

PAPER DETAILS

TITLE: Polisakkarit ve Protein Bazlı Aktif Biyokompozit Malzemelerin Gıda Ambalajlama Açısından Değerlendirilmesi

AUTHORS: Eylem KARAKUS, Esra KIBAR BALBALLI, İlknur ARA, Zehra AYHAN

PAGES: 74-88

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1732737>

Polisakkarit ve Protein Bazlı Aktif Biyokompozit Malzemelerin Gıda Ambalajlama Açısından Değerlendirilmesi

Eylem Karakuş , Esra Kibar Balbalı , İlknur Ara , Zehra Ayhan  ✉

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Serdivan, Sakarya

Geliş Tarihi (Received): 26.04.2020, Kabul Tarihi (Accepted): 08.03.2021

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): zehraayhan@sakarya.edu.tr (Z. Ayhan)

☎ +90 264 295 3858 📠 +90 264 295 5601

ÖZ

Petrol türevi polimerlerin gıda ambalaj malzemesi olarak kullanımı hem sürdürülebilir değildir hem de kalıcı çevre problemlerine sebep olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda biyobozunur ve biyobazlı polimerlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Biyobazlı polimerler mikrobiyolojik ve biyoteknolojik yollarla elde edilebileceği gibi gıda sanayi yan ürünlerinden ya da doğada bulunan diğer kaynaklardan da elde edilebilmektedir. Nişasta, kitin, pektin ve proteinleri biyobozunur polimer kaynağı olarak kullanmak ambalaj kaynaklı atık problemlerini ve çevre kirliliğini azaltmak için alternatif olarak görülmektedir. Bu derleme makalede polisakkarit ve protein bazlı biyobozunur polimerlerin üretim yöntemleri, mekanik, bariyer, termal ve antimikrobiyal özellikleri irdelenerek sürdürülebilir gıda ambalajlama açısından potansiyelleri değerlendirilecektir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Biyobozunur malzemeler, Polisakkarit, Protein, Nanopartiküller, Gıda ambalajlama

Assessment of Polysaccharide and Protein-Based Active Biocomposite Materials for Food Packaging

ABSTRACT

Petroleum based polymers as food packaging materials are not sustainable and also cause environmental problems. Therefore, biodegradable and biobased polymers have been developed in recent year. Biobased polymers can be obtained by microbiological and biotechnological methods or produced from food industry wastes or the other sources in nature. Starch, chitin, pectin and protein based biodegradable polymer sources could be an alternative to reduce packaging waste and environmental problems. This paper reviews the production methods, mechanical, barrier, thermal and antimicrobial properties of polysaccharide and protein based biodegradable polymers to project their potential for sustainable food packaging.

Keywords: Biomass, Biodegradeble materials, Polysaccarharide, Protein, Nanoparticles, Food packaging

GİRİŞ

Gıda endüstrisinde ambalaj malzemesi, gıdayı çevreden kaynaklanabilecek sorunlardan koruyan bir bariyer olmakla birlikte ürünü tüketiciye tanıtan, ürünün taşınmasını, depolanmasını, satılmasını ve gerekli durumlarda geri toplanmasını sağlayan bir sistemin ilk basamağıdır.

Gıda ambalajlanmasında genellikle petrol bazlı polimerler kullanılır. Bu polimerler uygun mekanik, bariyer (oksijen, su buharı, aroma), transparanlık, kolay işlenebilirlik ve düşük maliyet özellikleri sebebiyle tercih edilmesine rağmen hem sürdürülebilir değildir hem de çevreye kalıcı zarar vermektedir [1]. Petrol bazlı ambalaj malzemelerinin doğada çözünme süresi yaklaşık olarak

600 yıl olduğu için bu malzemeler uzun vadede katı atık problemine sebep olmaktadır [2]. Ayrıca petrol kaynaklarının önümüzdeki 11 yıl içinde azalacağı, taşıma ve işleme maliyetlerinin artacağı bu nedenle kullanımının da azalacağı tahmin edilmektedir [3]. Bu nedenle malzeme özelliklerinin seçimi, ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yapılırken; günümüzdeki biyobozunurluk, geri dönüşüm, tekrar kullanılabilirlik, sürdürülebilirlik, sıfır atık yaklaşımı ve karbon ayak izini azaltmaya dair küresel bakış açıları ambalajın özelliklerini değiştiren nedenler haline gelmektedir [4]. Biyobozunur polimerler elde edilme yöntemine göre 3 sınıfta incelenebilir. Bunlar biyokütle ürünlerinin kullanılmasıyla, mikroorganizmalar yardımıyla ve biyoteknolojik yöntemlerle elde edilen biyobozunur polimerlerdir [5]. Biyokütleden elde edilen biyobozunur polimerler polisakkarit (nişasta, aljinat, kitin/kitosan, pektin) ve protein (soya, gluten, jelatin) bazlı; mikroorganizmalar yoluyla üretilenler polihidroksibütirat (PHB) ve polihidroksialkonatlar (PHA), biyoteknolojik yöntemlerle elde edilenler polilaktik asit (PLA) bazlı biyobozunur polimerlerdir. Biyobozunur polimerler sürdürülebilir ve doğada bol miktarda bulunmaları sebebiyle alternatif birer gıda ambalaj malzemesi kaynağı olarak görülmelerine rağmen günümüzde kullanılan petrol türevi malzemelerin gösterdiği üstün mekanik, bariyer ve termal özellikleri gösterememektedirler. Bu nedenle ambalaj malzemesi olarak petrol türevi malzemelerle rekabet edememektedirler. Biyobozunur malzemelerin plastik endüstrisinde kullanıma oranı %10-30 arasındadır [6]. Literatürde biyobozunur polimerlerin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmeye yönelik pek çok farklı uygulama mevcuttur. Bu uygulamalardan biri organik/inorganik nanopartiküllerin ve killerin malzeme yapısına eklenmesidir. Nanoteknolojik çalışmalar ambalaj malzemesinin yapısında moleküler düzeyde değişiklik yapılmasına olanak vermektedir [5]. Film formülasyonuna eklenen nanopartiküller oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenliğini azaltarak ambalaja önemli bir bariyer özelliği kazandırmaktadır [7]. Ayrıca aktif ambalajlama için malzemenin yapısına antimikrobiyal/antioksidan özellik gösteren nanopartiküllerin eklenmesinin yanısıra esansiyel yağların eklenmesi de gelecek vaat eden bir teknik olarak görülmektedir [8].

Bu derleme makalenin amacı, polisakkarit ve protein bazlı farklı biyopolimer kaynaklarının kullanımını, üretim yöntemlerini, bu malzemelerin farklı dolgu maddeleri ile mekanik, bariyer, termal ve aktif özelliklerinin geliştirilmesini ve gıdalarda kullanıma potansiyelini ve raf ömrüne etkisini tartışmaktır.

POLİSAKKARİT BAZLI BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Nişasta bazlı biyobozunur polimerler

Nişasta doğada en çok bulunan polisakkarittir [9]. Genellikle pirinç, patates, buğday ve mısır gibi tarımı ve üretimi en fazla yapılan doğal ürünlerden elde edilmektedir. Nişasta sadece ekmek ve kek gibi ürünlerin ana maddesi olarak değil aynı zamanda gıda

endüstrisinde stabilizatör, nem tutucu, parlatma ve yapı oluşturma gibi amaçlar için de kullanılmaktadır [10]. Nişasta doğada diğer polisakkaritlerden farklı olarak granül halde bulunmakta ve suda çözünmemektedir. Nişasta, amiloz ve amilopektin monomerlerinden meydana gelmektedir. Amiloz doğrusal bir yapıya sahipken, amilopektin yüksek derecede dallanmış bir yapıya sahiptir. Kimyasal yapısı sayesinde nişasta film oluşturabilme özelliğine sahip bir polisakkarittir. Laboratuvar ortamında hem yenilebilir hem de yenilebilir olmayan nişasta bazlı film üretimi gerçekleştirilebilmiştir [11]. Polimer matriksi olarak kullanılan nişasta iyi film oluşturma özelliğine sahip olmasına rağmen yüksek hidrofilik yapısı ve zayıf mekanik özelliklerinden dolayı tek başına gıda ambalaj malzemesi olarak üretimi uygun değildir [8]. Bu nedenle nişastanın farklı polimerler veya farklı materyaller ile kompozit hale getirilerek zayıf olan özellikleri geliştirilebilmektedir. Yapının kuvvetlendirilmesinde polivinilalkol (PVA), sodyum montmorillonit (MMT), titanyum dioksit (TiO₂), karboksimetil selüloz (CMC), lisin, ksantan ve guar gam gibi dolgu maddeleri kullanılmaktadır. İncelenen çalışmalarda kullanılan nişasta kaynağı, dolgu maddeleri, film üretim yöntemi ve elde edilen filmin özellikleri Tablo 1.'de verilmiştir.

PVA ve mısır nişastasının film matriksi olarak kullanıldığı bir çalışmada film formülasyonuna selüloz eklenmesinin filmlerin mekanik ve bariyer özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada dolgu maddesi olarak selüloz, plastikleştirici olarak sitrik asit ve gluteralehit kullanılmıştır [8]. Bu çalışmada film formülasyonuna %5 mısır nişastası, %5 PVA ve toplam katı polimerin (mısır nişastası ve PVA'nın) ağırlıkça %0-30'u kadar selüloz eklenmiş ve çözelti dökme yöntemi ile film üretimi yapılmıştır. FTIR ve SEM analizleri sonucunda filmi oluşturan malzemelerin birbirleriyle karışabildiği ve film yüzeylerinin homojen bir yapı gösterdiği belirtilmiştir. Doğada çözünabilirliği incelendiğinde ise 120 gün sonunda film yapısının bütünlüğünün bozulduğu, filmlerin kırılabilirliğinin arttığı ve kütlelerinin %45 azaldığı rapor edilmiştir. Katkılı ve katkısız filmler karşılaştırıldığında %25 selüloz katkılı filmin katkısız filme göre çekme direnci %135, kopma anındaki uzama oranı ise %165 artmıştır. Film formülasyonuna eklenen selüloz oranı arttıkça filmlerin çekme direnci değerinde ve kopma anındaki uzama oranında artış olmasına rağmen selüloz oranı %25'in üzerine çıktığında mekanik özelliklerin zayıfladığı tespit edilmiştir [8].

