gıda kalitesini olumsuz yönde etkileyebilir. Gıda güvenliği ve kalitesini garanti altına almak için alternatif ve yenilikçi stratejilere ihtiyaç vardır (Zhang vd., 2021). Geleneksel ambalaj malzemelerini yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerle değiştirmedikçe, plastiklerin yarattığı ekolojik etki çözülemez (Motelica vd., 2020). Geleneksel ambalaj malzemeleriyle (kâğıt, plastik, metal ve cam gibi) karşılaştırıldığında polisakkarit bazlı malzemelerin iki önemli avantajı vardır: Yenilebilirlik ve çevre dostu performans (Zhao vd., 2021).

2.5.2. Gıda kaplamaları

Kaplamalar doğrudan gıdanın yüzeyine püskürtme veya filmleri daldırma şeklinde yapılır. Kaplamalar, oksijene, neme ve karbondioksit maruz kalmayı engellemek için gıda ürünlerinin yüzeylerine doğrudan uygulanan doğal polisakkaritler veya protein malzemeleridir. Ayrıca gıdaların raf ömrünü uzatmak için oksidasyon veya mikrobiyal etkilerden kaynaklanan gıda bozulmalarını da azaltır (Luo vd., 2022). Kaplamalar, taze ürünlerin gıda kalitesini ve gıda güvenliğini sağlamaya yönelik işlevselliğini daha da artırmak amacıyla fonksiyonel antimikrobiyal ve antioksidan maddeler için taşıyıcı görevi de görebilir (Kumar, Ye, Dobretsov ve Dutta, 2019).



Resim 2.1. Gıda kaplamada kullanılan ana teknikler. a) Daldırma; b) Yayılm; c) Püskürtme; d) Sarılmış (Díaz-Montes ve Castro-Muñoz, 2021)

Çevre dostu alternatiflere olan ilgi, gıda ambalaj endüstrisini alternatif, güvenilir ve sürdürülebilir kaplama ürünü aramaya yöneltti (Nechita ve Roman, 2020). Kaplamaların

çoğu yenilebilir ve çevre dostu doğal polimerlerden yapılmıştır. Doğrudan biyokütleden elde edilebilirler ve sadece antimikrobiyal özellikler ve nem bariyeri sağlamakla kalmayıp aynı zamanda gaz değişimini ve oksidasyon sürecini kontrol etmek için kaplama olarak kolayca kullanılabilirler (Liu vd., 2021).

2.5.3. Aktif ve akıllı ambalaj

Aktif ve akıllı ambalaj, çoğunlukla Amerika Birleşik Devletleri, Avustralya ve Japonya'da olmak üzere dünya çapında kullanılırken, Avrupa'da Avrupa Birliği (AB) mevzuat değişikliklerinin (EC Yönetmeliği, 1935/2004) ardından kullanılmaya başlandı. AB'nin aktif paketleme tanımı (Avrupa düzenlemesi [EC] No. 450/2009'da tanımlandığı gibi), aktif paketleme sistemlerinin "paketlenmiş gıdaya veya onu çevreleyen çevreye madde salan veya emen bileşenleri kasıtlı olarak birleştirmek" üzere tasarlandığını belirtmektedir. Bu şekilde “paketlenmiş gıdanın raf ömrünü uzatmayı veya durumunu korumayı veya iyileştirmeyi amaçlıyorlar” (Petkoska vd., 2021). Yine bu bağlamda, nanopartiküllerin, bitki özlerinin ve uçucu yağların dahil edilmesi, filmlere akıllı veya aktif işlev özelliği kazandırmaktadır (Vianna vd., 2021).

Aktif ambalajlama

Aktif ambalajlama, bozulabilir gıdaların raf ömrünü uzatmak, ürünle etkileşimi nedeniyle hazırlanan gıdaların kalitesini, duyu özelliklerini ve güvenliğini korumak veya geliştirmek için kullanılan yeni bir yöntemdir (Flórez vd., 2022; Sharma vd., 2021). Aktif gıda ambalaj filmleri, gıdanın içinde ve gıda ile çevre arasında kütle transferini (su buharı, oksijen, karbon dioksit ve çözünen maddeler) engelleyebilen ince malzeme katmanlarıdır (Zhang vd., 2022). Ayrıca aktif paketleme, gıdalara aktif bileşiklerin eklenmesinin yerini alır, ambalaj malzemelerinden gıdaya partiküllerin hareketini azaltır, patojenik ve patojenik olmayan mikroorganizmaların büyümesinin engellenmesi veya kirletici maddelerin taşınmasının önlenmesini sağlar (Flórez vd., 2022; Sharma vd., 2021). Aktif gıda ambalaj filmlerine olan ilgi, uzun raf ömrüne sahip güvenli, kullanışlı gıdalara yönelik artan tüketici talebi ve biyolojik olarak parçalanamayan petrol bazlı plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel kaygılar nedeniyle daha da artmıştır. Aktif filmler bazı gıda koruma uygulamalarında plastik ambalaj malzemelerinin yerini alabilir (Zhang vd., 2022). Aktif paketleme, kaliteyi korumak veya bozulmasını geciktirmek için gıdaya

doğrudan veya dolaylı olarak madde salabilen, yayan, emebilen veya temizleyen malzemelerin kullanımından oluşur. Bu paketleme teknolojisi, örneğin polimerik bir matrise, kaplamalara veya etiketlere, pedlere veya poşetlere dahil edilen antioksidan veya antimikrobiyal özelliklere sahip aktif bileşikleri kullanır. Uygulanan aktif bileşikler (fenolik bileşikler gibi), örneğin karpuz ve kenevir gibi endüstriyel bitkilerden, alglerden, şifalı otlardan, baharatlardan, meyvelerden veya sebzelerden elde edilebilir (Rodrigues vd., 2021). Doğal ekstraktlardan elde edilen antimikrobiyal ve antioksidan gibi koruma ajanlarını içeren, birçok fonksiyonel bileşenin taşıyıcısı olarak çalışabilen aktif filmler geliştirilmektedir (Cazón ve Vázquez, 2020). Bu paketleme sistemi aynı zamanda gıda kaynaklı hastalık salgınlarının ve gıda geri çağırımlarının azaltılmasında da büyük avantaja sahiptir (Sharma vd., 2021).

Akıllı ambalajlama

Avrupa Birliği akıllı ambalaj malzemelerini “paketlenmiş gıdanın durumunu veya gıdayı çevreleyen ortamı izleyen malzeme ve nesneler” olarak tanımlamaktadır (Cheng vd., 2022). Akıllı paketleme, iç veya dış ortamın analizi ve kontrolü yoluyla bir gıda ürününü takip ederek ve üreticilerden tüketicilere kadar tüm gıda tedarik zincirine her an bilgi sağlayabilir (Rodrigues vd., 2021). Akıllı paketleme, raf ömrünü uzatmak, kaliteyi artırmak ve potansiyel sorunlara karşı uyarmak için bilgileri algılama, kaydetme, izleme ve iletme gibi işlevleri yerine getirir (Flórez vd., 2022). Dolayısıyla bu materyaller tüketicilere, satın alma ve tüketim kararlarına yardımcı olabilecek gıdaların kalitesi ve güvenliği hakkında bilgi sağlamaktadır. Akıllı ambalaj malzemeleri kullanılarak gıdaların durumunun sürekli izlenmesi, gıda kalitesini artırır, gıda israfını azaltabilir ve tüketicileri gıda zehirlenmesinden koruyabilir (Cheng vd., 2022). Akıllı paketleme aynı zamanda aktif paketlemenin etkinliğini izlemek için de kullanılabilmektedir (Rodrigues vd., 2021).

2.5.4. Yeni nesil ambalajlar

Mikrobiyal kontaminasyonlar gıda ürünlerinin bozulmasına neden olur ve gıdaların raf ömrünü kısaltır, gıda kaynaklı patojenlerin olasılığını artırır. Gıda bozulması ekonomik kayıplara da neden olur. Bu sorunların üstesinden gelmek için araştırmacılar tarafından yeni gıda koruma stratejileri geliştirmeye yönelik büyük çabalar sarf edilmektedir (Khalid

ve Arif, 2022). Ambalaj malzemelerinden kaynaklanan atık oranının ve çevresel endişelerin artmasıyla birlikte, mevcut tüketici talepleri ve ihtiyaçları daha doğal, kaliteli, kullanışlı ve güvenli gıdalara yönelmekte ve bu da gıda endüstrisi için önemli bir zorluk oluşturmaktadır. Kirliliği artırmayan gıda ambalajlarına ve sürdürülebilir süreçlerle verimli bir şekilde üretilen ürünlere yönelik artan bir talep vardır. Dünya çapında pek çok araştırma sentetik ve petrol bazlı ambalajların biyolojik olarak parçalanabilen polimerik filmlerle değiştirilmesi olasılığına ilişkin araştırmalar yapmaktadır. Bu durum, gıda güvenliğini iyileştirebilecek ve gıda kalitesini artırabilecek sürdürülebilir ambalajların gelişmesine yol açmıştır (Flórez vd., 2022; Paixao, Lopes, Barros Filho ve Santana, 2019; Petkoska vd., 2021). Ancak biyolojik olarak parçalanabilen filmler yeşil bir alternatif olarak kullanılmakta olup çevre dostu olmaları, kolay ulaşılabilir olmaları ve maliyet avantajları nedeniyle tercih edilmesine yol açmıştır (Chhikara ve Kumar, 2022).

2.6. Gıdalarda Ambalajlama, Ekolojik Sorunlar ve Sürdürülebilirlik

Sürdürülebilir kalkınma, günümüzde mevcut olan kaynakların korunmasını ve aynı fayda ve fırsatların gelecekte de kullanılmasını sağlamak amacıyla ortaya çıkmıştır. Sürdürülebilirlik kavramı, atık miktarlarının önlenmesi veya azaltılması, yeniden kullanım konseptinin yaygınlaştırılması ve kullanım ömrü sonunda ürünlerin geri dönüştürülmesinin teşvik edilmesi ihtiyacını doğurmuştur (Ncube vd., 2021). İçinde bulunduğumuz modern çağda tüketicilerin gıda ambalajına, kalitesine, imha şekillerine ve çevresel kaygılara yaklaşımlarındaki değişim, araştırmacıları ve üreticileri biyobazlı sürdürülebilir ambalaj malzemeleri ve döngüsel ekonomik süreçleri benimsemeye zorluyor (Kumar vd., 2022).

Sürdürülebilir gıda ambalajının amacı, ekonomik ve çevre sağlığını iyileştirebilecek fonksiyonel veya yenilikçi malzemeleri ambalajlara entegre etmektir. Sürdürülebilir gıda ambalajı, çevredeki plastik atık birikimini gidermeye, tüketimi veya sınırlı fosil yakıt rezervlerine bağımlılığı azaltmaya ve gıda israfını en aza indirmeye ve böylece gıda kaynaklarından tasarruf sağlamaya hizmet eder (Ncube vd., 2020). Çevre dostu ambalaj, sürdürülebilir kalkınmaya katkıda bulunma konusunda büyük bir potansiyele sahiptir. Sürdürülebilir ambalaj, yaşam döngüsü boyunca bireyler ve topluluklar için faydalı, güvenli ve sağlıklıdır; performans ve maliyet açısından piyasa kriterlerini karşılar; yenilenebilir enerji kullanılarak tedarik edilir, üretilir, taşınır ve geri dönüştürülür; yenilenebilir veya geri dönüştürülmüş kaynak malzemelerin kullanımını en

üst düzeye çıkarır; temiz üretim teknolojileri ve en iyi uygulamalar kullanılarak üretilmektedir; malzemeleri ve enerjiyi optimize edecek şekilde fiziksel olarak tasarlanmıştır; ve biyolojik veya endüstriyel beşikten beşiğe döngülerde etkili bir şekilde geri kazanılır ve kullanılır (Nguyen vd., 2020).

Ancak petrol bazlı plastik malzemelerin ayrışması onlarca yıl alıyor ve bu da çevresel sürdürülebilirliği daha da kötüleştirecek bu nedenle, plastik malzemelerin değiştirilmesi çevremizi korumak için çok önemlidir. Çağdaş dünyada, endüstriyel sektörlerin daha temiz, sürdürülebilir ve daha yeşil bir atmosfere doğru ilerlemesi için pek çok fırsat bulunmaktadır. Şu anda, farklı biyopolimerler dünya çapında hızla büyüyen pazarlara katkıda bulunmaktadır (Khalid ve Arif, 2022). Son yirmi yılda, daha yeşil ve daha sürdürülebilir uygulamalara yönelik hareket ivme kazandı ve doğal gıda kaynaklarıyla rekabet etmeden erişilebilen, doğal olarak bol miktarda bulunan hammaddelerin kullanılmasına büyük ilgi gösterildi. Sürdürülebilir hammaddelerin kullanımı, Yeşil Kimya'nın temel hedeflerinden biri haline gelmiştir. Bu zihniyet, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından uygulanan 1990 Kirlilik Önleme Yasası, Birleşmiş Milletler (BM) tarafından kabul edilen Çevre ve Kalkınma Rio Bildirgesi gibi çevresel düzenlemelerin uygulanmasıyla desteklenmiştir. Daha sürdürülebilir yöntemlerin uygulanmasında akademinin rolü, kaynakların maksimuma çıkarılması çevreye zarar vermeyen solventlerin kullanımı ve enerji kaynaklarının değerlendirilmesi ile ilgili çeşitli literatür raporlarının yükselişi de açıkça görülmektedir (Silva, Silvestre, Vilela ve Freire, 2021).

2.6.1. Ekolojik sorunlar-plastikler

Plastikler özellikle ambalajlama uygulamalarında gıdaların korunmasında en yaygın kullanılan malzemelerdir (Asgher vd., 2020; He vd., 2024). Ancak plastik malzemeler gıdayı çevreden tam olarak koruyamaz dolayısıyla ürün kalitesini ve güvenliğini tam olarak sağlayamaz (Omerović vd., 2021). Plastikler yüksek işlevselliğe ve nispeten düşük maliyete sahiptirler, farklı türleri gıda ambalajı da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için farklı formlarda kullanılmaktadır (Ncube vd., 2021). Ne yazık ki plastik gıda ambalajlarının üstün özellikleri ve düşük fiyatları nedeniyle dünya çapında hızlı bir artış göstermektedir (Motelica vd., 2020). Plastik, üreticiler tarafından pazara daha az ambalaj malzemesiyle daha fazla ürün sunmak için genellikle uygun maliyetli bir çözüm olarak kullanılmaktadır (Nguyen vd., 2020). Plastikler, hafif olmaları, dövülebilir olmaları ve

esnek olmaları, döküm, laminasyon vb. gibi farklı yöntemlerle istenilen şekle getirilebilmeleri nedeniyle üreticiler açısından avantajlıdır (He vd., 2024). 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren fosil kaynaklardan üretilen, plastiklerden yapılan gıda ambalajlarının üretimi, nispeten düşük maliyeti, mekanik direnci ve uygulama çok yönlülüğü nedeniyle arttı (Vianna vd., 2021). İstatistiksel verilere göre, dünya çapında yıllık plastik kullanımının 320 milyon tonu aştığı belirtilmiştir (He vd., 2024).

Gıda ambalajlarında içeriği kirlenmeden ve bozulmadan korumak, taşıma ve depolamayı kolaylaştırmak için uzun süredir petrol bazlı plastik malzemeler (polietilen tereftalat, polipropilen ve polistiren gibi) kullanılmaktadır (Omerović vd., 2021). Günümüzde petrol bazlı ürünler, iyi özellikleri ve nispeten düşük fiyatları nedeniyle gıda ambalaj endüstrisinde en yaygın kullanılan malzemelerdir. Bununla birlikte, petrol bazlı malzemelerin yoğun kullanımı, sürdürülebilir kaynaklardan elde edilmedikleri, geri dönüştürülemediği veya biyolojik olarak parçalanamadığı için çevre üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır (Flórez vd., 2022). Hammaddede olarak ağırlıklı petrol ürünlerine dayalı olarak sentezlenen petrol bazlı polimerler, kaçınılmaz olarak kaynak kıtlığı sorunuyla karşı karşıyadır ve gelecekte maliyetlerin ortaya çıkması muhtemeldir; dahası plastiklerin bozunması yıllar aldığından ve kimyasallar açığa çıkararak gıdanın kalitesini düşürebildiğinden, plastik malzemelerin gıda paketleme amacıyla kullanımı geniş çapta eleştirilmektedir (Hadidi vd., 2022; Ncube vd., 2021).

Fosil yakıtlar plastik üretiminde kullanılan ana hammaddedir ve 2009 yılında dünya petrolünün %8'e kadarının üretime yönlendirildiği, bunun %50'sinin hammadde, diğer %50'sinin ise dönüşüm için yakıt olarak kullanıldığı rapor edilmiştir. 10 yıl sonra, 2019'da, küresel petrol üretiminin %10'u plastik üretimi için kullanıldı ve bunun %40'ı tek kullanımlık plastik üretimine ayrıldı. Plastik tüketimindeki yıllık artış, 2050 yılına kadar tahmini küresel plastik tüketiminin 500 milyon ton olacağını ve bunun en büyük tüketicisinin tek kullanımlık ürünler olacağını gösteriyor (Ncube vd., 2021). Her yıl kıyı bölgelerinden dünya okyanuslarına 90 milyon ton plastik atığın girdiği tahmin edilmektedir (Nguyen vd., 2020). Tek kullanımlık plastik ambalajların artmasının nedeni hareket halindeyken yiyecek ve içecek tüketimindeki artışın bir sonucudur. Küresel olarak, tek kullanımlık plastik ambalaj malzemeleri için düşük geri dönüşüm oranları vardır; plastik ambalajların yalnızca %14'ü geri dönüşüm için toplanır ve bunların yalnızca %5'i başarılı bir şekilde yeni plastiğe dönüştürülür. Atıklarla etkili bir şekilde başa çıkmak için,

"yap, kullan ve imha et" modelini takip eden eski yöntemi terk edilerek sürdürülebilir "yap, kullan, yeniden kullan ve geri dönüştür" modeli kullanılmalıdır.

2016 yılında Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), ticari balıklardaki mikro plastik kirliliğinin insan sağlığına yönelik artan riskleri konusunda bir uyarıda bulundu (Nguyen vd., 2020). Bu sorun özellikle plastiklerin ayrışmasının mikropplastik oluşumuna yol açtığı su ortamlarında belirgindir. Ayrıca mikropplastik kalıntıları insan vücuduna giriyor ve insan hücrelerinde ve dokularında birikiyor (He vd., 2024). Bu durumda yenilenemeyen kaynaklara olan bağımlılığı ve çevre kirliliğini azaltmak için araştırmacılar yeşil ve yenilenebilir biyolojik materyallere yönelmişlerdir (Ncube vd., 2021). Yenilenebilir kaynaklarla üretilen plastiklerin mutlaka biyolojik olarak parçalanabilir veya kompostlanabilir olması gerekmez. İkincisi, biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin mutlaka yenilenebilir kaynaklara dayanması gerekmez, çünkü biyolojik parçalanma, bileşiğin kökeninden ziyade kimyasal yapısıyla pozitif olarak ilişkilidir (Asgher vd., 2020). Ancak bu tür polimerlerin büyük bir dezavantajı vardır; biyolojik olarak parçalanamazlar. Bu sorunu çözmeye yönelik yaklaşımlardan biri ambalajda biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin kullanılmasıdır (Cazón ve Vázquez, 2020). Bu talepleri karşılamak için plastik malzemelere alternatif olarak biyolojik olarak parçalanabilen çeşitli ambalaj malzemeleri geliştirilmiştir (Luo vd., 2022). Spesifik olarak moleküllerde mevcut olan kimyasal bağın türü, biyolojik bozunmanın zaman periyodunu tanımlar. Unutulmamalıdır ki %100 yenilenebilir kaynaklar kullanılarak biyoplastik sentezi henüz gerçekleştirilememiştir (Asgher vd., 2020).

Polimer plastikler, ürünleri taze tutmaya, kirlenmeyi önlemeye ve raf ömrünü uzatmaya yardımcı olan bariyer özelliklerinden dolayı gıda ambalajının farklı parçaları için faydalıdır. Gıda endüstrisi üreticileri ve işletmeleri, gıdaları polimer ambalajsız duruma göre daha uzun süre koruyarak israfı azaltabildiğinden, polimer ambalajın çevreye faydalı olduğu görülebilir (Tajeddin ve Arabkhedri, 2020).

Biyolojik olarak parçalanabilen malzemelere dayanan ambalajlar, geri dönüştürülemeyen geleneksel malzemelerin yerini alacak bir seçenek olarak ortaya çıktı ve gelişti. Biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler, üretimi, geri dönüştürülmesi ve parçalanması nispeten kolay olmasına rağmen ürünü koruyabilir (Díaz-Montes ve Castro-Muñoz, 2021). Bu nedenle, alternatif biyolojik olarak parçalanabilir ambalajlama yoluyla kirlilik sorunlarını

en aza indirmeyi amaçlayan ambalajlar geliştirilmektedir. Genel olarak, biyolojik olarak parçalanabilen ambalajların çoğu, meyve ve sebzeler gibi minimum düzeyde işlenmiş ürünlerin kalitesinin korunmasını ve ömrünü uzatmayı amaçlayan çevre dostu polimerik malzemelerin kullanımını ifade eder (Díaz-Montes ve Castro-Muñoz, 2021). Depolama alanlarına atılan ambalaj plastiklerinin biyolojik olarak parçalanabilirliği zayıftır ve metan gibi patlayıcı sera gazları üretir (Ncube vd., 2021). Plastik atıkları, atık depolama sahalarında ve çevrede, plastiğin bileşimine ve atıldıkları ortamın türüne ve koşullarına bağlı olarak çok uzun süreler boyunca varlığını sürdürebilir. Bunların birçoğu çöplüklere atılıyor ve orada bozunmaları yüzyıllar alıyor. Biyolojik olarak parçalanamadıkları için büyük miktarda çevre kirliliğinden sorumludurlar. Toplanan plastik atıkların sınıflandırılması ve ayrılması gereken farklı plastik türlerinden oluşması nedeniyle bu durum zor, zaman alıcı ve maliyetlidir (Ncube vd., 2021). Çevrede büyük miktarda plastik atık birikmesi, fosil rezervlerinin hızla tükenmesi ve petrol fiyatlarının artması, gıda ambalaj sektörünü biyoplastikler gibi çevre dostu malzemelerin geliştirilmesine ve uygulanmasına doğru itmektedir (Haghighi vd., 2020). Biyoplastikler, yaygın plastiklerle aynı özelliklere sahip olmanın yanı sıra, malzemeye bağlı olarak karbon izinin azaltılması veya endüstriyel kompostlama gibi daha ileri atık yönetimi seçenekleri gibi ek avantajlar da sunmaktadır. Örneğin hem bilimsel araştırmalar hem de endüstriler halihazırda geleneksel fosil bazlı polimerlerin yerine yüksek gaz bariyerli biyoplastiklerin geliştirilmesine yönelik birçok girişimde bulunmaktadır (Tajeddin ve Arabkhedri, 2020).

Ortaya çıkan ambalajın ekolojik ayak izini ve çevresel etkisini en aza indirmek için yaşam döngüsü değerlendirmeleri ve yaşam döngüsü envanterlerinin kullanımıyla birlikte geri dönüştürülebilir malzemeler de kullanılabilir (Ncube vd., 2020). Gıda endüstrisinin, kolay doğrudan imha yöntemini benimsemek yerine, atık kontrolü seçeneklerini azaltma, yeniden kullanma ve geri dönüştürmeyi benimsemesi teşvik edilmektedir. Ambalaj sektörü, çevreye atılan atıkların azaltılması amacıyla tasarımlarında geri dönüştürülebilir plastikleri kullanmaya başladı. Bununla birlikte, geri dönüşümcülerin, dönüştürülmüş plastikteki kirlitici maddeleri, elde edilen ambalajın amaçlanan kullanımı için kabul edilebilir düşük seviyelerde tutması gerekir. Ayrıca popüler ftalatlar gibi plastik katkı maddelerinin geri dönüştürülmüş plastikte kalıcı olduğu ve düşük moleküler ağırlığa sahip oldukları ve plastiklerden paketlenmiş gıdaya veya suya kolayca geçebildikleri için sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Ncube vd., 2021).

19. yüzyıldan bu yana, petrol bazlı polimerler ve plastikler gıda ambalajlarında önemli bir yer tutmaktadır, ancak çoğu yenilenemez, biyolojik olarak parçalanamaz, geri dönüştürülmesi zordur ve kullanımdan sonra çöp olarak atılır ve böylece ekolojik çevrenin bozulmasına ve olası sağlık tehlikelerine yol açar (Zhao vd., 2021). Plastikler çevreye girdiklerinde çok çeşitli sorunlar yaratırlar. Kanalizasyonları tıkayabilir, sivrisinekler ve hastalığa neden olan zararlılar için üreme alanı sağlayabilir, yutulabilir, hayvanları boğabilir, toksik materyalleri sızdırabilir ve insanın besin zincirine girme yolunu bulabilir (Ncube vd., 2021). Plastiklerin küresel atıkların yaklaşık %10'unu oluşturduğu tahmin edilmektedir; deniz çöplerinin yaklaşık %70'i pipet veya yiyecek ve içecek kapları gibi tek kullanımlık plastik ürünlerdir (Omerović vd., 2021). Plastiklerin yakılması hava kirliliğine neden olduğundan çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olmakta, aksi takdirde karalarda ve okyanuslarda birikerek canlılara zarar vermektedir (Chhikara ve Kumar, 2022). Mide-bağırsak hastalıkları, zayıf bağışıklık, solunum komplikasyonları, kanser ve diğer kronik biyolojik etkiler gibi birçok sağlık sorununa neden olmaktadır. Bu nedenle, gezegenimizi temiz tutmak ve insan sağlığını korumak adına, gıda ürünlerine yönelik dış ambalajlardaki yeniliklere, özellikle de güvenli biyomateryallerin kullanımına öncelik verilmesi zorunlu olmalıdır (He vd., 2024).

Plastiklerin geniş bir çeşidi ambalajlamada hem esnek hem de sert formda kullanılmıştır, termoplastik veya termosetler olarak sınıflandırılabilir. Termoplastikler ısı kullanılarak yeniden işlenebilir. Gıda paketleme malzemelerinde en yaygın olarak kullanılan termoplastikler, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polietilen tereftalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polistiren (PS) ve genişleşmiş polistirendir (Ncube vd., 2020).

2.6.2. Ekonomik gelecek

Görünüşe göre plastik ambalajlar biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerden daha ekonomiktir. Bu polimerlerin ana maddesi petrol olmasına rağmen tüketimindeki artış artan küresel petrol fiyatları gibi sosyoekonomik sorunlara ve çevresel kaygılara yol açmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelmek için üreticilerin biyolojik olarak parçalanabilen polimerlere yatırım yapması gerekiyor. Döngüsel ekonomi modelinin benimsenmesi, tüketim ve üretim döngülerinde daha fazla kaynağın tutulmasına yardımcı olacak ve bu da daha az atık oluşmasına yol açacaktır (Hadidi vd., 2022).

2.7. Gıda Ambalajlarında Biyopolimerlerin Kullanımı

Biyopolimer bazlı malzemeler, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, çevreye duyarlı ve toksik olmayan doğaları nedeniyle gıda ambalaj endüstrisinde geniş çapta kullanılma fırsatları sunmaktadır (Khalid ve Arif, 2022). Biyopolimerler, canlı organizmalar tarafından üretilen veya biyokütleden türetilen ve amaçlarına hizmet ettikten sonra çevresel atık sorunlarına yol açmadan makul bir süre içinde bozunan polimerlerdir (Ncube vd., 2020).

Polimerler mükemmel ısı direnci ve gaz bariyeri özellikleri sunar ve kolaylıkla film, kaplama ve tepsi şeklinde işlenebilmektedir. Ambalajlama uygulamalarında genellikle kaplama veya film formunda biyopolimer kullanılır ve bu filmler düşük bariyer ve mekanik özellikler sunar (Khalid ve Arif, 2022). Bu nedenle biyopolimerlerin tüm fosil yakıt bazlı polimerlerin yerini alma ihtimalinin düşük olduğu düşünülmektedir (Ncube vd., 2020). Bu sorunun üstesinden gelmek için biyopolimer bazlı nanokompozitler son zamanlarda gıda paketlenme uygulamalarında önemli bir ilgi kazanmıştır (Khalid ve Arif, 2022).

Biyopolimerler, genellikle dengesiz büyüme ortamlarında çok sayıda mikroorganizma tarafından doğal depolama polysteri olarak tasarlanan bakteriyel polimerlerdir. Biyopolimerler, polipropilene benzer fiziksel özellikler sergileyen ve bakteri, maya ve mantar gibi canlı organizmaların etkisiyle kolaylıkla bozunabilen plastiğin ikame kaynağıdır (Sharma vd., 2021). Doğal kaynaklı biyopolimerler, biyolojik uyumlulukları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve toksik olmamalarından dolayı daha az toksik ve daha sürdürülebilir bir gıda ambalajı elde etmeye çalışırken ilk tercihtir. Biyobozunur doğal polimerler, biyokütleden ve diğer tarımsal kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerdir (Omerović vd., 2021). Genel olarak biyopolimer malzemeler, bileşim birimlerine bağlı olarak polisakkaritlerden , proteinlerden veya lipidlerden türetilir. Daha iyi biyopolimer malzeme özellikleri elde etmek için bunlar işlenebilir, yani lamine edilebilir veya kompozit olarak oluşturulabilir. Ek olarak, biyopolimer malzemeler yenilebilir veya güçlü antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip aktif hale getirilebilmektedir. Polimer dünyasında biyopolimer malzemeler, sentetik polimerlerin çevre dostu bir alternatifidir. Bunun nedeni biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, tarımsal endüstriyel atıkların (biyokütle) kullanımı ve yenilenebilir

hammaddelerdir. Ayrıca bulunabilirlikleri ve maliyet etkinlikleri açısından da tercih edilirler (Tajeddin ve Arabkhedri, 2020). Doğal olarak Karbon içeren polimerler olan selüloz, nişasta, lignin, jelatin ve keratin, ister sentetik olarak elde edilsin, biyolojik olarak parçalanabilir veya kompostlanabilir. Günümüzde petrokimya bazlı polimerlerin biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerle tamamen değiştirilmesi mümkün değildir. Ancak geliştirilen yeni biyopolimerler, nem kaybını, aroma kaybını, çözünen madde taşınmasını, gıda matrisinde su emilimini veya oksijen nüfuzunu önleme yetenekleri nedeniyle, uygulamalarına bağlı olarak biyolojik olarak parçalanamayan polimerlerin kısmen değiştirilmesine bir çözüm olabilir. Ayrıca bu malzemeler gıda muhafazasında da ilgi görmektedir. Kendi özelliklerinden dolayı veya diğer gıda katkı maddeleri için taşıyıcı görevi görmesi nedeniyle taze veya işlenmiş gıdalarla doğrudan temas ederek raf ömrünü uzatma olanağı sunarlar (Cazón ve Vázquez, 2020). Biyopolimerlerin biyolojik olarak parçalanabilirlik, geri dönüştürülebilirlik ve sürdürülebilirlik gibi çeşitli avantajları vardır; zayıf mekanik ve bariyer özelliklerinden dolayı belirli sınırlamalar vardır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için bu biyomateryallere bazı katkı maddeleri eklenebilir. Katkı maddeleri ambalaj malzemelerinin esnekliğini, gaz bariyerini ve mekanik özelliklerini geliştirebilir (Kumar vd., 2022). Biyobazlı polimerler yalnızca mevcut polimerlerin yerini alan birçok uygulama bulmakla kalmamış, aynı zamanda yeni özellik kombinasyonları da sağlayabilmektedir. Petrokimyasal plastiklerin yerine kullanılan bu biyopolimerlere biyoplastikler de denilmektedir (Ncube vd., 2020). Plastiklere alternatif malzeme arayışında bilim adamları biyopolimerlere özel önem verdiler. Bu malzemelerin gıda endüstrisinde kullanılabilmesi için toksik olmaması, yenilenebilir olması ve doğru özellikleri sunması gerekiyor. Biyopolimer filmler dayanıklı olmalı, pul pul dökülmemeli ve gıda ile atmosfer arasında gaz veya buhar alışverişine izin vermemelidir. Ancak polisakkaritlerin belirgin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bazı mekanik özellikleri düşüktür ve suya karşı direnci düşüktür veya geçirgenliği yüksektir. Sonuç olarak, çeşitli nanomalzemelerin doğal polimerik film içerisine yerleştirilmesiyle biyopolimerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini veya toksik olmayan karakterini kaybetmeden daha iyi termal ve mekanik özellikler elde edilebilir, aynı zamanda su buharı ve oksijen bariyeri özellikleri de arttırılabilir (Motelica vd., 2020). Biyopolimerler doğadan gelir ve sonunda doğaya geri döner (Chen vd., 2019).

