

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TAZE MEYVE VE SEBZELERİN RAF ÖMRÜNÜ
UZATMAYA YÖNELİK AYPE AMBALAJLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Tolga GÖKKURT

Enstitü Bilim Dalı : METAL EĞİTİMİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL
Ortak Danışman : Prof. Dr. Fehim FINDIK

Mayıs 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TAZE MEYVE VE SEBZELERİN RAF ÖMRÜNÜ
UZATMAYA YÖNELİK AYPE AMBALAJLARIN
GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

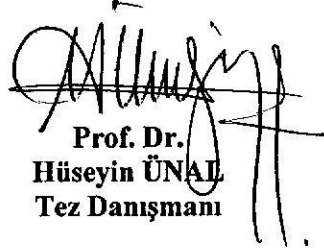
Tolga GÖKKURT

Enstitü Anabilim Dalı : METAL EĞİTİMİ

Bu tez 29 / 05 /2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Serdar SALMAN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hüseyin ÜNAL
Tez Danışmanı



Doç. Dr.
Akın AKINCI
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Ali DURMUŞ
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Özkan ÖZDEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimime baŐladıđım günden bugüne dek bana her konuda yardımcı olan, tez çalıŐmalarım sırasında değerli katkıları ve yönlendirici önerileri ile tez çalıŐmama ışık tutan değerli hocalarım Prof. Dr. Hüseyin ÜNAL ve Prof. Dr. Fehim FINDIK' a içtenlikle teşekkür ederim.

Doktora tez konusu kapsamındaki çalıŐmalarım süresince her türlü desteği sunan Aksoy Plastik A.Ő nezdinde Sayın İ. Selçuk AKSOY ile Kübra CEBECİOğLU' a teşekkürlerimi sunarım.

alıŐmalar kapsamında bana büyük destek olan ve her türlü konuda yardımlarını esirgemeyen, Yrd. Doç. Dr. Ali DURMUŞ ile Doç. Dr. Hüseyin GÜN' e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans ve doktora eğitimime başlamama vesile olan ve her konuda kendisini örnek aldığım sevgili hocam Prof. Dr. Serdar SALMAN' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, sevgilerini ve desteklerini hep yanımda hissettiğim başta annem olmak üzere aileme desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xx
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Taze Meyve ve Sebzelerin Bozunma Mekanizmaları.....	4
2.2. Taze Meyve ve Sebzelerin Muhafazasında Ambalajlamanın Önemi.....	8
2.3. Aktif Ambalajlama.....	10
2.3.1. Oksijen tutucular.....	11
2.3.2. Karbondioksit tutucular ve üreticiler.....	12
2.3.3. Nem tutucular.....	14
2.3.4. Etilen tutucular.....	15
2.3.5. Aroma, koku salıncılar ve emiciler.....	16
2.3.5. Etanol salıncılar.....	17
2.4. Modifiye Atmosferde Paketleme (MAP).....	19
2.4.1. Modifiye atmosfer koşullarının oluşturulması.....	20
2.4.1.1. Modifiye atmosfer paketlemede pasif modifikasyon....	21

2.4.1.2. Modifiye atmosfer paketlemede aktif modifikasyon.....	23
2.4.2. Meyve ve sebzelerin modifiye atmosferde paketlenmesini etkileyen faktörler.....	24
2.4.2.1. Meyve ve sebzelerin duyuşal ve mikrobiyolojik kalitesi.....	25
2.4.2.2. Meyve ve sebzelerin solunum hızları.....	26
2.4.2.3. Ambalaj içerisindeki gaz bileşimi.....	27
2.4.2.4. Ürünün etilen üretimi ve etilene duyarlılığı.....	29
2.4.2.5. Ambalaj malzemeleri.....	29
2.4.2.6. Depolama koşulları.....	31
2.5. Modifiye Atmosferde Paketleme Tekniğinde Kullanılan Polimerler ve Polimerlerin Yapısında Kullanılabilecek Potansiyel Katkıları.....	32
2.5.1. Plastikler.....	32
2.5.1.1. Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE).....	34
2.5.1.2. Doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE)	35
2.5.1.3. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE).....	36
2.5.1.4. Polipropilen (PP).....	37
2.5.1.5. Polivinil klorür (PVC).....	39
2.5.1.6. Poliviniliden klorür kopolimeri (PVDC).....	41
2.5.1.7. Polivinilalkol (PVAL).....	42
2.5.1.8. Etilen vinilalkol kopolimeri (EVOH).....	42
2.5.1.9. Polistiren ve stiren kopolimerleri.....	43
2.5.1.10. Polikarbonat (PC).....	44
2.5.1.11. Etilen-vinil-asetat kopolimeri (EVA).....	45
2.5.1.12. Polietilenteraftalat (PET).....	45
2.5.2. Zeolitler.....	46
2.5.2.1. Zeolitlerin temel yapıları ve genel özellikleri.....	47
2.5.2.2. Önemli doğal zeolit türleri.....	50
2.5.2.3. Önemli sentetik zeolit türleri.....	58
2.5.2.4. Doğal ve sentetik zeolitlerin kullanım alanları.....	60
2.5.3. Buğuş önleyici (Antifog) katkıları.....	62

2.5.3.1. Buğu önleyici katkıların etki mekanizmasının temel prensipleri.....	64
2.5.2.1. Buğu önleyici katkı çeşitleri.....	66
2.5.4. Anti-mikrobiyel katkılar.....	68
2.5.4.1. Anti-mikrobiyel katkıların yapısı ve etki mekanizması..	71
2.5.4.1. Kullanılan anti-mikrobiyel katkılar.....	72
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	75
3.1. Materyal.....	75
3.1.1. Düşük yoğunluklu polietilen.....	75
3.1.2. Doğal, modifiye edilmiş doğal ve sentetik zeolit.....	75
3.1.3. Buğu önleyici (Antifog) katkılar.....	76
3.1.4. Antimikrobiyel katkılar.....	77
3.1.5. Taze meyve ve sebzeler.....	78
3.2. Yöntem.....	78
3.2.1. Ambalaj üretiminde kullanılacak katkı maddelerinin tespit edilmesi için gerçekleştirilen testler.....	79
3.2.1.1. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için etilen ve karbondioksit adsorpsiyon testleri.....	79
3.2.1.2. Ambalaj üretiminde kullanılacak buğu önleyici katkıların seçimi için gerçekleştirilen testler.....	83
3.2.1.3. Ambalaj üretiminde kullanılacak antimikrobiyel katkıların seçimi için gerçekleştirilen mikrobiyolojik testler.....	87
3.2.2. Masterbatch ve ambalaj üretimi.....	88
3.2.3. Raf ömrü analizleri.....	89
3.2.4. Ambalaj karakterizasyon testleri.....	90
3.2.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri.....	91
3.2.4.2. Termogravimetrik (TGA) analizleri.....	92
3.2.4.3. Kül testi analizleri.....	93
3.2.4.4. Fourier transform infrared spektrofotometre analizleri..	94
3.2.4.5. Ergime akış indeksi (MFI) analizleri.....	95
3.2.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....	96

3.2.4.7. Polarize mikroskop analizleri.....	97
3.2.4.8. Renk ölçüm analizleri.....	98
3.2.4.9. Çekme test analizleri.....	99
3.2.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik analizleri.....	101

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	103
4.1. Ambalaj Üretiminde Kullanılacak Katkı Maddelerinin Tespit Edilmesi İçin Gerçekleştirilen Testler.....	103
4.1.1. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için etilen ve karbondioksit adsorpsiyon test sonuçları.....	103
4.1.2. Ambalaj üretiminde kullanılacak buğu önleyici katkıların seçimi için gerçekleştirilen test sonuçları.....	108
4.1.3. Ambalaj üretiminde kullanılacak antimikrobiyel katkıların seçimi için gerçekleştirilen test sonuçları.....	113
4.2. Masterbatch ve Ambalaj Üretim Süreci Sonunda Elde Edilen Çıktılar	115
4.3. Raf Ömrü Analizleri.....	117
4.3.1. Muzlar ile gerçekleştirilen raf ömrü analizleri.....	117
4.3.1.1. Ambalaj atmosferindeki O ₂ /CO ₂ değişimleri.....	118
4.3.1.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri.....	125
4.3.1.3. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen muzlarda meydana gelen ağırlık kayıpları.....	129
4.3.1.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen muzlar üzerinde gerçekleştirilen duyuşsal analiz sonuçları.....	132
4.3.1.5. Genel değerlendirme.....	133
4.3.2. Yeşil muzlar ile gerçekleştirilen raf ömrü analizleri.....	139
4.3.2.1. Ambalaj atmosferindeki O ₂ /CO ₂ değişimleri.....	140
4.3.2.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri.....	144
4.3.2.3. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen yeşil muzlarda meydana gelen ağırlık kayıpları.....	148

4.3.2.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen yeşil muzlar üzerinde gerçekleştirilen duyu analizi sonuçları.....	150
4.3.1.5. Genel değerlendirme.....	151
4.3.3. Salatalık ile gerçekleştirilen raf ömrü analizleri.....	155
4.3.3.1. Ambalaj atmosferindeki O ₂ /CO ₂ değişimleri.....	155
4.3.3.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri.....	159
4.3.3.3. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen salatalıklarda meydana gelen ağırlık kayıpları.....	148
4.3.3.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen salatalıklar üzerinde gerçekleştirilen duyu analizi sonuçları.....	165
4.3.3.5. Genel değerlendirme.....	166
4.3.4. Çilek ile gerçekleştirilen raf ömrü analizleri.....	170
4.3.3.1. Ambalaj atmosferindeki O ₂ /CO ₂ değişimleri.....	171
4.3.3.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri.....	174
4.3.3.3. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen çileklerde meydana gelen ağırlık kayıpları.....	178
4.3.3.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen çilekler üzerinde gerçekleştirilen duyu analizi sonuçları.....	180
4.3.3.5. Genel değerlendirme.....	181
4.3.5. Mustafa Kemal Üniversitesi, gıda mühendisliği bölümünde gerçekleştirilen raf ömrü analizi sonuçları.....	186
4.4. Ambalaj Karakterizasyon Test Sonuçları.....	188
4.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonuçları.....	188
4.4.2. Termogravimetrik (TGA) analizi sonuçları.....	191
4.4.3. Kül testi analizi sonuçları.....	194
4.4.4. Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) analizi sonuçları.....	194
4.4.5. Ergime akış indeksi (MFI) analizi sonuçları.....	197
4.4.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi sonuçları.....	198
4.4.7. Polarize mikroskop analizi sonuçları.....	201
4.4.8. Spektrofotometre ile gerçekleştirilen renk ölçüm analizi sonuçları.....	201
4.4.9. Çekme testi analizi sonuçları.....	204

4.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik analiz sonuçları.....	206
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	208
5.1. Sonuçlar.....	208
5.2. Öneriler.....	213
EKLER.....	215
KAYNAKLAR.....	307
ÖZGEÇMİŞ.....	318

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

O ₂	: Oksijen
CO ₂	: Karbondioksit
C ₂ H ₄	: Etilen
KMnO ₄	: Potasyum permanganat
PdCl	: Paladyum Klorür
Ca(OH) ₂	: Kalsiyum hidroksit
CaCl ₂	: Kalsiyum Klorür
C ₂ H ₅ OH	: Etanol
DAYPE	: Doğrusal alçak yoğunluklu polietilen
AYPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
PP	: Polipropilen
PVC	: Polivinil klorür
PVDC	: Poliviniliden klorür kopolimeri
PVAL	: Polivinilalkol
EVOH	: Etilen vinilalkol kopolimeri
PC	: Polikarbonat
EVA	: Etilen vinil asetat kopolimeri
PET	: Polietilenteraftalat
y/x	: SiO ₂ /AlO ₂ Oranı
Å	: Armstrong
AlO ₄	: Alüminyum tetra oksit
SiO ₄	: Silisyum tetra oksit
γGS	: Hava ile katı arasındaki ara yüzey enerjisi
γLS	: Sıvı ile katı arasındaki ara yüzey enerjisi
γGL	: Hava ile sıvı arasındaki ara yüzey enerjisi

θ	: Temas açısı
GEB	: Günlük etilen gazı birikimi
TSEM	: Testin bitirildiği gündeki etilen gazı miktarı
TDH	: Testin gerçekleştirildiği düzeneğin hacmi
TBS	: Testin bitiş süresi
ÜA	: Ürün ağırlığı
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ΔH_m	: Erime Entalpisi
ΔH_c	: Kristalizasyon Entalpisi
ΔH_m	: %100 kristalin yapıdaki polietilenin erime entalpisi
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon sıcaklığı
f	: Karışım içerisindeki etkin polietilen ağırlık fraksiyonu
T_{mp}	: Erime sıcaklığı tepe noktası
T_{cp}	: Kristalizasyon sıcaklığı tepe noktası
%X	: % Kristalizasyon
TGA	: Termogravimetrik analiz
$(T_{deg})_{start}$: Degredasyon başlama sıcaklığı
$(T_{deg})_{mid}$: Degredasyon sıcaklığının ortası
$(T_{deg})_{finish}$: Degredasyon bitiş sıcaklığı
FTIR	: Fourier transform infrared spektrofotometre
MFI	: Ergime akış indeksi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Taze meyve ve sebzelerin aerobik solunum çevriminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.2.	Pasif modifikasyon uygulamasında ambalaj içindeki atmosfer bileşimindeki denge durumu.....	22
Şekil 2.3.	Pasif modifikasyon uygulamasında, ürünün aneorobik solunumuna neden olan ambalaj içindeki atmosfer bileşimindeki denge durumu.....	22
Şekil 2.4.	İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik polipropilenin şematik gösterimi.....	38
Şekil 2.5.	Zeolit yapısının basit şematik gösterimi.....	48
Şekil 2.6.	Zeolitlerin moleküler elek mekanizması.....	49
Şekil 2.7.	A tipi zeolitlerde iyon değişimi mekanizması.....	50
Şekil 2.8.	Analsim' in yapısı.....	50
Şekil 2.9.	Analsim cevheri.....	51
Şekil 2.10.	Klinoptilolit' in yapısı.....	51
Şekil 2.11.	Klinoptilolit cevheri.....	52
Şekil 2.12.	Şabazit' in yapısı.....	52
Şekil 2.13.	Şabazit cevheri.....	53
Şekil 2.14.	Natrolit' in yapısı.....	53
Şekil 2.15.	Natrolit cevheri.....	54
Şekil 2.16.	Mordenit' in yapısı.....	54
Şekil 2.17.	Mordenit cevheri.....	55
Şekil 2.18.	Höyländit' in yapısı.....	55
Şekil 2.19.	Höyländit cevheri.....	56
Şekil 2.20.	Lamontit' in yapısı.....	56
Şekil 2.21.	Lamontit cevheri.....	57

Şekil 2.22.	Fojasit' in yapısı.....	57
Şekil 2.23.	Fojasit cevheri.....	57
Şekil 2.24.	Zeolit X ve Y' in yapısı.....	58
Şekil 2.25.	Zeolit A' nın yapısı.....	59
Şekil 2.26.	Sıcaklığın fonksiyonu olarak havadaki nem içeriği.....	62
Şekil 2.27.	Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlacığının denge durumu.....	65
Şekil 2.28.	Gliserol mono oleat' in genel yapısı.....	66
Şekil 2.29.	Poligliserol esterin genel yapısı.....	67
Şekil 2.30.	Sorbitan esterin genel yapısı.....	67
Şekil 2.31.	Etoksilenmiş sorbitan esterin genel yapısı.....	67
Şekil 2.32.	Nonil fenol etoksilat' in genel yapısı.....	67
Şekil 2.33.	Etoksilenmiş alkolün genel yapısı.....	67
Şekil 3.1.	Zeolit türlerinin, etilen ve karbondioksit gazlarını adsorplayabilme yeteneklerini tespit edildiği test düzeneği.....	80
Şekil 3.2.	Test düzeneğinde kullanılan ıca56 etilen analizatörü ile oxbaby oksijen/karbondioksit analizatörü.....	80
Şekil 3.3.	AND MF-50 marka IR ısıtmalı nem analizatörü.....	82
Şekil 3.4.	“Labtech Engineering, Scientific” marka laboratuvar tipi tek vidalı ekstrüder.....	84
Şekil 3.5.	“Labtech Engineering, Scientific” marka cast film hattı.....	84
Şekil 3.6.	Sıcak şartlandırma test düzeneği.....	85
Şekil 3.7.	Soğuk şartlandırma test düzeneği.....	85
Şekil 3.8.	Plastik filmlerin, buğu önleyici özelliklerinin derecelendirilmesi için kullanılan değerlendirme ölçütleri.....	86
Şekil 3.9.	“Labtech Engineering, Scientific Two-Roll Mills” hamur, pres Cihazı.....	87
Şekil 3.10.	”Werner &Pfleider GmbH. ZSK 25” çift vidalı ekstrüder.....	88
Şekil 3.11.	“GPM-Q70” marka plastik şişirme film makinesi.....	89
Şekil 3.12.	DSC cihazının basit şematik gösterimi.....	91
Şekil 3.13.	“Phonix” marka mikrodalga küllleme test cihazı.....	94
Şekil 3.14.	Zwick MFI test cihazı.....	96

Şekil 3.15.	Taramalı elektron mikroskobunun yapı diyagramı.....	96
Şekil 3.16.	Leica 020-520-174 DM model polarize mikroskobu.....	98
Şekil 3.17.	“Gretagmacbeth Color I7” renk ölçüm cihazı.....	98
Şekil 3.18.	Çekme test düzeneğinin basit gösterimi.....	99
Şekil 3.19.	Çekme testlerinden elde edilen yük/uzama eğri örneği.....	100
Şekil 3.20.	“ExtraSolution Multiperm” marka gaz geçirgenlik test cihazı.....	102
Şekil 4.1.	Muzların muhafaza edildiği “1”, “2”, “3” ve “4” numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri.....	119
Şekil 4.2.	Muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri.....	120
Şekil 4.3.	Muzların muhafaza edildiği “1”, “2”, “3” ve “4” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri.....	121
Şekil 4.4.	Muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri.....	122
Şekil 4.5.	Muzların muhafaza edildiği “1”, “2”, “3” ve “4” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri.....	127
Şekil 4.6.	Muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri.....	128
Şekil 4.7.	Yeşil muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri.....	141
Şekil 4.8.	Yeşil muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri.....	142
Şekil 4.9.	Yeşil muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri.....	146
Şekil 4.10.	Salatalıkların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri.....	156
Şekil 4.11.	Salatalıkların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri.....	157
Şekil 4.12.	Salatalıkların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri.....	161
Şekil 4.13.	Çileklerin muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri.....	172

Şekil 4.14.	Çileklerin muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri.....	173
Şekil 4.15.	Çileklerin muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri.....	176
Şekil 4.16.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının taramalı elektron mikroskobu ile kesitten alınan görüntüleri.....	198
Şekil 4.17.	LDPE/Zeolit kompozit filmlerinin sem görüntüleri.....	199
Şekil 4.18.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının taramalı elektron mikroskobu ile yüzeyden alınan görüntüleri.....	200
Şekil 4.19.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının taramalı elektron mikroskobu ile kesitten yakın çekim görüntüleri.....	200
Şekil 4.20.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının polarize mikroskobu ile alınan görüntüleri.....	201
Şekil 4.21.	1”, “5”, “6” ve “7” Numaralı Ambalajların Spektrofotometre ile Geçirgenlik ve Oposite Analizleri.....	202
Şekil 4.22.	“1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajların spektrofotometre ile pusluluk analizleri.....	203

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Ticari değeri yüksek meyvelerin etilen hassasiyetleri ve muhafaza şartları	7
Tablo 2.2.	Ticari değeri yüksek sebzelerin etilen hassasiyetleri ve muhafaza şartları	7
Tablo 2.3.	Bazı ticari oksijen tutucu katkıları.....	12
Tablo 2.4.	Bazı ticari karbondioksit tutucu ve üretici katkıları.....	13
Tablo 2.5.	Bazı ticari etilen tutucu katkıları.....	16
Tablo 2.6.	Bazı meyve ve sebzelerin farklı sıcaklıklardaki solunum hızları...	27
Tablo 2.7.	Bazı meyve ve sebzelerin tölere edebilecekleri O ₂ /CO ₂ seviyeleri.....	28
Tablo 2.8.	Alçak yoğunluklu polietilenin genel özellikleri.....	34
Tablo 2.9.	Doğrusal alçak yoğunluklu polietilenin genel özellikleri.....	36
Tablo 2.10.	Yüksek yoğunluklu polietilenin genel özellikleri.....	36
Tablo 2.11.	Polipropilen' in genel özellikleri.....	38
Tablo 2.12.	Polivinil klorür'ün genel özellikleri.....	40
Tablo 2.13.	Poliviniliden klorür'ün genel özellikleri.....	41
Tablo 2.14.	Mikroorganizmalar ve plastikler üzerindeki etkileri.....	69
Tablo 2.15.	Mikroorganizmalar ve insanlar üzerindeki etkileri.....	70
Tablo 2.16.	Gıda ambalajlamada kullanılan bazı antimikrobiyel ajanlar.....	72
Tablo 3.1.	Tez çalışmasında kullanılan zeolitler türlerinin genel özellikleri..	76
Tablo 3.2.	Tez çalışmasında kullanılan antifog katkıların genel özellikleri...	77
Tablo 3.3.	Tez çalışmasında kullanılan antimikrobiyel katkıların genel özellikleri.....	77
Tablo 3.4.	Plastik filmlerin, buğu önleyici özelliklerinin derecelendirilmesi için kullanılan değerlendirme ölçütlerinin tanımı.....	86

Tablo 4.1.	Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen adsorpsiyon test sonuçları.....	104
Tablo 4.2.	Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon test sonuçlarının ortalaması.....	104
Tablo 4.3.	Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen nihai adsorpsiyon test sonuçları.....	107
Tablo 4.4.	Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı nihai adsorpsiyon test sonuçlarının ortalaması.....	107
Tablo 4.5.	Buğu önleyici katkı maddelerinin performansını tespit etmek amacı ile gerçekleştirilen sıcak şartlandırma test değerlendirme sonuçları.....	109
Tablo 4.6.	Buğu önleyici katkıların performanslarını tespit etmek amacı ile gerçekleştirilen soğuk şartlandırma test değerlendirme sonuçları.....	110
Tablo 4.7.	Anti-mikrobiyel katkıların test sonuçları.....	113
Tablo 4.8.	Masterbatch ve ambalaj üretiminde kullanımına karar verilen katkıların kodları.....	115
Tablo 4.9.	Üretilen masterbatch katkıların kodları, isimleri ve MFI değerleri.....	116
Tablo 4.10.	Üretilen ambalajların kodları ve bileşimleri.....	117
Tablo 4.11.	Muzların muhafaza edildiği “1”, “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri.....	126
Tablo 4.12.	“1”, “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları.....	130
Tablo 4.13.	Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin duyu analizi sonuçları.....	132
Tablo 4.14.	Yeşil muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri.....	145

Tablo 4.15.	“1” , , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları.....	149
Tablo 4.16.	Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örneklerinin duyuşal analiz sonuçları.....	150
Tablo 4.17.	Salatalıkların muhafaza edildiği “1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri.....	160
Tablo 4.18.	“1” , , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları.....	164
Tablo 4.19.	Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin duyuşal analiz sonuçları.....	165
Tablo 4.20.	Çileklerin muhafaza edildiği “1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri.....	175
Tablo 4.21.	“1” , , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları.....	179
Tablo 4.22.	Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin duyuşal analiz sonuçları.....	180
Tablo 4.23.	Raf ömrü analizleri neticesinde başarılı olan ambalaj kodları ve bileşimleri.....	186
Tablo 4.24.	“1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajların diferansiyel taramalı kalorimetre test sonuçları.....	189
Tablo 4.25.	“1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajların termogravimetrik analiz test sonuçları.....	192
Tablo 4.26.	“1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajların kül testi sonuçları..	194
Tablo 4.27.	“1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajların yapısında kullanılan katkı maddelerinin kül testi sonuçları.....	195
Tablo 4.28.	“1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlarının formülasyonlarına bağlı olarak elde edilmesi gereken tahmini kül testi sonuçları.....	195

Tablo 4.29.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının FTIR spektrumlarında gözlemlenen karakteristik adsorpsiyon bantları.....	196
Tablo 4.30.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının MFI test sonuçları.....	197
Tablo 4.31.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının çekme testi sonuçları.....	204
Tablo 4.32.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları.....	206
Tablo 4.33.	“1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik değerlerindeki yüzdesel azalmalar.....	206

ÖZET

Anahtar kelimeler: Modifiye Atmosferde Paketleme, Polimer Kompozit Ambalajlar, Aktif Ambalajlama, Alçak Yoğunluklu Polietilen, Zeolit

Bu doktora tez çalışmasında; ambalajlama sektöründe yaygın bir kullanıma sahip alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) esaslı gıda ambalajlarına, zeolit minerallerinin eklenmesiyle yüksek etilen/karbondioksit adsorpsiyon özellikleri ile uygun gaz geçirgenlik özelliklerinin kazandırılması planlanmıştır. Bunun yanında gümüş iyonları ile antimikrobiyel özelliklerin, glükol mono oleat gibi yüzey aktif katkı maddeleri ile de buğu önleyici özelliklerin kazandırılması hedeflenmiştir.

Bu hedef doğrultusunda; zeolit mineralleri, glükol mono oleat gibi yüzey aktif katkı maddeleri ve gümüş iyonları içeren antimikrobiyel katkı maddeleri, çift vidalı ekstrüder ile katkı masterbatchleri formunda üretilmiştir. Şişirme film süreçlerinde, üretilen bu katkı masterbatchlerinin, farklı oranlarda kullanılması ile de 260x370 mm ebatlarındaki ambalaj filmleri üretilmiştir.

Üretilen kompozit yapı ambalajların, içerisinde muhafaza edilen ürünler üzerindeki etkilerini incelemek için raf ömrü analizleri gerçekleştirilmiştir. Raf ömrü analizlerinde; ambalajlar içerisinde muz, çilek gibi ürünler muhafaza edilmiş ve ortamdaki gaz değişimleri ile ürün özellikleri periyodik olarak takip edilmiştir. Bu analizler neticesinde; ambalaj yapısına eklenen ağırlıkça %4 oranında modifiye edilmiş doğal zeolit mineralleri sayesinde ortamdaki etilen ve karbondioksit gazlarının %90 gibi yüksek oranlarda adsorbe edildiği belirlenmiştir. Ayrıca gaz geçirgenlik testleri; ambalajların oksijen geçirgenlik değerlerinin %47, karbondioksit geçirgenlik değerlerinin ise %82'e varan oranlarda arttığını göstermektedir. Bunun yanında; yapıya eklenen ağırlıkça %6 oranında Sorbitan Monolat esaslı yüzey aktif katkı maddeleri ile %1 oranında zeolit esaslı gümüş iyonları sayesinde üstün buğu önleyici özellikler ile %98.703 gibi yüksek bir antimikrobiyel etkinlik elde edilmiştir. Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerin raf ömürlerinin ise ürün tipine bağlı olarak 2 ile 4 kat arasında değişen oranlarda arttırılabildiği belirlenmiştir.

Raf ömrü analizlerinin yanında, kompozit yapı ambalajların fiziksel ve kimyasal özelliklerini tespit etmek için diferansiyel taramalı kalorimetre, termogravimetrik analizler, taramalı elektron mikroskobu ile mekanik analiz yöntemleri kullanılmıştır. Bu analizlerde; AYPE içerisine eklenen katkıların, homojen bir şekilde dağıldığı, çekme mukavemeti gibi mekanik özellikleri değiştirmediği, termal bozunma sıcaklıklarını arttırmakla birlikte kristalizasyon ve ergime sıcaklıklarında büyük bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir.

DEVELOPING COMPOSITE LDPE PACKAGES FOR INCREASING THE SHELF LIVES OF FRESH FRUIT AND VEGETABLES

SUMMARY

Key Words: Modified Atmosphere Packaging, Polymer Composite Packages, Active Packaging, Low Density Polyethylene, Zeolite

In this dissertation study, it is planned to give high ethylene/carbondioxide adsorption properties and suitable gas permeability properties by adding zeolite minerals to low density polyethylene (LDPE) based food packages which have widely use in packaging industry. Furthermore, it is also aimed to give antimicrobial properties by silver ions and anti-fogging properties by surfactants like glycol mono oleate. In line with this purpose; zeolite minerals were produced in additive masterbatch forms by surfactant additives like glycol mono oleate and antimicrobial additives including silver ions and twin-screw extruder. Packaging films with the dimensions of 260x370 mm were produced by adding these additive masterbatches with different concentrations to blown film processes.

Shelf life analyses were performed in order to analyze the effect of composite packages on the products preserved inside them. In shelf life analyses, products like banana and strawberry were stored in the packages and gas changes in the environment and product properties were followed periodically. As a consequence of these analyses; it was determined that ethylene and carbondioxide gases in the environment were adsorbed by such a high level, 90% by adding modified natural zeolite minerals to package structure with 4%wt. Besides; gas permeability tests showed that oxygen and carbondioxide permeability values increased by up to 47% and 82% respectively. Moreover; superior anti-fogging properties and high antimicrobial effectiveness like 98.703% were obtained by surfactants based on Sorbitan Monolorat as 6%wt. and zeolite based silver ions as 1%wt. added to the structure respectively. It was determined that, shelf lives of the products stored inside the packages can be increased by different ratios between two to four times according to product types. Besides shelf life analyses, differential scanning calorimetry, thermo gravimetric analyses, scanning electron microscopy and mechanical analyses techniques were used in order to determine the physical and chemical properties of composite packages. In these analyses; it was determined that additives added to LDPE were dispersed homogenously, don't change the mechanical properties such as tensile strength, don't have a big effect on the crystallization and melting temperatures even if they increase the thermal degradation temperatures.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ülkemizde yapılan araştırmalar, yıllık 40 milyon ton taze meyve ve sebze üretimimizin % 25' inin, tüm gıda ürünlerinin ise % 10' unun tüketilemeden çöpe atıldığını göstermektedir. Özellikle taze meyve ve sebze üretimindeki % 25 oranındaki kaybın büyük bir kısmı tarladan sofraya uzanan yoldaki ara kademelerin fazlalığı ve muhafaza imkânlarının yetersizliğinden kaynaklanmaktadır. Küresel ısınma, ekonomik kriz ve artan nüfus nedeni ile milyonlarca kişinin en temel gıda maddelerine ulaşamadığı günümüzde, bu ürünlerinin muhafazasından kaynaklanan kayıpların engellenmesi ve raf ömürlerinin uzatılabilmesi çok daha büyük bir öneme sahiptir [1].

Gıda ürünlerinin muhafazası ve raf ömrünün uzatılabilmesi için ilk basamak ise, bu ürünlerde meydana gelen bozunma mekanizmalarının net olarak anlaşılabilmesidir. Bu konuda, günümüze kadar yapılmış birçok akademik çalışma ile bozunma mekanizmaları açık bir şekilde ortaya konulmuştur. Bu çalışmalara göre; taze meyve ve sebze gibi gıda ürünlerinde gözlemlenen ve fizyolojik yaşlanma olarak da adlandırılabilen bozunma mekanizmalarının ana nedeni, hasattan sonra da solunum ve terleme gibi fizyolojik aktivitelerin devam etmesidir. Bu süreçte; ürünlerin bünyesindeki şeker gibi besin maddelerinin havadaki oksijen ile parçalanmasıyla karbon dioksit, su buharı, aroma maddeleri ve etilen gazı ortaya çıkmaktadır [2,3,4]. Özellikle ürünlerin bitkisel bir büyüme hormonu olarak ifade edilen etilen gazına maruz kalması, yaşlanmayı ve bozunmayı hızlandırarak raf ömrünü daha da kısaltmaktadır [5, 6, 7].

Bu açıklamalardan da görülebileceği üzere, taze meyve ve sebze gibi ürünlerin solunum hızı ile bozunma mekanizmaları arasında direkt bir ilişki söz konusudur. Solunum hızına etki eden en önemli faktörler olarak ürünün saklandığı ortamdaki havanın bileşimi ve sıcaklık gösterilebilir. Ürünün saklandığı atmosferdeki oksijen

oranının belirli bir seviyenin üzerinde bulunması, solunumu hızlandırıcı bir etki yaratmaktadır. Oksijen oranının düşürülmesi ve karbondioksit oranının artırılması ile de solunum hızını azaltıcı bir etki yaratılabilmektedir. Bunun yanında ürünlerin solunumu neticesinde ortaya çıkan, solunum hızını dolayısı ile yaşlanmayı ve bozunmayı hızlandıran etilen reseptörünün bağlanma kolaylığının da, ortamdaki oksijen ve karbondioksit gazları ile direk ilişkili olduğu dikkate alınması gereken bir diğer önemli husustur. Etilen reseptörünün bağlanma kolaylığı, ürünün muhafaza edildiği ortamın oksijen oranının artması ile artarken karbondioksit oranının artması ile azalmaktadır [4, 8, 9, 10].

Solunum hızını etkileyen diğer bir önemli faktör olan Sıcaklık ise ürünün bozulmasına etki eden fiziksel, biyokimyasal, mikrobiyolojik ve fizyolojik reaksiyonların çoğunda etkindir. Özellikle de; solunum, terleme ve olgunlaşmayı içeren metabolik faaliyetlerdeki en önemli değişkendir. Sıcaklıktaki her 10 °C' lik artış bu reaksiyonları 2 ya da 3 kat arttırmaktadır. Ancak meyve ve sebzelerde, sıcaklığın belirli bir derecenin altına düşürülmesi, bu ürünlerde çeşitli fizyolojik bozulmalara da sebep olabilmektedir [11, 12].

Taze meyve ve sebze gibi gıdaların ifade edilen bu bozunma mekanizmaları esas alınarak geliştirilmiş ve günümüzde kullanılan en etkili muhafaza yöntemi , “ Atmosfer Kontrollü Depolarda Muhafaza” tekniğidir. Bu tip depolar da, soğutmaya ilaveten ambar havası da bileşimi bakımından değiştirilebilir. Havanın bileşiminin değiştirilmesindeki ana prensip, oksijen oranının düşürülmesi, karbondioksit oranının yükseltilmesi ve ortamdaki etilen gazının uzaklaştırılması ile ürünlerin solunum hızının mümkün mertebede yavaşlatılabilmesi ve böylelikle uzun raf ömürlerinin elde edilebilmesidir [8].

Atmosfer kontrollü depolarda muhafaza tekniği; hasattan sonra, ürünlerin satış reyonlarına ulaşmaya kadarki süreçte bozulmadan korunması için en etkili yöntemdir. Fakat bu muhafaza tekniklerinde; uygun ortamı oluşturmak için gerekli tesisin yatırım ve işletme masraflarının yüksek olması yanında uzun raf ömrü için gerekli koşulların sadece depo içerisinde sağlanabilmesi gibi olumsuzluklar, kullanımlarını kısıtlayan faktörler olarak ifade edilebilir.

Bu olumsuzluklar göz önüne alınarak son dönemlerde gerçekleştirilen çalışmalar, ambalajlama teknikleri üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Bu doğrultuda; geliştirilmiş ve günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan aktif ve modifiye atmosferde ambalajlama teknikleri ile atmosfer kontrollü depolarda muhafaza tekniğinin, bahsedilen tüm dezavantajları ortadan kaldırılabilmekte ve gıda ürünleri son tüketiciye bozulmadan, en düşük maliyet ile güvenilir bir şekilde ulaştırılabilmektedir.

Aktif ve modifiye atmosferde ambalajlama teknikleri, gıdayı sadece dış etkenlerden belli bir miktarda koruyan geleneksel ambalaj materyallerine, çeşitli aktif bileşenlerin katılması ile raf ömrünü uzatabilecek özelliklerin kazandırılması esasına dayanmaktadır [13, 14, 15, 16]. İfade edilen bu esas doğrultusunda yürütülen doktora tez çalışmamızda ise pasif modifiye atmosfer ambalajlama tekniğine uygun ve içerisinde muhafaza edilecek gıdaların raf ömrünü uzatabilecek özelliklerde, kompozit yapıya sahip gıda ambalajların geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Çalışma kapsamında; ambalajlama sektöründe yaygın bir kullanıma sahip alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) esaslı gıda ambalajlarına, doğal ve sentetik zeolit mineralleriyle etilen ve karbondioksit gazı adsorpsiyon özellikleri ile ambalaj içerisindeki ürünlerin uzun raf ömrü için gerekli atmosferik ortamın teşkiline olanak sağlayacak gaz geçirgenlik özellikleri kazandırılacaktır. Bunun yanında; nano-gümüş iyonları ile antimikrobiyel özellikler ve glikol mono oleat (GMO) gibi yüzey aktif katkı maddeleri ile de buğu önleyici özellikler elde edilecektir. Çalışma neticesinde elde edilecek polietilen esaslı kompozit bir yapıya sahip gıda ambalajlarının, diğer ambalajlama yöntemlerine nazaran daha etkin ve ekonomik bir koruma sağlaması suretiyle taze meyve ve sebzelerin raf ömrünü en az 2 kat uzatabileceği öngörülmektedir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Taze Meyve ve Sebzelerin Bozulma Mekanizmaları

Taze meyve ve sebzelerin muhafazası ve raf ömrünün uzatılabilmesi için ilk basamak, bu ürünlerde meydana gelen bozulma mekanizmalarının tam olarak anlaşılabilmesidir. Bu konuda, günümüze kadar yapılmış birçok akademik çalışma ile bozulma mekanizmaları net bir şekilde ortaya konulmuştur [1].

Bu çalışmalara göre; taze meyve ve sebzeler, belirli dönemlerde yüksek miktarlarda hasat edilmekte ve saklama koşullarına bağlı olarak hasat sonrası tazeliklerini bir süre daha koruyabilmektedirler. Bu süreçte; meyve ve sebzeler, gelişme devresi süresince bünyelerinde biriktirdikleri, nişasta ve şeker gibi karbonhidratlardan oluşan depo maddelerini, zamanla tüketirler ve bundan dolayı, kalitelerinde düşme ve tatlarında bozulmalar meydana gelir [2, 3, 4].

Meyve ve sebzelerde görülen ve fizyolojik yaşlanma olarak tanımlanabilecek bu olayının asıl nedeni, hasattan sonra da olgunlaşma sürecinin bir parçası olan, respirasyon yani solunum olayının devam etmesidir. Bu süreçte; ürünlerin bünyelerinde bulunan şeker ve nişasta gibi karbonhidratlar, oksijen (O_2) ile parçalanarak, ürünün canlılığını devam ettirmesi için gerekli enerji sağlanmakta ve karbondioksit (CO_2), su buharı, aroma maddeleri ve etilen gazı ortaya çıkmaktadır [2, 3, 4].

Bu ifadelerden de anlaşılacağı üzere; ürünlerin solunum hızı ile bozulma mekanizmaları arasında direk bir ilişki söz konusudur. Hasat sonrası taze meyve ve sebzelerin solunum hızı ise ürünlerin muhafaza edildiği ortamın sıcaklığına, ortamdaki oksijen, karbondioksit ve etilen gazlarının oranına bağlıdır [2].

Ürünlerin muhafaza edildiği ortamın sıcaklığı; ürünün bozulmasına etki eden fiziksel, biyokimyasal, mikrobiyolojik ve fizyolojik reaksiyonların çoğu, özellikle de solunum, terleme ve olgunlaşmayı içeren metabolik süreçlerdeki en önemli değişkendir. Sıcaklıktaki her 10 °C' lik artış bu reaksiyonları 2 ya da 3 kat arttırmaktadır. Ancak meyve ve sebzelerde, sıcaklığın belirli bir derecenin altına düşürülmesi de, çeşitli fizyolojik bozulmalara sebep olabilmektedir [11, 12].

Bunun yanında; taze meyve ve sebzelerin muhafaza edildiği ortam atmosferindeki oksijen oranının belirli bir seviyenin üzerinde bulunması da, solunumu hızlandıran bir etkidir. Muhafaza edilmek istenen ürünlerin tipine bağlı olarak, oksijen oranının düşürülmesi ve karbondioksit oranının arttırılması ile solunum hızını azaltıcı bir etki elde edilebilmektedir [4, 8, 9, 10]. Taze meyve ve sebzelerin solunumu neticesinde ortaya çıkan etilen gazı ise; meyve ve sebzelerin solunum hızını arttırmakta ve bunun sonucunda birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırmaktadır. Sebep olduğu doku yumuşaması yüzünden gıda mikroorganizmalara karşı dirençsiz hale gelmektedir. Ayrıca klorofil yıkımını hızlandırarak yeşil meyve ve sebzelerin sararmasına sebep olmaktadır. Ürünlerin solunumu neticesinde ortaya çıkan ve solunum hızını dolayısı ile yaşlanmayı ve bozunmayı hızlandıran etilen reseptörünün bağlanma kolaylığının, ortamda oksijen bulunması ile artmakta karbondioksit bulunması ile de azalmakta olduğu dikkat çekici diğer bir noktadır [4, 8, 9, 10].

Şimdiye kadar ifade edilenlere ek olarak; taze sebze ve meyvelerde gerçekleşen, terleme olayı ile bakteriler, mayalar ve küflerin neden olduğu mikrobiyolojik faaliyetlerde, bozulma mekanizmalarında büyük etkilere sahiptir. Terleme nedeni ile meydana gelen bozulmalar, ürünün depolama sırasında devamlı olarak su kaybetmesinden kaynaklanmaktadır. Meyve ve sebzeler ortalama olarak %75–95 arasında su içerirler. Depolama sırasında bu suyun bir kısmı terleme ile kaybolur. Terleme sonucu su kaybı ile meyve ve sebzeler pörsür, buruşur ve böylece genel kalite kaybı ortaya çıkar. Genel bir ilke olarak, meyvelerin yaklaşık %4–6, sebzelerin %3–5 oranında su kaybetmeleri onların buruşup pörsümelerine neden olmaktadır [4, 8, 9, 10].

Terleme hızı; ortamın sıcaklığına, meyve ve sebzenin solunum hızına ve çeşidine ve özellikle dış dokuların morfolojik yapısına bağlı olarak değişir. Bu yüzden, meyve ve sebzelerin soğukta depolanmasında, depoda belli bir bağıl nem oluşturularak, depo sıcaklığı düşürülerek ve depo havasının hareketi belli sınırlarda tutularak terleme kontrol altına alınıp, terleme sonucu beliren kalite düşmesi önlenir. Fakat terleme, depo neminin gereğinden fazla yükseltilmesi yoluyla durdurulursa, terleme ile birlikte dokudan ayrılıp uzaklaşmış ve bazıları zararlı olan metabolizma ürünleri, meyve ve sebzelerin dış doku ve kabuklarında birikerek, kabuk ve ette,” fizyolojik zararlanmalar” olarak ifade edilen esmer lekeler oluşturabilir [17, 18].