Biyopolimerlerin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan bir diğer madde sodyum montmorillonit (MMT) kilidir. MMT'nin film yapısına esneklik ve dayanıklılık kazandırarak filmin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirdiği belirtilmiştir [12]. Film formülasyonu hazırlanırken %1'lik nişasta solüsyonuna %0 ile %7 oranları arasında MMT eklenmiş, filmler 100°C sıcaklıkta 30 kPa basınçta sıcak presleme yöntemiyle üretilmiştir. FTIR ve SEM analizleri sonucunda filmi oluşturan malzemelerin birbiri ile karışabilir olduğu ve film yüzeyinin homojen bir yapıda olduğu gösterilmiştir. Yapılan mekanik analizler sonucunda %5 MMT katkılı nişasta filminin katkısız filme

göre çekme direnci değerinde %30, elastikiyet katsayısı değerinde ise %65 artış rapor edilmiştir. Bu çalışmada nişasta filmine eklenen dolgu maddesi oranı %5'i geçtiğinde esneklik katsayısı ve çekme direnci değerinin azaldığı belirtilmiştir [12].

Nişastanın hidrofilik doğası ve zayıf mekanik özellikleri dikkate alındığında nişastadan elde edilen filmlerin de düşük stabiliteye sahip olduğu bilinmektedir. Nişasta filmin mekanik ve bariyer özelliklerini güçlendirmek amacıyla film formülasyonuna MMT ve nano TiO_2 gibi dolgu maddeleri eklenmektedir. MMT ucuz ve çevre dostu olduğundan nano TiO_2 'nin ise az miktarlarda bile mekanik ve bariyer özellikleri geliştirdiği bilindiğinden film formülasyonuna eklenmektedir. Yapılan bir çalışmada nişasta matrisine eklenen sodyum montmorillonit kili ile TiO_2 dolgu maddeleri arasındaki sinerjik etkileşim araştırılmıştır [13]. Filmler çözelti dökme yöntemine göre üretilmiştir. XRD ve FTIR analizlerine göre, MMT ve TiO_2 arasında sinerjik bir etkileşim olduğu ve nişastanın yapısıyla karışabildiği belirtilmiştir. Termal analizler sonucunda MMT ve TiO_2 dolgu maddelerinin bir arada kullanılmasının filmin termal özelliklerini olumlu etkilediği ve en iyi film yapısını %3 MMT ve %2 TiO_2 katkılı nişasta filmin oluşturduğu ortaya konulmuştur. Mekanik özellikler incelendiğinde %3 MMT ve %2 TiO_2 katkılı nişasta filmin katkısız filme göre çekme direnci değeri %12 artış gösterirken kopma anındaki uzama oranı %15.57 azalış göstermiştir. Bu çalışma optimum sinerjik etkileşimi %3 MMT ve %2 TiO_2 katkılı filmin gösterdiğini ortaya koymuştur [13].

Nişastanın mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek için inorganik dolgu maddelerinin yanı sıra CMC gibi organik dolgu maddeleri de kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada manyok ve mısır nişastasına CMC eklenmesinin mekanik ve hidrofilik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır [14]. İki ayrı film matrisi olan manyok ve mısır nişastası solüsyonuna %50 CMC eklenerek çözelti dökme yöntemiyle iki farklı film üretilmiştir. Yapılan geçirgenlik analizleri sonucunda CMC'nin her iki filmde de su buharı geçirgenliğini azalttığı belirtilmiştir. FTIR ve XRD analizleri sonucunda ise CMC'nin iki tür nişasta ile de iyi karışabildiği ve filmlerin kristallenme derecesini azalttığı rapor edilmiştir. CMC'nin film formülasyonuna eklenmesi ile filmlerde daha pürüzsüz yapı sağlandığı ve daha az hava kabarcığı oluşumu gözlemlendiği belirtilmiştir. CMC kullanılması ana matrisi mısır nişastası olan filmde çekme direnci değerinde %206, ana matrisi manyok nişastası olan filmde ise %51 oranında artış sağlamıştır. Kopma anındaki uzama oranında ise sırasıyla %89 ve %74 artış olduğu ve film formülasyonuna CMC'nin eklenmesi ile mekanik ve bariyer özelliklerin geliştiği ve mısır nişastasının manyok nişastasına göre daha iyi bir film yapısı sağladığı belirtilmiştir [14].

Nişasta filmlerin doğada bozunur olma özelliğini koruyabilmek için doğal kaynaklardan elde edilen katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu doğal katkı maddelerinden bir tanesi yüksek antimikrobiyal etkinliğe sahip ve toksik olmayan ϵ -poly-L-lisin (ϵ -PL)'dir. Yapılan çalışmada ana matrisi mısır nişastası olan filmlerde ϵ -PL'nin katkı maddesi olarak kullanılmasının filmlerin mekanik, bariyer ve antimikrobiyal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır [15]. Film formülasyonları hazırlanırken %4 oranında jelatinize olmuş mısır nişastasına %0, 2, 4, 6, 8 ve 10 oranlarında ϵ -PL eklenmiş ve filmler çözelti dökme yöntemine göre üretilmiştir. Yapılan FTIR analizi sonucunda nişastanın yapısındaki hidroksil grubu ile ϵ -PL dolgu maddesindeki amino grubu arasında etkileşim olduğu ve yapıyı güçlendirdiği rapor edilmiştir. Yapılan termal analiz sonucunda diferansiyel taramalı kalorimetre eğrilerinde görülen keskin endotermik piklerin nişasta ile ϵ -PL arasındaki yoğun etkileşimi kanıtladığı belirtilmiştir. Nişasta ve ϵ -PL filmlerin *Eschericia coli*, *Bacillus subtilis* ve *Aspergillus niger* mikroorganizmalarına karşı etkisi incelendiğinde %2 ϵ -PL katkılı filmin diğer filmlere göre daha etkin bir sonuç gösterdiği belirtilmiştir. Film formülasyonundaki ϵ -PL oranı arttıkça çekme direnci değerinin %114 ve kopma anındaki uzama oranının %127 arttığı rapor edilmiştir. Üretilen filmlerin mikrobiyolojik özellikleri ile mekanik özellikleri birlikte incelendiğinde optimum film formülasyonunun %2 ϵ -PL içeren solüsyon olduğu ifade edilmiştir [15].

Dünya çapında en çok tüketilen tropikal meyvelerden bir tanesi olan mangonun yaklaşık olarak %40'ı atığa dönüşmektedir. Yapılan bir çalışmada ksantan ve guar gamın mango çekirdeğinden elde edilen nişasta matrisli filmin mekanik ve bariyer özelliklerine etkisi incelenmiştir [16]. Bu çalışmada %2'lik nişasta solüsyonuna %10, 20 ve 30 oranlarında ksantan veya guar gam eklenmiş ve film üretiminde çözelti dökme yöntemi kullanılmıştır. Yapılan SEM analizleri sonucunda ksantan veya guar gam ile üretilen filmler arasında bir fark olmadığı, bütün filmlerin pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu ve nişasta ile uyumluluk gösterdiği rapor edilmiştir. XRD analizi sonucunda ise yarı kristal yapıda olan katkısız nişasta filmin yapısına ksantan veya guar gam eklendiğinde filmlerin amorf yapı gösterdiği ve nişasta ile dolgu maddelerinin birbirleri ile karışabildiği belirtilmiştir. Geçirgenlik analizleri sonucunda %10 katkılı filmlerin en düşük oksijen ve su buharı geçirgenliğine sahip olduğu, dolgu maddesi fark etmeksizin dolgu oranı artışının bütün filmlerin çekme direncini arttırdığı kopma anındaki uzamayı ise azalttığı ortaya konulmuştur. %10 guar gam katkılı filmde çekme direnci değerinde %141, %10 ksantan gam katkılı filmdeki çekme direnci değerinde ise %105 artış rapor edilmiştir [16].

Tablo 1. Nişasta kaynaklarından elde edilen filmlerin üretim yöntemleri ve malzeme özellikleri
Table 1. Production methods and material properties of films obtained from starch sources

Nişasta Kaynağı	Dolgu Malzemesi/Aktif Bileşen	Film/Malzeme Üretim Yöntemi	Önemli Bulgular	Kaynak
Mısır Nişastası	Polivinil Alkol (PVA)	Saf su, %5 mısır nişastası, %5 PVA, %25 sitrik asit, %20 selüloz ve %0.15 gluteralehit ilavesi, 1500 rpm'de 5 dakika karıştırma, çözelti dökme yöntemiyle film üretimi, oda sıcaklığında 72 saat kurutma	Bileşenlerde karışabilirlik, homojen yapı, toprakta 120 gün sonunda partikül boyutunda azalma, toplam kütlede azalma ve selüloz ilavesiyle çekme direncinde %135, kopma anındaki uzamada ise %165 artış	8
Mısır Nişastası	Kitosan/ MMT	%1'lik asetik asit, nişasta, kitosan, %0-7 MMT ilavesi, 60°C'de 24 saat karıştırma, sıcak pres yöntemiyle 100°C sıcaklıkta ve 30 kPa basınçta film üretimi	Elastikiyet katsayısında %65 artış, çekme direncinde %30 artış, FTIR ve SEM analizleri sonucunda bileşenlerde iyi karışabilirlik ve film yüzeyinde homojen bir yapı	12
Nişasta	Montmorillonit ve TiO ₂	Saf su, nişasta, gliserol, sıcak su banyosunda 90°C'de 30 dakika 500 rpm'de çalkalama, farklı oranlarda MMT (%0,3,5) ve TiO ₂ (%0.5,1,2) ilavesi, çözelti dökme yöntemiyle film üretimi, 60°C'de 15 saat kurutma, 25°C'de %55 bağıl nemde 48 saat şartlandırma	XRD ve FTIR'a göre MMT ve TiO ₂ arasında sinerjik bir etkileşim varlığı, %3 MMT ve %2 TiO ₂ katkılı nişasta filmin çekme direnci değerinde %12 artış, kopma anındaki uzama miktarında %15.57 azalış	13
Manyok veya Mısır Nişastası	Karboksimetil selüloz (CMC)	Manyok ve mısır nişastası, %30 gliserol ilavesi, 90°C'de 1 saat karıştırma, %50 CMC ilavesi, çözelti dökme yöntemiyle film üretimi, 50°C'de 17 saat kurutma	CMC dolgu maddesinin su buharı geçirgenliğini azaltması, ana matriksi mısır nişastası olan filmde çekme direnci değerinde %206, ana matriksi manyok nişastası olan filmde %51 oranında artış, kopma anındaki uzama miktarlarında ise sırasıyla %89 ve %74 artış	14
Mısır Nişastası	ε-poly-L-lisin (ε-PL)	Saf su, mısır nişastası, 100°C'de 40 dakika karıştırma, %3 gliserol ve farklı oranlarda ε-PL ilavesi, çözelti dökme yöntemiyle film üretimi, 50°C'de 4 saat kurutma	FTIR ve DSC analizi sonucunda nişasta ile ε-PL dolgu maddesi arasında etkileşim varlığı, yapıyı güçlendirme, ε-PL katkı oranı arttıkça çekme direnci değerinde %114 ve kopma anındaki uzama miktarında %127 artış, en etkin film yapısının %2 ε-PL katkılı film olması	15
Mango Çekirdeği Nişastası	Ksantan Gam veya Guar Gam	Saf su, %2'lik nişasta solüsyonu, %40 gliserol ve %10, 20 ve 30 oranlarında ksantan gam ve/veya guar gam ilavesi, 90°C'de 30 dakika karıştırma, çözelti dökme yöntemiyle film üretimi, 45°C'de 24 saat kurutma	SEM ve XRD analizi sonucunda her iki dolgu maddesinin de amorf yapı sağladığı ve nişasta ile karışabilirlik, %10 katkılı filmde oksijen ve su buharı geçirgenliğinin minimum olması, %10 guar gam katkılı filmde çekme direnci değerinde %141, %10 ksantan gam katkılı filmdeki çekme direnci değerinde ise %105 artış	16