Biyopolimer bazlı malzemeler gıda ambalaj endüstrisinde yenilebilir kaplamalar/filmler, antioksidatif ve antimikrobiyal filmler ve biyolojik olarak parçalanabilen filmler olarak uygulama alanı bulmuştur. Bu sürdürülebilir malzemelere besin maddeleri, antioksidanlar, antimikrobiyal ajanlar ve renkler dahil olmak üzere farklı katkı maddelerinin dahil edilmesi, gıda kalitesini ve gıdanın raf ömrünü artırır (Khalid ve Arif, 2022). Polimerler biyoyumumluluk, nem ve gaz bariyeri özellikleri, toksik olmama ve kirletici olmama özellikleri gibi pazarlanabilir avantajlar sunar. Biyomühendislik ürünü polimer kaynaklarının gıda ambalajı için kullanılması birçok nedenden dolayı cazip bir ambalajlama çözümüdür; ancak bu aynı zamanda büyük bir gıda teknolojisi sorunudur (Petkoska vd., 2021). Ambalaj filmlerinin oluşumuna önemli ölçüde katkıda bulunan çeşitli polimerler araştırılmış ve piyasada mevcuttur. Polimerler büyük ölçüde doğal ve sentetik olarak sınıflandırılır. Doğal polimerler, bitkilerden ekstrakte edilen, gıda atıklarından (muz kabuğu, portakal kabuğu) ve mikroorganizmalardan elde edilenler gibi doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerdir. Çeşitli endüstriler tarafından doğal polimerler veya yeşil polimerler kullanılarak günlük olarak üretilen, biyolojik olarak parçalanamayan zararlı maddelerin miktarı azaltılabilir (Liu vd., 2021). Bitkiler ve mikroorganizmalar gibi canlı organizmalar tarafından metabolik mühendislik işlemleriyle sentezlenen polimerlere biyo/doğal polimerler denir. Karbonhidrat polimerleri, örneğin nişasta, kitosan, selüloz veya lignin proteinler örneğin keratin, kollajen veya jelatin ve polihidroksialkanoatlar örneğin polihidroksibutirat (PHB) ve bunun kopolimeri 3-hidroksibutirat ko 3-hidroksivalerat (PHBV). Çoğunlukla selüloz, polimer zincirlerinin kırılmasını kolaylaştırmak için çözünme işlemi sırasında kimyasal olarak değiştirilir. Zincirlerin parçalanması sonrasında elde edilen selüloz türevleri kaplama olarak yeniden üretilebilmektedir (Asgher vd., 2020). Genellikle incelenen biyomateriyaller polisakkaritleri, proteinleri ve lipitleri içerir. Bunların arasında, nişasta, kitosan ve selüloz gibi doğal polisakkaritler, iyi biyoyumumluluğa, bol kaynaklara ve geniş bir yelpazeye sahip olan bir tür yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir biyokütle polimerleridir (Wen vd., 2021). Biyoplastikler genellikle uygun nem, sıcaklık ve oksijen mevcudiyeti koşulları altında parçalanabilir ve herhangi bir toksik kalıntı üretmez (Kumar vd., 2019). Biyobazlı nanomalzemeler esas olarak selüloz nanokristallerini, selüloz nanofiberlerini, kitin nanokristallerini ve biyokütleden elde edilen diğer nanomateriyalleri içerir (Wang, Euring, Ostendorf ve Zhang, 2022). Biyoplastikler, yenilenebilir kaynaklardan (biyobazlı) elde edilen plastikler, biyolojik olarak parçalanabilen ve kompostlaştırılabilen plastikler veya her iki özelliği de içeren

malzemeler olarak adlandırılabilir. Biyoplastiklerin en büyük uygulama alanlarından biri olan ambalaj, toplam biyoplastik pazarının neredeyse %65'ini paylaşıyor. Bu sayının, sürdürülebilir ürünlere yönelik artan tüketici gereksinimleri ve çevre sorunlarına ilişkin farkındalığın artması nedeniyle önümüzdeki yıllarda sürekli olarak artacağı tahmin edilmektedir. Biyoplastikler ister biyobazlı ister biyolojik olarak parçalanabilir veya her ikisi de olsun, fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltmak ve karbon ayak izini ve sera gazı emisyonlarını azaltmak açısından geleneksel plastiklere göre benzersiz avantajlara sahiptir. Ayrıca kaynak verimliliğini teşvik eder ve organik geri kazanım gibi ekstra atık yönetimi seçenekleri sunarlar. Biyobazlı filmler oluşturmak için kullanılan temel materyal polisakkaritler, proteinler, lipitler ve bunların türevleridir. Proteinler ve polisakkaritler kabul edilebilir mekanik ve gaz bariyer özelliklerine sahiptirler ancak yüksek nem hassasiyeti gösterirler (Haghighi vd., 2020). Biyopolimerlerden elde edilen plastikler bu gereksinimi karşılama konusunda ümit vericidir. Biyobozunma, ısı, nem ve mikrobiyal enzimler tarafından başlatılan, daha uzun moleküler maddeleri daha küçük bileşiklere dönüştüren bir parçalanma sürecidir. Aynı zamanda basitçe maddelerin canlı organizmalar tarafından parçalandığı bir süreç olarak da tanımlanabilir. Polimer bazlı ambalaj malzemesinin yeşil sentezi için doğal biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin ve bunların karışımlarının kullanılması, bu polimerlerin düşük maliyet, erişilebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve esnek işlenebilirlik dahil olmak üzere çok sayıda avantajı nedeniyle yeni ürünler geliştirmek ve sürdürülebilir bir çözüm sağlayabilir (Ncube vd., 2020). Polimer harmanlama, istenilen özelliklere sahip yeni malzeme elde etmek için en etkili yöntemlerden biridir (Cazón ve Vázquez, 2020). Yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerin (yağ türevlerinden elde edilen) yerine biyopolimerler giderek ikame edildiği için, biyoplastiklerden gıdalara geçiş riski de kaçınılmazdır ve aynı zamanda olası bir kontaminasyon kaynağıdır. Ancak bu biyoplastikler doğal içerikler kullanılarak yapıldığından, doğal içerikler gıda ve tüketici güvenliği açısından ciddi bir tehdit oluşturmadığı için kontaminasyondan kaynaklanan gıda güvenliği riski aşırı derecede azaltılıyor (Tajeddin ve Arabkhedri, 2020). Düşük maliyet ve iyi bariyer performansı nedeniyle çoğu gıda ambalaj malzemesi petrokimyasal polimerlere dayanmaktadır. Ancak bu petrol bazlı polimerler neredeyse biyolojik olarak parçalanamazlar ve dünya çapında ciddi çevre kirliliği sorunlarına neden olmuşlardır. Çevrenin korunmasına ve gıda güvenliğine daha fazla önem verilmesiyle birlikte, çevre kirliliğini, biyolojik güvenliği ve kaynak baskısını hafifletmek amacıyla gıda ambalajlarındaki petrol bazlı plastiklerin (sentetik polimerler) azaltılması veya değiştirilmesi için biyolojik olarak parçalanabilen

polimer ambalaj malzemelerinin kullanılması özellikle önemlidir (Wen vd., 2021). Bir polimer, tamamen birçok farklı tekrarlanan birimin (monomer) halkalarından veya zincirlerinden oluşan büyük bir moleküler yapıya sahip bir malzemedir. Polimerlerin anlamını basitleştirmek için, kelimenin Yunanca kökenine bakılabilir: sırasıyla “çok” ve “parçalar” anlamına gelen “poli” ve “mer” kelimeleri. Günümüzde polimerler stabilite, esneklik ve üretim kolaylığı gibi arzu edilen özellikleri nedeniyle modern yaşamın ayrılmaz bir parçasıdır (Tajeddin ve Arabkhedri, 2020). Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin üretimi, gıda bilimi alanındaki araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Proteinler, lipitler ve polisakaritler, yenilenemeyen petrol türevi polimerlere kıyasla gelişmiş biyolojik parçalanabilirlikleri nedeniyle sıklıkla doğal biyopolimerler olarak kullanılır. Üstelik bu polimerler yenilenebilir, biyouyumlu ve çevre dostu olma konusunda mükemmel bir yeteneğe sahiptir. Polisakaritler, gıda paketlenme uygulamaları için umut verici doğal polimerlerdir; özellikle pektin ve sodyum aljinat, sürekli ve güvenli bir matris oluşturma yetenekleri, bol miktarda bulunabilmeleri ve yenilenebilir olmaları nedeniyle sıklıkla biyopolimer bazlı filmin aday malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca mükemmel parçalanabilirliğe, film oluşturma özelliklerine, suda çözünürlüğe sahiptirler ve yenilebilirler (He vd., 2024). Polisakaritler de uygun oksijen bariyerleridir; proteinler ise nispeten iyi mekanik dayanım gösterirler ve meyve ve sebzelerde taşıma sırasında oluşabilecek hasarları önlemek için kullanılabilirler (Petkoska vd., 2021). Polisakaritler, düşük maliyetleri ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle gıda ambalajlarında popüler bileşiklerdir. Polisakaritler, gaz hareketine karşı uygulanabilir bir bariyer yoluyla kalın bir ambalaj yapısı oluşturabilir, ancak bu bileşikler, hidrofilik özelliklerinden dolayı su buharına karşı etkili bir bariyer değildir. Selüloz türevleri, nişastalar, kitosan ve zamların ambalaj yapıları üretmek için etkili polisakaritler olduğu rapor edilmiştir. Polisakaritler toksik değildir, yenilebilir ve doğada bol miktarda bulunur. Polisakaritlerde, eklenen aktif maddelerle hidrojen bağlanmasını başlatan serbest hidroksil grupları bulunur. Bu kaplama mükemmel dayanıklılık özelliklerinin yanı sıra iyi bir oksijen bariyeri ve aroma bariyeri göstermiştir. Bunun nedenlerinden biri polisakaritlerin oldukça paketlenmiş yapısı olabilir. Polisakaritler hidrofilik olduğundan, yüksek nemli koşullarda ambalajın bütünlüğü azalacaktır. Pektin, elma ve turuncgillerden elde edilen iyonik bir polisakarittir. Kalsiyum iyonlarıyla çapraz bağlanma mekanik özellikleri arttırdı. Aljinat, agar ve karragenan deniz bazlı doğal polisakaritlerdir. Polisakaritlerden ve proteinden yapılan filmler veya kaplamalar hidrofiliktir, dolayısıyla yüksek su buharı geçirgenliğine sahiptirler. Polisakaritlerden ve

proteinlerden yapılan filmler ve kaplamalar, düşük bağıl nem koşullarında yüksek bir gaz bariyerine sahiptir (Kumar vd., 2022).

Hücresel düzeyde, polisakkaritler sitoplazmadaki yedek bileşikler veya organizmaların zarının ve hücre duvarının yapısal bileşenlerini temsil eder. Biyoyumluurlar, biyolojik olarak parçalanabilirler ve canlı organizmalara karşı toksik değildirler. Gıda ambalajına yönelik kaplamalarda veya filmlerde kullanıldığında polisakkaritler, hidrofilik doğaları ve kristal yapılarıyla bağlantılı bazı dezavantajlar sunar; örneğin düşük su direnci, su buharlarına karşı zayıf bariyer ve özelliklerin ortamın nemine bağımlılığı (Nechita ve Roman, 2020). Polisakaritler, yüksek çözünürlük, çekme mukavemeti ve uzama özelliğine sahip, renksiz, sert ve esnek film ve kaplamaların oluşumuna yol açabilen doğrusal bir yapıya sahip, doğal olarak oluşan polimerlerdir. Meyve, sebze, kabuklu deniz ürünleri ve et gibi birçok ürünün raf ömrünü uzatmak için çeşitli gıda uygulamalarında uygulanabilirler (Ribeiro vd., 2021). Polisakaritler; selüloz , aljinat , nişasta , kitosan, pektin, sakız, karragenan , pullulan veya bunların türevlerini içerir (Khalid ve Arif, 2022). Polisakkaritler bitki veya deniz organizmalarının biyokütlesinden kaynaklandıkları için en bol bulunan hammaddelerdir. Polisakkaritler, biyoyumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve canlı organizmalara karşı toksik olmama gibi doğal özelliklere sahip olan polimerik karbonhidrat grubudur. Bu özellikler onlara, özellikle yenilebilir kaplamalar ve filmler şeklinde gıda ambalajlarında kullanım için bir avantaj sağlar. Polisakkarit bazlı malzemeler, doğal olarak bulunan veya antimikrobiyal, antioksidan veya diğer biyolojik olarak aktif bileşenlerin eklenmesiyle tasarlanan koruyucu işlevleri nedeniyle, toplam ambalaj yapısını basitleştirebilir. Biyopolimerlerin birden fazla film oluşturma mekanizması vardır. Bazı mekanizmalar elektrostatik, hidrofobik veya iyonik etkileşimleri veya kovalent bağlar (örn. disülfür bağları ve çapraz bağlanma) gibi diğer moleküller arası kuvvetleri içerir. Gıda ambalajlama uygulamalarına uygun olması için bu filmlerin preparasyonları, gıda prosesine uygun koşulları ve prosesleri (pH modifikasyonu, tuz ilavesi, ısıtma, enzimatik modifikasyon, kurutma, gıdada kullanılabilir solventlerin kullanımı veya diğer gıdalarla reaksiyonlar) içermelidir. Bununla birlikte, polisakkarit bazlı kaplamaların ve filmlerin zayıf su buharı bariyeri ve düşük mekanik özellikler gibi bazı özellikleri, bunların kütleli/endüstriyel uygulamalarını yavaşlatır veya engeller. Polisakkaritlerin çoğu gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılır ve FDA tarafından onaylanmıştır; bu da onları gıda ambalajlama sektöründe kullanılmak üzere biyo bazlı

malzemeleri işlemek için tamamen uygun, toksik olmayan ve güvenli temel bileşenler haline getirir (Nešić vd., 2019).

Protein ve lipit bazlı ambalaj malzemeleriyle karşılaştırıldığında polisakkaritler daha iyi kimyasal stabiliteye ve işleme uyarlanabilirliğine, daha geniş bir kaynak yelpazesine ve daha düşük maliyete sahiptir (Zhao vd., 2021). Gıda alanında kullanılan polisakkarit sakızının birden fazla türü vardır; bunların arasında deniz biyolojik kaynaklarından elde edilen aljinat, karragenan ve agar ile meyve kabukları ve sebze artıklarından elde edilen pektin bulunmaktadır. Çoğu geleneksel petrokimyasal malzemeyle (plastik, metal ve cam gibi) karşılaştırıldığında, doğal polisakkaritler yenilenebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, kompostlanabilirlik, toksik olmama, yenilebilirlik ve sürdürülebilirlik özelliklerine sahiptir. Ancak bu tür polisakkaritlerin hâlâ bazı dezavantajları vardır. Örneğin, Çoğu polisakkaritin işlenebilirliği, kimyasal ve termal stabilitesi ve mekanik özellikleri petrokimyasal malzemelerinkinden daha kötüdür. Özellikle tek selüloz, nişasta veya kitosandan oluşturulan filmler ve kaplamalar genellikle kırılgandır, çatlamaya/kırışmaya eğilimlidir ve kalıplama sonrasında yüksek büzülmeyle sahiptir. Doğal polisakkaritler hidrofiliktir, neme karşı hassastır ve moleküler zincirlerindeki çok sayıda hidroksil, amino veya karboksil grubu nedeniyle zayıf su buharı bariyeri sergiler. Ayrıca, çoğu polisakkarit bazlı malzemenin mekanik mukavemeti, yüksek bağıl nemde önemli ölçüde azalacaktır.

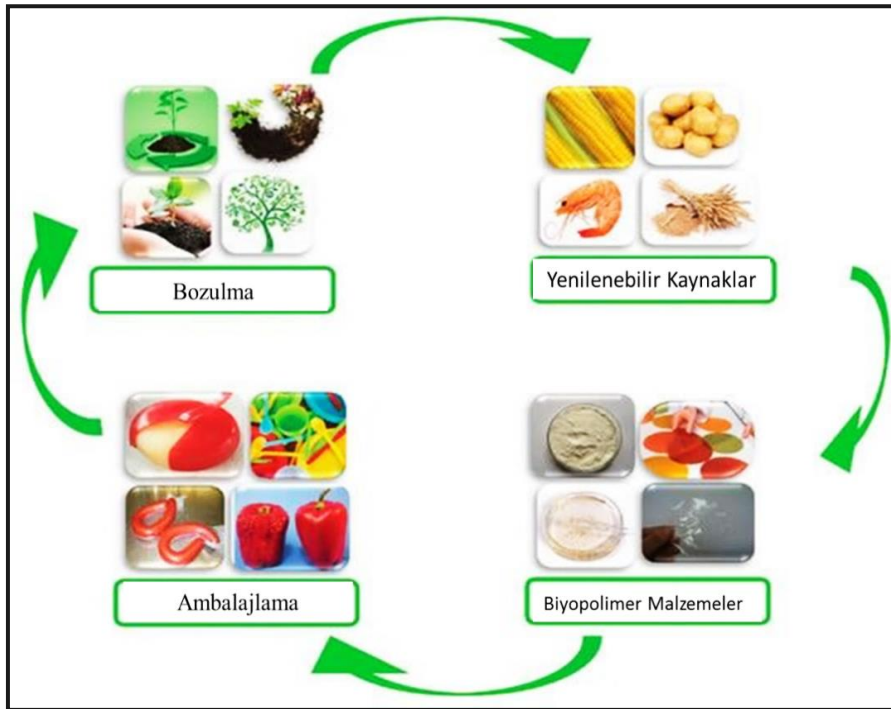
Yaygın polisakkaritler arasında selüloz, nişasta, aljinat, agar ve kitosan ile pektin dışındaki diğerleri, karbon kaynağı olarak besin sağlayabilir ve gıdanın korunmasına yardımcı olmayan mikrobiyal büyümeyi ve üremeyi teşvik edebilir.

Sürdürülebilir antimikrobiyal gıda ambalajı göz önüne alındığında, polisakkaritlerin çoğu tek başına substrat olarak kullanılır veya kompozit substrat olarak diğer biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerle birleştirilir ve daha sonra kâğıt, film gibi farklı ambalaj malzemeleri biçimlerine işlenmek üzere yeşil antimikrobiyal maddelerle bütünleştirilir. Bazı polisakkaritler, stabil mikrokapsüller oluşturmak üzere aşılama veya gömme yoluyla antimikrobiyal ajanları immobilize eder ve daha sonra antimikrobiyal malzeme prosesinde katkı maddesi olarak kullanılır veya antimikrobiyal bir rol oynamak için küçük torbalara (kurutucu ve antioksidan torbalara benzer şekilde) paketlenir. Genel olarak polisakkaritler ve bunların türevleri, aktif kompozit materyaller oluşturmak için bazı antimikrobiyal,

antioksidatif veya besinsel faktörlerin taşıyıcıları olarak görev yapabilir, böylece gıdaların duysal kalitesini iyileştirebilir ve raf ömrünü uzatabilir Polisakkarit bazlı antimikrobiyal malzemeler, gıda ambalajının kaynağını önemli ölçüde genişletiyor, gıda işleme kalıntıları verimli bir şekilde kullanıyor ve yenilenemeyen kaynaklara olan bağımlılığı azaltıyor. Ayrıca, gıdanın korunmasına da faydalıdır ve gıda israfını önleyebilir ve gıda paketleme sisteminin karbon ayak izini azaltabilirler (Zhao vd., 2022).

Polisakkarit matriksler arasında aljinat, ticari açıdan daha fazla ilgi gören biyopolimerdir; arzu edilen hidrokolloid özellikleri, yüksek besin değeri, suda çözünürlüğü ve emülsifiye etme kapasitesi nedeniyle film ve kaplamaların üretimi için potansiyel gösterir. Son yıllarda fosil kaynaklardan elde edilen geleneksel plastikler toplumumuz için vazgeçilmez malzemeler haline geldi. Sonuç olarak, gıda ambalajındaki ana kullanım alanlarından biri olan ve ekosistemde atık birikimine neden olan üretim seviyelerinin dünya çapında 360 milyon tonu aşmasıyla tüketimi son on yılda önemli ölçüde arttı.

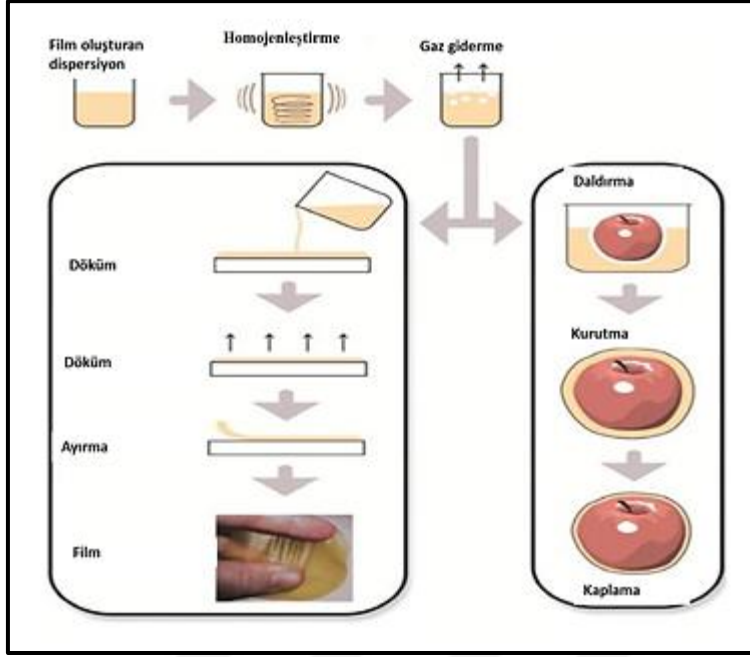
Bu nedenle ambalaj endüstrisindeki yenilikler, proteinler gibi biyopolimerler , lipid bazlı doğal polimerler, aljinat , pektin ve nişasta gibi doğal kaynaklardan yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesine odaklanmaktadır (Montoille vd., 2021).



Resim 2.2. Biyopolimer ambalaj malzemelerinin yaşam döngüsü (Chen vd., 2019)

2.7.1. Ambalaj uygulamaları

Ambalaj uygulamalarına yönelik kompozit filmler, elektrospinning, döküm, kaplama ve mikro veya nano kapsülleme teknikleri yoluyla geliştirilmektedir (Khalid ve Arif,2022).



Resim 2.3. Film ve kaplama üretiminin şematik gösterimi (Priyadarshi ve Rhim,2020)

2.7.2. Nanokristalin selüloz

Odun ve diğer bitki artıklarındaki liflerden oluşan yapısal polisakkaritler selüloz olarak bilinir. Selüloz , bu biyopolimerin doğal rezervuarı olarak bir dizi farklı lignoselülozik biyokütleden elde edilebilen, yeryüzünde bulunan en bol polimerik malzemedir (Haldar ve Purkait, 2020). Birçok malzeme dizisine işlenmesi de kolaydır. (Murizan, Mustafa, Ngadiman, Mohd Yusof ve Idris, 2020). Selüloz doğada en çok bulunan biyopolimerdir ve yenilenebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve toksik olmama gibi çeşitli özelliklere sahiptir (Karimian vd., 2019). Selülozun araştırılması ve geliştirilmesi, mevcut ciddi enerji sıkıntısı sorununun hafifletilmesine yardımcı olur ve selüloz malzemesi, sürdürülebilir kalkınma stratejilerinin gereklilikleri doğrultusunda çevre dostu ve kirlilik içermez. Diğer biyolojik malzemelerle karşılaştırıldığında, selülozik malzemeler, biyolojik malzemeler arasında en kapsamlı ve derinlemesine incelenen selülozik malzemeleri yapan yüksek kristallik, güçlü sertlik, düşük termal genleşme katsayısı ve kolay kimyasal modifikasyon özelliklerine sahiptir (Ge, Yin, Yan, Hong ve Jiao, 2021).

Selülozdan türetilmiş ambalajlama için üç tür selüloz kullanılır: selüloz nanokristalleri, selüloz nanofibriller ve bakteriyel nanoselüloz. Şu anda selüloz nanokristalleri ve selüloz nanofibriller, yeşil kompozitler yapmak için çeşitli biyopolimerlere takviye maddeleri olarak dahil edilmektedir. Bu nanomateriyaller ambalajlama uygulamalarında giderek daha fazla kullanılmaktadır (Ahankari vd., 2021). Selüloz filmler iyi tokluğa, çekme mukavemetine, yüksek yüzey parlaklığına ve mükemmel şeffaflığa sahiptir (Asgher vd., 2020). Eşsiz özellikleri nedeniyle, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve olağanüstü fiziksel ve mekanik özellikleri olan selüloz ve nanoselüloz türevleri de dahil olmak üzere gıda ambalaj endüstrisinde ilgi görmektedir. Selüloz ayrıca yüksek bir termal direnç sahiptir ve ultraviyole ışınlarına karşı bir kalkan görevi görebilir. Antioksidan ve antibakteriyel ajanları taşıma özelliğine sahiptir. Üstelik dünya çapında önemli miktarlarda, düşük fiyatlarla mevcut ve kolaylıkla temin edilebiliyor. Ancak selüloz ve türevlerinin çeşitli sınırlamaları vardır, su emme kapasitesinin yüksek olması ve arayüzey yapışmasının yetersiz olması gibi. Mikro ve nano boyutlu selüloz ürünleri birçok uygulamaya sahiptir ve son birkaç yıldır ticari olarak üretilmektedir. Nanoselüloz gibi biyo-kompozit selülozun, kâğıt ambalajlarda yaygın kullanımı da dahil olmak üzere çok sayıda endüstriyel uygulaması vardır. Biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle sürdürülebilir ambalajlama ihtiyacını karşılayabilmektedir. Selüloz ayrıca renk, görünüm, aroma, lezzet ve tat gibi duyuşsal ve organoleptik özellikleriyle de iyi bilinmektedir. Sentetik ambalaj malzemesi ve atık hacminin azaltılmasına yardımcı olur. Hafiftir ve ambalaj malzemesinin ağırlığını azaltır. Çeşitli doğal antimikrobiyal ve antioksidan ajanları kolayca birleştirir veya kapsüller. Ayrıca gıdaların raf ömrünü uzatır ve özellikle paketlenmemiş ürünler olmak üzere ürünlerin kalitesini artırır. Selüloz ayrıca ambalaj malzemesine bariyer özellikleri de sağlayarak nemin, lipidlerin, gazların ve çözünen maddelerin hareketini ve migrasyonunu azaltır. Uygun fiyatlıdır, uygun maliyetlidir ve biyoaktif bileşiklerin yavaş salınımına izin verdikleri, seçici gaz bariyeri, su buharı bariyeri sağladıkları, olgunlaşma sürecini düzenledikleri ve modifiye bir atmosfer yaratarak raf ömrünü uzattıkları için kabul edilebilir ambalaj malzemeleri kriterlerini karşılarlar. Ayrıca yapısal bütünlüğün korunmasına, mekanik kullanımın iyileştirilmesine ve gıdanın rengini korumak için klorofil kaybının geciktirilmesine de yardımcı olurlar. Birçok çalışma, selüloz ve türevlerinin takviye edilmesinin doğrudan veya dolaylı olarak özelliklerini ve dolayısıyla gıda ambalajlarında kabul edilebilirliğini arttırdığını bildirmiştir (Khosravi vd., 2020; Liu vd., 2021). Selüloz parçacıklarının diğer biçimi, mikro ve nano boyutlarda olmak üzere iki boyutta da mevcut olan kristalin selüloz biçimindedir. Bu yapının temel uygulaması,

takviye sistemlerinde kullanımlarını içerir ve dolgu maddesi olarak karbon nanotüplerin yerini almak için kullanılabilir. Kristalin selüloz kullanmanın nedeni, nispeten düşük üretim maliyetleri, kolay elde etme süreci, düşük yoğunluk, aşındırıcı olmayan doğa, biyoyumumluluk ve biyobozunurluktur (Murizan vd., 2020).

Nanoteknoloji, nano ölçekli malzemelerle (< 100 nm) ilgili bir bilimdir. Nanomalzemeler çok yüksek yüzey-hacim oranına sahiptir. Dolayısıyla bu malzemeler, toplu muadilleriyle karşılaştırıldığında çok reaktiftir. Nanomalzemeler, makro ölçekli malzemelerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Nanoteknoloji ve nanomalzemelerin yardımıyla artık et, meyve ve peynir gibi çabuk bozulan gıda maddelerinin ambalajlanması için nano ölçekte kaplamalar üretilebilmektedir. Bu nano ölçekli yenilebilir kaplama, su ve gaz etkileşimine karşı bir bariyer sağlar. Ambalajın içine antimikrobiyal, antioksidan bir kaplama görevi gören aktif malzemeler de eklenir (Kumar vd., 2022). Selüloz liflerinin parçalanmasıyla hazırlanan nanoselüloz, düşük karbon ayak izi üreten biyolojik olarak parçalanabilen, yenilenebilir nano dolgulardan (biyopolimer) biridir (Ahankari vd., 2021). Biyobazlı filmlerin özelliklerini geliştirmek için mükemmel bir yöntem, nanopartiküllerin dahil edilmesidir. Daha iyi performans gösteren, daha güçlü veya daha hafif polimer yapılar oluşturmak amacıyla gıda ambalajlama uygulamalarında nanoteknolojiden yararlanılabilir (Tajeddin ve Arabkhedri, 2020).

Nanoselülozdan üretilen filmlerin gönüllü olarak geri dönüştürülebileceği ve özelliklerini büyük ölçüde bozmadan bir ambalaj filmi halinde yeniden işlenebileceği rapor edilmiştir. Bunun arkasındaki en önemli neden karbon nötrlüğü, toksik olmayan yapısı, geri dönüştürülebilirliği ve sürdürülebilirliği olacaktır. Nanoselülozun ayırt edici özelliklerine atfedilen, ayarlanabilir yüzey kimyası, bariyer özellikleri, mekanik mukavemet, kristallik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve toksik olmama, yüksek en boy oranı, gıda paketleme uygulamaları için ortaya çıkan güvenilir bir yenilenebilir yeşil substrattır. Nanoselüloz kompozitleri ambalaj malzemeleri üretimi için yeşil bir seçenektir. Nanoselülozun yüzeyinde bulunan çok sayıda hidroksil grubu, farklı polimerlerle kimyasal olarak çapraz bağlanmasını sağlar ve böylece kompozitleri daha da güçlendirir (Ahankari vd., 2021). Nanoselüloz, saf selülozdan türetildiği ve düşük ağırlığa, olağanüstü dayanıklılığa ve düşük yoğunluğa sahip olduğundan biyolojik olarak parçalanabilen bir malzeme olarak kabul edilir. Nanoselüloz malzemeleri ve türevleri çeşitli antibakteriyel polimerlerle karıştırıldığında çeşitli kompozit filmler oluşturur. Nanokristalin selüloz aynı zamanda

selüloz nano kılçıkları veya selülozun nanokristalleri olarak da bilinir. Çoğunlukla asit hidrolizi ile elde edilirler, selüloz nanofibrillerinden oluşur, %100 selüloz içerirler ve sırasıyla 2-20 μm ve 100-500 nm ϕ ap ve uzunluğa sahip çubuk şeklinde bir yapıya sahiptirler (Liu vd., 2021).

Nanoselülozun ana özellikleri geniş yüzey alanı ve en boy oranı, mükemmel mekanik özellikler ve düşük termal genleşmedir. Nanoselüloz terimi, en az bir boyutu nanometre aralığında olan çeşitli selülozik malzemeleri ifade eder. Nanoselüloz genellikle kaynağına ve şekline göre selüloz nanokristallerine ve selüloz nanofiberlerine ayrılır. Nanoselülozun kaynağı çoğunlukla bitkilerden gelmekte ve bitki materyallerinin yukarıdan aşağıya parçalanmasıyla hazırlanmaktadır. Tipik nanokristalin selüloz kaynakları ahşap, pamuk, kenevir, keten, buğday samanı, dut kabuğu, rami, kenevir, alg ve bakterilerden elde edilen selülozdur. Nanokristalin selüloz en boy oranı çok küçüktür, genellikle 100 ile 250 nm (bitkiden) uzunluğunda ve 5 ile 70 nm ϕ apındadır. Selüloz nanokristallerinin yüksek kristallik özelliğinden dolayı çok güçlü rijit mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca dispersiyonun nanokristalin selüloz çok sayıda hidroksil grubu içerdiğinden, kendisiyle veya diğer moleküllerle hidrojen bağının üretilmesi kolaydır. Bu aynı zamanda nanokristalin selüloz yüzey modifikasyonu için büyük olanaklar sağlar (Zhang vd., 2021).

Son zamanlarda fosil kaynakların sonsuz bir şekilde tüketilmesi ve sınırsız kullanımı çevresel sürdürülebilirliği olumsuz etkilemekle kalmayıp aynı zamanda halk sağlığını üzerinde de zararlı bir etkiye yol açmaktadır. Bununla ilgili olarak, petrol türevli sentetik ürünlerin yerini alacak bir alternatif olarak biyo-bazlı malzemeler farklı topluluklar arasında büyük ilgi görüyor. Nanokristalin selüloz yapısı tipik olarak 5 ila 20 nm ϕ apında ve 100 nm ila birkaç mikrometre uzunluğunda değişir. Yüksek yüzey alanı, toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi bazı ilginç özellikler sergiler. Doğal lifler, kaynak malzeme olarak kapsamlı bir şekilde kullanılır ve yalnızca nano-aralıkların boyutunda nanopartiküllerin yapısal özelliklerini sergilemekle kalmayıp aynı zamanda benzersiz bir güç ve optik özellikler gösteren nanokristalin selülozun oluşumu için kimyasal olarak hidrolize edilir. Birçok avantaja sahip olmalarına rağmen, kristalli selülozlar, düşük ısı direnci dahil olmak üzere farklı problemlere sahiptir (Haldar ve Purkait, 2020).

Biyo-bazlı nanomalzemeler arasında, doğal selülozik kaynaklardan elde edilen nanokristalin selüloz, geniş yüzey alanı, yüksek modülüs, iyi termal kararlılık ve üstün mekanik özellikler nedeniyle dünya çapında artan ilgi görmüştür. Nanokristalin selüloz polimer bazlı kompozitlerin mekanik özelliklerini güçlendirmede etkili olduğu bildirilmiştir. Mevcut en güçlü ve sert doğal malzemelerden biri olan nanokristalin selüloz, yüksek gerilme mukavemeti, yüksek sertlik, geniş yüzey alanı düşük yoğunluk, yüksek en-boy oranı, hidroksil reaktif gruplara bağlı olarak değişken yüzey özellikleri ve diğer önemli özelliklere sahiptir. Nanokristalin selüloz termal özellikleri ile ilgili olarak, nanokristalin selüloz bozunmasının veya yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerinin azalmasının, nanokristalin selüloz kullanımını sınırlayan ana faktörlerden biri olduğu, ancak bazı durumlarda nanokristalin selüloz termoplastikler gibi işlemlerde kullanım için iyi bir aday, bu işlem sıcaklığı $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nanokristalin selüloz bozunması, genellikle $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda meydana gelir. Son yıllarda, nanokristalin selüloz gibi nanoparçacıklar, düşük toksisiteleri nedeniyle biyo-uygulamalar alanında çok dikkate alınmaya başlandı (Karimian vd., 2019).

Nanokristalin selüloz dahil edilmesi genellikle film matrislerine opaklık sağlar. Nanokristalin selüloz eklenmesiyle filmin opaklığının artmasının nedeni, nanokristalin selüloz eklenmesiyle oluşan ışığın saçılmasıdır, bu da filmin ışık perdeleme performansını, özellikle de UV perdeleme özelliğini artırır. Çoğu araştırma sonucu, nanokristalin selüloz dahil edilmesinin filmin opaklığını artırabileceğini doğrulasa da, yine de filmi tüketicilerin gıdaya ilişkin görsel yargısını etkilemeyecek kadar şeffaf tutar (Zhang vd., 2021). Çeşitli biyopolimer filmlere nanokristalin selüloz malzemeleri eklendiğinde filmin su bariyeri özelliklerinin önemli ölçüde azaltılabileceği görülmektedir. Nanokristalin selüloz eklenmesi, aljinat bazlı kompozit filmlerin su bariyeri katsayısında %21 artışla sonuçlandı. nanokristalin selüloz aljinat filme dahil edilmesi, elde edilen filmlerin daha gevşek olmasına ve yüksek su buharı geçirgenliğine neden oldu. Nanokristalin selüloz eklenmesinin neden olduğu su buharı geçirgenliğindeki artış üç ana faktöre bağlanabilir. nanokristalin selüloz, polimer içindeki hidrofiliklik oranını artıran -OH grupları nedeniyle hidrofiliktir; nanokristalin selüloz kristallliği polimer adsorpsiyonunun yüzdesini etkileyebilir. nanokristalin selüloz göreceli kristallliği düşük olduğunda, su moleküllerinin nanokristalin selüloz kristalin kısmı tarafından yakalanması kolay değildir, ancak nanokristalin selüloz düşük kristalin bölgesinde yayılma olasılığı daha yüksektir; Aşırı yüksek nanokristalin selüloz film matrisinde yoğunlaşarak filmin su buharı geçirgenliğini

geliştirme etkisini azaltacaktır. Nanokristalin selüloz -OH grupları belirli bir derecede hidrofilikliğe sahip olduğunu belirlemesine rağmen, kitosan agar, sodyum aljinat gibi çeşitli matrislerin filmlerinin suya duyarlılığını arttırmada etkili oldukları kanıtlanmıştır. nanokristalin selüloz neden olduğu filmlerin suya duyarlılığının artması, nanokristalin selüloz ile matris arasındaki güçlü hidrojen bağı etkileşimlerine, malzemenin yapışkanlığını arttırmaya ve ayrıca nanokristalin selüloz yüksek kristalliliğine atfedilmiştir (Zhang vd., 2021.)

Nanoselüloz, yüksek yüzey alanı nedeniyle antimikrobiyal maddelerin yüksek oranda yüklenmesini sağlar. Aşağıdaki faktörler selülozun aktif ambalajlamada kullanımını teşvik etmiştir: Suda stabildir, dolayısıyla organik çözücülerin kullanımını azaltır; geniş ölçekte hedef yüzey işlevselleştirmesi, nanopartiküllerin sabitlenmesini ve seçici büyümesini destekler. Biyopolimerlerin içinde kapsüllenmiş olan biyoaktif bileşiklerin paketlenmiş gıdalara kontrollü salınmasına yardımcı olmak. Başka bir deyişle antioksidan, antimikrobiyal ve antifungal bileşiklerin taşıyıcısı olarak görev yapar. Hem bileşikler hem de Nanoselüloz, aktif gıda ambalajının temel bileşenlerini oluşturur. Biyofilmlerin yapısı, antimikrobiyal maddenin daha iyi kontrollü salınmasını sağlamak amacıyla nanokristalin selüloz kullanılarak değiştirilebilir. Aktif ambalajlamanın en önemli avantajı, ambalajın içerisine verilen aktif biyositlerin gıdanın raf ömrünü veya servis ömrünü uzatmasıdır. Aktif paketlenme, gıdayı bozan mikroorganizmaların çoğalmasını azaltır ve ardından önler (Ilyas vd., 2021). Geri dönüşümün, geri dönüştürülmüş polimerlerin fiziksel-mekanik özellikleri üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak için nanokatki maddeleri araştırılmaktadır. Nanoselüloz, çinko oksit, titanyum dioksit ve silikon dioksit dahil olmak üzere birçok nanokatki maddesi araştırılmış ve sonuçta ortaya çıkan nanokompozitlerin gıda ambalajına yönelik iyileştirmeleri sağlanmıştır (Ge vd., 2021).