Mikrobiyolojik faaliyetlerin neden olduğu bozulmalara ise bakteriler, mayalar ve küfler neden olmaktadır. Mikroorganizmaların yol açtığı bu bozulmalar neticesinde, taze sebze ve meyvelerin, tekstür, koku ve aromalarında bozulmalar meydana gelebilir. Ayrıca ürettikleri toksin veya diğer metabolitleriyle de gıdaları sağlık ve kalite açısından riskli hale getirebilir. Bu duruma Erwinia denilen bakteri türlerinin neden olduğu ürün bozulmaları örnek olarak verilebilir. Bu bakteri türleri uygun koşullarda patates gibi sebzelerde lentillerden doku içine girerek fazla miktarda ekstrasellular enzimler salgırlar. Bu enzimler hızla dokuları yumuşatır. Bazen yumuşamış dokularda saprofitik bakteriler de gelişir ve oldukça kötü bir kokuya yol açmalarının yanında, ürünlerinde hızla bozulmasına yol açarlar [18].

Günümüzde; yukarıda mümkün olduğunca geniş bir şekilde izah edilmeye çalışılan bozulma mekanizmaları göz önünde bulundurularak, neredeyse tüm taze meyve ve sebzelerin muhafazası esnasında gereksinim duydukları, raf ömrünü uzatabilecek, en uygun atmosfer bileşimini ve sıcaklık değerleri tanımlanmıştır. Aşağıdaki Tablo.2.1 ve Tablo.2.2’ de; ticari değeri yüksek bazı meyve ve sebzeleri muhafaza etmek için tanımlanmış atmosfer bileşimleri, sıcaklık değerleri ve etilen duyarlılıkları görülmektedir. Eğer ürünler; Tablo.2.1 ve Tablo.2.2’ de verilen, muhafaza şartlarında depolanır/saklanır ise diğer atmosfer koşullarına nazaran çok daha uzun bir raf ömrü elde edilebilecektir [17].

Tablo 2.1. Ticari değeri yüksek meyvelerin etilen hassasiyetleri ve muhafaza şartları

Ürün Adı	Muhafaza Sıcaklığı	Muhafaza Nem Oranı	Etilen Hassasiyeti
Ayva	2-4 °C	%80-85	Düşük
Çilek	0-1 °C	%90-95	Düşük
Kestane	2-4 °C	%85-90	Düşük
Kiraz	0-1 °C	%90-92	Düşük
Y.Limon	14-16 °C	%90-95	Düşük
Nar	5-7 °C	%85-90	Düşük
Üzüm	0-2 °C	%90-95	Düşük
Erik	0-3 °C	%90-92	Orta
İncir	0-2 °C	%90-93	Orta
Armut	1-3 °C	%90-93	Yüksek
Sarı Limon	10-14 °C	%85-90	Yüksek
Kayısı	0-1 °C	%90-92	Yüksek
Yeşil Muz	14-16 °C	%85-90	Yüksek
Portakal	5-7 °C	%85-90	Yüksek
Elma	0-4 °C	%85-90	Yüksek

Tablo 2.2. Ticari değeri yüksek sebzelerin etilen hassasiyetleri ve muhafaza şartları

Ürün Adı	Muhafaza Sıcaklığı	Muhafaza Nem Oranı	Etilen Hassasiyeti
Bakla	6-8 °C	%90-95	Düşük
Bamya	8-12 °C	%90-95	Düşük
Fasulye	4-8 °C	%90-95	Düşük
Havuç	0-4 °C	%90-95	Düşük
Salatalık	8-12 °C	%90-95	Düşük
Ispanak	2-4 °C	%90-95	Düşük
Kışlık Kabak	6-12 °C	%75-85	Düşük
Lahana	0-4 °C	%90-95	Düşük
Sarımsak	0-4 °C	%65-70	Düşük
Çarli Biber	9-10 °C	%90-95	Orta
Dolma Biber	8-12 °C	%90-95	Orta
Domates	7-8 °C	%90-95	Orta
Kuru Soğan	0-4 °C	%75-80	Orta
Brokoli	2-4 °C	%90-95	Yüksek
Enginar	1-3 °C	%90-95	Yüksek
Yazlık Kabak	7-10 °C	%85-90	Yüksek
Kereviz	0-4 °C	%90-95	Yüksek
Mantar	0-2 °C	%90-95	Yüksek
Patlıcan	8-12 °C	%90-95	Yüksek

2.2. Taze Meyve ve Sebzelerin Muhafazasında Ambalajlamanın Önemi

Bilimsel anlamda ambalajlama yeni bir kavram olmasına karşın, kökeni insanlığın tarihi kadar eskidir. İlkel insanlar, yemediği etleri ağaç yapraklarına sararak, içmediği suyu ise hayvan derilerine doldurarak muhafaza etmekteydiler. Uygarlaşma sürecinde, ambalaj olarak kullanılan yaprak ve hayvan derileri, zamanla yerlerini çömlek, tahta fiç ve şişelere, günümüzde ise metal ve plastik ambalajlara bırakmıştır. Ambalajlamanın geliştirilmesine neden olan ana etken, her ne kadar gıda ürünlerini saklamak veya daha uzun süre muhafaza etmek olarak görülse de; ambalajlama gıda sanayisinde olduğu kadar, bütün sanayi dalları içinde stratejik bir önem taşımaktadır.

En temel şekli ile ambalaj; içerisinde bütünlüğünü koruduğu ürünü muhafaza eden, ürün özelliğinin devamlılığını sağlayan ve alıcıya ürün hakkında bilgi veren maddeler ile sarma işlemi olarak tanımlanabilir. Gıda sanayisinde ise ambalaj; gerek işlenmiş, gerekse taze tüketilen gıdaları dış etkenlerden koruyan, üretimden tüketime kadar geçen sürede niteliklerinin ve kalitelerinin değişmesini kısmen ve tamamen engelleyen, renk ve şekil bakımından alıcının ilgisini çekebilme özelliğini sağlayan maddeler ile sarma işlemi olarak ifade edilmektedir.

Bu ifadeler doğrultusunda, gerek işlenmiş, gerekse taze tüketilen gıdaların uygun ve etkin bir şekilde ambalajlanması; gıdaların tahmin edilen raf ömürleri süresince uygun koşullarda muhafaza edilmesi, kalite ve özelliklerinin korunması, bozulmaların ve kayıpların engellenmesi açısından büyük bir zorunluluktur. Bu bakımdan; gıda kayıplarını azaltmak ve gıda güvenliğini sağlamak için uygun metot ve ambalaj malzemesinin kullanılması, gıda ambalajlamanın her zaman odak noktası olmaktadır [13, 18].

Gıda ambalajlamanın önemi; ürün, tüketici, çevre ve ekonomik açılardan farklılık arz etmektedir. Ürün açısından bakıldığında gıda ambalajlama, gıdaların besin değerlerinin kaybetmeden raf ömürlerinin uzatılmasında, gıdaların raf ömürleri süresince üstün kalite ve güvenle muhafaza edilmesinde, gıdaların biyolojik, mikrobiyolojik, kimyasal ve fiziksel bozulmaların azalmasında etkin bir öneme

sahiptir [18]. Tüketici açısından ise, gıdanın tüketiciye estetik ve sağlıklı bir şekilde sunulmasına, tüketicinin gıda hakkında bilgilendirilmesine ve tüketici sağlığının korunmasına yardımcı olması bağlamında etkin bir öneme sahiptir.

Tüm bunların yanında; ambalajlama ürünün pazarlama işlevi içerisinde de çok önemli bir yere sahiptir. Yöneticiler tasarıma ve ambalaj araştırmalarına yatırılan paranın, genellikle medya reklâmcılığına yatırılan paradan çok daha büyük bir getiri sağladığını düşünmektedirler. Zira ambalaj iyi planlanıp tasarlandığı zaman, pazarlamacıların üzerinde titizlikle durduğu marka imajı ya da marka binincini yakalamayı sağlayan en önemli etkidir [18].

Sonuç olarak; günümüzde ambalaj, insan yaşamının önemli bir kısmında yer almakta, tüketici ve işletmelere sağladığı fayda ile de önemli ve sürekli gelişen bir sektör haline gelmiştir. Özellikle teknoloji devrimi ile kentlerde iş yaşamının yoğunlaşması, bayanların iş yaşamına daha çok girmesi, iş yerleriyle evlerin arasındaki uzaklığın artması, öğle yemeklerinde eve geliş ve gidiş olanaklarının kalkması, hazır yiyecek üreten tesislerin gelişmesi nedeniyle ambalaj talebi gün geçtikçe artmaktadır. Artık günlük yaşamımızın doğal ve alışılmış bir parçası haline gelen ambalajlar, küçük bir detay olmaktan da çıkmış ve ürünlerin önemli bir boyutunu teşkil eder hale gelmişlerdir. Öyle ki artık ambalajlar, tüketicilerin seçimini de doğrudan etkilemekte ve yönlendirmektedirler.

Tüketicilerden gelen şikâyetlerin büyük bölümü, ambalajlanmayan ya da hatalı ambalajlanan ürünlerden kaynaklanmaktadır. Örneğin taze meyve ve sebzeler, son derece duyarlı, en hafif etkiye tepki veren ürünlerdir. Bu nedenle tüm taze meyve ve sebzeler, büyük bir titizlik ile ambalajlanmalı ve zedelenmeden tüketici raflarına taşınmalıdır. Eğer bu şekilde hareket edilmez ise büyük kayıplara neden olunabileceği açıktır.

Zaten ülkemizde yapılan araştırmalar, yıllık 40 milyon ton taze meyve ve sebze üretimimizin % 25' inin, tüm gıda ürünlerinin ise % 10' unun tüketilemeden çöpe atıldığını göstermektedir. Araştırmacılar özellikle, taze meyve ve sebze üretimindeki % 25 oranındaki bu kaybın büyük bir kısmının, ürünlerin ambalajlanmaması nedeni

ile meydana geldiğini ve bu durumdan dolayı da yılda yaklaşık 3,8 milyar dolarlık bir kayıp ile karşı karşıya kaldığı ifade etmektedirler [1]. Sadece bu örnek bile, ambalaj sektörünün önemini ve ekonomiye sağlayacağı yararı açık bir şekilde göstermektedir.

2.3. Aktif Ambalajlama

Gıda sanayinde ambalaj; içine konulan gıdaların son tüketiciye bozulmadan, en az toplam maliyetle güvenilir bir şekilde ulaştırılması ve tanıtılmasını sağlayan bir araç olarak tanımlanmaktadır. Tüketici istekleri, gıdanın ilk günlük tazeliğini koruyacak ve gıdaya daha az korucu madde katılımıyla raf ömrünü artırıcı yöntemlerin geliştirilmesi yönünde artmaktadır. Bu doğrultuda geliştirilen paketleme yöntemlerinden biri olan aktif paketleme sistemi, değişen tüketici istekleri ve pazar koşulları göz önüne alınarak geliştirilmiştir [13, 18].

Geleneksel ambalajlama yöntemlerinde kullanılan ambalaj malzemeleri, gıdaları belirli düzeyde dış etkenlerden koruyabilen bir bariyer özelliğe sahiptirler. Yani gıdaların kalitelerinin korunması ve raf ömürlerinin uzatılması bağlamında yetenekleri sınırlıdır. Ancak gıda kayıplarının azaltılması, tüketiciye daima sağlıklı ve raf ömrü uzun ürünlerin sunulabilmesi için uygun ambalaj malzemelerinin ve ambalajlama tekniklerinin kullanımı, gıda ambalajlama teknolojisinin günümüzdeki en temel hedefi olmuştur [18].

Bu doğrultuda yapılan çalışmalar sonucunda “aktif ve akıllı ambalajlama” olarak adlandırılan çağdaş ambalajlama teknolojileri geliştirilmiştir. Aktif ambalajlama, bozulma reaksiyonlarının hızının azaltılması ve gıdanın raf ömrünün daha da uzatılabilmesi için ambalaj içerisindeki ortamın değiştirilmesi veya modifiye edilmesidir [18]. Aktif ambalajlama teknolojisinde; çeşitli aktif bileşenler ambalaj malzemesine eklenerek ya da ambalaj içerisine ayrı tablet veya kesecikler halinde konularak ambalaja, etilen ve karbondioksit gibi gazları tutma özelliği, antimikrobiyel özellikler ile antioksidan ve aromanın korunması gibi bazı ek işlevler kazandırılmaktadır [7, 15, 18].

Aktif ambalajlama sistemleri çalışma prensiplerine göre “ aktif salıcı-yayıcı” sistemler ve “aktif emici-tutucu” sistemler olmak üzere ikiye ayrılır. Bu sistemlerde; oksijen tutucular, etilen tutucular, karbondioksit tutucu ve salıcılar, etanol ve antioksidan salan tablet, kesecik veya katkılardan yararlanılmaktadır. Bu tablet, kesecik ve katkıları hakkında detaylı bilgi aşağıdaki bölümde verilmiştir.

2.3.1. Oksijen tutucular

Gıdaların Bozulmasında, oksijen varlığında gıda bileşenlerinin oksidasyonu veya gıdalarda bulunan bozulma etkeni mikroorganizmaların etkinlikleri sonucu ortaya çıkan çeşitli değişimler ve oluşan metabolitler son derece önemli yer tutar.

Tüm yaşamsal yağ asitleri, A, C ve E vitaminleri, bazı aminoasitler, renk maddeleri ve gıda aroma maddeleri oksijene oldukça duyarlıdır. Bunun yanında çeşitli bakteri, maya ve küflerin gelişimlerinde de, oksijen oldukça etkin bir konumdadır. Dolayısı ile O₂'li ortamlar da muhafaza edilen gıda maddeleri; oksidatif veya mikrobiyel bozulmalara uğrayarak, gıdada, acı tat oluşumuna, renk ve koku bozulmalarına sebep olmaktadır [13, 15, 18, 19].

Bu bağlamda; dilimlenmiş, pişirilmiş ve kükürtlenmiş et ve kanatlı etler, kahve, çay, balık, süttozu, toz yumurta, baharatlar gibi oksijene duyarlı gıdalar modifiye atmosferde ve vakum altında paketlenerek, yapılarında meydana gelebilecek bozulmalar engellenebilmektedir. Fakat ifade edilen uygulamalarda bile oksijen tamamen ambalaj içerisinden uzaklaştırılmadığı için üründe meydana gelebilecek bozulmalar tam anlamı ile önlenememekte ve raf ömrü istenilen oranlarda arttırılamamaktadır. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak amacı için ise oksijen tutucular geliştirilmiş olup günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [13, 15, 18, 19].

Genel olarak, oksijen tutucu olarak kullanılan maddeler; oksijen ile demir tozu oksidasyonu, askorbik asit oksidasyonu, fotosentetik boya oksidasyonu ve enzimatik oksidasyon gibi kimyasal ve enzimatik yöntemler ile reaksiyona girebilen maddelerdir. Bu maddelerden oluşan ve gaz geçirebilen malzeme içerisinde

konumlandırılmış saketler veya keseciklerden imal edilmiş oksijen tutucuların kullanımı ile ambalajlama sonrası geride kalan oksijen tutularak, oksijene duyarlı gıdaların bozulmaları azaltılabilmekte ve dolayısı ile oksijene duyarlı A, B, C vitaminleri gibi besin bileşenlerinin korunmasını sağlanabilmektedir [7, 15, 20, 21].

Günümüzde yaygın olarak kullanılan ticari oksijen tutucular demir oksidasyonu prensibine göre geliştirilmişlerdir. Örneğin bu tip oksijen tutuculardan biri olan Ageless® (Mitsubishi Gas Chemical Co, Japonya) ; etken maddesi gaz geçirgen poşete yerleştirilmiş demir(II) oksit olan bir sakettir. Saket 1 gr. demirin 300 cm³ oksijenle reaksiyona girmesine bağlı olarak, ambalaj içerisine yerleştirildikten sonra ambalaj ortamındaki oksijen seviyesi birkaç saat içinde %0.01 düşmektedir [22]. Ticari alanda kullanılan diğer oksijen tutucu katkıları ise Tablo.2.3’ de listelenmiştir.

Tablo 2.3. Bazı ticari oksijen tutucu katkıları

Ticari Adı	Üretici Firma	Formu	Aktif İçeriği
Ageless	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japonya)	Kesecik	Demir esaslı
Freshlizer	Toppan Printing Co. (Japonya)	Kesecik	Demir esaslı
Seaquil	Nippon Soda Co. (Japonya)	Kesecik	Demir esaslı
Tomatsu	Oji Kako Co. (Japonya)	Kesecik	Cotechol
Oxyguard	ToyoSeikan Kaisha Ltd. (Japonya)	Plastik tepsi	Demir esaslı
FreshMax	Multisorb Technologies Inc. (ABD)	Etiket, Kesecik	Demir esaslı
Amosorb	Amoco Chemicals (ABD)	Plastik Film	Gizli
PureSeal	Advanced Oxygen Technologies Inc.	Şişe Kapağı	Askorbat/Metalik
Darex	Grace Performance Chemicals (ABD)	Şişe Kapağı	Askorbat/Sülfür

2.3.2. Karbondioksit tutucu ve üreticiler

Yüksek oranda karbondioksit birçok gıda da mikrobiyel üreme ve gelişmeyi yavaşlatmak ya da önlemek amacı ile yaygın ölçüde kullanılmaktadır. Örneğin Et ve tavuk gibi bazı ürünler için %10–80 düzeyinde CO₂'in ambalaj içerisinde bulunması istenir. Çünkü yüksek miktarlardaki CO₂, mikrobiyel gelişmeyi engelleyerek raf ömrünün uzamasını sağlamaktadır. Ambalajlamada kullanılan malzemenin CO₂

geçirgenliği, O₂ geçirgenliğinden daha fazla ise ambalaj içerisine mikrobiyel gelişmeyi kontrol altında tutmak için CO₂ üretici sistemler yerleştirilebilir [18, 20].

Bazı durumlarda ise gıdalarda bozulma veya solunum tepkimeleri sonucunda oluşan karbondioksitin ambalajdan uzaklaştırılması gerekir. Örneğin, kahve kavrulduğunda, şeker ve aminler arasında gerçekleşen strecker bozunma tepkimeleri bağlamında çok fazla miktarda CO₂ oluşmaktadır. Kahve kavrulduktan sonra alüminyum folyo esaslı bir ambalaja konulur ise, başlangıçta oluşan karbondioksit uzaklaştırılsa bile, sonradan üretilen CO₂ gazı, ambalajın şişmesine ve hatta patlamasına yol açabilmektedir [18].

Meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında da benzer bir durum söz konusudur. Meyve ve sebzeler solunum sonucu karbondioksit üretmektedirler. Ortamda biriken CO₂, gıdanın bozulmasına ve bazı ürünlerde ambalaj malzemesinin de zarar görmesine neden olmaktadır [13, 20].

Bu gibi durumlarda; CO₂'i uzaklaştırmak için kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ve kalsiyum klorür (CaCl₂) içeren CO₂ tutucular sıklıkla kullanılmaktadır. Kalsiyum hidroksit, nemli ortamda CO₂ ile reaksiyona girerek kalsiyum karbonat (CaCO₃) oluşturmaktadır [13, 20]. Ticari olarak kullanılan diğer karbondioksit tutucu ve üretici katkıları, Tablo 2.4' de listelenmiştir.

Tablo 2.4. Bazı ticari karbondioksit tutucu ve üretici katkıları

Ticari Adı	Üretici Firma	İçeriği ve Etkisi
FreshLock	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japonya)	CO ₂ ve O ₂ Tutucu - [Ca(OH) ₂]/Demir Tozu Bazlı
Ageloess G	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japonya)	CO ₂ Üretici ve O ₂ Tutucu - Askorbik Asit ve Demir Esaslı
Freshlizer CV	Toppan Printing Co. (Japonya)	CO ₂ ve O ₂ Tutucu – Demirsiz
Freshlizer C ve CW	Toppan Printing Co. (Japonya)	CO ₂ Üreticisi ve O ₂ Tutucu –İçeriği Gizli
FreshPax M	Multisorb Technologies Inc. (ABD)	CO ₂ Üreticisi ve O ₂ Tutucu –İçeriği Gizli

2.3.3. Nem tutucular

Gıdanın muhafaza edildiği ortamdaki nem oranları, gıdaya uygun bir şekilde ayarlanamaz ise kuruma, lipit oksidasyonu, kuru gıdalarda nem emilimi gibi gıdaların bozulmasına neden olan birçok sorunla karşılaşılacaktır.

Örneğin yüksek seviyelerdeki nem oranları; bisküvi, kraker ve kek gibi düşük nem oranlarında muhafaza edilmesi gereken ürünlerde, yumuşama ve pörsüme gibi gıda bozulmalarına neden olmaktadır. Diğer taraftan düşük nem oranları ise taze meyve ve sebzeler gibi yüksek nem oranlarında muhafaza edilmesi gereken ürünler de, terleme ve aşırı derecede su buharlaşması gibi nedenlerle, ürünlerin kurumasına veya lipit oksidasyonuna neden olabilmektedir. Bunun yanında ürünlerin muhafazası esnasında yaşanabilecek sıcaklık dalgalanmaları, ambalaj içerisindeki nem oranları etkileyecek ve bu nedenle ambalaj içerisinde yoğunlaşma nedeni ile su birikmeleri söz konusu olabilecektir. Yoğunlaşma nedeni ile ambalaj içerisinde oluşacak bu su birikmeleri, ambalaj filminin puslanmasına neden olurken aynı zamanda küf ve bakterilerin gelişmesine ve dolayısı ile mikrobiyel bozulmalara yol açabilecektir [13, 15, 18, 20, 22, 124].

Gıda ürünlerinin ambalajlanmasında ifade edilen bu kuruma, aşırı nem absorpsiyonu ve mikrobiyel bozulmalar gibi olumsuzlukların önüne, ancak ortam neminin ürüne uygun bir seviyede tutulabilmesi ile geçilebilmektedir.

Bu amaçla ambalajlamada kullanılan en yaygın yöntem ise muhafaza edilecek ürüne uygun su buharı geçirgenliğine sahip ambalajlar ile nem tutucu saketler/keseciklerin kullanılmasıdır [13, 15, 20]. Günümüzde en yaygın kullanılan nem tutucular ise sodyum klorür (NaCl) esaslı olanlardır. Bunun yanında poliakrilat tuzları ve nişasta polimerleri gibi süperabsorbantlardan imal edilmiş Thermarite®, Toppan® ve Peaksorb® gibi ticari markalar ile birlikte silikajel, zeolitler, kalsiyum oksit, doğal kil gibi maddelerde, nem tutucu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [13, 15, 20].

2.3.4. Etilen tutucular

Etilen gazının (C_2H_4) hasat sonrası çeşitli problemlere sebep olduğu, meyve ve sebzelerin olgunlaşmasını hızlandırarak raf ömrünü kısalttığı bilinmektedir. Bu etkileri azaltmak üzere birçok etilen tutucu madde mevcuttur. Bunların çoğu saketler veya kesecikler içerisine yerleştirilerek ambalaj içerisine konulmakta veya ambalaj malzemesinin içerisine eklenmektedir [15,20].

Günümüzde ambalajlama sektöründe en yaygın kullanılan etilen tutucular; Potasyum Permanganat ($KMnO_4$) esaslı olanlardır. Bu tip tutucularda etken malzeme olarak kullanılan $KMnO_4$, ne kadar geniş bir yüzey alanı bulursa, etileni tutma kapasitesi de o derece arttığı için genellikle perlit, alümina, silikajel, zeolit, aktif karbon gibi geniş yüzey alanına ve etilen absorpsiyon özelliğine sahip inert bir taşıyıcı üzerine eklenerek kullanılmaktadır. Fakat $KMnO_4$; toksik bir madde olmasının yanında mavi rengi nedeniyle gıda ile temas halinde bulunan ambalajlarda doğrudan kullanılamaz. Bu nedenle de, $KMnO_4$ esaslı etilen tutucular sadece saketler veya kesecikler içine yerleştirilerek, ambalaj içerisinde kullanılabilirler.

Etileni ortamdaki bertaraf etmek amacıyla kullanılan $KMnO_4$ esaslı etilen tutucuların yanında aktif karbon esaslı paladyum klorür ($PdCl$) içeren tutucular ile zeolit ve oya taşı gibi etileni adsorbe/absorbe eden minerallerde günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aktif karbon esaslı $PdCl$ içeren etilen tutucu sistemlerde; aktif karbon tarafından absorbe edilen etilen $PdCl$ tarafından katalitik olarak parçalanmakta, dolayısı ile ambalaj içerisinde etilenin birikimi engellenebilmektedir.

Zeolit, Kil ve Oya taşı gibi etileni absorbe/adsorbe edilen minerallerin ambalaj filmi içerisinde dağıtılması ilkesine dayanan etilen tutucu sistemler de ise; film malzemesine eklenmiş bu mineraller, etileni absorbe/adsorbe ederek ambalaj içerisindeki etilenin birikimi engelleyebilmektedirler [7, 15, 18, 22]. Günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan, ticari etilen tutucuların bazıları aşağıdaki Tablo.2.5' de listelenmiştir.

Tablo 2.5. Bazı ticari etilen tutucu katkıları

Ticari Adı	Üretici Firma	İçeriği ve Etkisi
Prafil	Purafil. (ABD)	Potasyum Permanganat Emdirilmiş Alümina
Air Repair	DeltaTRAK. (ABD)	Potasyum Permanganat
Mrs. Green's Extra Life	Dennis Gren Ltd. (ABD)	Potasyum Permanganat
Biofresh	Grofit Plastics. (İsrail)	Bilinmiyor
Neupalon	Sekisui Jushi (Japonya)	Aktif Karbon
Sendomate	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japonya)	Aktif Karbon ve Paladyum Klorür
Profresh	E.I.A. Warenhandels GmbH. (Avusturya)	Mineraller
Peakfresh	Peakfresh Products (Avustralya)	Mineraller
Orega Bag	Cho Yang Heung san. Co. (Kore)	Mineraller
Ethylene Eliminator Pack	Dessicare (ABD)	Zeolit

2.3.5. Aroma, koku salıcılar ve emiciler

Gıdalar özgül tat ve koku maddelerini işlenmeleri sırasında belirli düzeyde yitirebilirler. Söz konusu kayıp, ambalajlama esnasında da ya da ambalajlanmış ürünün depolanması sürecinde de gerçekleşebilir. Ayrıca ambalajlama işlemi öncesi veya ambalajı ile birlikte gıdaya ısısal işlem uygulanması durumunda da aroma da değişikliklerin olması doğaldır [18].

Öte yandan, aroma maddelerinin ambalaj malzemesi tarafından absorbe edilmesi de olasıdır. Bazı yumuşak aromalı gıdalarda veya meyve suyu esaslı içeceklerde olduğu gibi aromanın seyreltik formda bulunduğu ürünlerde, plastiğin aroma maddelerini absorbe etmesi sonucu önemli düzeyde kayıplar olabilmektedir. Bu durum plastik şişelerde ince filmlere nazaran daha belirgin gerçekleşmektedir. Nitekim bu bağlamda yapılan araştırmalarda, portakal aromasının ve nane yağının polietilende önemli ölçüde çözünürlük gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca bazı gıda /ambalaj malzemesi etkileşimi bağlamında gıdanın aroma bileşenleri ambalaj tarafından emilebilmektedir [18].

İşte bu gibi durumlarda ambalaj içerisine gıdanın karakteristik aromasını yayan aroma salıcılar yerleştirilmektedir. Genelde şişe, kavanoz ve tepsi şeklindeki ambalajların kapak bölgesine konumlandırılan aroma salıcılar, aroma maddesinin verilmesini düzenlemek ve aroma salıcının tüketici tarafından görülmemesini sağlamak amacı ile de esnek bir filmle gizlenirler.

Aroma emici sistemler ise, aroma salıcı sistemlerin aksine, gıda ambalajı içerisindeki koku ve aromaları emme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Gıdalarda kötü kokulara ve tat değişikliklerine neden olan aldehitler ve ketonlar gibi aktif kokulu karbonilli bileşikler, malonil aldehitler ve alken yapısındaki hidrokarbonları da koku emici sistemler ile uzaklaştırmak mümkün olabilmektedir. Örneğin balık kaslarındaki proteinin parçalanması sonucu oluşan kötü kokulu, uçucu aminlerin içerdiği güçlü alkali bileşikler, çeşitli asidik bileşikler ile nötralize edilebilmektedir.

Bu bağlamda geliştirilen ve demir tuzu ile sitrik asit veya askorbik asit gibi organik asit içeren polimer malzemelerden hazırlanan ambalajlarda, aminler veya diğer kötü kokuya sebep olan oksitlenebilir bileşikler polimer tarafından absorbe edilebilmektedir. Keza yağların otoksidasyonunun çeşitli evrelerinde peroksitlerin yıkımı sonucu oluşan ve kötü kokulara sebep olan hexenal ve heptenal gibi aldehitlerde koku emici sistemler ile ambalajın tepe boşluğundan uzaklaştırılabilmektedirler [18].

2.3.6. Etanol salıcılar

Etanol (C_2H_5OH), diğer adı ile etil alkol, düşük yoğunluklarda dahi protoplazma proteinlerini denatüre ettiği için tüm mikroorganizmalara karşı etkili bir antimikrobiyel maddedir. Örneğin bakteriler %10'dan daha düşük etanol yoğunluğunda etkinliklerini yitirirken mayalar ise yaklaşık %20'lik bir alkol yoğunluğunda etkilerini yitirmektedirler. Fakat %50'lik yoğunluğa sahip etanol tüm mikroorganizmaların vejetif formlarını çok kısa bir süre içerisinde inaktive edebilmektedir [18].

Günümüzde etanol, başta ekmek, kek ve çeşitli fırın ürünleri olmak üzere birçok gıda da küf gelişimini önleyici ve raf ömrünü arttırıcı bir katkı olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla ambalajlama öncesi ürün yüzeyine etanol püskürtülmesi yeterli olmasına rağmen, en uygun olan yöntem etanol salan keseciklerin veya filmlerin kullanılmasıdır [18].

Bu bağlamda geliştirilen kesecikler, bir taşıyıcıya absorbe edilmiş veya enkapsüle edilmiş etanol içermektedir. Bu yöntemde; ambalajlama sonrasında etanol'un taşıyıcı maddeden ambalajın tepe boşluğunu yayılma hızı, kesecik materyalinin su buharı geçirgenliği ile ayarlanmaktadır. Söz konusu etanol yayıcı sistemlerin çalışma mekanizması; taşıyıcı madde içinde bulunan etanol'un taşıyıcı materyal tarafından absorbe edilen su buharı ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır [18].

Etanol içeren filmler ise etanol'un filmde ambalajın tepe boşluğuna yayılmasında karşılaşılan kontrol sorunları nedeni ile kesecikler kadar geniş bir kullanım alanı bulamamışlardır. Etanol içeren filmler genellikle etanol'un tutulmasını ve kontrollü yayılmasını sağlayan katmanlar eklenerek kullanılmaktadır. Fakat bu durum sistemin maliyetini arttırmakta ve filmlerin ekonomik açıdan tercihlerini zorlaştırmaktadır [18].

Gıda ambalajlamada kullanılan ticari etanol yayıcılardan biri, Freund Industrial Co. (Japonya) tarafından üretilen "Ethicap" tir. Ethicap, Silisyum oksit (SiO_2) tozuna absorbe edilmiş ve kağıt/etilen vinil asetat (EVA) kopolimer keseciklere yerleştirilmiş %55 etanol ve % 10 su karışımından oluşan bir üründür. Ethicap'a benzer bir ürün de, Japon lisansı ile Amerika Birleşik Devletlerin de üretilen "Fretek" tir. Söz konusu olan bu ürün, glasiyal asetik asit içerisinde %95 salt etanol ile doyurulmuş bir kâğıt pulpudur. Bu kâğıt pulpu, aroma emdirilmiş bir film ile poliolefin film arasına sıkıştırılmış ve küçük poşetlerde ambalajlanmış olarak bulunur [18].

2.4. Modifiye Atmosferde Paketleme (MAP)

Taze meyve ve sebzelerin bozunma mekanizmalarının izah edildiği bölümde geniş bir şekilde ifade edildiği gibi; gıdaların bileşim ve özelliklerindeki istenmeyen değişimlerin en önemli nedenleri, fiziksel, kimyasal, enzimatik ve mikrobiyolojik bozulmalardır. Bu bozulmaların engellenmesi ve gıdaların dayanma sürelerinin uzatılabilmesi için çok sayıda gıda işleme ve muhafaza yöntemleri geliştirilmiş olup, günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [18, 23].

Geliştirilen bu yöntemlerin çoğu ürün çevresini saran atmosfer bileşimindeki oksijen seviyelerinin düşürülmesi prensibine dayanmaktadır [7, 18, 24, 25]. Eğer gıda maddesi işlendikten sonra tüketiciye ulaşıncaya kadar geçen süre içinde oksijen ile temas ettirilmez ise, çoğunlukla uzun süre tazeliğini korumakta ve dolayısıyla raf ömrü uzamaktadır. Bu amaca da ancak ambalaj içindeki atmosferin değiştirilmesi ile ulaşılabilmektedir [18, 26].

Bu amaca ulaşılmasını sağlayabilecek en etkili yöntem ise “ Modifiye Atmosferde Paketleme” yöntemidir. Bu yöntem; ambalaj içerisindeki havanın uzaklaştırılması veya istenilen bileşimdeki gazların ilave edilmesi ile ürünün raf ömrünü uzatmak için en uygun atmosfer koşullarının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanılan modifiye atmosferde paketleme yöntemi, genelde yeni bir teknoloji olarak kabul edilse de, gerçekte oldukça eski bir geçmişe sahiptir [18, 23, 24, 27, 28, 29].

Çok eski zamanlardan beri insanlar bilimsel dayanağını bilmeden modifiye atmosferde paketleme tekniğinden bir şekilde yararlanmışlardır. Nitekim eski Çin’de, nakliye esnasında meyvelerin bozulmasını engellemek amacı ile içerisinde yeşil yaprak ve otların bulunduğu küplerin kullanıldığı ve meyvelerin bu küpler içerisinde muhafaza edilerek taşındığı bilinmektedir. Bugün bu uygulamanın, yeşil yaprak ve otların hızlı bir solunumla ortamdaki oksijeni harcayarak, karbondioksit oranını yükseltmek suretiyle meyvenin solunumunu kısıtladığı ve böylece raf ömrünü uzattığı gerçeğine dayandığını bilmekteyiz [23, 30].

Modifiye atmosferde paketlenme yöntemi ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar ise, Fransız araştırmacı Jaques Bererod tarafından 1819–1820 yıllarında, meyvelerin olgunlaşmasında atmosfer bileşiminin etkilerini incelediği araştırma ile başlamıştır. 1927 yılında, Kidd ve West tarafından meyve ve sebzelerin kontrollü atmosferde depolanması üzerine gerçekleştirilen araştırmalar ile de devam etmiştir. Marks and Spencer firmasının, 1979 yılında modifiye atmosfer paketlenmeyi et ürünleri üzerinde başarılı bir şekilde uygulamasının ardından da, modifiye atmosferde paketlenme tekniği geniş bir kullanım alanına yayılarak, marketlerdeki yerini almıştır [23, 30, 31, 32].

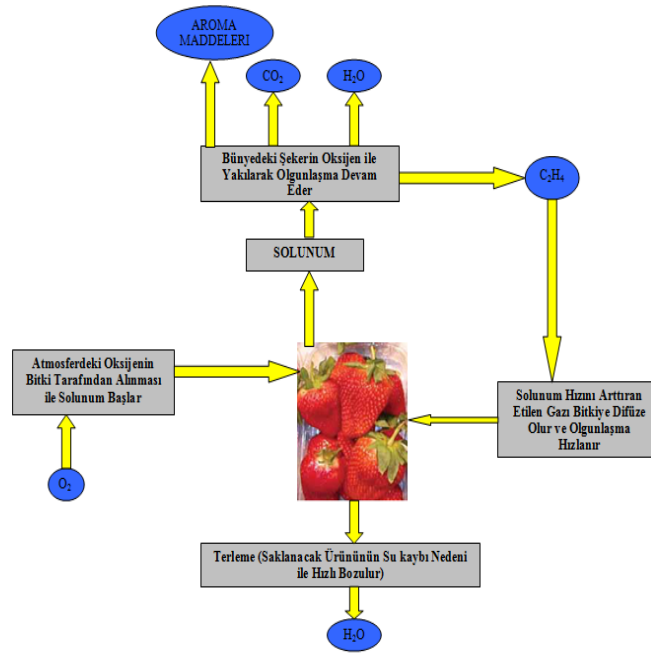
Günümüzde modifiye atmosferde paketlenme tekniği, bazı gıdalar için daha etkin bir ambalajlama yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. MAP tekniği ile satılan ürün piyasasının % 30'unu soğutulmuş etler, % 14'ünü çerezler ve kuru gıdalar, % 13'ünü pişirilmiş etler ve % 10'unu deniz ürünleri oluşturmaktadır. Bununla birlikte, sektör diğer gıda ürünleri açısından da halen gelişme aşamasındadır. Örneğin günümüzde, meyve ve sebzelerde az işlenmiş (yıkılmış, soyulmuş, doğranmış, dilimlenmiş) ürünlere önemli bir talep oluşmuş ve bu ürünlerde modifiye atmosferde paketlenme yöntemi yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [23, 33]. Aşağıdaki bölümlerde modifiye atmosferde paketlenme ile ilgili bilgiler, sırası ile detaylı bir şekilde izah edilmektedir.

2.4.1. Modifiye atmosfer koşullarının oluşturulması

Modifiye atmosferde paketlenme; taze meyve ve sebzelerin raf ömürlerinin arttırılması için ortam gaz bileşiminin ayarlanmasına dayanan bir ambalajlama tekniğidir. Ambalaj içerisinde modifiye atmosfer koşullarının sağlanması, pasif ve aktif modifikasyon olarak adlandırılan iki yolla gerçekleştirilebilmektedir. Pasif modifikasyon, meyve-sebze gibi solunum yapan ürünlerde, aktif modifikasyon ise her türlü gıdada uygulanabilmektedir [18, 23, 34].

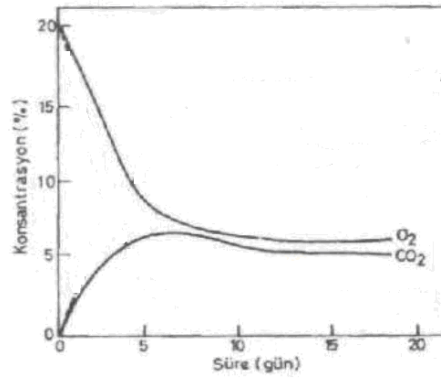
2.4.1.1. Modifiye atmosfer paketlemede pasif modifikasyon

Pasif modifikasyon, özellikle taze meyve ve sebzelerin muhafazasında tercih edilen bir yöntemdir. Meyve ve sebzeler bilindiği üzere, hasattan sonra da solunuma devam ederek fizyolojik olarak canlılıklarını sürdürürler [18, 23, 24, 34]. Aerobik solunum olarak adlandırılan ve Şekil.2.1’ de şematik olarak gösterilmiş bu süreçte, alınan oksijen, doğal olarak hücrenin yapısında bulunan nişasta, şeker ve organik asit gibi karmaşık bileşiklerin yavaş bir hızla oksidasyonu için kullanılırken, çevreye karbondioksit, etilen, su buharı gibi uçucu metabolizma ürünleri ile bir miktar ısı bırakılır



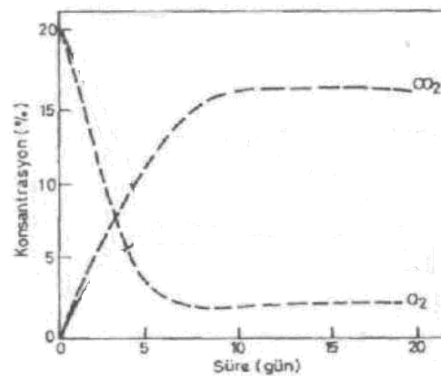
Şekil 2.1. Taze meyve ve sebzelerin aerobik solunum çevriminin şematik gösterimi [1]

Buna göre eğer solunum, bir polimer ambalaj içerisinde gerçekleşir ise Şekil.2.2’ de gösterildiği üzere ortam atmosferinde O_2 seviyesi azalırken, CO_2 ve diğer metabolitlerin seviyesi yükselmekte, yani istenen modifikasyon kendiliğinden oluşmaktadır. Bu değişmeye paralel olarak solunum gittikçe yavaşlamakta ve nihayet dengelenerek, durmaktadır [18, 23, 27, 32].



Şekil 2.2. Pasif modifikasyon uygulamasında ambalaj içindeki atmosfer bileşimindeki denge durumu [23,34]

Burada dikkat edilmesi gereken husus ise Şekil 2.3' de gösterildiği gibi ambalaj içerisindeki denge konumundaki atmosferin O₂ seviyesinin çok düşük, CO₂ seviyesinin de çok yüksek olmamasıdır. Bilindiği üzere solunum, oksijenin bulunmadığı ortamlarda da gerçekleşebilmekte ve bu solunum türüne de “Anaerobik Solunum” denilmektedir. Eğer ambalaj içindeki O₂ seviyesi, muhafaza edilen ürünün gereksinin duyduğu seviyelerden düşük ise oksidatif fosforilasyonda görevli sitokromoksidaz enzimleri çalışmayacak, diğer taraftan CO₂ seviyelerinin de belli bir düzeyin üzerine ulaşması neticesinde Krebs ve Glikolizis yolları kesilecek ve dokuda süksinik asit gibi bazı metabolitler birikmeye başlayacaktır. Bunun sonucu olarak da, anaerobik solunum başlayacak ve üründe etil alkol başta olmak üzere çeşitli metabolitler oluşarak tat ve aroma özellikleri tamamen değişebilecektir [18, 34].



Şekil 2.3. Pasif modifikasyon uygulamasında, ürünün aneorobik solunumuna neden olan ambalaj içindeki atmosfer bileşimindeki denge durumu [23,34]

Kısaca ifade edilen bu bilgiler doğrultusunda, Pasif modifikasyon yönteminde; meyve ve sebzelerin solunum hızları, ürünlerin tazeliğini ve kalitesini muhafaza etmeye yardım edecek O_2/CO_2 seviyeleri/oranları dikkate alınarak, uygun gaz geçirgenliğine sahip polimer filmlerle ile ambalajlamanın yapılması gerekmektedir. [18, 23, 25]. Kullanılacak polimer ambalaj malzemesi, ürün tarafından tüketilen oksijen ile ambalajdan geçebilen oksijen arasındaki dengeyi sağlayabilecek şekilde seçilmelidir. Bu denge karbondioksit için de geçerlidir [18, 23, 24, 27]. Ayrıca üründe su kaybının engellenebilmesi için, seçilen ambalaj materyalinde su buharı geçirgenliğinin de sınırlı olması gerekmektedir [18].

2.4.1.2. Modifiye atmosfer paketlemede aktif modifikasyon

Bu yöntem gıda sanayinde çok daha geniş bir alanda uygulanmaktadır. Bu yöntemde istenilen denge gaz bileşiminin pasif modifikasyonda olduğu gibi yavaş ve kendiliğinden değil, müdahale ile kısa sürede gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır. Pasif modifikasyonda amaçlanan denge gaz bileşiminin sağlanması yavaş gelişen bir olay olup, her zaman başarılı sonuçlar alınamamaktadır. Buna bağlı olarak üründe bazı olumsuz değişimler ortaya çıkabilmektedir. Bu durum aktif modifikasyon yönteminin geliştirilmesine neden olmuştur [18, 23, 24, 25, 27].