Sonuç olarak yapılan çalışmalar nişastanın özellikle bariyer ve mekanik özelliklerinin nanodolgular, kitosan, karboksimetil selüloz vb. dolgu maddeleri ile geliştirilebileceğini göstermektedir. Nişastanın özellikle hidrofilik olduğu ve nem içeriği yüksek gıdalar için ambalajlamada sorun çıkarabileceği dikkate alındığında yapıya ilave edilen dolgularla geçirgenliğin azaltılabileceği dikkat çekmektedir. İncelenen çalışmalarda genellikle gıda uygulamalarının yer almadığı ve film üretiminin endüstriyel üretim yöntemleriyle (ektrüzyon, sıcak presleme vb) değil laboratuvar ölçeğinde gerçekleştiği görülmektedir.

Kitin Bazlı Biyobozunur Polimerler

Kitosan polimeri biyoyumlu, biyobozunur, film oluşturma kabiliyeti ve doğal antibakteriyel ve antifungal özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çeken aktif ambalaj malzemelerinden biridir [17, 18, 19]. Kabuklu deniz hayvanları ve mantarların hücre duvarından elde edilen kitinin deasetilasyonu ile elde edilir. Selülozdan sonra yeryüzünde en çok bulunan ikinci polisakkarit bazlı biyopolimer kitosandır [20]. Ayrıca ABD, AB ve Çin'de güvenli gıda koruyucusu olarak sınıflandırılmıştır [21]. Katkısız kitosan filminin mekanik ve bariyer özellikleri gıda ambalajı uygulamaları için yeterli değildir [22]. Kitosan bazlı gıda ambalaj malzemelerinin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek için film matriksine nanomalzemeler eklenmektedir. Nano gümüş (nanoAg), nano çinko oksit (nano-ZnO), nano titanyum dioksit (nano-TiO₂) ve nanokiller en çok eklenen nanomalzemelerdir. İncelenen çalışmalarda kitosan matriksine eklenen farklı katkı maddeleri, film üretim yöntemleri ve elde edilen filmlerin özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Nano gümüş birçok mikroorganizmaya karşı yüksek antimikrobiyal aktivite göstermesiyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Kitosan ve nano gümüş filmlerinin mekanik, bariyer ve antimikrobiyal özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada %0.5 kitosan ve farklı oranlarda nano gümüş kullanılarak çözelti dökme yöntemiyle filmler hazırlanmıştır. Nano gümüş konsantrasyonuna bağlı olarak filmlerin çekme direnci artmış, su buharı geçirgenliği %30 azalmıştır. %15 nano gümüş katkılı filmlerin en yüksek antimikrobiyal etkinliği *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* ve *Enterococcus Faecalis* bakterilerine karşı gösterdiği belirtilmiştir [23].

Nano gümüş katkılı kitosan matriksine farklı oranlarda laponit eklenmesinin filmlerin karakteristik özellikleri ve kral meyvesinin raf ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır [24]. Yapılan çalışmada film formülasyonuna kitosan, nano gümüş, laponit ve plastikleştirici olarak da gliserol eklenmiş, filmler çözelti dökme yöntemine göre üretilmiştir. Filmlerin SEM analizleri dikkate alındığında laponit ve nano gümüş katkılı filmlerin katkısız filmlere göre daha homojen olduğu belirtilmiştir. En yüksek çekme direnci değerini %2 laponit katkılı filmlerin gösterdiği, formülasyona %5 laponit eklendiğinde ise çekme direnci değerinin azaldığı rapor edilmiştir. %2 laponit içeren filmin en düşük su buharı ve oksijen geçiş hızına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca laponitin

nano gümüş partiküllerini absorbe etmesi sonucu antimikrobiyal etkinliğini azalttığı ortaya konulmuştur. Katkısız kitosan film, %2 katkılı film ve ticari polietilen kullanılarak kral meyvesi ambalajlanmıştır. Ambalajlanmamış meyve 3. günden sonra, katkısız kitosan ve ticari polietilenle ambalajlanmış meyve 5. günden sonra bozulmaya başlarken %2 katkılı filmle ambalajlanan meyve ise 7. güne kadar tazeliğini korumayı başarmıştır [24].

Bir başka araştırmada nano gümüş katkılı kitosan-jelatin matriksli filmlerin mekanik, bariyer özellikleri ve siyah üzümün raf ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır. Film formülasyonuna kitosan, jelatin, farklı oranlarda nano gümüş, plastikleştirici olarak polietilen glikol eklenmiş ve filmler çözelti dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Optik analizler (renk, opaklık) sonucunda kitosan-jelatin filminin diğer filmlere kıyasla daha şeffaf bir yapı oluşturduğu belirtilmiştir. Filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde nano gümüş oranı arttıkça kopma ve çekme direnci değerlerinin arttığı rapor edilmiştir. Filmlerin çekme dirençlerinin yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) (22–23 MPa) ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) (19–44 MPa) gibi ticari plastik filmlerle karşılaştırılabilir olduğu belirtilmiştir. Kitosan-jelatin içerikli filmlerin homojen dağılım gösterdiği, nano gümüş katkılı filmlerin ise pürüzlü ve heterojen dağılım gösterdiği ortaya konulmuştur. Raf ömrü analizi için kırmızı üzümler ticari polimer, kitosan-jelatin ve nano gümüş katkılı kitosan-jelatin filmler ile ambalajlanarak 37°C'de 14 gün boyunca depolanmıştır. Ticari polimerlerde bulunan üzümlerin küflendiği, keskin çürük koku oluştuğu, kitosan-jelatin filminde küflenme gözlemlendiği, nano gümüş katkılı kitosan-jelatin filmlerinde ise üzümlerin raf ömrünün 18. güne kadar uzatıldığı rapor edilmiştir [25].

Titanyum dioksit (TiO₂) düşük maliyetli, kimyasal olarak kararlı ve biyoyumlu olmasıyla çevre ve enerji alanlarında en çok kullanılan inorganik nanomateriyaldir [26]. Ayrıca TiO₂ nanopartikülleri yüksek antimikrobiyal etkinliği ile aktif ambalajlamada önemli bir rol oynamaktadır [15]. Kitosan matriksli nano-TiO₂ katkılı filmin antimikrobiyal etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada kitosan ve nano-TiO₂ kullanılmış ve çözelti dökme yöntemiyle filmler hazırlanmıştır. Spektral ve morfolojik analizlerde filmlerin homojen yapıda olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin mantar (*Candida albicans*), Gram negatif (*Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*) ve Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumonia*) bakteriler üzerinde antimikrobiyal etkisi incelenmiştir. Kitosan-nano TiO₂ kompozitinin hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterileri inhibe ettiği ve katkısız kitosana göre daha yüksek antimikrobiyal aktivite sergilediği bu çalışma ile ortaya konulmuştur [27].

Yapılan başka bir çalışmada kitosan matriksine nano-TiO₂ ilavesinin filmin mekanik, bariyer özellikleri ve gıdalarda raf ömrü üzerine etkileri araştırılmıştır [20]. Karides kabuğundan %90 deasetilasyon ile elde edilen kitosandan 0.5 g ve 50-80 nm partikül boyutuna sahip nanoTiO₂'dan 0.05 g kullanılmış ve çözelti dökme yöntemiyle filmler üretilmiştir. Film formülasyonuna TiO₂

eklendiğinde filmlerde morfolojik olarak herhangi bir topaklanma olmadığı ve kitosan-nanoTiO₂ filminin çekme direncinin polietilen (13-28 MPa) ve katkısız kitosan filmine kıyasla 2 kat arttığı rapor edilmiştir [19]. Filmlerin antimikrobiyal etkinliğini tespit etmek için gıdalarda bozulmaya neden olan *E. coli*, *S. aureus*, *C. albicans* ve *A. niger* mikroorganizmaları tercih edilmiştir. Kitosan-TiO₂ filmi 12 saat içinde %99.9 bakterisidal etki göstermiştir. Bu çalışmada filmlerin raf ömrüne etkisini incelemek için siyah üzümler kullanılmıştır. Üzümler katkısız kitosan, kitosan-TiO₂ ve ticari polietilenle ambalajlanarak 37°C'de depolanmıştır. Ticari ambalajdaki üzümlerin 6. günde bozulmaya başladığı, katkısız kitosan filmin 15 gün, kitosan-TiO₂ filmi ise 22 gün üzümleri muhafaza edebildiği belirtilmiştir [20].

Son zamanlarda metal oksit nanopartikülleri, termal kararlılıkları ve antimikrobiyal aktiviteleri sebebiyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir [28]. Nano çinko oksit parçacıkları, antimikrobiyal aktivitelerine ek olarak mekanik dayanım, bariyer özellikleri ve stabilite gibi ambalaj özelliklerinin gelişmesini sağlayabilmektedir [29]. Kitosan matriksli nano çinko oksit katkılı filmin mekanik, bariyer ve antimikrobiyal etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada kitosan çözeltisine farklı oranlarda nano çinko oksit eklenmiş ve çözelti dökme yöntemiyle filmler oluşturulmuştur. Elde edilen filmlerin homojen bir yapı gösterdiği, katkı maddesi oranı arttıkça su buharı geçiş hızının azaldığı, çekme direncinin %32-77 oranında arttığı, elastikliğin ise %56 azaldığı rapor edilmiştir. Kitosan matriksine nano çinko oksit eklenmesiyle yüksek antimikrobiyal etkinlik görüldüğü, %2 katkılı filmin antimikrobiyal etkinliğinin *E.coli* bakterisine karşı 1.5 kat, *B. subtilis* bakterisine karşı 2 kat arttığı belirtilmiştir [30].