2.7.3. Pektin

Pektin, çeşitli ve benzersiz yapısal ve biyokimyasal özellikleriyle bilinen bir hidrokolloiddir. Pektin terimi, farklı bitkiler tarafından farklı fonksiyonel özelliklere sahip pektin üretildiğinden, nötr şeker içeriği, moleküler ağırlık ve kimyasal konfigürasyon bakımından farklılık gösteren çok sayıda polimeri tanımlamak için kullanılır (Chandel vd., 2022). Pektin, bir hidrojele dönüştürülebilen ve esnek bir polimer zincirleri ağı oluşturabilen, yüksek moleküler ağırlıklı bir makromolekül olduğu bilinen, bitkilerin hücre

duvarının yapısal bir polisakkaritidir (Freitas vd., 2021). Pektin, gıda ambalaj malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pektin ayrıca proteinler, lipitler ve diğer polisakkaritler dahil olmak üzere diğer biyopolimerlerle de iyi bir uyumluluğa sahiptir (Wang vd., 2022). İlk olarak 1790 yılında elma posasında tanımlanmış olsa da 2009 yılında üretimin büyük çoğunluğu narenciye kabuğu (%85,5), elma posası (%14) ve şeker pancarından (%0,5) kaynaklanmıştır (Zdunek, Pieczywek ve Cybulska, 2021).

Pektin, gıda ambalajında filmlerin oluşumu için önemli ölçüde kullanılan özellikler olan jel oluşturma ve sertlik verme yeteneğine sahiptir. Jelleşme davranışı, kalsiyum iyonlarının, asitlerin veya şekerlerin varlığına bağlıdır. Bu filmler dış ve iç ortam arasında bariyer görevi görerek gıdanın bozulmasını engeller. Bu pektin bazlı filmler, pektinin özelliklerinin, ambalajlanmış gıdanın gerilme mukavemetini artırmak ve raf ömrünü uzatmak için film oluşumuna katkı maddeleri dahil edilerek değiştirildiği gıda endüstrilerinde yeni bir gelişme olarak hizmet eder. Pektin tek başına film yapımı için çok etkili değildir, çünkü bunlar kırılmandır ve mekanik özelliklerden yoksun olarak doğaları gereği daha hidrofiliktir. Bu özellikler, gıda paketlenmesi için pektin bazlı filmlerin kullanımına meydan okumaktadır. Bu nedenle, pektinin aktif kalıntılarının işlevselleştirilmesi, film özelliklerini daha büyük ölçüde geliştiren ve antimikrobiyal aktivite kazandıran biyoaktif materyallerin eklenmesiyle gerçekleştirilebilir (Chandel vd., 2022). Pektin, temel olarak güvenli, toksik olmayan, düşük üretim maliyeti ve yüksek bulunabilirliği olan bir ürün olduğu için çok sayıda uygulama için kullanılabilir. Gıda endüstrisinde pektinin bir diğer önemli uygulaması, ambalaj malzemeleri üretmektir. Jel ve film oluşturma yeteneği, gıda muhafazası için biyolojik olarak parçalanabilen gıda ambalajlarının geliştirilmesindeki kullanımını açıklar. Pektin kaplamalar, esas olarak yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyoyumlu olmaları nedeniyle, son yıllarda gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak için çalışılmıştır. Bu özellikler on iki yeşil kimya ilkesiyle bağlantılıdır ve sürdürülebilir dünyaya ulaşmak için çok önemlidir. Gıda ürünlerinde kaplama, meyvelerde su kaybını kontrol etmede ve çürümeyi azaltmada, sıklığını korumada ve raf ömrünü uzatmada önemli bir etkiye sahiptir (Freitas vd., 2021). Öte yandan, esas olarak narenciye kabuklarından veya elma posasından elde edilen pektin, dünyada çok bol miktarda bulunan önemli bir doğal biyokütle kaynağıdır. Üstün mekanik özellikleri, mükemmel yağ, oksijen ve koku iticiliği, pektini gıda ambalajı için iyi bir malzeme haline getirir, ancak nemi kilitleme konusunda zayıftır, daha az elastiktir ve oldukça kırılmandır; ancak plastikleştirici ile karıştırılarak daha esnek hale getirilebilir.

Pektin filmleri kalsiyum ile bağlandığında makul mekanik özellikler gösterir. En önemli özelliklerden biri jelleşme yeteneğidir. Dokusal, jel oluşturma, reolojik özellikler, vb. gibi iyi fizyolojik özelliklere sahiptir. Nemi düşük olan gıdalar pektin filmleri/jelleri kullanılarak çok etkili bir şekilde korunabilir. Günümüzde elma, çilek, domates, avokado vb. gibi taze meyve ve sebzeler pektin filmleriyle paketlenabilmektedir. Bu, reçel, dondurma, yoğurt ve süt gibi gıda ürünlerinde jelleştirme, koyulaştırma ve stabilizasyon işlemlerinin geniş çapta uygulandığını göstermiştir (Chandel vd., 2022; Chhikara ve Kumar, 2022; Li vd., 2021).

Pektin bazlı filmler, biyobozunurluk, düşük maliyetli üretim, mükemmel mekanik özellikler, paketlenmiş gıdanın raf ömrünü uzatma olasılığı ve tek başına veya aktif bileşiklerle birleştirilmiş filmler üretme fizibilitesi gibi bazı olumlu özellikler sunar (Freitas vd., 2021). Farklı fonksiyonel gruplar ve belirli yapısal modifikasyonlar, pektin moleküllerinin çok sayıda amaç için uygulanmasını sağlar; bunun başlıca nedeni kolay erişilebilirliği, toksik olmayan özellikleri ve ucuz üretim maliyetidir. Pektin, meyve işleme endüstrileri tarafından önemli miktarlarda üretilen meyve atıklarından büyük ölçekte ekstrakte edilir ve kullanılmadığı takdirde, mikrobiyal bozunma ve sera gazı emisyonu nedeniyle çevresel bozulmaya yol açan çöplüklere dönüşür (Chandel vd., 2022). Maliyetten çok düşük miktarlardaki ciddi faydaları nedeniyle pektinin gelecekte diğer bazı hidrokolloidlere kıyasla büyüleyici bir ticaret pazarına sahip olacağı varsayılmaktadır (Moslemi, 2021).

Pektin, sürdürülebilir dünyanın gelişimi için önemli olan yeşil ve çevre dostu alternatifler olarak kabul edilen jeller ve filmler oluşturma kabiliyeti nedeniyle gıda endüstrisinde kaplamaların üretimi ve gıda muhafazası için ambalajlama için başka bir büyük uygulama alanı bulmaktadır. Petrol bazlı polimerler ticari olarak gıda paketlenme malzemelerinin ve kaplamaların hazırlanmasında kullanılır; ancak, bu doğal kaynakların hızla tükenmesi ile ilişkilendirilirler. Pektin kaplamalar yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, biyolojik olarak uyumludur ve petrol bazlı polimerlere kıyasla gıda ürünlerinin raf ömrünü uzattığı bulunmuştur. Film ve kaplamalar, su kaybını kontrol ederek, sertliği koruyarak ve meyve çürümesini azaltarak raf ömrünü uzatmada önemli bir rol oynar. Pektin filmleri ve kaplamalar, depolama sırasında çevreleyen atmosferi değiştirerek ve meyvelerin içindeki oksijen seviyelerini değiştirerek meyvelerin fizyolojik bozulmasını sınırlar, böylece meyve olgunlaşma sürecini ve biyoaktif bileşiklerin kaybını engeller (Chandel vd., 2022). Pektin

kaplamaları, meyvelerin içindeki oksijen seviyelerini değiştirerek ve dolayısıyla fizyolojik bozulmayı sınırlayarak meyvelerin etrafındaki atmosferi değiştirir. Ayrıca, depolama sırasında doku veya biyoaktif bileşiklerin kaybı açısından meyve olgunlaşmasının neden olduğu kalite bozulmasını da azaltır. Gıda endüstrisi, işlenmiş gıdaların özelliklerini korumak için birçok zorlukla karşı karşıyadır. "Yeşil" ambalaj olarak tanımlanan pektin bazlı filmlerin uygulanması bu tür özelliklerin korunması için alternatif bir yöntem olarak vurgulanabilir (Freitas vd., 2021). Ayrıca, son araştırmalar, farklı kompozit benzeri film formları üretmek için SA'nın PE ile birlikte kullanılmasının, filmin performansını ve maliyet tasarrufunu artırmaya yönelik başka bir yeni yaklaşım olduğunu göstermiştir. Aljinat ve pektin kaplama çözeltisinin meyve yüzeyine yapışmasını iyileştirmeye yardımcı olur ve böylece meyve tazeliğini koruma kabiliyetini artırabilir (He vd., 2024).

2.7.4. Sodyum aljinat

Sodyum aljinat, esas olarak kahverengi alglerden elde edilen doğrusal zincirli bir polisakkarittir ve esnek filmler oluşturma konusunda büyük bir yeteneğe sahiptir, hidrofiliktir ve yağ ve oksijen geçirgenliğine dirençlidir, gıda kalitesini ve güvenliğini koruyabilir ve sürdürebilir. Bununla birlikte, aljinat filmler, sentetik filmlerle karşılaştırıldığında zayıf mekanik özelliklere sahiptir ve gıda ambalajı olarak kullanılmak üzere performanslarını iyileştirmeye yönelik bir teknik olarak biyoaktif bileşikler (örneğin, vitaminler, peptidler, uçucu yağlar, fenolik bileşikler) ile yüklenebilmektedir (Santos, Alves-Silva ve Martins, 2022). Sodyum aljinat, kahverengi alglerden elde edilen doğal polisakkarit bazlı bir biyopolimerdir. Hidrofilik bir biyopolimerdir ve iyi film oluşturma özelliği gösterir. İyi oksijen bariyeri özelliklerine sahiptir. Başlangıçta bu aljinat filmler meyve ve sebzelerin solunum hızını kontrol etmek için kullanılmış olup, günümüzde et ürünleri üzerine de kaplanmaktadır. ABD Gıda ve İlaç İdaresi, aljinatın genel olarak güvenli (GRAS) malzeme olarak kabul edildiğini ilan etti. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), tavuk göğsü eti, balık filetosu ve sığır eti kasları için aljinatı güvenli olarak onayladı (Kumar vd., 2022). Sodyum aljinat (SA), iyi biyolojik özelliklere sahip olan ve toksik veya kanserojen olmayan, doğal bir polisakkarit olarak alglerden veya bakterilerden ekstrakte edilir. Antimikrobiyaller, antioksidanlar ve besinler gibi fonksiyonel bileşikler kompozit filmler tarafından taşınabilir. Böyle bir yaklaşım, gıda endüstrisinin karşı karşıya olduğu zorlukları ele alacak, böylece kaliteli gıdayı koruyacak ve filmlerin özelliklerini geliştirecektir. (Cheng vd., 2019). Sodyum aljinat (SA), aljinik

asit tuzu olup, blok şeklinde zincir halinde çeşitli oranlarda ve dağılımlarda düzenlenen doğrusal polisakkaritlerin şeklini alır. Aljinat, koyulaştırıcı, emülsifiye edici madde, jelleştirici durum, stabilize edici enzim veya ilaç taşıyıcısı olarak büyük ölçekte kullanılır. Ayrıca doğrusal aljinat şekli, yenilebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen filmlerin üretimi için yüksek olasılıkla güçlü bir lifli şablon düzenleyebilir. Gıda uygulamalarında, iyi bilinen amfifilik özellikleri nedeniyle endüstriyel sektörde emülsifikasyon maddesi ve kapsülleme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyopolimerlerin birleştirilmesiyle üretilen filmlerin, tek bir biyopolimer bazlı olanlardan daha iyi özellikler gösterdiği ortaya çıktı. Böylece, iki veya daha fazla biyopolimer arasındaki kombinasyon ve bileşenlerle birleştirme, mikrobiyal bozulmayı, oksidatif ekşimeyi ve nem kaybını engelleyerek gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak veya kalitesini korumak için gerçekleştirildi (Abdin vd., 2021).

Sodyum aljinat (SA), moleküler zincirindeki çok sayıda hidroksil ve karboksil gruplarından dolayı iyi biyoyumluluk ve film oluşturma özelliklerine sahip olan, yosun veya alglerden ekstrakte edilen doğal bir (Zheng vd., 2022). Düşük maliyetli, bol miktarda bulunabilen, biyoyumlu ve çevre dostu bir biyopolimer olarak gıda ve biyoteknoloji endüstrisinde toksik olmayan bir gıda katkı maddesi, koyulaştırıcı ve jelleştirici madde ve koloidal stabilizatör olarak çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır (Ramakrishnan, Wacławek, Černík ve Padil, 2021).

Kahverengi deniz yosunundan elde edilen sodyum aljinat, biyolojik olarak parçalanabilen en popüler polimerlerden biridir. Sodyum aljinat, çoğu anyonik maddeyle yüksek uyumluluğa, film oluşturma yeteneğine sahiptir ve biyolojik olarak tamamen parçalanabilir. Bununla birlikte, saf sodyum aljinat filmleri suda yüksek çözünürlük, nispeten zayıf mekanik özellikler ve zayıf antimikrobiyal aktivite sergiler, bu da bunların ambalajlamada kullanım için değiştirilmesini gerekli kılar. Çapraz bağlı sodyum aljinat hidrofilik karakterini kaybeder, bu da su bariyeri özelliklerini geliştirir ve suda çözünürlüğünü azaltır. Genel olarak, değiştirilmemiş sodyum aljinat filmleri çok kırılgandır, bu da uygulamalarını kısıtlar (Janik vd., 2023). Aljinattan yapılan filmler genellikle iyi bir gerilme mukavemetine, esnekliğe ve O₂ bariyer özelliklerine sahiptir; bu da potansiyel gıda paketlenme uygulamaları için faydalıdır. Aljinatın gıda ambalajında kullanılmasının bir diğer faydası da aljinatların nispeten tat ve kokusuz olan organoleptik özellikleridir (Sharmin, Sone, Walsh, Sivertsvik ve Fernandez, 2021). Sodyum aljinat,

gıda uygulamalarında kalınlaştırıcı, stabilize edici ve jelleştirici bir madde olarak ve aljinat bazlı yenilebilir filmler ve kaplamalar olarak büyük ilgi görmüştür. Ayrıca SA, düşük maliyet, düşük sitotoksikite ve bozunabilirlik gibi mükemmel özelliklere sahiptir ve bu da onu gıda ve tıpta büyük uygulama potansiyeline sahip, tercih edilen bir doğal polisakkarit haline getirir. Ancak sodyum aljinatın zayıf stabilitesi ve ısı işlem kararsızlığı, uygulama potansiyelini bir dereceye kadar sınırlamaktadır. Aljinat ve doğası gereği zayıf jelleşme, film oluşturma ve biyolojik özellikleri nedeniyle onu sürdürülebilir bir paketleme stratejisi haline getirir. Gıda muhafazasında, sodyum aljinat filmleri birincil formdur ve gıdaya karşı anında bir bariyer sağlar (Yan, Lan ve Xie, 2023).

Sodyum aljinat, üstün film şekillendirilebilirliği, bol miktarda bulunabilmesi ve biyolojik olarak parçalanabilirliği nedeniyle, gıda ambalajında muazzam potansiyel uygulamaya sahip, önemli bir çevre dostu biyopolimer malzemedir. Bununla birlikte, saf sodyum aljinat filmi, düşük tokluk, dayanıklılık, su bariyeri ve UV engelleme performanslarının yanı sıra, amonyak duyarlılığı ve antibakteriyel fonksiyon eksikliğine sahiptir ve bu da gıda ambalajında yaygın olarak uygulanabilirliğini sınırlamaktadır (Wei vd., 2023). Aljinat, hidrojellerin geliştirilmesinde en çok kullanılan polisakkaritlerden biridir çünkü harici katkı maddeleri (çok değerlikli metal iyonları gibi) ile etkileşimler yoluyla zincirler arası ilişkilerin desteklenmesi nedeniyle güçlü jelleşme ve film oluşturma özellikleri sunar. Spesifik olarak SA, genellikle kahverengi deniz yosunlarından elde edilen anyonik bir polimerdir. Bununla birlikte, SA bazlı malzemeler gıda endüstrisinde büyük ölçüde kullanılmasına rağmen oldukça hidrofiliktir. Gerçekten de SA'nın filmleri su ile temas ettirildiğinde hızla şişer ve çözülür, bu da gıdanın korunmasında fiziksel bariyerler olarak doğrudan uygulanamayacağını kanıtlar (Gubitosa vd., 2023). Aljinat, genellikle aljinik asidin sodyum ve kalsiyum tuzları halinde bulunan ve doğal olarak kahverengi alglerde bulunan bir polisakkarittir. Film oluşturma yeteneği, toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyoyumluluk gibi avantajlı özellikler, aljinatın en umut verici ve yoğun olarak çalışılan biyopolimerlerden biri olmasını sağlayan özelliklerdir. Gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak halihazırda kullanılan büyük miktardaki aljinatlar ve türevleri nedeniyle, bu biyopolimerlerin gıdayla temas eden malzemeler için fonksiyonel bariyerler olarak kullanımları açısından güvenli olduğu düşünülmektedir (Nechita ve Roman, 2020). Aljinat, yaygın olarak kahverengi alg türlerinden türetilen ve koyulaştırıcı, jel oluşturu, film oluşturu ve emülsiyon stabilizatörü gibi ayırt edici kolloidal özelliklerinden dolayı film ve kaplama formülasyonu alanında yaygın olarak uygulanan

doğal bir polisakkarittir. Aljinat bazlı film ve kaplamanın nihai özellikleri, polimerin kimyasal bileşimine ve genel moleküler ağırlığına bağlı olmasına rağmen, genellikle dehidrasyonun azalmasına, daha kontrollü bir solunuma, görünümün iyileştirilmesine ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesine yol açar. Aljinat bazlı filmler meyve, sebze, et, kümes hayvanları, deniz ürünleri ve peynirin kalitesini artırmak ve raf ömrünü uzatmak için kullanılmaktadır. (Ribeiro vd., 2021).

Aljinat, esas olarak kahverengi alglerden kaynaklanan anyonik bir biyopolimerdir. Aljinat güvenli kabul edilir ve gıdayla temas eden malzemeler olarak kullanılabilir (Wang vd., 2022). Aljinat yenilebilir filmler esas olarak şeffaf, tekdüze ve suda yüksek oranda çözünür. Suda çözünmezliği arttırmak için, iyonik etkileşimler ve hidrojen bağı nedeniyle film sentezi sırasında aljinatı çapraz bağlamak için Ca^{2+} gibi iki değerlikli katyonlar kullanılarak iyonik etkileşimler indüklenir. Literatürde büyük ölçüde bahsedildiği gibi, aljinatların çok iyi filmojenik özellikleri vardır, ancak kurutma işleminden sonra kırılganlığı azaltmak için örneğin gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmeleri gerekir (Nešić vd., 2019). Aljinat filmlerin gıda ambalajlarında kullanım için büyük bir potansiyeli olmasına rağmen, yaygın olarak ticarileştirilmeden önce bazı eksikliklerin giderilmesi gerekmektedir. Aljinat filmler neme karşı son derece duyarlıdır, su moleküllerini emer ve serbest bırakır, bu da onların mekanik ve bariyer özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Ek olarak, çoğunluğu suda çözünürdür (plastikleştiriciye bağlı olarak bu, %100 çözünürlüğe ulaşabilir), bu da uygulama aralığını sınırlar. Öte yandan sentetik polimerik malzemelerin aksine, plastikleştirilmemiş aljinat filmler iyi mekanik direnç veya iyi esneklik sağlama kabiliyetine sahip değildir (Paixao vd., 2019).

2.8. Karbon Kuantum Noktalar ve Gıda Ambalajlarında Kullanımı

Yeni bir karbon nanomalzeme sınıfı olan karbon kuantum noktaları (KKN'ler), 10 nm'den daha küçük boyuta sahip, esas olarak grafit sp^2 veya sp^3 karbon hibridizasyonuna sahip amorf ila nanokristal çekirdekler içeren parlak fotoluminesan yarı küresel nanoparçacıklardır (Azam vd., 2021). KKN'ler, son derece ayarlanabilir fotoışıldayan ve optoelektronik özelliklere sahip güçlü kuantum hapsetme etkileri nedeniyle floresan nanomalzemelerdir (Abd Rani, Ng, Ng ve Mahmoudi, 2020). KKN'lerin yüzeylerindeki oksijenli fonksiyonel gruplar, kuantum sınırlama etkilerini sergilemek için KKN'lerin yüzey yapılarını ve parçacık boyutlarını değiştirmiştir. Bunun

yanı sıra, KKN'lerin elektron transferleri ve rezervuar özellikleri, foto-üretilmiş elektronları ayırmak için uygulanabilir (Abd Rani vd., 2020). Karbon kuantum noktaları yapılarına ve bileşimlerine göre sınıflandırılır (Wu vd., 2021). KKN'ler ayrıca farklı karbon çekirdeklerine dayalı olarak grafen kuantum noktalarına, karbon nanonoktalarına ve polimer noktalara ayrılır (Rasal vd., 2021). Karbon bazlı bir iskelete ve yüzeyde büyük miktarda oksijen içeren gruplara sahip tek dağılımlı küresel nanopartiküllerdir. KKN'ler yalnızca geleneksel yarı iletken kuantum noktalarının mükemmel optik özelliklerini miras almakla kalmaz, aynı zamanda geleneksel malzemelerin sitotoksikite, çevresel ve biyolojik tehlike açısından eksikliklerini de telafi eder. KKN'ler ayrıca iyi suda çözünürlük, kimyasal kararlılık ve ışıkla ağartma direnci, yüzey işlevselleştirme kolaylığı ve büyük ölçekli hazırlama özelliklerine sahiptir (Wang vd., 2019). Karbon kuantum noktaları (KKN'ler), kolay sentez yöntemleri ve küçük boyut, iyi fotostabilite, mükemmel biyouyumluluk, yukarı dönüşüm, ayarlanabilir fotoluminesans ve kimyasal stabilite gibi özellikleri nedeniyle floroforlar olarak küresel ilgi görmüştür (Molaei, 2019). Bitki yan ürünleri biyolojik uyumlulukları, düşük maliyetleri ve düşük toksisiteleri nedeniyle KKN'lerin başlangıç malzemeleridir (Fan, Zhang, Bhandari ve Yang, 2020).

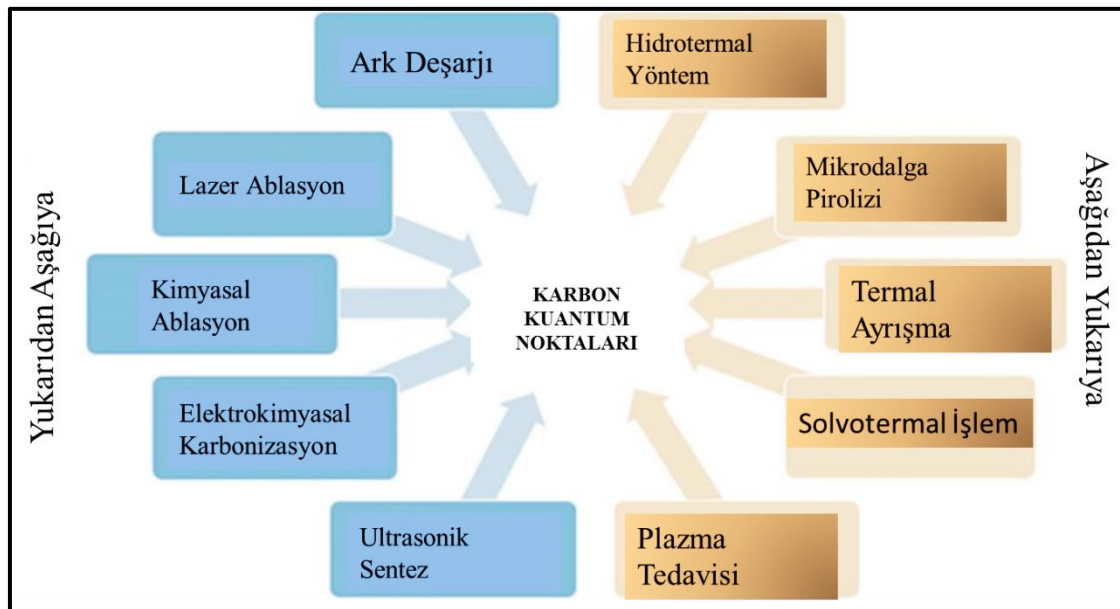
2.8.1. Kuantum noktalar

Kuantum noktalar, iyi tanımlanmış ve ayrık kuantum durumlarını işgal eden değişken sayıda elektron içeren yarı iletken inorganik kristaller için nanoteknolojide bir keşif olarak kabul edilmiştir. Kuantum noktalar, flüoresan özelliklerle sonuçlanabilecek çok çeşitli değişken element oranları sağlayan küçük boyutlu parçacıklardır. Spesifik olarak, Kuantum noktalar, boyuta bağlı emisyon dalga boyu, geniş uyarma aralığı gibi birkaç benzersiz özelliğe sahip olan ve ilginç fenomenler üretmek için UV ışığı tarafından uyarıldıklarında parlayan bir ışık üretebilen yarı iletken nanopartiküllerdir. Ayrıca, Kuantum noktaların yapısı, kuantum sınırlama ilkesine uyarken kolayca düzenlenebilir. Kuantum noktaların enerji bant aralığına karşılık gelen emisyon ve absorpsiyon spektrumları, elektronları elektronik banttaki daha yüksek enerji seviyelerine çıkarmak için gereken enerji olan kuantum sınırlama ilkeleri tarafından kontrol edilir. Bu uyarma kendiliğinden flüoresan foton şeklinde enerji yayabileceği bir elektron deliği çifti oluşturur. Kuantum noktalar, ayrı enerji seviyeleri üretebilen yapay atomlar olarak da düşünülebilir ve bant aralıkları, boyutları değiştirilerek doğru bir şekilde modüle edilebilir. Bant aralığı nanokristalit ile ilgili olabilir çünkü bantı oluşturan atomların

sayısına bağlıdır. Bu nedenle kuantum noktalar daha küçük nanokristallerin daha büyük bant boşluklarına sahip olabildiği boyuta bağlı optik özelliklere sahiptir. Özellikle enerji bant aralığı kuantum nokta parçacık boyutunun ve karşılık gelen dalga boylarının azalmasıyla artar. Kuantum noktalar, geniş ve sürekli absorpsiyon spektrumları, dar emisyon ve yüksek ışık kararlılığı gibi benzersiz lüminesans özellikleri ve elektronik özellikler gösterir. Beyaz ışığı emerler ve birkaç nanosaniye sonra, malzemelerin bant boşluklarına bağlı olarak belirli renkleri yeniden yayarlar (Abd Rani vd., 2020).

2.8.2. Karbon kuantum noktaların yeşil kimya yaklaşımıyla üretilmesi

Keşfedilmelerinden bu yana KKN'leri imal etmek için çok çeşitli teknikler geliştirilmiştir (Azam vd., 2021). Buna göre, tek biçimli bir boyut dağılımı elde etmek için karbon kuantum noktalarının sentezini genellikle diyaliz, santrifüjleme veya filtrasyon takip eder (Wu vd., 2021). KKN'leri üretmek için iki sentetik yöntem vardır: Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlar (Azam vd., 2021). Hem uygulanan yöntem hem de kullanılan karbon kaynağı veya öncüsü, biyoyuumluluk ve antibakteriyel etkinlikleri dahil olmak üzere karbon kuantum noktalarının nihai fiziko-kimyasal ve fonksiyonel özellikleri için belirleyici faktörlerdir (Wu vd., 2021).



Resim 2.4. “Yukarıdan Aşağıya” ve “Aşağıdan Yukarıya” yaklaşımlarla KKN hazırlığı (Azam vd., 2021)

Aşağıdan yukarıya yaklaşım

Aşağıdan yukarıya süreçte, karbonlu mikro moleküller bir dizi polimerizasyon ve karbonizasyon reaksiyonlarından geçerek küçük öncü moleküllerden karbon kuantum noktalarını sentezler (Wu vd., 2021; Azam vd., 2021). Aşağıdan yukarıya yaklaşım, daha küçük karbon moleküllerinin istenen boyuttaki KKN'lere dönüştürülmesini ifade eder. Bu yaklaşım, KKN'leri sentezlemek için hidrotermal, solvotermal işlem, mikrodalga yönteminden oluşan karbon öncüllerinin karbonizasyonundan başlatılır (Nazri vd., 2021). Bu yaklaşımlarda, deneysel koşulları ayarlayarak, gerekli boyuttaki KKN 'leri uygun maliyetli ve ölçeklenebilir bir şekilde sentezlemek mümkündür. Aşağıdan yukarıya yaklaşım altında, KKN'leri sentezlemek için mikrodalga sentezi, basınç ve sıcaklık destekli hidrotermal sentez, termal piroliz ve gözenekle sınırlı metal-organik çerçeve (MOF) teknikleri kullanılmaktadır (Rasal vd., 2021).

Hidrotermal sentez

Hidrotermal sentez, karbon kaynakları olarak doğal biyokütle, grafit, polimerler veya küçük organik moleküller kullanılarak karbon kuantum noktaları hazırlamak için uygulanabilir. Hidrotermal sentezde, karbon kaynakları sulu bir süspansiyon içinde 100 °C ila 260 °C arasında değişen reaksiyon sıcaklıklarına kadar ısıtılır. Karbon kuantum noktalarının hidrotermal sentezi genellikle bir otoklavda gerçekleştirilir. Hidrotermal olarak elde edilen karbon kuantum noktaları tek tip bir boyuta sahip değildir ve düzgün bir boyut dağılımı elde etmek için diyaliz veya filtrasyon gerektirir (Wu vd., 2021). Hidrotermal karbonizasyon çeşitli birincil hammaddelerden yeni karbonik nanomalzemesler üretmek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir çünkü genellikle ucuz, çevre dostu, toksik olmayan ışıkla ağartmaya karşı düşük dirençli ve tek adımlı bir işlemdir. Yüksek lüminesansa sahip neredeyse aynı boyutta KKN'ler üretir. Standart yol, organik molekülleri bir çözücü içinde çözmek ve teflon astarlı paslanmaz çelik bir reaktöre aktarmaktır. Reaksiyon öncüleri, sonunda 10 nm'den daha küçük bir parçacık çapına sahip KKN'lere dönüşen karbon çekirdekleri oluşturmak için nispeten yüksek sıcaklıkta birkaç saat kaynaştırılır (Azam vd., 2021). Hidrotermal yöntem, yüksek miktarda kuantum noktası üretebilir herhangi bir kimyasal eklenmeden yüksek derecede parlaklığa sahip KKN'leri imal eder. Hammadde olarak yeşil veya atık karbon kaynaklarının kullanılması halinde bu yöntem sürdürülebilir bir yaklaşım olarak değerlendirilebilir. Sulu sistem

esasına göre çalışan bu yöntem, düşük maliyetli aparat gerektirmesi, düşük enerji tüketimi ve tek aşamalı hazırlık içermesi nedeniyle en kolay ve uygun maliyetli yöntemlerden biri olarak kabul edilebilir. Aynı zamanda yüksek kuantum verimlerine, tekdüze parçacık boyutlarına sahiptir ve güçlü foto-ışıldayan özellikler sergiler (Abd Rani vd., 2020; Wang vd., 2019).

Mikrodalga sentezi:

Mikrodalga destekli sentez, istenen yüksek reaksiyon sıcaklıklarını elde etmenin uygun bir yolu olarak asidik oksidasyon veya hidrotermal sentez yöntemleriyle kombinasyon halinde uygulanır. Geleneksel ısıtma sistemleriyle karşılaştırıldığında, mikrodalga ısıtma daha çok karbon kaynağına yöneliktir ve reaksiyon sürelerini birkaç günden saatlere ve hatta dakikalara kısaltır (Wu vd., 2021). Elektromanyetik bir dalga olan mikrodalga, bir substratta bulunan kimyasal bağları parçalamak için güçlü enerji sağlayan 1 ile 1000 mm arasında değişen geniş bir dalga boyu spektrumuna sahiptir. Bu nedenle, mikrodalga yöntemi, reaksiyonun süresini verimli bir şekilde azaltabilir ve tek tip KKN'ler üretmek için anında homojen ısıtma sağlayabilir (Abd Rani vd., 2020; Azam vd., 2021).

Termal piroliz yöntemi

Piroliz, karbon kaynaklarını 1500 °C'ye kadar reaksiyon sıcaklıklarına kadar ısıtarak karbon kuantum noktalarını sentezlemek için uygulanabilir (Wu vd., 2021).

Nanoreaktör destekli sentez

Boyut kontrolü, karbon kuantum noktalarının sentezindeki en büyük zorluklardan biridir. Nanoreaktörler çoğunlukla mezogözenekli silika nanopartiküllerdir çünkü yüksek termal kararlılığa, düzgün gözenek boyutu dağılımına ve büyük gözenek hacmine sahiptirler. Nanoreaktör destekli sentez genellikle, bir sıvı fazda çözünen öncü moleküllerin nanoreaktöre emilmesinden sonra aşağıdan yukarıya piroliz yoluyla gerçekleştirilir. Sentezlenen karbon noktalarının salınması, örneğin, nanoreaktörün alkali çözeltilere maruz bırakılmasıyla elde edilebilir ve sonuçta elde edilen karbon kuantum nokta süspansiyonunun saflaştırılması için diyaliz gerekir. Nanoreaktör yapımının hazırlanması zor ve zaman alıcı olabilir, ancak nanoreaktörlerin kullanımı doğrudan, dar

boyut dağılımına sahip oldukça tek dağılımlı karbon kuantum noktaları verir (Wu vd., 2021).

Yukarıdan aşağıya yaklaşım

Yukarıdan aşağıya yaklaşım temel olarak karbonlu makromoleküllerin kimyasal, fiziksel veya elektrokimyasal yöntemlerle nano boyutlu KKN'lere dağılması veya yok edilmesidir (Azam vd., 2021). KKN'ler aktif karbon, karbon lifleri, grafit ve grafen, karbon nanotüpler vb. gibi karbon allotropları gibi çeşitli karbon bazlı ham maddelerden çeşitli tekniklerle sentezlenebilir (Rasal vd., 2021). Yukarıdan aşağıya yaklaşım, elektroliz, ultrasonikasyon, lazer ablasyonu ve asit tedavisi yoluyla daha büyük karbon yapılarını parçalamayı ifade eder. Bununla birlikte, bu yaklaşımın dezavantajları, pahalı karbon malzemeleri, yüksek sıcaklık, toksik organik çözücüler ve uzun reaksiyon süresi gerekliliğidir (Nazri vd., 2021). Bu yöntemin dezavantajı karmaşık ve aşırı sentez koşullarına ihtiyaç duymasıdır. Tüm başlangıç malzemeleri arasında doğal gıda ve gıda atıklarının avantajları güvenlik ve biyoyoumluluktur ve sentez koşullarının elde edilmesi kolaydır (Fan vd., 2020).