Aktif modifikasyon uygulamalarında kullanılan yöntemler 3 grup altında toplanabilir:

- Ambalaja istenilen bileşimde gazın verilerek mevcut atmosferin değiştirilmesi veya ambalaj havasının önce vakum oluşturularak uzaklaştırılması ve sonra ambalaj içerisine gaz enjekte edilmesidir.
- İkinci yöntemde ise ambalaj içine atmosfer modifiye edici kitlerin yerleştirilmesidir. Bu tür kitler ambalaj içine yerleştirilir ve ambalaj içerisindeki atmosferde bulunan O_2 veya etileni absorbe ederek, CO_2 veya etanol üreterek arzu edilen gaz kompozisyonunun oluşmasını sağlarlar.
- Aktif modifikasyon uygulamalarında kullanılan üçüncü yöntem ise vakum ambalajlamadır.

Bu işlemde ambalaj içerisindeki hava vakumla boşaltılır ve kapatılır. Ambalaj ortamında oluşturulan vakum, üründe bozulmaya neden olan kimyasal, enzimatik reaksiyonlar ile mikrobiyolojik gelişmeler için gerekli oksijenin etkisini azaltmaktadır. Vakum ambalajlamada ambalaj içerisinde çok az da olsa oksijen kalır. Ancak ambalaj içerisinde kalan düşük orandaki oksijen kısa sürede aerobik ve mikroaerofilik mikroorganizmalarca kullanılır ve CO₂ üretilir. Bu koşullarda özellikle taze etlerin yüzeyinde gelişerek bozulmaya neden olan *Pseudomonas* türlerinin gelişmesi engellenir. Vakum ambalajlanmış et ve et ürünlerinde pH ve su aktivitesi gibi diğer faktörlere bağlı olarak *Lactobacillus* türleri, anaerobik ve fakültatif türler gelişebilir [18, 23, 24, 25, 27].

2.4.2. Meyve ve sebzelerin modifiye atmosferde paketlenmesini etkileyen faktörler

Modifiye atmosferde ambalajlama yönteminin en yaygın uygulandığı gıdalar, meyve ve sebzelerdir. Bu tür gıdaların düşük O₂ ve yüksek CO₂ seviyelerindeki atmosfer şartlarında muhafaza edilmesi ile solunum hızları ve etilen üretimi yavaşlar. Bunun sonucunda; olgunlaşma gecikir, bileşimindeki şeker ve asitlerin tüketilmesi sınırlanır, solunuma bağlı olarak gelişen nem ve ısı oluşumu azalır, klorofil yıkılımı ve enzimatik esmerleşmeler sınırlanır ve sona erer. [18].

Meyve ve sebzeler gibi solunum yapan gıdalarda MAP tekniğinin olabildiğince kusursuz uygulanabilmesi için, sistem üzerinde etkili olan parametrelerin bilinmesinde yarar vardır. Bu parametrelerin en önemlileri ise gıdanın duyuşal ve mikrobiyolojik kalitesi, sanitasyon (arındırma), ürünün solunum hızı, ambalaj içerisindeki gaz bileşimi, ambalaj materyali ve özellikleri ile depolama koşullarıdır. Belirtilen bu parametreler hakkında aşağıda olabildiğince kısa bilgiler verilmiştir. [18,23].

2.4.2.1. Meyve ve sebzelerin duyuşal ve mikrobiyolojik kalitesi

Tüm gıda işleme ve muhafaza yöntemlerinde olduğu gibi MAP tekniğinde de; gıdanın başlangıç kalitesi, son ürünün kalitesine etki eden en önemli faktördür. Bu nedenle ürünün yetiştirme koşulları, çeşit, olgunluk durumu ile hasat sonrası uygulamalar önem kazanmaktadır [18, 20, 23, 35].

MAP tekniği uygulanacak meyve veya sebze seçimi yapılırken solunum hızı yavaş olan ürünler tercih edilmelidir [18,36]. Bunun yanında dikkat edilecek bir diğer noktada; modifiye atmosferde paketlenecek ürünün klimakterik olup, olmadığıdır. Eğer bir ürün hasattan sonraki depolama esnasında da renk, tekstür ve aroma gelişimine devam edebiliyor ise klimakterik; tüketime uygun kalitede hasat edilip, hissedilir düzeyde bozulma olmadan depolanabiliyor ise de klimakterik olmayan ürün olarak ifade edilir. [37,38]

Salatalık, havuç, soğan, kiraz ve vişne gibi klimakterik olmayan ürünler; kalitelerinin en üst düzeyde olduğu olgunluk aşamasında hasat edilerek, modifiye atmosfer tekniğinde ambalajlanabilir. Fakat domates, muz, kayısı gibi klimakterik olarak adlandırılan ürünler ise tam olgunluğa erişmeden hasat edilerek modifiye atmosfer tekniğinde ambalajlanmalıdır. [37,38]

Diğer yandan meyve ve sebzelerin zedelenip yaralanmaları durumunda hem solunum hızları hem de bozulmaya yol açan mikrobiyolojik aktivite artacağı için, ürüne hasat öncesi ve sonrasında, ambalajlama ve piyasaya sunma aşamasında herhangi bir zarar gelmemesine dikkat edilmelidir. Bu nedenle MAP uygulamalarında; mekanik zedelenmelere dayanıklı çeşitlerin seçimi ve mümkünse el ile hasat edilmiş meyve ve sebzeler tercih edilmelidir [18,23].

Ürünün mikrobiyolojik yükü de kalitenin korunmasında etkili olan bir başka önemli parametredir. Yüksek mikrobiyolojik yük, kötü sıhhi koşullar ve önerilenden daha yüksek sıcaklıklar, ürünün dayanma ömrünü %60–70 oranında azaltabilmektedir. Bu nedenle hasat öncesi uygulanan işlemlerin yanı sıra, hasat'ın hemen ardından,

mikroorganizmaların gelişimi kontrol altına alınmalıdır. Bu amaçla bazı antimikrobiyel maddelerin uygulanması, hızlı soğutma, gereğinden fazla yüzey suyunun uzaklaştırılması, uygun depolama sıcaklığının ve bağıl nemin sağlanması ve sanitasyon kurallarına uyulması mikrobiyel gelişimin engellenmesinde etkili olabilir [18,23].

2.4.2.2. Meyve ve sebzelerin solunum hızları

Daha önceki bölümlerde de açıklandığı üzere; hasat sonrası taze sebze ve meyveler solunumlarına devam etmektedirler [18]. Hasat sonrası da solunumun devam etmesi, ürünlerde su, renk kayıpları ile çeşitli mikrobiyel bozulmalara yol açmakta ve ürünlerin raf ömrünün kısalmasına neden olmaktadır.

Bu nedenle MAP tekniğinde, meyve ve sebzelerin solunum hızları mutlaka dikkate alınarak ambalajlama yapılmalıdır. MAP tekniği uygulanacak meyve ve sebze seçimi yapılırken de, mümkünse solunum hızı yavaş olan ürünler tercih edilmeli veya ambalaj içerisindeki ürünün solunum hızını yavaşlatacak şartların oluşturulmasına dikkat edilmelidir [18, 36]. Hasat sonrası taze meyve ve sebzelerin solunum hızları ise ürün ve içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak değişir. Solunum hızına etki eden faktörler, genel olarak aşağıdaki 7 ana başlıkta toplanabilir.

1. Ortam sıcaklığı
2. Ortamın gaz bileşimi
3. Ortamın ve ürünün nem miktarı
4. Ürünün dokusundaki zararlanmalar
5. Kullanılan ambalaj malzemesinin tipi, O₂ ve CO₂ gaz geçirgenlik değerleri
6. Ortamdaki etilen gazı yoğunluğu
7. Ürünlerin işlenme durumu (doğrama, soyma, dilimleme)

Ürünün solunum hızını, tüketilen O₂ veya üretilen CO₂ cinsinden ifade edebilmek mümkündür [23,29]. Bazı taze sebze ve meyvelerin solunum hızları Tablo 2.6' da bilgilerinize sunulmuştur.

Tablo 2.6. Bazı meyve ve sebzelerin farklı sıcaklıklardaki solunum hızları (CO₂ (ml/kg.h))

Ürün Adı	0 °C	4-5 °C	10 °C	15-16 °C	15-16 °C
Elma	3-6	5-11	14-20	18-31	20-41
Kayısı	5-6	6-8	11-19	21-34	29-52
Çilek	12-18	16-23	49-95	71-92	102-196
Kiraz	4-5	10-14	-	25-45	28-32
Vişne	6-13	10-14	-	27-40	39-50
İncir	-	11-13	22-23	49-63	57-95
Kivi	3	6	12	-	16-22
Şeftali	4-6	6-9	16	33-42	59-102
Pırasa	10-20	20-29	50-70	75-117	110
Marul	6-17	13-20	21-40	32-45	51-60
Mantar	28-44	71	100	-	264-316
Domates	-	-	13-16	24-29	24-44

2.4.2.3. Ambalaj içerisindeki gaz bileşimi

Ambalaj içerisindeki gaz kompozisyonu, özellikle taze meyve ve sebzeler açısından, ürünün solunum ve genel metabolik reaksiyonlarının hızına etki eden önemli bir faktördür. Solunum hızı ortamdaki oksijen seviyesi ile de yakından ilişkilidir. Ortamda oksijen seviyesi azalırsa, kritik seviye olarak adlandırılan bir düzeye kadar, solunum hızında da azalma görülebilir. Bu düzey aerobik solunumun sona erip anaerobik solunumun başladığını belirtir. Anaerobik solunumun başladığı bu kritik O₂ seviyesi, ürün çeşidine göre farklılık göstermekteyse de; genellikle soğukta depolanan birçok ürün için yaklaşık % 1-3 seviyelerine denk gelmektedir [18, 30, 33].

Eğer ambalaj içindeki O₂ seviyesi, ifade edilen bu kritik seviyenin altına düşer ise oksidatif fosforilasyonda görevli sitokromoksidaz enzimleri çalışmayacak ve CO₂ seviyesinin de belli bir düzeyin üzerine ulaşması neticesinde Krebs ve Glikolizis yolları kesilecek ve dokuda süksinik asit gibi bazı metabolitler birikmeye başlayacaktır. Bunun sonucu olarak da, anaerobik solunum başlayacak ve üründe etil alkol başta olmak üzere çeşitli metabolitler oluşarak tat ve aroma özellikleri tamamen değişebilecektir [18, 23, 30].

Bu nedenlerle, her meyve ve sebzenin solunum özelliklerinin çok duyarlı bir şekilde belirlenerek aneorobik solunumun başlayacağı O₂ ve CO₂ seviyelerinin önceden bilinmesi gerekmektedir. Tablo 2.7.'de bazı meyve ve sebzelerin tölere edebilecekleri minimum O₂ ve maksimum CO₂ seviyeleri listelenmiştir.

Tablo 2.7. Bazı meyve ve sebzelerin tölere edebilecekleri O₂/CO₂ seviyeleri

Meyve ve Sebze	% O ₂	%CO ₂
Elma	2-3	1-2
Turunçgiller	5	-
Çilek	10	15-20
Avokado	3	5
Brokoli	1	15
Lahana	2	5
Havuç	3	4
Salatalık	3-5	3-5
Marul	2	1
Ispanak	-	20
Domates	3	2
Muz	2-3	3-5

CO₂ her ne kadar belirli bir seviyenin üstünde aneorobik solunum nedeni ile gıdalarda bozulmalara yol açsa da; su ve yağda çözülebilmesinin yanında antibakteriyal özellikleri sebebiyle bazı durumlarda, yüksek oranda ambalaj atmosferinde bulunması arzu edilebilen bir gaz olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

Son olarak MAP uygulamalarında kullanılan diğer önemli bir gaz da, Nitrojen'dir (N₂). Nitrojen, kimyasal açıdan inert, kokusuz, su ve yağda çözünürlüğü çok düşük bir gazdır. Karbondioksitin olumsuz etkilerinin yok edilmesi, oksidasyondan kaynaklanabilecek acılığın giderilmesi, aerobik mikroorganizma gelişiminin önlenmesi ve ambalaj büzüşmesini önlemek için kullanılan önemli bir gazdır [27,33].

2.4.2.4. Ürünün etilen üretimi ve etilene duyarlılığı

Etilen (C_2H_4), uçucu kimyasal bir bileşik olup genellikle ‘olgunlaşma hormonu’ olarak adlandırılmakta ve solunumun artmasına bağlı olarak ürünün olgunlaşım kısa süre içinde bozulmasına neden olmaktadır [23].

Etilenin tam olarak, etki mekanizması bilinmemekle birlikte metiyoninden oluştuğu tahmin edilmektedir. Birçok taze tüketilen ürünün etilene karşı duyarlı olduğu bilinmektedir. Özellikle klimakterik ürünlerde (muz, domates gibi) 0,1 ppm ve daha az miktardaki etilen bile olgunlaşmaya başlangıç oluşturmaktadır. Bu nedenle; taşıma ve depolama sırasında etilen üretiminin kontrol altına alınması oldukça önemlidir.

Etilenin genel olarak taze meyve ve sebzelerdeki olumsuz etkileri şunlardır: olgunlaşmayı hızlandırır, solunumu artırır, rengi ve kokuyu etkiler, yumuşamaya neden olur [23, 37]. Etilen üretiminin kontrolü; düşük O_2 veya yüksek CO_2 ile veya etilen tutucu katkıların kullanımı ile sağlanabilir.

2.4.2.5. Ambalaj malzemeleri

Modifiye atmosferde ambalajlanacak bir ürün için ambalaj malzemesi seçimine; mekanik etkilere karşı direnç, ısı ile yapışabilme, antifog özelliğine sahip olma, CO_2 , O_2 ve su buharı geçirgenlik değerleri gibi özelliklerin dikkate alınması gerekmektedir. Belirtilen bu özelliklerden MAP tekniği için en önemli olan özellik ise CO_2 , O_2 ve H_2O geçirgenlik değerleridir [18].

Taze meyve ve sebzeler ambalajlandıklarında; ürün solunumunu sürdürdüğü ve O_2 tüketip, CO_2 ile su ürettiği için, ambalaj içerisindeki gaz bileşimi depolama süresince değişir. Bu süreçte ortamdaki O_2 seviyesi düşerken CO_2 seviyesi yükselir. Eğer gaz geçirgenlik değerleri, gereğinden düşük olan ambalaj malzemeleri kullanılır ise ambalaj içi atmosferdeki O_2 tamamen tüketilerek, ürün için olumsuz etkileri olan aneorobik solunum başlar. İşte bu nedenle taze meyve ve sebze gibi solunum yapan ürünlerin ambalajlanmasında, solunum hızıyla gaz bileşimi arasındaki “denge gaz

bileşiminin” sağlanmasını gerçekleştirebilecek düzeyde geçirgenliğe sahip ambalaj filmlerinden yararlanılmalıdır [18].

Bilindiği üzere ambalaj filmlerinde gaz geçişi; Filmin yapısı, kalınlığı, yüzey alanı, sıcaklık ve filmin her iki tarafındaki gazların yoğunluğu ve basınç farklılığı ile yakından ilgilidir. Bazı filmlerin gaz geçiş özellikleri, bağlı nemden de etkilenebilir. Ayrıca ambalaj içerisindeki serbest hacim ve ambalaj etrafındaki hava hızı da, gaz geçişine etki eder [18].

İdeal bir ambalajlama sisteminde, ambalaj içerisindeki gıdanın aerobik solunumu için gerekli O_2 kullanım hızı, dışarıdan içeriye giren O_2 ' nin hızına eşit olmalıdır. Ayrıca aerobik solunum sonucu oluşan CO_2 hızı da, dışarı akan CO_2 ' e eşitlenmelidir [18]. Yani ambalajlama da kullanılan polimer filmler, ürün solunumu neticesinde tüketilen O_2 seviyesini karşılayabilecek, aynı zamanda da solunum neticesinde üretilen CO_2 ' i dışarı atabilecek O_2/CO_2 gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmalıdır.

MAP tekniğinde kullanılan polimer filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri de önem arz etmektedir. Birçok polimer filmlerin, su buharı geçirgenlik değerleri, gaz geçirgenlik değerlerinden daha düşüktür. Bu polimer filmlerin kullanıldığı ambalaj türlerinde ortam bağlı nemi de yüksek olduğundan, depolama sıcaklığında meydana gelebilecek küçük dalgalanmalar, ambalaj iç yüzeyinde yoğunlaşmaya neden olarak mikrobiyolojik etkinlikleri artırabilir. Ve sonuçta küf gelişimi ve çürüme gibi sorunlar ortaya çıkabilir [18].

Sıcaklık dalgalanmaları neticesinde ambalaj içerisinde yoğunlaşabilecek suyun ürün üzerindeki bu olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için, su absorblayıcı maddeler içeren saketler, su buharı yüksek olan filmler ile birlikte kullanılabilir. Fakat su buharı geçirgenliği yüksek olan filmlerin kullanılması durumunda ise ambalaj içerisinde muhafaza edilen üründe aşırı su kaybı nedeni ile bozulmaların meydana gelebileceği de göz önünde bulundurulması gereken bir etkidir. Bu nedenle, su buharı geçirgenliği yüksek olan polimer filmler kullanmaktansa, su absorblayıcı saketlerin ya da ambalaj yüzeyinin iç kesiminde yüzey gerilimini

azaltarak, yoğunlaşmayı engelleyici antifog katkıların kullanılması, daha makul bir çözümdür.

Taze meyve ve sebzelerin modifiye atmosferde paketlenmesinde en yaygın kullanılan malzemeler; doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE), alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) , polipropilen (PP) ve etil vinil asetat gibi gaz geçirgenlik değerleri yüksek olan polimerlerdir. Taze meyve ve sebzelerin dışındaki ürünlerin modifiye atmosferde paketlenmesinde ise polietilen tereftalat (PET), poliviniliden klorür (PVDC), etilen vinil alkol (EVOH) ve poliamid (PA) gibi düşük ve orta düzeyde gaz geçirgenliğine sahip çeşitli polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.2.6. Depolama Koşulları

Günümüzde taze tüketilen ürünlerin birçoğu uygun ambalajlama yapılmamasının yanı sıra uygun olmayan depolama koşullarından dolayı tüketiciye ulaşmadan bozulabilmektedir [32, 79, 134]. Özellikle sıcak ve yüksek nem değerlerine sahip yerlerde depolama koşullarının dikkatli bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Depolama koşullarını en çok etkileyen faktörler ise sıcaklık ve bağıl nemdir.

Sıcaklık, hasat edilmiş taze ürünlerin metabolik aktiviteleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ürünün sıcaklığı yükseldikçe hücre içinde oluşan metabolik reaksiyonların hızları da artar. Sıcaklıkta her 10°C'lik artış solunum hızını 2–2.5 kat artırmaktadır. Bu artış daha önce de belirtildiği gibi etilen ve CO₂ oranının artmasına dolayısıyla üründe istenmeyen değişikliklere neden olmaktadır [18, 24, 39].

Sıcaklığın haricinde ortamın bağıl nem düzeyi de, ürünlerin raf ömrü açısından büyük bir öneme sahiptir. Her ürünün, kendine özgü nem düzeyindeki bir depoda saklanması suretiyle, su kaybetmesi ve dolayısı ile buruşup pürsümesi engellenebilmektedir.

Çok düşük bağıl nem veya yüksek düzeydeki bağıl nem ortamında ürünlerin saklanması uygun değildir. Düşük bağıl nem, ürünün solunumunun artmasına

dolayısıyla istenmeyen olumsuzluklara neden olurken, yüksek orandaki bağıl nem de film üzerinde yoğunlaşmaya neden olarak ürünün su aktivitesini etkiler. Su aktivitesindeki artış ise ürünün kısa süre de bozulmasına neden olur. Modifiye atmosferde paketlenen ürün ile ambalaj arasındaki bağıl nemin kontrol altında olmasını sağlaması açısından çok faydalı bir tekniktir. Genel bir ilke olarak yaprak sebzeler % 90–95, birçok meyve % 85–90 ve soğan gibi ürünlerde % 70 bağıl nem içeren bir ortamda depolanmalıdır [23, 24].

2.5. Modifiye Atmosferde Paketlenme Tekniğinde Kullanılan Polimerler ve Bu Polimerlerin Yapısında Kullanılabilecek Potansiyel Katkılar

Modifiye Atmosferde paketlenme tekniğinin, bu derece de başarılı olabilmesini sağlayan anahtar faktör; ambalaj olarak, polimerik malzemelerin kullanılmasıdır. [5, 22, 40] Günlük yaşantımızda plastik olarak adlandırılan bu polimerik malzemeler, yapılarını oluşturan monomerlerin yanı sıra katkı maddeleri olarak bilinen, bazı düşük molekül ağırlıklı bileşikler de içerirler. Bu bölümde; MAP tekniğinde kullanılabilen plastikler ve bu plastiklerin yapısındaki katkı maddeleri hakkında (özellikle de bu doktora tezinde kullanılan katkı maddeleri hakkında) genel bilgilere yer verilmektedir.

2.5.1. Plastikler

Plastikler en basit tanımı ile farklı kimyasal yapılara sahip, monomer denilen tekrarlayan ünitelerin, çeşitli polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanması ile oluşan, uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlığına sahip malzemelerdir.

Günümüzde birçok şekil ve özellikte üretilen plastikler gıda ambalajlama malzemesi olarak gıda sanayisinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Plastiklerin inorganik maddeler başta olmak üzere asitler, alkanlar ve organik bileşenler ile tepkimeye girmemesi, mikroorganizma büyümesini engelleyici özelliğe ve gaz geçirgenliğine sahip olması, gıda ambalajlama malzemesi olarak tercih edilmelerinde büyük rol oynamaktadır.

Plastiklerin geniş sıcaklık aralıklarında kolaylıkla işlenebilmesi, kalıplama ve şekil vermeye elverişli bir yapıya sahip olması, hafif, şeffaf ve esnek fakat dayanıklı olması, kolay boyanabilmesi gibi çok yönlü özellikleri plastikleri ekonomik anlamda gıda ambalajlama konusunda diğer ambalaj malzemeleri ile rekabet edebilir bir seviyeye taşımıştır. Genel olarak plastikler, işlenebilme özelliklerine göre termoplastikler, termosetler ve elastromerler şeklinde 3 ana grup altında gruplandırılmaktadırlar.

Termoset ve elastromerler; ısı ve basınç uygulandığında oluşan kimyasal tepkimeler sonucu polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşarak, yeniden şekillendirilmesi olanaksız katı bir ağ oluştururlar. Bu nedenle bir kere şekillendirildikten sonra ısı ile tekrar yumuşayıp, bozulmazlar. Yani geri dönüşümleri ve tekrar şekillendirilmeleri mümkün değildir.

Termoplastikler ise, ısı ve basınç altında plastik özelliklerini korurlar ve bu özelliklerini kaybetmeksizin defalarca şekillendirilerek, kullanılabilirler. Uzun zincirlerden oluşan bir yapıya sahip olmaları nedeniyle, kolaylıkla ısıtılarak sıvı hale gelirler ve şekillendirilerek, soğutulunca tekrar katılaşır. Birden fazla ısı işleme tabi tutulduklarında dahi temel fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmezler. Bu nedenle, geri dönüşümleri de oldukça kolaydır.

Sıcaklık ve basınç altında fiziksel ve kimyasal özelliklerini daima koruyan termoplastikler hem plastik hem de gıda ambalajlama sektöründe en çok kullanılan plastik malzemelerdir. Örneğin, bir termoplastik olan polietilen %54' lük oranla, Avrupa ambalaj pazarının en yüksek tüketim payına sahip olurken, kalan %46'lık payı ise yine termoplastik olan polipropilen (PP), polietilen terafitalat (PET) ve Polivinil klorür (PVC) paylaşmıştır. Bu bölümün bundan sonraki kısımlarında, ambalaj sektöründe en yoğun kullanılan, termoplastikler hakkında genel bilgilere yer verilecektir.

2.5.1.1. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), etilen gazının yüksek basınç altında (1000–3000 atm) ve yüksek sıcaklıklarda (150–350 °C) , serbest radikal tipi başlatıcı ile polimerleştirilmesi yolu ile elde edilir. Genel Özellikleri, Tablo 2.8’ de verilmiştir.

Tablo 2.8. Alçak yoğunluklu polietilenin genel özellikleri [40]

Yoğunluk	0.910–0.940 g/cm ³
Renk ve Saydamlık	Renksiz/Süt beyazı ve Opak/Yarı opak
Kristallenme Derecesi	%50–75 (Kısmi-Kristalin)
Ergime Sıcaklığı (T _m)	105–115 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g)	-120 °C
Isı ile Deformasyon Sıcaklığı	40-50 °C
Kopma Dayanımı	7-16 Mpa
Gerilme Modülü	120-245 Mpa
% Uzama	% 90-650
Oksijen Geçirgenlik Değeri	3900-13000 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 0C)
Karbondioksit Geçirgenlik Değeri	7700-77000 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 0C)
Su Buharı Geçirgenlik Değeri	6-23 g/m ² .gün (37.8 0C ve %90 RH)
Kuvvetli Asit/Baz Etkisi	Dayanıklı
Organik Çözücü Etkisi	80 °C < Dayanıklı
Güneş Işığının Etkisi	Yüzeyde Çatlama

Gıda ambalajlamasında, kolay ısıl yapışması en önemli özelliklerinden biridir. Bu özelliği nedeni ile kaplamalarda, ısıl yolla birbirine yapışmayan iki tabakayı birbirine bağlamak amacı ile ara tabaka olarak yaygın ölçüde kullanılırlar. Ayrıca saydam ve yırtılmaya dirençli olması, su buharı geçirgenliğinin azlığı ve düşük sıcaklıklarda, esnekliklerini önemli ölçüde koruyabilmeleri gibi olumlu özelliklere sahiptirler. Ancak aroma, karbondioksit ve oksijen geçirgenlikleri yüksektir.

Oksijen geçirgenliği, nispeten diğer plastıklere nazaran yüksek olduğu için, özellikle oksijene duyarlı gıdaların ambalajlanmasında kullanıma uygun değildirler. Bunun yanında yağlara karşı dirençli bir plastik türüdür. Çok yüksek sıcaklıklarda işlenirler. ise hoş olmayan kokuya sahip olma riski vardır. Ve ekstrüzyon gibi şekillendirme

işlemlerinden sonra yavaş soğutulurlar ise kristalleşme artacağı için, şeffaflıklarını önemli ölçüde yitirir ve süt rengine benzer bir görünüm alırlar.

Ucuz ve gıdaların ambalajlanmasında yaygın bir kullanım yeri olan AYPE; ekmek, tavuk ve benzeri kanatlılar dâhil, dondurulmuş gıdalar, yağsız süt tozu, sosis ve çeşitli et mamullerinin ambalajlanmasında kullanılır. Ekmek ambalajı olarak yararlanılacak AYPE filmin, ekmek nemini geçirmesi gerektiği için (aksi halde ekmek kabuğunun yumuşaması ve küflenme riski vardır) 25 µm kalınlıkta olması yeterlidir.

AYPE hem ucuz hem de düşük sıcaklık derecelerine (-60 °C ve +90 °C) dayanıklı olduğu için, dondurulmuş meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında doğrudan, buna karşın kanatlıların ambalajlanmasında “don yağı” tehlikesini önleyebilmek amacı ile shrink ambalaj şeklinde kullanılabilir.

2.5.1.2. Doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (DAYPE)

Doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (DAYPE), etilen monomerinin alçak basınç altında polimerizasyonu ile elde edilen bir plastik türüdür. Isıl yapışma sıcaklıkları 85-130 °C arasında değişmektedir. DAYPE, AYPE' e nazaran daha ince film üretimine olanak sağlamasının yanında daha yüksek mekanik ve ısıl özelliklere sahiptir. Yüksek saflık derecesi, berraklık ve üstün optik geçirgenlikleri ile de günümüzde oldukça fazla ilgi görmektedirler.

DAYPE, ambalaj sektöründe hızla AYPE' in yerini almaktadırlar. Yumuşama sıcaklıkları AYPE' e nazaran daha yüksek olduğu için pastörizasyon ve sterilizasyon işlemlerinin uygulandığı ürünlerin ambalajlanmasında rahatlıkla kullanılabilir. Günümüzde üretilen DAYPE' in %76'sı ambalajlama sektöründe kullanılmaktadır. DAYPE' in Genel Özellikleri, Tablo 2.9' da verilmiştir.

Tablo 2.9. Doğrusal alçak yoğunluklu polietilenin genel özellikleri [40]

Yoğunluk	0.900–0.935 g/cm ³
Renk ve Saydamlık	Renksiz ve Opak/Yarı opak
Kristallenme Derecesi	LDPE' den daha yüksek (Kısmi-Kristalin)
Ergime Sıcaklığı (T _m)	122–124 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g)	-120 °C
Oksijen Geçirgenlik Değeri	7000-9300 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Karbondiyoksit Geçirgenlik Değeri	15105-43165 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Su Buharı Geçirgenlik Değeri	16-31 g/m ² .gün (37.8 °C ve %90 RH)

2.5.1.3. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), etilen monomerinin alçak basınç altında (15-20 atm) polimerizasyonu ile elde edilen bir plastik türüdür. Elektrik direnci yüksek hidrofobik bir polimerdir. AYPE' e göre daha sert olup, mekanik özellikleri daha yüksektir. YYPE' in genel özellikleri Tablo 2.10' da verilmiştir.

Tablo 2.10. Yüksek yoğunluklu polietilenin genel özellikleri [40]

Yoğunluk	0.941–0.965 g/cm ³
Renk ve Saydamlık	Beyaz/Buzlu bir görüntü ve Opak/Yarı opak
Kristallenme Derecesi	%75-90 (Kısmi-Kristalin)
Ergime Sıcaklığı (T _m)	128–138 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g)	-120 °C
Isı ile Deformasyon Sıcaklığı	60-82 °C
Kopma Dayanımı	22-39 Mpa
Gerilme Modülü	560-1050 Mpa
% Uzama	% 15-100
Oksijen Geçirgenlik Değeri	520-4000 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Karbondiyoksit Geçirgenlik Değeri	3900-10000 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Su Buharı Geçirgenlik Değeri	4-10 g/m ² .gün (37.8 °C ve %90 RH)
Kuvvetli Asit/Baz Etkisi	Dayanıklı
Organik Çözücü Etkisi	80 °C < Dayanıklı
Güneş Işığının Etkisi	Etkilenir

YYPE, Nitrik asit' e karşı dayanıksızdır. Fakat 60 °C' in altındaki sıcaklıklarda, hemen hemen tüm çözeltilere karşı oldukça dayanıklıdırlar. Neredeyse tüm seyreltik asitler, bazlar ve tuz çözeltileri YYPE' i etkilemez. Su buharı ve gaz geçirgenlikleri, alçak yoğunluklu polietilene göre 2-3 kat daha düşüktür. Yağa dayanımı fazla ve koku geçirmezlik özelliği oldukça yüksektir.

YYPE' in yumuşama sıcaklığı, suyun kaynama noktasından yüksek olduğundan dolayı ambalajı ile birlikte buharda sterilize edilen ürünlerin ambalajlanmasında kullanılabilirler. Yüksek yumuşama sıcaklığı ve yüksek gaz bariyer özellikleri nedeniyle, ambalajı içerisinde pişirilecek çeşitli hazır gıdalar için pişirme torbası olarak da kullanılabilirler [18].

Isıl yapışma sıcaklığı 120 °C'den fazla, kullanım sıcaklık aralığı -50 °C ve +100 °C arasında olan YYPE; şişe, fiç, güğüm, depo tankları, şişe kasaları ve palet yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır [18].

2.5.1.4. Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP); yarı kristalin bir plastik olup, propilen monomerinin basınç altında, titan esaslı Ziegler-Natta katalizörleri ve trietil alüminyum esaslı katalizör kullanılarak polimerleştirilmesi ile üretilir.

PP, çok yaygın kullanılan plastikler arasında en hafif olanıdır. Genelde 165-170 °C gibi yüksek erime noktasına sahip olması, onun yumuşamaksızın 120 °C'e kadar kullanımını sağlamaktadır. Hidrokarbonlara, alkollere ve okside olmayan maddelere karşı çok dayanıklıdır. Bunun yanında, PP' in ergime akış indisinin (MFI) 0,6-600 g/10 dak gibi çok geniş aralıkta olması, enjeksiyonla kalıplama, şişirme ile kalıplama, ekstrüzyon, film ve ısıl şekillendirme gibi çok değişik işleme süreçlerinde kullanılabilirliğini sağlamaktadır. Bunun yanında şekillendirme süreçlerinde, kristalleşmenin ani soğutma ile engellenebilmesi durumunda, ışık geçirgenliği polietilenin geçirgenliğine nazaran oldukça yüksektir. PP'nin genel özellikleri, Tablo.2.11' de verilmiştir.

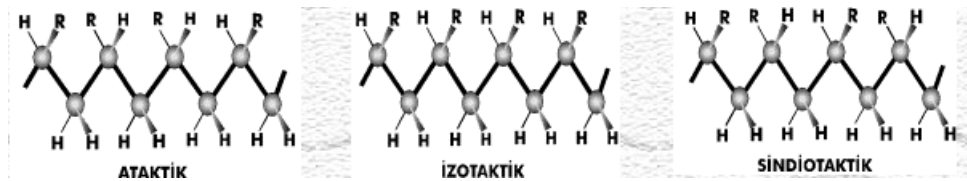
Tablo 2.11. Polipropilen' in genel özellikleri [40]

Yoğunluk	0.855–0.95 g/cm ³
Renk ve Saydamlık	Renksiz ve Opak/Yarı Opak/Şeffaf
Kristallenme Derecesi	Ataktik Form İçin %0, İzotaktik Form İçin %65-75
Ergime Sıcaklığı (T _m)	160–175 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g)	-10 °C
Isı ile Deformasyon Sıcaklığı	100-110 °C
Kopma Dayanımı	30-40 Mpa
Gerilme Modülü	900-1400 Mpa
% Uzama	% 250-700
Oksijen Geçirgenlik Değeri	2000-3700 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Karbondioksit Geçirgenlik Değeri	8000-10000 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Su Buharı Geçirgenlik Değeri	6-12 g/m ² .gün (37.8 °C ve %90 RH)
Kuvvetli Asit/Baz Etkisi	Dayanıklı
Organik Çözücü Etkisi	80 °C < Dayanıklı
Güneş Işığının Etkisi	Etkilenir

Polipropilen, moleküler yapı ve geometrisine bağlı olarak, daha basit bir ifade ile zincirindeki monomer dizilişlerine göre;

- 1- İzotaktik
- 2- Sindiyotaktik
- 3- Ataktik

Olarak adlandırılan Şekil 2.4' deki gibi üç farklı yapıda bulunabilir.



Şekil 2.4. İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik polipropilenin şematik gösterimi [41].

PP'nin İzotaktik formu, tüm metil gruplarının (CH₃) üç boyutlu düzlemde, tek tarafa sıralanırken, Sindiyotaktik PP' de; CH₃ grupları üç boyutlu düzlemde, birer atlayarak sırası ile alt ve üst düzlemlerde yer alırlar. Ataktik PP' de ise CH₃ grupları üç boyutlu düzlemde, gelişigüzel yerleşmişlerdir ve simetrik bir yerleşim söz konusu değildir.

İzotaktik ve Sindiyotaktik PP' in her ikisi de, benzer özellikler gösteren kristalin bir yapıda iken Ataktik PP amorf bir özellik gösterir.

Bu yapıya sahip PP hammaddeler arasında en yaygın kullanılan İzotaktik polipropilendir. İzotaktik polipropilenin üretiminde yan ürün olarak elde edilen Ataktik polipropilen ise sadece çatı izolasyonu ve yapıştırıcılar gibi kısıtlı bir alanda kullanılmaktadır. Bu tip polipropilen hammaddelerin genel olarak bariyer özellikleri iyi (AYPE ve YYPE arasında) Ancak aroma bariyer özellikleri kötüdür. Fakat hayvansal yağlara karşı PE' den daha iyi bir bariyer özelliğine sahiptirler. Bunun yanında, ambalajlamada arzu edilen özelliklerini ancak 0 °C' e kadar koruyabilmesi nedeniyle standart ambalaj uygulamalarında ender olarak kullanılırlar. Ambalaj malzemesi olarak en yaygın kullanımı ekmek ambalajlamasıdır [41].

Polipropilen mekanik ve fiziksel özelliklerini değiştirmek, nem geçirgenliğini azaltmak, yüksek ve düşük sıcaklıklarda dayanıklılığını arttırmak, kimyasal direncini yükseltmek suretiyle tüm standart ambalaj uygulamalarında kullanılabilirliğini sağlamak amacı ile germe işlemi, günümüzde yaygın kullanılan bir metottur. Tek veya çift yönlü gerdirilmiş (OPP veya BOPP) polipropilenin tüm özellikleri, gerdirilmemiş olanından çok daha üstündür. Nitekim PP'nin, ambalajlama uygulamalarında kullanımını sınırlayan, 0 °C' de kırılgan ve gevrek bir yapıya sahip olma özelliği, gerdirme işlemi ile ortadan kaldırılabilir. Örneğin Tek yönlü gerdirilmiş polipropilen (OPP) , -60 °C'e kadar özelliklerini koruyabilmektedirler [18,41].

2.5.1.5 Polivinil klorür (PVC)

Polivinil klorür, duyuşal bakımdan nötr, şeffaf, sert veya esnek, dayanıklı, darbe ve aşınmaya dirençli, depolimerize olmaksızın ısı ile kolaylıkla şekillendirilebilen, su buharı, gaz ve koku geçirgenliği düşük, yağ ve diğer gıda bileşenlerine karşı dayanıklı, üzerine iyi baskı yapılabilen ve renklendirilebilen mükemmel bir termoplastiktir. Oksijen geçirgenliği oldukça düşüktür. Fakat su buharı geçirgenliği alçak yoğunluklu polietilene göre yüksektir. Isıl yapışma sıcaklıkları ise 120-150 °C arasında değişmektedir. PVC'nin genel özellikleri, Tablo 2.12' de verilmiştir.

Tablo 2.12. Polivinil klorür'ün genel özellikleri [40]

Yoğunluk	1.16-1.35 g/cm ³
Renk ve Saydamlık	Camsı ve Saydam
Kristallenme Derecesi	Amorf
Ergime Sıcaklığı (T _m)	212 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g)	75-105 °C
Isı ile Deformasyon Sıcaklığı	-
Kopma Dayanımı	11-25 Mpa
Gerilme Modülü	-
% Uzama	% 200-450
Oksijen Geçirgenlik Değeri	150-350 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Karbondioksit Geçirgenlik Değeri	450-1000 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Su Buharı Geçirgenlik Değeri	30-40 g/m ² .gün (37.8 °C ve %90 RH)
Kuvvetli Asit/Baz Etkisi	Dayanıklı
Organik Çözücü Etkisi	Çözünür
Güneş Işığının Etkisi	Kararma Gösterir

Gıda ambalajlamada kullanılan PVC filmler genellikle, kalenderleme yöntemiyle üretilmektedirler. Ancak ekstrüzyonla üretilme de mümkün olmaktadır. PVC filmlerin avantajı, gerilme durumunda yüksek elastikiyetleri ve paketlenmiş ette arzu edilen bir özellik olan oksimoglobin renklenmesini mümkün kılan yüksek oksijen geçirgenliğidir. Diğer temel uygulama alanları arasında, ısıl şekillendirme ile çeşitli kapların üretimi, hafif yemeklerin, fırın ürünlerinin konması için tepsi, çikolata yerleştirilmesi için separenlerin imali sayılabilir [41].

PVC kullanımı, kanserojen monomerlerden (Vinil klorür) üretiliyor olması ve PVC'den üretilen malzemenin kullanım sonrası imha edilmeleri sırasında klor, su varlığında da hidroklorür gazı (HCl) üretiliyor olmaları ve buna ek olarak dioksin üretimine de neden olduklarının ileri sürülmesi nedeniyle tartışma konusu olagelmıştır. Ancak bu hususları tüm yönleri ile inceleyen ve uygun koşulların sağlanması durumunda PVC üretimi ve kullanımına atfedilen sorunların üstesinden gelinebileceği sonucuna ulaşmış olan ve PVC'yi diğer malzemeler ile mukayese eden çalışmalarda mevcuttur [41].

2.5.1.6. Poliviniliden klorür kopolimeri (PVDC)

Poliviniliden klorür kopolimeri, üretimi güç, işlenmesi zor ve ısı karşısında dayanıksız bir polimerdir. En az %50 Vinilden klorür içeren yapıya, Akrilonitril, Vinil klorür, akrilik metil asit esteri (metil akrilat) ve metakrilik asit esteri (metil metakrilat) gibi maddeler katılarak elde edilen kopolimerleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek derecede kristal bir yapıya sahip olup, su buharı, oksijen, karbondioksit ve koku geçirgenlikleri son derece düşüktür. PVDC'ün genel özellikleri, Tablo 2.13' de verilmiştir.

Tablo 2.13. Poliviniliden klorür'ün genel özellikleri [40]

Yoğunluk	1.60–1.73 g/cm ³
Renk ve Saydamlık	Sarımsı ve Yarı saydam
Kristallenme Derecesi	Kristal
Ergime Sıcaklığı (T _m)	160-172 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g)	(-15)-(+2) °C
Oksijen Geçirgenlik Değeri	8-26 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Karbondioksit Geçirgenlik Değeri	50-150 cm ³ /m ² .gün.atm (25 mikron, 1 atm ve 22-25 °C)
Su Buharı Geçirgenlik Değeri	1,5-5 g/m ² .gün (37.8 °C ve %90 RH)
Güneş Işığının Etkisi	Dayanıklı

PVDC kopolimerleri; çözücülere, asitlere, orta kuvvetli alkalilere ve güneş ışığına mükemmel derecede dayanıklıdır. Zamanla deformasyona uğramaz ve suyu emmez. PVDC kopolimerleri, oda sıcaklığında sadece “hekzametil-fosforasitamid” veya “tetrametilen sulfoksit” gibi polar çözücülerde çözünürler [18].

PVDC' ün üstünlüğü gerek kuru gerekse nemli ortamlarda gazlara, su buharına, aromaya ve hayvansal yağlara karşı çok düşük olan geçirgenlik değerleridir. Artan viniliden klorür veya Akrilonitril içeriklerinin arttırılması ile bu geçirgenlik değerleri daha da arttırılabilmektedir. PVDC'de dezavantajlar ise nispeten zor olan işleme karakteristiği, klor içeri ve buna bağlı olarak üretim artığı plastiğin karışık plastiklerle birlikte geri kazanımlarında yaşanan sorunlardır. PVDC kopolimerleri;

kâğıt, karton, selofan, OPP, PET ve PA filmlerin kaplanmasında ve PET şişelerin bariyer özelliklerinin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılırlar [41].

2.5.1.7. Polivinilalkol (PVAL)

Şeffaf, yırtılma ve darbe direnci yüksek, uzayabilme ve genişleyebilme özelliği üstün olan bir plastiktir. Bariyer özellikleri mükemmeldir. Sıvı ve katı yağları geçirmezler. Çift yönlü gerdirilmiş türlerinin gaz geçirgenliği son derece düşüktür. Kuru koşullarda oksijen geçirgenlik değeri, PVDC'e göre 20 kez, karbondioksit geçirgenliği ise 40 kez daha azdır. Ancak suya duyarlıdır, çözünür. Su buharı geçirgenliği fazladır. Isıl yapışma derecesi 135 °C civarındadır. Ambalajlama uygulamalarında çoğunlukla dış koruyucu olarak yâda su buharı geçirmeyen iki ambalaj malzemesi arasında kullanılırlar. Özellikle PVDC ile birlikte "PA/PVAL/LDPE" birleşimi şeklinde kullanımı önerilmektedir [18].