Montmorillonit gibi nanokiller, polimerik matrikslerin termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılan malzemelerdendir [31]. Kitosan matriksli montmorillonit içeren filmlerin mekanik ve bariyer özellikleri incelenmiştir. Kitosan matriksine farklı oranlarda kil eklenerek çözelti dökme yöntemiyle filmler hazırlanmıştır. Morfolojik analizler sonucunda hazırlanan filmlerin homojen yapıda olduğu fakat kil oranının artmasının yüzey pürüzlülüğüne sebep olduğu belirtilmiştir. %5 kil katkılı filmde oksijen geçiş hızının %90 azaldığı, %1 kil katkılı filmde su buharı geçiş hızının %22 azaldığı ve kil oranı arttıkça opaklığın arttığı rapor edilmiştir. Filmlerin mekanik özelliklerinde ise kil oranı arttıkça çekme direncinin arttığı, kopma anındaki uzama oranının ise azaldığı ortaya konulmuştur. Bu çalışma ile katkılı filmlerin katkısız kitosan filminden daha iyi termal stabilite sergilediği ve %1 ve %2.5 kil içeren filmlerin gıda ambalajı olarak kullanılabilecek potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir [32].

Sonuç olarak, kitosan biyopolimerine eklenen nanopartiküller/nanokiller ve nano metal oksitler ambalaj malzemelerinin mekanik (çekme-gerilme direnci, kopma anındaki uzama oranı) ve bariyer özelliklerini (su buharı ve oksijen geçirgenliği) ve antimikrobiyal etkinliğini geliştirmektedir. Nanokompozit gıda ambalajları biyobozunur olmaları sebebiyle hem çevre kirliliğini önleyebilecek hem de gıdaların raf ömrünü uzatmak için kullanılabilecektir. İncelenen araştırmalardaki yöntemler kitosan matriksli nanokompozitlerin potansiyel gıda ambalaj malzemesi olarak uygulanabilir olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak endüstriyel ölçekte bu malzemelerin üretilibilmeleri önem taşımaktadır.

Pektin Bazlı Biyobozunur Polimerler

Pektin bitkilerin hücre duvarında doğal olarak bulunan bir heteropolisakkarittir. Başlıca pektin kaynakları turuncgiller, elma, şeker pancarı, muz ve kavun gibi meyvelerin et ve kabuk kısımlarıdır [33]. Pektin gıda endüstrisinde emülsifiyer, jelleştirme ajanı ve kıvam verici olarak kullanılmakta olup yenilebilir ve biyobozunur gıda ambalaj malzemesi olarak kullanıma potansiyeli de bulunan bir polisakkarittir. Yapısındaki homogalakturnon, galakturonik asit ünitelerinin birleşmesiyle oluşan dallanmış bir polimerdir [34]. Biyobozunurluk, biyoyuumluluk, fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alındığında pektin biyobozunur ve aktif ambalaj teknolojileri için sürdürülebilir bir polimer matriks kaynağıdır [35]. Pektinden elde edilen filmler meyve ve sebze ambalajlanmasında kullanıldığında solunum ve oksidasyon hızlarını azalttığı rapor edilmiştir [36]. Ayrıca pektinin jel oluşturabilme özelliği pektinden elde edilen filmlere mekanik özellik kazandırmaktadır [37]. İncelenen çalışmalarda pektinin kaynağı, dolgu maddesi, film üretim yöntemi ve elde edilen malzeme özellikleri Tablo 3.'te verilmiştir.

Fenolik maddeler mikroorganizmaların gelişimini engellediği ve dolayısıyla gıdanın raf ömrünü uzattığı için aktif ambalaj uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek metoksilli pektinin ve yeşil konjak bitkisinden elde edilen glukomannan bileşeninin matriks olarak kullanıldığı bir çalışmada filmlere aktif özellik kazandırmak için farklı konsantrasyonlarda çay fenoller eklenmiştir. Eklenen fenol oranı arttıkça filmlerin nem içeriğinde düşüş olduğu belirtilmiştir. Ayrıca su buharı geçirgenliği değerleri karşılaştırıldığında %3 katkılı film 1.37×10⁻¹² g/cm²sP iken %5 katkılı filmde bu değer 2.04 10⁻¹² g/cm²sP olarak tespit edilmiştir. İlave edilen fenol oranının artmasıyla filmlerin antioksidan etki gösterme özelliğinde 8 kata kadar artış ve *E.coli* ve *S.aureus* mikroorganizmalarına karşı kuvvetli antimikrobiyal etki rapor edilmiştir [38].

Tablo 2. Kitosan bazlı filmlerin üretim yöntemleri ve malzeme özellikleri

Table 2. Production methods and material properties of chitosan-based films

Ana Matriks	Dolgu Malzemesi/Aktif Bileşen	Film/Malzeme Üretim Yöntemi	Önemli Bulgular	Kaynak
Kitosan	Nano TiO ₂	Karides kabuğundan %90 oranında deasetilasyon yoluyla elde edilen kitosandan 0.5g ve 50-80 nm parçacık boyutlarına sahip 0.05 g nanoTiO ₂ kullanılarak çözelti dökme yöntemiyle filmler hazırlanmıştır.	Filmin çekme dayanımı 24.4 MPa'dan 46.33 MPa, elastikliği %15.23'ten %25.77' ye kadar artma. <i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i> , <i>C.albicans</i> ve <i>A.niger</i> mikroorganizmalara karşı %99 bakterisidal etki. 6 gün içerisinde bozulan kırmızı üzümün raf ömrünü 22 güne kadar uzatma	15
Kitosan	Nano Ag	%0.5 Kitosan çözeltisine 0.015, 0.03, 0.06 ve 0.15 M nanoAg eklenerek çözelti dökme yöntemiyle 40°C'de vakum altında kurutularak filmler hazırlanmıştır.	Çekme direncinde 60 MPa'dan 100 MPa'a artış, su buharı geçirgenliğinde %30 azalma, <i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i> , <i>B.cereus</i> , <i>E.faecalis</i> mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal etkide artış	23
Kitosan	Nano Ag, laponit	%1 kitosan solüsyonuna %1, 2, 5, 10 laponit-nanoAg eklenip çözelti dökme yöntemiyle 40°C'de 24 saat kurutularak filmler hazırlanmıştır.	Homojen dağılım, kimyasal yapı olarak uyumlu, laponit-nanoAg oranının artmasıyla çekme direncinde azalma, sudaki çözünürlükte %2 artış, sudaki şişme de %90 azalma, su buharı ve oksijen geçirgenliğinde azalma, antimikrobiyal etkide <i>S. aureus</i> , <i>E.Coli</i> , <i>A. Niger</i> , <i>P. citrinum</i> mikroorganizmalarına karşı katkısız kitosan filmine göre artış, kral meyvesinin raf ömrünü 7 güne kadar uzatma	24
Kitosan Jelatin	Nano Ag	2 gram kitosanı %2 asetik asit ile 2 gram jelatini koloidal gümüş çözeltisi ile karıştırılıp kitosan çözeltisinden 90 ml, jelatin-Ag çözeltisinden 10 ml alınıp çözelti dökme yöntemiyle filmler hazırlanmıştır.	Homojen dağılımda azalma, Ag nanopartikül konstrasyonuna bağlı olarak opaklıkta azalma, gerilme direncinde azalma (28 MPa'dan 21 MPa'ya), elastiklikte %10 artış, kırmızı üzümün raf ömrünü 18. güne kadar uzatma	25
Kitosan	Nano TiO ₂	%1 Kitosan matrisi içerisine 1 gram nano TiO ₂ eklenerek çözelti dökme yöntemiyle 80°C de 5 saat kurutularak filmler hazırlanmıştır.	Malzemelerin birbiri ile morfolojik ve kimyasal yapı olarak uyumu, <i>S.aureus</i> , <i>S.pneumonia</i> , <i>P.aeruginosa</i> , <i>P.Vulgaris</i> , <i>C.albicans</i> mikroorganizmalarına karşı yüksek antimikrobiyal aktivite	27
Kitosan	Nano ZnO	%2 Kitosan çözeltisinin içerisine %1 ve %2 ZnO çözeltisi eklenip 12 saat karıştırıldıktan sonra çözelti dökme yöntemiyle filmler hazırlanmıştır.	Homojen dağılım, kimyasal yapı olarak uyumlu, termal kararlılık, su buharı bariyer özelliğinde artış (%100), çekme direncinde %43 artış, gerilme direncinde %77 artış, kopma anında uzamada %56 azalma, antimikrobiyal etkide <i>B.subtilis</i> bakterisine karşı 2 kat, <i>E.coli</i> bakterisine karşı 1.5 kat artış	30
Kitosan	Montmorillonit	%2 kitosan çözeltisine %0.5-5 montmorillonit eklenip karıştırıldıktan sonra çözelti dökme yöntemiyle filmler hazırlanmıştır.	Homojen dağılım, kimyasal yapıda uyumlu, saydamlıkta azalma, oksijen geçirgenliğinde %90 azalma, su buharı geçirgenliğinde %22 azalma, çekme direncinde artış (19.9 Mpa'dan 25 MPa'a), elastiklikte %3 azalma, termal stabilitede %12 artış	32

Pektinin kullanıldığı başka bir çalışmada düşük metoksilli pektin ve glutenin farklı oranlarda kombinasyonunun biyobozunur filmin mekanik ve bariyer özelliklerine etkisi incelenmiş ve filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Katkısız gluten filminde çekme direnci 2.5 MPa, katkısız pektin filminin çekme direnci değeri 6 Mpa iken, iki bileşeni de içeren filmlerin çekme direnci değerlerinin 11-14 MPa arasında değiştiği belirtilmiştir. Katkısız gluten filmi %82 uzama gösterirken gluten/pektin filmlerinde bu değer en fazla %30 olarak tespit edilmiştir. En düşük su buharı geçirgenliği değeri ise pektin:gluten oranı 1:3.75 olan film formülasyonunda ortaya çıkmıştır [39].

Mısır sapı, yaprakları, kabukları ve koçanı yüksek oranda antioksidan madde içermesine rağmen hasattan sonra atık olarak çevresel kirliliğe sebep olmaktadır [40]. Yapılan bir çalışmada pektin matriksli film formülasyonuna mısır kabuğundan elde edilen fiberlerin (MKF) farklı konsantrasyonlarda (%0, 1, 3, 5, 8) ilavesinin biyobozunur filmin mekanik ve antimikrobiyal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. %3 (w/v)'lük pektin solüsyonuna gliserol, potasyum sorbat ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MKF solüsyonu eklenmiştir. Filmlerin kopma anındaki uzama değerlerinde herhangi bir değişim olmadığı, çekme direnci değerlerinde ise yalnızca %5 katkılı filmin kontrol filme göre daha yüksek değere sahip olduğu belirtilmiştir. Su buharı geçirgenliği değerleri karşılaştırıldığında %1'den daha fazla MKF içeren filmlerin su buharı geçirgenliğini azalttığı, ayrıca MKF konsantrasyonu arttıkça filmlerin antioksidan özelliklerinin arttığı rapor edilmiştir [41].