Ultrasonikasyon

Ultrasonik ses, küçük vakum kabarcıklarını oluşturmak ve yok etmek için sıvıda alternatif olarak yüksek ve düşük basınç üretmesiyle yapılır (Azam vd., 2021). Bu yöntem ayrıca daha fazla serbest radikal üretebilir, reaktanın reaktivitesini geliştirir, morfolojiyi kontrol eder ve ayrıca KKN'lerin yüzey kusurlarını azaltabilir. Ultrason sentez teknikleri, yüksek basınçlar ve sıcaklıklar gibi ortam koşulları altında daha kısa sürede karbon nanomateriyaller geliştirmek için yüksek enerjili ultrason kullanır. Bu teknikte, KKN'lerin üretimine veya modifikasyonuna, yani morfoloji (yüzey topografyası, boyut ve şekil), kimyasal bileşim, çözünürlük ve agregasyon gibi birden fazla faktör toplu olarak karar verir. Güç, frekans ve sonikasyon süresi gibi sonikasyon parametrelerinin, istenen özelliklerde KKN'ler hazırlamak için optimize edilmesi gerekir. Bu teknikle hazırlanan KKN'ler, mükemmel fizikokimyasal özellikleri nedeniyle cilt losyonları, merhemler, antimikrobiyaller, biyogörüntüleme, ilaç verme, hücre etiketleme, katalizörler, polimer sentezi, su arıtma, süper iletken cihazlar ve enerji depolama cihazları gibi çeşitli uygulamalar için uygundur (Abd Rani vd., 2020).

Lazer ablasyonu

Lazer ablasyon, kolayca kontrol edilebilen morfolojiye sahip çok çeşitli nano-kompozitleri hazırlamak için kullanılır. İdeal yaklaşım, hedef moleküllerin yüzeyini ısınlamak için çok yüksek enerjili bir lazer darbesi kullanmak ve onu yüksek sıcaklık ve basıncın yaratıldığı termodinamik duruma aktarmaktır. Lazer ablasyon, iyi sulu çözünürlüğe, dar boyut aralığına ve flüoresan özelliklerine sahip KKN'leri hazırlamak için etkili bir yöntemdir. Bununla birlikte, karmaşık bir işlemdir ve pahalıdır, bu nedenle uygulamaları sınırlıdır (Azam vd., 2021). Bu tekniğin en büyük faydası, bozulmamış ham maddeleri tehlikeli kimyasallar kullanmadan muhafaza etmektir (Abd Rani vd., 2020). Lazer ablasyon yöntemi hedefin yüzeyini ısınlamak için yüksek enerjili bir lazer darbesi kullanır. Karmaşık çalışması ve yüksek maliyeti, uygulamasını sınırlandırmaktadır (Wang vd., 2019).

Ark boşaltma tekniği

Ark deşarj tekniği, kapalı bir reaktör içinde yüksek voltajın etkisi altında optimum bir mesafeye yerleştirilmiş iki elektrot arasında üretilen plazma varlığında, bir dökme karbon ham maddesinin bir anot elektrotta ayrışmaya uğradığı yüksek enerjili bir yöntemdir. Bu sıcaklıkta, karbon atomları anottan buharlaşır ve KKN'leri oluşturmak için katotta yeniden birleştirilir. Bu yöntemle üretilen KKN'ler, oksijen içeriği açısından zengin olacaktır ve herhangi bir yüzey işlemi olmaksızın keskin flüoresans özellikleri sergileyecektir. Tek dezavantajı, bu yöntemle yapılan KKN'lerin karmaşık safsızlıkların varlığı nedeniyle saflaştırılmasının zor olmasıdır. Bununla birlikte, partikül boyutu dağılımları çoğu durumda yüksek olacak, KKN yüzey alanını azaltacak ve potansiyel olarak aktif reaksiyonların sayısını azaltacaktır. Parçacık boyutu arttıkça KKN'lerin spesifik yüzey alanı azalır ve elektrokatalitik işlemdeki aktif reaksiyon bölgelerinin sayısı azalır (Rasal vd., 2021).

Elektrokimyasal sentez

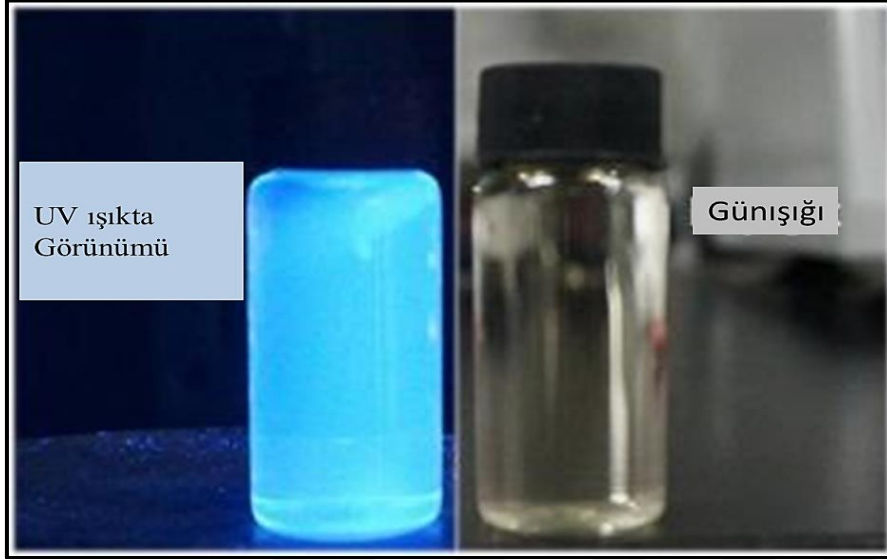
Karbon kuantum noktalarının elektrokimyasal sentezinde, grafit çubuklar karbon lifleri veya çok duvarlı karbon nanotüpler gibi uygun bir karbon kaynağından yapılmış bir karşı elektrot ve bir çalışma elektrotu kullanılır. Elektrotlar boyunca bir voltajın uygulanması

üzerine, karbon kuantum noktaları, çalışma elektrodunu oluşturan karbon kaynağından yukarıdan aşağıya pul pul dökülebilir. Elektrokimyasal sentez, moleküler çapraz bağlanma ve dehidrasyon yoluyla sabit voltaj koşulları altında karbon kuantum noktalarını sentezlemek için öncü moleküller olarak alkoller veya C vitamini kullanılarak aşağıdan yukarıya kullanılabilir (Wu vd., 2021). Elektrokimyasal karbonizasyon, normal sıcaklık ve basınç koşulları altında karbon kuantum noktaları yığın karbon öncülerinden sentezlemek için basit ve kullanışlı bir tekniktir (Azam vd., 2021). Bu teknik, KKN'lerin sentezi için en popüler, ekonomik açıdan uygun ve oldukça verimli bir tekniktir. Bu teknikle sentezlenen KKN'ler, tek biçimli boyut dağılımı ve yüksek kristallik sergiler ve potansiyel olarak kimyasal analiz ve biyo-ilişkili uygulamalar için kullanılabilir (Rasal vd., 2021).

2.8.3. Karbon kuantum noktaların karakterizasyon teknikleri

Element formundaki karbon, siyah bir mineraldir ve zayıf flüoresansa sahip olduğu ve suda daha az çözünür olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, KKN'ler, yüksek parlaklık ve iyi çözünürlük sergilemeleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür ve bu nedenle karbon nano-ışıklar olarak da adlandırılırlar. Karbon bazlı kuantum noktaları, yapılarına bağlı olarak çeşitli özellikler sağlar. KKN yüzeyindeki karboksil gibi fonksiyonel gruplar, biyouyumluluk ve suda çözünürlük sağlar. KKN'lerin yüzey pasivasyonu ve kimyasal modifikasyonu için çok sayıda biyolojik, polimerik, organik veya inorganik malzeme kullanılır. Yüzey pasivasyonu, yüzeyde farklı kusurlar taşır, dolayısıyla KKN'lerin floresan özelliklerini geliştirir. Kararlı floresans, iletkenlik ve yüksek kuantum verimine (KV) sahiptirler. KKN'ler, ultraviyoleten (UV) yakın kızılötesine (NIR) yayılan geniş bir ışık spektrumu, ayarlanabilir flüoresans, verimli çoklu foton yukarı dönüştürme ve aşağı dönüştürme ve etkili bir şekilde değiştirilebilen tüm özellikler gibi en dikkat çekici ve benzersiz özellikleri korur. KKN'ler genellikle UV bölgesinden (260-320 nm) görünür aralığa (400-700 nm) kadar ışık absorpsiyonu gösterir. Ayarlanabilir fotoluminesans, KKN'lerin en çarpıcı özelliğidir ve onlara ultraviyoleten görünür bölgeye ve yakın kızılötesine (NIR) bölgesine kadar geniş bir spektral aralık ve yüksek yoğunluklu emisyon tepe noktaları verir. Bu temel özellik aynı zamanda uyarılmaya bağlı luminesans spektrumları olarak da adlandırılabilir. KKN yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilebilir. KKN'lerin yüzey morfolojisi, nanoyapısı ve parçacık boyutu hakkındaki verileri elde etmek için transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gerçekleştirilebilir.

PL spektrofotometre, KKN 'lerin optik özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Uyarım dalga boyları, yoğunluk kademeli olarak azalırken, 300 nm'den 480 nm'ye artan bir emisyon zirvesi ile kaydırılabilir (Azam vd., 2021).



Resim 2.5. Karbon kuantum noktalarının UV ışığında ve gün ışığında görünümü (Abd Rani vd., 2020)

2.8.4. Karbon kuantum noktalarının kullanım ve uygulama alanları

KKN 'ler, yüksek oranda foto-ışıldayan, antibakteriyel, foto kaynaklı elektronları nedeniyle ağır metal iyonlarının saptanmasında, organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında ve atık su kirleticilerin fotokatalitik bozunmasında potansiyel olarak kullanılabilir. Böylece KKN'ler, ayırt edici kimyasal inertlikleri ve mükemmel biyoyumlulukları nedeniyle analitik nanobilimlerde ,nanoteknolojilerde ve sensör imalatında uygulanabilir. Bunun yanı sıra, biyomoleküllerin saptanmasında , ağır metallerin algılanmasında, fotokatalitik süreçte ve bir foto-elektrokromik cihazın hassaslaştırıcısında da uygulanabilir. KKN'ler elektrotları kaplayarak elektriksel iletkenliği artırabilir ve dolayısıyla adrenal seviyesinin eş zamanlı olarak belirlenmesini sağlayabilir. KKN'ler, fotokataliz için güneş ışığı spektrumunu istenen dalga boyuna dönüştürebildiğinden, fotokatalitik performansı artırabilen görünür ışığa karşı yüksek hassasiyete sahiptir. KKN'ler aynı zamanda yük aktarımında üstün yeteneğe sahiptir ve foto-üretilmiş yüklerin rekombinasyonunu etkili bir şekilde önleyebilir. KKN'ler, yüksek stabilite, iyi biyoyumluluk, düşük toksisite, yüksek suda dağılabilirlik, düşük üretim maliyeti ve ayrıca mükemmel foto-stabilite nedeniyle atık su arıtımında büyük potansiyele

sahiptir. Bu nedenle, KKN'ler, kuantum sınırlama etkisi ve optik kararlılık özelliklerinden dolayı orta derecede foto-ışıldayan sinyal, yüksek flüoresan aktivite, kimyasal inertlik ve sağlamlık gösterir. KKN'lerin rengi, UV ışığına maruz kaldıklarında açık mavi flüoresana dönüşecektir. KKN'lerin yüzeyleri UV ışığı ışıınımı aldığı anda, bazı elektronları daha yüksek enerji durumlarına uyarılır. Elektronlar temel durumlarına geri döndüklerinde, parlak mavi renkte bir foton yayılır. KKN'ler, tamamen karbonlu malzemelerden oluşan yarı iletken nanopartiküllerdir . Bununla birlikte, sürdürülebilir malzemelerden bitki bazlı kaynaklar ve karbon atıklarından elde edilebilir. KKN'lerin üretilmesi, maliyet etkinliği, yaygın olarak bulunabilirliği, düşük toksisitesi ve çevre dostu olması nedeniyle teşvik edilmelidir. Bunun yanı sıra, bu kimyasalların tüketimini ve atık üretimlerini azaltabilir (Abd Rani vd., 2020). Yeşil sentez protokolleri yoluyla üretim kolaylığı ve hammaddelerin geniş mevcudiyeti nedeniyle, KKN'ler tıp, kimya, gıda ve çevre gibi çeşitli alanlarda olumlu uygulama beklentileri göstermiştir (Rasal vd., 2021). KKN'ler, ultra ince boyutlara sahip farklı, izotropik şekiller ve kolay, hızlı ve ucuz özelliklerle birlikte değiştirilebilir yüzey işlevselliklerinden oluşan önemli özelliklerini gösterir (Azam vd., 2021). Avantajları esas olarak düşük toksisite ve yüksek hassasiyettir. KKN'leri gıda alanında uygularken dikkate alınması gereken ilk şey, toksisitesidir. Sentetik karbon kaynaklarına kıyasla, doğal karbon kaynakları çevre dostudur, uygun maliyetlidir ve elde edilmesi kolaydır. Yapraklar, kâğıt, bal, un ve bakteriler gibi doğal karbon kaynaklarının tümü, karbon kuantum noktalarını sentezlemek için uygulanmıştır (Wu vd., 2021). Geçmiş çalışmalara göre, KKN'ler sitrik asit , grafit mikro partiküller, denatüre süt gibi çeşitli doğal karbon kaynaklarından üretilmiştir. Gelecekteki araştırmalar için bu ham madde, benzer kimyasal yapıya sahip sürdürülebilir malzemelerle değiştirilebilir. Örneğin, yüksek karbon içeriğine sahip bitki atıkları, meyve lifleri, kahve veya çay tozları atıkları ve hurma yağı endüstrisi atıklarından sürdürülebilir malzemeler potansiyel olarak elde edilebilir. KKN'leri üretmek için yeşil karbon kaynakları veya atık organik ürünler kullanmanın faydaları, maliyet etkinliği, çevre dostu olma ve doğada geniş ölçüde bulunabilirliktir (Abd Rani vd., 2020).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler ve Diğer Sarf Malzemeler

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde adı ve kapalı formülü	Firma
Sodyum aljinat	Sigma Aldrich, ABD
Pektin	Sigma Aldrich, ABD
Nanokristalin selüloz	Nanografi, Türkiye
Kalsiyum klorür (susuz, CaCl ₂)	Sigma Aldrich, ABD
Gliserol	Sigma Aldrich, ABD
Dimetil sülfoksit	Sigma Aldrich, ABD
Metanol	Carlo Erba, İtalya
Etil alkol (C ₂ H ₅ OH; %99)	Sigma Aldrich, ABD
1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikali	TCI, Japonya
Altın otu	Cevizhane, Muğla
Luria-Bertani Broth besiyeri (LB)	Merck, ABD
Mueller-Hinton Agar besiyeri (MHA)	Merck, ABD
Nutrient Broth besiyeri (NB)	Merck, ABD
Teksol (%96 Ethanol + %2 Propanol)	Tekkim, Türkiye

3.2. Kullanılan Biyolojik Malzemeler

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan biyolojik malzemeler

Biyolojik malzemeler	Kaynak
L929 fare fibroblast hücre hattı	CCL-1, Amerikan Tıp Kültür Koleksiyonu (ATCC)
<i>Staphylococcus aureus</i>	29213, Amerikan Tıp Kültür Koleksiyonu (ATCC)
<i>Escherichia coli</i>	25922, Amerikan Tıp Kültür Koleksiyonu (ATCC)
<i>Candida albicans</i>	10231, Amerikan Tıp Kültür Koleksiyonu (ATCC)

3.3. Kullanılan Cihazlar ve Sarf Malzemeler

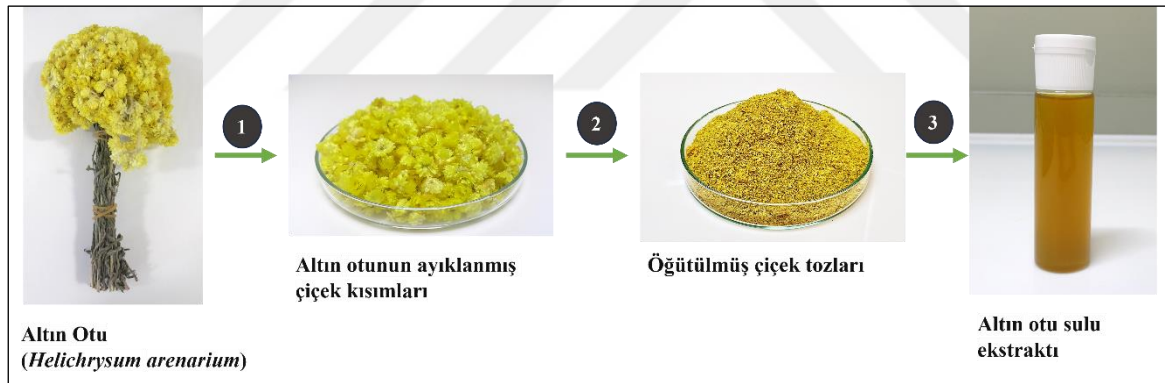
Çizelge 3.3. Deneylerde kullanılan cihazlar ve diğer laboratuvar sarf malzemeleri

Cihazlar	Marka
FT-IR spektrometresi	Thermo Scientific Nicolet İS5, ABD
Parçacık boyutu ve zeta potansiyel ölçüm cihazı	Malvern Zeta Sizer-Nano, İngiltere
Alan Emisyonlu-Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)	Hitachi-SU5000, Japonya
Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	Hitachi STA-7300, Japonya
X-Işını Kırınım cihazı (XRD)	Malvern Panalytical Emprean, İngiltere
UV-GB spektrofotometresi	Mecasys, Optizen Pop, Kore
Renk ölçüm cihazı	Konica Minolta CM-5, Japonya
Floresan ataçmanlı mikroskop	Carl Zeiss, Axio Vert. A1, Almanya
İnverted mikroskop	Leica-DM6000B, Almanya
UV-C lambası	Sankyo-Denki G15T8, Japonya
Liyofilizatör	Christ-Alpha 1-2 LD plus, Almanya
Soğutmalı ultrasantrifüj	Sigma, Almanya
Analitik terazi	Rad-Wag, Polonya
pH metre	WTW, İngiltere
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Heidolph, Almanya
Ultra Saf Su Ünitesi	Mes mp Minipure®, Türkiye
Hidrotermal reaktör	Toption, Çin
Dijital kumpas	Dasqua, İtalya
Laminar akış kabini	Esco, Singapur
Etüv	Miprolab, Türkiye
Ultrasonik banyo	Isolab, Almanya
Otomatik pipet, 5-20 µl, 10-100 µl, 500-1000 µl	Greiner Bio-One, Avusturya
48 Kuyulu Hücre Kültür Plakları	Greiner Bio-One, Avusturya TPP Techno Plastic Products, İsviçre
96 Kuyulu Hücre Kültür Plakları	Thermo Scientific, ABD
Steril pipet ve pipet uçları	Corning, ABD
Flasklar (25 cm ³ ve 75 cm ³)	Corning, ABD
-80 °C dondurucu	Nüve, Türkiye
Mikro plaka okuyucu	Clario Star BMG Labtech, Almanya
0,22 µm filtre	Sartorius, Almanya
0,45 µm filtre	Sartorius, Almanya
Diyaliz Membranı (3,5 kDa, rejenere selüloz)	Thermo Fisher Scientific, ABD

3.4. Yeşil Sentezle Karbon Kuantum Noktaların Elde Edilmesi

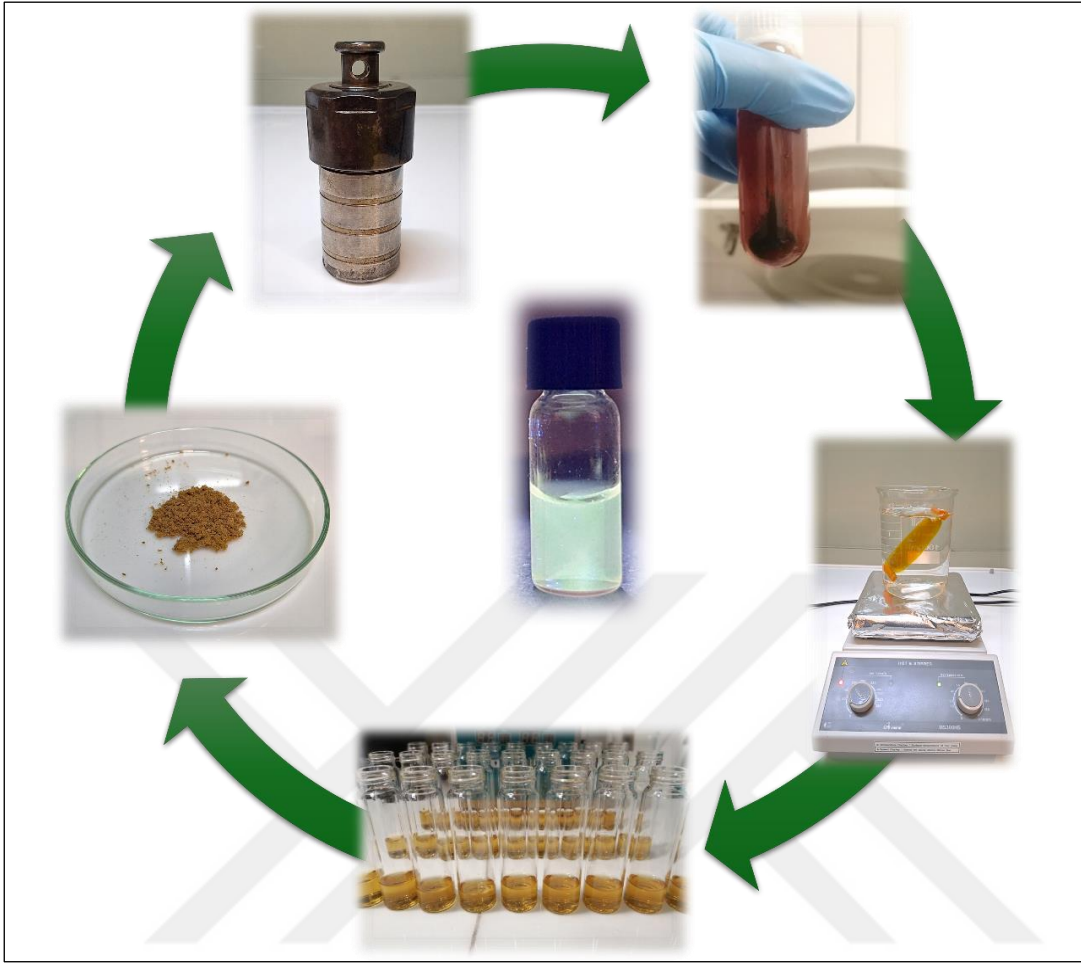
3.4.1. Altın otu bitkisinden karbon kuantum noktaların sentezi

Karbon kuantum noktaların sentezi için kullanılan altın otu hasat edildikten bir hafta sonra (Yatağan, Muğla, Türkiye) ticari olarak temin edilmiştir. Demet halinde olan altın otu bitkisinin sarı renkli çiçek kısımları dikkatli bir şekilde saplarından ayıklanmış ve bir öğütücü yardımı ile küçük parçalar haline getirilmiştir (Şekil 3.1). Öğütülen altın otundan hassas terazide tartılarak 1:20 oranında ultra saf su eklenip, 80 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca 600 rpm dönme hızında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda elde edilen karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiş ve önce kaba süzgeç kâğıdı daha sonra ise Whatman No:1 süzgeç kâğıdı kullanılarak süzölmüştür. Elde edilen bitki ekstraktı 12 000 rpm dönme hızında 20 dk. süreyle oda sıcaklığında santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası safsızlıklardan uzaklaştırılan üst kısımdaki bitki ekstraktı karbon kuantum nokta sentezinde kullanılmak üzere +4 °C sıcaklıkta buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Karbon kuantum noktaların sentezi için kullanılan Altın Otu bitkisi ve ekstraktı

Altın otu ekstraktı kullanarak karbon kuantum nokta sentezi için hidrotermal reaktör içine 30 ml altın otu ekstraktı eklenmiştir. Reaktör dikkatli bir şekilde kapatıldıktan sonra farklı sürelerde (1, 2, 3, 4, 6 sa) ve farklı sıcaklıklarda (100 °C, 150 °C, 200 °C) etüvde bekletilmiştir. Karbon kuantum noktaların hidrotermal reaktörde sentezi sonrasında elde edilen karışım 3 gün boyunca 3,5 kDa diyaliz membranı kullanılarak diyaliz edilmiştir. Diyaliz işleminde ultra saf su kullanılmış olup, ilk 24 saatte ortam suyu 4 saatte bir değiştirilmiştir. Diyalizin son 2 gününde ise ortam suyu 6 saatte bir değiştirilerek karbon kuantum noktaların bulunduğu karışımda bulunabilecek safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Karbon kuantum noktaların sentez süreci

Diyaliz işleminden sonra elde edilen karışım tekrar 12 000 rpm dönme hızında 20 dk Santrifüj edilerek üst kısımdaki karışım ayrılmıştır. Elde edilen son karışım cam şişelere eşit miktarda konularak 3 gün boyunca liyofilize edilmiştir. Liyofilizasyon işlemi sonunda Şekil 3.2’de görüldüğü gibi katı toz halinde elde edilen karbon kuantum nokta yapıları karakterizasyon çalışmaları ve ileri çalışmalar için +20 °C sıcaklıktaki buzdolabında muhafaza edilmiştir. Sentezlenen karbon kuantum noktaların isim kısaltmaları Çizelge 3.4’te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Farklı koşullarda sentezlenen karbon kuantum noktaların isim kısaltmaları

	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	İsim Kısaltması
Karbon Kuantum Noktalar	100	2	KN-1
	100	3	KN-2
	100	4	KN-3

3.4.2. Karbon kuantum noktaların karakterizasyonu

Altın otu bitkisi ekstraktı kullanılarak sentezlenen karbon kuantum nokta yapılarının yapısal, morfolojik, yüzey kimyasal özellikleri ve floresans aktiviteleri aşağıda açıklanan karakterizasyon metotları ile incelenmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) analizi

Sentezlenen karbon kuantum noktaların yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için tek yansıma ATR bulunduran Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR- Thermo Nicolet Smart Golden Gate MKII) kullanılmıştır. Katı toz yapıdaki örnekler için oda sıcaklığında $400-4000\text{ cm}^{-1}$ tarama aralığında analizler gerçekleştirilmiştir.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi

Sentezlenen karbon kuantum noktaların morfolojilerinin ve partikül büyüklüklerinin belirlenmesi için yüksek çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (JEOL JEM 2100F HR-TEM) ile analizler gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Sentezlenen karbon kuantum noktaların faz tanımlamasını yapmak ve saflığını belirlemek için Panalytical Empyrean marka XRD cihazıyla Cu K α radyasyonu ($\lambda=1,154\text{ Å}$), 45 kV ve 40 mA uygulanan gerilimde, $2\theta=10^\circ-90^\circ$ aralığında, $0,02^\circ$ adım boyutunda ve 1 s sayma süresinde analizler gerçekleştirilmiştir.

Zeta potansiyeli ve partikül dağılımının belirlenmesi

Sentezlenen karbon kuantum noktaların zeta potansiyeli ve parçacık boyutlarının belirlenmesi için nanoparçacıklar suda dağıtılmış ve Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments) cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 25°C sıcaklıkta ve üç tekrarlı olarak yapılmış olup, sonuçlar ölçümlerin ortalaması şeklinde verilmiştir.

3.4.3. Karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivite çalışmaları

Karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivitesini belirlemek için *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 ve *Candida albicans* ATCC 10231 kodlu mikroorganizmalar kullanılmıştır. Bu amaçla, kullanılan mikroorganizmalar sırasıyla Luria Bertani (LB) ve Sabouraud Dextrose Broth (SDB) besiyerlerine ekilmiş ve 37 °C’de 24 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyonun ardından, besi ortamında üreyen mikroorganizmaların üreme yoğunluğu 0,5 McFarland bulanıklık değerine göre ayarlanmıştır (Wu vd., 2021). Ardından her birinde yoğunluğu belirtilen standartta ayarlanmış mikroorganizmalar olan tüplere ayrı ayrı KN-1, KN-2 ve KN-3 kodlu karbon kuantum noktalar eklenerek 37 °C’de 24 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Herhangi bir örnekle muamele edilmeyen tüpler pozitif kontrol olarak değerlendirilmiştir. Örnekler inkübasyonun ardından seri sulandırılmış ve agar besiyerlerine ekilmiş ve üremeye bırakılmıştır. Petrilerde üreyen koloniler sayılarak toplam canlı koloni sayısı Eş. 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Log CFU/mL: } (A_0 / A_1) * \text{ sulandırma faktörü / inokülasyon hacmi} \quad (3.1)$$

- A_0 : Örnekle muamele edilmemiş mikroorganizma koloni sayısı
- A_1 : Örnekle muamele edilmiş mikroorganizma koloni sayısı

3.4.4. Karbon kuantum noktaların sitotoksik aktivite çalışmaları

KN-1, KN-2 ve KN-3 kodlu karbon kuantum noktaların in vitro sitotoksik etkileri fare fibroblast L929 (L929 (ATCC CCL-1) hücre hattı üzerinde MTT testi ile belirlenmiştir. MTT (3-[4,5-Dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazoluim bromide; Thiazolyl blue) testi in vivo uygulamalarda kullanılması planlanan biyomalzemelerin hücrelerde oluşturabileceği toksik etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır (Kumar, Nagarajan ve Uchil, 2018). MTT testi için, L929 hücreleri 200 µl besiyeri içinde 2×10^4 hücre/kuyucuk olacak şekilde 96 kuyucuklu plağa ekilmiş ve bir gece etüvde inkübe edilmiştir. Karbon kuantum noktaların ekstraktları (sterilizasyon için 0,22 µm gözenekli filtreden geçirilmiştir) DMEM besiyeri ile farklı konsantrasyonlarda (12,5; 25; 50; 100; 200; 500; 1000 µg/ml) seyreltilmiştir. L929 hücreleri 24 saat ekstraktlara maruz bırakılmıştır. İnkübasyonun ardından ekstraktlar uzaklaştırılmış ve hücrelere 100 µl MTT

çözeltisi (1 mg/ml) eklenmiştir. 4 saat inkübasyondan sonra oluşan formazan kristalleri izopropanol ile çözülmüş ve absorbans değerleri 570 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

3.4.5. Karbon kuantum noktaların antioksidan aktivite çalışmaları

Karbon kuantum noktaların ve altın otu ekstraktının antioksidan aktivitesi 2,2-Difenil-1-pikrihidrazil (DPPH) serbest radikal süpürme testi ile incelenmiştir (Riahi, Priyadarshi, Rhim ve Bagheri, 2021). 4 mg DPPH tartılarak 100 ml metanolde çözülmüştür. Farklı derişimlerde hazırlanan askorbik asit (pozitif kontrol) ve karbon kuantum nokta çözeltileri (12,5, 25, 50, 75 ve 100 µg/ml) hazırlanmış ve her bir çözeltiden 2 ml alınarak üzerine DPPH çözeltisinden eklenmiştir. Karışımlar 25 °C sıcaklıkta 30 dk karanlık ortamda bekletilmiş ve absorbans değerleri UV-GB spektrofotometresi kullanılarak 517 nm’de ölçülmüştür. Kontrol ve örnek maddelerin radikal süpürme aktivitesi Eş. 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

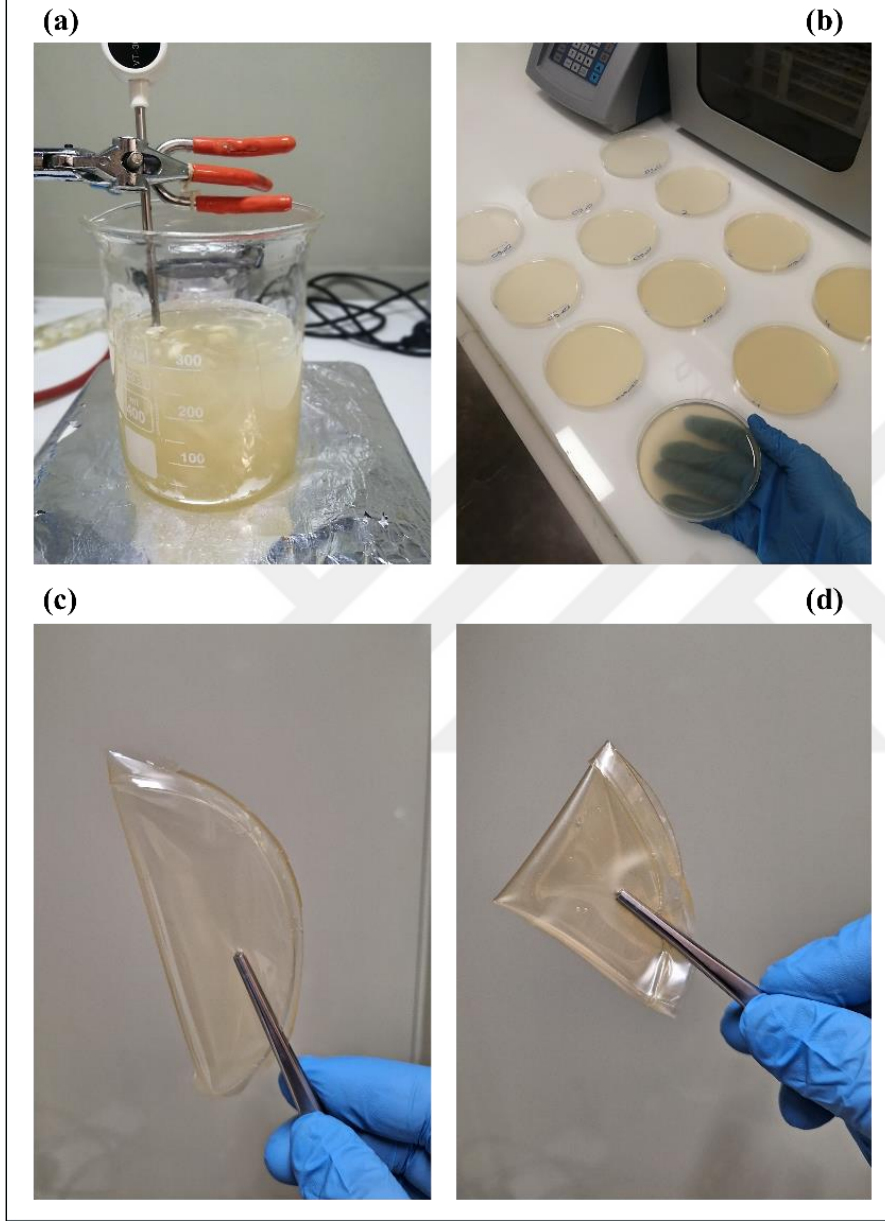
$$\% \text{ Radikal Süpürme Aktivitesi} = (A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{kontrol}} \times 100 \quad (3.2)$$

A_{kontrol} , kontrol çözeltinin absorbansı, $A_{\text{örnek}}$ ise karbon kuantum nokta karışımının DPPH ile 30 dk inkübasyon sonrası absorbans değerleridir.