2.5.1.8. Etilen vinilalkol kopolimeri (EVOH)

Polivinilalkol'ün neme olan hassasiyetini ortadan kaldırmak amacı ile geliştirilmiş bir polimerdir. Polivinilalkol ile etilenin belirli şartlar altında polimerizasyonu ile elde edilir ve vinilalkol içeriği %6 ile %82 arasında değişir. Özellikle gaz geçirgenliği son derece düşüktür. Sıcaklık ve suya dayanımı PVAL' den iyidir. Adhezyon (yapışma) özelliğinin üstünlüğü nedeniyle film ve şişe ambalajlarının çok katmanlı yapılarda , ara katman olarak kullanılmaktadırlar.

EVOH, her ne kadar Polivinilalkol'ün neme olan hassasiyetini ortadan kaldırmak için etilen ile kopolimerize edilerek geliştirilmiş, bariyer özelliklere sahip bir polimer olsa da; yine de neme karşı duyarlıdır. Bu nedenle EVOH, ambalaj yapılarında su buharını engelleyen, poliolefinler gibi polimerlerle çevrelenmiş olarak ara katmanlar da kullanılırlar. EVOH kopolimerleri "koekstrüde" esnek veya kompozit bariyer filmlerin yanı sıra, ısıyla sterilize edilebilen ve mikro dalga fırınlarında kullanılabilen tepsi ve kap yapımında; ayrıca çok katmanlı şişelerde bariyer katmanı olarak da kullanılırlar.

2.5.1.9. Polistiren ve stiren kopolimerleri

Polistiren; kristal berraklığında, mükemmel ısı ve boyut stabilitesi olan, kolay işlenebilen kırılğan bir plastiktir. Ancak şeffaf, sert camsı özellikleri kimyasal olarak değiştirilerek; opak, kırılmaz bir maddeye dönüştürülebilir. Nitekim uzama ve çarpma direnci için kauçuk; kimyasal direnç için cam elyafı; ışık stabilitesi için metil metakrilat ve düşük yoğunluk için köpük yapıcı maddeler ile karıştırılarak, özelliklerinde büyük değişiklikler elde edilebilir [18].

Polistiren malzemeler; kristal, antişok ve köpük olmak üzere 3 ana gruba ayrılabilirler. Genel amaçlı PS' e, şeffaflığından dolayı kristal PS de denilir. Bu PS tipleri, organik çözücülere dayanıksızdırlar. Yağ direnci sınırlıdır. Ketonlara, hidrokarbonlara ve eterik yağlara karşı oldukça duyarlıdır. Aromatik ve halojenleşmiş hidrokarbonlarda, ayrıca eter, ester ve ketonlarda çözünür. Eterik yağlar ve çeşitli kozmetik ve tıbbi preparatlar Polistiren' i olumsuz yönde etkilerler ve gerilme yırtığına yol açarlar. Tuz çözeltilerinden, zayıf asit ve alkali çözeltilerden etkilenmezler. Çok yavaş yanarlar ve isli bir iz bırakırlar.

Kristal PS, görünür ışığın %90'nını geçirir. Ultraviyole ışınlar varlığında sararır ve gevrekleşirler. Su buharı geçirgenlikleri orta düzeydedir. Buna karşın, oksijen geçirgenliği oldukça yüksek bir değer gösterir. Sıcaklıkla kolaylıkla deforme olurlar. Maliyetlerinin ve yoğunluklarının düşük olması ve kolay şekillendirilebilmeleri, olumlu özellikleridir. Çabuk ısıtılıp, soğutulabilmesi kalıplamada hızlı üretim olanağı sağlamaktadır. Son kullanım yerlerine göre yüksek akışkanlıklı, orta akışkanlıklı ve ısıya dirençli türleri vardır. Yüksek ve orta akışkanlıklı türleri, enjeksiyon ile kalıplamada kullanılırken düşük akışkanlıklı türleri ise ekstrüzyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Yoğurt, ayran, dondurma, kahve kreması, et ve reçel gibi ürünlerin konulduğu kaplar ile çay otomatları için tek kullanımlık sıcak içecek bardaklarının imalinde yaygın olarak kullanılırlar [18,41].

Kristal PS' in kırılğan ve darbeye dayanıksız olması olumsuzluğunu ortadan kaldırmak amacı ile üretim sürecinde %4-14 arasında kauçuk içeren stiren

polimerleştirilerek antişok Polistiren elde edilir. Stiren içindeki çözünmüş haldeki kauçuk, polimerleşme sonucunda ürünün özelliklerini değiştirmektedir. Antişok polistirenler orta darbe dayanımlı, yüksek darbe dayanımlı ve süper darbe dayanımlı olarak sınıflandırılabilirler. Çeşitli gıda kapları, içecekler için plastik bardak ve tek kullanımlık tabak ve benzer eşyaların yapımında yaygın olarak kullanılırlar [18,41].

Köpük Polistiren ise hücreli yapıya sahip, gözenekli polimerlerdir. PS'in ısıtıldığı zaman gaz çıkartan köpürtücü katkı maddeleri ile karıştırılıp, işlenmesi ile elde edilirler. Elde edilen PS'in yapısındaki köpüklerin hücre yapıları, köpüğün ısı iletkenliğini, su adsorpsiyonunu, hava ve ses geçirgenliğini etkiler. Isı iletimi çok düşük, dış darbeleri adsorplayabilen ve hafif olan köpük PS' ler; yaş meyve ve sebze kasaları, balık kasaları, yumurta ve hazır gıdalar için kapaklı kap yâda içecekler için tek kullanımlık bardak imalatında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

2.5.1.10. Polikarbonat (PC)

Polikarbonat bir lineer poliester olup, karbonik asit'in bisfenol esterinden elde eldir. Tatsız, kokusuz, sert, esnek, saydam, yumuşatıcı içermeyen bir plastik türüdür. Su, alkol ve yağlara karşı dayanıklıdır. Fakat petrol esaslı yağ ve yakıtlara dayanımı sınırlıdır. Darbe direnci, boyutsal ve ısı stabilitesi yüksektir. Kolay aşınmaz ve ısı yapışma özellikleri iyidir.

-90 °C' den +135 °C' e kadarki sıcaklık aralıklarında, özelliklerini kaybetmeksizin kullanılabilir. Bu nedenle, PC'den imal edilmiş parçalar, sterilizasyona da uygundur. Ancak PC' in oksijen ve su buharı geçirgenlikleri oldukça yüksektir. Asit, baz ve organik çözücülere karşı dayanımları orta düzeydedir. Pahalı bir malzeme olmalarından dolayı, gıda ambalajla uygulamalarında kullanımları sınırlıdır. Dayanıklı ve berrak olmaları nedeni ile şişe, damacana, biberon ile çeşitli mutfak araçlarının imalatında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [18,41].

2.5.1.11. Etilen-vinil-asetat kopolimeri (EVA)

Genelde %1–8 Vinil asetat içeren, çok şeffaf, yapışma sıcaklığı düşük olan, bir üründür. Bu kopolimer, alçak yoğunluklu polietilenden daha az sert, esnek ve şeffaftır. Vinil Asetat oranı, %10' dan fazla olmayan EVA' lar, dondurulmuş tavuk etlerinin ambalajlanmasına uygundur. Gaz geçirgenlik özellikleri oldukça yüksek olduğu için et ambalajlamasında, shrink ambalaj olarak kullanılabilirler. Ancak EVA, sıvı ve katı yağların ambalajlanmasına uygun değildir. EVA kopolimeri conta olarak da kullanılır. Ayrıca, Vinil asetat oranının %15–40 arasında olması halinde, eriyik yapıştırıcı üretiminde de değerlendirilirler [41].

2.5.1.12. Polietilenteraftalat (PET)

Polietilenteraftalat (PET) tipi polimerlerin çekme, gerilme ve kopma mukavemetleri çok yüksektir. Su buharı, oksijen, aromalar ve yağ bariyer özellikleri iyidir. Nitekim 20 °C' de ve %85 bağıl nem koşullarındaki 100 µm kalınlığındaki PET filmin su buharı geçirgenliği 2 g/m².gün; oksijen geçirgenliği ise 9,6 cc/m².gün.bar'dır. Kullanım sıcaklığı -50 °C ve +150 °C aralığındadır. Fakat bu olumlu özelliklerinin yanında; ısıl yapışma özellikleri kötüdür [18].

PET' den imal edilen ambalajların; Gaz geçirgenliğinin düşük olması, şeffaf ve darbe dayanımının üstünlüğü, gazlı içecek ve su ambalajlamasında yaygın olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Fakat oksijen bariyer özelliklerinin bazı özel durumlar için istenilen değerlerde olmaması nedeniyle, bira, meyve suyu gibi ürünlerin ambalajlanmasında sınırlı oranda kullanılabilirler. Bunun yanında asetaldehid migrasyonu nedeniyle, maden suyu gibi gazlı içeceklerin tatlarını bozma ihtimali de, kullanımlarını sınırlandıran diğer bir faktördür.

Bu uygulamaların dışında; PET kaplanmış karton malzemelerden, fırında pişirme kapları veya pişirmeye dayanıklı ambalajlar elde edilmektedir. Bu tür kaplar, 220 °C' ye kadar dayanabilmektedir. Bunun yanında; PET'in erime sıcaklığı yaklaşık 260 °C olduğu için, alüminyum folyoların yerine kızartma folyosu olarak da kullanılabilirler.

2.5.2. Zeolitler

Zeolit, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanmaktadır. İlk olarak İsveçli mineralog Fredrick Crostedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Isıtıldığında, yapısındaki suyu dışarı vermesi sebebi ile de, kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” kelimesi ile isimlendirilmişlerdir [22, 42, 43].

Mineraloglar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemi olmayan volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineraller olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerine ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A.Domour tarafından gerçekleştirilen “zeolitlerin su atma tersinirliği” ve 1858 yılında E.Erchorn'un gerçekleştirdiği “iyon değişim özelliklerinin incelenmesi” üzerine olmuş ve bu araştırmalar sonucunda da, iyon değişim özelliği gösteren tüm Alumino silikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Bu yanlış tanımlama, gelişen analiz yöntemleri yardımı ile kristal yapılarının tam olarak belirlenebildiği 1930'lı yıllara kadar sürmüştür [42, 44].

1925 yılında Wiegel ve Steinhoff, suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise bünyelerine kabul etmediklerini bulmuşlardır. Zeolitlerin gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmasından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmışlar ve ticari alanda kullanılmaya başlanmışlardır. Şabazit ise moleküler elek olarak kullanılan ilk doğal zeolit türüdür [43].

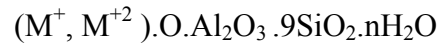
Wiegel, Steinhoff ve McBain tarafından yürütülen bu çalışmalar sonrasında büyük ilgi gören zeolitler, başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan iyon değişikliği yapabilme, adsorbisyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı gibi özelliklerinin de, tam olarak anlaşılabilmesi ile çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaya başlanmışlardır.

Bugün A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolit türleridir. Ülkemizde ise genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analım olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır. Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları detaylı etüdü yapılmış olan Bigadiç-Balıkesir yöresinde bulunmakta olup 500 milyon tonluk bir rezerve sahiptir. Manisa- Gördes sahası ise yaklaşık 20 milyon ton olduğu tahmin edilen rezervi ile ikinci büyük zeolit yatakları olarak bilinmektedir. Türkiye genelindeki zeolit rezervinin ise yaklaşık 50 milyar ton olduğu ileri sürülmektedir [22, 43, 45].

Günümüzde endüstriyel alanda etkin bir şekilde kullanımı olan zeolitlerin, volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarını yapay zeolit metotlarını bulmaya yöneltmiştir. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere'de Barrer ve A.B.D' de Union Carbide firması tarafından başlatılmış aynı anda doğada da doğal zeolit arama çalışmaları hızlandırılmıştır. 18.yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu doğada yaklaşık 39 tür zeolit kristali bulunmuştur ve son 35 yıl içerisinde laboratuvarlarda 150'nin üzerinde zeolit sentezlenmiştir [22, 43, 45].

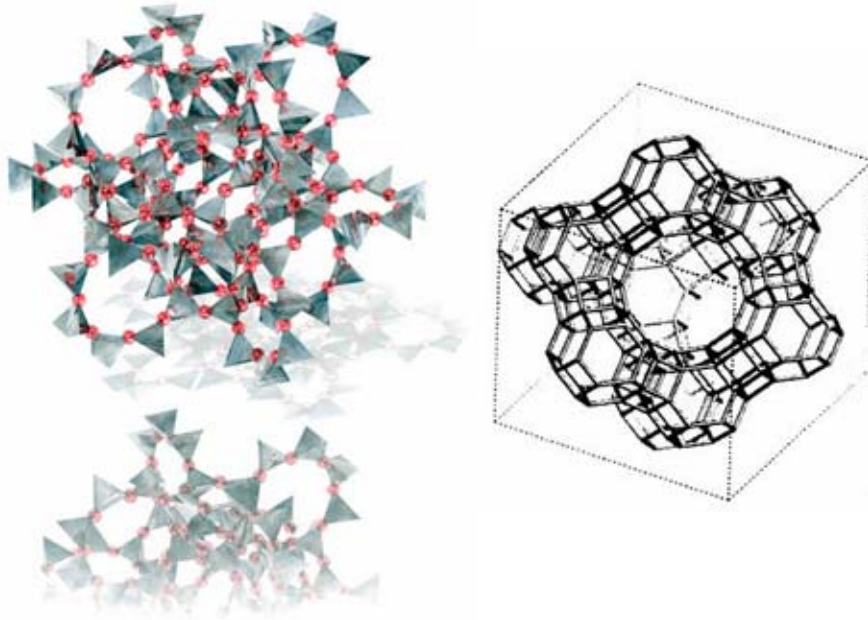
2.5.2.1. Zeolitlerin temel yapıları ve genel özellikleri

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel olarak kristolografik birim hücre için yapısal formülü;



Şeklindedir. Burada M_1^+ ; Na^+ ya da K^+ ve nadiren Li^+ gibi tek değerli alkali bir katyon, M_2^{+2} ise Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi iki değerli toprak alkali bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir [42, 43, 44, 45, 46].

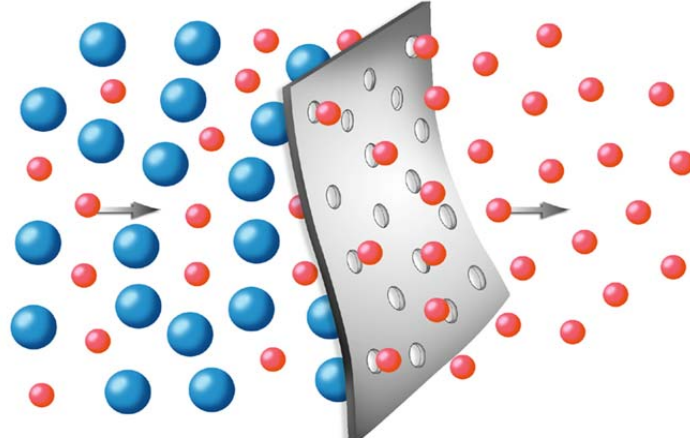
Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüleridir. Zeolit, SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşmaktadır. Yapıdaki her oksijen, iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Bu şekilde bir zincir oluşturmaktadırlar. Bu zincirler birbirlerine aralarındaki Na^+ , Ca^{+2} ve K^+ iyonlarıyla bağlanarak, Şekil 2.5’ de gösterilen yapıya benzeyen, ortası kanal şeklinde bir yapı oluşturmaktadır. Bu boşluk, diğer yabancı iyonlar ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilmektedir. Boşluk miktarı toplam hacmin %20’si ile %50’si arasındadır. Kanal açıklıkları mevcut katyon türüne, sıcaklığa ve yapısal oluşuma bağlı olarak farklı boyutlardadır [42, 43, 44, 45, 46, 47].



Şekil 2.5. Zeolit yapısının basit şematik gösterimi [48]

Zeolitlerin en önemli yapısal ve karakteristik özellikleri, yapıdaki boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallar ve bu kanallarda su moleküllerinin varlığıdır. Kanallardaki su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, yüksek sıcaklıklarda kristal yapıda bir bozulma olmaksızın su kaybı gerçekleşebilirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde ise bu durum düşük sıcaklıklarda dahi gerçekleşebilir. Zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılarak, 100–350 $^{\circ}\text{C}$ ’ lik sıcaklık aralıklarında yapılan ve Susuzlaştırma adı verilen bir işlem sonrasında bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olan

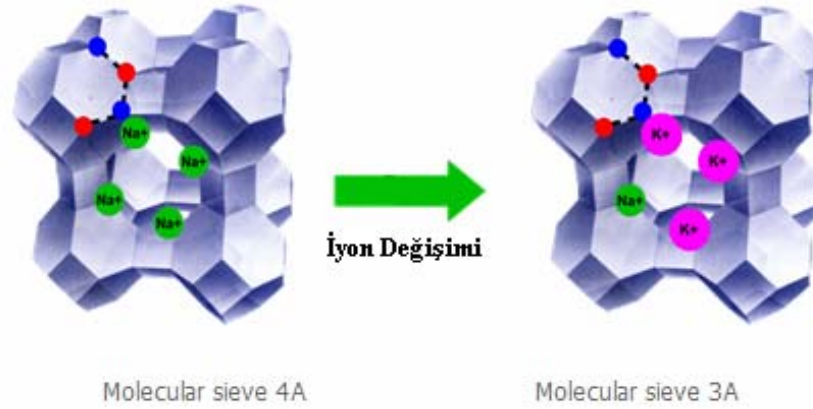
yeni bir zeolit kristal yapısı elde edilebilir. Bu yeni zeolit kristal yapısı su, amonyak, etilen, civa buharı gibi molekülleri bünyesinde tutabilirken aynı zamanda kanal çapı ve geometrisine bağlı olarak, Şekil 2.6' da gösterildiği üzere bir elek gibi davranmakta ve bu moleküllerin geçişine müsaade etmekte veya etmemektedir. Zaten zeolitler bu özelliklerinden dolayı sıklıkla, “ moleküler elekler” olarak da adlandırılmaktadırlar [22, 49].



Şekil 2.6. Zeolitlerin moleküler elek mekanizması [50]

Zeolitlerin diğer ayırt edici özelliklerinden biri de alümina silikat anyon çatısında tutulan, gevşek bağlı ve değiştirilebilir özellikteki katyonlara sahip olmalarıdır. Bu özellik sayesinde, zeolit yapısından bir çözeltinin geçirilmesi ile çözelti ve zeolit yapısındaki iyonların yer değişimi sağlanabilmekte ve değişik özelliklerde, yeni zeolit türleri elde edilebilmektedir

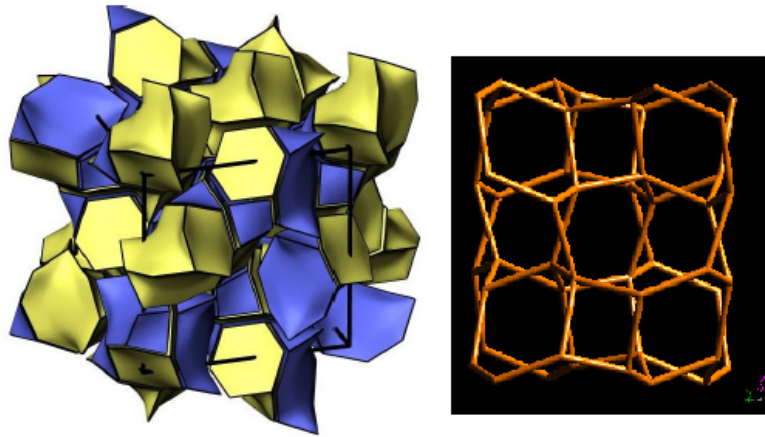
Bu şekilde gerçekleştirilen iyon değiştirme işlemlerine, A tipi Zeolitler örnek olarak verilebilir. Şekil 2.7' de gösterildiği üzere, yaklaşık 4Å' luk gözenek çapına sahip A tipi zeolitler içerisinde yer alan “Molecular Sieve 4A” isimli zeolit türünün, potasyum katyonları ile iyon değişiminin sağlanması neticesinde 3Å' luk bir gözenek çapına sahip, yeni bir zeolit yapısı elde edilebilmektedir. Bu tür işleme maruz kalmış zeolitlere de ” modifiye zeolitler” denilmektedir. İyon değişim yoluyla gözenek ve pencere boyutlarının değiştirilebilmesinin yanında, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımı da değiştirilebilmektedir. Kısaca ifade edilen bu iyon değişimi süreci, oldukça ilgi çekmekte ve endüstride yaygın bir uygulama alanı bulmakla birlikte, zeolitlerin endüstrideki kullanım alanlarını da arttırmaktadır [42, 43, 44, 45, 46, 47].



Şekil 2.7. A tipi zeolitlerde iyon değişimi mekanizması [51]

2.5.2.2. Önemli doğal zeolit türleri

- Analsim: Analsim; $\text{Na}_{16} [(\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ genelleştirilmiş kimyasal formülü ile ifade edilir. Küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Cam parlaklığında, renksiz veya kırmızimsı, genellikle kristal kafes yapısına sahip bir mineraldir. Kristal sistemi kübiktir ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'e kadar kristal yapısını korur. Şekil 2.8' de, analsimin yapısı görülürken Şekil 2.9' da ise cevher hali görülmektedir.



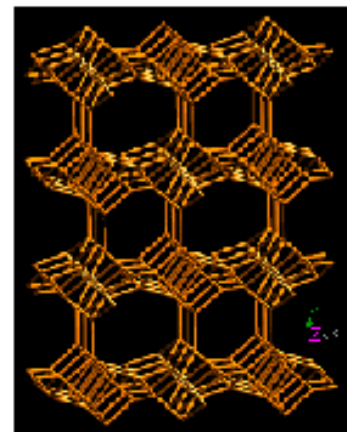
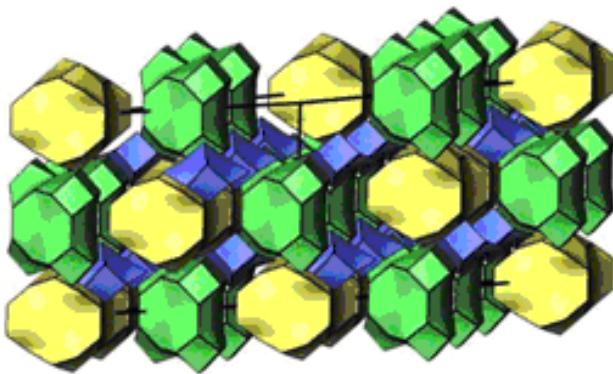
Şekil 2.8. Analsim' in yapısı [48].



Şekil 2.9. Analsim cevheri [48]

Analsim' in % 14,1'ini Na_2O , % 23,2'sini Al_2O_3 , % 54,5'ini SiO_2 ve %8,2'sini H_2O oluşturur. Sertliği 5–5,5 yoğunluğu $2,25 \text{ g/cm}^3$ ve kırılma indisi 1,48–1,49 arasında değişmektedir. Kristal örgü ağı $1,85 \text{ g/cm}^3$ olan analsimin kanal genişliği $2,6 \text{ \AA}$ ve Si/Al oranı 1,63'dür. Kalsiyumca zengin analsim türü dehidratlandığında, oda sıcaklığında argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolayca adsorblama yeteneğine sahiptir [44, 46, 48].

- Klinoptilolit: Klinoptilolit, doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir. $(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan klinoptilolit ısıya oldukça dayanıklıdır. 700°C ' ye kadar kristal yapısını korur. Şekil.2.10' da klinoptilolit' in yapısı görülürken Şekil 2.11' de ise cevher hali görülmektedir.



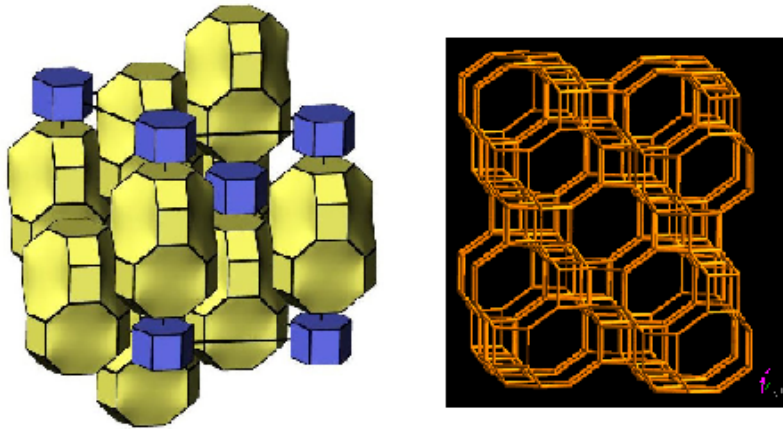
Şekil 2.10. Klinoptilolit' in yapısı [48]



Şekil 2.11. Klinoptilolit cevheri [48]

Silika bakımından zengin bir doğal zeolit türüdür. Si/Al oranı 4,0–5,2 aralığında değişmektedir. Asitle işleme sokularak, moleküler elek olarak kullanıma uygun hale getirilebilirler. Yüksek aside ve baza karşı dayanıklı bir zeolittir. Stabil olduğu pH aralığı 1,5 -11'dir. Kristal boşluğu % 34'tür. Özgül ağırlığı 2.16 g/cm³'tür. SO₂, H₂S ve CO₂ gibi gazların tutulmasında, havanın oksijence zenginleştirilmesinde, kurutma ve saflaştırma teknolojisinde, radyoaktif izotopların tutulmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [22,48].

- Şabazit: (Ca,Na)₂(Al₂Si₄O₁₂)6H₂O kimyasal formülüne sahip olan şabazit; hegzagonal, kristalleri, kübe benzer rombohedral şekillerde bulunmaktadır. 8 halkalı kanal genişliği 3,7 x 4,2 Å ve 6 halkalı kanal genişliği yaklaşık 2,6 Å'dur. Şekil 2.12' de şabazit'in yapısı görülürken Şekil 2.13' de ise cevher hali görülmektedir [22, 42, 48].



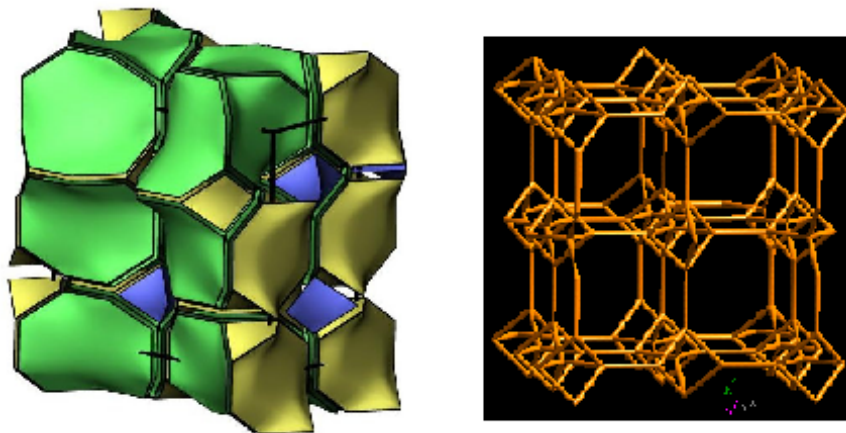
Şekil 2.12. Şabazit' in yapısı [48]



Şekil 2.13. Şabazit cevheri [48]

Özgül ağırlığı 2.1 g/cm^3 civarındadır. %47 SiO_2 , %20 Al_2O_3 , %5 CaO , %7 N_2O ve %21 H_2O 'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahiptir. Cam parlaklığında saydam, yarısaydam, renksiz, beyaz ve kırmızımsıdır. HCl ile çözünür ve silis ile ayrılır. Bazaltların oyuk ve yarıklarında bulunur. Kapalı tüpte bırakıldığında su vermektedir. Kristal boşluğu % 47'dir [22, 42, 48].

- Natrolit: $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan natrolit' in kristalleri uzun prizmalı olur. Cam parlaklığındadır, ince lifli yapılı olanları ipek parlaklığındadır. Genellikle beyaz ve sarımsıdır. Bazalt ve fonolit oyuklarında bulunmaktadır. $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlarını paylaşarak, (SiO_4) veya (AlO_4) dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanarak kristal yapısını oluştururlar. Şekil 2.14' de natrolit' in yapısı görülürken Şekil.2.15' de ise cevher hali görülmektedir [48].



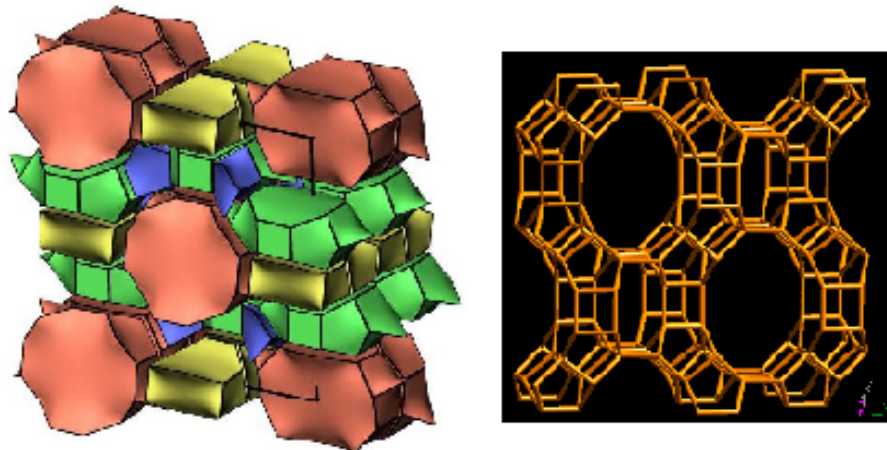
Şekil 2.14. Natrolit' in yapısı [48].



Şekil 2.15. Natrolit cevheri [48].

Kristal sisteminin ortorombik, yoğunluğu $2,23 \text{ g/cm}^3$ ve Si/Al oranı 1,44–1,58 arasındadır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında Ca^{+2} ve K^+ iyonları bulunabilir.

- Mordenit: $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip ortorombik bir kristal yapıya sahiptir. Kristal yoğunluğu $2,13 \text{ g/cm}^3$ olan mineralin, %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının kanal genişliği $6,7\text{-}7\text{\AA}$ 'dur. Şekil 2.16' da Mordenit' in yapısı görülürken Şekil 2.17' de ise cevher hali görülmektedir. Si/Al oranı 4,17–5,0'dır. Oldukça kararlı bir yapısı vardır. Adsorplayabileceği en büyük molekül C_2H_4 'tür. Havanın oksijenle zenginleştirilmesinde endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır [22, 42, 48].

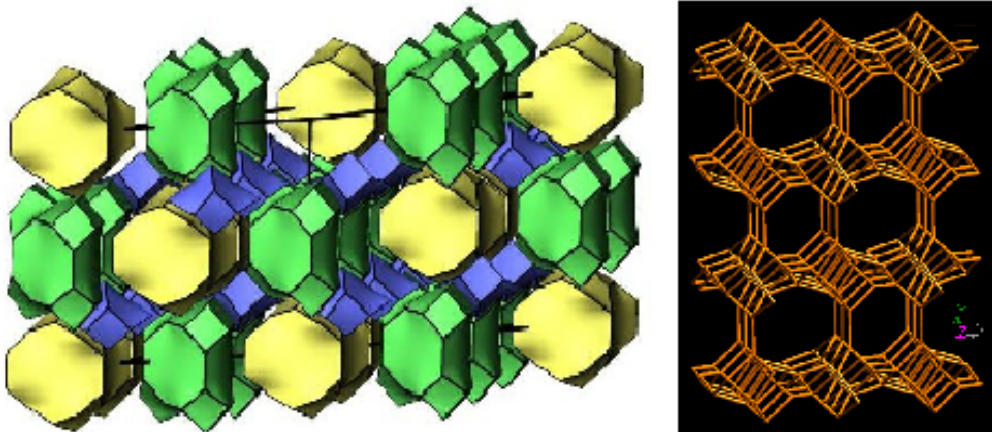


Şekil 2.16. Mordenit' in yapısı [48]



Şekil 2.17. Mordenit cevheri [48].

- **Höyländit:** Höyländit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Birçok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. Cam ve sedef parlaklığındadır. Renksiz, beyaz, sarı ve kırmızı olabilir. Yeni volkan taşlarının oyuk ve yarıklarında bulunur. Kapalı kapt tutulursa su vermektedir. $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18})6\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan höyländit; monoklinik kristalleri ince veya kalın levha şeklinde bulunur. 8 halkalı kanal genişliği $4,0 \times 5,5 \text{Å}$ 'dur. 10 halkalı yapıda bu değer $4,4 \times 7,2 \text{Å}$ 'a çıkar. Kristal boşluğu % 39'dir. Şekil 2.18' de Höyländit' in yapısı görülürken Şekil.2.19' da ise cevher hali görülmektedir [22, 42, 48].



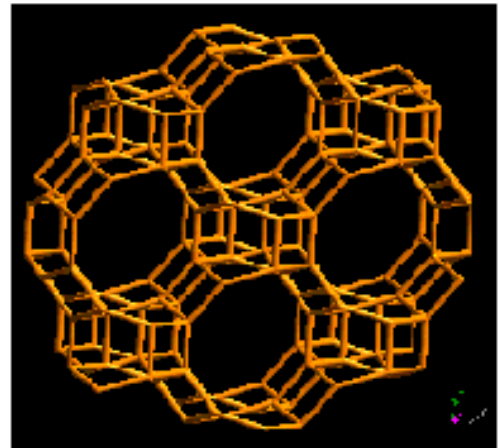
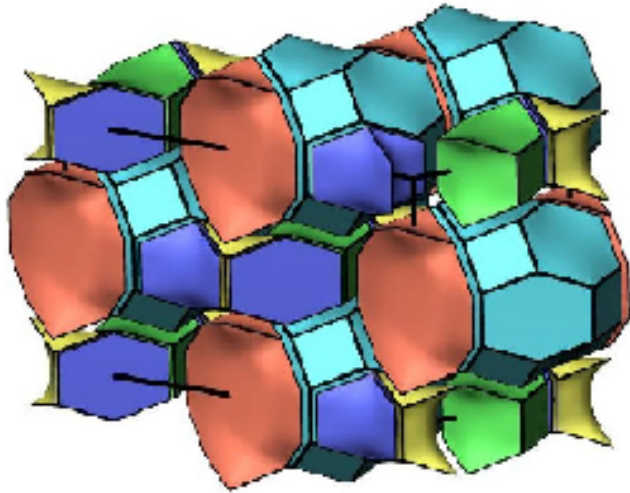
Şekil 2.18. Höyländit' in yapısı [48]

Höyländit; %9,2 CaO, %16,8 Al₂O₃ , %59,2 SiO₂ , %14,8 H₂O bileşiminden oluşmaktadır. Özgül ağırlığı 2.2 g/cm³ civarındadır.



Şekil 2.19. Höyländit cevheri [48]

- Lamontit: Ca₄(Al₈Si₁₆O₄₈)16H₂O kimyasal formülüne sahip olan lamontit; monoklinik sistemde kristalleşir, kristaller uzunca ve uzunlamasına çizgildir. Özgül ağırlığı 2.3 g/ cm³ civarındadır. Renksiz, donuk sarı veya donuk mavi renklerde. Kuru havada toz haline gelmekte ve suyunun hemen hemen yarısı kaybolmaktadır. Bu nedenle kristalleri matlaşmakta ve kırıklı hale gelmektedir. Kristal boşluğu % 34'dir. Şekil 2.20' de Lamontit' in yapısı görülürken Şekil 2.21' de ise cevher hali görülmektedir [22, 42, 48].

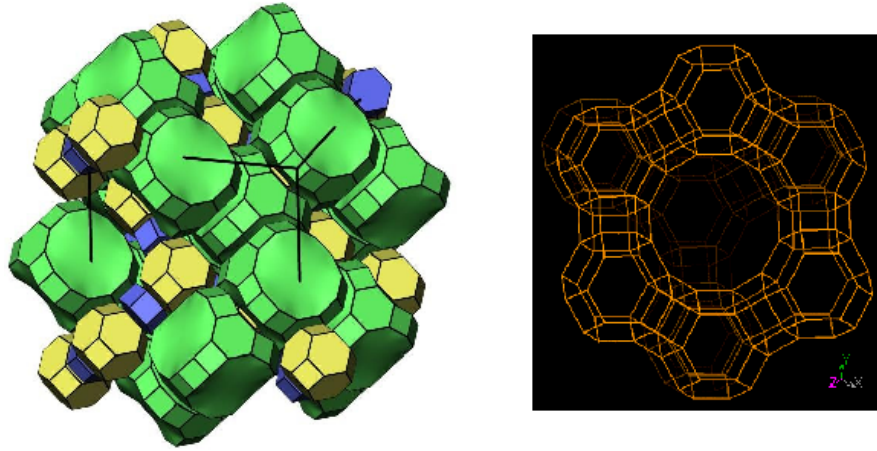


Şekil.2.20 Lamontit' in yapısı [48]

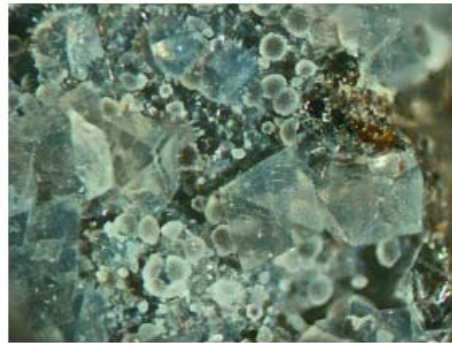


Şekil 2.21. Lamontit cevheri [48]

- **Fojasit:** $(Na_2, Ca, Mg, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 7H_2O$ kimyasal formülüne ve kübik bir kristal yapıya sahiptir. Yoğunluğu $1,91 \text{ g/cm}^3$ 'tür. 12 halkalı kanal genişliği $7,4\text{Å}$, kristal özgül ağırlığı $1,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Oldukça kararlı yapısı olan molekülün adsorplayacağı en büyük molekülün $(C_2F_3)_3N$ olduğu bilinmektedir. Şekil 2.22' de Fojasit' in yapısı görülürken Şekil 2.23' de ise cevher hali görülmektedir [42, 48].



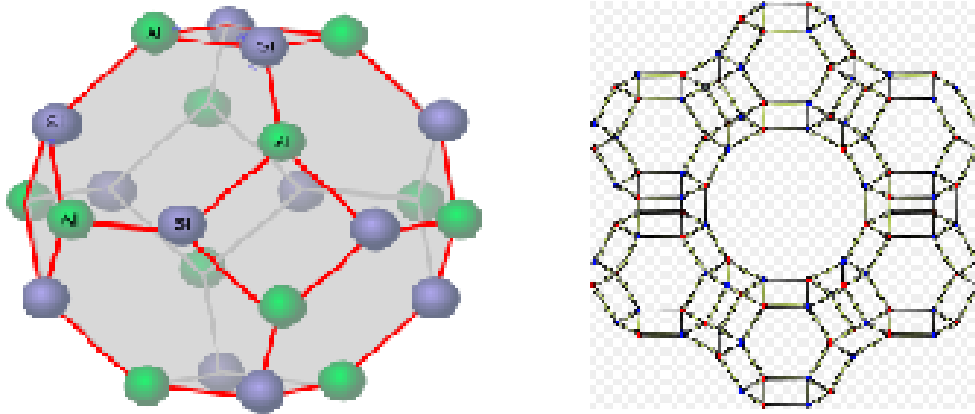
Şekil 2.22. Fojasit' in yapısı [48]



Şekil 2.23. Fojasit cevheri [48]

2.5.2.3. Önemli sentetik zeolit türleri

- Zeolit X ve Zeolit Y: Zeolit X ve Y tipi sentetik zeolitler, fojasit tipi doğal zeolitlerin kübik kafes yapısına benzeyen bir kristal yapıya sahiptir. Bu nedenle Sentetik fojasit zeolitler olarak da adlandırılmaktadırlar. Zeolit X ve Y' nin genelleştirilmiş kristal kafes yapısı Şekil.2.24' de görülmektedir.



Şekil 2.24. Zeolit X ve Y' in yapısı [48]

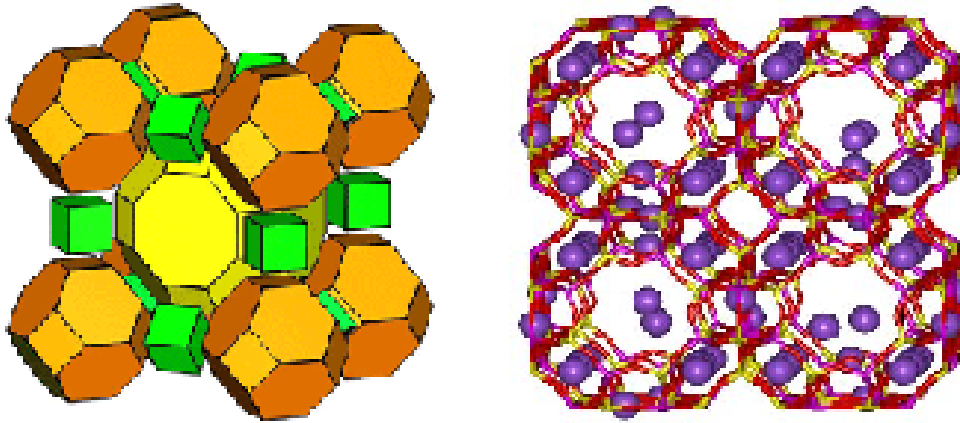
Bu tip zeolitler de, zeolit A ve diğer sentetik zeolitler gibi, Sodyum alüminat ve sodyum silikat kaynaklarından sentezlenmektedir. Bu süreçte, kaolin gibi diğer alüminyum silikatlar da kullanılabilir. Sentezlenme sürecinde kullanılacak sodyum alüminat ve sodyum silikatlar, ilk olarak bir sıvı sodyum hidroksit solüsyonunda çözülür ve 70 °C ile 300 °C arasında kristalize edilirler.

Kristalizasyon sonrası sodyum formunda olan sentezlenmiş yeni yapının, stabilizasyonu iyileştirilebilmesi için asidik forma dönüştürülmesi gerekir. Fakat Asidik forma dönüşüm işleminin öncesinde, yapının asit saldırı ile dağılmasını önlemek amacıyla sodyum formundaki yapı, amonyum ile iyon değişimi sürecine tabi tutulur. İyon değişimi sürecinin sonrasında ise zeoliti asit formuna dönüştüren kalsinasyon işlemi ile amonyum iyonu yapıdan uzaklaştırılır.

Sentez işlemi sonrasında elde edilen zeolit, yapısındaki Si/Al oranına bağlı olarak Zeolit X ve Zeolit Y olarak sınıflandırılırlar. X tipi zeolitlerde Si/Al oranı, 2–3 arasındaki bir değere sahipken Y tipi zeolitlerde Si/Al oranı 3’ den büyüktür.