Biyopolimerlerin zayıf olan mekanik özelliklerini geliştirmek için organik nanopartiküller sıklıkla kullanılmaktadır. Pek çok nanopartikül arasından kristal nanoselüloz partikülleri hem mekanik özellikler üzerindeki üstün etkileri hem de kolay bulunabilirliğiyle dikkat çekmektedir. Pektin matriksli filmin mekanik, bariyer ve termal özelliklerini geliştirebilmek için film formülasyonuna %2, 5 ve 7 oranlarında kristal nanoselüloz eklenmiştir. Kristal nanoselüloz konsantrasyonunun %5'ten fazla olması durumunda polimer matriksi ve nanopartikül arasındaki bağın zayıfladığı ve buna bağlı olarak çekme direnci değerinde düşüş olduğu belirtilmiştir. Kontrol filmde çekme direnci değeri 7.12 MPa iken %5 katkılı filmde bu değer 13.15 MPa olarak belirtilmiştir. Kopma anındaki uzama değeri de kristal nanoselüloz konsantrasyonundan etkilenmiştir. %2 katkılı film kontrol filme göre %110 daha fazla uzama göstermiştir. Filmlerin bariyer özellikleri incelendiğinde kontrol filmin su buharı geçirgenliği $1.28 \cdot 10^{-10}$ g/msPa iken %5 katkılı filmde bu değer $9.3 \cdot 10^{-11}$ g/msPa olarak belirtilmiştir. Kristal nanoselüloz partikülleri film yapısında dolambaçlı bir yol oluşturmuş ve su buharı geçirgenliğini azaltmıştır [43].

Elma suyu üretiminden sonra meyvenin yaklaşık %30'u atığa (kabuk, posa ve sap) dönüşmektedir. Yapılan bir çalışmada elma kabuğundan pektin ekstrakte edilerek bir polimer çözeltisi hazırlanmış ve farklı konsantrasyonlarda (%23, 33 ve 44) gliserol ilave edilmiştir. Bu çözelti farklı basınçlarda (138, 172 ve 207

MPa) homojenize edilmiş ve filmler çözelti dökme yöntemine göre üretilmiştir. Homojenizasyon basıncının ve gliserol konsantrasyonunun pektin filminin mekanik ve bariyer özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her üç homojenizasyon basıncında gliserol konsantrasyonunun artması ile filmlerin su buharı ve oksijen geçirgenliğinin arttığı belirtilmiştir. 138 MPa basınç için gliserol konsantrasyonunun artmasıyla su buharı geçirgenliğinde %36, oksijen geçirgenliğinde %209 artış rapor edilmiştir. Gliserol konsantrasyonu sabit tutulup homojenizasyon basıncının artması da yine su buharı ve oksijen geçirgenliği artırmıştır. Çekme direnci ve kopma anındaki uzama oranları dikkate alındığında homojenizasyon basıncı fark etmeksizin gliserol konsantrasyonu %23 olduğunda filmlerin en iyi sonuçları verdiği tespit edilmiştir. 138 MPa'da homojenize edilen film 9.18 Mpa çekme direnci değeri verirken 207 MPa'da bu değer 4.63 MPa olarak belirlenmiştir [43].

Sonuç olarak pektinin jelleşme özelliğinden dolayı kolaylıkla film yapısı oluşturabildiği, elde edilen filmlerin homojen yapı oluşturduğu, film solüsyonu hazırlarken hem kullanılan yöntemin hem de formülasyona ilave edilen dolgu maddelerinin mekanik ve bariyer özellikleri geliştirebildiği, pektinin dolgu maddeleriyle biyoyumluluk gösterdiği ve aktif bileşenleri taşıyabilecek bir matriks olduğu literatürdeki çalışmalarla ortaya konulmuştur.

PROTEİN BAZLI BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Proteinler farklı aminoasit kompozisyonlarına sahip olan üç boyutlu doğrusal hetero biyopolimerlerdir [44]. Proteinlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri yapı taşları olan aminoasitlerin çeşidine ve sıralanmasına bağlı olarak değişmektedir. Doğada 100'den fazla aminoasit mevcuttur ve 20 farklı aminoasit farklı kombinasyonlarda bir araya gelerek peptit bağlarıyla bağlanıp proteinleri meydana getirmektedir. Proteinlerin 3 boyutlu ağ yapısı kovalent, hidrojen, hidrofobik, disülfid ve kovalent olmayan farklı kimyasal bağlarla oluşmaktadır [45]. Protein bazlı biyopolimerlerin film formülasyonları hazırlanırken proteinlerin yapılarındaki bu bağların denatürasyona uğratılarak modifiye edilmesiyle polimerlerin mekanik ve bariyer özellikleri geliştirilmektedir. Protein kaynaklarından biyopolimer elde edebilmek için temel polipeptit zincirleri arasındaki çapraz bağları modifiye etmek gerekmektedir. Protein filmlerini modifiye ederken polipeptit zincirlerinin uygun bir çözücü ile kısmi denatürasyonu, asit ya da baz ilavesiyle pH değişimleri, çapraz bağları meydana getirecek bir elektrodun varlığı, sıcaklık ve radyasyon gibi çeşitli kimyasal yöntemler uygulanır [46, 47, 48]. Bu şekilde peptit zincirlerinde yeni bir moleküller arası etkileşim meydana gelir. Ayrıca hammaddenin partikül boyutunun küçültülmesi, ultrasonik su banyosunda sonike etmek gibi fiziksel uygulamalar da protein filmlerinin yapısını geliştirmektedir.

Tablo 3. Pektin bazlı filmlerin üretim yöntemleri ve malzeme özellikleri

Table 3. Production methods and material properties of pectin-based films

Ana Matriks	Dolgu Malzemesi/ Aktif Bileşen	Film/Malzeme Üretim Yöntemi	Önemli Bulgular	Kaynak
Yüksek Metoksilli Pektin/ Glukomannan	Çay Fenolleri	Saf su, %2'lik pektin solüsyonu, %2'lik glukomannan, gliserol, 40°C'de 30 dakika karıştırma, çay fenollerini ekleme, çözelti dökme yöntemine göre film üretimi, 45°C'de 10 saat kurutma, 25°C'de %50 bağıl nemde şartlandırma	Kontrol filme göre %2 katkılı filmin çekme direnci değerinde %25 ve kopma anındaki uzama oranında %45 artış, katkı oranının artmasıyla <i>E.coli</i> ve <i>S.aureus</i> bakterilerine karşı artan antimikrobiyal etki	38
Düşük Metoksilli Pektin	Gluten	Saf su ve etanol, pektin ve gluten ilavesi, 25°C'de 30 dakika karıştırma, gliserol ilavesi, 25°C'de 6 dakika santrifüjleme 40°C'de 15 saat kurutma, soyma, %2'lik CaCl ₂ çözeltisine daldırma, 40°C'de kurutma, 25°C'de %58 bağıl nemde şartlandırma	Filmlerde gluten konsantrasyonu arttıkça su buharı geçirgenliğinde %33 ve suda çözünmede %36 azalma, pektin konsantrasyonu arttıkça artan çekme direnci değeri (2.5 MPa'dan 13 MPa'a) ve kopma anındaki uzama miktarlarında %52 artış	39
Pektin	Mısır Kabuğu Fiberi (MKF)	Saf su, farklı konsantrasyonlarda MKF solüsyonu, 18 saat boyunca vorteks işlemi, %3'lük pektin solüsyonunun hazırlanması, pektin solüsyonuna potasyum sorbat ve gliserol ilavesi, kalsiyum klorür ilavesi, 85°C'de karıştırma, 20 saniye vakum altında degaze işlemi, çözelti dökme yöntemiyle film üretimi, 60°C'de 3 saat kurutma, 25°C'de %57.7 bağıl nemde şartlandırma	Homojen ve pürüzsüz film yapısı, %5 MKF ilavesiyle çekme direnci değerinde %55 artış, su buharı geçirgenliğinde %20 azalma, MKF konsantrasyonu arttıkça toplam fenolik madde miktarında artış ve buna bağlı olarak filmlerin antioksidan özelliklerinde artış	41
Pektin	Kristal nanoselüloz	Saf su, %5'lik pektin solüsyonu, 70°C'de karıştırma, %1.5 gliserol ilavesi, 1 saat karıştırma, %2.5 ve 7'lik kristal nanoselüloz solüsyonu, oda sıcaklığında 1 saat karıştırma, kristal nanoselüloz solüsyonunun 25 kHz'de 30 dakika sonike etme, iki solüsyonu 3:2 oranında karıştırma, 200 mbar'da 2 saat degaze işlemi, çözelti dökme yöntemiyle film üretimi, 25°C'de %52.8 bağıl nemde 48 saat kurutma.	%5 katkılı filmin çekme direnci değerinde kontrol filme göre %85, kopma anındaki uzama oranında %60 artış, su buharı geçirgenliğinde ise %69 azalma	42
Elma Pektini	Kabuğu	%3'lük elma kabuğu solüsyonu, 22000 rpm'de 5 dk homojenizasyon, 2 saat karıştırma, yüksek basınçlı homojenizatörde 138, 172 ve 207 Mpa'da homojenizasyon, sıcak su banyosunda 90°C'de 30 dakika karıştırma, buz içinde 5°C'ye soğutma, gliserol ilavesi, 23°C'de %35 bağıl nemde 32 saat kurutma, 23°C'de %52 bağıl nemde şartlandırma	Homojenizasyon basıncının artmasıyla filmlerin oksijen ve su buharına karşı duyarlılığının artması, çekme direnci ve kopma anındaki uzama miktarlarında azalma	43

Biyobozunur polimerler arasında proteinler, hidrofilik ve kırılğan bir yapıya sahip olmalarına rağmen doğada bol miktarda bulunmaları, hayvan (keratin, kolajen, jelatin, balık miyofibril proteinini, yumurta beyazı proteinini, kazein ve peynir altı suyu proteinini) ve bitki (mısır zeini, buğday gluteni, soya proteinini, ayçiçeği proteinini) kökenli olmaları [49], aminoasit çeşidi ve dizilimi açısından farklılık göstermeleri, peptit zincirleri arasında çapraz bağlanma yaparak ağısı özellikte olmaları, gıda sanayi atıklarından elde edilebildikleri için düşük maliyetle olmaları, besin değerlerinin yüksek olması, biyouyumluluk göstermeleri ve iyi film oluşturabilme özellikleri sebepleriyle diğer biyobozunur polimerlere göre daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca protein filmleri antioksidan maddeleri ve aroma bileşenlerini yapısında tutup gıdaya kontrollü bir şekilde geçişini de sağlamaktadır [47].