3.5. Karbon Kuantum Nokta Katkılı Biyopolimerik Filmlerin Hazırlanması

Biyopolimerik filmlerin hazırlanması için pektin, aljinat ve nanokristalin selüloz polimerleri kullanılmıştır. Bu amaçla, 2,5 g sodyum aljinat ve 2,5 g pektin tartılarak bir behere alındıktan sonra 100 mL ultra saf su içerisinde 40 °C sıcaklıkta 3 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda aljinat-pektin karışımı belirli miktarlarda beherlere alınarak, %0, %1, %3 ve %5 olacak şekilde nanokristalin selüloz eklenmiştir. Nanokristalin selüloz eklenen polimer karışımları 1 saat karıştırıldıktan sonra plastikleştirici olarak gliserol ilave edilmiştir. Hazırlanan son polimer karışımı 30 dk karıştırıldıktan sonra içindeki hava kabarcıklarını gidermek için 5 dk ultrasonik banyoda tutulmuş ve Şekil 3.3’te görüldüğü gibi petri kaplarına eklenmiştir. Polimer karışımları 50 °C’ye ayarlanmış etüvde 20 saat bekletilmiştir. Biyopolimerik filmlerin çapraz bağlama işlemi için filmler petri kaplarından alınarak CaCl_2 çözeltisinde 5 dk bekletilmiş ve sonrasında yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama sonrası filmler petri kaplarına konularak

tekrar etüvde bekletilerek kurutulmuştur. Hazırlanan biyopolimerik filmler, karakterizasyon ve ileri çalışmalar için 25 °C sıcaklıkta %50 bağıl neme sahip ortamda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. Karbon kuantum nokta katkılı biyopolimerik filmlerin görüntüsü a) Pektin-aljinat-nanokristalin selülozdan oluşan polimer karışımı b) Farklı miktarlarda karbon kuantum nokta içeren polimer karışımının petrilere döküldükten sonraki görüntüsü c) ve d) Son aşamada elde edilen polimerik filmlerin görüntüsü

Karbon kuantum nokta katkılı biyopolimerik filmlerin hazırlanması için %5 nanokristalin selüloz içeren pektin-aljinat-nanokristalin selülozdan oluşan polimerik karışıma %0, %1, %3, %5 olacak şekilde karbon kuantum noktalar eklenmiştir ve 1 saat oda koşullarında karıştırılarak dağılması sağlanmıştır. Elde edilen karışım 5 dk ultrasonik banyoda tutularak

hava kabarcıkları giderilmiştir. Polimer karışımı petri kaplarına dökülerek etüvde 50 °C sıcaklıkta 20 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda filmler petri kaplarından sıyrılarak CaCl_2 ile çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karbon kuantum nokta katkıli biyopolimerik filmler, karakterizasyon ve ileri çalışmalar için 25 °C sıcaklıkta %50 bağıl neme sahip ortamda muhafaza edilmiştir. Karbon kuantum noktaların ve karbon kuantum nokta katkıli biyopolimerik filmlerin isim kısaltmaları Çizelge 3.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Biyopolimerik filmlerin isim kısaltmaları

Film içeriği	Kısaltma
Pektin-aljinat-nanokristalin selüloz	PAN-1
Pektin-aljinat-nanokristalin selüloz-%1 karbon kuantum nokta	PAN-2
Pektin-aljinat-nanokristalin selüloz-%3 karbon kuantum nokta	PAN-3
Pektin-aljinat-nanokristalin selüloz-%5 karbon kuantum nokta	PAN-4

3.6. Biyopolimerik Filmlerin Karakterizasyonu

3.6.1. Film kalınlıklarının belirlenmesi

Biyopolimerik filmlerin kalınlıklarını belirlemek için hazırlanan PAN-1, PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmleri 3 farklı petri kabında hazırlanmış olup, her bir filmin 5 farklı yerinde dijital mikrometreyle ölçümler yapılmıştır. Kalınlık değerleri ölçümlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.6.2. Filmlerin renk ölçümleri

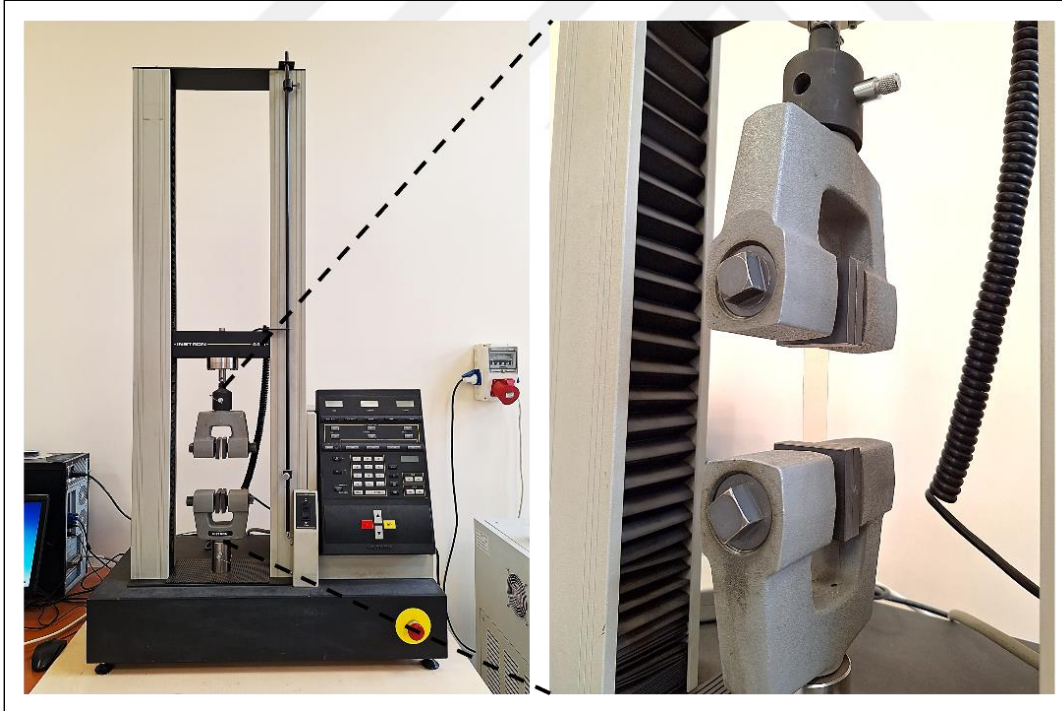
Biyopolimerik filmlerin renk özellikleri renk ölçüm cihazı (KonicaMinolta CM-5) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm film örnekleri için renk ölçümü üç tekrarlı olarak filmlerin 5 ayrı noktasında gerçekleştirilmiş olup, her ölçümden önce cihaz beyaz kalibrasyon plakası ile kalibre edilmiştir. Renk parametreleri; L açıklık/parlaklık, a^* yeşil/kırmızı, b^* ise mavi/sarı olarak değerlendirilmiştir. Biyopolimerik filmlerin renk özellikleri Eş. 3.3

kullanılarak hesaplanmış ve değerlendirilmiştir (Riahi, Rhim, Bagheri, Pircheraghi ve Lotfali, 2022).

$$\Delta E = \sqrt{(L_{\text{film}} - L_{\text{standart}})^2 + (a_{\text{film}} - a_{\text{standart}})^2 + (b_{\text{film}} - b_{\text{standart}})^2} \quad (3.3)$$

3.6.3. Filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

Biyopolimerik filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek için Şekil 3.4'te görülen Instron 4411 Universal çekme dayanımı test cihazı kullanılmıştır. Mekanik testler, ASTM D882-12 standart uygulamasına göre yapılmış olup, filmlerin çekme mukavemeti (TS), kopma uzaması (EB) ve elastik modülleri (EM) belirlenmiştir. Biyopolimerik filmlerin her birinden ASTM D882-12 standardına uygun olarak 20 mm x 100 mm boyutunda 6 adet hazırlanarak, 10 mm/dk çekme hızında oda sıcaklığında ölçümler gerçekleştirilmiştir (Sul, Ezati ve Rhim, 2023).



Şekil 3.4. Mekanik test cihazı ve biyopolimerik filmin test sırasındaki görüntüsü

3.6.4. FT-IR spektroskopisi ile filmlerin incelenmesi

Biyopolimerik filmlerin mevcut fonksiyonel gruplarını ve yapıda bulunan gruplar arasındaki etkileşimleri değerlendirmek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi

(FTIR) ile analizleri yapılmıştır. Analiz, tek yansıma ATR'si bulunan Thermo Nicolet Smart Golden Gate MKII marka spektrometre kullanılarak oda sıcaklığında $400-4000\text{ cm}^{-1}$ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.6.5. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ile filmlerin incelenmesi

Biyopolimerik filmlerin faz tanımlaması ve saflığı, Panalytical Empyrean marka XRD cihazıyla Cu K α radyasyonu ($\lambda=1,154\text{ Å}$), 45 kV ve 40 mA uygulanan gerilimde, $2\theta=10-90^\circ$ aralığında, $0,02^\circ$ adım boyutunda ve 1 s sayma süresinde gerçekleştirilmiştir.

3.6.6. Termogravimetrik analiz (TGA) ile filmlerin incelenmesi

Biyopolimerik filmlerin termal özellikleri, Termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) ile belirlenmiştir. Film örnekleri, 20 °C/dk ısıtma hızında, 25 °C 'dan 1100 °C 'a kadar azot gazı (N_2) atmosferinde, bakır analiz kabında ısıtılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.6.7. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopuyla (FE-SEM) ile filmlerin incelenmesi

Biyopolimerik filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi ve yüzeyde bulunan elementlerin dağılımının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskopuyla yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ boyutunda kesilen filmler iki tarafı yapışkan olan karbon bant üzerine tutturulmuş ve filmlerin yüzeyi 15 sn altınla kaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu cihazına konulan örnekler farklı büyütme oranlarında incelenerek görüntüleri kaydedilmiştir. Filmlerin yüzeyindeki elementlerin dağılımını belirlemek için Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizi ise aynı cihazın Oxford X-MaxN 80 EDS detektörü kullanılarak yapılmıştır.

3.6.8. Filmlerin nem içeriğinin belirlenmesi

Biyopolimerik filmlerin nem içeriğinin belirlenmesi için film örnekleri $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ boyutunda kesilerek tartılmış ve tartım sonuçları kaydedilmiştir. Filmler $105\pm\text{ °C}$ 'ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutularak, nem içeriği Eş. 3.4

kullanılarak hesaplanmıştır (Wen, Li, Yan, Su, 2023). Her bir film örneği için deneyler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Nem içeriği (\%)} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (3.4)$$

- m_1 = Filmlerin kurutulmadan önceki ağırlığı (g)
- m_2 = Filmlerin kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

3.6.9. Filmlerin su absorplama kapasitesinin belirlenmesi

Biyopolimerik filmlerin nem absorplama kapasitelerini belirlemek için film örnekleri 2 cm x 2 cm boyutlarında kesilmiş ve tartılmıştır. Filmler 30 mL saf su içine alınarak 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda filmler su ortamından dikkatli bir şekilde çıkarılıp fazla suyu alındıktan sonra tekrar tartılmıştır. Filmlerin nem absorplama yüzdesi Eş. 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır (Rezaei, Pirs, Chavoshizadeh, 2020). Her bir film örneği için deneyler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Su absorplama kapasitesi (\%)} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \quad (3.5)$$

- m_1 = Filmlerin ıslatılmadan önceki ağırlığı (g)
- m_2 = Filmlerin suda bekledikten sonraki ağırlığı (g)

3.6.10. Filmlerden karbon kuantum noktaların salımının incelenmesi

Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların salımını incelemek için, farklı gıda ortamlarını benzetmek için olarak su, %50 (h/h) etanol ve %4 (h/h) asetik asit çözeltileri kullanılmıştır. Filmler 2,5 cm x 2,5 cm boyutunda kesilmiş ve su, etanol, asetik asit çözeltilerinden 20 mL ayrı ayrı beherlere alınarak filmler içine konulmuştur. Çözeltiler içinde bulunan film örnekleri 25 °C sıcaklıkta 100 rpm'de çalkalanarak 1 saat aralıklarla ortamdan sıvı kısmı alınarak UV-GB spektrofotometrede 290 nm dalga boyunda absorbans değerleri belirlenmiştir (Ghorbani, Moradi, Tajik, Molaei ve Alizadeh, 2024).

3.7. Filmlerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi

Karbon kuantum nokta katkılı alginat-pektin-nanokristalin selülozdan oluşan filmlerin antimikrobiyal aktivitesini belirlemek amacıyla *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 ve *Candida albicans* ATCC 10231 kodlu mikroorganizmalar kullanılmıştır. Bu amaçla, kullanılan mikroorganizmalar sırasıyla Luria Bertani (LB) ve Sabouraud Dextrose Broth (SDB) besiyerlerine ekilmiş ve 37 °C’de 24 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyonun ardından, besi ortamında üreyen mikroorganizmaların üreme yoğunluğu 0,5 McFarland bulanıklık değerine göre ayarlanmıştır. Ardından her birinde yoğunluğu belirtilen standartta ayarlanmış mikroorganizmalar olan tüplere ayrı ayrı PAN-1, PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmleri eklenerek 37 °C’de 24 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Herhangi bir örnekle muamele edilmeyen tüpler pozitif kontrol olarak değerlendirilmiştir. Örnekler inkübasyonun ardından seri sulandırılarak agar besiyerlerine ekilmiş ve üremeye bırakılmıştır. Petrilerde üreyen koloniler sayılarak toplam canlı koloni sayısı Eş. 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Log CFU/mL: } (A_0/A_1) \times \text{sulandırma faktörü} / \text{inokülasyon hacmi} \quad (3.6)$$

- A_0 : Örnekle muamele edilmemiş mikroorganizma koloni sayısı
- A_1 : Örnekle muamele edilmiş mikroorganizma koloni sayısı

3.8. Filmlerin Sitotoksik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Biyopolimerik filmlerin hücresel canlılığa etkisi MTT (3-[4,5-Dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazoluim bromide; Thiazolyl blue) testi ile belirlenmiştir. Sitotoksiste testi ISO 10993-5:2009 Tıbbi malzemelerin biyolojik değerlendirilmesi (Bölüm 5: Vücut dışı sitotoksiste deneyleri) standartlarına göre yapılmıştır (International Standard ISO 10993-5, 2009). Hücre materyal etkileşimi direkt veya malzeme ekstraksiyonu (indirekt) ile gerçekleşebilir. Tez çalışmasında kullanılan membranlar besiyerinde parçalanmakta ve asılı parçacıklar uzaklaştırılmalıdır. Literatürde bu tür biyomalzemelerin sitotoksiste testleri için membran içeren hücre kültür insertleri kullanılmıştır. Gözenekli membran, parçacıkları tutarken hücrelerin ortama salınan çözünabilir bileşenlere maruz kalmasına izin verir. Bu tür yapılar için bir bariyer kullanılmadığında, hücre tabakasının üzerine doğrudan bir

membran biyomalzemenin uygulanmasıyla hücre ölümü meydana gelecek ve bu da hatalı değerlere yol açacaktır. Literatürde yara pansumanları, merhem, krem ve jellerin sitotoksitesinin belirlenmesinde hücre kültür insertleri kullanılmıştır (Kempf, Kimble ve Cuttle, 2011).

Malzemelerin hücreler üzerindeki sitotoksitesinin belirlenmesi için kullanılan MTT testi metabolik aktivitenin ölçümüne dayalı hücre ölümü/proliferasyonu testlerinden biridir (Kumar, Nagarajan ve Uchil, 2018; Twarużek, Zastempowska, Soszczyńska ve Ałtyn, 2019). Çalışmada membranların toksisitesi için fare fibroblast L929 (ATCC CCL-1) hücre hattı kullanılmıştır. Hücreler %10 (h/h) FBS, %1 penisilin-streptomisin ile desteklenmiş hücre büyüme ortamında (DMEM/ Dulbecco's Modified Eagle Medium) kültüre edilmiştir. Hücreler standart hücre kültürü koşulları altında, 37 °C, %5 CO₂ etüvde tutulmuş ve rutin olarak haftada bir kez pasajlanmıştır.

Hücre kültürü plağında %90'a yakın tutulma sağlayan L929 hücreleri hücreleri 12 kuyucuklu plakaya (104 hücre/kuyucuk) eklenerek 24 saat 37 °C, %5 CO₂ etüvde inkübe edilmiştir. Besiyeri değiştirilerek tutunmayan hücreler uzaklaştırılmış ve her bir kuyucuğa hücre kültür inserti yerleştirilmiştir. İnterlerin tabanındaki membran kuyucukta bulunan besiyeri ile temas halindedir. Kullanılan insertler 12 mm çapında ve 0,4 µm por çapına sahip polikarbonat membrandan oluşmaktadır. Her bir inserte 500 µl besiyeri eklenerek membranlar yerleştirilmiştir. Kuyucuklara eklenen membran büyüklüğü ISO 10993-12 (Bölüm 12: Numune hazırlanması ve referans malzemeler)'ye göre belirlenmiştir. 72 saat inkübasyonun ardından besiyeri ve i nsterler uzaklaştırılmış ve her bir kuyucuğa 0,5 mg/ml MTT solüsyonu eklenmiştir. 4 saat karanlıkta, 37 °C'de inkübe edildikten sonra kuyucuklara 200 µl 0,04 M HCl içeren saf izopropanol ilave edilmiştir. 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra plak 570 nm'de absorbands değerleri okutulmuştur. Sadece besiyeri ile inkübe edilen kuyucuk kontrol grubu olarak belirlenmiş ve buradaki hücre konsantrasyonundan elde edilen absorbandsların ortalamaları %100 kabul edilmiştir. Diğer test kuyucuklardan alınan absorbandsların ortalamaları ile karşılaştırılarak membranların sitotoksitesini belirlenmiştir. Her bir sitotoksitesite testi 3 tekrarlı olarak çalışılmıştır.

3.9. Filmlerin Toprakta Parçalanmasının İncelenmesi

Biyopolimerik filmlerin toprakta parçalanma testi için filmler 3x3 cm² olacak şekilde kesilmiştir. Ticari olarak temin edilen bahçe toprağından saksılara 1,0±0,5 kg olacak şekilde doldurulmuştur. Her bir filme ait en az 3 tane kesilmiş örnek tartılarak not edilmiştir. Saksılara alınan toprağı dikkatli bir şekilde filmler gömülerek üzerleri toprakla kapatılmıştır (Şekil 3.5.) Saksılar deney süresince her gün 20 mL su ile sulanmıştır. 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 ve 30. günlerde filmler topraktan çıkarılıp bir fırça yardımıyla çok dikkatli bir şekilde temizlenerek tartılmıştır. Tartım sonuçları kaydedilen filmlerin, Eş. 3.7 kullanılarak toprakta parçalanma yüzdesi ve Eş. 3.8 kullanılarak parçalanma hızları belirlenmiştir (Haridevamuthu vd., 2024).

$$\text{Toprakta parçalanma (\%)} = (A_0 - A_1 / A_0) \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{Parçalanma hızı (gxgün}^{-1}\text{)} = \text{Ağırlık kaybı/gün} \quad (3.8)$$



Şekil 3.5. Biyopolimerik filmlerin toprakta parçalanma testi için toprağı gömüldüğü saksılar ve örneklerin yerleşimi

3.10. Filmlerin Gıda Örneklerine Uygulanması

Biyopolimerik filmlerin bir gıda örneğindeki koruyucu etkisini değerlendirebilmek için örnek gıda olarak yaban mersini kullanılmıştır. Ticari olarak yerel bir marketten temin edilen yaban mersinleri (Alanya, Antalya, Türkiye) 5'er adet halinde gruplara ayrılmıştır. Film örnekleri aynı büyüklüklerde kesilmiş ve poşet kapatma cihazı kullanılarak üç kenarı kapatılmıştır (Şekil 3.6). Filmlerden elde edilen bu küçük paketlere 3'er adet eşdeğer ağırlıklarda yaban mersinleri yerleştirilerek ağız kısımları kapatma cihazıyla ısıtılarak yapışması sağlanmıştır. Karşılaştırma yapmak için ticari olarak temin edilen ince ve kalın buzdolabı saklama poşetleri de içlerine yaban mersini konularak kapatılmış ve aynı deney koşullarında bekletilmiştir.



Şekil 3.6. Biyopolimerik filmler ve buzdolabı saklama poşetleriyle paketlenmiş yaban mersini meyvelerinin görünümü

PAN-1, PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 biyopolimerik filmler ve buzdolabı poşetleriyle paketlenmiş yaban mersinleri oda koşullarında bekletilerek (25 ± 1 °C) 1, 3, 5, 7, 10 ve 14. günlerde fiziksel görünimleri incelenerek fotoğraflanmıştır. Aynı zamanda paketlenmiş meyvelerin ağırlık değişimleri belirlenen günlerde terazide tartım yapılarak takip edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

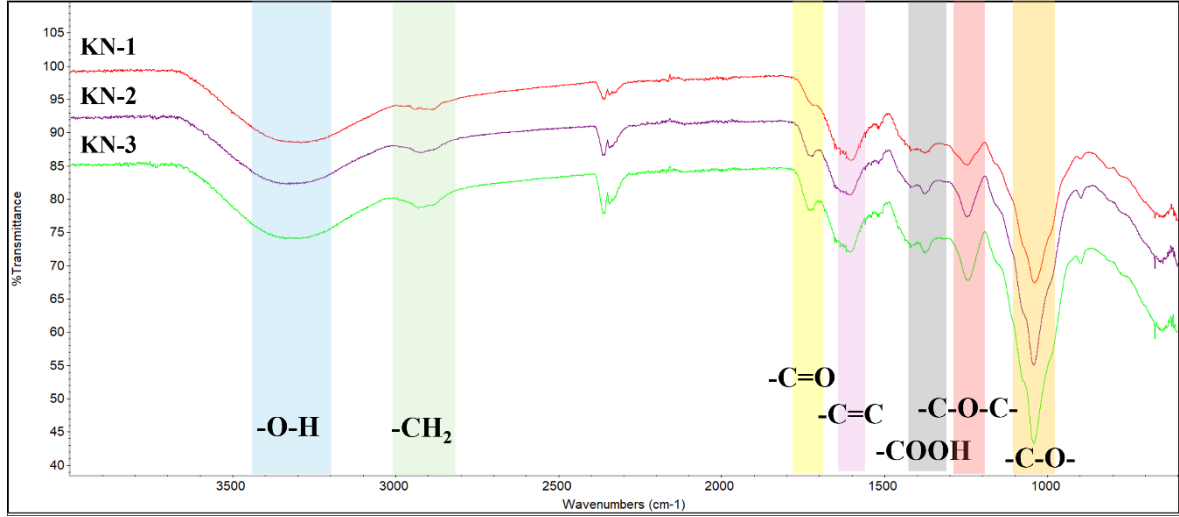
4.1. Altın Otu Bitkisinden Karbon Kuantum Noktaların Sentezi

Altın otu ekstraktı kullanılarak sentezlenen karbon kuantum noktaların yapılarının aydınlatılması için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) analizi, geçirimli elektron mikroskobu ile morfolojik inceleme, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Zeta potansiyeli ve partikül dağılımının belirlenmesi, floresans özelliklerinin incelenmesi gibi analizler gerçekleştirilmiştir.

4.2. Karbon Kuantum Noktaların Karakterizasyonu

4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR) analizi

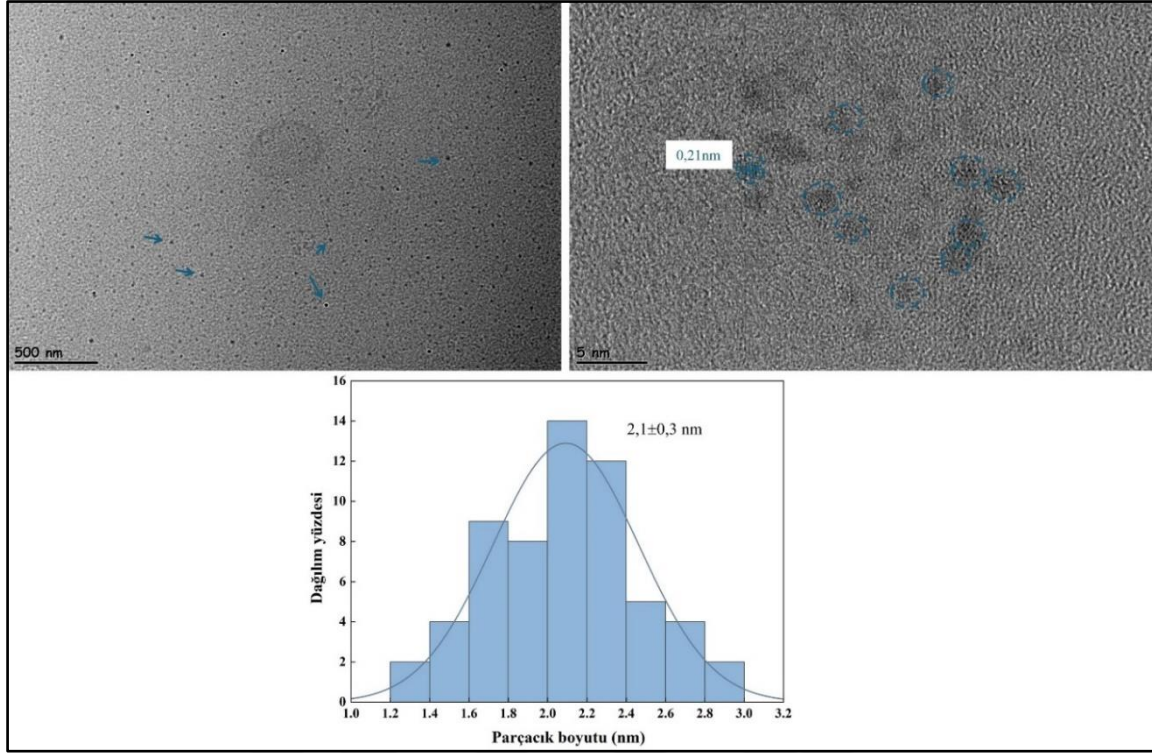
Yeşil sentezle elde edilen karbon kuantum nokta yapılarının yüzey fonksiyonel gruplarının tanımlanması için FTIR analizi yapılmıştır. KN-1, KN-2 ve KN-3 yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.1'de gösterildiği gibi gözlenmektedir. Üç yapının FTIR spektrumunda da O-H gerilme titreşimine ait 3288, 3323 ve 3340 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde yer alan geniş bantlar tespit edilmiştir. Yine her üç karbon kuantum nokta yapısında sırasıyla 2944, 2925 ve 2931 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde ise $-\text{CH}_2$ grubunun sırasıyla simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin varlığını gösteren bantların varlığı belirlenmiştir. 1720 cm^{-1} civarı karbonil grupların $\text{C}=\text{O}$, 1650-1610 cm^{-1} dolayında bantlar polisiklik aromatik hidrokarbonlara ait $\text{C}=\text{C}$ ve 1370 cm^{-1} dalga karboksilik gruplarına ait $-\text{COOH}$ karakteristik gerilme titreşim bantları elde edilmiş olup, sentezlenen karbon kuantum noktalar yapısal olarak doğrulanmıştır. 1240-1245 cm^{-1} dalga sayısında görülen bantlar karbon kuantum nokta örneklerinin kompleks yapısından kaynaklanan $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ titreşimlerine atfedilmiştir (Fan vd., 2020). Her üç karbon kuantum nokta yapısında 1038-1040 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen karboksilik asit grubuna ait $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşim bandının varlığı da literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olarak belirlenmiştir. FTIR analizinden elde edilen bu sonuçlar, karbon kuantum noktaların yapısal karakterizasyonunu literatürde farklı karbon kaynaklarından elde edilen karbon kuantum nokta yapıları ile benzer olduğunu göstermiştir. FTIR spektrumu, karbon kuantum noktaların yüzeyindeki hidrofilik yüzey fonksiyonel gruplarının varlığını ortaya çıkararak iyi derecede suda çözünürlük sağlar (Tyagi, Tripathi, Singh, Choudhary ve Gupta, 2016).



Şekil 4.1. Karbon kuantum noktaların Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumu

4.2.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

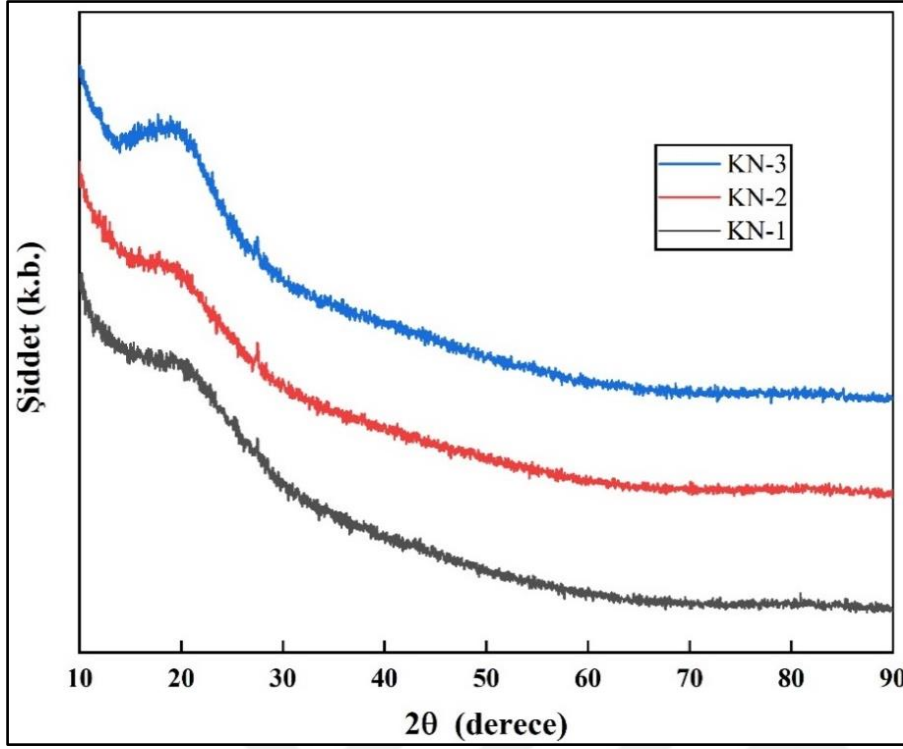
Sentezlenen karbon kuantum noktaların HR-TEM görüntüsü Şekil 4.2’de sunulmuştur. HR-TEM analizi sonuçları, oldukça monodispers küresel şekiller olduğunu ve $\sim 0,21$ nm kafes aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum sentezlenen karbon kuantum noktaların karakteristik grafitik yapıyı ortaya koymaktadır (Oladzadabbasabadi vd., 2023). Şekil 4.2’den de görüldüğü üzere, HR-TEM analizi sonucu elde edilen karbon kuantum noktaların çapları ortalama $2,1 \pm 0,3$ nm arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu da literatürde bildirilen çeşitli karbon noktalarının çap aralığıyla uyumludur (Oladzadabbasabadi vd., 2023; Sul vd., 2023).



Şekil 4.2. Karbon kuantum noktaların geçirimli elektron mikroskobu TEM görüntüleri

4.2.3. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Yeşil sentezle elde edilen karbon kuantum nokta ilaveli nanokompozitlerin X-ışını kırınımı (XRD) analizi, malzemenin kristal yapısını ve faz bileşenlerini anlamak açısından önemlidir. Şekil 4.3'teki çeşitli karbon kuantum noktaların XRD spektrumlarının $2\theta \approx 13^\circ$ ile 25° arasında görülen geniş piklerin grafitik karbon kristal boşluğu nedeniyle oluştuğu, bu da karbon kuantum noktaların nispeten düşük derecede kristal yapıya sahip olduğunu belirtmektedir (Parveen vd., 2024).

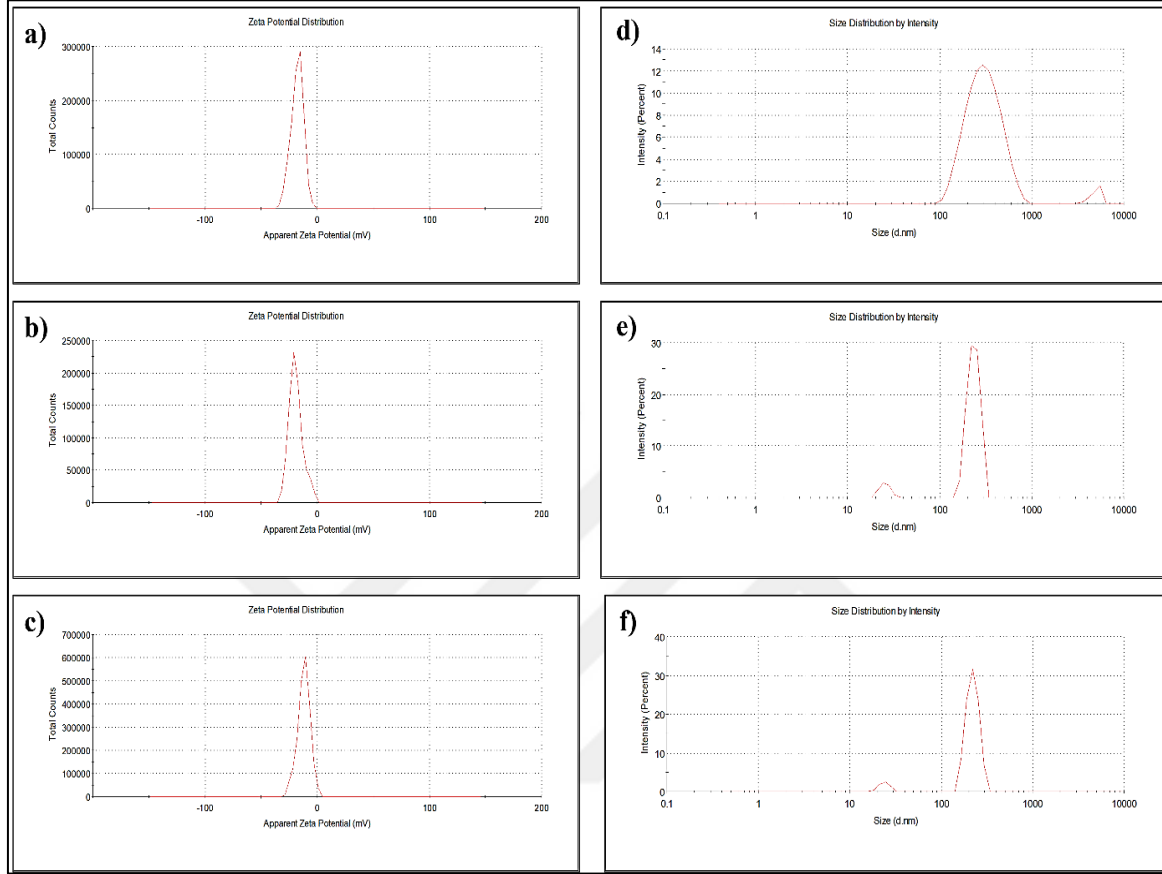


Şekil 4.3. Karbon kuantum noktaların XRD spektrumları

4.2.4. Zeta potansiyeli ve partikül dağılımının belirlenmesi

Karbon kuantum noktaların zeta potansiyeli ve boyut dağılımları incelenerek mikroyapısı değerlendirilmiştir. Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi aynı sıcaklıklarda fakat farklı sürelerde sentezlenen KN-1 ve KN-2 birbirine yakın boyut aralığında iken KN-3 yapısı ise bu iki yapıya göre daha düşük boyuta sahiptir. Yüzey zeta potansiyelleri KN-1 yapısında -19 mV, KN-2 yapısında -19 mV ve KN-3 yapısında ise -13 mV olarak belirlenmiştir. Zeta potansiyeli, parçacıkların birbirini elektrostatik olarak itme kuvveti oluşturduğu için, kollodial olarak dağılmış parçacıkların stabilitesi, parçacık yüzey yükünün ve yüzey işlevselliğinin belirlenmesinde önem taşımaktadır (Sul, Khan ve Rhim, 2024). Zeta potansiyel değeri +30 mV'dan daha pozitif veya -30 mV'dan daha negatif olduğu emülsiyon ve süspansiyonlar daha kararlı olarak kabul edilmektedir. Eğer bu değerler arasında değil ise kararsızdır ve böylelikle kolloidal sistemler topaklaşarak çökelme eğilimindedir. Sentezlenen KN-1, KN-2 ve KN-3 karbon kuantum noktaların zeta potansiyel değerleri (+30 mV)-(-30 mV) aralığında olup, sentezlenen karbon yapılarının kararsız olduğunu göstermektedir. Karbon kuantum noktaların yüzeyinde negatif yüklü fonksiyonel grupların (karboksil, hidroksil grup vb.) pozitif yüklü fonksiyonel gruplarından

(amin, karbonil, epoxy, metil (CH₃) grup vb.) daha fazla bulunması parçacık yüzey yükünün (zeta potansiyelinin) negatif olmasının nedeni olarak atfedilmiştir.