Kısaca tanımladığımız bu sentetik zeolit grubu, ham petrol içerisindeki ağır hidrokarbonları kırma yeteneği sayesinde, petrol rafinelerinde “kraging katalizatörü” olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip uygulamalarda, yüksek Silika içeriği nedeniyle Zeolit Y tercih edilmektedir [38].

- Zeolit A: Zeolit-A birim hücresi 24 dörtyüzlü içerir. Bunlar 12 adet AlO_4 ile 12 adet SiO_4 den oluşur. Yapının bütünüyle kristal suyu içermesi halinde 27 su molekülünü bünyesinde tutar. Bunun yanında on iki sodyum iyonu da kafeste bulunur. Zeolit A’ nın geliştirilmiş kristal kafes yapısı Şekil 2.25’ de görülmektedir.



Şekil 2.25. Zeolit A’ nın yapısı [48]

Bu tür sentetik zeolitlerde diğer zeolitler gibi, Sodyum alüminat ve sodyum silikat kaynaklarından, jel yöntemi ile sentezlenmektedir. Sentezlenme sürecinde kullanılacak sodyum alüminat ve sodyum silikatlar, ilk olarak bir sıvı bir solüsyon da karıştırılır. Bu karışım, 70 °C ile 300 °C arasında kristalize edilirler. Kriztalizasyon sonrası sodyum formunda olan sentezlenmiş A tipi zeolitler elde edilmiş olur [52].

A tipi sentetik zeolitler, Yüksek katyon değiştirme kapasiteleri sayesinde su yumuşatma uygulamaların da yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Özellikle temizlik deterjanları bünyesinde su yumuşatma özeliği göstermeleri nedeni ile sularda aşırı yosunlaşmaya yol açarak çevre kirliliğine yol açan sodyum tripoli fosfat yerine kullanılmaktadırlar. Bunun yanında yüksek adsorbsiyon kapasiteleri, tersinir olarak suyu adsorbe edebilme gibi değişik özellikleri sayesinde de, gazların saflaştırılması, hidrokarbonların ayrılması uygulamalarında da yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar.

2.5.2.4. Doğal ve sentetik zeolitlerin kullanım alanları

İki asır boyunca yalnız volkanik kayaların boşluklarında yer aldığı düşünölen ve bu nedenle sadece aksesuar minerali gözüyle bakılan zeolit malzemeler, 1930'lı yıllara kadar endüstride önemli bir kullanım alanı bulamamıştır. Fakat 1930'lu yıllardan itibaren gelişen analiz yöntemleri yardımı ile kristal yapılarının tam olarak belirlenmesi ve sonrasında adsorpsiyon/sentez konusunda yapılan çalışmalar neticesinde elde edilmeye başlanan sentetik zeolitler ile endüstriyel alanda yaygın bir kullanım alanına sahip olmuşlardır.

Sentetik zeolitlerin doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına karşılık doğal zeolitlerin de doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkânının olması gibi avantajlara sahip olmaları, endüstriyel alan da her iki tip zeolit türünün de yaygın bir şekilde kullanılabilmesini sağlamaktadır.

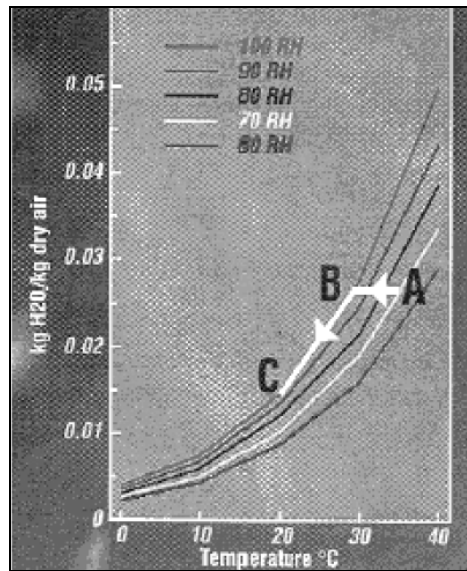
Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları; kirlilik kontrolü, enerji, tarım ve hayvancılık, Maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanmaktadır

- Kirlilik kontrolü: Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık suların temizlenmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi, oksijen üretiminde ve havanın saflaştırılmasında zeolitler kullanılabilir [22].

- Enerji: Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da gelişmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında zeolitlerden faydalanılmaktadır. Kömürün yeraltında yakılarak gazlaştırılmasında, doğal gazların saflaştırılmasında, güneş enerjisinden faydalanma ve petrol ürünleri üretiminde zeolitlerden faydalanılmaktadır [22].
- Tarım ve hayvancılık: Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğini kontrol etmek ve asitli volkanik toprakların pH' nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Gübreleme ve toprak hazırlanmasında, tarımsal mücadelede, toprak kirliliğinin kontrolünde, besicilikte, göl ve göletlerde biyolojik atıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde, hayvan yemlerinde mineral katkı maddesi olarak zeolitlerden faydalanılmaktadır. Ayrıca klinoptilolit katkılı tavuk yemleri de yumurta ağırlığını arttırmaktadır [22, 47].
- Madencilik ve metalürji: Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler, maden yataklarının aranmasında kullanılmaktadırlar. Madencilik ve metalürjik faaliyetlerden ortaya çıkan bazı ağır metal katyonları içeren atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir [22].
- Diğer kullanım alanları: Kâğıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak, kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri sayesinde inşaat sektöründe yapı taşı olarak, sağlık sektöründe özellikle flörürlü diş macunu üretiminde parlaticı katkı maddesi olarak, deterjan sektöründe fosfatların yerine katkı maddesi olarak zeolitlerden faydalanılmaktadır [22].

2.5.3. Buğu önleyici (Antifog) katkıları

“Fog” yani “sislenme” veya “buğulanma” terimi, yoğunlaşan su buharının plastik film yüzeyinde oluşturduğu, küçük ve birbirinden ayrı su damlacıklarını tanımlamak için kullanılmaktadır. Bilindiği gibi; sabit basınçta soğutulan nemli havanın içerdiği su buharının yoğunlaşmaya başladığı sıcaklığa, çığ noktası ya da çığlenme noktası denir [53]. Eğer etrafı çevrelenmiş ve belirli bir nem oranına sahip hava kütlesi; sabit bir basınçta, çığ noktasının altındaki bir sıcaklığa soğutulur ise sislenme dediğimiz olgu meydana gelir. Bu olgu, Şekil.2.26 ile basit bir şekilde örneklendirebilir.



Şekil 2.26. Sıcaklığın fonksiyonu olarak havadaki nem içeriği [53]

Şekil. 2.26’ da görüldüğü üzere; %70 bağıl neme sahip, 35°C’ deki kapalı bir ambalajda bulunan, belirli hacimdeki hava kütlesi, 26 g/kg su içermektedir. (A noktası). Bu ambalajın bulunduğu ortamın sıcaklığı kademe kademe 20 °C’e kadar soğutulur ise sıcaklığın azalmasıyla beraber, kabın içerisindeki bağıl nem de, artmaya başlar. “B” noktasına karşılık gelen 29 °C sıcaklık değerinde, hava kütlesinin taşıyabileceği su miktarı 26 g/kg’dır. Bu noktada; ambalaj içerisindeki hava, neme doymuştur ve %100 bağıl nem oranına sahiptir.

Bu noktadan itibaren, sıcaklığın düşmesi ile havanın taşıyabileceği su miktarı daha da azalacağı için su yoğunlaşması da başlayacaktır. Sıcaklığın 20 °C'e düştüğü "C" noktasında bu durum net bir şekilde görülmektedir. "C" noktasında ambalaj içerisindeki hava kütlesinin taşıyabileceği su miktarı, 15 g/kg'a düşmüştür. Bu nedenle, başlangıçtaki hava kütlesinin taşıyabildiği 26 g/kg'lık su miktarının, 11g/kg'lık kısmı, ambalaj içinde yoğunlaşmak durumundadır. Yoğunlaşan bu su kütlesi ise kendisini ambalaj üzerinde küçük, birbirinden ayrı su damlacıkları olarak gösterecek ve sislenme yâda buğulanma dediğimiz olgu meydana gelmiş olacaktır [53].

İfade edilen bu sislenme olgusu; sebze ve meyveler, çeşitli peynirler ve taze et gibi su oranı yüksek gıdaların oda şartlarında ambalajlanmasında, sıklıkla gözlemlenen bir sorundur. Bu tip ürünler; eğer oda sıcaklıklarında ambalajlanır ve sonrasında soğuk depo şartlarında muhafaza edilir ise ambalaj içerisindeki hava kütlesi soğumaya başlar ve belirli bir noktadan sonra bünyesindeki suyu buhar fazında tutamaz. Dolayısı ile ambalaj yüzeyi üzerinde su ve su damlacıkları yoğunlaşmaya başlar. Bu yoğunlaşma neticesinde meydana gelen sislenme;

- Ambalaj içerisindeki ürünün görünmez hale gelmesi
- Estetik olarak ambalajın kalitesinin düşmesi ve potansiyel müşteriler için daha az çekici bir hale gelmesi
- Ambalaj içerisinde muhafaza edilen ürünün su aktivitesinin etkilenmesi ve ambalaj içerisinde, mikrobiyel, bakteriyel faaliyetlere zemin hazırlaması sureti ile ürünlerin raf ömrünün kısaltması

Şeklinde ifade edilebilecek sebeplerden dolayı kabul edilemez bir durumdur. Bu sorun, bazı gıda ambalajları için ambalaj filminin perfore (delme) edilmesiyle çözülebilmektedir. Fakat perforasyon uygulamasının istenmediği durumlarda ise uygun su buharı geçirgenliğine sahip ambalaj malzemeleri ile buğu önleyici (antifog) katkıların kullanılması gereklidir [53, 54].

Buğu önleyici katkıları, polimer matrise saf halde yâda katkı masterbatch formunda ilave edilebilir. Buğu önleyici katkıların fiziksel şekilleri ve düşük erime sıcaklıkları

dolayısıyla, film üreticileri genellikle kolay islenebilen masterbatchleri tercih etmektedirler. Buğu önleyici katkıların, kullanım oranı;

- Kullanılan polimere
- Anti-sis etki için gereken sureye
- Film kalınlığına
- Toplam katkı formülasyonuna

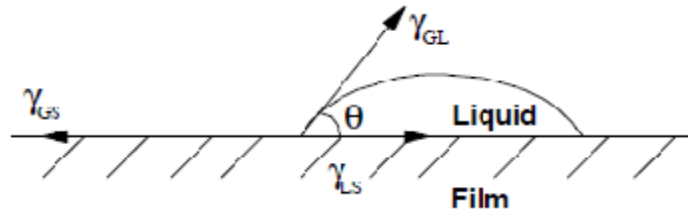
Bağlı olarak değişmekle birlikte, genel olarak %1-3 oranında kullanılmaları yeterlidir [53, 54, 55].

2.5.3.1. Buğu önleyici katkıların etki mekanizmasının temel prensipleri

Günümüzde ambalaj sektöründe yoğun olarak kullanılan; düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen gibi polimer malzemeler oldukça hidrofobik bir yapıya sahiptirler. Bu polimerler, hidrofobik yapıları nedeni ile de, ortalama 30 dynes/cm (mJ/m^2)'lik gibi oldukça düşük bir yüzey enerjisine sahiptirler. Örneğin Polietilen, 31 dynes/cm'lik yüzey enerjisine sahipken Polipropilen 28 dynes/cm = mJ/m^2 lik bir yüzey enerjisine sahiptir. [53, 54].

Eğer bu malzemeler kullanılarak üretilmiş polimer filmler, su gibi 70 dynes/cm' lik yüzey enerjisine sahip sıvılar ile temas eder ise sıvı film yüzeyini ıslatmayacak ve yüzeyde küçük damlacıklar halinde bulunacaktır. Birbirinden ayrı ve küçük bu sıvı damlacıkların oluşmasının sebebi ise sıvı ile polimer film yüzeyi arasındaki yüzey gerilimleri farklılığıdır [53, 54].

Yüzey gerilimleri arasındaki bu farklılık; Antifog katkı içermeyen bir polimer film (S) üzerindeki bir sıvı damlasının (L) denge durumunun gösterildiği, Şekil.2.27 ve (1) numaralı Young eşitliği ile ifade edilebilir.



Sekil 2.27. Katı bir yüzey üzerindeki sıvı damlacığının denge durumu [53]

$$\gamma_{GS} = \gamma_{LS} + \gamma_{GL} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

γ_{GS} = Hava ve katı arasındaki ara yüzey enerjisi/gerilimi

γ_{LS} = Sıvı ve katı arasındaki ara yüzey enerjisi

γ_{GL} = Hava ve sıvı arasındaki ara yüzey enerjisi

θ = Temas açısı

(1) numaralı eşitliğe göre, denge durumunda; sıvı ve katı yüzeylerin her ikisi de birbirleri ile temas halindeyken, aynı zamanda hava (G) ile de temas halindedir. Ve katı yüzey enerjisi ile sıvı yüzey enerjisi arasındaki fark ne kadar azaltılabilir ise temas açısı da, katı ve sıvı yüzey enerjilerinin eşitlendiği 0° 'e kadar düşürülebilir. Dolayısı ile de, katı yüzey üzerinde oluşacak sıvı damlacıklarının tüm katı yüzeyine yayılması sağlanabilir [53].

İşte buğu önleyici katkıların eki mekanizması da bu temel ilkeye dayanmaktadır. Bir polimer filme katılan buğu önleyici katkıları, zamanla filmin yüzeyine göç eder, filmin yüzey enerjisini arttırarak, daha polar özelliğe sahip olmasını sağlarlar. Ayrıca film yüzeyinde oluşacak su damlacıklarında da çözünerek, suyun da yüzey geriliminin azalmasına neden olurlar.

Yüzey enerjilerinde meydana gelen bu değişiklikler neticesinde ise polimer filmin yüzey enerjisi ile suyun yüzey enerjisi arasındaki fark azalır ve temas açısı; polimer yüzey enerjisinin, suyun yüzey gerilimine eşitlendiği 0° noktasına kadar düşer. Dolayısı ile de, yoğunlaşma neticesinde oluşan su, tüm film yüzeyine homojen bir şekilde dağılarak su damlacıklarının yüzey üzerindeki oluşumu engellenir.

2.5.3.2. Buğu önleyici katkı çeşitleri

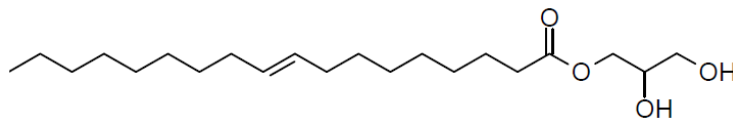
Buğu önleyici katkılar; dâhili ve harici antifog katkılar olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılabilirler. Harici buğu önleyici katkıları, polimer yüzeyine spreyle ya da kaplamayla yöntemi ile uygulanır. Düşük kullanım seviyesinde bile etkili olmaları, en büyük avantajlarıdır. Fakat harici buğu önleyici katkılar, polimer yüzeyinden kolayca uzaklaştırılabilir ve genellikle kısa süreli bir etki sağlayabilirler. Bu nedenle, endüstride kullanım alanları sınırlı kalmıştır [53].

Dahili buğu önleyici katkılar ise daha uzun süreli bir etkiye sahiptirler. Bu yüzden çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bu tip katkılar, Polimer matrisin içerisinde kullanıldığında, zamanla film yüzeyine göç ederek, yüzey gerilimini ayarlar ve yüzeyde su damlacıklarının oluşmasını engellerler. Fakat film yüzeyinin su ile temasına ve aşınmasına bağlı olarak zamanla etkinliklerini kaybederler [53].

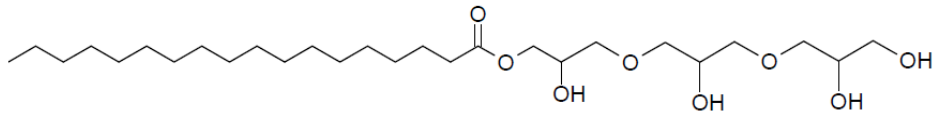
Buğu önleyici katkılar esas olarak iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir ve genel kimyasal yapıları esas alındığında ise aşağıdaki 5 ana grupta sınıflandırılabilirler.

- Gliserol esterler
- Poligliserol esterler
- Sorbitan esterler ve onların etoksilatları
- Nonil fenol etoksilatlar
- Alkol etoksilatlar

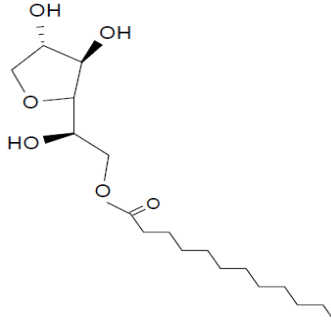
Ticari anlamda yaygın olarak kullanılan buğu önleyici katkıların kimyasal bileşimleri ise Şekil.2.28, 2.29, 2.30, 2.31, 2.32 ve 2.33' de verilmiştir [53].



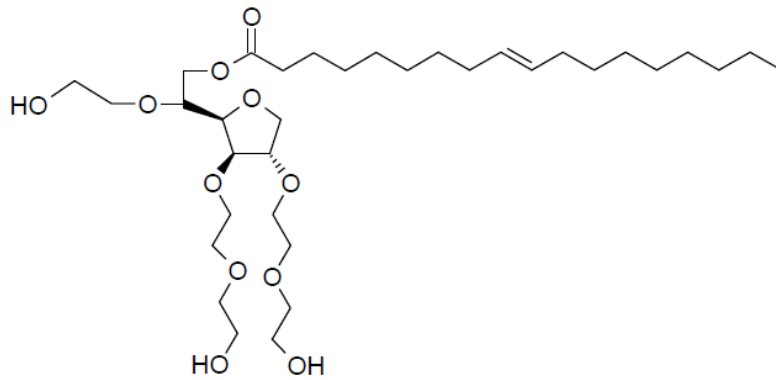
Şekil 2.28. Gliserol mono oleat' in genel yapısı



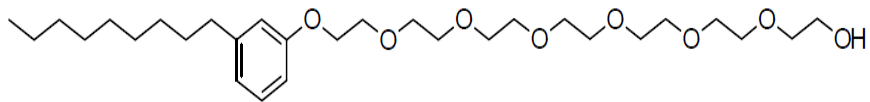
Sekil 2.29. Poligliserol esterin genel yapısı



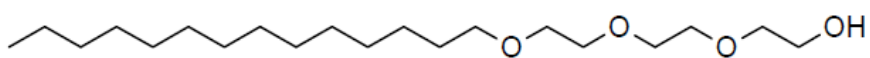
Sekil 2.30. Sorbitan esterin genel yapısı



Sekil 2.31. Etoksilenmiş sorbitan esterin genel yapısı



Sekil 2.32. Nonil fenol etoksilat' in genel yapısı



Sekil 2.33. Etoksilenmiş alkolün genel yapısı

2.5.4. Anti-mikrobiyel katkılar

Mikroorganizmalar, mikroskopik yani gözle görülemeyecek kadar küçük olan ve ancak mikroskop ile görülebilen canlılara verilen genel isimdir. Mikroorganizmalar çoğunlukla tek hücreli olsalar da çok hücreli örnekleri de mevcuttur. Halk arasında mikrop diye adlandırılan mikroorganizmalar, hücresel yapılı olanlar ve olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Hücresel yapıda olanlar Bakteriler (gram pozitif ve gram negatif bakteriler) , mantarlar (küf ve mayalar) ve protistlerdir. Hücresel yapıda olmayanlar ise Virüsler, viroidler, prionlardır [53].

Gıda ambalajlamada; bu mikroorganizmaların kontrol altına alınması başlıca üç amaca yöneliktir. Bunlardan ilki; mikrobiyolojik bozulmaların geciktirilmesi veya tamamen engellenmesi, dolayısı ile gıdaların kalitelerinde herhangi bir kayıp olmaksızın, raf ömürlerinin uzatılmasıdır. İkinci, gıdalar ile insanlara geçen hastalıkların önlenmesidir. Üçüncüsü ise gıda ambalajlamada kullanılan, plastik malzemeyi, kullanımı boyunca mikroorganizmalara karşı korumak veya kullanım süresince ortaya çıkan organik materyallerden dolayı çirkin bir hal almasını engellemektir [56, 57, 58]. Bu mikroorganizmaların insanlar ve ambalajlamada kullanılan plastik malzemeler üzerindeki etkileri Tablo 2.14 ve 2.15’de listelenmiştir [53].

Özellikle, gıdalarda meydana gelebilecek mikrobiyolojik bozulmaların geciktirilmesi ve raf ömürlerinin uzatılabilmesini sağlamak için son yıllarda, anti-mikrobiyel ambalajlama sistemlerinden yoğun olarak yararlanılmaktadır. Anti-mikrobiyel ambalaj sistemlerindeki temel amaç; ambalaj malzemesinin içindeki ve/veya yüzeyindeki mikroorganizmaların üremelerinin engellenmesi ve sayılarının azaltılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda, değişik anti-mikrobiyel katkı maddeleri, farklı yöntemler ile plastik ambalaj malzemelerinin yapısına eklenmektedir [53, 56, 57, 58].

Plastik üzerine etkisi	Mikroorganizmalar
Bozunma	Fusarium spp. Aspergillus flavus Aureobasidium spp. Chaetomium globosum Penicillium funiculosum Paecilomyces variotti Trichoderma viride
Koku	Klebsiella spp. Proteus spp. Pseudomonas spp.
Leke oluşumu/ Renk değişimi	
Siyah	Aspergillus niger Alternaria spp. Cladosporium herbarum Gliomastix mucorum
Sarı	Erwinia spp. Penicillium citrinum Penicillium chrysogenum
Turuncu	Aspergillus glaucus Penicillium islandicum
Yeşil	Penicillium glaucum Pseudomonas fluorescens
Kırmızı/ Pembe	Aspergillus roseus Eusarium roseum Aspergillus versicolor Fusarium spp. Penicillium purpurogenum Streptovercillium reticulum Micrococcus roseus Serratia marcescens Rhodotorula spp.
Mavi	Pseudomonas aeruginosa

Tablo 2.15. Mikroorganizmalar ve insanlar üzerindeki etkileri [53]

Etki	Mikroorganizmalar
Vücut kokusu	

	<p>Corynebacterium minutissimum Corynebacterium xerosis Micrococcus luteus Staphylococcus epidermidis Klebsiella spp. Proteus spp.</p>
Atlet ayağı	Trichophyton mentagrophytes
Cilt enfeksiyonları	<p>Candida albicans Pityriasis versicolor Geotrichum candidum Trichophyton spp. Epidermophyon spp. Microsporium spp. Staphylococcus aureus Streptococcus spp.</p>
Yara enfeksiyonları	<p>Pseudomonas aeruginosa Escherichia coli Candida albicans Staphylococcus aureus Staphylococcus epidermidis Streptococcus spp.</p>
Alerjik reaksiyonlar	<p>Penicillium citrinum Cladosporum cladosporoides Aspergillus spp.</p>
İnsan enfeksiyonları ve hastane içi enfeksiyonları	<p>Pseudomonas aeruginosa Proteus mirabilis Salmonella typhimurium Escherichia coli Klebsiella pneumoniae Enterobacter spp. Shigella dysenteriae Mycobacterium tuberculosis Acinetobacter spp. Candida albicans</p>
Gıda patojenleri	<p>Salmonella typhimurium Salmonella choleraesuis Escherichia coli Proteus vulgaris Staphylococcus aureus Clostridium botulinum Clostridium sporogenes Listeria monocytogenes Bacillus cereus</p>

Tezin bu bölümünde sırası ile ambalajlama sektöründe kullanılan, çeşitli anti-mikrobiyel katkı maddelerin yapısı, etki mekanizmaları, uygulanma yöntemleri hakkında kısa bilgiler verilmektedir.

2.5.4.1. Antimikrobiyel katkıların yapısı ve etki mekanizmaları

Ambalaj malzemelerinin yapısına eklenen anti-mikrobiyel katkıları; bakteri, küf ve maya gibi mikroorganizmaları öldüren, düşük moleköl ağırlığına sahip, doğal ya da sentetik yapılı olabilen maddeleridir [53].

Bu antimikrobiyel katkıların etki mekanizmaları; mikroorganizmaların öldürülmesi veya üremelerin engellenmesine esasına dayanmaktadır. Mikroorganizmaların üremelerinin engellenmesi temeline dayanan anti-mikrobiyel etkinlik, “mikrobiyostatik aktivite” olarak tanımlanırken, mikroorganizmaların öldürülmesi esasına dayanan anti-mikrobiyel etkinlik ise “mikrobisidal aktivite” olarak tanımlanır [53].

Mikrobiyostatik aktivitede; mikroorganizmaların hücreleri öldürülmez, sadece üremeleri engellenir. Mikrobiyostatik etki gösteren katkı maddeleri; etkin oldukları hedef mikroorganizmalara bağılı olarak, bakteriyostatikler ve fungistatikler adı altında iki ana gruba ayrılırlar. Bakteriyostatikler, bakterilerin üremesini engelleyen bir etkiye sahip iken fungistatikler ise mantar ve küflerin üremesini engelleyici bir etkiye sahiptirler [53].

Mikrobisidal aktivitede ise; mikroorganizmalar öldürülür. Ve kısa sürede sayıları önemli ölçüde azaltılır. Mikrobisidal etki gösteren katkı maddeleri; etkin oldukları hedef mikroorganizmalara bağılı olarak, bakterisidal ve fungisidal adı altında iki ana gruba ayrılırlar. Bakterisidaller, bakterileri öldüren bir etkiye sahip iken fungisidaller ise mantar ve küfleri öldüren bir etkiye sahiptirler. Bununla birlikte; anti-mikrobiyel katkıların çoğu, tamamen mikrobiyostatik veya mikrobisidal olarak etki göstermezler. Bazı durumlarda, koşullara bağılı olarak, aynı anti-mikrobiyel bileşen hem mikrobisidal hem de mikrobiyostatik ajan olarak davranabilir [53].

Antimikrobiyel bir katkı maddesinin etkinliği ise; kullanılacağı polimer tipi, kullanım oranı, hedef mikroorganizmaların hassasiyeti, ortamın pH derecesi ve

sıcaklığı ve ayrıca kullanılacak katkı maddesi ile mikroorganizmaların temas halinde bulunacağı süre gibi birçok parametreye bağlıdır [53].

2.5.4.2. Günümüzde yaygın olarak kullanılan anti-mikrobiyel katkılar

Tablo 2.16' da görüldüğü üzere; antimikrobiyel ambalajlamada organik ve inorganik kökenli birçok maddeden yararlanılmaktadır. Aşağıda bunlardan bazılarına ilişkin kısa bilgiler, sırası ile verilmiştir [18].

Tablo 2.16. Gıda ambalajlamada kullanılan bazı antimikrobiyel ajanlar [18]

Antimikrobiyel Madde Grupları	Örnekler
Organik Asitler	Propiyonik, Benzoik ve Sorbik Asit
Bakteriyosinler	Nisin
Baharat Özütleri	Timol, P-Simen
Tiyosülfınatlar	Allicin
Enzimler	Peroksidaz, Lizozim, Glukoz Oksidaz
Proteinler	Konalbumin
İzotiyosiyanatlar	Allilizotiyosiyanat
Fungisitler	Benomil, İmazalil
Şelatlar	Etilendiamin tetra asetik asit
Metaller	Gümüş
Parabenler	Heptilparaben

- Organik asitler ve tuzları: Antimikrobiyel ambalajlama sistemlerinde propiyonik asit, benzoik asit ve sorbik asit gibi organik asitlerle bunların tuzları olan piyonat, benzoat ve sorbatlardan özellikle küflere karşı koruyucu olarak yararlanılmaktadır. Peynir, et ürünleri ve unlu mamuller gibi çeşitli gıdaların ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlere ve kâğıt esaslı ambalajlara uygulanan söz konusu asitler, bazen anhidrit formunda direk polimerlere ilave edilerek veya bağlayıcı özelliğe sahip korboksi metilselüloz gibi maddelerle birlikte çözelti halinde yüzeylere sürülerek kullanılmaktadırlar [18].
- Bakteriyosinler: Bakteriyosinler, çeşitli bakteriler tarafından gelişme ortamında üretilen antibiyotik benzeri maddelerdir. Ancak, protein ve polipeptid gibi

makromoleküler yapıda olmaları ve mikroorganizmalar üzerindeki etkilerin belirli türler, hatta suşlar düzeyinde sınırlı kalması gibi özellikleri ile antibiyotiklerden ayrılırlar. Bakteriyosinler gıdalardaki birçok patojen veya bozulma etmeni gram pozitif bakterilere karşı bakteriyosidal etki gösterirler. Söz konusu maddelerden üzerinde en fazla durulanı ve çalışılanı “nisin” dir. Nisin özellikle gram pozitif bakterilere karşı antimikrobiyel bir etkiye sahiptir. Gram negatif bakterilere bakteriler üzerindeki etkileri ise sınırlıdır. Bakteriyosinler, başta peynir ve jambon olmak üzere çeşitli gıda ambalajlarında, başarılı sonuçlar sağlayabilmektedir [18].

- Gümüş Katkılı Zeolit: Antimikrobiyel etkisi ilk kez sularda gözlenen ve içme sularının niteliklerinin iyileştirilmesi amacı ile aktif kömür filtrelerinde kullanım alanı bulan gümüşün aslında antimikrobiyel özelliği, çok eski çağlardan beri bilinmektedir. Gerçekleştirilen antik keşifler neticesinde, eski çağlarda yaşayan insanların süt gibi mikro organizmalar tarafından kolayca bozulabilen ürünleri daha uzun süre muhafaza etmek için ürünlerin saklandığı testilerin içerisine gümüş paralar atarak gümüşün antimikrobiyel özelliğinden yararlandıkları belirlenmiştir [18, 59, 60].

Günümüzde de, gümüş bu antimikrobiyel özellikleri nedeni ile yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ikinci dünya savaşından sonraki zaman dilimi içerisinde geliştirilen ve artık hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiş plastik malzemeler içerisinde de, en yoğun kullanılan antimikrobiyel katkı maddesi gümüştür. Gümüşün antimikrobiyel etkisi daha çok bakteriler üzerinde olmakta, maya ve küflere önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Gümüşün antimikrobiyel etki mekanizması yeterince açıklanamamakla birlikte, gümüş iyonlarının negatif yüklü bakteri yüzeylerinde adsorbe edildiği ve enzimlerle reaksiyona girdiği belirlenmiştir [56, 57, 58, 59, 61, 62, 63].

Son yıllarda gümüş, polimerik malzemelere antimikrobiyel özellik kazandırmak amacı ile tek başına kullanılmamaktadır. Gümüş iyonlarının ve organik antimikrobiyellerin yerine ise gümüş iyonları içeren inorganik esaslı özel

zeolitlerin kullanımı tercih edilmektedir. Organik antimikrobiyel katkı maddelerine bir alternatif oluşturan bu zeolitler, az miktarda kullanımlarının yeterli olması, daha kararlı bir yapıya sahip olmaları, çözücülere karşı dirençlerinin yüksek olması gibi avantajlara sahiptirler [18, 59, 62].

Bu tip Zeolitler, polimer katkı maddesi olarak özellikle Japonya ve ABD’de yaygın şekilde kullanılmaktadır. Örneğin Mitsubishi Gas Chemical Co ile New Ceramic Co şirketleri; gözenek yüzeylerine bağlanmış gümüş iyonları içeren Zeomic ticari adlı bir sentetik zeolit üretmiş olup, bu ürün PE ve PP gıda ambalajlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [18].

- Fungisitler: Antimikrobiyel ambalajlama sisteminde fungusit etkili birçok maddeden yararlanılmaktadır. Bunlardan en ünlüleri, “Benamil” ve “İmazalil” dir. Özellikle, yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve düşük yoğunluklarda bile etki olan İmazalil, LDPE shrink filmler başta olmak üzere çeşitli plastiklerle birlikte peynir, taze meyve ve sebze ambalajlamasında küf gelişimine karşı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, Japon Sumitomo firması, benzimidazol, fitalamit ve sülfamit aktif bileşenlerini içeren antibakteriyel ve fungusit etkili termoplastik reçineleri de, gıda ambalajlama filmlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan diğer bir fungusit etkili üründür [18].
- Doğal Özütlere: Soğan, sarımsak, turp, hardal, karanfil, kekik, biberiye, greyfurt çekirdeği gibi çeşitli bitkisel kaynaklardan elde edilen antimikrobiyel bileşiklerden de ambalajlama sistemlerinde yararlanılmaktadır. Bunlara “Allilizotiyosiyanat” ve “Triclosan” örnek olarak verilebilir. Hardal, yabani turp ve diğer bazı bitkilerin doğal bileşeni olan Allilizotiyosiyanat, çeşitli gıda ambalaj filmlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Keza diş macunu, sabun, çeşitli kozmetik ürünler ve diğer kişisel hijyen ürünlerinde özellikle bakterilere karşı antiseptik olarak kullanılan Triclosan’ da, çeşitli esnek ve sert tip ambalaj malzemeleri üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [18].

BÖLÜM 3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Doktora tezinde kullanılan malzemeler ve özellikleri, aşağıda sırası ile verilmiştir.

3.1.1. Alçak yoğunluklu polietilen

Tez çalışmasında; masterbatch ve ambalaj üretiminde kullanılmak üzere iki farklı alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) hammadde kullanılmıştır. Masterbatch üretimi için PETKİM Petrokimya A.Ş firmasının ürettiği, 0,917–0,921 g/cm³ yoğunluğa (ASTM D1505; 23 °C) ve 17–29 (ASTM D1238; 190 °C; 2,16 kg) eriyik akış indeksine sahip “PETİLEN I22-19T” isimli polietilen hammadde tercih edilmiştir. Ambalajların üretiminde ise PETKİM Petrokimya A.Ş firmasının ürettiği, 0,918–0,922 g/cm³ yoğunluğa (ASTM D1505; 23 °C) ve 2–3,5 (ASTM D1238; 190 °C; 2,16 kg) eriyik akış indeksine sahip “PETİLEN F2–12” isimli ürün kullanılmıştır.

3.1.2. Doğal, modifiye edilmiş doğal ve sentetik zeolit

Tez çalışması kapsamında; alçak yoğunluklu polietilen hammaddesine (AYPE), etilen ve karbondioksit gazı adsorpsiyon özellikleri ile ambalaj içerisindeki ürünlerin uzun raf ömrü için gerekli atmosferik ortamın teşkiline olanak sağlayacak uygun gaz geçirgenlik özellikleri kazandırabilmek amacı için 5 farklı doğal, modifiye edilmiş doğal ve sentetik zeolit türü kullanılmıştır.

Kullanılan bu 5 farklı doğal, modifiye edilmiş doğal ve sentetik zeolit türleri Aksoy Plastik A.Ş firmasından temin edilen “AKSOY-Z1000”, “AKSOY-Z1001”, “AKSOY-Z1002”, “AKSOY-Z1003” ve “AKSOY-Z1004” kod numaralı ticari ürünler olup genel özellikleri Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tez çalışmasında kullanılan zeolitler türlerinin genel özellikleri

ÖZELLİKLER	AKSOY Z1000	AKSOY Z1001	AKSOY Z1002	AKSOY Z1003	AKSOY Z1004
Zeolit Türü	Modifiye Edilmiş Doğal	Modifiye Edilmiş Doğal	A tipi Sentetik	A tipi Sentetik	Doğal
Görünüm	Beyaz Toz	Beyaz Toz	Beyaz Toz	Sarımtırak Beyaz Toz	Sarımtırak Beyaz Toz
Partikül Boyutu	2-4 µm	4-6 µm	2-6 µm	4 µm	4-10 µm
Etkin Gözenek Çapı	5,7 Å	7,6 Å	10 Å	4 Å	3-10 Å
Su ile Etkileşimi	Var	Var	Var	Var	Var
Su ve Organik Çözücülerde Çözünürlük	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez
Gıdaya Uygunluk	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun	Uygun

3.1.3. Buğu önleyici (Antifog) katkıları

Tez çalışması kapsamında; alçak yoğunluklu polietilen hammaddesine (LDPE) ve dolayısı ile üretilecek taze meyve ve sebze ambalajlarına, buğulanmama/sislenmeme özelliğinin kazandırılması amacı ile 9 farklı tip buğu önleyici katkı türü kullanılmıştır.

Kullanılan buğu önleyici katkı türleri; Aksoy Plastik A.Ş firmasından temin edilen AKSOY-AF1000”, “AKSOY-AF1001”, “AKSOY-AF1002”, “AKSOY-AF1003”, “AKSOY-AF1004”, “AKSOY-AF1005”, “AKSOY-AF1006”, “AKSOY-AF1007”, “AKSOY-AF1008” ve “AKSOY-AF1009” kod numaralı ticari ürünler olup genel özellikleri Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.2. Tez çalışmasında kullanılan antifog katkıların genel özellikleri

Kimyasal Bileşim	Kimyasal Bileşim	Görünüm	Fiziksel Yapı	Gıdaya Uygunluk
AKSOY-AF1000	Sorbitan Ester	Sarı Renkli	Hamur	Uygun
AKSOY-AF1001	Sorbitan Ester	Amber Renkli	Sıvı	Uygun
AKSOY-AF1002	Sorbitan Monolorat	Kehribar Renkli	Hamur	Uygun
AKSOY-AF1003	Sorbitan Monooleat	Sarı Renkli	Sıvı	Uygun
AKSOY-AF1004	Sorbitan Monostearat	Sarı Renkli	Sıvı	Uygun
AKSOY-AF1005	Poligliserol Stearat	Sarı/Kahverengi Renkli	Pulcuk	Uygun
AKSOY-AF1006	Etoksillenmiş Sorbitan Ester	Sarı Renkli	Sıvı	Uygun
AKSOY-AF1007	Gliserol Ester	Sarı Renkli	Hamur	Uygun
AKSOY-AF1008	Gliserol Ester	Sarı/Kahverengi Renkli	Sıvı	Uygun
AKSOY-AF1009	Gliserol Ester	Kehribar Renkli	Sıvı	Uygun

3.1.4. Antimikrobiyel katkılar

Tez çalışması kapsamında; alçak yoğunluklu polietilen hammaddesine dolayısı ile elde edilecek taze meyve ve sebze ambalajlarına antimikrobiyel özelliklerin kazandırılması için Aksoy Plastik A.Ş firmasından temin edilen ve nano ölçekte gümüş iyonları içeren “AKSOY-AM1000”, “AKSOY-AM1001” ve “AKSOY-AM1002” kod numaralı 3 farklı antimikrobiyel katkı kullanılmıştır. Kullanılan bu antimikrobiyel katkıların, genel özellikleri Tablo 3.3’ de verilmiştir.

Tablo 3.3. Tez çalışmasında kullanılan antimikrobiyel katkıların genel özellikleri

Kimyasal Bileşim	Kimyasal Bileşim	Gümüş İçeriği (ppm)	Görünüm	Fiziksel Yapı	Partikül Boyutu	Gıdaya Uygunluk
AKSOY-AM1000	Nano Gümüş	10.000 ppm	Beyaz	Toz	2-4 µm	Uygun
AKSOY-AM1001	Nano Gümüş	10.000 ppm	Sarımtırak	Sıvı	-	Uygun
AKSOY-AM1002	Zeolit Gümüş	10.000 ppm	Beyaz	Toz	2-4 µm	Uygun

3.1.5. Taze meyve ve sebzeler

Geliştirilen ambalajların raf ömrü üzerindeki etkilerini incelemek için kullanılan tüm meyve ve sebzeler; hasattan sonra soğuk hava depolarına intikal ettirilmiş, taşıma ve depolama sırasında herhangi bir zedeleyici etkiye maruz kalmadan, soğuk hava depolarında muhafaza edilen ürünlerdir. Bu ürünler İstanbul merkezli “Taze sat” ve “5S Gıda” Ltd. Şti şirketlerinden temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

Çalışma kapsamında; ambalajlama sektöründe yaygın bir kullanıma sahip alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) esaslı gıda ambalajlarına, doğal ve sentetik zeolit mineralleriyle etilen ve karbondioksit gazı adsorpsiyon özellikleri ile ambalaj içerisindeki ürünlerin uzun raf ömrü için gerekli atmosferik ortamın teşkiline olanak sağlayacak gaz geçirgenlik özellikleri kazandırılacaktır. Bunun yanında; nano-gümüş iyonları ile antimikrobiyel özellikler ve glikol mono oleat (GMO) gibi yüzey aktif katkı maddeleri ile de buğu önleyici özellikler elde edilecektir. Çalışma neticesinde elde edilecek polietilen esaslı kompozit bir yapıya sahip gıda ambalajlarının, diğer ambalajlama yöntemlerine nazaran daha etkin ve ekonomik bir koruma sağlaması suretiyle taze meyve ve sebzelerin raf ömrünü en az 2 kat uzatabileceği öngörülmektedir.

Bu amaç doğrultusunda; dört aşamalı bir çalışma yöntemi planlanmıştır. İlk aşamada; AYPE esaslı kompozit yapılı gıda ambalajların geliştirilmesi ve üretimi süreçlerinde; yapıya katılacak en etkili zeolit, antifog ve antimikrobiyel katkıların seçilmesi amacı ile her bir katkı maddesi grubu için ayrı ayrı performans testleri gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşamada; performans testleri neticesinde kullanımına karar verilen zeolitler, antifog katkıları ve antimikrobiyel katkı maddeleri, masterbatch haline getirilmiştir. Katkıların masterbatch formuna getirilmesindeki en önemli etken; ambalaj üretim süreçlerinde kullanılan plastik şişirme makinelerinde, toz formundaki katkıları ile ambalaj üretimlerinin gerçekleştirilememesidir. Daha sonra elde edilen bu

masterbatch katkıları; ambalaj üretimi esnasında, alçak yoğunluklu polietilen içerisine farklı oranlarda katılarak, taze meyve ve sebzelerin muhafazasında kullanılacak, değişik özelliklerdeki AYPE esaslı kompozit yapıdaki gıda ambalajları üretilmiştir.

Üçüncü ve dördüncü aşamalarda ise elde edilen polietilen esaslı kompozit yapıları gıda ambalajlarının, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile taze meyve ve sebzelerin raf ömrü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kısaca ifade edilen bu dört aşamalı çalışma yönteminin tüm detayları, aşağıdaki bölümlerde sırası ile verilmiştir.

3.2.1. Ambalaj üretiminde kullanılacak katkı maddelerinin tespit edilmesi için gerçekleştirilen testler

AYPE esaslı kompozit yapıları gıda ambalajlarının geliştirilmesi ve üretimi süreçlerinde; yapıya katılacak en etkili zeolit, antifog ve antimikrobiyel katkıların seçilmesi amacı ile her bir katkı maddesi grubu için ayrı ayrı performans testleri gerçekleştirilmiştir. Kullanım amacına uygunluk testleri olarak da isimlendirilebilecek bu performans testlerinin gerçekleştirilmesi esnasında izlenen yöntem, aşağıda sırası ile verilmiştir.

3.2.1.1. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için etilen ve karbondioksit adsorpsiyon testleri

Çalışmada kullanılacak zeolit türlerinin, etilen ve karbondioksit gazlarını adsorplayabilme kapasitelerini tespit edebilmek amacı ile Şekil.3.1’ de gösterilen test düzeneği kurulmuştur. Bu test düzeneği; 1,8 Litrelik hacime sahip gaz sızdırmaz bir şişe, Şekil 3.2’ de gösterilen ICA56 marka bir etilen analizatörü ile Oxbaby marka Oksijen/Karbondioksit analizatöründen oluşmaktadır.