Protein bazlı filmler polisakkarit ve lipid bazlı filmlere göre daha yüksek bariyer özelliğe sahip olmaları nedeniyle araştırmacıların ilgisini en fazla çeken grup olarak yer almaktadır. Buna karşın düşük mekanik özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir [50]. Protein bazlı filmlerin bariyer ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için film solüsyonuna montmorillonit, ZnO, TiO₂ ve nanogümüş partikülleri gibi inorganik kil ve partiküller; nanoselüloz kristalleri ve nanozein gibi organik partiküller; polilaktik asit (PLA), pektin, nişasta, kitosan, pullulan gibi biyopolimerler ve esansiyel yağlar eklenmektedir. İncelenen çalışmalarda kullanılan protein kaynağı, dolgu maddeleri, film üretim yöntemi ve elde edilen filmin özellikleri Tablo 4'te verilmiştir.

Protein kaynağı olarak en çok kullanılan hammaddelerden biri %90'dan fazla protein içeriği ile soya proteinidir [51]. Soya proteinin matriks olarak kullanıldığı bir çalışmada filmlerin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek ve filmlere antifungal özellik kazandırmak için film solüsyonuna %1(w/w) çinko oksit partikülleri eklenmiştir. Katkısız filmlerde yapılan çekme direncinin 1.68 MPa'dan 2.24 MPa'a, kopma anındaki uzama oranının da %133.6'dan %171.7' ye artış gösterdiği rapor edilmiştir. Filmlerin bariyer özellikleri karşılaştırıldığında çinko oksit eklenen filmlerin oksijen geçirgenliği katkısız filmlere göre çok daha düşükken, su buharı geçirgenliğinde herhangi bir değişim olmadığı belirtilmiştir. Katkılı filmlerin kontrol filmine göre UV'ye karşı bariyer özelliğinde de artış tespit edilmiştir. Filmlerin antifungal özellikleri disk difüzyon yöntemiyle incelenmiş ve katkısız filmlerde antifungal özellik yokken, çinko oksit içeren filmlerde *Aspergillus niger*'e karşı antifungal etki olduğu rapor edilmiştir [52].

Soya proteinin ve laktik asidin matriks olarak kullanıldığı başka bir çalışmada ise dolgu maddesi olarak nanoselüloz fiberleri ve çam iğnesi özü kullanılmıştır [54]. Bu iki dolgu maddesi soya/laktik asit karışımına tek tek ve birlikte olmak üzere eklenmiştir. Çalışmada soya/laktik asit, soya/laktik asit/çam iğnesi özü, soya/laktik asit/nanoselüloz fibrilleri ve soya/laktik asit/çam iğnesi özü/nanoselüloz fibril olmak üzere dört farklı film oluşturulmuş ve filmlerin mekanik, optik ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre çam iğnesi özü ekstraktı eklenen filmlerin diğer filmlere göre daha koyu olduğu tespit

edilmiştir. Bu durumun botanik bitki özlerinin yüksek oranda içerdiği fenolik maddelerden ileri geldiği belirtilmiştir [53]. Araştırmacılar filmlerin SEM görüntülerine dayanarak nanoselüloz fibrillerinin yapıdaki porları doldurduğunu ileri sürmüşlerdir. Bunun bir sonucu olarak nanoselüloz fibril içeren filmlerin çekme direncinin nanoselüloz fibrili içermeyen filmlere göre yaklaşık olarak %30 arttığı, kopma anındaki uzamada ise filmler arasında istatistiksel olarak bir fark ortaya çıkmadığı belirtilmiştir. Filmlerin optik özellikleri incelendiğinde katkılı filmlerin kontrol filme göre daha opak ve dolayısıyla ışığa karşı daha yüksek bariyer özellik gösterdiği belirtilmiştir. Özellikle nanoselüloz fibrilleri yapıdaki boşlukları doldurduğu için ışığın yansımaları engelleyerek filmlerin opaklığına çam iğnesi özünden daha fazla katkı sağlamıştır. Filmlerin *E. coli* O157:H7, *S. aureus*, *S. typhimurium* ve *L. monocytogenes* patojenlerine karşı antimikrobiyal özelliğinin laktik asit ve çam iğnesi özünden ileri geldiği rapor edilmiştir [54].

Peynir altı suyu (PAS) proteinini peynir üretimi sırasında açığa çıkan özün içindeki proteinlerdir. PAS proteinlerinden oluşturulmuş filmlerin oksijene karşı bariyer özellik gösterdiği ve aroma maddelerini taşıyıcı bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Buna karşın zayıf mekanik özellikleri ve hidrofilik yapısı sebebiyle su buharına karşı bariyer özelliği geliştirilmelidir. Karragenan ise kırmızı deniz yosunlarından elde edilen ve sülfatlanmış bir polisakkarittir [55]. Film oluşturabilme özelliği ve mekanik direnci olmasına rağmen bariyer özelliği zayıftır. PAS proteinleri ve karragenanın birlikte kullanıldığı bir çalışmada nar çekirdeği yağı katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Aynı ayrı hazırlanan PAS proteinleri ve karragenan solüsyonları 1:1 oranında karıştırılmıştır. Bu çalışmada PAS proteinleri gliserolle ve karragenan D-sorbitolle daha iyi yapı oluşturduğu için iki farklı plastikleştirici kullanılmıştır. Çalışma bulgularına göre çekme direncinin en yüksek olduğu filmin saf karragenan filmi, en düşük olduğu filmin ise PAS proteinleri filmi olduğu belirtilmiştir. Filmlere nar çekirdeği yağı eklendiğinde ise karragenan filminin çekme direncinin %10 azaldığı, saf PAS proteinini içeren filmlerin çekme direncinin yaklaşık olarak %50 arttığı, nar çekirdeği yağı eklenen filmlerin su buharı geçirgenliğinin ise azaldığı rapor edilmiştir [56].

Protein kaynağı olarak ayçiçeği proteinin kullanıldığı bir çalışmada film solüsyonuna aktif bileşen olarak karanfil esansiyel yağı eklenmiştir [57]. Ayçiçeği proteinleri yağ endüstrisinde açığa çıkan ve düşük maliyetli yan ürünlerden ekstrakte edilir. Esansiyel yağlar ise antimikrobiyal ve antioksidan özellikleriyle bilinmelerine rağmen direkt gıdaya eklenmesi sonucunda istenmeyen tat ve aromaya sebep olabilmektedir. Bu nedenle gıdanın ambalajlanacağı malzemenin üretimi sırasında formülasyona düşük oranlarda esansiyel yağ eklenerek kontrollü bir geçiş sağlanabilmektedir. Karanfil esansiyel yağının *L. monocytogenes*, *S. enteritidis*, *E. coli* ve *S. aureus* mikroorganizmalarına karşı etkili olduğu bilinmektedir [58]. Çalışmada karanfil esansiyel yağı katkılı ve katkısız filmler arasında mekanik özellikler açısından bir farklılık olmadığı belirtilmiştir. Besiyerinde antimikrobiyal özellik gösteren filmlerin gıda

uygulamasında antimikrobiyal etki göstermediği rapor edilmiştir. Filmlerin gösterdiği antioksidan özellik göz önüne alındığında hem ayçiçeği proteininden elde edilen filmde hem de katkılı filmlerde antioksidan özellik tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi her iki komponentin de yapısında yüksek oranda fenolik bileşiklere sahip olmasıdır. Film formülasyonuna karanfil esansiyel yağının eklenmesiyle antioksidan özelliklerde önemli derecede artış olduğu belirtilmiştir. Bu durum ayçiçeği protein izolatu ile karanfil esansiyel yağının birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Elde edilen filmlerle sardalya köfteleri ambalajlandığında katkılı filmlerin lipid otooksidasyonunu geciktirdiği belirtilmiştir [57].

Protein bazlı biyopolimerlerden bir diğeri de jelatindir. Jelatinin oksijen ve ışığa karşı bariyer özelliği vardır [59]. Domuz ve sığır jelatini hem dini hem de sosyal kaygılar taşıdığı için balık jelatini alternatif bir ambalaj malzemesi kaynağı olarak görülmektedir [60]. Ayrıca balık endüstrisinde atıkların büyük çoğunluğu balık derisinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle balık derisinin jelatin kaynağı olarak kullanılması atık problemine de çözüm olarak görülmektedir. Matriks olarak balık jelatini kullanılan filmlerde mekanik özellikler zayıf ve su içinde çözünürlük yüksektir. Bir çalışmada balık jelatini filmlerinin bariyer karakteristiğini ve zayıf mekanik özelliklerini geliştirebilmek için film formülasyonuna kitosan nanopartikülleri eklenmiştir [60]. Bu çalışmada biyonomakompozit filmler hazırlanırken balık jelatini suda çözündürülmüş ve karışıma gliserol eklenmiştir. Daha sonra karışıma %2, 4, 6 ve 8 oranlarında kitosan nanopartikülleri ilave edilerek çözelti dökme yöntemiyle filmler oluşturulmuştur. Filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde %2 ve %4 oranında katkı içeren filmlerde önemli bir değişiklik olmadığı, %8 oranında katkı içeren filmin çekme direnci değerinde %51 artış, kopma anındaki uzama oranında ise %70 azalma ortaya çıktığı rapor edilmiştir. Film formülasyonundaki kitosan nanopartikülleri oranı arttıkça filmlerin suda çözünürlüğünün azaldığı belirtilmiştir. Bu durum kitosan nanopartiküllerinin balık jelatini matriksiyle kuvvetli hidrojen bağları oluşturması ile açıklanmıştır. Filmlerin bariyer özellikleri incelendiğinde ise su buharı geçirgenliğinin %62 azaldığı tespit edilmiştir [60].

Kaplama olarak kazein ve montmorillonit kilinin kullanıldığı bir çalışmada kazeinden elde edilen biyopolimerin bariyer özellikleri geliştirilmiş ve elde edilen katkılı ve katkısız filmler çilek kaplanmasında kullanılmıştır [61]. Katkısız filmlerin su buharı geçirgenlik hızı $70.76 \text{ gh}^{-1}\text{m}^{-2}$ iken %5 oranında montmorillonit eklenmesiyle bu değer $56.80 \text{ gh}^{-1}\text{m}^{-2}$ 'ye düşmüştür. Çileklerdeki ağırlık kaybı miktarlarına bakılarak kaplamanın çilek üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hem kaplanmış hem de kaplanmamış çileklerde ağırlık kaybı olmasına rağmen kaplanmış çileklerde daha az kayıp ortaya çıktığı belirtilmiştir. Bu durum kaplamanın neme

karşı bariyer özellikte olduğunu, dehidrasyonun ve meyvenin büzüşmesinin geciktiğini göstermektedir. Kaplanmamış çileklerin duyusal olarak 6.günün sonunda tercih edilmediği, katkılı filmle kaplanmış çileklerin ise 9.günden sonra bile kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir [62].