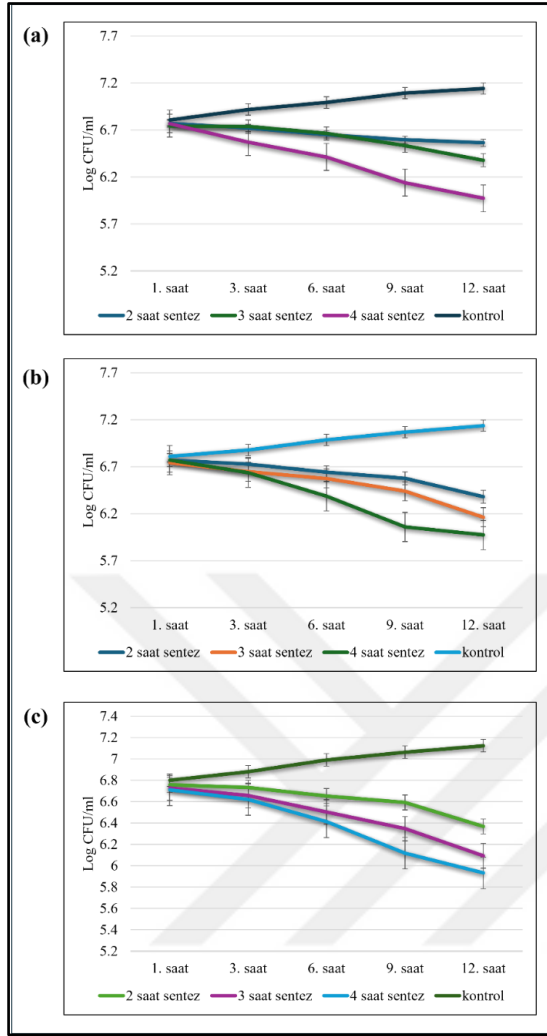
Şekil 4.4. Karbon kuantum noktaların Zeta potansiyel ve boyut grafikleri

4.3. Karbon Kuantum Noktaların Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları

Bakteriyel enfeksiyonlar dünyada önde gelen ölüm nedenleri arasında yer almaktadır ve bu enfeksiyonların en yaygın tedavi yöntemi antibiyotikler olsa da antibiyotiğe dirençli bakterilerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Kovačova, Špitalská, Markovic ve Špitálský, 2020). Karbon kuantum nokta yapılarının araştırmalarının artmasıyla birlikte çeşitli işlevselleştirilmiş karbon kuantum noktalar geliştirilmiş ve antibakteriyel açıdan giderek daha fazla ilgi çekmiştir. Karbon kuantum noktaların antibakteriyel özelliklerine, reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi, sitoplazmik sızıntı, hücre yapısının parçalanması ve genomik DNA parçalanması ya da yoğunlaşması dahil olmak üzere karmaşık mekanizmalar neden olmaktadır. Antibakteriyel özellikler, karbon kuantum noktaların fonksiyonel grupları, yüzey yükü, şekli ve boyutu ile yakından ilişkilidir. Ayrıca karbon kuantum noktaların antibakteriyel

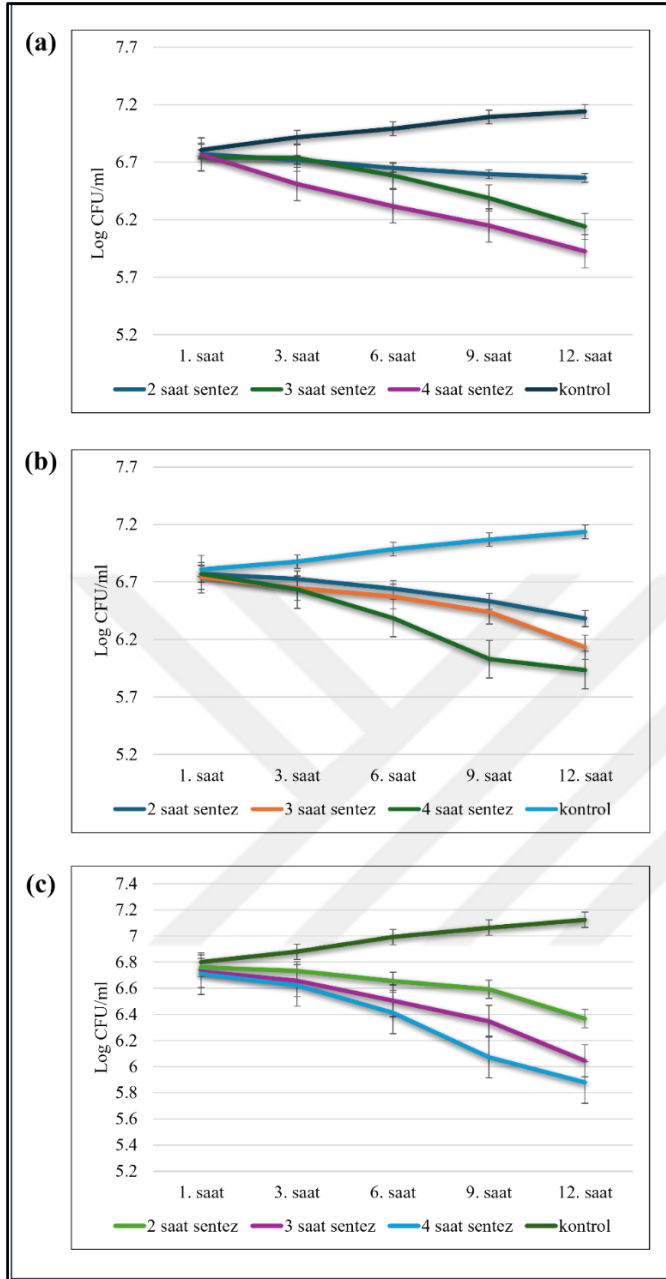
mekanizmaları farklı nanoparçacık yapılarına (MgO, TiO₂, CuO/Cu, ZnO, Ag vb. NP'ler dahil) benzer olduğu yapılan bazı çalışmalarda ifade edilmiştir (Zhao, Zhang, Mujumdar ve Wang, 2023).

Altın otu ekstraktı kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenen karbon kuantum noktaların *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktivite sonuçları Şekil 4.5' te sunulmuştur. Karbon kuantum noktaların sentez aşamasında 100 °C ve 150 °C iki farklı sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezler sonrası elde edilen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktiviteleri değerlendirildiğinde Şekil 4.5 (a)'da görüldüğü gibi 100 °C sıcaklıkla ve farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen karbon kuantum noktaların mikrobiyal inhibisyon etkisine sahip oldukları gözlenmektedir. Aynı zamanda sentez süresi arttıkça elde edilen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivitesinin arttığı ve bu durumun özellikle 4 saatlik reaksiyon süresi sonrasında elde edilen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivitesinin diğer koşullarda elde edilmiş yapılara göre en iyi aktivite sonucu verdiği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı reaksiyon sürelerinde ve 100 °C sıcaklıkta sentezlenen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivite sonuçları

Antibakteriyel ambalaj, gıdanın yüzeyinde bulunabilecek mikroorganizmaların büyümesini azaltmak, engellemek veya geciktirmek için ürünle ve ambalajın içindeki boşlukla etkileşime girerek gıdanın raf ömrünü uzatma amacına ulaşan aktif ambalaj türüdür. Bu, ambalaj malzemesine aktif bir madde eklenerek veya ambalaj malzemesinin üzerine/iç kısmına bir kaplama uygulanarak elde edilir (Lu, Liu, Ye, Wei and Liu, 2009). Farklı reaksiyon sürelerinde ve 150 °C sıcaklıkta sentezlenen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivite sonuçları Şekil 4.6’da sunulmuştur.



Şekil 4.6. Farklı reaksiyon sürelerinde ve 150 °C sıcaklıkta sentezlenen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivite sonuçları

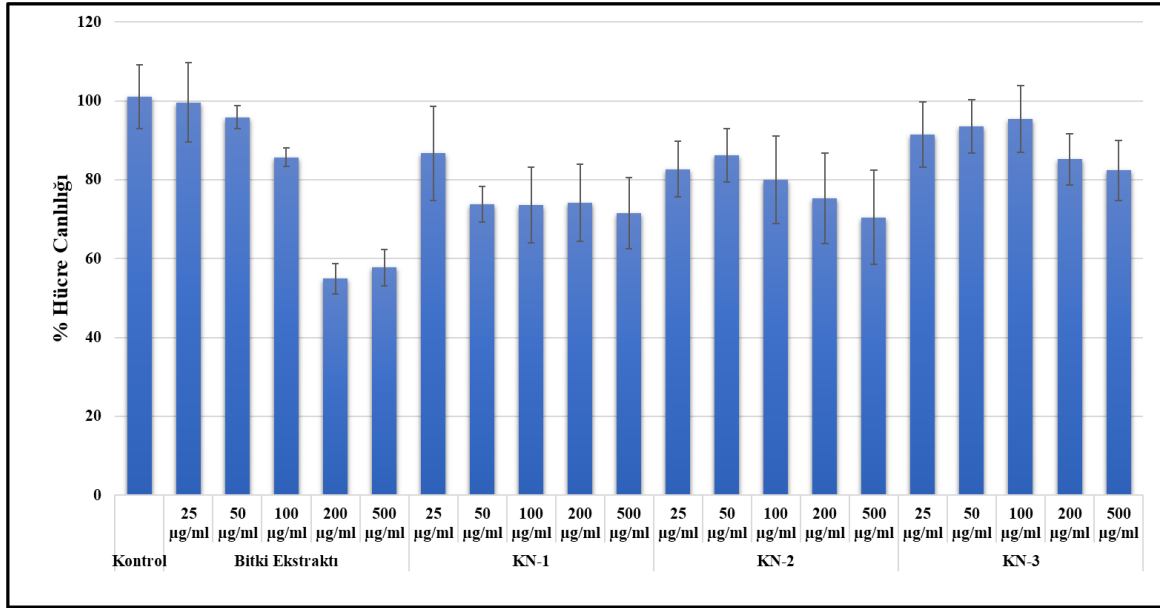
150 °C’de sentezlenen karbon kuantum noktaların antimikrobiyal aktivitesinin, reaksiyon süresi arttıkça yükseldiği görülmektedir (Şekil 4.6). Her iki sentez sıcaklığında elde edilen karbon kuantum noktaların genel olarak test edilen mikroorganizmaların üremelerini inhibe ettiği ve reaksiyon süresi uzadıkça, antimikrobiyal aktivitenin de benzer şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

4.4. Karbon Kuantum Noktaların Sitotoksik Aktivite Çalışmaları

Karbon temelli malzemelerin çevre dostu olduğu ve rutin yaşamda ihmal edilebilir sitotoksikiteyle kullanıldığı yapılan araştırmalarda ifade edilmiştir. Bununla birlikte, enjeksiyon, deri, gastrointestinal sindirim, emilim, solunum vb. yoluyla insan vücuduna girebileceklerinden dolayı karbon nanomateriyallerinin insanlar üzerindeki sitotoksik etkisinin değerlendirilmesi büyük öneme sahiptir (Volkov, McIntyre ve Prina-Mello, 2017). Bu nedenle, gıda ambalajlama veya biyomedikal uygulamalarda güvenliği sağlamak için karbon kuantum noktaların sitotoksikitesinin önceden belirlenmesi gerekmektedir. Toksik olmayan hammaddelerden çevre dostu yöntemlerle elde edilebilen karbon kuantum noktalar, antioksidan ve antibakteriyel potansiyelin yanı sıra mükemmel biyoyumluluğa da sahiptirler. Karbon kuantum noktalar etkili biyoyumluluğu, gıda ambalajlama, biyo-etiketleme, antibakteriyel ilaç iletimi ve hücre görüntüleme uygulamalarına olanak sağlar (Namdari, Negahdari ve Eatemadi, 2017; Roy, Ezati ve Rhim, 2021). Bununla birlikte, karbon kuantum noktaların in vivo ve in vitro toksisite analizleri, umut verici bir uygulama olması açısından gıda sektöründe hayati öneme sahiptir (Khan, Ezati, Kim ve Rhim, 2023).

100 °C sıcaklıkta ve farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen KN-1, KN-2 ve KN-3 karbon kuantum noktaların L929 fibroblast hücreleri üzerindeki etkisi Şekil 4.7’de sunulmuştur. KN-1 yapısına ait sonuçlar incelendiğinde 2 saatlik reaksiyon sonucunda elde edilen karbon kuantum noktaların 25 µg/mL ve 50 µg/mL derişimleri için hücre canlılığı sırasıyla %99,59 ve %95,85 olarak belirlenmiştir. 100 µg/mL derişiminde ise hücre canlılığı %85,73, 200 µg/mL ve 500 µg/mL derişimlerinde ise sırasıyla %54,93 ve %57,73 olduğu, KN-1 yapısının düşük derişimlerinde biyoyumluluğun yüksek olduğu fakat 100 µg/mL derişiminden sonra biouyumluluğunun azaldığı belirlenmiştir.

KN-2 yapısı 100 °C sıcaklıkta ve 3 saat reaksiyon süresi sonucunda elde edilmiş olup 25 µg/mL derişimi için hücre canlılığı %86,69 olduğu, 25 µg/mL, 50 µg/mL, 100 µg/mL ve 200 µg/mL, derişimleri için hücre canlılığı sırasıyla %73,81 %73,59, %74,21 ve %71,54 ve %95,85 olarak belirlenmiştir. KN-2 yapısının biyoyumluluğunun nispeten iyi olduğu 25 µg/mL derişiminden daha yüksek derişimlerdeki sulu çözeltilerinin biyoyumluluğunun benzer şekilde azaldığı anlaşılmıştır.



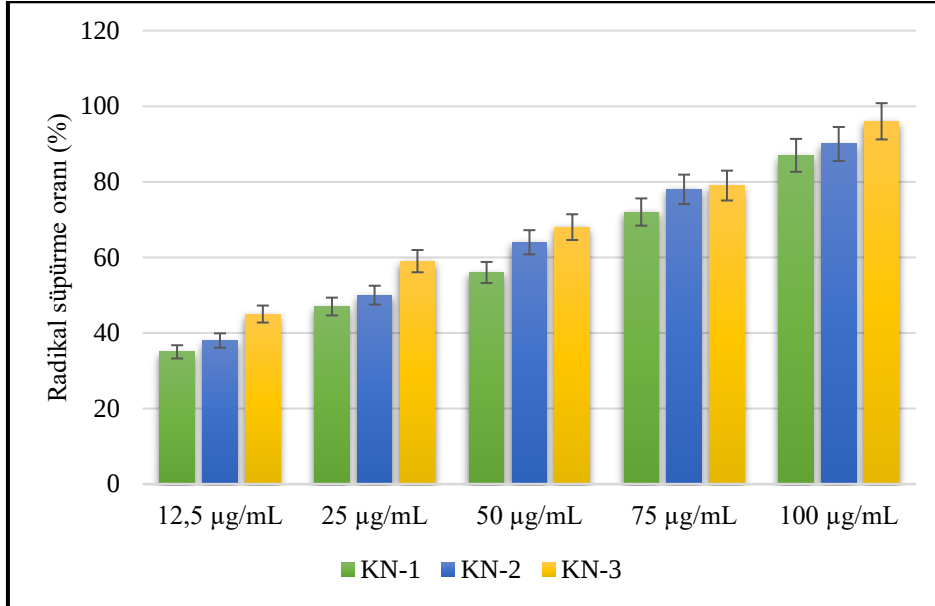
Şekil 4.7. Karbon kuantum noktaların sitotoksik aktivite grafiği

KN-3 yapısı 100 °C sıcaklıkta ve 4 saat reaksiyon süresi sonucunda elde edilmiş olup 25 µg/mL, 50 µg/mL, 100 µg/mL derişimleri için sırasıyla hücre canlılığı %91,47, %93,53 ve %95,46 olduğu belirlenmiştir. 100 µg/mL ve 200 µg/mL KN-3 çözeltilerinin hücre canlılık oranları ise sırasıyla %85,23 ve %82,36 olduğu belirlenmiştir. KN-3 yapılarında 100 µg/mL'ye kadar olan derişimlerde hücre canlılığının yüksek olduğu bu derişimden sonra ise bir miktar azaldığı belirlenmiştir.

4.5. Karbon Kuantum Noktaların Antioksidan Aktivite Çalışmaları

Karbon kuantum noktaların antioksidan aktivitelerini değerlendirmek için DPPH testi ile analizler gerçekleştirilmiştir. KN-1, KN-2 ve KN-3 yapılarının farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanarak radikal süpürme aktiviteleri belirlenmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, sentezlenen her üç yapıda da konsantrasyon arttıkça antioksidan aktivitenin de arttığı gözlenmiştir. KN-1 yapısı 100 °C sıcaklıkta 2 saat sentezlenmiş olup bu yapının antioksidan aktivitesinin KN-2 ve KN-3 yapılarına göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. KN-2 yapıları ise 100 °C sıcaklıkta 3 saatte sentezlenmiş bir yapıdır ve KN-3 yapısına göre antioksidan aktivitesi daha düşük olarak belirlenmiştir. Her üç karbon kuantum nokta yapısında 100 µg/mL konsantrasyonda radikal süpürme oranının %80'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. KN-3 yapısında ise radikal süpürme aktivitesinin %96 değerinde olduğu

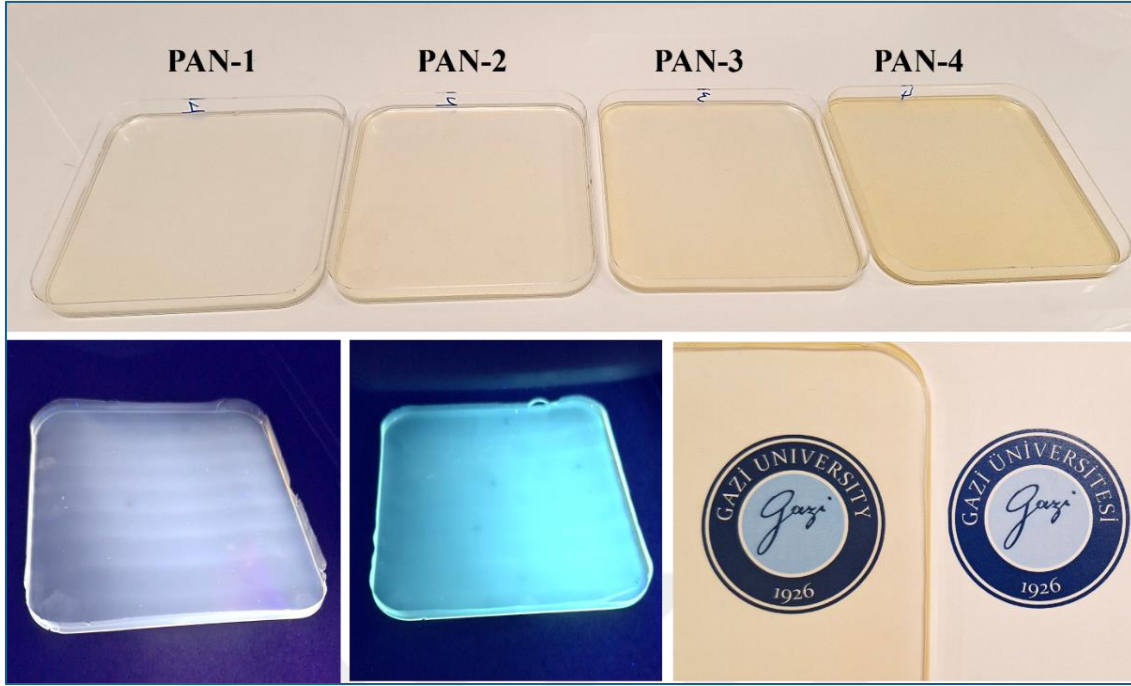
ve bu yapının gıda filmi olarak oldukça iyi bir koruma yapısına sahip olabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.8. Karbon kuantum noktaların antioksidan aktivite grafiği

4.6. Karbon Kuantum Nokta Katkılı Biyopolimerik Filmlerin Hazırlanması

Pektin-aljinat-nanokristalin selüloz polimerlerinden oluşan film karışımına karbon kuantum noktalar farklı yüzde oranlarında katılarak Şekil 4.9’da görüldüğü gibi biyopolimerik filmler elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Biyopolimerik filmlerin hazırlandıktan sonraki görüntüleri

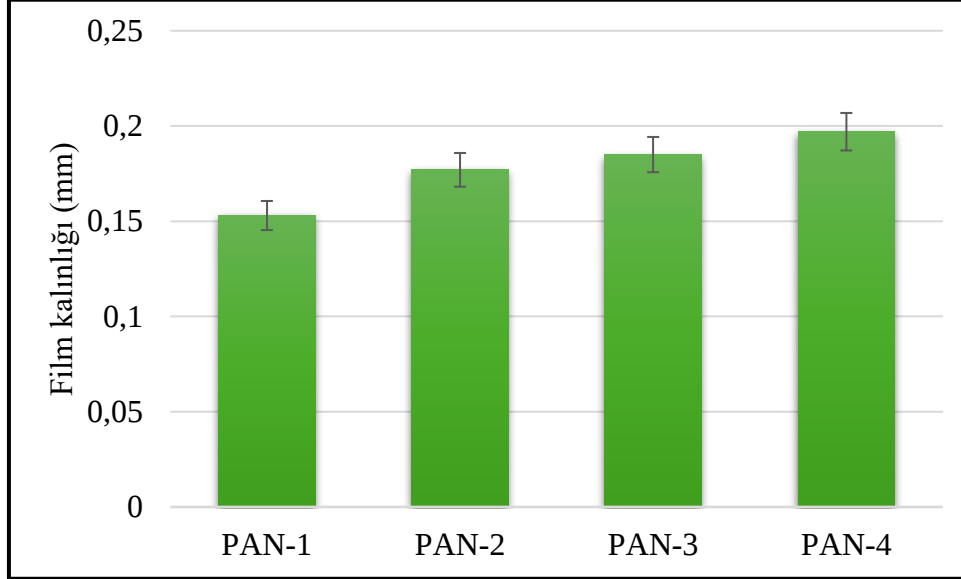
PAN-1 filminde karbon kuantum nokta olmadığından dolayı renginin diğer filmlere göre daha açık olduğu Şekil 4.9’da görülmektedir. PAN-2 filminde %1, PAN-3 filminde %3 ve PAN-4 filminde ise %5 oranında karbon kuantum nokta yapılarından bulunmaktadır. Biyopolimerik filmlerdeki karbon kuantum nokta miktarı arttıkça film renklerinin homojen bir şekilde açık sarıdan koyu sarıya doğru değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca elde edilen PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmleri gün ışında açık sarı renkli iken UV ışığı altında ise açık mavi-yeşil arasında bir floresans renkte görüldüğü belirlenmiştir.

4.7. Biyopolimerik Filmlerin Karakterizasyonu

4.7.1. Film kalınlıklarının belirlenmesi

Kalınlık kontrolü daha homojen filmlerin elde edilmesi için gereklidir. Daha kalın filmler dışarıya karşı daha yüksek koruma sağlayabilir fakat çok fazla artan kalınlıkta filmlerin esneklik özelliklerini etkileyebilir. Ayrıca film kalınlığı, filmlerin su buharı geçirgenliği ve TS-%EB değerlerini etkilediği için bilinmesi önemlidir. Bu değerler yenilebilir film ve kaplamaların ambalaj olarak kullanılmasını belirleyen özelliklerdendir (arveen vd., 2024). Biyopolimerik filmler döküm çözücü buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. PAN-1, PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmlerinin dijital mikrometreyle yapılan kalınlık ölçümüne ait

sonuçlar Şekil 4.10’da sunulmuştur. Filmlere eklenen karbon kuantum nokta miktarları arttıkça kalınlıklarının da arttığı belirlenmiştir. PAN-1 filminin ortalama kalınlığı 0,153 mm, PAN-2 film kalınlığı 0,177 mm, PAN-3 filmi için 0,185 mm ve PAN-4 filmi için ise kalınlık değeri 0,197 mm olduğu yapılan kalınlık ölçümleri sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Biyopolimerik filmlerin film kalınlıkları

4.7.2. Filmlerin renk ölçümleri

Biyopolimerik filmlerin ışık bariyeri özellikleri, filmlerin opaklığı ve rengi ölçülerek değerlendirilmiştir. Renk analizine ait parametreler Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Pektin-aljinat-mnanokristalin polimerlerinden oluşan PAN-1 filmi açık sarı renkte olduğu, yapıya karbon kuantum nokta eklendikçe ve konsantrasyonu arttıkça renk açıklıkları değerinin azaldığı, kırmızılık ve sarılık değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Biyopolimerik filmlerin renk analiz sonuçları

Biyopolimerik Film	L*	a*	b*
PAN-1	84,01±3,91	-3,21±1,59	15,62±2,45
PAN-2	82,71±2,20	-4,62±1,03	17,90±3,23
PAN-3	80,56±1,98	-5,61±0,73	18,78±4,06
PAN-4	78,21±2,25	-6,09±0,98	19,23±3,77

Renk değişimi temel olarak doğal bir kaynak olan altın otunun sulu ekstraktından elde edildiğinden ışığın absorplanması da bu karbon nanoparçacıklar tarafından gerçekleştirildiği dūřınılmıřtır. Renk açıklığındaki azalma, saçılma etkisinden dolayı karbon nanoparçacık konsantrasyonunun artmasıyla birlikte filmlerde daha az ışığın yayılmasına atfedilmiştir. Filmlerin opaklığı da benzer bir nedenden dolayı nanopartikūl konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır; bu sonuçlar da ilgili sistemler űzerinde daha űnce yapılan çalışmalarla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir (Han vd., 2023). Karbon nanoparçacıkların filmlere eklenmesinin filmlerin rengini, opaklığını ve ışık bariyeri űzelliklerini arttırdığını gűstermektedir.

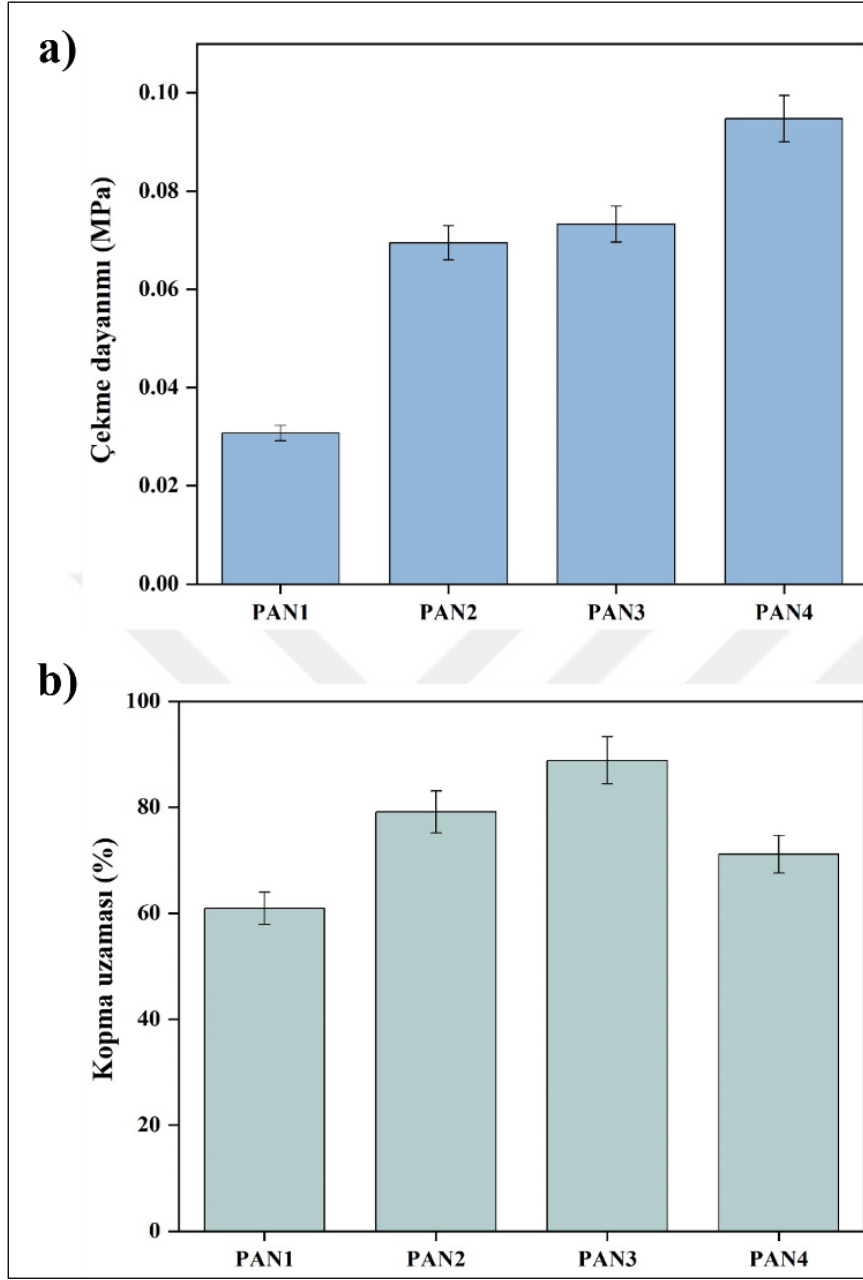


řekil 4.11. Biyopolimerik filmlerin filmlerin gűrűnűmleri

4.7.3. Filmlerin mekanik űzelliklerinin belirlenmesi

Gıda űrűnleri, kırılmayı veya sızıntıyı űnlemek için yeterli mekanik mukavemete ve bűtűnlűęe sahip ambalaj filmleriyle depolama ve tařıma sırasında korunmalıdır (Sul, Ezati ve Rhim, 2023). řekil 4.12 (a) ve (b)'de, sırasıyla filmlerin çekme dayanımını ve kopma uzamasını gűstermektedir. řekil 4.12 (a)'da gűsterildięi gibi, filmlere farklı oranlarda karbon nokta eklenmesiyle çekme dayanımı deęerleri 0,03 MPa'dan (milipaskal) ve 0,09 MPa'a yűkselmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler ve nano űlekli karbon

kuantum noktalar arasındaki bu tür bir kombinasyon, mekanik özelliklerini geliştirmek için en pratik yöntemlerden biridir. Çekme mukavemetindeki artış sadece kristallikteki değişime değil, aynı zamanda sürekli sert bir nanokristalin selüloz ağının varlığına da bağlanmaktadır. Şekil 1b'de gösterildiği gibi, filmlerin kopma uzaması, çekme mukavemeti ile aynı eğilime sahiptir, bu da karbon noktaların PAN matrislerine iyi entegre olma ve güçlü arayüzey etkileşimine sahip olduğu sonucunu göstermektedir. Ayrıca, ağırlıkça %5 karbon nokta içeren PAN-4 filminin kopma uzamasındaki azalmanın, yüksek dolgu maddesi içeriğinin neden olduğu PAN matrisindeki karbon noktaların aglomeralarına atfedilen ve sonuçta meydana gelen kusurda stres konsantrasyonuna yol açmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca, polimer matrisindeki Karbon kuantum noktaların varlığı, iki malzeme arasındaki arayüzeyin deforme olabilirliğini azaltır ve bu da filmlerin daha sert hale gelmesinin bir sonucu olarak segment hareketliliğinin azalmasına neden olur, dolayısıyla daha düşük kopma uzaması gösterir. Filmlere eklenen karbon kuantum noktalar, polimer karışımıyla etkileşime girerek film mukavemetini arttırmış ve esnekliği azaltmak için polimer yapısındaki ağların moleküler hareketini kısıtlamıştır (Ezati, Tajik ve Moradi, 2019). Polimer matrisinde düzgün bir şekilde dağılmış karbon kuantum noktalar ve yüzey fonksiyonel grupları arasındaki hidrojen bağı nedeniyle filmin daha yoğun sıkı yapısına atfedilmiştir. Karbon kuantum nokta eklenmesinin mekanik mukavemeti artırmadaki benzer bir etkisi de, jelatin/kitosan, jelatin, bakteriyel nanoselüloz, jelatin/karragenan filmleri gibi çeşitli biyopolimer bazlı filmlerde sıklıkla gözlemlenmiştir (Ezati, Tajik ve Moradi, 2019; Ezati, Rhim, Molaei ve Rezaei, 2022; Fu vd., 2022).

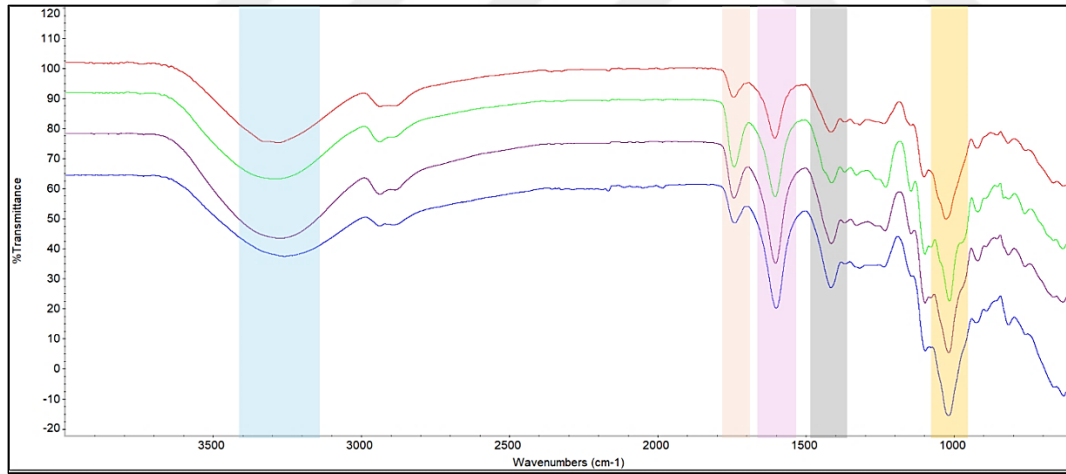


Şekil 4.12. Biyopolimerik filmlerin a) çekme dayanımı ve b) kopma uzaması grafikleri

4.7.4. FT-IR spektroskopisi ile filmlerin incelenmesi

Pektin-aljinat-nanokristalin selüloz ve karbon kuantum nokta katkılı filmlerin kimyasal bileşenlerini analiz etmek için ATR-FTIR kullanılmıştır. Sodyum PAN-1 filmi için Şekil 4.13'te görüldüğü gibi 3266, 2918, 1748, 1604 ve 1407 cm^{-1} 'de bulunan tepe noktaları sırasıyla $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerine atfedilebilir; $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ gerilme ve bükülme titreşimleri; esterleştirilmiş karboksil grubu germe titreşimleri, asimetrik COO^- esneme titreşimleri ve asetil ve metoksil gruplarına atfedilmiştir. PAN-1 spektrumunda 3249 cm^{-1}

¹de bulunan pik polimerik yapıda çapraz bağlanmadan dolayı; hidroksil grupları ile Ca^{2+} iyonu arasındaki metal iyon oksijen bağlanma etkileşimine atfedilebilir (Neşic vd., 2017). %5 nanokristalin selülozun eklenmesinden sonra, başlangıçta 3266 cm^{-1} 'de bulunan $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerine atfedilen bant 3258 cm^{-1} 'de bulunmuştur. PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 yapılarında ise karbon kuantum noktaların yapıları artan oranlarda dahil edilmesiyle birlikte, PAN-1 filmi ile karşılaştırıldığında diğer filmlerin FT-IR spektrumlarında, O-H karakteristik pikinde hafif bir genişleme ve hafif kırmızıya kayma dışında fonksiyonel gruplarda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. O-H piki, karbon kuantum noktaların eklenmesinden sonra daha düşük bir dalga sayısına kaymıştır ve karbon kuantum noktaların içeriği %5'e yükselene kadar kaymalar giderek büyümüştür; bu, üzerinde bol miktarda $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ gruplarının bulunmasına atfedilebilir. Karbon kuantum noktalar, hidrojen bağı oluşturmak için PAN-1'deki oksijen içeren gruplara bağlanabilir (Khoshkalampour, Ghorbani ve Ghasempour, 2023). Bu durum potansiyel olarak SEM sonuçlarıyla tutarlı olan karbon kuantum noktaların aglomerasyonundan kaynaklanan molekül içi etkileşim kuvvetinin azalmasına atfedilebilir (Yang vd., 2024).