Çalışmada kullanılan ICA56 marka etilen analizatörü; sensöründe yapılan modifikasyon ile 0-180 ppm aralığındaki etilen gazını, 0,2 ppm hassasiyet ile ölçebilmektedir. Oxbaby marka Oksijen/Karbondioksit analizatörü ise % cinsinden, ortam atmosferindeki oksijen ve karbondioksit miktarını gösterebilmektedir.



Şekil 3.1. Zeolit türlerinin, etilen ve karbondioksit gazlarını adsorplayabilme yeteneklerini tespit edildiği test düzeneği



Şekil 3.2. Test düzeneğinde kullanılan ICA56 etilen analizatörü ile Oxbaby oksijen/karbondioksit analizatörü

Şekil 3.1' de gösterilen test düzeneğinde; öncelikle ağırlığı ölçülmüş muzlar, 14 gün boyunca, 15-16 ⁰C'lık sıcaklık değerlerinde muhafaza edilmiş ve bu zaman dilimi içerisinde ortam atmosferindeki zamana bağlı oksijen, karbondioksit ve etilen gazı değişimleri kaydedilmiştir. Daha sonra, test düzeneğine 50 gr. ağırlığında zeolit numuneleri konularak, testler aynı şekilde tekrarlanmış ve şişe içi atmosferde meydana gelen oksijen, karbondioksit ve etilen gazı değişimleri tespit edilmiştir.

Test düzeneğinin de muhafaza edilecek ürün olarak muzun seçilmesindeki ana neden; bu meyve türünün yüksek solunum hızı, etilen gazı üretim hızı ve etilen gazına karşı hassasiyetidir. Ayrıca test düzeneği içerisinde muhafaza edilecek üründen kaynaklanabilecek farklılıkları en az düzeye indirebilmek, yani test hassasiyetini arttırabilmek için ise testler üçer kez tekrarlanmıştır.

Test düzeneğinde kaydedilen tüm etilen gazı değişimlerini, etilen adsorpsiyon kapasitesini ifade edecek ve test düzenekleri arasında kıyaslama imkânı sağlayabilecek matematiksel bir değere dönüştürmek için ise (2) numaralı eşitlik kullanılmıştır.

$$GEB = (TSEM) / (ÜA.TDH.TBS.) \quad (2)$$

GEB =Günlük Etilen Gazı Birikimi (ppm/g.l.gün)

TSEM = Testin Bitirildiği Gündeki Etilen Gazı Miktarı (ppm)

TDH = Testin Gerçekleştirildiği Düzeneğin Hacmi (L)

TBS = Testin Bitiş Süresi (gün)

ÜA = Ürün Ağırlığı (g)

(2) numaralı eşitlik neticesinde elde edilen değer; bir gram bitki dokusunun bulunduğu, bir litrelik hacime sahip bir ortamda, bir günlük zaman diliminde biriken etilen gaz miktarını göstermektedir. Bu matematiksel değer ile zeolit içeren ve içermeyen test düzenekleri arasındaki farklılıklar, sayısal olarak net bir şekilde ifade edilebilmiş ve hangi zeolit numunelerin kullanılacağına daha kolay karar verilebilme imkânı elde edilmiştir.

Bu süreç ile eş zamanlı olarak, Şekil 3.3' de gösterilen AND MF-50 marka IR ısıtmalı bir nem analizatörü kullanılarak, zeolit numunelerinin, test sonrası kütleli değişimleri de tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. AND MF-50 marka IR ısıtmalı nem analizatörü

Bilindiği üzere zeolitler, çeşitli bileşenleri bünyesinde tutabilen, yani adsorplayabilen ve ısıtıldıklarında, adsorpladıkları bu bileşenleri bünyelerinden atan bir yapıya sahiptirler [3, 22, 42, 43, 64]. Dolayısı ile Şekil 3.1’ deki düzenekte gerçekleştirilen test sonrasında, yüksek bir sıcaklıkta, belirli bir süre bırakılan zeolit numunelerinin kütlelerinde meydana gelecek azalmaların, test esnasında adsorbe edilen gaz bileşenleri olduğu düşünülebilir.

Bu sebeple; tüm zeolit numuneleri, test düzeneğinden çıkarıldıktan sonra AND MF-50 marka IR ısıtmalı bir nem analizöründe, 200 °C’de 10 dakika bekletilmiş ve kütlelerinde meydana gelen değişimler kaydedilmiştir.

Son olarak da; zeolit numunelerinin kütlelerinde meydana gelen değişimler, test düzeneklerindeki karbondioksit ve etilen gazı yoğunluklarındaki zamana bağlı değişimler ile (2) numaralı eşitlik vasıtasıyla elde edilen “Ortalama Günlük Etilen Birikimi” değerlerinin bir arada değerlendirilmesi neticesinde; çalışmanın ilerleyen aşamalarında, hangi zeolit numunesi veya numunelerinin kullanılacağına karar verilmiştir.

3.2.1.2. Ambalaj üretiminde kullanılacak buğu önleyici katkıların seçimi için gerçekleştirilen testler

Tez kapsamında kullanılması planlanan buğu önleyici katkıların etkinliklerini, kullanılacak buğu önleyici katkı tipi ile kullanım oranını tespit etmek için yapılacak testler, sıcak ve soğuk şartlandırma testi olarak adlandırılabilir, iki farklı yöntemle uygun olarak gerçekleştirilmiştir [53].

Bu doğrultuda ilk aşamada; etkinlikleri ve kullanım oranları tespit edilecek buğu önleyici katkı ile doğrusal alçak yoğunluklu polietilen, Şekil 3.4'de gösterilen Labtech Engineering marka, laboratuvar tipi tek vidalı ekstrüderde karıştırılarak, ağırlıkça %3 ve %6 buğu önleyici katkı içeren iki farklı bileşimde komponent hammaddeler hazırlanmıştır.

Hazırlanan komponent bileşimlerinde; katkı oranlarının %3 ve %6 oranında sabitlenmesinin nedeni ise buğu önleyici katkıların son üründe ağırlıkça %3 oranında kullanılmasının, birçok uygulamada yeterli olacağına dair geçmiş dönemlerde yapılan araştırmalardır [6, 53, 54].

Komponent hammaddelerin hazırlanması esnasında; ekstrüder kovan sıcaklıkları, kullanılan katkı türüne bağlı olarak 170-240 °C arasında değişen sıcaklık değerlerine ayarlanmış ve katkılar öncelikle bir mikser yardımı ile karıştırıldıktan sonra ekstrüze edilmişlerdir.

İkinci aşamada; hazırlanan bu komponent hammaddeler; Şekil 3.5' de gösterilen Labtech Engineering marka Cast film hattı kullanılarak, 100 mikron kalınlığındaki filmler üretilmiştir. Filmlerin üretimi esnasında; Cast film hattının kovan sıcaklıkları 160-200 °C arasında değişen sıcaklık değerlerine ayarlanmış ve 2.5 m/dak çekme hızı ile film üretimi gerçekleştirilmiştir.

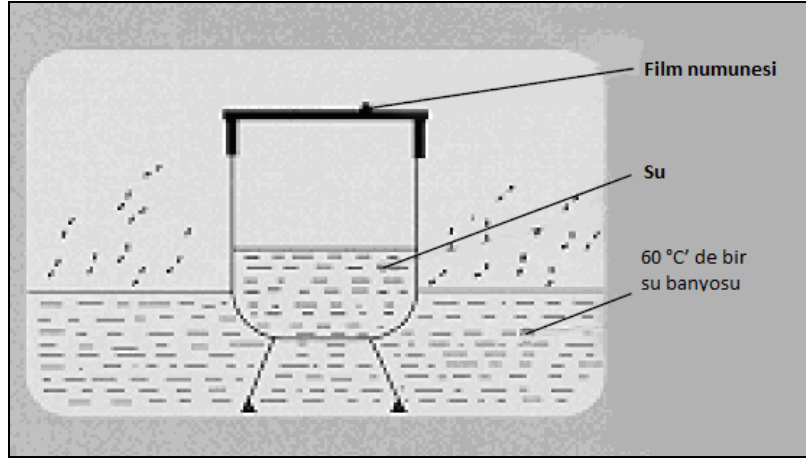


Şekil 3.4. “Labtech Engineering, Scientific” marka laboratuvar tipi tek vidalı ekstrüder



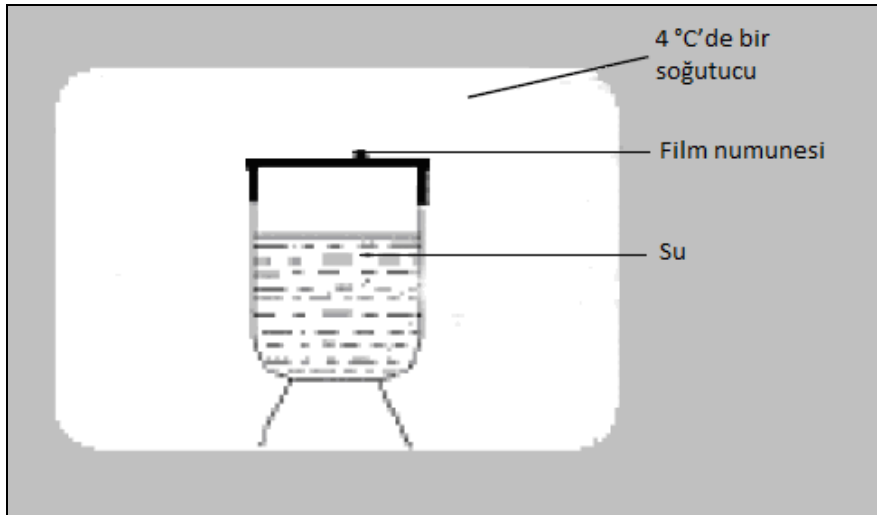
Şekil 3.5. “Labtech Engineering, Scientific” marka cast film hattı

Üçüncü aşamada ise üretilen %3 ve %6 buğu önleyici katkı içeren filmler üzerinde sıcak ve soğuk şartlandırma testleri gerçekleştirilmiştir. Sıcak ve soğuk şartlandırma testleri aşamasında ilk olarak, sıcak şartlandırma testi gerçekleştirilmiştir. Bu teste; 250 mililitrelik bir beherin içerisine 50 mililitre musluk suyu konulmuş ve beherin üst kısmı, üretilen film örnekleri ile kapatılmıştır. Daha sonra bu beher, Şekil.3.6’ da gösterilen düzeneğe uygun olarak 60 °C’lik bir su banyosuna yerleştirilmiş ve sonrasında da filmin görünümündeki tüm değişimler 3 saat boyunca fotoğraflanarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.6. Sıcak şartlandırma test düzeneği [53]

Sıcak şartlandırma testlerinin tamamlanması neticesinde, soğuk şartlandırma testine geçilmiştir. Soğuk şartlandırma test yönteminde; 250 mililitrelik bir beherin içerisine 200 mililitre Musluk suyu konulmuş ve beherin üst kısmı bir test film örneği ile kapatılmıştır. Daha sonra bu beher; Şekil 3.7'deki düzeneğe uygun olarak, +4 °C sıcaklığa sahip bir kabine yerleştirilmiş ve sonrasında da filmin görünümündeki tüm değişimler 3 saat boyunca fotoğraflanarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. Soğuk şartlandırma test düzeneği [53]

Son olarak; sıcak ve soğuk şartlandırma testlerinin tamamlanması neticesinde fotoğraflanan tüm görüntüler, Tablo 3.4 ve Şekil 3.8' de gösterilen derecelendirilme kriterlerine göre puanlanmış ve nihai ambalaj üretiminde kullanılacak antifog katkı veya katkıların seçimi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.4. Plastik filmlerin, buğu önleyici özelliklerinin derecelendirilmesi için kullanılan değerlendirme ölçütlerinin tanımı [53]

Tanım	Performans	Değerlendirme Derecesi	Değerlendirme Yorumu
Opak tabakalı, küçük sis damlaları	Çok Zayıf	A	Sfır görüş, Zayıf ışık geçirimi
Opak veya geçirgen tabakalı, büyük sis damlaları	Zayıf	B	Sfır görüş, Zayıf ışık geçirimi
Tüm tabakaya yayılmış, geniş şeffaf damlalar	Zayıf	C	Zayıf görüş, cam etkisi, damlama
Bazı damlalar, düzensiz olarak dağılmış	Kabul Edilebilir	D	Sürekli olmayan su
Görünürde, hiç su göstermeyen şeffaf film	Harika	E	Tamamen şeffaf



Şekil 3.8. Plastik filmlerin, buğu önleyici özelliklerinin derecelendirilmesi için kullanılan değerlendirme ölçütleri

3.2.1.3. Ambalaj üretiminde kullanılacak antimikrobiyel katkıların seçimi için gerçekleştirilen mikrobiyolojik testler

AYPE esaslı kompozit yapıllı gıda ambalajlarının geliştirilmesi ve üretim süreçlerinde kullanılacak nano gümüş iyonları içeren antimikrobiyel katkıların seçiminin ve kullanım oranlarının tespit edileceği performans testlerinde, doğal ve sentetik zeolit minerallerinin seçim süreçlerinden farklı olarak katkıların kullanım oranı ağırlıkça %1 ile sınırlandırılmıştır. Bu yaklaşımın nedeni; Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresinin (US Food and Drug Administration –FDA) nano gümüş iyonlarının, son ürünlerde kullanım oranlarına getirdiği kısıtlamalar ile nano iyonları içeren antimikrobiyel katkıların yüksek fiyatlarıdır [59].

Bu doğrultuda polietilen esaslı gıda ambalajlarının geliştirilmesi ve üretimi süreçlerinde kullanılması planlanan antimikrobiyel katkıların etkinliklerini tespit etmek amacı ile ilk olarak Şekil 3.9’ da gösterilen Labtech Engineering marka Scientific Two-Roll Mills hamur makinesi ve sıcak pres cihazı kullanılarak, ağırlıkça %1 oranında antimikrobiyel katkı içeren 5x5 cm ölçülerindeki, düşük yoğunluklu polietilen filmler hazırlanmıştır. Two-Roll Mills cihazının, silindir sıcaklıkları 100-120 °C arasında değişen sıcaklık değerlerine ayarlanmıştır.



Şekil 3.9. “Labtech Engineering, Scientific Two-Roll Mills” hamur, pres Cihazı

Hazırlanan bu filmler; Ekoteks laboratuvarlarına gönderilerek, uluslararası kabul gören ve plastiklerde anti bakteriyel aktivite tayini için en önemli standart olan “JIS-Z-2801:2000”e göre, “Escherichia Coli ATCC 8739” referans mikroorganizmaları kullanılarak anti-mikrobiyel aktivite testine tabi tutulmuştur [53, 59, 61]. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda da, hangi antimikrobiyel katkının daha etkin olduğuna ve ambalaj üretiminde kullanılacağına karar verilmiştir.

3.2.2. Masterbatch ve ambalaj üretimi

AYPE esaslı kompozit yapılı gıda ambalajlarının üretimin aşamasından önce ilk olarak; performans testleri neticesinde kullanımına karar verilen katkılar, 17-27 g/10 dak arasında değişen eriyik akış indeksine sahip LDPE içerisine, ağırlıkça %50 oranında katılarak antimikrobiyel, buğu önleyici ve etilen adsorber ismini verdiğimiz katkı masterbatchleri hazırlanmıştır. Bu katkı masterbatch numunelerinin hazırlanması için Şekil 3.10’da gösterilen Werner &Pfleider GmbH. ZSK 25 (Vida Çapı=25 mm, L/D Oranı=48) marka, aynı dönüşlü çift vidalı bir Ekstrüder kullanılmıştır.



Şekil 3.10. ”Werner &Pfleider GmbH. ZSK 25” çift vidalı ekstrüder

Masterbatch üretimi esnasında; ekstrüder kovan sıcaklıkları, kullanılan katkı türüne bağlı olarak 170-240 °C arasında değişen sıcaklık değerlerine ayarlanmış ve katkılar yan dozatorlerden verilmiştir. Ayrıca kullanılan katkıların, su ile teması neticesinde

etkinliklerini kaybetme ihtimalini en aza indirebilmek için masterbatch üretimleri, ekstrüderden çıkan eriyiğin bir su havuzunda soğutulmuş granül hale getirildiği sistem yerine, kafadan kesmeli bir granülatör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra hazırlanan bu masterbatch katkıları; 2-3,5 g/10 dak arasında değişen eriyik akış indeksine sahip AYPE içerisine farklı oranlarda katılarak, taze meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında kullanılacak 50µm kalınlığındaki 260x370 mm ölçülerindeki gıda ambalajları üretilmiştir. Ambalajların üretilmesi için Şekil.3.11’de gösterilen GPM-Q70 (Vida çapı=70 mm, Kafa Çapı=220 mm) marka plastik şişirme film makinesi kullanılmıştır. Ambalaj üretimleri esnasında; ekstrüder kovan sıcaklıkları, kullanılan masterbatch türüne bağlı olarak 170-200 °C arasında değişen sıcaklık değerlerine ayarlanmıştır.



Şekil 3.11. “GPM-Q70” marka plastik şişirme film makinesi

3.2.3. Raf ömrü analizleri

Bu aşamada; etkinliği tespit edilen ve masterbatch haline getirilmiş katkıların, farklı oranlarda kullanılması (farklı katkı formülasyonları) ile üretilmiş 260x370 mm ebatlarındaki ambalajların, taze meyve ve sebzelerin raf ömrü üzerindeki etkinliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda ilk aşamada; muz, salatalık, çilek, brokoli gibi farklı taze meyve ve sebzeler, pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlanmış ve depolama süresince ambalaj içi atmosferde meydana gelen etilen, oksijen ve karbondioksit gazlarındaki değişimler ile ürünlerde meydana gelen ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Bu süreçte; etilen gazı değişimlerinin ölçümleri için ICA56 marka etilen analizatörü kullanılırken, oksijen ve karbondioksit ölçümleri için Oxbaby marka O₂/CO₂ analizatörü kullanılmıştır. İkinci aşamada; depolama süreci sonucunda ambalajlardan çıkarılan bu ürünler, şirket çalışanlarından oluşturulan, altı kişilik bir duyu analizi ekibi tarafından, Ek A.54'de verilen form doğrultusunda değerlendirilmiştir.

Üçüncü aşamada ise elde edilen bu verilerin tümünün incelenmesi neticesinde, raf ömrünü uzatmaya en uygun gıda ambalajı yâda ambalajları seçilmiştir. Hata payını azaltmak ve yapılan seçimi doğrulamak amacı ile bu ambalajlar da, aynı yöntem kullanılarak tekrar teste alınmıştır. Bu testlere ek olarak; tarafımızdan uygun olduğu düşünülen nihai ambalajlar, Mustafa Kemal Üniversitesi, Gıda Mühendisliği bölümüne, raf ömrü üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacı ile gönderilmiştir. Böylelikle de; hem kendi elde ettiğimiz sonuçlar doğrulanmış, hemde ambalaj etkinliklerinin tespitinde tarafımızdan yapılabilecek hataların da önüne geçilebilmiştir.

3.2.4. Ambalaj karakterizasyon testleri

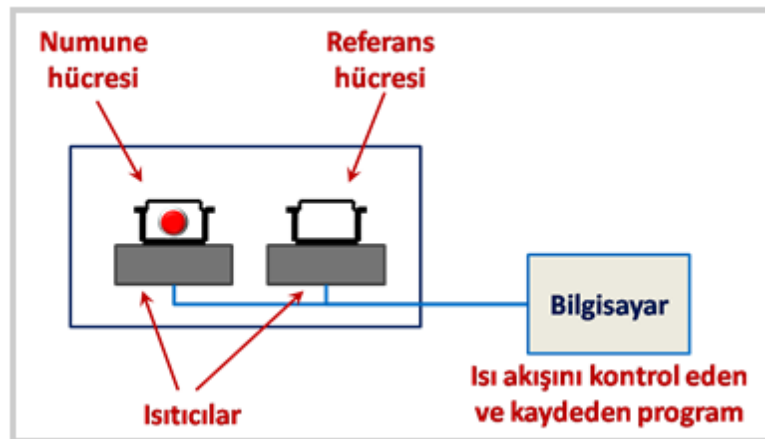
Taze meyve ve sebzelerin raf ömrü üzerindeki etkinliklerinin belirlenmesini amaçlayan raf ömrü analizlerinin ardından, olumlu sonuçların elde edildiği ambalaj bileşimlerinin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit etmek için karakterizasyon testleri aşamasına geçilmiştir.

Bu aşamada; ambalajların fiziksel ve kimyasal özelliklerini tespit etmek için Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR), görsel analizler, gaz geçirgenlik testleri (O₂, CO₂, H₂O), kül testi ve mekanik test yöntemleri kullanılmıştır. Bu testler ile ilgili detaylı bilgiler, bu bölümde sırası ile verilmiştir.

3.2.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) tekniği, malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termal bir analiz yöntemidir. Genel olarak küçük veya büyük molekül ağırlıklı bütün moleküllerde ısı alış-verişı ile bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olmaktadır. DSC tekniği de, bu ısı alış verişı ile meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin; absorblanan veya açığa çıkan ısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanmaktadır [65].

Şekil.3.12’ de basitçe gösterildiği üzere; DSC cihazı esas olarak iki adet kalorimetre içeren bir hücre ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşmaktadır. DSC hücresindeki kalorimetrelerden birine numune içeren kroze, diğerine ise referans içeren kroze yerleştirilir. (Genellikle alüminyum kroze kullanılır). Değişen sıcaklıkla birlikte her iki krozeye aktarılan ısı farkı “milivolt” olarak algılanarak buradan numune krozesindeki numunenin aldığı veya verdiği ısı kayıt edilir. Bu ısı farkı bize organik veya inorganik esaslı herhangi bir malzemedeki enerji alış-verişı ile paralel giden herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişimi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak açıklayabilme olanağı verir. Buradan hareketle de; testi yapılan numunenin kristalizasyon sıcaklığı (T_c), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), ergime sıcaklığı (T_m), toplam kristallilik yüzdesi (%X) ve oksidatif kararlılık süresi gibi özellikleri tanımlanabilir [66].



Şekil 3.12. DSC cihazının basit şematik gösterimi

DSC tekniği ile malzemenin bahsedilen bu özelliklerinin tanımlanması için granül, film veya plaka formundaki numune öncelikle, ince ince doğranır. Yaklaşık 2-10 mg numune, Alüminyum krozede tartılır. Toz numuneler ise doğrudan tartılır. Alüminyum kapak krimpırda sıkıştırılır. Numune bölmesine yerleştirilir. Aynı şekilde hazırlanan boş (veya alümina konmuş) bir alüminyum kroze referans bölmesine yerleştirilir. İstenen sıcaklığa kadar, sabit bir hızla, inert atmosferde (çoğunlukla azot) ısıtılır, ya da soğutulur. Polimer numuneleri için genellikle 50°C/dak hızı ile bir ön ısıtma yapılarak termal hafıza (thermal history) silme işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra 10°C/dak hızı ile yavaş bir ısıtma ve soğutma programı uygulanarak termogram çizdirilir. Elde edilen termogram üzerinde; camsı geçiş, ergime ve kristallenme pikleri hatta dekompozisyon eğrisi incelenerek değerlendirilir. Bu çalışmalarda homopolimer, kopolimer, blend tanımlamaları rahatlıkla yapılabilir. Yorumlamalar FTIR sonuçları ile de karşılaştırıldığında kesin karara varılabilir [66].

Bu anlatılanlar doğrultusunda; tez kapsamında üretilen ambalaj örneklerinin kristalizasyon içeriği (%X) , ergime sıcaklığı (T_m), ve dinamik kristalizasyon (T_c) sıcaklığı, Perkin Emler 4000 DSC marka termal analiz cihazı kullanılarak azot atmosferinde tanımlanmıştır. Testin gerçekleştirilmesi için alüminyum kefe içerisinde konulan 6-8 mg ağırlığındaki örnek numuneler; öncelikle 20 °C' den 180 °C' ye kadar 5 °C/dak hızla ısıtılmıştır. Daha sonra ise 180 °C'den 20 °C' ye 5 °C/dak. hızla soğutulmuştur. Bu işlem neticesinde elde edilen termogram vasıtası ile de, teste alınan numunelerin ergime sıcaklığı (T_m) , dinamik kristalizasyon (T_c) sıcaklığı, erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalizasyon entalpileri (ΔH_c) belirlenmiş, ayrıca numaralı eşitlik vasıtasıyla da toplam kristal içerikleri (%X) hesaplanmıştır.

$$X = \Delta H_m / f \cdot \Delta H_o \quad (3)$$

Eşitlikteki: ΔH_m: erime entalpisi; *f*: karışım içindeki etkin polietilen ağırlık fraksiyonu; ΔH_o: %100 kristal yapıdaki polietilenin erime entalpisi (293,6 J/g)' dir.

3.2.4.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütleindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numune alümina kroze içine konarak TGA cihazının terazisinde tartıldıktan sonra (5-20mg), numunenin özelliğine göre uygun gaz (inert veya reaktif gaz) seçilerek, uygun bir sıcaklık programında ısıtılır (1600°C' ye kadar ısıtma yapılabilmektedir. Genellikle polimer numuneleri için 1000°C' ye kadar 10°C/dak hızı ve 50ml/dak gaz akışı programlanır. 600°C' de azot atmosferinden havaya geçilir) . Numune kütleindeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Ayrıca boş kroze ile aynı şartlarda blank çalışması yapılır. Çizilen termogramlar da istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % olarak hesaplanır. Eğrinin 1. ve 2. türevi alınabilir, eğriler arasında matematiksel işlemler yapılabilir [66].

TGA cihazı, polimerlerin ve çeşitli organik/inorganik esaslı maddelerin nem, uçucu madde, kül analizinde ve maddenin erime, termal dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü termal davranışını incelemek suretiyle malzeme cinsi tayininde kullanılmaktadır.

Bu anlatılanlar doğrultusunda; tez kapsamında üretilen ambalaj örneklerindeki nem, uçucu ve inorganik madde miktarı ile termal bozulma sıcaklıklarını tanımlamak için Perkin Elmer TGA 4000 marka Termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. Analizler; 950 °C' ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ve 50ml/dak azot gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.3. Kül Testi

Kül testi, polimer bir ürünün içeriğinde bulunan, dolgu maddesi oranının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan, basit bir test metodudur. İlk olarak testi yapılacak malzemeden bir miktar numune ve numunenin konulacağı porselen kap, 0,0001 g hassasiyetle tartılır. Daha sonra alınan numune, bu porselen kap içerisine konularak 600 °C' de 30 dakika yakma fırınında bekletilir. Bu zaman zarfında,

numunedeki organik esaslı maddeler yanar ve geriye dolgu maddesi olarak kullanılan talk, kalsit gibi inorganik esaslı maddeler kalır. 30 dakika sonunda porselen kap ile geriye kalan kül, aynı hassasiyetle tekrar tartılır ve tartımdan kabın ağırlığı çıkartılarak kül miktarı hesaplanmış olur.

Bu tez kapsamında, üretilmiş ambalajlar içerisindeki inorganik katkı miktarını belirlemek ve ambalajların üretim formüllerine uygunluğunu tespit etmek için ASTM D5630 yöntemine uygun olarak kül testleri gerçekleştirilmiştir. Testler 600 °C’ de, Şekil 3.13’de gösterilen Phonix marka bir mikrodalga külleme test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin inorganik içerikleri, organik bileşenlerin yakma öncesinde ve sonrasında yapılan ağırlık ölçümleri ile elde edilmiştir. Sonuçlar 5 numunenin ortalaması alınarak elde edilmiştir.



Şekil 3.13 “Phonix” marka mikrodalga külleme test cihazı

3.2.4.4. Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR)

Plastikler için en uygun ve geniş kullanım alanına sahip spektroskopik metot infrared metodudur. FTIR ‘deki yeni gelişmeler bu metodun uygulanabilirliğini daha da arttırmıştır. Bugün IR olmaksızın karmaşık plastik formülasyonlarının ve malzemelerin analizlerini düşünmek çok zordur.

İnfrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji İnfrared ışınların elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Absorplanan bu enerjinin ölçülerek, pikler ile ifade edilmesi neticesinde de IR spektrumları elde edilir. Elde edilen bu IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. IR spektrumlarında, pikler bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre irdelenerek, numunelerde malzeme cinsi tayin edilebilir. Ayrıca pik boyu ve pik alanı ölçümlerinin, standartlar ile karşılaştırılması suretiyle de, miktar tayini de yapılabilir [66].

Bu anlatılanlar doğrultusunda; tez kapsamında üretilen ambalaj örneklerindeki, fonksiyonel grupları görmek ve tanımlamak için Excalibur-FTS 3000 MX model (Digilab, USA) bir Digilab spektrometre kullanılarak, 2 cm^{-1} ayırma duyarlılığı ve $400\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$ alanında, tüm örneklerin IR spektrumları kaydedilmiştir.

3.2.4.5. Ergime akış indeksi testi (MFI)

Ergime akış indeksi (MFI), ergimiş haldeki polimer malzemenin belirli bir sürede, ne kadar aktığını gösteren bir değerdir. MFI, özellikle polimer üreticileri tarafından, ürettikleri ürünlerin kıyaslanması yani aynılığının belirlenmesi için kullanılan, çok basit ve oldukça önemli bir yöntemdir. Bunun yanında; gerek düşük akma hızlarının kullanıldığı ekstrüzyon ve şişirme ile kalıplama, gerekse yüksek akma hızlarının kullanıldığı enjeksiyon kalıplama da, MFI değerleri, çalışma şartlarını önceden ayarlanması için oldukça önemli bir veridir.

MFI ölçümlerinin elde edilmesi için kullanılan test cihazları oldukça basit bir düzeneğe sahiptir. Bu testi yapmak için plastik, önceden istenilen bir sıcaklığa getirilmiş hazneye doldurulur ve piston haznenin girişine yerleştirildikten sonra pistonun üstüne bir ağırlık konulur. Piston ve üstüne konulan ağırlığın toplamı, yapılacak MFI deneyine göre 2.16, 5.00, 21.6 kg arasındadır. Ağırlığın baskısı ile ergimiş polimer haznenin altındaki orifisten akmaya başlar. Belirli zaman aralıkları ile akan polimer miktarı tartılarak sonuçlar g/10 dak cinsinden verilir [66].

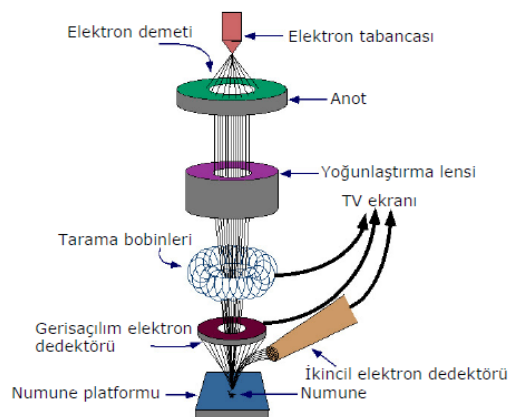
Bu anlatılanlar doğrultusunda; tez kapsamında kullanılan polimerler ve üretilen masterbatchlerin tümünün eriyik akış indeksleri, Şekil.3.14’de gösterilen Zwick Z010 marka MFI ve çekme test cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.14. Zwick Z010 MFI ve çekme test cihazı

3.2.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibi ile çalışır. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak elde edilir. Tipik bir taramalı elektron mikroskobunun yapı diyagramı Şekil 3.15’ de verilmiştir.



Şekil 3.15. Taramalı elektron mikroskobunun yapı diyagramı [67]

Taramalı elektron mikroskobu; bir malzemenin yüzey yapılarını incelemek ve incelenen yapılardaki element analizi yapmak için günümüzde yaygın olarak kullanılan bir metottur. Fakat incelenen malzemenin yüzeylerinin düzgün olmaması, alınacak görüntülerin kalitesi düşürür. Bu nedenle, yüzeyin pürüzsüz olmasına dikkat edilmelidir [50, 66].

Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılan analizlerde dikkat edilecek noktalar ise incelenecek malzeme yüzeyinin kusursuz bir şekilde görüntülenebilmesi için, iletken olması gerekliliğidir. Bu nedenle, yalıtkan olan malzemeleri, elektronları yansıtacak altın, paladyum, platin ve alüminyum gibi bir madde ile kaplanması gerekmektedir. Analizlerde dikkat edilecek diğer bir nokta ise görüntü alınacak yüzeyin pürüzsüz olması, kurutulmuş olması ile uygun voltaj ve tarama süresi içerisinde analizlerin yapılması gerekliliğidir [50, 66].

Bu anlatılanlar doğrultusunda; tez kapsamında üretilen ambalaj örneklerinde kullanılan katkı maddelerinin, kompozit yapı içerisindeki mikro metrik boyutta dağılımını incelemek için SEM Jeol JSM 7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Film numune kesitleri, kriyomikrotomi vasıtası ile hazırlanmıştır. Matris içerisindeki katkı partiküllerini gözlemlemeye olanak sağlamak için, numuneler 2:1 oranında sülfürik asit ve ortofosforik asit karışımında hacimce % 0,7'lik bir potasyum permanganat solüsyonu kullanılarak dağlanmış ve sonrasında numuneler bir platin buhar çökeltisinde kaplanmıştır.

3.2.4.7. Polarize mikroskobu

Polarize mikroskop, ışığın polarizasyonu yani kutuplanmasından yararlanılması esasına dayanan bir mikroskoptur. Polarize mikroskoplar, normalde çaprazlanmış kutuplar ile birlikte kullanılırlar ve bu da polarize mikroskobu diğer mikroskoplardan ayıran en önemli özelliktir. Tez kapsamında; üretilen ambalaj örneklerinde kullanılan mineral esaslı katkı maddelerinin, kompozit yapı içerisindeki polarize ışık altındaki dağılımını incelemek için Şekil.3.16'de gösterilen Leica firmasının ürettiği 020-520-714 DM model polarize mikroskobu kullanılmış ve görüntüler 50x büyütmede alınmıştır.



Şekil 3.16. Leica 020-520-174 DM model polarize mikroskobu

3.2.4.8. Renk ölçümleri

Ambalajların yapısına katılan organik veya inorganik içerikli tüm katkıları, ışığın malzeme içerisinden geçişini az veya çok etkilediği için ürünün renk ve şeffaflık değerlerinde değişimlere neden olabilmektedir. Özellikle şeffaflıktaki azalmalar, sessiz bir satıcı gibi davranan ve ürünün satışından birinci derece de sorumlu olan gıda ambalajlarında, büyük bir sorun teşkil etmektedir.

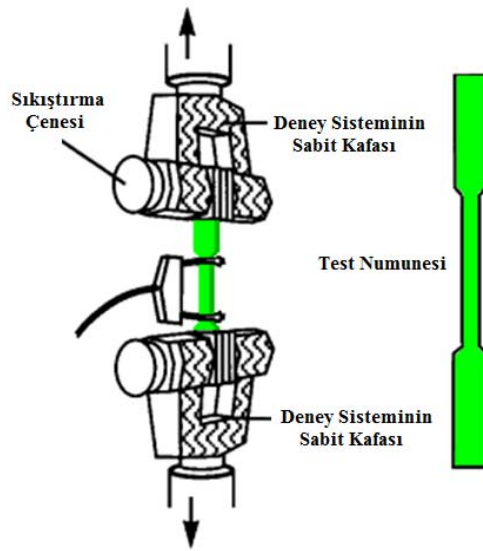
Bu bakımdan; tez kapsamında elde edilen AYPE esaslı kompozit gıda ambalajlarında, yapıya katılan katkıların, görsel özellikler üzerindeki etkilerini incelemek için Şekil.3.17’de gösterilen Gretagmacbeth Color I7 marka renk ölçüm cihazı ile renk, şeffaflık ve ışık geçirgen analizleri gerçekleştirilmiştir. Ambalajlarının renk, şeffaflık ve ışık geçirgen analizlerinin öncesinde, siyah ve beyaz kalibrasyon seramikleri ile cihazın kalibrasyonu yapılmış ve sonrasında ölçümler alınmıştır.



Şekil 3.17. “Gretagmacbeth Color I7” renk ölçüm cihazı.

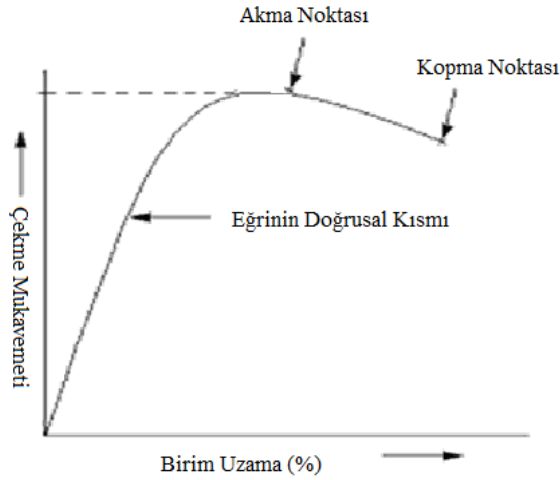
3.2.4.9. Çekme testi

Çekme testleri, plastik malzemelerin mekanik dayanımlarını belirlemek için yapılan testlerdir. Bu testte numune, Şekil 3.18’de gösterildiği gibi iki ucundan test cihazının kafalarına tutturulmakta ve sonrasında belirli bir çekme hızı ile kopma noktasına kadar uzatmak için gerekli mekanik güç, uzama miktarları belirlenmekte ve uygulanan güç göz önünde bulundurularak esneklik ve/veya kırılma hakkında yargıya varılabilmektedir [41].



Şekil 3.18. Çekme test düzeneğinin basit gösterimi

Şekil 3.19’da çekme testleri neticesinde elde edilen örnek bir çekme/uzama eğrisi görülmektedir. Eğrinin başlangıcında bulunan doğrusal kısmı, elastik şekil değiştirme bölgesidir. Deney bu bölge aşılmadan durdurulursa, deformasyonun geri dönüşümü mümkündür. Deneyde, elastik yapıdaki plastiklerin fazla, sert ve kırılma olanların ise az birim uzama miktarları olduğu dikkate alınmalıdır. Bunun yanında uzama miktarlarının, darbe dayanımının bir göstergesi olduğu da bilinmektedir.



Şekil 3.19. Çekme testlerinden elde edilen yük/uzama eğri örneği.

Birim uzamaya karşı çizilen gerilim eğrilerinin altında kalan alan ise “darbe dayanımı” ile orantılıdır. Bu alan ne kadar büyük olur ise, malzeme mekanik açıdan, o kadar darbe dayanımlı ve güçlü olmaktadır. Bu nedenle kopma anında uygulanan mekanik güç miktarının (Kopma dayanımı) yüksek olması şüphesiz istenilen bir özellik olmasına karşın; birim uzamaya karşı çizilen gerilim eğrilerinin altında kalan alanında, en az kopma dayanımı kadar önemli olduğu unutulmamalıdır [41].

Şekil 3.19’da görüldüğü gibi, gerilim/uzama eğrilerinde, ayrıca; yükte herhangi bir artış olmadan uzamanın oluştuğu ilk nokta olan “akma noktası” bulunmaktadır. Çekme gerilmesi/uzama oranının sabit olduğu bu bölgede bu orana, “E: Esneklik (Young) modülü” adı verilir ve birim yine kg/cm^2 ’dir. Dolayısı ile çekme deneyinde, örneğin çekme gerilmesi-akma noktasındaki uzama-kopmada dayanılan en yüksek gerilim ve modül değerleri saptanmaktadır. Bazı plastiklerde geri dönüşümlü deformasyon bölgesinde, başlangıç noktasından itibaren görülmesi beklenen bölge tam doğrusal olarak gözlenemez. Özellikle poliolefinlerde rastlanılan bu durum %1, %2, %3, %5 kiriş (secant) modülü tanımının ortaya çıkmasına neden olmuştur. E modülü yerine, çekme deneyinde, başlangıç noktası ile %1-%5 uzamaya karşılık gelen gerilme değerleri arasında çizilen doğrunun eğitimi %1-%5 secant modülü olarak tanımlanabilir [41].

Bu anlatılanlar doğrultusunda; tez kapsamında üretilen ambalaj örneklerinin çekme testleri oda sıcaklığında Zwick Universal Z010 Test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testte kullanılacak film numuneleri ASTM D882 yöntemine uygun olarak hazırlanmıştır.

3.2.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test cihazı

Geçirgenlik olarak ifade edilen kavram; polimer yüzeyinde çözünmüş bazı maddelerin iç atmosferden dış atmosfere veya tam tersi yönde taşınması suretiyle gerçekleşen bir kütle transfer olayıdır. Geçirgenlikte kütle transferi genel olarak üç farklı aşamayı içerir [44]. Bunlar;

1. Absorbsiyon ve çözünlük: Bir molekülün polimer içinde transferinin gerçekleşebilmesi için öncelikle bulunduğu ortamda çözünmesi gerekir. Eğer maddeler çözünmüyorsa difüzyonun gerçekleşmesi olanaksızdır. Çözünme termodinamik bir süreç olup, çözünlük polimer üzerinde bulunan toplam çözünen molekül miktarı ile bu süreç için gerekli miktar arasındaki farktır. Polimer yüzeyi üzerinde bulunan çözünmüş moleküller belirli bir doygunluğa ulaştığı anda polimer içine difüzyon yoluyla geçmeye baslar [68, 69, 70].
2. Difüzyon: Polimer yüzeyinde absorbe olan moleküllerin konsantrasyon ve kısmi basınca bağlı olarak iç atmosferden dış atmosfere veya dış atmosferden iç atmosfere geçmesi işlemidir. Difüzyon; polimer yüzeyine penetre olmuş çözünmüş moleküllerin daha az konsantrasyondaki yöne hareketleri ile denge konsantrasyonun oluşmasına denir [68, 71].
3. Desorpsiyon: Moleküllerin polimerden evaporasyonu veya ayrılmasıdır. Absorbsiyonun tersi bir işlemdir [68, 71].

Geçirgenliği etkileyen en önemli parametre ise polimerin yapısıdır. Polimer matrislerinin kimyasal kompozisyonu, polaritesi, serbest hacim miktarı, kristal-amorf yapısı, fiziksel yaslandırma işlemi, yoğunluğu, gerdirilme işlemi ve kullanılan dolgu maddeleri geçirgenliği etkiler [59, 69]. Polar yapılı polimerlerin polar yapılı molekülleri çekme özelliği çok yüksektir. Polar polimer matrislerinde, polar organik

moleküllerin daha çok çözünmelerine bağlı olarak difüzyon katsayısında bir artış görülebilmektedir. Serbest hacim polimer matrislerinde bulunan boşlukları ifade etmekte olup bu boşluklar polimerlerden geçiş yapmak isteyen maddeler için yol oluşturmaktadır. Serbest hacim miktarı arttıkça difüzyon dolayısıyla geçirgenlikte artacaktır. Polimerler kristal ve amorf yapılardan oluşur. Kristal yapı arttıkça geçirgenlik düşmektedir. Fiziksel yaslandırma ve gerdirilme işlemi ile yoğunluğun yüksek olması serbest hacim oranını azaltacağından geçirgenliği düşürürken, dolgu maddelerinin kullanımı geçirgenliği arttırmaktadır.