Sonuç olarak protein kaynaklarından biyobozunur film elde edilebildiği, aminoasit çeşitliliği sayesinde filmlerin farklı özelliklere sahip olduğu, filmlere eklenen aktif bileşenlerin antimikrobiyal ve antioksidan gibi fonksiyonel özellikler kattığı ve eklenen dolgu maddelerinin filmlerin çekme direnci, kopma anındaki uzama, elastik modül gibi mekanik özellikleri geliştirdiği, gaz ve su buharına karşı bariyer özellik kazandırdığı literatür çalışmalarıyla desteklenmektedir.

SONUÇ

Çevre dostu, yenilenebilir ve sürdürülebilir plastik üretiminde nişasta türevleri ve proteinler gibi doğal biyopolimerlerin petrol türevi sentetik polimerlere alternatif olabileceği görülmektedir. Doğal biyopolimerlerin mekanik ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesinin yanında filmlere antimikrobiyal ve antioksidan özellikler kazandırılarak aktif ambalaj malzemeleri elde edilebilmektedir. Ayrıca hem nişasta ve türevlerinden hem de proteinlerden elde edilen filmler, yapılarına eklenen aktif bileşenlerin ve aroma maddelerinin kontrollü bir şekilde gıdaya geçişini sağlayarak gıdaların raf ömürlerini de uzatmaktadır. Nişasta ve türevlerinden ve proteinlerden elde edilen filmlerin yapısına organik/inorganik kil ve partiküllerin, nano dolguların, nano metal oksitlerin, esansiyel yağların, bitki tohumu yağlarının ve diğer biyopolimerlerin eklenmesiyle kompozit/nano kompozit filmler oluşturulmaktadır. Film formülasyonuna eklenen dolgu malzemelerinin/aktif bileşenlerin tanecik boyutunun nano düzeylere kadar inmesi, kullanılan plastikleştiricilerin farklı kombinasyonları ve farklı film üretim yöntemlerinin uygulanması, elde edilen filmlerin gıda ambalajlama açısından özelliklerini geliştirebilmektedir. Günümüzde direkt gıda ambalaj malzemesi olarak olmasa da biyopolimerlerden farklı üretim yöntemleriyle elde edilen çatal, bardak, tabak ve pipet gibi günlük hayatta çok fazla kullanılan malzemeler de üretilmektedir. Bu açıdan her geçen gün gelişen teknolojinin de sağladığı imkanlardan yararlanarak çevre dostu doğal polimerlerin günlük hayatımızda daha fazla yer edeceği bir gerçektir. Bunun dışında biyopolimerlerin sanayi atıklarından elde edilmesiyle hem çevreye verilen zarar minimuma indirilmekte hem de atıkların değerlendirilmesiyle ekonomiye katkı sağlanması mümkün olabilmektedir.

Tablo 4. Protein bazlı filmlerin üretim yöntemleri ve malzeme özellikleri
 Table 4. Production methods and material properties of protein-based films

Protein Kaynağı	Dolgu Malzemesi/Aktif Bileşen	Film/Malzeme Üretim Yöntemi	Önemli Bulgular	Kaynak
Soya Proteini	ZnO partikülleri	Saf su, soya proteini, 80°C'de karıştırma, gliserol ilavesi, oda sıcaklığında %1 ZnO partiküllerini ekleme, homojenizasyon, çözelti dökme yöntemi ile film üretimi, 50°C'de 24 saat kurutma, 45°C ve %45 bağıl nemde şartlandırma	ZnO eklenmesiyle çekme direnci değerinde %33, kopma anındaki uzama değerinde %39 artış ve <i>A.niger</i> 'e karşı antifungal etki	52
Soya proteini	Valeks Taneni	Saf su, %3 (w/v) gliserol ve %3 soya proteini, 30°C'de karıştırma, farklı oranlarda valeks taneni ilavesi, NaOH ile pH ayarlanması, 80°C'de karıştırma, sıcak su banyosunda bekletme, çözelti dökme yöntemi ile film üretimi, 50°C'de 12 saat kurutma, %43 bağıl nemde şartlandırma	Tanen oranının artmasıyla UV ışınlarına karşı daha iyi bariyer özellik, oksijen geçirgenliğinde düşüş, çekme direncinde ve su buharı geçirgenliğinde artış, pH'nın artmasıyla artan transparan özellik	53
Soya Proteini	Laktik asit Çam İğnesi Özütü Selüloz Nanofibril	Saf su, %60 (w/w) soya proteini, gliserol, %3 (w/w) laktik asit, 85°C'de 30 dk karıştırma, %15 çam iğnesi özütü, %15 selüloz nanofibril, karıştırma, çözelti dökme yöntemi ile film üretimi, 37°C'de 72 saat kurutma	Selüloz nanofibril eklenmesiyle çekme direnci değerinde artış, çam iğnesi özütü ilavesiyle hem Gram (+) hem de Gram (-) mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki ve oksijen geçirgenliğinin azaltılması.	54
Peyniraltı suyu proteini (PAS)	Karragenan/Nar Çekirdeği Yağı	Saf su, %1 (w/w) karragenan, 80°C'de 15 dk karıştırma, %35 gliserol ve %17.5 D-sorbitol ilavesi, farklı bir solüsyon olarak %5 (w/w) PAS proteininin saf suda çözündürme, 90°C'de 25 dk karıştırma, pH=8 olarak ayarlama, %35 gliserol ve %17.5 D-sorbitol ilavesi, iki solüsyonu 1:1 oranında karıştırma, %1(w/v) nar çekirdeği yağı ilavesi, 1000 rpm'de 5 dk homojenize etme, çözelti dökme yöntemine göre film üretimi 25°C'de 48 saat kurutma, 25°C ve %50 bağıl nemde şartlandırma	Nar çekirdeği yağı ilavesiyle filmlerin su buharı geçirgenliğinde %64 azalma ve <i>L.monocytogenes</i> 'e karşı antimikrobiyal etkinlik, karragenan ilavesiyle ise çekme direnci değerinde %17 artış	56
Ayçiçeği Proteini	Karanfil Esansiyel Yağı	Saf su, %5 (w/v) ayçiçeği proteini, %1.5 (w/v) gliserol, 25 °C'de 30 dk karıştırma, pH=11 olarak ayarlama, karanfil esansiyel yağı ilavesi, 20.000 rpm'de 2 dk homojenizasyon, çözelti dökme yöntemi ile film üretimi, 60°C'de 5 saat kurutma, 20°C ve %58 bağıl nemde 48 saat şartlandırma	Filmlerin antioksidan özelliklerindeki artışa bağlı olarak sardalya köftelerindeki lipid oksidasyonunu geciktirme	57
Peyniraltı suyu proteini (PAS)	Montmorillonit	Saf su, %7(w/v) PAS proteinleri, %7 kalsiyum kazeinat, %0.5 potasyum sorbat, %3.75 (w/v) gliserol, %5 montmorillonit, karıştırma, çözelti dökme yöntemi ile film üretimi, 40°C'de 24 saat kurutma, 25°C'de polietilen torbada şartlandırma	%5 montmorillonit ilavesiyle su buharı geçiş hızında %20 azalmasına bağlı olarak çileklerin raf ömrünü 6 günden 9 güne uzatma	62

KAYNAKLAR

- [1] Tawakkal, I.S., Cran, M.J., Miltz, J., Bigger, S.W. (2014). A review of poly (lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging. *Journal of Food Science*, 79(8), R1477-R1490.
- [2] Kayan, A. (2018). Çevre Sorunlarına Eğitimle Farkındalık Oluşturma. *J. Awareness (JoA)*, 3(Special), 481-496.
- [3] Wang, L., Kerry, J.P. (2018). "Edible, Biodegradable Packing for Food." *New Food Magazine*, www.newfoodmagazine.com/article/215/edible-biodegradable-packaging-for-food/.(01.05.2018).
- [4] Keskin, B., Altay, B.N., Akyol, M., Meral, G., Uyar, O. (2018). Global Packaging Trends. 6. *Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu* 01-03 Kasım, İstanbul Türkiye, 483-503.
- [5] Dursun, S., Erkan, N., Yesiltas, M. (2010). Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları. *Journal of Fisheries Sciences*, 4(1), 50-77.
- [6] Javidi, Z., Hosseini, S.F., Rezaei, M. (2016). Development of flexible bactericidal films based on poly (lactic acid) and essential oil and its