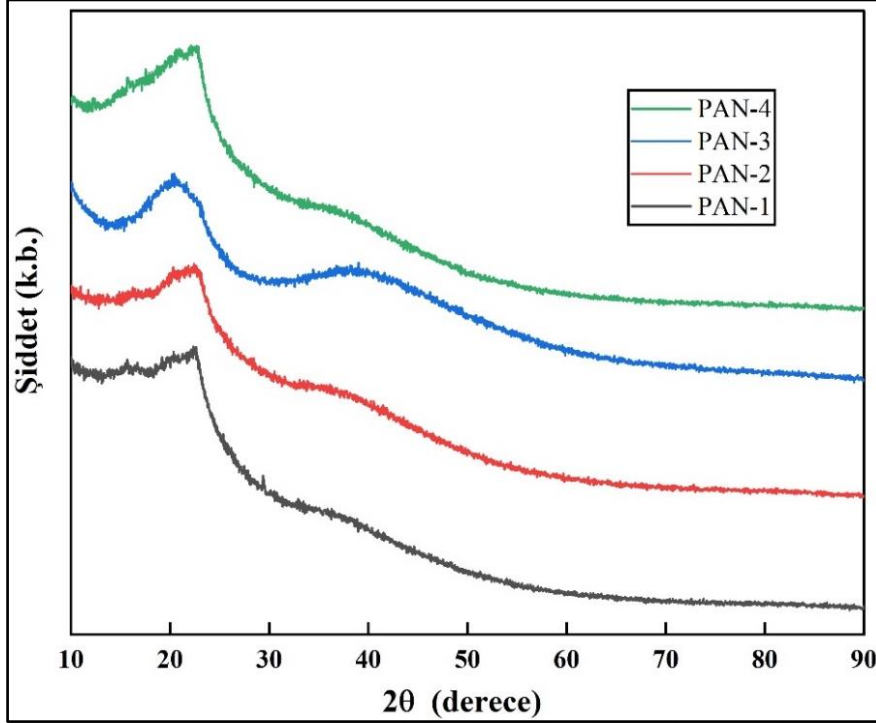


Şekil 4.13. Biyopolimerik filmlerin FT-IR spektrumu

4.7.5. X-ışını Kırınımı spektroskopisi (XRD) ile filmlerin incelenmesi

Karbon kuantum noktaların PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmlerine dahil edilmesinin XRD sonucu Şekil 4.14'de görülmektedir. PAN filmlerinin kristal yapısı, karbon noktalarının eklenmesiyle önemli ölçüde değişmemiştir. Kompozit filmler, $2\theta \approx 22.5^\circ$ 'de karbon kuantum nokta numunelerinden daha şiddetli geniş bir pik göstermektedir. Ayrıca, PAN-3 ve PAN-4 örneklerindeki karbon nokta konsantrasyonu %3 ile %5 oranında arttıkça

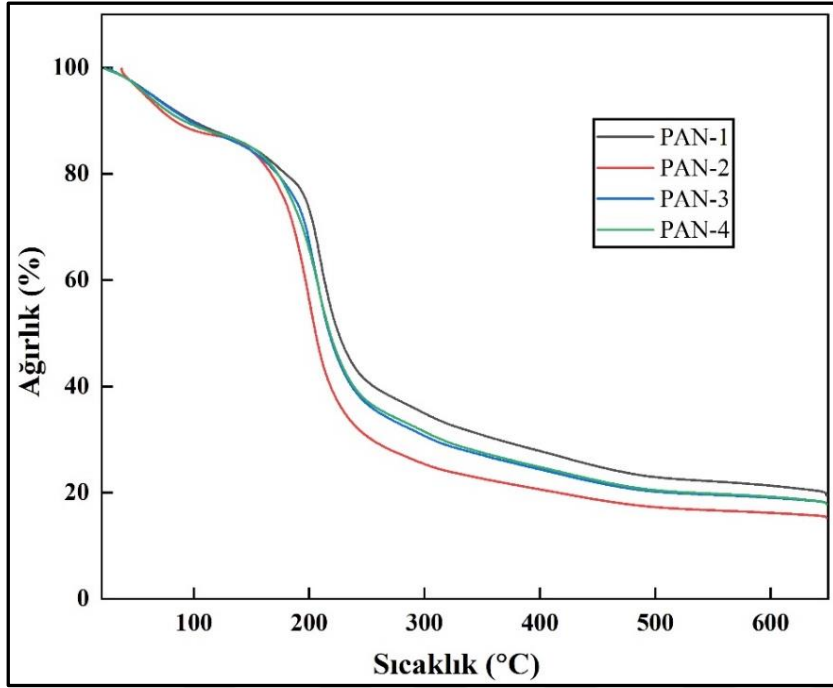
piklerin biraz daha genişlediği görülmektedir. Dolayısıyla, nanopartiküllerin dahil edilmesi filmlerin XRD piklerinin genişlemesiyle tespit edilebilmektedir.



Şekil 4.14. Biyopolimerik filmlerin XRD spektrumları

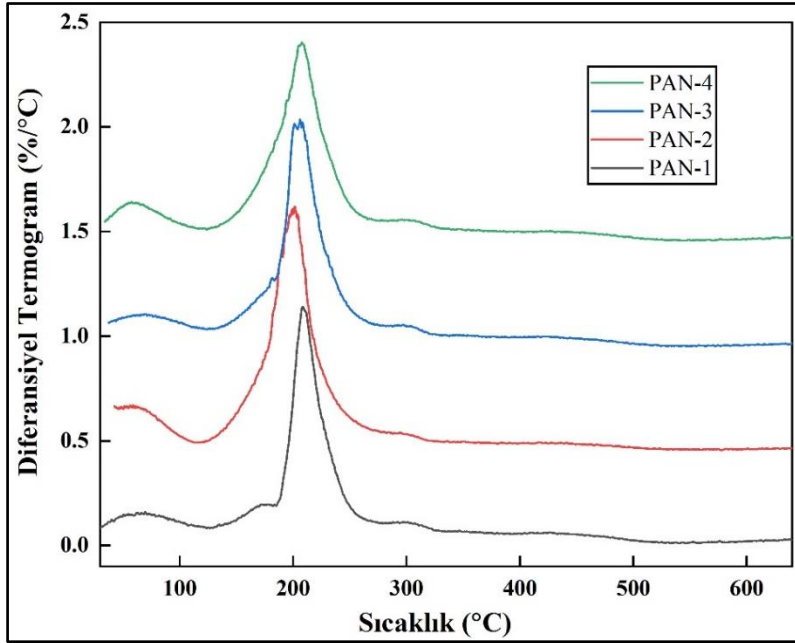
4.7.6. Termogravimetrik analiz (TGA) ile filmlerin incelenmesi

Karbon nokta katkılı nanokompozit filmlerin termal bozunma davranışını ve kararlılığını analiz etmek için termal analiz kullanılmıştır. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’te sırasıyla dört film örneğinin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termogram (DTG) sonuçlarını göstermektedir.



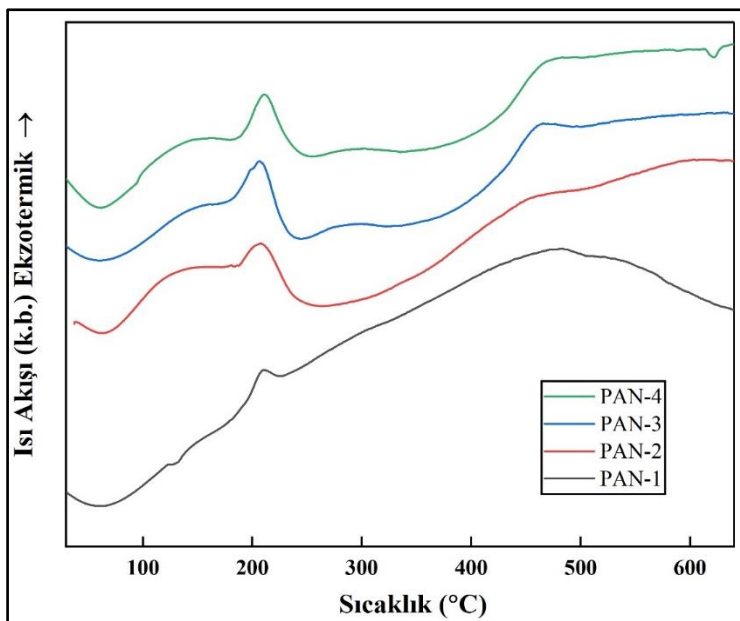
Şekil 4.15. Biyopolimerik filmlerin TGA grafikleri

DTG grafiklerinden görülen üç pik noktasının varlığıyla, filmlerin üç aşamalı termal bozunma aşaması sergilediği anlaşılmaktadır. Filmlerin TGA eğrisi genel olarak her bir eğrinin ilk bozunma aşamasının 130 °C'ye kadar yaklaşık %14'lük ağırlık kaybı gösterdiğini belirtmektedir. Rezvanian ve diğerleri (2017), bu bozunma aşamasıyla uyumlu olarak, -OH gruplarıyla etkileşime giren (120 °C'ye kadar) ve -COOH gruplarına bağlanan (160 °C'ye kadar) serbest suyun (40 °C ile 60 °C arasında) uzaklaştırılması olarak bildirmiştir (Rezvanian ve diğerleri, 2017). Kompozit filmlerin en fazla ağırlık kaybettiği ikinci bozunma aşaması, 130 °C ile 260 °C arasında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.16. Biyopolimerik filmlerin DTG grafikleri

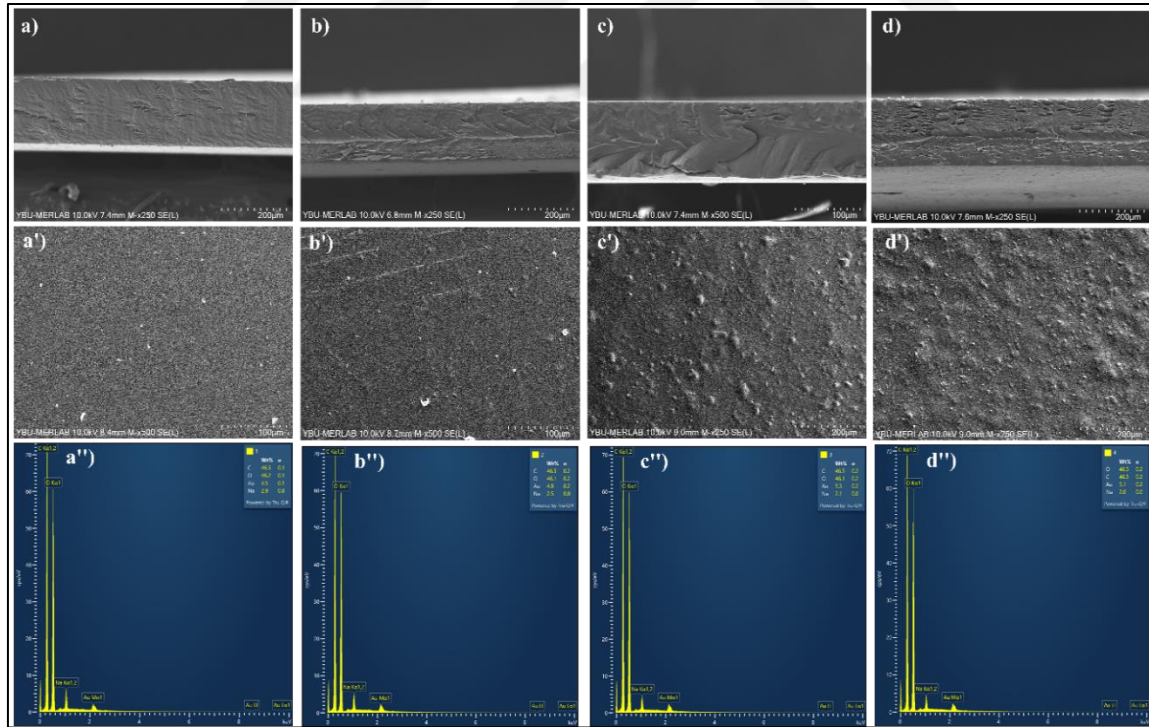
Kompozit filmlerin Şekil 4.16'teki diferansiyel termal analiz (DTA) grafiklerinden yaklaşık 208 °C'de ekzotermik pik gösterdiği görülmektedir. Bu aşamadaki yaklaşık %46'lık ağırlık kaybının, aljinat ve pektinin ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Ne'si'c vd., 2017). 260 °C ile 610 °C arasındaki yaklaşık %20'lik ağırlık kaybının meydana geldiği son aşama, Karbon kuantum noktaların karbonil, karboksil, amin vb. yüzey fonksiyonel gruplarının bozulmasından kaynaklanabilir (Parveen vd., 2024).



Şekil 4.17. Biyopolimerik filmlerin DTA grafikleri

4.7.7. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopuyla (FE-SEM) ile filmlerin incelenmesi

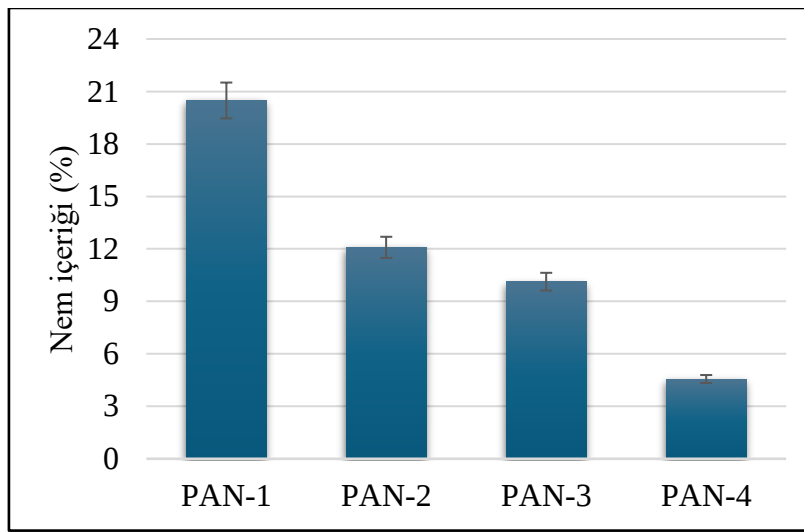
Biyopolimerik filmlerin yüzey morfolojilerini gözlemlemek için taramalı elektron mikroskopuyla analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18'de de görüldüğü gibi karbon kuantum noktaların katkılanmadığı PAN-1 filminin yüzeyi diğer filmlere göre daha düzgün bir morfolojide görülmektedir. PAN-2 filminde polimerik yapıya %1 oranında karbon kuantum nokta katkılanması ile film yüzeyinde PAN-1 filmine göre daha pürüzlü bir yapı elde edilmiştir. PAN-2 filminde ise polimer yapıda %3 oranında karbon kuantum nokta eklenmiş ve yüzey morfolojisinde PAN-1 ve PAN-2 filmlerine göre daha pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir. PAN-4 filminde yapıda %5 karbon kuantum nokta yapıları bulunmaktadır, bu yapının yüzey morfolojisi incelendiğinde diğer tüm filmlere göre yüzeyinde karbon kuantum noktalardan kaynaklı pürüzlülüğün arttığı belirgin bir şekilde gözlenmektedir. EDS analizi sonucu elde edilen grafiklerden her 4 yapıda da beklenildiği gibi yüksek oranda karbon ve oksijen atomlarının varlığı belirlenmiştir.



Şekil 4.18. Biyopolimerik filmlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri

4.7.8. Filmlerin nem içeriğinin belirlenmesi

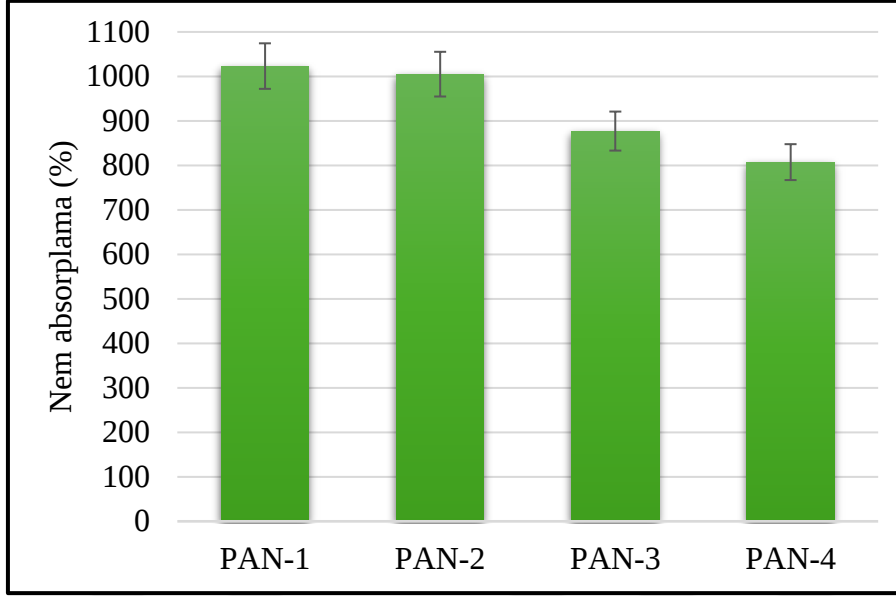
Biyopolimerik filmlerin nem içeriği sonuçları Şekil 4.19'da görülen grafikte sunulmuştur. PAN filmleri değerlendirildiğinde en yüksek ne içeriğine PAN-1 filminin sahip olduğu görülmektedir. PAN filmlerindeki karbon kuantum nokta oranı arttıkça nem içeriklerinin de azaldığı belirlenmiştir. Filmlerdeki karbon kuantum nokta oranları arttıkça polimerik yapılar ile karbon kuantum noktalar arasındaki moleküler etkileşimler ve H-bağlarının meydana gelmesi dolayısıyla nem içeriğinin azaldığı değerlendirilmiştir.



Şekil 4.19. Biyopolimerik filmlerin nem içeriği

4.7.9. Filmlerin su absorplama kapasitesinin belirlenmesi

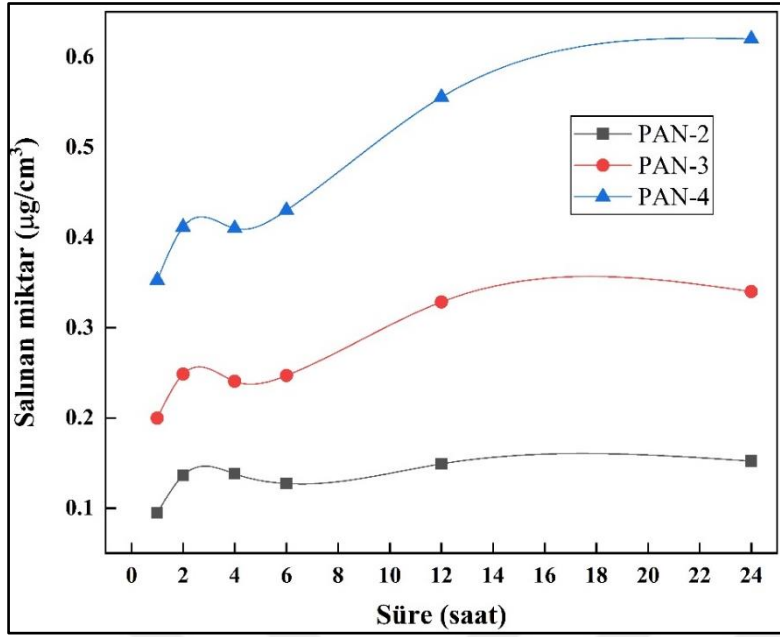
Biyopolimerik filmlerin nem absorplama sonuçları Şekil 4.20'de görülen grafikte sunulmuştur. PAN filmleri değerlendirildiğinde en yüksek ne absorplama kapasitesinin PAN-1 filmi olduğu görülmektedir. PAN filmlerindeki karbon kuantum nokta oranı arttıkça nem absorplama kapasitelerinin de azaldığı belirlenmiştir. Filmlerdeki karbon kuantum nokta oranları arttıkça polimerik yapılar ile karbon kuantum noktalar arasındaki moleküler etkileşimler ve H-bağlarının meydana gelmesi dolayısıyla nem absorpsiyonun da azaldığı şeklinde değerlendirilmiştir.



Şekil 4.20. Biyopolimerik filmlerin nem içeriği

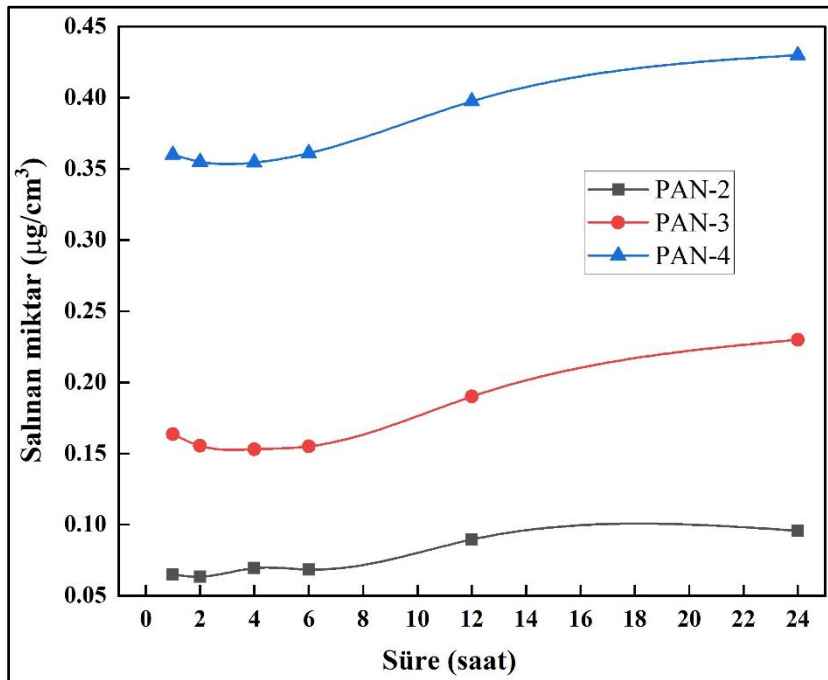
4.7.10. Filmlerden karbon kuantum noktaların salımının incelenmesi

Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların salım çalışması su, etanol ve asetik asit ile farklı gıda ortamlarını taklit ederek gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamda PAN filmlerinden karbon kuantum noktaların salım sonuçları Şekil 4.21’de sunulmuştur. PAN filmlerindeki karbon kuantum nokta oranı arttıkça beklenildiği gibi salım miktarları da zamanla artmıştır. Karbon kuantum noktaların sulu ortamdaki salımının yavaş bir şekilde gerçekleştiği, etanol ve asetik asit ortamlarına göre filmlerden su ortamında daha yüksek miktarda salım gerçekleştiği belirlenmiştir.



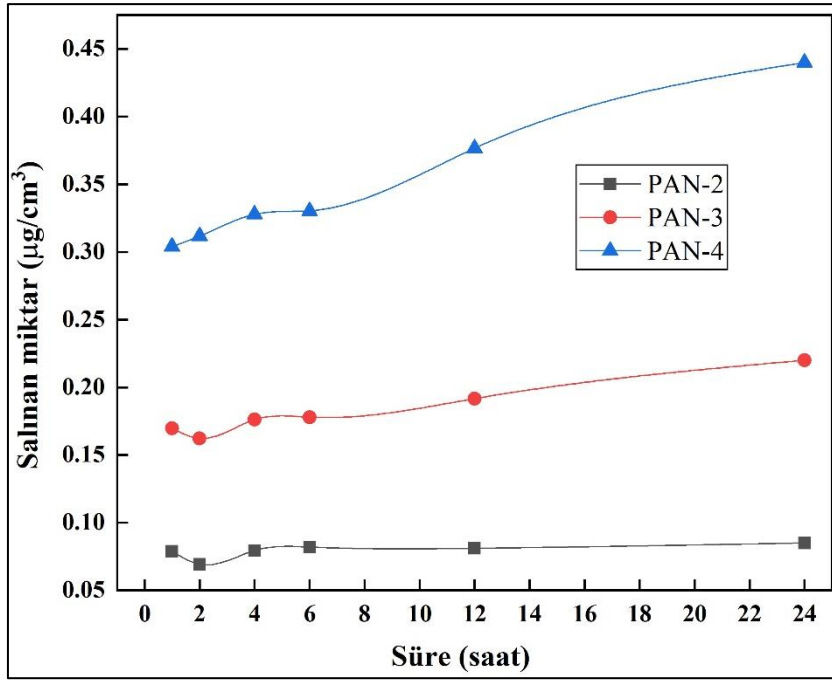
Şekil 4.21. Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların su ortamında salım grafiği

Etanol ortamında PAN filmlerinden karbon kuantum noktaların salım sonuçları Şekil 4.22’de sunulmuştur. PAN-4 filminden etanol ortamında diğer filmlere göre daha yüksek oranda salım gerçekleştiği, PAN filmlerindeki karbon nokta oranı arttıkça salım miktarının da benzer oranda arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.22. Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların etanol ortamında salım grafiği

Asetik asit ortamında PAN filmlerinden karbon kuantum noktaların salım sonuçları Şekil 4.23’de sunulmuştur. PAN-4 filminden asetik asit ortamında diğer filmlere göre daha yüksek oranda salım gerçekleştiği, PAN filmlerindeki karbon nokta oranı arttıkça salım miktarının da benzer oranda arttığı belirlenmiştir. Su, etanol ve asetik asit ortamları birlikte değerlendirildiğinde aynı zaman aralığında en az karbon kuantum nokta salımının gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.23. Biyopolimerik filmlerden karbon kuantum noktaların asetik asit ortamında salım grafiği

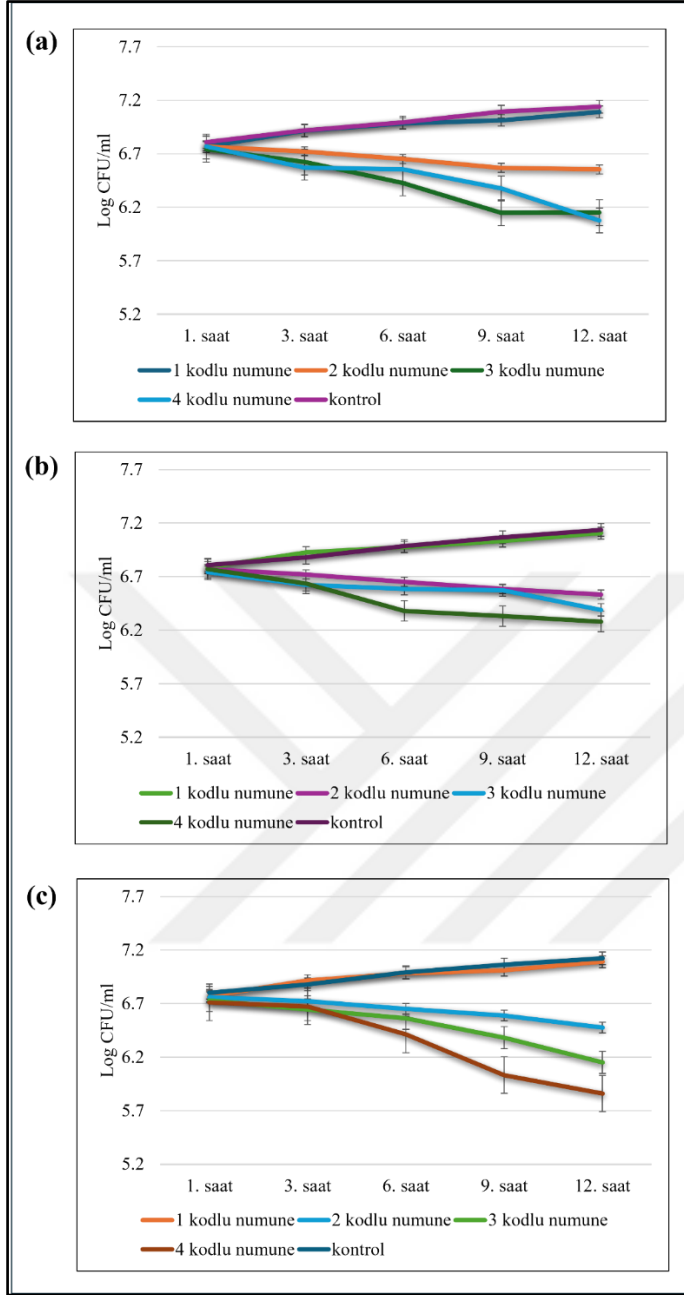
4.8. Filmlerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi

Karbon kuantum noktalarının doğrudan antibakteriyel aktivitesi, büyük ölçüde karbon kuantum noktaları tarafından üretilen ROS tarafından indüklenen oksidatif strese bağlıdır. Düşük konsantrasyonlarda ROS, örneğin bir patojen tehdidine yanıt olarak hücreler içinde bir sinyal molekülü görevi görür. Oksidatif stres, ROS üretim seviyesi bir bakterinin doğal antioksidan savunmasını aştığında gelişir ve aşırı miktarda mevcut olduğunda nükleotidler, lipidler ve proteinlerde oksidatif hasara neden olarak hücre duvarı hasarına ve bakteriyel ölüme yol açar (Bing, Sun, Yan, Ren ve Qu, 2016; Sharma, Jha, Dubey ve Pessarakli, 2012; Travlou vd., 2018). Karbon kuantum noktalarındaki hetero atomlar, karbon noktalarına ekstra serbest elektron katılması nedeniyle ROS oluşumunu artırır. ROS'un ömrü, ROS türüne bağlı olarak genellikle kısadır. Diğer ROS türleri ile karşılaştırıldığında,

hidrojen peroksit yaklaşık 1 ms ile en uzun ömre sahiptir. Diğer ROS türlerinin ömürleri saniye aralığındadır (Schmitt vd., 2014). Sonuç olarak, ROS yalnızca birkaç 100 nm'ye kadar kısa mesafelerde yayılabilir ve lipid membranlar boyunca difüzyon gerçekleşmesine olanak sağlar. Bununla birlikte, ROS'un bu kısa ömrü, etkili antibakteriyel aktivite için hedef patojenlerin yakın çevresinde üretilmesini gerektirmektedir. Karbon kuantum noktalarındaki azot hetero-atomları, pozitif yüklü gruplar oluşturacak ve negatif yüklü bakteri hücre yüzeyine elektrostatik çift katmanlı çekimi arttıracak, bu da hedef patojenlere yakın ROS üretimine yardımcı olacaktır. Ek olarak, ROS üretimi olmadan kendi başına pozitif bir yük antibakteriyel etkilere neden olabilir (Wu vd., 2021).

Karbon kuantum noktalarının antibakteriyel aktivite gösterdiği farklı mekanizmaların tümü, hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakteri suşları üzerinde etki gösterir. Bununla birlikte, karbon kuantum noktalarının antibakteriyel etkinliklerinin, Gram-negatif bakterilerin lipidler, proteinler ve lipopolisakkaritlerden oluşan bir iç ve dış lipid membrana sahip olması nedeniyle Gram-pozitif bakteri türleri için Gram-negatif bakteri suşlarından biraz daha güçlü olduğu öne sürülmüştür (Schmitt vd., 2014).

Biyopolimerik filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri koloni sayma metoduyla belirlenmiştir. PAN-1, PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmlerinin antimikrobiyal aktiviteleri Şekil 4.24'de sunulmuştur. *E. coli* bakterisiyle yapılan testlerde Şekil 4.24 (a)'da görülen grafikte PAN-3 ve PAN-4 filmlerinin antimikrobiyal aktivitelerinin PAN-1 ve PAN-2 filmlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. PAN filmlerinde, karbon kuantum miktarının arttıkça *E.coli*'ye karşı antimikrobiyal aktivitenin arttığı belirlenmiştir. *S. aureus* bakterisine karşı yapılan antimikrobiyal aktivite analizinde Şekil 4.24 (b)'da görüldüğü gibi PAN-1 mikrobiyal büyümeyi inhibe etmekte zayıf etki göstermiş olup en iyi inhibisyonu PAN-4 filmi göstermiştir. PAN-4 filminin *S. aureus* bakterisine karşı *E.coli* bakterisinde karşı olduğundan daha kuvvetli antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir. PAN-4 filmi Şekil 4.24 (c)'de görülen grafikte *C.albicans* mayasına karşı diğer mikroorganizmalardan daha fazla inhibisyon etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda test mikroorganizmalarına karşı en kuvvetli etkiyi PAN-4 filminin gösterdiği, karbon kuantum nokta oranı arttıkça antimikrobiyal aktivitenin arttığı belirlenmiştir.

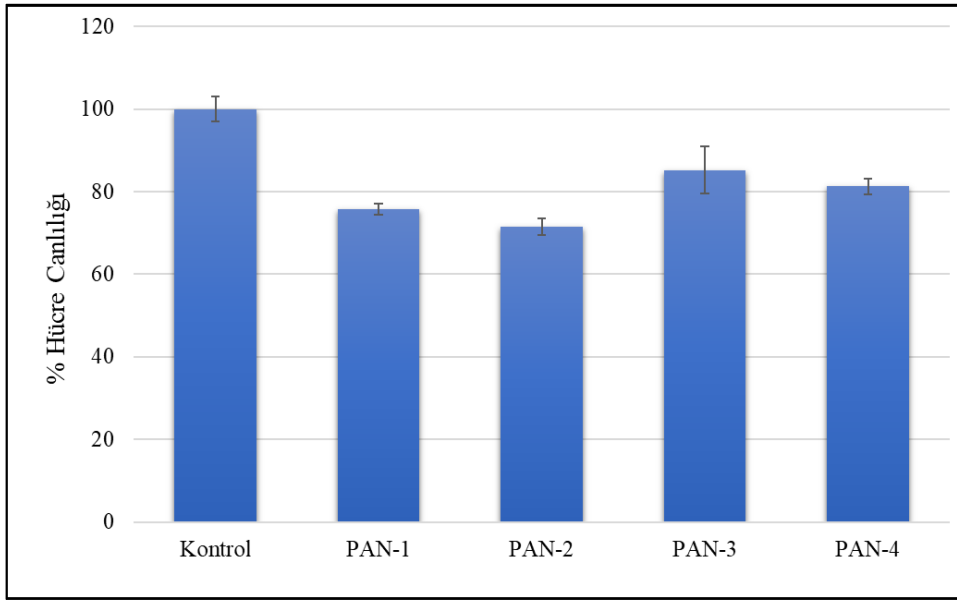


Şekil 4.24. Biyopolimerik filmlerin a) E.coli, b) S.aureus, c) C.albicans mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktivite grafikleri

4.9. Filmlerin Sitotoksik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Biyopolimerik filmlerin sitotoksik aktivitelerini değerlendirmek için L929 fibroblast hücrelerinde MTT testi yapılmıştır. PAN-1, PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmlerinin MTT test sonuçları Şekil 4.25 'de sunulmuştur. PAN-1 yapısının hücre canlılığına etkisi % 80'nin altında olup yapıya %1 karbon kuantum nokta ilavesiye hücre canlılığı oranı bir miktar azalmıştır. PAN-3 yapısında ise %3 oranında karbon kuantum nokta yapısının bulunması

hücre canlılığını PAN-1 ve PAN-2 yapılarına göre arttırmıştır. PAN-4 filminde ise %5 oranında bulunan karbon kuantum noktaların bulunduğu yapı hücre canlılığını karbon kuantum nokta bulunmayan PAN-1 filmine göre ertirmiştir. Yapılan MTT testlerinden genel olarak polimerik filmlerin günlük yaşamda kullanılan materyallerde bir kaplama malzemesi olarak biyolojik açıdan güvenle kullanılabilir düzeyde biyoyumlu olduğunu ortaya çıkarmıştır.