Bu polimerik faktörlerin dışında, sıcaklık ve bağıl nem gibi çevresel etkenlerde, geçirgenliği etkileyen diğer önemli faktörlerdir. Sıcaklık özellikle küçük moleküllerin geçirgenliğini etkiler. Sıcaklığın yükselmesiyle molekül hareketliliği artar ve buna bağlı olarak yoğunlukta azalma olur. Polimer membranı ise difüzyona daha elverişli hale gelir. Sabit sıcaklıkta farklı bağıl nemdeki ortamlarda tutulan gıdaların denge nem miktarları ortamın bağıl nemine bağlı olarak artar. Bu nedenle su buharı geçirgenliğinde ortamın bağıl nemi önemli bir parametredir.

Gıda ambalajlamada en çok dikkat edilmesi gereken noktalardan birisi de; ambalaj malzemesinin gaz (oksijen, karbondioksit, azot, etilen), ışık, su buharı, aroma ve koku maddeleri geçirgenlik özellikleridir. Bu tez kapsamında üretilen düşük yoğunluklu polietilen ambalajların oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik değerlerini tespit etmek amacı ile Şekil.3.20’ de gösterilen ExtraSolution Multiperm O₂/CO₂ ve Extrasolution PermeH₂O cihazları kullanılmıştır.



Şekil 3.20. “ExtraSolution Multiperm” marka gaz geçirgenlik test cihazı

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ambalaj Üretiminde Kullanılacak Katkı Maddelerinin Tespit Edilmesi İçin Gerçekleştirilen Test Sonuçları

Geliştirilmesi amaçlanan LDPE esaslı kompozit yapıllı gıda ambalajlarının yapısına katılacak en etkili zeolit, antimikrobiyel ve buğu önleyici katkıları ile bu katkıların kullanım oranlarının belirlenmesi için gerçekleştirilen testlere ait sonuçları ve araştırma bulguları, aşağıdaki bölümlerde sırası ile verilmiştir.

4.1.1. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için etilen ve karbondioksit adsorpsiyon test sonuçları

Çalışmada kullanılması planlanan zeolit türlerinin; etilen ve karbondioksit gazlarını adsorplayabilme yeteneklerini tespit edebilmek amacıyla gerçekleştirilen testler neticesinde elde edilmiş veriler ile 81. Sayfada verilen (2) numaralı eşitliğe göre hesaplanmış “ortalama günlük etilen gazı birikim” değerleri, karbondioksit yoğunlukları ve test sonucunda düzenekteki zeolit minerallerinin kütlelerinde meydana gelen ağırlık değişimleri, Tablo 4.1’ de verilmiştir. Test düzenekleri içerisinde muhafaza edilen ürünlerden kaynaklanabilecek farklılıkları ortadan kaldırmak amacı ile her bir zeolit numunesi için üç farklı test daha gerçekleştirilmiştir. Bu testler neticesinde elde edilen sonuçların ortalamaları ile standart sapmaları içeren değerler; Tablo 4.2’ de görülmektedir. Bu tekrarlar sayesinde; Tablo 4.1’ deki değerlerinde, yüksek bir hassasiyet ile doğrulanması mümkün olmuştur. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’ deki değerlerin elde edildiği ayrıntılı resim, grafik ve ortam atmosferindeki gaz bileşimlerindeki değişiklikleri içeren test sonuçları ise ekler bölümünde, Ek A.1’ den EK A.12’ a kadar sırası ile verilmiştir.

Tablo 4.1. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen adsorpsiyon test sonuçları (etilen ve karbondioksit)

Etken Malzeme Kodu	Etken Malzeme Türü	Etken Malzeme Gözenek Çapı	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonunda ki CO ₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	-	-	23.51x10 ⁻³	40.1	-	-	-
AKSOY-Z1000	Modifiye Edilmiş Doğal Zeolit	5,7 Å	8.53x10 ⁻³	26.7	%63.7	%33.4	%31.75
AKSOY-Z1001	Modifiye Edilmiş Doğal Zeolit	7,6 Å	0.34x10 ⁻³	13.3	%98.5	%66.8	%35.65
AKSOY-Z1002	A Tipi Sentetik Zeolit	10 Å	1.69x10 ⁻³	16.6	%92.8	%58.6	%33.77
AKSOY-Z1003	A Tipi Sentetik Zeolit	4 Å	16.60x10 ⁻³	32.3	%29.4	%19.4	%28.48
AKSOY-Z1004	Doğal Zeolit (Klinoptilolit)	3-10 Å	16.75x10 ⁻³	28.9	%28.7	%27.9	%29.89

Tablo 4.2. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon test sonuçlarının ortalaması (etilen ve karbondioksit)

Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO ₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	24.37x10 ⁻³ (± 0,45)	40.5 (± 0,44)	-	-	-
AKSOY-Z1000	8.79x10 ⁻³ (± 0,47)	26.5 (± 0,47)	% 63.9	% 34.5	% 30.92 (± 0,95)
AKSOY-Z1001	1.00x10 ⁻³ (± 0,47)	13.6 (± 0,45)	% 95.8	% 66.4	% 36.04 (± 1,25)
AKSOY-Z1002	1.52x10 ⁻³ (± 0,42)	16.6 (± 0,45)	% 93.7	% 59.0	% 33.15 (± 0,95)
AKSOY-Z1003	17.31x10 ⁻³ (± 0,42)	32.5 (± 0,44)	% 28.9	% 19.7	% 28.36 (± 1,11)
AKSOY-Z1004	17.83x10 ⁻³ (± 0,41)	28.6 (± 0,49)	% 26.8	% 29.2	% 28.03 (± 1,28)

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de gösterilen verilerden görülebileceği üzere; test düzeneğine zeolit numunelerinin konulması neticesinde, düzenek atmosferindeki ortalama günlük etilen birikimi ve nihai karbondioksit seviyelerinde önemli düşüşler gözlenmektedir. Özellikle AKSOY-Z1000, AKSOY-Z1001 ve AKSOY-Z1002 kodlu zeolit numunelerinin, bulunduğu test düzeneklerindeki değerlerin önemli ölçüde düşürdüğü açıktır.

İfade edilen bu yüksek seviyelerdeki düşüşlere yol açan etken ise ortamda başka bir değişken bulunmadığı için zeolit mineralleri olarak gözükmemektedir. Zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması ise araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [43, 47, 72, 73, 74].

Zaten geçmiş yıllarda yapılan araştırmalar ile zeolit minerallerinin, başta etilen gazı olmak üzere karbondioksit ve su buharı gibi gazları yüksek seviyede adsorbe edebildikleri açık bir şekilde gösterilmiştir. [7, 22, 25, 33, 75, 76, 77, 78, 79]. Bu bakımdan test sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu da görülmektedir.

Zeolitlerin yüksek adsorpsiyon özelliklerini gösteren diğer bir veride; testler neticesinde, zeolit numunelerinin kütlelerinde tespit edilen artışlardır [22, 42, 43]. Bu açıdan; AKSOY-Z1000, AKSOY-Z1001 ve AKSOY-Z1002 kodlu zeolit numunelerinde meydana gelen %30 ile %34 arasında değişen kütleli artışlar, yüksek etilen ve karbondioksit adsorpsiyon özelliklerini desteklemektedir.

Fakat bu artışlar, sadece yüksek adsorpsiyon özelliklerini destekleyen verilerdir. Tek başına bir anlam ifade etmemektedir. Çünkü zeolitler, yapılarına bağlı olarak; etilen, karbondioksit, su buharı, alkol, etan, metan ve aroma gibi birçok değişiz gaz türünü adsorbe edebilmektedir [7, 22, 25, 33, 42, 43, 47, 75, 76, 77, 78, 79]. Bu bakımdan; meydana gelen kütleli değişimler, adsorbe edilen madde miktarını göstermekle birlikte, adsorbe edilen gazlarının türleri hakkında net bir bilgi vermemektedir.

Bu duruma, AKSOY-Z1003 ve AKSOY-Z1004 kod numaralı zeolitlerin test sonuçları örnek olarak verilebilir. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’ de görüleceği üzere; bu zeolit numunelerinin etilen ve karbondioksit gazlarında meydana getirdiği değişiklikler, yani bu gazları adsorbe etme kapasiteleri oldukça düşüktür. Fakat adsorpsiyon testleri neticesinde; kütlelerinde hesaplanan artışlar, diğer zeolit numunelerine yakın değerlerdedir. Bu da; AKSOY-Z1003 ve AKSOY-Z1004 kodlu zeolit numunelerinin, etilen ve karbondioksit gazları dışındaki su buharı gibi farklı gaz türlerini adsorbe ettiğinin bir göstergesi olarak düşünülebilir [75, 80, 81, 82].

Elde edilen bu veriler doğrultusunda; AKSOY-Z1001, AKSOY-Z1000 ve AKSOY-Z1002 kodlu zeolit numunelerinin, etilen ve karbondioksit gaz adsorpsiyon özelliklerinin, oldukça yüksek olduğu net bir şekilde görülmektedir. Her ne kadar bu sonuçlar, ilerleyen aşamalarda kullanılacak zeolit numune ve numunelerinin seçimi için yeterli olsa da, verileri son defa doğrulamak amacı ile sadece AKSOY-Z1000, AKSOY-Z1001 ve AKSOY-Z1002 kodlu zeolitler, aynı test yöntemine uygun olarak tekrar teste alınmıştır. Fakat bu süreçte; test düzeneklerinde muhafaza edilen ürün miktarı 2 kat arttırılmıştır. Böylece zeolit numunelerinin, çok daha yüksek etilen ve karbondioksit içeren bir ortamdaki performansları incelenebilmiştir. Bu nihai testler neticesinde elde edilmiş veriler, Tablo 4.3 ‘de verilmiştir.

Bu süreçte ek olarak; test düzenekleri içerisinde muhafaza edilen ürünlerden kaynaklanabilecek farklılıkları ortadan kaldırmak amacı ile her bir zeolit numunesi için üç farklı test daha gerçekleştirilmiştir. Bu testler neticesinde elde edilen sonuçların ortalamaları ile standart sapmaları içeren değerler ise Tablo 4.4’ de gösterilmektedir.

Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’ deki değerlerin elde edildiği ayrıntılı resim, grafik ve ortam atmosferinde gerçekleşmiş gaz kompozisyon değişikliklerini içeren test sonuçları ise ekler bölümünde, Ek A.13’ den EK A.22’ e kadar sırası ile verilmiştir.

Tablo 4.3. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen nihai adsorpsiyon test sonuçları (etilen ve karbondioksit gazları için)

Etken Malzeme Kodu	Etken Malzeme Türü	Etken Malzeme Gözenek Çapı	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO ₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	-	-	44.85x10 ⁻³	75.4	-	-	-
AKSOY-Z1000	Modifiye Edilmiş Doğal Zeolit	5,7 Å	21.28x10 ⁻³	49.2	%52.55	% 34.74	% 29.6 9
AKSOY-Z1001	Modifiye Edilmiş Doğal Zeolit	7,6 Å	2.84x10 ⁻³	30.7	% 93.66	% 59.28	% 34.58
AKSOY-Z1002	A Tipi Sentetik Zeolit	10 Å	11.99x10 ⁻³	37.8	% 73.26	% 49.86	% 32.47

Tablo 4.4. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı nihai adsorpsiyon test sonuçlarının ortalaması (etilen ve karbondioksit gazları için)

Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO ₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	45.70x10 ⁻³ (± 0,98)	77.2 (± 2,05)	-	-	-
AKSOY-Z1000	20.88x10 ⁻³ (± 0,68)	48,3 (± 1,97)	%54,3	% 37.4	% 30.98 (± 1,48)
AKSOY-Z1001	2.28x10 ⁻³ (± 0,65)	31.7 (± 1,78)	%95.0	% 58.9	% 35.77 (± 1,27)
AKSOY-Z1002	12.87x10 ⁻³ (± 0,85)	39.9 (± 2,01)	%71.8	%48.3	% 33.67 (± 1,29)

Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de verilen nihai test sonuçları incelendiğinde; AKSOY-Z1001, AKSOY-Z1000 ve AKSOY-Z1002 kodlu zeolit numunelerinin, literatürde ifade edilen yüksek adsorpsiyon özellikleri [7, 22, 25, 33, 42, 43, 47, 72, 75, 76, 77, 78, 79] nedeni ile test düzenek atmosferindeki günlük etilen birikimi ve nihai karbondioksit seviyelerinde, önemli seviyelerde düşüşler yarattığı açık bir şekilde görülmektedir. Elde edilen sonuçlar; Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’deki veriler ile de uyumlu görülmektedir.

Bu bağlamda; etilen ve karbondioksit gazları esas alındığında, en iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu belirlenen AKSOY-Z1001 kodlu zeolit numunesi ile birlikte AKSOY-Z1000 ve AKSOY-Z1002 kodlu zeolit numunelerinin, ambalaj üretiminde kullanılabileceğine karar verilmiştir.

4.1.2. Ambalaj üretiminde kullanılacak buğu önleyici katkıların seçimi için gerçekleştirilen test sonuçları

Tez kapsamında kullanılması planlanan buğu önleyici katkıların, etkinliklerini ve kullanım oranlarını tespit etmek amacı ile üretilen ağırlıkça %3 ve %6 buğu önleyici katkı içeren alçak yoğunluklu filmler üzerinde gerçekleştirilmiş, sıcak ve soğuk şartlandırma testlerinin sonuçları Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’da verilmiştir.

Teste alınacak alçak yoğunluklu polietilen film bileşimlerinde; buğu önleyici katkı oranları, ağırlıkça %3 ve %6 oranında sabitlenmiştir. Bu durumun temel nedeni ise yüzey aktif madde olarak hareket eden buğu önleyici katkıların, son üründe ağırlıkça ifade edilen oranlar da kullanılmasının, birçok uygulamada yeterli olacağına dair geçmiş dönemlerde yapılan araştırmalardır [53, 54, 55].

Tablolardaki değerlendirmelerin elde edildiği ayrıntılı test verileri ve fotoğrafları ise ekler bölümünde, Ek A.22’den EK. A43’e kadar sırası ile verilmiştir.

Tablo 4.5. Buğu önleyici katkı maddelerinin performansını tespit etmek amacı ile gerçekleştirilen sıcak şartlandırma test değerlendirme sonuçları

Kimyasal Bileşim	1. Dakika	45. Dakika	90. Dakika	135. Dakika	180. Dakika
%3 AKSOY-AF1000	E	B	C/B	C/B	A
%6 AKSOY-AF1000	E	B	C/B	C/B	B
%3 AKSOY-AF1001	E	B	C/B	C/B	C/B
%6 AKSOY-AF1001	E	B	C/B	C/B	C/B
%3 AKSOY-AF1002	E	D/E	D/E	D/E	E
%6 AKSOY-AF1002	E	E	E	E	E
%3 AKSOY-AF1003	E	B	C/B	C/B	C/B
%6 AKSOY-AF1003	E	C/B	C/B	C/B	C/B
%3 AKSOY-AF1004	E	B	C/B	C/B	C/B
%6 AKSOY-AF1004	E	B	C/B	C/B	C/B
%3 AKSOY-AF1005	E	D/E	D/E	E	E
%6 AKSOY-AF1005	E	E	D/E	E	D/E
%3 AKSOY-AF1006	E	B	C/B	C/B	C/B
%6 AKSOY-AF1006	E	B	C/B	C/B	C/B
%3 AKSOY-AF1007	E	D/E	D/E	E	E
%6 AKSOY-AF1007	E	D/E	E	E	E
%3 AKSOY-AF1008	B	B	B	B	B
%6 AKSOY-AF1008	B	B	B	B	B
%3 AKSOY-AF1009	E	B	B	B	C/B
%3 AKSOY-AF1009	E	B	B/C	B	C/B
Değerlendirme Ölçütlerinin Açıklaması					
<u>Değerlendirme Derecesi</u>	<u>Performans</u>		<u>Değerlendirme Yorumu</u>		
A	Çok Zayıf		Sıfır Görüş, Zayıf Işık Geçirimi		
B	Zayıf		Sıfır Görüş, Zayıf Işık Geçirimi		
C	Zayıf		Zayıf Görüş, Cam Etkisi, Damlama		
D	Kabul Edilebilir		Sürekli Olmayan Su		
E	Harika		Tamamen Şeffaf		

Tablo 4.6. Buğu önleyici katkıların performanslarını tespit etmek amacı ile gerçekleştirilen soğuk şartlandırma test değerlendirme sonuçları

Kimyasal Bileşim	1. Dakika	45. Dakika	90. Dakika	135. Dakika	180. Dakika
%3 AKSOY-AF1000	A	B	B	A	A
%6 AKSOY-AF1000	D/E	B	B	A	A
%3 AKSOY-AF1001	A	B	B	B	B
%6 AKSOY-AF1001	A	A	A	A	A
%3 AKSOY-AF1002	E	D/C	D/C	D	D
%6 AKSOY-AF1002	E	D/E	D/E	E	E
%3 AKSOY-AF1003	B	B	B	B	B
%6 AKSOY-AF1003	D/C	D/C	D/E	D/C	D/E
%3 AKSOY-AF1004	D/E	B	B	B	B
%6 AKSOY-AF1004	D/E	B	B	B	C/B
%3 AKSOY-AF1005	D/E	B	B	B	B
%6 AKSOY-AF1005	D/E	B	B	B	B
%3 AKSOY-AF1006	E	C	D/C	D/C	D/C
%6 AKSOY-AF1006	D	B	B	B	C/B
%3 AKSOY-AF1007	E	C	C	D/C	D/C
%6 AKSOY-AF1007	E	D/C	D	D	D
%3 AKSOY-AF1008	E	B	B	B	C
%6 AKSOY-AF1008	E	B	C/B	B	B
%3 AKSOY-AF1009	E	B	B	B	B
%3 AKSOY-AF1009	B	B	B	B	B
Değerlendirme Ölçütlerinin Açıklaması					
<u>Değerlendirme Derecesi</u>	<u>Performans</u>		<u>Değerlendirme Yorumu</u>		
A	Çok Zayıf		Sıfır Görüş, Zayıf Işık Geçirimi		
B	Zayıf		Sıfır Görüş, Zayıf Işık Geçirimi		
C	Zayıf		Zayıf Görüş, Cam Etkisi, Damlama		
D	Kabul Edilebilir		Sürekli Olmayan Su		
E	Harika		Tamamen Şeffaf		

Tablo 4.5’ de sonuçları verilen sıcak şartlandırma test sonuçlarına göre AKSOY-AF1002, AKSOY-AF1005 VE AKSOY-AF1007 kodlu katkı numunelerinin, ağırlıkça %3 ve %6’lık her iki kullanım oranında da, son derece etkin sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Tablo 4.6’ da gösterilen soğuk şartlandırma test sonuçlarına göre ise sadece AKSOY-AF1002 kodlu sorbitan molololat esaslı katkı numunelerinin, ağırlıkça %3 ve %6’lık her iki kullanım oranında da, son derece etkin olduğu belirlenmiştir.

Sıcak şartlandırma testleri; sıcaklık artışının söz konusu olduğu durumlarda, buğu önleyici katkı içeren film örnekleri üzerindeki değişiklikleri gösteren, bu açıdan film örneğinde kullanılan buğu önleyici katkının etkinliği ile kullanım oranını belirlemeye yönelik bir test yöntemidir. Soğuk şartlandırma testleri ise sıcaklık düşüşünün söz konusu olduğu durumlarda, buğu önleyici katkı içeren film örnekleri üzerindeki değişiklikleri gösteren, bu açıdan film örneğinde kullanılan buğu önleyici katkının etkinliği ile kullanım oranlarını belirlemeye yönelik bir test yöntemidir [53, 54].

Geliştirilecek ambalajlar içerisinde muhafaza edilecek teze meyve ve sebzelerin raf ömürleri süresince buldukları ortamda, ifade edilen bu sıcaklık artışı veya düşüşlerinin her ikisinin de gerçekleşeceği açıktır [18]. Dolayısı ile ambalaj yapısında kullanımına karar verilecek buğu önleyici katkının, sıcaklık artışı ve düşüşü durumlarının her ikisinde de başarılı sonuçlar vermesi gerekmektedir. Buğu önleyici katkıların etkinliği bu açıdan değerlendirildiğinde; her iki şartlandırma testi neticesinde de, oldukça başarılı sonuçlar alınan AKSOY-AF1002 kod numaralı buğu önleyici katkı numunesinin kullanımı ile nihai ambalaj ürünlerinde çok başarılı ve etkili sonuçların alınabileceği açıktır.

Fakat AKSOY-AF1002 kod numaralı buğu önleyici katkı numunesi, sıcak ve soğuk şartlandırma testleri neticesinde sağladığı etkiyi, ağırlıkça %3 ve %6 katıldığı iki kullanım oranında da göstermektedir. Bu bağlamda; AKSOY-AF1002 kod numaralı katkının, ağırlıkça hangi oranda kullanılacağına karar verilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda yapılacak değerlendirmelerde ise ekonomiklik ve etkinlik süresi olarak ifade edebileceğimiz iki ölçüt söz konusudur.

Ekonomik açıdan bakıldığında, katkının ağırlıkça %3 oranında kullanılması yerinde olacaktır. Zaten geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen birçok araştırma neticesinde de, antifog katkıların nihai film örneklerinde, ağırlıkça %3 oranında kullanılması konusunda görüş birliği söz konusudur. [53, 54, 55].

Etkinlik süresi açısından bakıldığında ise öncelikle, buğu önleyici katkıların etki mekanizmasına değinmek yerinde olacaktır. Buğu önleyici katkı maddelerinin etki mekanizması, katı yüzey ile sıvı yüzey enerjisi arasındaki farkı azaltma esasına dayanmaktadır. Örneğin çalışmada kullanılan alçak yoğunluklu polietilen hammaddesinin yüzey enerjisi, yaklaşık 30 dynes/cm (mJ/m^2) iken yüzeye temas edecek olan su moleküllerinin yüzey enerjisi 70 dynes/cm (mJ/m^2) civarındadır. Yüzey enerjileri arasındaki bu fark sebebi ile polietilen filmler üzerinde birbirinden ayrı ve küçük sıvı damlacıkları, yani buğulanma denilen olgu meydana gelmektedir [53].

Bu durumu önlemek amacı ile polimer film yapısı içerisine eklenen buğu önleyici katkıları; öncelikle film yüzeyine göçmekte (migrasyon) ve filmin yüzey enerjisinin arttırmaktadır. Daha sonra yüzeye göçen buğu önleyici katkıları, yüzeyin temas halinde olduğu su damlacıkları içerisinde çözünmekte ve su damlacıklarının yüzey enerjilerinin düşmesine yol açmaktadırlar. Böylelikle de; polimer ile su yüzeyi arasındaki enerji farkı azaltılarak, buğulanma olgusu ortadan kaldırılmaktadır [53, 54]. Bu kısa açıklamadan anlaşılacağı üzere; yapıya eklenen buğu önleyici katkıları, yüzeye göç ve su damlacıkları içerisinde çözünmeleri nedeni ile zamanla etkinliklerini kaybetmektedirler [53, 54]. Bu neden ile gerçekleştirilmeyi planladığımız tez neticesinde elde edilecek gıda ambalajları gibi uzun süreli buğu önleyici etkinin istendiği uygulamalarda, katkı kullanım oranının yükseltilmesi doğru bir yaklaşım olacaktır.

Tüm bu açıklamalar doğrultusunda; her iki şartlandırma testi neticesinde (soğuk ve sıcak) ve her iki kullanım oranında (%3 ve %6), oldukça başarılı sonuçlar alınan AKSOY-AF1002 kod numaralı buğu önleyici katkı numunesinin, çalışmanın ilerleyen aşamalarında ağırlıkça %6 oranında kullanımına karar verilmiştir.

4.1.3. Ambalaj üretiminde kullanılacak antimikrobiyel katkıların seçimi için gerçekleştirilen test sonuçları

AYPE esaslı kompozit yapıları gıda ambalajlarının geliştirilmesi ve üretim süreçlerinde kullanılacak nano gümüş iyonları içeren antimikrobiyel katkıların seçiminin ve kullanım oranlarının tespit edileceği performans testlerinde, doğal ve sentetik zeolit minerallerinin seçim süreçlerinden farklı olarak katkıların kullanım oranı ağırlıkça %1 ile sınırlandırılmıştır. Bu yaklaşımın nedeni; Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresinin (US Food and Drug Administration –FDA) nano gümüş iyonlarının, insan sağlığına olası olumsuz etkilerini göz önüne alınarak, son ürünlerde kullanım oranlarına getirdiği kısıtlamalar ile nano iyonları içeren antimikrobiyel katkıların yüksek fiyatlarıdır [59].

Bu bağlamda; tez kapsamında kullanılması planlanan antimikrobiyel katkıların etkinliklerini tespit etmek amacı ile ağırlıkça %1 antimikrobiyel katkı içeren alçak yoğunluklu polietilen filmler üzerinde, “JIS-Z-2801:2000” standartına göre “Escherichia Coli ATCC 25922” referans mikroorganizmaları kullanılarak gerçekleştirilmiş anti-mikrobiyel aktivite test sonuçları, Tablo.4.7’ de görülmektedir. Tablolardaki değerlendirmelerin elde edildiği ayrıntılı test raporları ise ekler bölümünde, Ek A.43’den EK. A46’a kadar sırası ile verilmiştir

Tablo 4.7. Anti-mikrobiyel katkıların test sonuçları

Kimyasal Bileşim	Kimyasal Bileşim	Hedef Mikroorganizma	Etkinlik
%1 AKSOY-AM1000	Nano-Gümüş	Escherichia Coli	% 0,486
%1 AKSOY-AM1001	Nano-Gümüş	Escherichia Coli	% 0,972
%1 AKSOY-AM1002	Zeolit-Gümüş	Escherichia Coli	% 98,703

Tablo 4.7’ e göre; sadece AKSOY-AM1002 kodlu nano gümüş iyonları içeren antimikrobiyel katkı numunesi, testi geçebilmiş ve %98,703’lük bir anti-mikrobiyel aktivite göstermiştir. AKSOY-AM1002 kodlu katkıların, antimikrobiyel etkinliğinin sebebi ise zeolit gözenekleri içerisinde yer alan nano ölçekteki gümüş iyonlarıdır [56, 57, 58, 59, 62, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda; ağır metallerin, yapılarında “-SH” grubu içeren proteinlerle reaksiyona girdikleri ve böylece proteinleri aktif hale getirmedikleri belirlenmiştir [56, 57, 58, 59, 62, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 90, 91].

Gümüş iyonlarının antimikrobiyel etki mekanizması, işte bu esasa dayanmaktadır. Gümüş, DNA moleküllerine etki ederek mikroorganizmaların çoğalma yeteneklerini kaybetmelerini ve bakteriyel proteinlerdeki -SH gruplarıyla etkileşerek onların aktive olmamalarını sağlamaktadır. Gümüş partiküllerinin, nano ölçekte olması ise artan yüzey alanları sayesinde, bu etkiyi daha da arttırmaktadır [85, 86, 88, 91].

Gümüş bu yapısal özellik sayesinde de; *Esherichia coli*, metisillin resistant *Staphylococcus aureus*, *Chlamydia trachomatis*, *Providencia stuartii*, *Vibrio vulnificus*, *Pneumobacillus*, Nitrat-negatif *Bacillus sp.*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Bacillus cloacae*, *Bacillus allantiodes*, *Salmonella morgani*, *Pseudomonas maltophila*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Neisseria gonorrhoeae*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus foecalis alkaligenes*, *Streptococcus hemolyticus B*, *Citrobacter* ve *Salmonella paratyphi C*, *Chlamydia* gibi bir çok mikroorganizma ya karşı antibakteriyel etki elde edilebilmektedir [85, 86, 88, 91].

Tablo.4.7’ deki sonuçlara göre önemli olan bir diğer husus ise diğer numunelerinde gümüş esaslı olmasına rağmen antimikrobiyel aktivite testini geçememeleridir. Bu durumun nedeni ise AKSOY-AM1002 kodlu antimikrobiyel katkının, diğer antimikrobiyel katkılardan farklı olarak zeolit/gümüş esaslı olmasına bağlanabilir.

Zeolit minerallerinin yüksek iyon değiştirilme özelliklerinden yararlanılarak geliştirilmiş ve yaygın bir kullanıma sahip Zeolit/Gümüş yapıli antimikrobiyel katkılar ile geçmiş dönemlerde yapılmış çalışmalar incelendiğinde; bu tip antimikrobiyel katkılarının kontrollü salınım yapabilme özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Dolayısı ile bu tip antimikrobiyel katkılarının eklendiği polimer malzemeler; gümüş iyonlarının, yüzeye kontrollü salınımları nedeniyle daha etkin ve uzun ömürlü olmaktadır [83, 84, 87, 89, 90].

Bu doğrultuda; Tablo 4.7' de gösterilen antimikrobiyel aktivite test sonuçları değerlendirildiğinde, sadece AKSOY-AM1002 kodlu antimikrobiyel katkıının yüksek antimikrobiyel etkinliğe sahip olmasının sebebi olarak ifade edilen bu kontrollü salınım mekanizması gösterilebilir. Geçmiş dönemlerde gerçekleştirilmiş akademik çalışmaların sonuçları da, ifade ettiğimiz bu teoriyi desteklemektedir [83, 84, 87, 89, 90].

Sonuç olarak; AKSOY-AM1002 kodlu antimikrobiyel katkıının, gıdalarda meydana gelebilecek mikrobiyolojik bozulmaların geciktirilmesi ve mikrobiyolojik gelişimlerin insanlarda yaratabileceği olumsuzlukların ortadan kaldırılmasını sağlamak amacı ile çalışmanın ilerleyen aşamalarında, plastik ambalaj üretiminde kullanılmasına karar verilmiştir.

4.2. Masterbatch ve Ambalaj Üretimi Süreci Sonucunda Elde Edilen Çıktılar

Masterbatch ve ambalaj üretiminde kullanılacak katkı maddelerinin tespit edilmesi için gerçekleştirilen testler neticesinde, kullanımına karar verilen katkılar, Tablo 4.8' de listelenmiştir.

Tablo 4.8. Masterbatch ve ambalaj üretiminde kullanımına karar verilen katkıların kodları

Katkı Adı	Kullanım Amacı
AKSOY-Z1000	Ambalaj Malzemesine Etilen Adsorpsiyon ile Uygun Bir Gaz Geçirgenlik Özelliği Kazandırmak
AKSOY-Z1001	Ambalaj Malzemesine Etilen Adsorpsiyon ile Uygun Bir Gaz Geçirgenlik Özelliği Kazandırmak
AKSOY-Z1002	Ambalaj Malzemesine Etilen Adsorpsiyon ile Uygun Bir Gaz Geçirgenlik Özelliği Kazandırmak
AKSOY-AF1002	Ambalaj Malzemesine Buğu Önleyici Özellik Kazandırmak
AKSOY-AM1002	Ambalaj Malzemesine Antimikrobiyel Özellik Kazandırmak

Bu testler sonucunda; üretilecek nihai gıda ambalajlarında, %6 buğu önleyici ve %1 antimikrobiyel katkı kullanımlarının yeterli etkinliği sağladığı da tespit edilmişti. Fakat etilen adsorber olarak kullanılacak zeolit katkıların, hangi oranlarda kullanılabileceği hakkında bir yorumda bulunulamamıştı. Bundan dolayı; üretilecek tüm ambalaj bileşimlerinde, ağırlıkça %6 antifog ve %1' e denk gelecek sabit oranlarda, etilen adsorber katkıların ise ağırlıkça %2 ve %4'e denk gelecek iki farklı oranda kullanılması planlanmıştır.

Bu plan doğrultusunda, ilk aşama da; yukarıda ifade edilen katkılar, 17-27 g/10 dak. arasında değişen eriyik akış indeksine sahip alçak yoğunluklu polietilen içerisine, Werner&Pfleider marka aynı dönüşlü çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak katılmış ve masterbatch formuna dönüştürülmüşlerdir. Bu süreç başlangıcında, alçak yoğunluklu polietilen içerisindeki katkıların, ağırlıkça %70-80 aralığındaki oranlarda olması planlanmıştı. Fakat bu yüksek orandaki katkıların polietilen içerisine katılması neticesinde, çift vidalı ekstrüderin tork basınçları çok yükselmiş ve ekstrüder kalıbından çıkan eriyik formundaki karışım, granül haline getirilememiştir. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacı ile katkı oranları, kademli olarak aşağı seviyelere çekilerek üretim denemeleri yapılması sureti ile sorun ortadan kaldırılarak %50-60 aralığına katkı içeren masterbatch' ler sorunsuz bir şekilde üretilebilmiştir. Üretilen bu masterbatch katkılara verilen kod numaraları, kod numaralarına karşılık gelen masterbatch bileşimleri ile eriyik akış indeksi değerleri Tablo 4.9' da verilmiştir.

Tablo 4.9. Üretilen masterbatch katkıların kodları, isimleri ve MFI değerleri

Masterbatch Kodu	Masterbatch İsmi	Masterbatch Bileşimi	MFI Değerleri ASTM 1238 (190 °C, 2.16 Kg)
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000	15,7 g/10 dak
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001	16,7 g/10 dak
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002	15,9 g/10 dak
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002	18,5 g/10 dak
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002	19,1 g/10 dak

Son aşamada ise hazırlanan bu masterbatch katkıları; 2-3,5 g/10 dak. arasında değişen eriyik akış indeksine sahip AYPE içerisine farklı oranlarda katılarak, taze meyve ve sebzelerin ambalajlanmasın da kullanılacak 50µm kalınlığında ve 260x370 mm ölçülerindeki gıda ambalajları üretilmiştir. Üretilen ambalajlara katılan masterbatch oranları ve ambalaj bileşimleri Tablo 4.10'da görülmektedir.

Tablo 4.10. Üretilen ambalajların kodları ve bileşimleri

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi
1	AYPE
2	%84 AYPE + %4 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110
3	%84 AYPE + %4 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110
4	%84 AYPE + %4 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110

4.3. Raf Ömrü Analizleri

Tablo 4.10' de ifade edilen bileşimlerde; 260x370 mm ölçülerinde ve 50µm kalınlığında üretilen ambalajlar içerisinde, pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlanarak muhafaza edilen muz, domates, salatalık, çilek ve brokoli numuneleri ile gerçekleştirilen raf ömrü analizlerinin sonuçları sırası ile aşağıda verilmiştir.

4.3.1. Sarı (olgunlaşmış) muzlar ile gerçekleştirilen raf ömrü analiz sonuçları

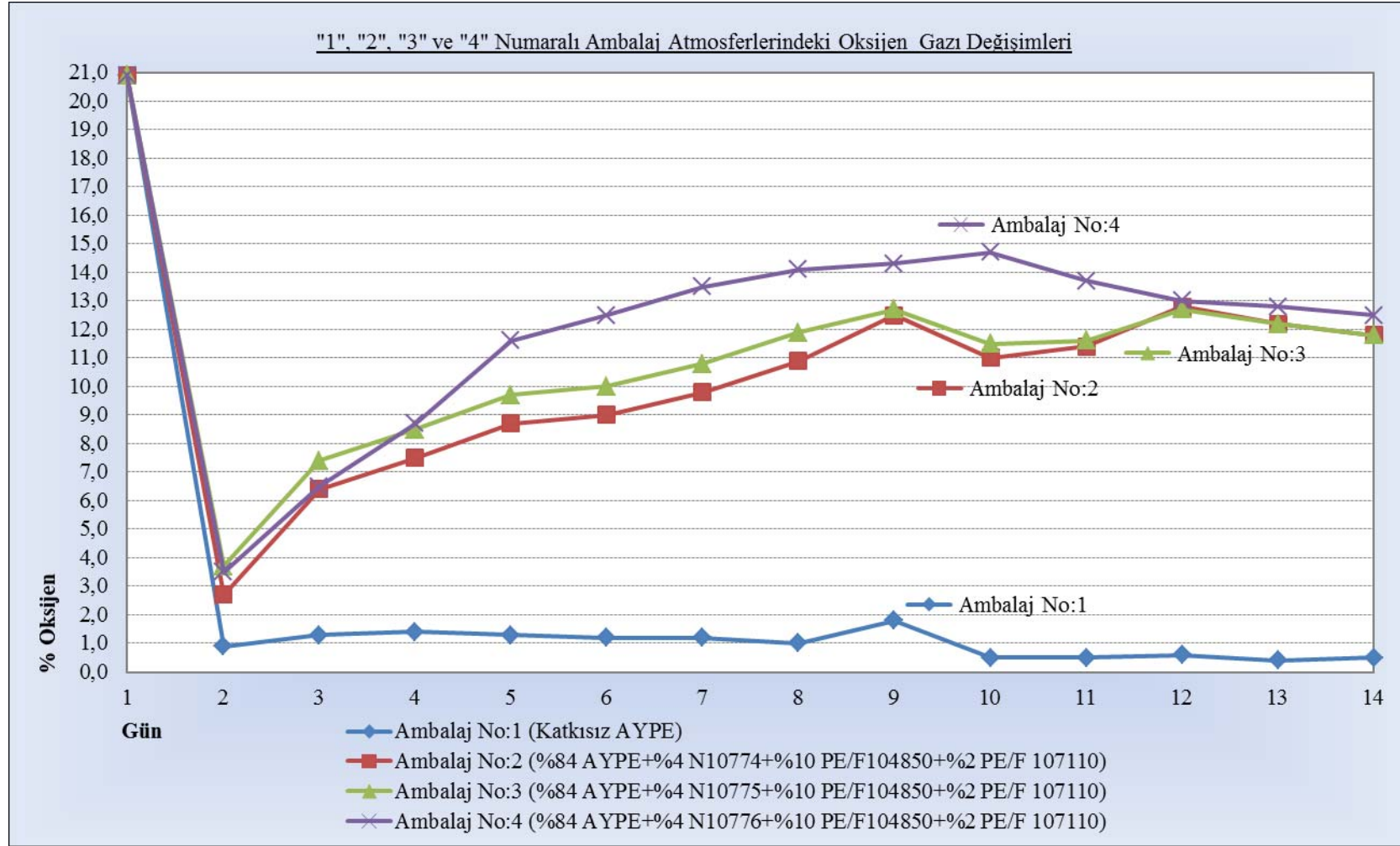
Ortalama 500 gr. ağırlığındaki olgunlaşmış, sarı renkteki olgunlaşmış muzlar, pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlanmış ve 15 °C'lik sabit sıcaklığa sahip bir depoda, 14 gün boyunca muhafaza edilmişlerdir. Depolama süresince de; ambalaj içi atmosferde meydana gelen etilen, oksijen ve karbondioksit gazlarındaki değişimler ile ürünlerde meydana gelen ağırlık kayıpları kaydedilmiştir. Bu kayıtları içeren ayrıntılı test verileri; Ek A.46'dan Ek A.54'e kadar sırası ile verilmiştir. Kayıtlardaki verilerin ayrıntılı incelemeleri ise aşağıdaki 4.3.1.1, 4.3.1.2, 4.3.1.3 ve 4.3.1.4 bölümlerinde, ayrıntılı olarak incelenmiştir.

4.3.1.1. Ambalaj atmosferindeki O₂/CO₂ değişimleri

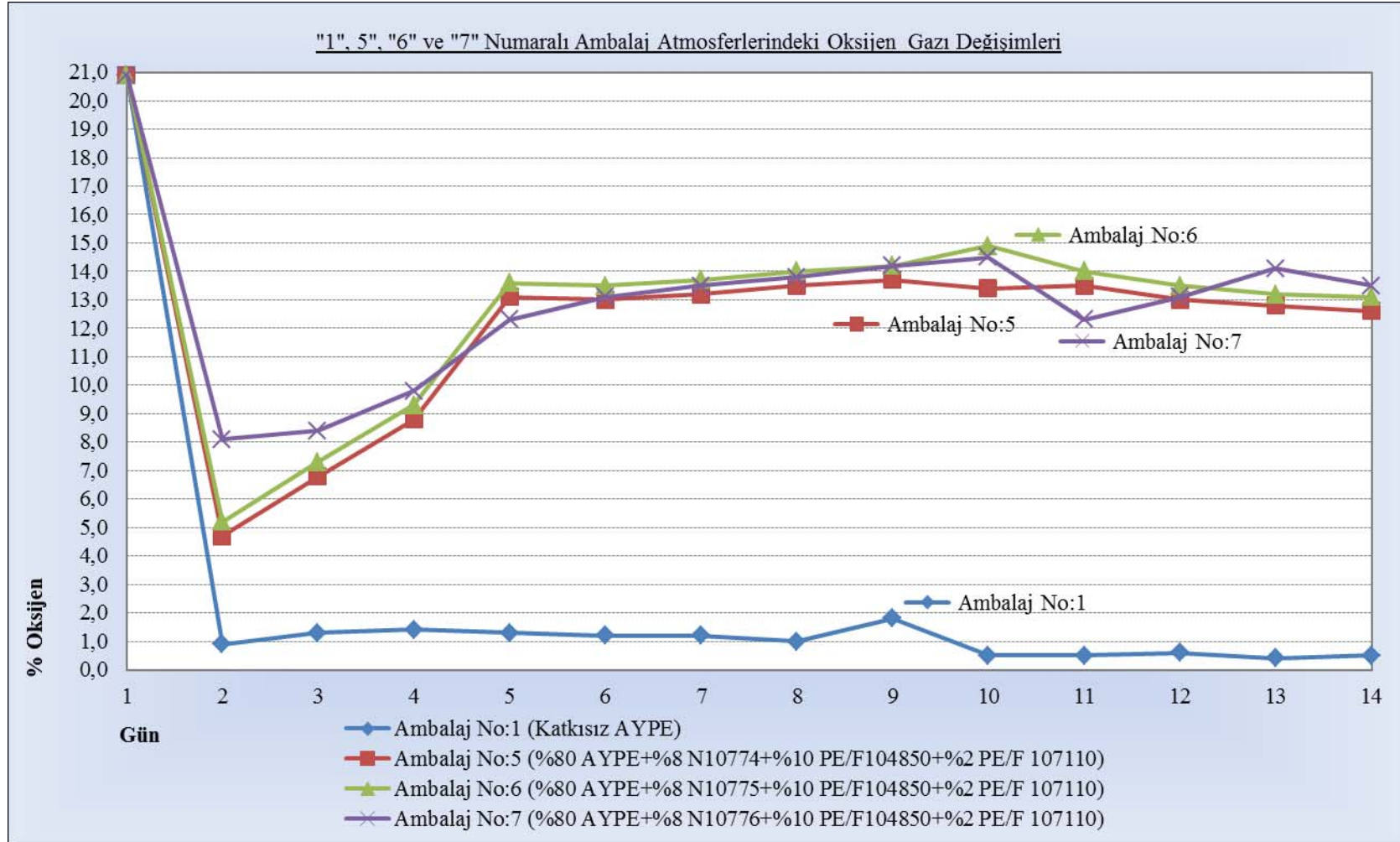
Ambalajlar içerisinde kaydedilen O₂/CO₂ değişimleri; Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4' deki grafiklerde verilmiştir. Bu verilere göre; katkı içermeyen "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki oksijen seviyesi, ilk gün içerisinde %1'in altına düşmüş ve depolama süresince sabit kalmıştır. Karbondioksit seviyesi ise %19'lara yükselmiş, fakat zamanla düşerek %13 seviyelerinde sabit kalmıştır.