- effectiveness to reduce microbial growth of refrigerated rainbow trout. *LWT-Food Science and Technology*, 72, 251-260.
- [7] Saklar, A.S. (2008). Ambalaj ve Nanoteknoloji. http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com_content&task=view&id=1553&Itemid=57. (06.01.2008).
 - [8] Priya, B., Gupta, V.K., Pathania, D., Singha, A.S. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. *Carbohydrate Polymers*, 109, 171-179.
 - [9] Ivonkovic, A., Zeljko, K., Talic, S., Lasic, M. (2017). Biodegradable packaging in the food industry. *Journal of Food Safety and Food Quality*, 68, 26-38.
 - [10] Fennema, O.R., Damodaran, S., Parkin, K.L. (2017). Introduction to food chemistry. In Fennema's Food Chemistry, CRC Press, Florida, USA.
 - [11] Jiménez, A., Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A. (2012). Edible and biodegradable starch films: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2058-2076.
 - [12] Chung, Y.L., Ansari, S., Estevez, L., Hayrapetyan, S., Giannelis, E.P., Lai, H.M. (2010). Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), 391-396.
 - [13] Oleyaei, S.A., Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Moayedi, A.A. (2016). Synergistic reinforcing effect of TiO₂ and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties. *Carbohydrate Polymers*, 152, 253-262.
 - [14] Tavares, K.M., de Campos, A., Mitsuyuki, M.C., Luchesi, B.R., Marconcini, J.M. (2019). Corn and cassava starch with carboxymethyl cellulose films and its mechanical and hydrophobic properties. *Carbohydrate Polymers*, 223, 115055 (1-11).
 - [15] Zhang, X., Xiao, G., Wang, Y., Zhao, Y., Su, H., Tan, T. (2017). Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 169, 101-107.
 - [16] Nawab, A., Alam, F., Haq, M.A., Haider, M.S., Lutfi, Z., Kamaluddin, S., Hasnain, A. (2018). Innovative edible packaging from mango kernel starch for the shelf life extension of red chili powder. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 626-631.
 - [17] Bie, P., Liu, P., Yu, L., Li, X., Chen, L., Xie, F. (2013). The properties of antimicrobial films derived from poly (lactic acid)/starch/chitosan blended matrix. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 959-966.
 - [18] Hu, Z., Hong, P., Liao, M., Kong, S., Huang, N., Ou, C., Li, S. (2016). Preparation and characterization of chitosan-agarose composite films. *Materials*, 9(10), 816.
 - [19] Tan, Y.M., Lim, S.H., Tay, B.Y., Lee, M.W., Thian, E.S. (2015). Fonksiyonel kitosan bazlı greyfurt çekirdeği, gıda paketlenme teknolojisindeki uygulamalar için kompozit filmler çıkarır. *Malzeme Araştırma Bülteni*, 69, 142-146.
 - [20] Zhang, X., Xiao, G., Wang, Y., Zhao, Y., Su, H., Tan, T. (2017). Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 169, 101-107.
 - [21] Al-Naamani, L., Dobretsov, S., Dutta, J. (2016). Chitosan-zinc oxide nanoparticle composite coating for active food packaging applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 38, 231-237.
 - [22] Aljawish, A., Muniglia, L., Klouj, A., Jasniewski, J., Scher, J., Desobry, S. (2016). Characterization of films based on enzymatically modified chitosan derivatives with phenol compounds. *Food Hydrocolloids*, 60, 551-558.
 - [23] Zarei, A., Ebrahimi, S., Jafarirad, S. (2014). International Multidisciplinary Microscopy Congress, Development of Bactericidal Ag/Chitosan Nanobiocomposites for Active Food Packaging. Edited by Polychroniadis, E.K., Oral, A.Y., Özer, M. Springer, Cham, Switzerland, 154, 225-260.
 - [24] Wu, Z., Huang, X., Li, Y.C., Xiao, H., Wang, X. (2018). Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 199, 210-218.
 - [25] Kumar, S., Singh, M., Halder, D., Mitra, A. (2016). Lippia javanica: a cheap natural source for the synthesis of antibacterial silver nanocolloid. *Applied Nanoscience*, 6(7), 1001-1007.
 - [26] Tian, F., Chen, W., Cai, E., W., Kou, X., Fan, G., Li, T., Wu, Z. (2019). Preservation of Ginkgo biloba seeds by coating with chitosan/nano-TiO₂ and chitosan/nano-SiO₂ films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 917-925.
 - [27] Karthikeyan, K.T., Nithya, A., Jothivenkatachalam, K. (2017). Photocatalytic and antimicrobial activities of chitosan-TiO₂ nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1762-1773.
 - [28] Sharma, V.K., Yngard, R.A., Lin, Y. (2009). Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1-2), 83-96.
 - [29] Boura-Theodoridou, O., Giannakas, A., Katapodis, P., Stamatis, H., Ladavos, A., Barkoula, N.M. (2020). Performance of ZnO/chitosan nanocomposite films for antimicrobial packaging applications as a function of NaOH treatment and glycerol/PVOH blending. *Food Packaging and Shelf Life*, 23, 100456 (1-9).
 - [30] Priyadarshi, R., Negi, Y.S. (2017). Effect of varying filler concentration on zinc oxide nanoparticle embedded chitosan films as potential food packaging material. *Journal of Polymers and the Environment*, 25(4), 1087-1098.
 - [31] Souza, V.G.L., Pires, J.R., Vieira, É.T., Coelho, I.M., Duarte, M.P. Fernando, A.L. (2019). Activity of chitosan-montmorillonite bionanocomposites incorporated with rosemary essential oil: From in vitro assays to application in fresh poultry meat. *Food Hydrocolloids*, 89, 241-252.
 - [32] Kasirga, Y., Oral, A., Caner, C. (2012). Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite-K10 nanocomposites films for food packaging applications. *Polymer Composites*, 33(11), 1874-

- 1882.
- [33] Atalay, D., Türken, T., Erge, H.S. (2018). Pektin; Kaynakları ve ekstraksiyon yöntemleri, *Gıda*, 43(6), 1002-1018.
- [34] Thakur, S., Chaudhary, J., Kumar, V., Thakur, V.K. (2019). Progress in pectin based hydrogels for water purification: Trends and challenges. *Journal of Environmental Management*, 238, 210-223.
- [35] Batista, R.A., Espitia, P.J.P., Quintans, J.D.S.S., Freitas, M.M., Cerqueira, M.Â., Teixeira, J.A., Cardoso, J.C. (2019). Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems. *Carbohydrate Polymers*, 205, 106-116.
- [36] Ciolacu, L., Nicolau, A.I., Hoorfar, J. (2014). Global Safety of Fresh Produce, Edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables, Edited by Hoorfar, J., Woodhead Publishing, England, 233-244.
- [37] Ezati, P., Rhim, J.W. (2020). pH-responsive pectin-based multifunctional films incorporated with curcumin and sulfur nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 230, 115638 (1-8).
- [38] Lei, Y., Wu, H., Jiao, C., Jiang, Y., Liu, R., Xiao, D., Li, S. (2019). Investigation of the structural and physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of pectin-konjac glucomannan composite edible films incorporated with tea polyphenol. *Food Hydrocolloids*, 94, 128-135.
- [39] Sartori, T., Feltre, G., do Amaral Sobral, P.J., da Cunha, R.L., Menegalli, F.C. (2018). Properties of films produced from blends of pectin and gluten. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 221-229.
- [40] Olagunju, A., Onyike, E., Muhammad, A., Aliyu, S., Abdullahi, A.S. (2013). Effects of fungal (*Lachnocladium* spp.) pretreatment on nutrient and antinutrient composition of corn cobs. *African Journal of Biochemistry Research*, 7(11), 210-214.
- [41] Bernhardt, D.C., Pérez, C.D., Fissore, E.N., De'Nobili, M.D., Rojas, A.M. (2017). Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. *Carbohydrate polymers*, 164, 13-22.compounds. *Food Hydrocolloids*, 60, 551-558.
- [42] Chaichi, M., Hashemi, M., Badii, F., Mohammadi, A. (2017). Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 157, 167-175.
- [43] Sablani, S.S., Dasse, F., Bastarrachea, L., Dhawan, S., Hendrix, K.M., Min, S.C. (2009). Apple peel-based edible film development using a high-pressure homogenization. *Journal of Food Science*, 74(7), 372-381.
- [44] Zubair, M., Ullah, A. (2020). Recent advances in protein derived bionanocomposites for food packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(3), 406-434.
- [45] Rahmani, H., Najafi, S.H.M., Saffarzadeh-Matin, S., Ashori, A. (2014). Mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites: Effects of number of plies, fiber contents, and angle-ply layers. *Polymer Engineering and Science*, 54(11), 2676-2682.
- [46] Shankar, S., Teng, X., Li, G., Rhim, J.W. (2015). Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films. *Food Hydrocolloids*, 45, 264-271.
- [47] Gupta, P., Nayak, K.K. (2015). Characteristics of protein-based biopolymer and its application. *Polymer Engineering and Science*, 55(3), 485-498.
- [48] Janjarasskul, T., Krochta, J.M. (2010). Edible packaging materials. *Annual Review of Food Science and Technology*, 1, 415-448.
- [49] Dursun, S., Erkan, N. (2014). The effect of edible coating on the quality of smoked fish. *Italian Journal of Food Science*, 26(4), 370.
- [50] Türkas. (2016). 2016 yılı sebze ve meyve sektörü. Tüm ürün kap ve ambalaj standartları sempozyumu, 5-6 Ekim, 2016, İstanbul, Türkiye, 1-120.
- [51] Denavi, G.A., Pérez-Mateos, M., Añón, M.C., Montero, P., Mauri, A.N., Gomez-Guillen, M.C. (2009). Structural and functional properties of soy protein isolate and cod gelatin blend films. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2094-2101.
- [52] Wu, J., Sun, Q., Huang, H., Duan, Y., Xiao, G., Le, T. (2019). Enhanced physico-mechanical, barrier and antifungal properties of soy protein isolate film by incorporating both plant-sourced cinnamaldehyde and facile synthesized zinc oxide nanosheets. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 180, 31-38.
- [53] Yu, Z.L., Zeng, W.C. (2013). Antioxidant, antibrowning, and cytoprotective activities of *Ligustrum robustum* (Roxb.) Blume extract. *Journal of Food Science*, 78(9), C1354-C1362.
- [54] Jahangirian, H., Azizi, S., Rafiee-Moghaddam, R., Baratvand, B., Webster, T.J. (2019). Status of Plant Protein-Based Green Scaffolds for Regenerative Medicine Applications. *Biomolecules*, 9(10), 619.
- [55] Zia, K.M., Tabasum, S., Nasif, M., Sultan, N., Aslam, N., Noreen, A., Zuber, M. (2017). A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 282-301.
- [56] Sogut, E., Balqis, A.I., Hanani, Z.N., Seydim, A.C. (2019). The properties of κ-carrageenan and whey protein isolate blended films containing pomegranate seed oil. *Polymer Testing*, 77, 105886 (1-8).
- [57] Salgado, P.R., López-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C., Mauri, A.N., Montero, M.P. (2013). Sunflower protein films incorporated with clove essential oil have potential application for the preservation of fish patties. *Food Hydrocolloids*, 33(1), 74-84.
- [58] Mytle, N., Anderson, G.L., Doyle, M.P., Smith, M.A. (2006). Antimicrobial activity of clove (*Syzygium aromaticum*) oil in inhibiting *Listeria monocytogenes* on chicken frankfurters. *Food Control*, 17(2), 102-107.
- [59] Gomez-Estaca, J., Gomez-Guillen, M.C., Fernandez-Martín, F., Montero, P. (2011). Effects of gelatin origin, bovine-hide and tuna-skin, on the properties of compound gelatin-chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 25, 1461-1469.
- [60] Bae, H.J., Park, H.J., Hong, S.I., Byun, Y.J., Darby, D.O., Kimmel, R.M., Whiteside, W.S. (2009). Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and

ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite nanocomposite films. *LWT-Food Science and Technology*, 42(6), 1179-1186.

- [61] Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M., Farahmandghavi, F. (2015). Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food*

Hydrocolloids, 44, 172-182.

- [62] Junqueira-Gonçalves, M.P., Salinas, G.E., Bruna, J.E., Niranjana, K. (2017). An assessment of lactobiopolymer-montmorillonite composites for dip coating applications on fresh strawberries. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(6), 1846-1853.
-