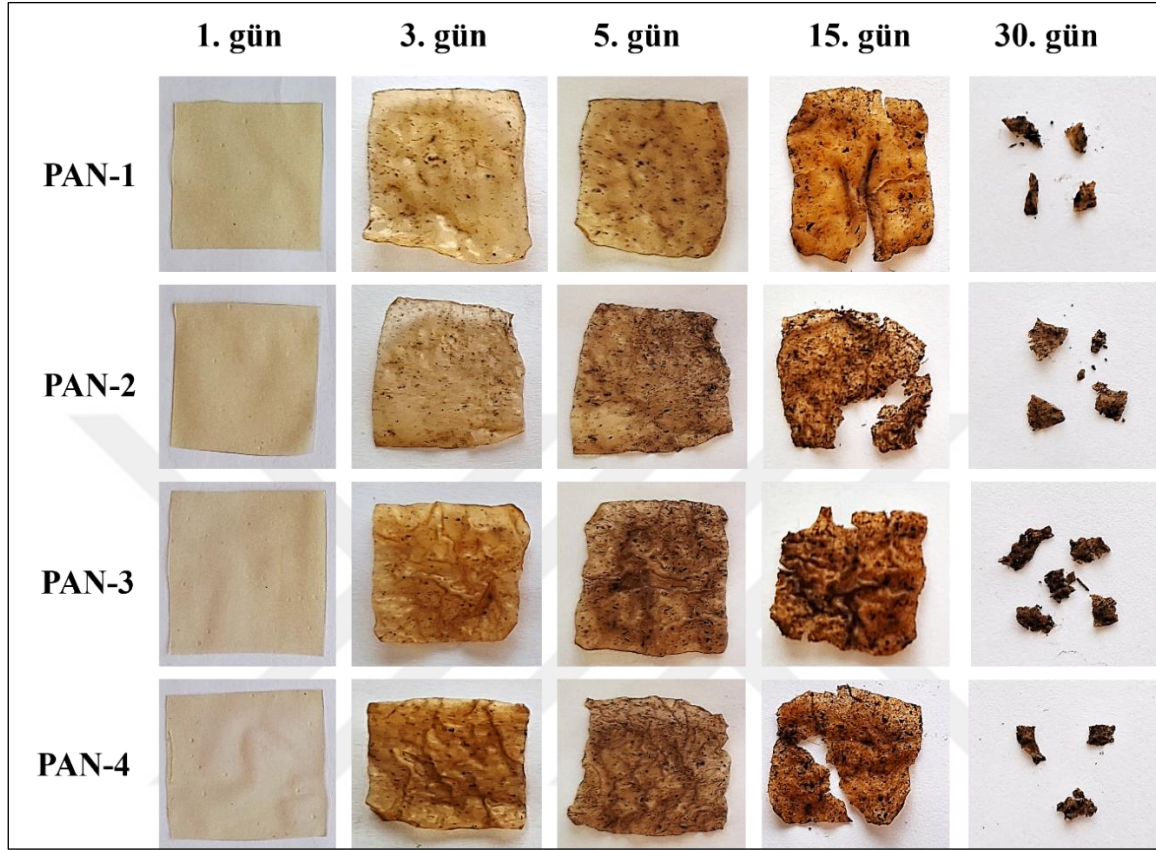


Şekil 4.25. Biyopolimerik filmlerin sitotoksik aktivite test sonuçları

4.10. Filmlerin Toprakta Parçalanmasının İncelenmesi

Biyopolimerik filmlerin doğada çözünür olup olmadığını ve ne kadar sürede parçalanabildiğinin belirlenebilmesi için toprakta parçalanma testi yapılmıştır. Doğal bahçe toprağı içinde filmler gömülerek testler gerçekleştirilmiştir. Filmlerin toprakta parçalanmalarını gösteren görsel Resim 4.26'da sunulmuştur. PAN-1 filminin 1, 3 ve 5. günlerde yapısal bütünlüğünü koruduğu fakat 15. günden sonra parçalanmaya başladığı görülmektedir. PAN-1 filminin 30 günün sonunda %80'den fazla bir kısmın parçalanarak ayrıştığı belirlenmiştir. PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmlerinin de PAN-1 filmine benzer olarak toprakta ilk 15 gün çeşitli büzüşmelerle birlikte yapısal bütünlüklerini kısmen korudukları, gün sayısı arttıkça ağırlık kayıplarının gerçekleştiği görülmektedir. Benzer şekilde PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmlerinin 15. günden sonra yapısal bütünlüklerinin parçalanıp ayrışmaların meydana geldiği, 30. günde ise yüksek oranda parçalandıkları

gözlemlenmiştir. Parçalanmaya başladıktan sonra en çok ağırlık kaybının PAN-4 filminde gerçekleştiği belirlenmiştir.

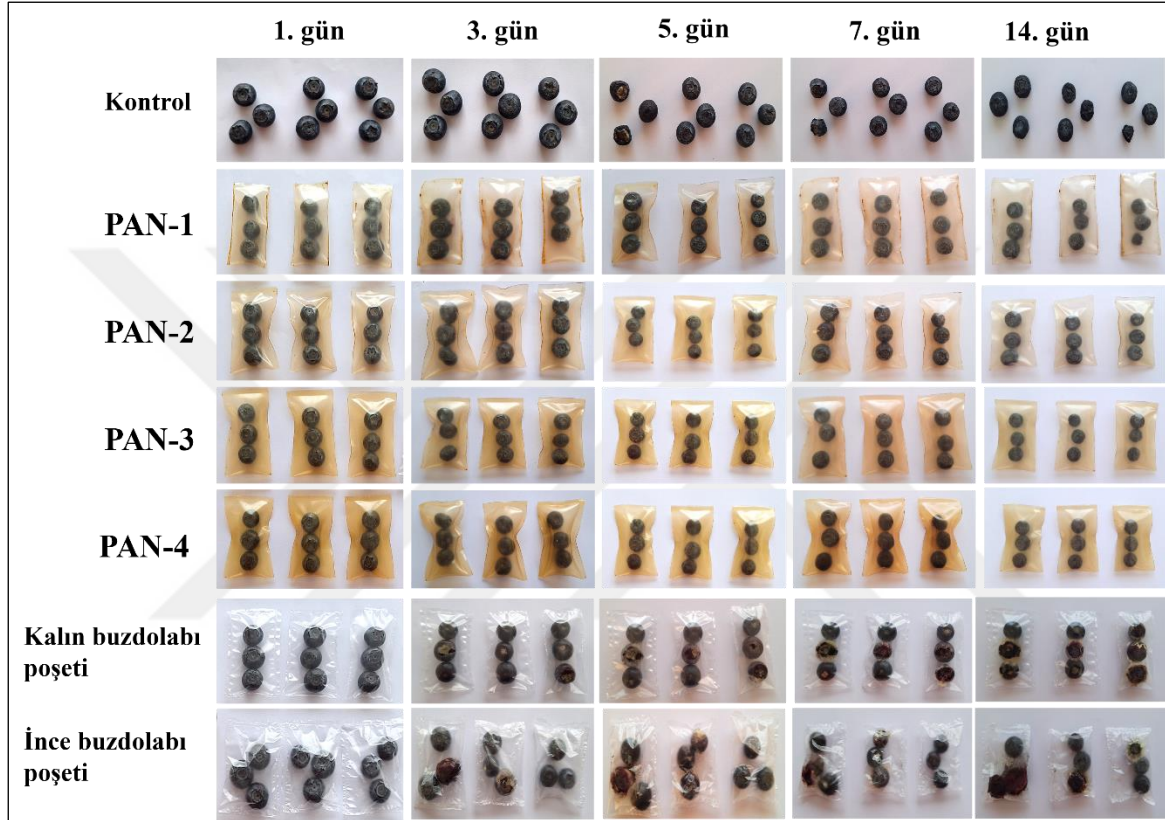


Şekil 4.26. Biyopolimerik filmlerin toprakta parçalanma testi sonuçları

4.11. Filmlerin Gıda Örneklerine Uygulanması

Biyopolimerik filmlerin gıdalarda koruyucu etkisini değerlendirmek için yaban mersini meyvesi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Aynı sayıda yaban mersinleri biyopolimerik filmlerle, aynı zamanda kontrol olarak ince ve kalın ticari olarak satılan buzdolabı poşetleriyle ambalajlanarak gıda koruma performansları değerlendirilmiştir. Filmlerle kaplanmış yaban mersinlerinin zamanla morfolojilerindeki görüntüleri Şekil 4.27.'de sunulmuştur. PAN filmleriyle kaplı meyvelerde 14 gün boyunca herhangi bir mikrobiyal gelişme olmadığı gözlenmiş olup, meyvelerin morfolojilerinde de belirgin bir şekil değişikliği oluşmamıştır. PAN-4 filmleriyle kaplanmış meyvelerin diğer PAN filmlerine göre meyvelerin bütünlüğünü korumasında daha etkili olduğu ve meyvelerde ağırlık kayıplarının daha az olduğu belirlenmiştir. İnce ve kalın ticari buzdolabı saklama poşetleriyle kaplanmış meyvelerde ise 14 gün içerisinde her ikisinde de mikrobiyal küf

oluşumu ve morfolojik bütünlüğün bozulduğu gözlenmiştir. Kontrol olarak açık havada bırakılan meyvelerde ise özellikle kaplı olan meyvelere göre 14 gün sonunda belirgin bir büzüşme dolayısıyla sıvı kaybı olduğu gözlenmiştir. Biyopolimerik PAN filmlerinin yapılan meyve uygulamasında kontrol ve ticari kaplama poşetlerine göre oldukça iyi derecede koruyucu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.27. Yaban mersini meyvelerinin biyopolimerik filmler ile kaplanmasına ait sonuçlar

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzün ve geleceğimizin önemli sorunlarından biri olan iklim krizi ve çevre sorunları göz önünde bulundurularak, yeşil sentez yöntemiyle üretilen karbon kuantum noktaların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez aşamasında düşük enerji ve daha az sürede sentez yapamaya elverişli olan mikrodalga destekli sentez yöntemi ve hidrotermal sentez yöntemleri kullanılmıştır. Mikrodalga ile sentez yöntemi farklı sürelerde ve sıcaklıklarda denenmiş olmasına rağmen Altın otu ekstraktından bu yöntemle karbon kuantum nokta sentezi beklenen verim değerinin altında kalmıştır, dolayısıyla sentez aşamasında daha yüksek verimle ürün elde etmeye elverişli olan hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Karbon kuantum noktaların sentezi için hidrotermal yöntem uygulamasında 100 °C ve 150 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (2 sa, 3 sa, 4 sa) sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 100 °C sıcaklıkta yapılan sentez çalışmalarında elde edilen karbon kuantum nokta verimi 100 °C sıcaklıkta yapılan senteze göre daha daha yüksek olduğundan ileri çalışmalarda sentezlenen karbon kuantum nokta yapıları 100 °C’de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıkta 2 sa, 3 sa ve 4 sa reaksiyon sürelerinde sentezler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon kuantum nokta yapıları karakterize edilmiş ve 5 nm altındaki bir boyutta küresel yapılar oldukları belirlenmiştir.

Biyopolimerik filmlerin elde edilmesi için pektin, aljinat ve nanokristalin selülozdan oluşan polimerik karışımlar hazırlanmış, farklı nanokristalin selüloz oranlarına sahip filmler hazırlanarak mekanik dayanıklılığı yüksek olan yapı tercih edilmiştir. Karbon uantum nokta katkılı filmlerin elde edilmesi için pektin-aljinat-nanokristalin selülozdan elde edilen polimer karışımına %1, %3 ve %5 olacak şekilde karbon kuantum noktalar eklenmiştir. Biyopolimerik filmlerin antimikrobiyal aktivite çalışmaları *E.coli*, *S.aureus* ve *C.albicans* mikroorganizmalarına karşı koloni sayma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerdeki karbon kuantum nokta oranı arttıkça bu üç mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal aktivitenin de arttığı belirlenmiştir. PAN-4 filminin *C.albicans* mayasına karşı iyi derecede etkili inhibisyon gerçekleştirmiştir. Filmlerin morfolojik karakterizasyonu SEM analizi ile yapılmıştır. Filmlerdeki karbon kuantum nokta oranı arttıkça yüzeyde pürüzlülük meydana geldiği, bu durumun da karbon kuantum nokta miktarı arttıkça nanoparçacıkların topaklandığını ve dolayısıyla bu şekilde yüzeyde homojenliğin bozulduğunu düşündürmüştür. Polimerik yapıya eklenen karbon kuantum noktalardan PAN-4 yapısı mekanik dayanımı ve antimikrobiyal aktiviteyi arttırmıştır. Aynı

zamanda yaban mersini meyvesiyle yapılan deneylerde 30 güne kadar meyvelerin PAN-1, PAN-2, PAN-3 ve PAN-4 filmleriyle kaplıyken herhangi bir mikrobiyal gelişim gözlenmemiş yapısal bütünlükleri bozulmamıştır.

Sonuç olarak, ambalajlama işlemlerinde kullanılan geri dönüşümü olmayan ve doğa için büyük bir yük oluşturan petrol kaynaklı ambalajların yerine kullanılabilecek çevre dostu, düşük üretim maliyetine sahip aynı zamanda geleneksel ambalajlara göre birçok özelliği daha üstün olan yeni bir film malzemesi geliştirilmiştir. Karbon kuantum noktaların polimerik filmlere katkılanması filmlerin, mekanik, termal, antimikrobiyal, antioksidan özelliklerini geliştirmiştir. Yaban mersini meyvesinde yapılan raf ömrü deneyleriyle hazırlanan filmlerin meyveleri 30 gün boyunca yapısal bütünlükleri bozulmadan koruduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abd Rani, U., Ng, L. Y., Ng, C. Y., and Mahmoudi, E. (2020). A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 278, 102124.
- Abdin, M., El-Beltagy, A. E., El-Sayed, M. E., and Naeem, M. A. (2021). Production and characterization of sodium alginate/Gum Arabic based films enriched with Syzygium cumini seeds extracts for food application. *Journal of Polymers and the Environment*, 4, 1-12.
- Ahankari, S. S., Subhedar, A. R., Bhadauria, S. S., and Dufresne, A. (2021). Nanocellulose in food packaging: A review. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117479.
- Alhanish, A., and Abu Ghalia, M. (2021). Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review. *Biotechnology Progress*, 37(6), e3210.
- Asgher, M., Qamar, S. A., Bilal, M., and Iqbal, H. M. (2020). Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Food Research International*, 137, 109625.
- Azam, N., Najabat Ali, M., and Javaid Khan, T. (2021). Carbon quantum dots for biomedical applications: review and analysis. *Frontiers in Materials*, 8, 700403.
- Bhargava, N., Sharanagat, V. S., Mor, R. S., and Kumar, K. (2020). Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 105, 385-401.
- Bing, W., Sun, H., Yan, Z., Ren, J. and Qu, X. (2016). Programmed Bacteria Death Induced by Carbon Dots with Different Surface Charge. *Small*, 12(34), 4713-4718.
- Brennan, L., Langley, S., Verghese, K., Lockrey, S., Ryder, M., Francis, C., Le, N. T. P., and Hill, A. (2021). The role of packaging in fighting food waste: A systematised review of consumer perceptions of packaging. *Journal of Cleaner Production*, 281, 125276.
- Cazón, P., and Vázquez, M. (2020). Mechanical and barrier properties of chitosan combined with other components as food packaging film. *Environmental chemistry letters*, 18(2), 257-267.
- Chandel, V., Biswas, D., Roy, S., Vaidya, D., Verma, A., & Gupta, A. (2022). Current advancements in pectin: extraction, properties and multifunctional applications. *Foods*, 11(17), 2683.
- Chen, C., Chaudhary, A., and Mathys, A. (2020). Nutritional and environmental losses embedded in global food waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 160, 104912.

- Chen, H., Wang, J., Cheng, Y., Wang, C., Liu, H., Bian, H., Pan, Y., Sun, J., and Han, W. (2019). Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review. *Polymers*, 11(12), 2039.
- Cheng, H., Xu, H., McClements, D. J., Chen, L., Jiao, A., Tian, Y., Miao, M., and Jin, Z. (2022). Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications. *Food Chemistry*, 375, 131738.
- Cheng, M., Wang, J., Zhang, R., Kong, R., Lu, W., and Wang, X. (2019). Characterization and application of the microencapsulated carvacrol/sodium alginate films as food packaging materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 259-267.
- Chhikara, S., and Kumar, D. (2022). Edible coating and edible film as food packaging material: A review. *Journal of Packaging Technology and Research*, 6(1), 1-10.
- Dhir, A., Talwar, S., Kaur, P., and Malibari, A. (2020). Food waste in hospitality and food services: A systematic literature review and framework development approach. *Journal of Cleaner Production*, 270, 122861.
- Díaz-Montes, E., and Castro-Muñoz, R. (2021). Edible films and coatings as food-quality preservers: An overview. *Foods*, 10(2), 249.
- Ezati, P., Rhim, J. W., Molaei, R., & Rezaei, Z. (2022). Carbon quantum dots-based antifungal coating film for active packaging application of avocado. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100878.
- Ezati, P., Tajik, H., and Moradi, M. (2019). Fabrication and characterization of alizarin colorimetric indicator based on cellulose-chitosan to monitor the freshness of minced beef. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 285, 519-528.
- Fan, H., Zhang, M., Bhandari, B., and Yang, C. H. (2020). Food waste as a carbon source in carbon quantum dots technology and their applications in food safety detection. *Trends in Food Science & Technology*, 95, 86-96.
- Flórez, M., Guerra-Rodríguez, E., Cazón, P., and Vázquez, M. (2022). Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films. *Food Hydrocolloids*, 124, 107328.
- Fu, B., Liu, Q., Liu, M., Chen, X., Lin, H., Zheng, Z., Zhu, J., Dai, C., Dong, X., and Yang, D. P. (2022). Carbon dots enhanced gelatin/chitosan bio-nanocomposite packaging film for perishable foods. *Chinese Chemical Letters*, 33(10), 4577-4582.
- Freitas, C. M. P., Coimbra, J. S. R., Souza, V. G. L., and Sousa, R. C. S. (2021). Structure and applications of pectin in food, biomedical, and pharmaceutical industry: A review. *Coatings*, 11(8), 922.
- Ge, L., Yin, J., Yan, D., Hong, W., and Jiao, T. (2021). Construction of nanocrystalline cellulose-based composite fiber films with excellent porosity performances via an electrospinning strategy. *ACS Omega*, 6(7), 4958-4967.

- Ghorbani, M., Moradi, M., Tajik, H., Molaie, R., and Alizadeh, A. (2024). Carbon dots embedded bacterial cellulose membrane as active packaging: Toxicity, in vitro release and application in minced beef packaging. *Food Chemistry*, 433, 137311.
- Gubitosa, J., Rizzi, V., Marasciulo, C., Maggi, F., Caprioli, G., Mustafa, A. M., Fini, P., Vietro, N. D., Aresta, A. M., and Cosma, P. (2023). Realizing eco-friendly water-resistant sodium-alginate-based films blended with a polyphenolic aqueous extract from grape pomace waste for potential food packaging applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(14), 11462.
- Hadidi, M., Jafarzadeh, S., Forough, M., Garavand, F., Alizadeh, S., Salehabadi, A., Khaneghah, A. M., and Jafari, S. M. (2022). Plant protein-based food packaging films; recent advances in fabrication, characterization, and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 120, 154-173.
- Haghighi, H., Licciardello, F., Fava, P., Siesler, H. W., and Pulvirenti, A. (2020). Recent advances on chitosan-based films for sustainable food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 26, 100551.
- Haldar, D., and Purkait, M. K. (2020). Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116937.
- Han, Y., Zhou, M., McClements, D. J., Liu, F., Cheng, C., Xiong, J. and Chen, S. (2023). Investigation of a novel smart and active packaging materials: Nanoparticle-filled carrageenan-based composite films. *Carbohydrate Polymers*, 301, 120331.
- He, J., Yang, S., Goksen, G., Cong, X., Khan, M. R., and Zhang, W. (2024). Functionalized pectin/alginate food packaging films based on metal-phenol networks. *Food Bioscience*, 58, 103635.
- Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Atikah, M. S. N., Asyraf, M. R. M., Rafiqah, S. A., Aisyah, H. A., Nurazzi, N. M., and Norrrahim, M. N. F. (2021). Effect of hydrolysis time on the morphological, physical, chemical, and thermal behavior of sugar palm nanocrystalline cellulose (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr). *Textile Research Journal*, 91(1-2), 152-167.
- Janik, W., Nowotarski, M., Ledniowska, K., Shyntum, D. Y., Krukiewicz, K., Turczyn, R., Sabura, E., Furgol, S., Kudła, S., and Dudek, G. (2023). Modulation of physicochemical properties and antimicrobial activity of sodium alginate films through the use of chestnut extract and plasticizers. *Scientific Reports*, 13(1), 11530.
- Jin, K., Tang, Y., Zhu, X., and Zhou, Y. (2020). Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 1109-1117.
- Karimian, A., Parsian, H., Majidinia, M., Rahimi, M., Mir, S. M., Kafil, H. S., Irannejad, V. S., Kheyrollah, M., Ostadi, H., and Yousefi, B. (2019). Nanocrystalline cellulose: Preparation, physicochemical properties, and applications in drug delivery systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 850-859.

- Kempf, M., Kimble, R. M., and Cuttle, L. (2011). Cytotoxicity testing of burn wound dressings, ointments and creams: a method using polycarbonate cell culture inserts on a cell culture system. *Burns*, 37(6), 994-1000.
- Khalid, M. Y., and Arif, Z. U. (2022). Novel biopolymer-based sustainable composites for food packaging applications: A narrative review. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100892.
- Khan, A., Ezati, P., Kim, J. T. and Rhim, J. W. (2023). Biocompatible carbon quantum dots for intelligent sensing in food safety applications: opportunities and sustainability. *Materials Today Sustainability*, 21, 100306.
- Khosravi, A., Fereidoon, A., Khorasani, M. M., Naderi, G., Ganjali, M. R., Zarrintaj, P., Saeb, M. R., and Gutiérrez, T. J. (2020). Soft and hard sections from cellulose-reinforced poly (lactic acid)-based food packaging films: A critical review. *Food Packaging and Shelf Life*, 23, 100429.
- Khoshkalampour, A., Ghorbani, M., and Ghasempour, Z. (2023). Cross-linked gelatin film enriched with green carbon quantum dots for bioactive food packaging. *Food Chemistry*, 404, 134742.
- Kovačova, M., Špitalská, E., Markovic, Z. and Špitálský, Z. (2020). Carbon quantum dots as antibacterial photosensitizers and their polymer nanocomposite applications. *Particle & Particle Systems Characterization*, 37(1), 1900348.
- Kumar, P., Nagarajan, A., Uchil, P. D. (2018). *Analysis of cell viability by the MTT assay*. Cold spring harbor protocols, 6.
- Kumar, L., Ramakanth, D., Akhila, K., and Gaikwad, K. K. (2022). Edible films and coatings for food packaging applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 2(6), 1-26.
- Kumar, S., Ye, F., Dobretsov, S., and Dutta, J. (2019). Chitosan nanocomposite coatings for food, paints, and water treatment applications. *Applied Sciences*, 9(12), 2409.
- Li, D. Q., Li, J., Dong, H. L., Li, X., Zhang, J. Q., Ramaswamy, S., and Xu, F. (2021). Pectin in biomedical and drug delivery applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 185, 49-65.
- Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D. E., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., Li, S., and Qin, W. (2021). A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 532-546.
- Lu, F., Liu, D., Ye, X., Wei, Y., and Liu, F. (2009). Alginate–calcium coating incorporating nisin and EDTA maintains the quality of fresh northern snakehead (*Channa argus*) fillets stored at 4 °C. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(5), 848-854.
- Luo, Q., Hossen, M. A., Zeng, Y., Dai, J., Li, S., Qin, W., and Liu, Y. (2022). Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. *Journal of Food Engineering*, 313, 110762.

- Molaei, M. J. (2019). Carbon quantum dots and their biomedical and therapeutic applications: a review. *RSC Advances*, 9(12), 6460-6481.
- Montoille, L., Vicencio, C. M., Fontalba, D., Ortiz, J. A., Moreno-Serna, V., Peponi, L., Matiacevich, S., and Zapata, P. A. (2021). Study of the effect of the addition of plasticizers on the physical properties of biodegradable films based on kefirin for potential application as food packaging. *Food Chemistry*, 360, 129966.
- Moslemi, M. (2021). Reviewing the recent advances in application of pectin for technical and health promotion purposes: From laboratory to market. *Carbohydrate Polymers*, 254, 117324.
- Motelica, L., Fikai, D., Fikai, A., Oprea, O. C., Kaya, D. A., and Andronescu, E. (2020). Biodegradable antimicrobial food packaging: Trends and perspectives. *Foods*, 9(10), 1438.
- Murizan, N. I. S., Mustafa, N. S., Ngadiman, N. H. A., Mohd Yusof, N., and Idris, A. (2020). Review on nanocrystalline cellulose in bone tissue engineering applications. *Polymers*, 12(12), 2818.
- Namdari, P., Negahdari, B. and Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 87, 209-222.
- Nazri, N. A. A., Azeman, N. H., Luo, Y., and Bakar, A. A. A. (2021). Carbon quantum dots for optical sensor applications: A review. *Optics & Laser Technology*, 139, 106928.
- Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., and Beas, I. N. (2021). An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries. *Recycling*, 6(1), 12.
- Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., and Beas, I. N. (2020). Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. *Materials*, 13(21), 4994.
- Nechita, P., and Roman, M. (2020). Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. *Coatings*, 10(6), 566.
- Nešić, A., Cabrera-Barjas, G., Dimitrijević-Branković, S., Davidović, S., Radovanović, N., and Delattre, C. (2019). Prospect of polysaccharide-based materials as advanced food packaging. *Molecules*, 25(1), 135.
- Nguyen, A. T., Parker, L., Brennan, L., and Lockrey, S. (2020). A consumer definition of eco-friendly packaging. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119792.
- Oladzadabbasabadi, N., Dheyab, M. A., Nafchi, A. M., Ghasemlou, M., Ivanova, E. P. and Adhikari, B. (2023). Turning food waste into value-added carbon dots for sustainable food packaging application: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 321, Article 103020.

- Omerović, N., Djisalov, M., Živojević, K., Mladenović, M., Vunduk, J., Milenković, I., Knežević, N.Z., Gadjanski, I., and Vidić, J. (2021). Antimicrobial nanoparticles and biodegradable polymer composites for active food packaging applications. *C Nanocomposites for food packaging applications: An overview. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20(3), 2428-2454.
- Paixao, L. C., Lopes, I. A., Barros Filho, A. K. D., and Santana, A. A. (2019). Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(48), 48263.
- Parveen, S., Nazeer, S., Chotana, G. A., Kanwal, A., Batool, B., Bukhari, N., Yaqoob, A. and Talib, F. (2024). Designing of chitosan/gelatin based nanocomposite films integrated with Vachellia nilotica gum carbon dots for smart food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, 130208.
- Pauer, E., Wohner, B., Heinrich, V., and Tacker, M. (2019). Assessing the environmental sustainability of food packaging: An extended life cycle assessment including packaging-related food losses and waste and circularity assessment. *Sustainability*, 11(3), 925.
- Petkoska, A. T., Daniloski, D., D'Cunha, N. M., Naumovski, N., and Broach, A. T. (2021). Edible packaging: Sustainable solutions and novel trends in food packaging. *Food Research International*, 140, 109981.
- Picot-Allain, M. C. N., Ramasawmy, B., and Emmambux, M. N. (2022). Extraction, characterisation, and application of pectin from tropical and sub-tropical fruits: a review. *Food Reviews International*, 38(3), 282-312.
- Priyadarshi, R., and Rhim, J. W. (2020). Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 62, 102346.
- Ramakrishnan, R. K., Waclawek, S., Černík, M., and Padil, V. V. (2021). Biomacromolecule assembly based on gum kondagogu-sodium alginate composites and their expediency in flexible packaging films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 526-534.
- Rasal, A. S., Yadav, S., Yadav, A., Kashale, A. A., Manjunatha, S. T., Altaee, A., and Chang, J. Y. (2021). Carbon quantum dots for energy applications: a review. *ACS Applied Nano Materials*, 4(7), 6515-6541.
- Rezaei, M., Pirs, S., and Chavoshizadeh, S. (2020). Photocatalytic/antimicrobial active film based on wheat gluten/ZnO nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(7), 2654-2665.
- Riahi, Z., Rhim, J. W., Bagheri, R., Pircheraghi, G., and Lotfali, E. (2022). Carboxymethyl cellulose-based functional film integrated with chitosan-based carbon quantum dots for active food packaging applications. *Progress in Organic Coatings*, 166, 106794.
- Riahi, Z., Priyadarshi, R., Rhim, J. W., and Bagheri, R. (2021). Gelatin-based functional films integrated with grapefruit seed extract and TiO₂ for active food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 112, 106314.

- Riaz, A., Lagnika, C., Luo, H., Dai, Z., Nie, M., Hashim, M. M., Liu, C., Song, J., and Li, D. (2020). Chitosan-based biodegradable active food packaging film containing Chinese chive (*Allium tuberosum*) root extract for food application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 595-604.
- Ribeiro, A. M., Estevinho, B. N., and Rocha, F. (2021). Preparation and incorporation of functional ingredients in edible films and coatings. *Food and Bioprocess Technology*, 14, 209-231.
- Rodrigues, C., Souza, V. G. L., Coelho, I., and Fernando, A. L. (2021). Bio-based sensors for smart food packaging- Current applications and future trends. *Sensors*, 21(6), 2148.
- Roy, S., Ezati, P. and Rhim, J. W. (2021). Gelatin/carrageenan-based functional films with carbon dots from enoki mushroom for active food packaging applications. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(12), 6437-6445.
- Santos, L. G., Alves-Silva, G. F., and Martins, V. G. (2022). Active-intelligent and biodegradable sodium alginate films loaded with *Clitoria ternatea* anthocyanin-rich extract to preserve and monitor food freshness. *International Journal of Biological Macromolecules*, 220, 866-877.
- Sarfraz, J., Gulin-Sarfraz, T., Nilsen-Nygaard, J., and Pettersen, M. K. (2020). Nanocomposites for food packaging applications: An overview. *Nanomaterials*, 11(1), 10.
- Schmitt, F. J., Renger, G., Friedrich, T., Kreslavski, V. D., Zharmukhamedov, S. K., Los, D. A. and Allakhverdiev, S. I. (2014). Reactive oxygen species: re-evaluation of generation, monitoring and role in stress-signaling in phototrophic organisms. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1837(6), 835-848.
- Sharma, P., Gaur, V. K., Sirohi, R., Varjani, S., Kim, S. H., and Wong, J. W. (2021). Sustainable processing of food waste for production of bio-based products for circular bioeconomy. *Bioresource Technology*, 325, 124684.
- Sharma, P., Jha, A. B., Dubey, R. S. and Pessarakli, M. (2012). Reactive oxygen species, oxidative damage, and antioxidative defense mechanism in plants under stressful conditions. *Journal of Botany*, 2012(1), 217037.
- Sharma, S., Barkauskaite, S., Jaiswal, A. K., and Jaiswal, S. (2021). Essential oils as additives in active food packaging. *Food Chemistry*, 343, 128403.
- Sharmin, N., Sone, I., Walsh, J. L., Sivertsvik, M., and Fernandez, E. N. (2021). Effect of citric acid and plasma activated water on the functional properties of sodium alginate for potential food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, 100733.
- Silva, A. C., Silvestre, A. J., Vilela, C., and Freire, C. S. (2021). Natural polymers-based materials: A contribution to a greener future. *Molecules*, 27(1), 94.

- Suhag, R., Kumar, N., Petkoska, A. T., and Upadhyay, A. (2020). Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. *Food Research International*, 136, 109582.
- Sul, Y., Ezati, P. and Rhim, J.-W. (2023). Preparation of chitosan/gelatin-based functional films integrated with carbon dots from banana peel for active packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 246, 125600.
- Sul, Y., Khan, A. and Rhim, J. W. (2024). Effects of coffee bean types on the characteristics of carbon dots and their use for manufacturing cellulose nanofibers-based films for active packaging of meat. *Food Packaging and Shelf Life*, 43, 101282.
- Tajeddin, B., and Arabkhedri, M. (2020). Polymers and food packaging. In *Polymer science and innovative applications* (pp. 525-543). Elsevier.
- Travlou, N. A., Giannakoudakis, D. A., Algarra, M., Labella, A. M., Rodríguez-Castellón, E. and Badosz, T. J. (2018). S- and N-doped carbon quantum dots: Surface chemistry dependent antibacterial activity. *Carbon*, 135, 104-111.
- Tyagi, A., Tripathi, K. M., Singh, N., Choudhary, S. and Gupta, R. K. (2016). Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: applications in sensing and photocatalysis. *RSC Advances*, 6(76), 72423-72432.
- Twarużek, M., Zastempowska, E., Soszczyńska, E. and Altn, I. (2019). The use of in vitro assays for the assessment of cytotoxicity on the example of MTT test. *Folia Biologica et Oecologica*, 14, 23-32.
- Vianna, T. C., Marinho, C. O., Júnior, L. M., Ibrahim, S. A., and Vieira, R. P. (2021). Essential oils as additives in active starch-based food packaging films: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1803-1819.
- Volkov, Y., McIntyre, J. and Prina-Mello, A. (2017). Graphene toxicity as a double-edged sword of risks and exploitable opportunities: a critical analysis of the most recent trends and developments. *2D Materials*, 4(2), 022001.
- Wang, J., Euring, M., Ostendorf, K., and Zhang, K. (2022). Biobased materials for food packaging. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 7(1), 1-13.
- Wang, X., Feng, Y., Dong, P., and Huang, J. (2019). A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in Chemistry*, 7, 671.
- Wei, D., Feng, S., Tang, Q., Li, H., Peng, D., and Zou, Z. (2023). Novel ammonia-sensitive sodium alginate-based films containing Co-Imd microcrystals for smart packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126607.
- Wen, F., Li, P., Yan, H., and Su, W. (2023). Turmeric carbon quantum dots enhanced chitosan nanocomposite films based on photodynamic inactivation technology for antibacterial food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 311, 120784.

- Wen, L., Liang, Y., Lin, Z., Xie, D., Zheng, Z., Xu, C., and Lin, B. (2021). Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker. *Polymer*, 230, 124048.
- Wu, Y., Li, C., van der Mei, H. C., Busscher, H. J. and Ren, Y. (2021). Carbon quantum dots derived from different carbon sources for antibacterial applications. *Antibiotics*, 10(6), 623.
- Yan, P., Lan, W., and Xie, J. (2023). Modification on sodium alginate for food preservation: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 47, 104217.
- Yang, J., Li, Y., Liu, B., Wang, K., Li, H. and Peng, L. (2024). Carboxymethyl cellulose-based multifunctional film integrated with polyphenol-rich extract and carbon dots from coffee husk waste for active food packaging applications. *Food Chemistry*, 448, 139143.
- Zdunek, A., Pieczywek, P. M., and Cybulska, J. (2021). The primary, secondary, and structures of higher levels of pectin polysaccharides. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20(1), 1101-1117.
- Zhang, C., Li, Y., Wang, P., and Zhang, H. (2020). Electrospinning of nanofibers: Potentials and perspectives for active food packaging. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(2), 479-502.
- Zhang, W., Jiang, H., Rhim, J. W., Cao, J., and Jiang, W. (2022). Effective strategies of sustained release and retention enhancement of essential oils in active food packaging films/coatings. *Food Chemistry*, 367, 130671.
- Zhang, W., Zhang, Y., Cao, J., and Jiang, W. (2021). Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive. *International Journal of Biological Macromolecules*, 166, 288-296.
- Zhang, X., Ismail, B. B., Cheng, H., Jin, T. Z., Qian, M., Arabi, S. A., Liu, D., and Guo, M. (2021). Emerging chitosan-essential oil films and coatings for food preservation-A review of advances and applications. *Carbohydrate Polymers*, 273, 118616.
- Zhao, L., Zhang, M., Mujumdar, A. S. and Wang, H. (2023). Application of carbon dots in food preservation: a critical review for packaging enhancers and food preservatives. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(24), 6738-6756.
- Zhao, Y., An, J., Su, H., Li, B., Liang, D., and Huang, C. (2022). Antimicrobial food packaging integrating polysaccharide-based substrates with green antimicrobial agents: A sustainable path. *Food Research International*, 155, 111096.
- Zhao, Y., Li, B., Li, C., Xu, Y., Luo, Y., Liang, D., and Huang, C. (2021). Comprehensive review of polysaccharide-based materials in edible packaging: A sustainable approach. *Foods*, 10(8), 1845.
- Zheng, Y., Li, X., Huang, Y., Li, H., Chen, L., and Liu, X. (2022). Two colorimetric films based on chitin whiskers and sodium alginate/gelatin incorporated with anthocyanins for monitoring food freshness. *Food Hydrocolloids*, 127, 107517.





Gazili olmak ayrıcalıktır