Taze meyve ve sebzelerin plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalar incelendiğinde; %5'in altındaki oksijen seviyelerinde, ürünlerin aerobik solunumunun durarak, anaerobik soluma geçtikleri belirlenmiştir [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92]. Aerobik solunum olarak isimlendirilen oksijenli solunum; bünyedeki enerji kaynağı bileşenlerin, oksijen yoluyla yakılarak gerekli enerjinin açığa çıkarılması olarak tanımlanabilir. Anaerobik solunum ise bünyedeki enerji kaynağı bileşenlerin, oksidasyonu neticesinde gerekli enerjinin elde edilmesi sürecidir [18]. O₂ seviyesinin yeterli olmadığı ortam atmosferlerinde gerçekleşen anaerobik solunum neticesinde; ürünün tat ve aroma özellikleri, kötü yönde etkilenmektedir. Bu durumun nedeni ise bitki hücrelerindeki fosforilasyon da görevli sitokromoksidaz enzimlerinin çalışmaması ve CO₂ seviyesinin de yükselmesi neticesinde krebs ve glikolizis yolları kesilerek, dokuda süksinik asit gibi bazı metabolitlerin birikmeye başlamasıdır. [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92].

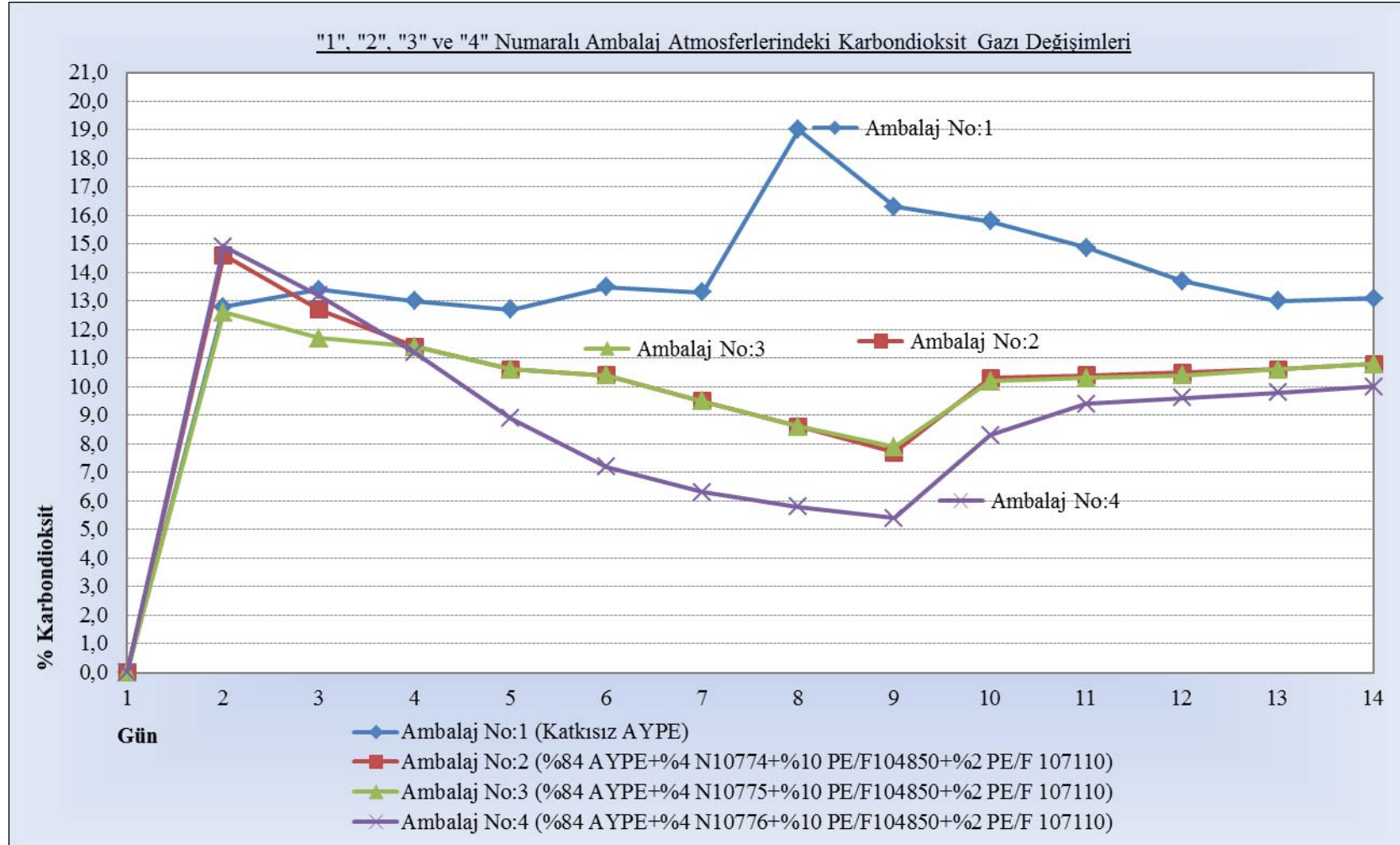
Bu anlatılanlar doğrultuda; "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki ürünlerin, ilk gün sonunda anaerobik solunum sürecine geçtikleri açıktır. Dolayısı ile tat ve aroma özelliklerinde olumsuz değişikliklerin meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Bu düşünce; duyuşal özelliklerin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen veriler ile de doğrulanmıştır. İfade edilen bu analiz verileri; 4.3.1.4 numaralı ilerleyen bölümde tüm detayları ile irdelenecektir (Bkz. Sayfa 132-133).



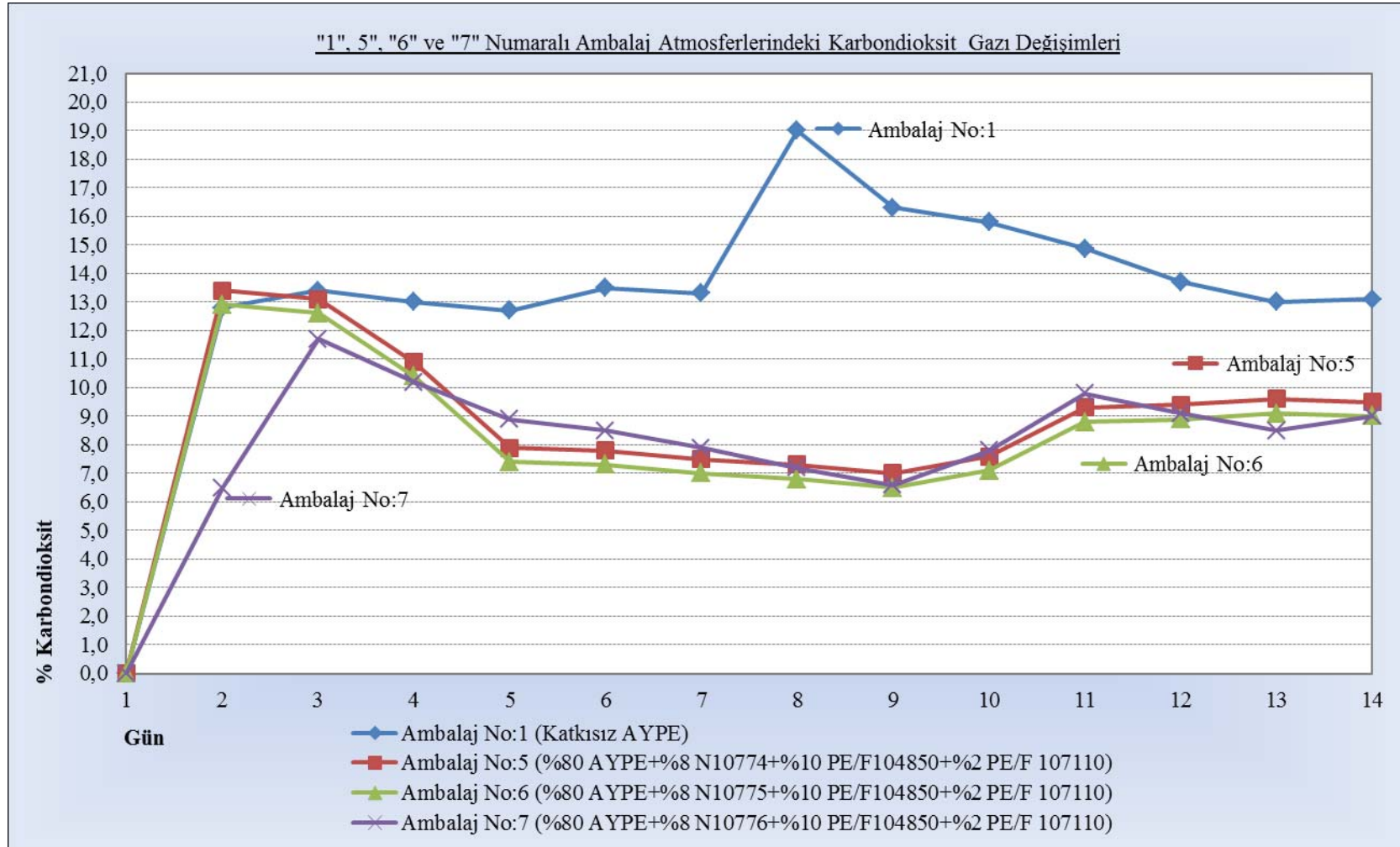
Şekil 4.1. Sarı muzların muhafaza edildiği "1", "2", "3" ve "4" numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri



Şekil 4.2. Sarı muzların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri



Şekil 4.3. Sarı muzların muhafaza edildiği "1", "2", "3" ve "4" numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri



Şekil 4.4. Sarı muzların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri

“2”, “3” ve “4” numaralı kompozit yapılı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyeleri incelendiğinde; genel olarak ambalajlar içerisindeki oksijen seviyelerinin; ilk gün sonunda, hızlı bir şekilde %2’e kadar düştüğü ve sonrasında artarak yaklaşık %11–%12 değerlerinde sabitlendiği görülmektedir. Karbondioksit seviyeleri ise hızlı bir şekilde %15’e kadar yükselmiş ve sonrasında zamanla düşerek %10 seviyelerinde sabitlenmiştir (Bkz. Şekil 4.1 ve Şekil 4.3).

“5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalajlar içerisindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinde de; “2”, “3” ve “4” numaralı ambalajlarda tespit edilen benzer değişiklikler gözlenmektedir. Bu ambalajlar içerisindeki oksijen seviyeleri; ilk gün sonunda, hızlı bir şekilde %4’e kadar düşmüş ve sonrasında artarak, yaklaşık %13 seviyelerinde sabitlenmiştir. Karbondioksit seviyeleri ise hızlı bir şekilde %13’e kadar yükselmiş ve sonrasında zamanla düşerek %9 seviyelerinde sabitlenmiştir (Bkz. Şekil 4.2 ve Şekil 4.4).

“2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde; “1” numaralı ambalaj atmosferine benzer anaerobik solunum ile fermantasyona neden olacak seviyelerde, düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerlerinin söz konusu olmadığı görülmektedir [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92]. Dolayısı ile bu ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin; tat ve aroma özelliklerinde olumsuz değişimlerin olmayacağı öngörülebilir. Bu öngörümüz; duyu özelliklerinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen veriler ile doğrulanmıştır. İfade edilen bu analiz verileri; 4.3.1.4 numaralı ilerleyen bölümde tüm detayları ile irdelenecektir (Bkz. Sayfa 132-133).

“1” numaralı ambalaj atmosferindeki düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit, antimikrobiyel ve buğu önleyici katkıların, gaz geçirgenlik değerlerini yükseltmesine bağlanabilir. Bunun yanında ambalaj içindeki atmosfer bileşimlerinde; %10 seviyesinde gözlemlenen bir denge konumuna ulaşılması ise ürünün solunumu ile ambalaj geçirgenliği arasında bir eşitliğin söz konusu olduğunu göstermektedir. Bu eşitlik ise ancak ambalaj malzemesinin O_2/CO_2 geçirgenlik

değerlerinin yükseltilmiş olması ile mümkündür. Bu açıdan da; yapıdaki katkıların, geçirgenlik değerlerini yükseltmiş olması büyük bir olasılıktır.

Bu doğrultuda geçmiş dönemlerde yürütülen araştırmalar incelendiğinde; buğu önleyici katkılar ile antimikrobiyel katkı olarak yapıda yer alan gümüş iyonlarının, bu yöndeki değişikliklere sebep olabileceğine dair bir veri saptanamamaktadır. Buna karşılık polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin; gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) özelliklerini arttırabildiğine dair birçok araştırma sonucu bulunmaktadır [22, 49, 72, 93, 94, 95]. Bu bağlamda; ambalaj yapısına katılan zeolit minerallerinin, oksijen ve karbondioksit geçirgenlik değerlerini yükselterek, ambalaj içi atmosferlerde saptanan yüksek oksijen ve düşük karbondioksit seviyelerine yol açtığı düşünülmektedir. Bu düşüncemizi; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde verilen oksijen ve karbondioksit gaz geçirgenlik değerlerindeki artışlar doğrulamaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Bunun yanında; “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıli ambalajlardaki düşük karbondioksit değerlerine, zeolit minerallerinin adsorpsiyon özelliklerinde etkisi olabileceği, göz ardı edilmemesi gereken bir husustur. Geçmiş yıllarda yapılan araştırmalar ile zeolit minerallerinin, başta etilen gazı olmak üzere karbondioksit ve su buharı gibi gazları yüksek seviyede adsorbe edebildikleri açık bir şekilde gösterilmiştir [3, 7, 22, 42, 75, 76, 77, 78, 79].

Ayrıca çalışmada kullanmayı planladığımız zeolit minerallerini seçmek amacı ile daha önceki bölümde gerçekleştirdiğimiz testler de; zeolit minerallerinin, etilen ile karbondioksit gazını adsorbe ettiğini açık bir şekilde göstermektedir (Bkz. Sayfa 103-108). Bu doğrultuda; “1” numaralı katkısız ambalajlara nazaran kompozit yapıli ambalajlar içerisinde elde edilebilen düşük karbondioksit seviyelerinde, artan geçirgenlik ile birlikte zeolit kaynaklı karbondioksit adsorpsiyon özelliklerinde etkili olduğu düşünülebilir.

4.3.1.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri

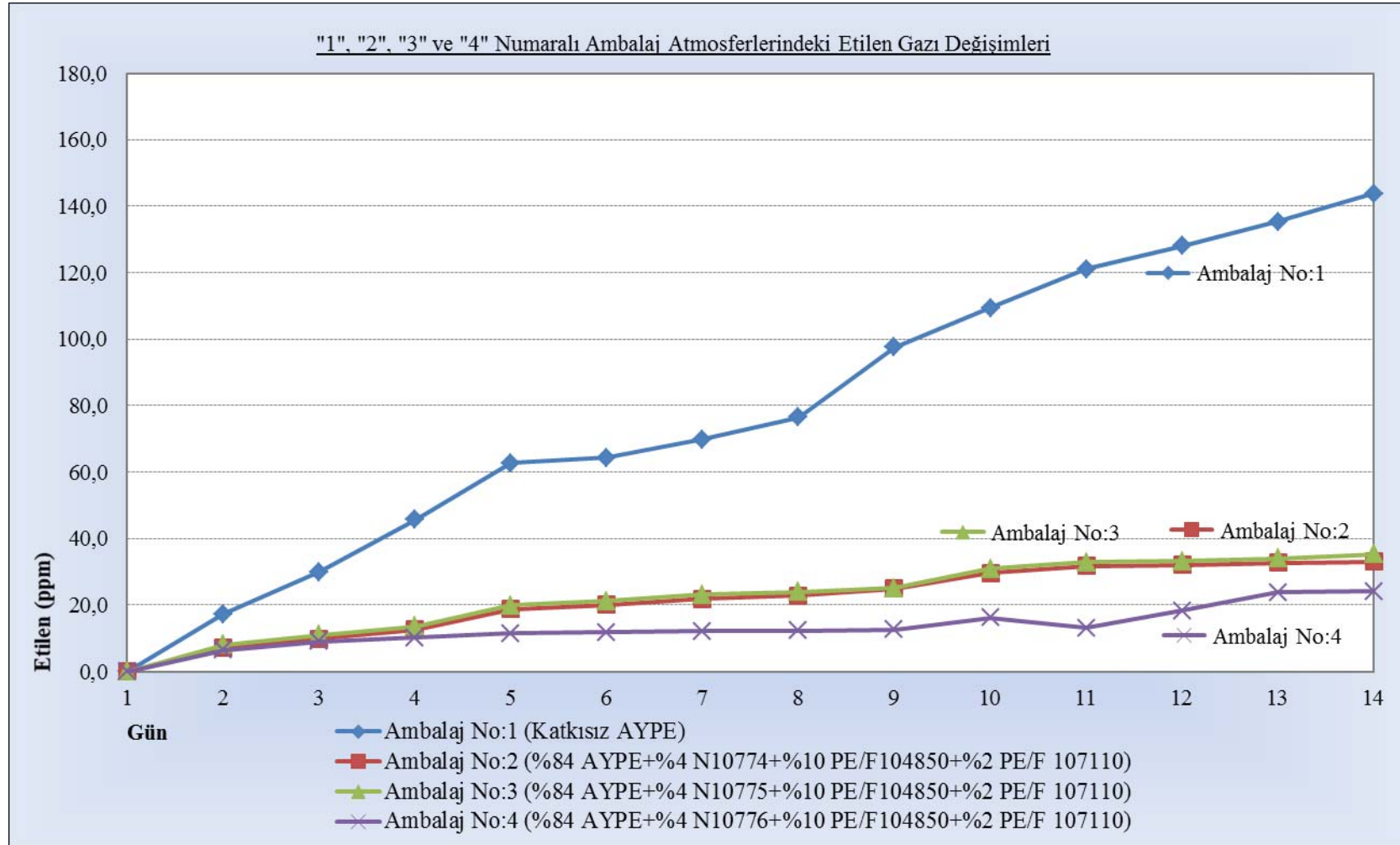
Ambalajlar içerisindeki günlük etilen gazı değişimleri, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'daki grafiklerde verilmiştir. Bu grafiklere ek olarak; depolama süresi sonunda, ambalajlar içerisinde kaydedilen gazı seviyeleri ile sayfa 81' de verilen (2) numaralı eşitliğe göre hesaplanmış "günlük ortalama etilen gazı birikim" değerleri ise Tablo 4.11'de listelenmiştir.

Bu verilere göre; katkı içermeyen "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyesi, doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 143,7 ppm değerine ulaşmaktadır. Ambalaj içerisindeki günlük etilen gazı birikim değeri ise 3.66×10^{-3} ppm/g.l. gün olarak belirlenmiştir. Buna karşılık; "2", "3", "4", "5", "6" ve "7" numaralı ambalajlar içerisindeki etilen gazı seviyeleri, yine doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 21 ile 33 ppm arasında değişmektedir. Bu ambalajların içerisindeki günlük etilen gazı birikim değerleri ise 0,53 ppm/g.l. gün ile 0,90 ppm/g.l. gün arasındaki değerlerdedir. Bu açıdan; "1" numaralı AYPE esaslı ambalaja nazaran, ortam atmosferindeki günlük etilen gazı birikim değerlerinde %77 ile %85 arasında değişen oranlarda azalma elde edilebilmiştir.

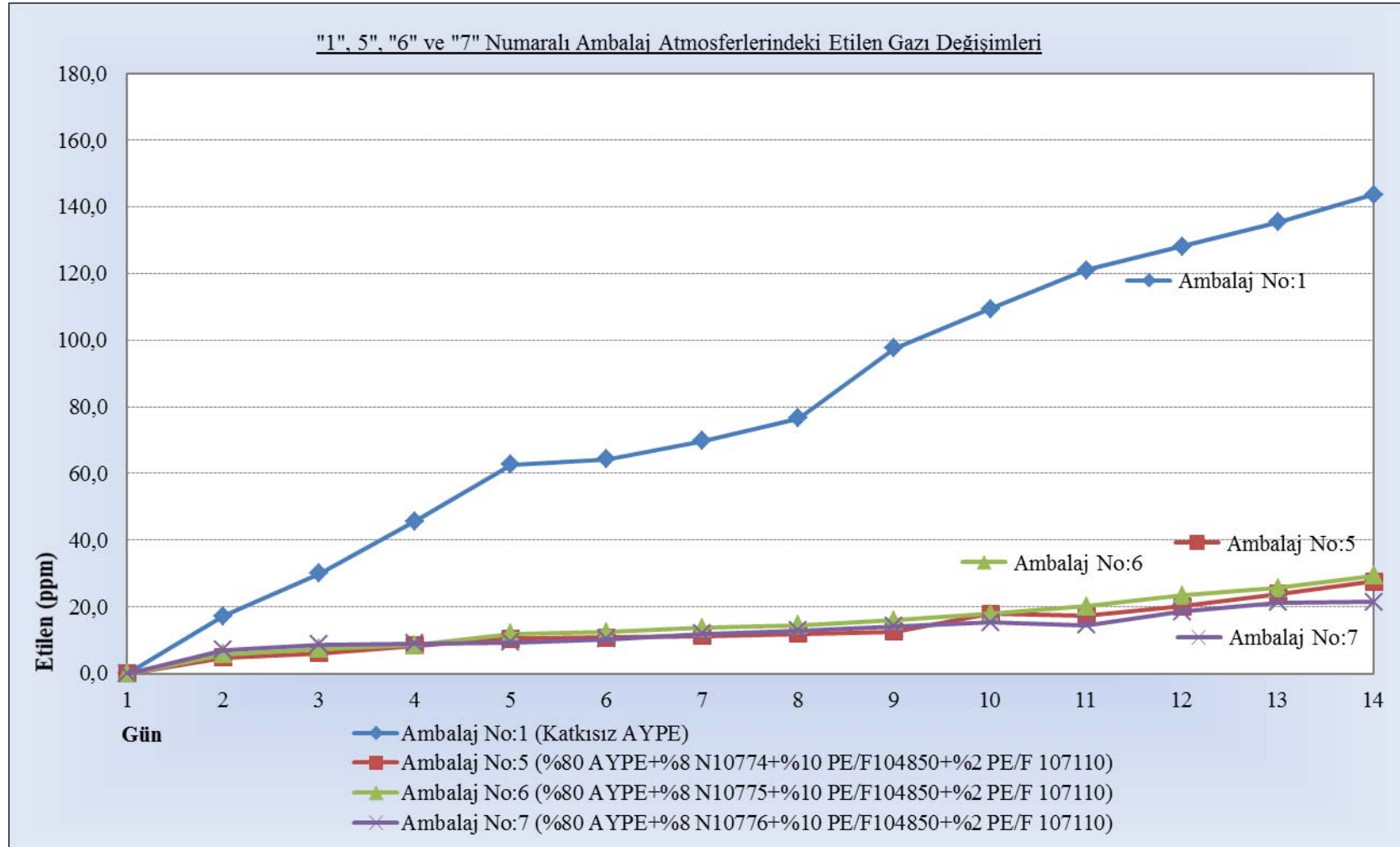
"1" numaralı ambalaj atmosferindeki yüksek etilen gazı değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit mineralleridir. Zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması ise araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [43, 47, 72, 73, 74]. Geçmiş yıllarda yapılan araştırmalar ile zeolit minerallerinin, başta etilen gazı olmak üzere karbondioksit ve su buharı gibi gazları yüksek seviyede adsorbe edebildikleri açık bir şekilde gösterilmiştir [3, 7, 22, 21, 42, 75, 76, 77, 78, 79]. Literatür ile uyumlu olarak bizde gerçekleştirilen ve sonuçları Sayfa 103 ile 108 arasında verilen etken madde testlerinde, zeolit minerallerinin etilen ve karbondioksit gazını adsorbe ettiği net olarak tespit edilmişti. Bu bağlamda; ambalaj yapısına katılan zeolit minerallerinin etilen gazını, etken madde testlerinde olduğu gibi yüksek seviyede adsorplayabildiği açık bir şekilde görülmektedir.

Tablo 4.11. Sarı muzların muhafaza edildiği “1”, “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	Ortalama Günlük Etilen Birikimindeki Yüzdesele Azalma (%)	14.Gün Sonundaki Etilen Gazı Yoğunluğu (ppm)
1	AYPE	3.66×10^{-3}	-	143.7
2	%84 AYPE + %4 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.84×10^{-3}	% 77.04	33.0
3	%84 AYPE + %4 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.90×10^{-3}	%75.40	35.2
4	%84 AYPE + %4 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.61×10^{-3}	% 83.03	24.1
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.68×10^{-3}	% 81.04	27.6
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.74×10^{-3}	% 79.70	29.3
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.53×10^{-3}	% 85.51	21.5
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları		Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu	
AYPE		Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE	
N10774		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001	
N10775		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000	
N10776		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002	
PE/F 104850		Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002	
PE/F 107110		Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002	



Şekil 4.5. Sarı muzların muhafaza edildiği “1”, “2”, “3” ve “4” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri



Şekil 4.6. Sarı muzların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerinde, etilen gazının bulunmaması yâda az miktarda bulunması, raf ömrü açısından oldukça önemlidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalar incelendiğinde; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırmaktadır [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 17].

Bunun yanında; etilen gazının sebep olduğu doku yumuşaması nedeni ile ürünler mikroorganizmalara karşı, daha dirençsiz hale gelmektedirler. Etilen gazının bu etkileri ise ürünün oldukça kısa bir zamanda bozulmasına, yani kısa raf ömrüne sahip olmalarına neden olmaktadır [4, 5, 6, 7, 9, 10, 15, 17].

Tablo.4.11 ile Şekil.4.5 ve Şekil.4.6'daki günlük etilen değişim verileri, bu doğrultuda değerlendirilir ise "2", "3", "4", "5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapıllı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin, "1" numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen muz örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyuşsal özelliklere sahip olması beklenmektedir.

Bu öngörüden hareketle; duyuşsal özelliklerin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen veriler ile de doğrulanmıştır. İfade edilen bu analiz verileri; 4.3.4.4 numaralı ilerleyen bölümde tüm detayları ile irdelenecektir (Bkz. Sayfa 132-133)

4.3.1.3. Ambalaj içindeki ürünler meydana gelen ağırlık kayıpları

Katkılı ve katkısız ambalajlar içerisinde 15 °C'lik sabit bir sıcaklıkta, 14 günlük bir süre muhafaza edilen sarı muz örneklerinin, zaman bağıllı olarak ağırlıklarındaki değişimler Tablo 4.12 'de görülmektedir.

Tablo 4.12. “1”, “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen sarı renkli muz örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların İlk Ağırlığı (gr)	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların Son Ağırlığı (gr)	Ağırlıktaki Değişim (%)
1	AYPE	510.00	503.70	%1,25
2	%84 AYPE + %4 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	512.00	509.44	%0,50
3	%84 AYPE + %4 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	509.00	506.65	%0,46
4	%84 AYPE + %4 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	517.00	515.22	%0,34
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	525.00	523.28	%0,32
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	514.00	512.35	%0,32
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	514.00	512.98	%0,19
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları		Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu	
AYPE		Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE	
N10774		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001	
N10775		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000	
N10776		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002	
PE/F 104850		Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002	
PE/F 107110		Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002	

Tablo 4.12'e göre; katkılı veya katkısız tüm ambalajlar içerisindeki muz örneklerinin, 14. günün sonunda bünyelerinde meydana gelen ağırlık kayıpları oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Meydana gelen bu ağırlık kaybının, ürünlerin ambalajlar içerisinde muhafazası esnasında, terleme nedeni ile meydana gelen su kaybından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu doğrultuda, geçmiş dönemlerdeki çalışmalar incelendiğinde; ambalajlar içerisinde ürünlerin ağırlık kaybının, terleme kaynaklı su kaybı ile açıklandığı görülmektedir. Meyve ve sebzeler ortalama olarak %75–95 arasında su içerirler. Depolama sırasında bu suyun bir kısmı terleme ile kaybolur. Terleme sonucu su kaybı ile meyve ve sebzeler pörsür, buruşur ve böylece genel kalite kaybı ortaya çıkar. Genel bir ilke olarak, meyvelerin yaklaşık %4–6, sebzelerin %3–5 oranında su kaybetmeleri onların buruşup pörsümelerine neden olmaktadır [4, 8, 9, 10]. Bunun yanında; terleme nedeni ile meyve ve sebzelerde meydana gelecek kalite kayıplarını engellemek için AYPE, DAYPE gibi düşük su buharı geçirgenliğine sahip plastik hammaddelerin tercih edilmesi gerekmektedir. Ters durumda, terleme oranı artacak ve ambalaj içerisinde muhafaza edilen ürünlerin raf ömrü oldukça kısılacaktır [18].

Bu açıdan test sonuçları yorumlandığında ise ambalaj içindeki muz örneklerinde saptanan %0,19 ile %1,25 arasındaki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. AYPE esaslı ambalajların su buharı geçirgenlikleri oldukça düşüktür. Bu açıdan, katkısız AYPE esaslı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerindeki ağırlık kayıpları da, katkılı ambalajlarınkine benzer oranda, oldukça düşük seviyelerdedir.

Bununla birlikte ambalaj yapısına katkı ilavesi neticesinde, ağırlık kayıplarındaki azalmalar daha da düşük seviyelere inmektedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj materyallerinin buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşünce; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde verilen su buharı geçirgenlik değerlerindeki düşüşler ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

4.3.1.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen ürünler üzerinde gerçekleştirilen duyu analizi sonuçları

Örneklerin duyu özelliklerinin (genel görünüş kalitesi, koku, tekstür/doku, asitlik, tatlılık, genel ürün kabul edilebilirliği) değerlendirilmesinde; Ek A.54’ de verilen duyu analizi formu kullanılmıştır. Ek A.55’de genel bilgileri verilen Altı kişilik eğitimli panelist grubu, bu değerlendirme formuna göre; depolama süresince yürütülen muz örneklerinin duyu özelliklerini, 1-5 arası puanlama sistemiyle tanımlanmıştır. Bu tanımlama neticesinde elde edilen, duyu analizi puanlarının ortalaması, Tablo 4.13’de görülmektedir.

Tablo 4.13. Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin ortalama duyu analizi sonuçları

Ambalaj Kodu	Genel Görünüş Kalitesi	Koku Aroma	Tekstür Doku	Tatlılık	Genel Ürün Kabul Edilebilirliği
1	1	1	1	1	1
2	3	4	3	4	4
3	3	3	3	3	3
4	4	3	4	4	4
5	4	5	5	5	5
6	4	3	4	4	4
7	5	4	5	5	5
(1):Çok Zayıf, Tüketilemez					
(2): Zayıf, Tüketilemez					
(3):Kabul Edilebilir, Tüketime Uygun					
(4):İyi Kalitede, Tüketime Uygun					
(5):Mükemmel Kalite, Tüketime Uygun					

“1” numara ile ifade edilen katkı içermeyen ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muzların, tatlarına kesinlikle bakılamamıştır. Bu nedenle; puanlama sisteminde verilebilecek en düşük puan ile değerlendirilmişlerdir. Fakat diğer tüm ambalajlar içerisindeki muz numunelerinin tatlarına bakılarak, bir değerlendirme sonucu elde edilebilmiştir.

Tablo.4.13’deki değerlendirme sonuçlarına göre; kompozit yapıları tüm ambalajlar içerisindeki muz numuneleri, 14 gün sonra bile tüketilecek kalitedir. Özellikle yapısında, ağırlıkça %8 oranında zeolit türleri içeren “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki ürünlerin duyu özelliklerinin, %4 oranında zeolit içeren

“2” ,”3” ve ”4” numaralı kompozit yapıli ambalajlara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Bu durumuna neden olan ana etken ise “4.3.1.1. Ambalaj atmosferindeki O₂/CO₂ değişimleri” ve “4.3.1.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri” bölümlerinde, ayrıntılı olarak açıklandığı üzere yapıda kullanılan zeolit mineralleridir (Bkz. Sayfa 118-129). AYPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapıli ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısıltacak tüm olumsuz faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir.

4.3.1.5. Genel değerlendirme

Taze meyve ve sebzelerin plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalar incelendiğinde; %5’in altındaki oksijen seviyelerinde, ürünlerin aerobik solunumunun durarak, anaerobik soluma geçtikleri saptanmıştır [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92]. Aerobik solunum olarak isimlendirilen oksijenli solunum; bünyedeki enerji kaynağı bileşenlerin, oksijen yoluyla yakılarak gerekli enerjinin açığa çıkarılması olarak tanımlanabilir. Anaerobik solunum ise bünyedeki enerji kaynağı bileşenlerin, oksidasyonu neticesinde gerekli enerjinin elde edilmesi sürecidir [18].

O₂ seviyesinin yeterli olmadığı ortam atmosferlerinde gerçekleşen anaerobik solum neticesinde; ürünün tat ve aroma özellikleri, kötü yönde etkilenmektedir. Bu durumun nedeni ise bitki hücrelerindeki fosforilasyon da görevli sitokromoksidaz enzimlerinin çalışmaması ve CO₂ seviyesinin de yükselmesi neticesinde krebs ve glikolizis yolları kesilerek, dokuda süksinik asit gibi bazı metabolitlerin birikmeye başlamasıdır. [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92].

Bu doğrultuda; ilk gün içerisinde ambalaj içi oksijen seviyeleri %1' in altına düşen, karbondioksit seviyeleri ise %13 civarına çıkarak bu seviyelerde denge konumuna ulaşan "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki muz örneklerinin, ilk gün sonunda anaerobik solunum sürecine geçtikleri açıktır. Gerçekleştirilen duyu analizler de; anaerobik solunum ve fermantasyona bağlı olarak 14.günün sonundaki muz örneklerinin tüketilemeyecek derecede bozulduklarını göstermektedir.

"2", "3" ve "4" numaralı kompozit yapı ambalaj atmosferlerindeki oksijen seviyeleri %11-%12, karbondioksit seviyeleri %10 değerlerinde denge konumuna ulaşarak sabitlenmektedir. "5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapı ambalajlar içerisindeki oksijen seviyeleri ise %13 değerlerinde, karbondioksit seviyeleri de %9 değerlerinde denge konumuna ulaşarak sabitlenmektedir.

Kısaca "5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapı ambalajlar içerisindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinde de; "2", "3" ve "4" numaralı ambalajlarda tespit edilen benzer değişiklikler gözlenmektedir. "2", "3", "4", "5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde; "1" numaralı ambalaj atmosferine benzer anaerobik solunum ile fermantasyona neden olacak seviyelerde, düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerlerinin söz konusu olmadığı görülmektedir [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92]. Gerçekleştirilen duyu analizler de; "2", "3", "4", "5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen tüm muz örneklerinin tüketilecek kalitede olduklarını, dolayısı ile anaerobik solunum ve fermantasyona bağlı olumsuzlukların söz konusu olmadığını açık bir şekilde göstermektedir.

"1" numaralı ambalaj atmosferindeki düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit esaslı katkıların, polimerin gaz geçirgenlik değerlerini yükseltmesine bağlanabilir. Bunun yanında ambalaj içindeki atmosfer bileşimlerinde; %10 seviyesinde gözlemlenen bir denge konumuna ulaşılması ise ürünün solunumu ile ambalaj geçirgenliği arasında bir dengenin söz konusu olduğunu göstermektedir.

Bu denge ise ancak ambalaj malzemesinin O₂/CO₂ geçirgenlik değerlerinin yükseltilmiş olması ile mümkündür. Bu açıdan da; yapıdaki katkıların, geçirgenlik değerlerini yükseltmiş olması büyük bir olasılıktır.

Bu doğrultuda geçmiş dönemlerde yürütülen araştırmalar incelendiğinde; buğu önleyici katkıları ile antimikrobiyel katkı olarak yapıda yer alan gümüş iyonlarının, bu yöndeki değişikliklere sebep olabileceğine dair bir veri saptanamamaktadır. Buna karşılık polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin; gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O₂, CO₂, N₂, vb.) özelliklerini arttırabildiği bilinmektedir [22, 72, 49, 93, 94, 95]. Bu amaçla; ambalaj yapısına katılan zeolit minerallerinin, oksijen ve karbondioksit geçirgenlik değerlerini yükselterek, ambalaj içi atmosferlerde saptanan yüksek oksijen ve düşük karbondioksit seviyelerine yol açtığı düşünülmektedir. Bu düşüncemizi; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10. oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde verilen oksijen ve karbondioksit gaz geçirgenlik değerlerindeki artışlar doğrulamaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Bunun yanında; “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları ambalajlardaki düşük karbondioksit değerlerine, zeolit minerallerinin adsorpsiyon özelliklerinde etkisi olabileceği, göz ardı edilmemesi gereken bir husustur. Geçmiş yıllarda yapılan araştırmalar ile zeolit minerallerinin, başta etilen gazı olmak üzere karbondioksit ve su buharı gibi gazları yüksek seviyede adsorbe edebildikleri açık bir şekilde gösterilmiştir [3, 7, 22, 42, 75, 76, 77, 78, 79] . Literatür ile uyumlu olarak gerçekleştirilen ve sonuçları Sayfa 103 ile 108 arasında verilen etken madde testlerinde, zeolit minerallerinin etilen ve karbondioksit gazını adsorbe ettiği net olarak tespit edilmişti. Bu doğrultuda; “1” numaralı katkısız ambalajlara kıyasla kompozit yapıları ambalajlar içerisinde elde edilebilen düşük karbondioksit seviyelerinde, artan geçirgenlik ile birlikte zeolit kaynaklı karbondioksit adsorpsiyon özelliklerinde etkili olduğu düşünülebilir.

Raf ömrü analizlerinde kullanılan AYPE ve AYPE esaslı kompozit ambalajlar; ambalaj içi atmosferleri içerisinde elde edilen etilen gazı yoğunlukları açısından değerlendirildiğinde; katkı içermeyen “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyesinin, doğrusal bir artış göstererek 14. gün sonunda, 143,7 ppm değerine ulaştığı görülmektedir. Ambalaj içerisindeki günlük etilen gazı birikim değeri ise 3.66×10^{-3} ppm/g.l. gün olarak belirlenmiştir. “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki etilen gazı seviyeleri ise doğrusal bir artış göstermekte ve 21 ile 33 ppm arasındaki çok daha düşük değerler gözlenmektedir. Bu ambalajların içerisindeki günlük etilen gazı birikim değerleri de; 0,53 ppm/g.l. gün ile 0,90 ppm/g.l. gün arasındaki oldukça düşük değerlerdedir. Bu açıdan; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaja nazaran, ortam atmosferindeki günlük etilen gazı birikim değerlerinde, %77 ile %85 arasında değişen oranlarda azalma elde edilebilmiştir.

“1” numaralı ambalaj atmosferindeki düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit mineralleridir. Zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması ise araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [43, 47, 72, 73, 74]. Geçmiş yıllarda yapılan araştırmalar ile zeolit minerallerinin, başta etilen gazı olmak üzere karbondioksit ve su buharı gibi gazları yüksek seviyede adsorbe edebildikleri açık bir şekilde gösterilmiştir [3, 7, 22, 42, 75, 76, 77, 78, 79]. Literatür ile uyumlu olarak bizde gerçekleştirilen ve sonuçları Sayfa 103 ile 108 arasında verilen etken madde testlerinde, zeolit minerallerinin etilen ve karbondioksit gazını adsorbe ettiği net olarak tespit etmiştik.

Bu amaçla; ambalaj yapısına katılan zeolit minerallerinin etilen gazını, etken madde testlerinde olduğu gibi yüksek seviyede adsorplayabildiği açık bir şekilde görülmektedir. Bu bağlamda; zeolit gibi bazı minerallerin, gazları adsorplama yeteneklerinin, genellikle polimer matris içine yerleştirilmesi esnasında kaybolduğundan, bazı araştırmacıların [3, 15] ifade ettiği düşüncelerin de benzer doğrultuda olmadığı görülmektedir.

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerinde, etilen gazının bulunmaması yâda az miktarda bulunması, raf ömrü açısından oldukça önemlidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalar incelendiğinde; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırmaktadır. Bunun yanında; etilen gazının sebep olduğu doku yumuşaması nedeni ile ürünler mikroorganizmalara karşı, daha dirençsiz hale gelmektedirler [4, 5, 6, 7, 8, 10, 15, 17]. Etilen gazının raf ömrü üzerindeki bu etkileri göz önüne alındığında; meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatmak için etilen gazının mutlaka plastik ambalaj atmosferinden uzaklaştırılmasının zaruri olduğu açıktır [3,10].

Günlük etilen değişim verileri, bu doğrultuda değerlendirilir ise “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıli ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin, “1” numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen muz örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyusal özelliklere sahip olması beklenmektedir. Gerçekleştirilen duyusal analizler de; “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıli ambalajlar içerisinde muhafaza edilen tüm muz örneklerinin tüketilecek kalitede olduklarını, açık bir şekilde göstermektedir.

Taze meyve ve sebzelerde meydana gelen su kayıpları da; en az gaz kompozisyonları kadar raf ömrünü etkileyen önemli bir parametredir. Meyve ve sebzeler ortalama olarak %75–95 arasında su içerirler. Depolama sırasında bu suyun bir kısmı terleme ile kaybolur. Terleme sonucu su kaybı ile meyve ve sebzeler pörsür, buruşur ve böylece genel kalite kaybı ortaya çıkar. Genel bir ilke olarak, meyvelerin yaklaşık %4–6, sebzelerin %3–5 oranında su kaybetmeleri onların buruşup pörsümelerine neden olmaktadır [4, 8, 9, 10]. Bunun yanında; terleme nedeni ile meyve ve sebzelerde meydana gelecek kalite kayıplarını engellemek için AYPE, DAYPE gibi düşük su buharı geçirgenliğine sahip plastik hammaddelerin tercih edilmesi gerekmektedir. Tersî durumunda, terleme oranı artacak ve ambalaj içerisinde muhafaza edilen ürünlerin raf ömrü oldukça kısılacaktır [18].

Bu açıdan test sonuçları yorumlandığında; ambalaj içindeki muz örneklerinde saptanan %0,19 ile %1,25 arasındaki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. AYPE esaslı ambalajların su buharı geçirgenlikleri oldukça düşüktür. Bu açıdan, katkısız AYPE esaslı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerindeki ağırlık kayıpları da, katkılı ambalajlarınkine benzer oranda, oldukça düşük seviyelerdedir.

Bununla birlikte ambalaj yapısına katkı ilavesi neticesinde, ağırlık kayıplarındaki azalmalar daha da düşük seviyelere inmektedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj materyallerinin buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşüncemizi; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10. oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde verilen su buharı geçirgenlik değerlerindeki düşüşler doğrulamaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Duyusal analiz sonuçları ise “1” katkısız ambalaj dışındaki diğer tüm ambalajlar içerisindeki muz numunelerinin, 14.gün sonra bile tüketilecek kalitede olduğunu göstermektedir. Özellikle yapısında, ağırlıkça %8 oranında zeolit türleri içeren “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki ürünlerin duyusal özelliklerinin, %4 oranında zeolit içeren “2” ,”3” ve ”4” numaralı kompozit yapıli ambalajlara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumuna neden olan ana etken ise “4.3.1.1. Ambalaj atmosferindeki O₂/CO₂ değişimleri” ve “4.3.1.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri” bölümlerinde, ayrıntılı olarak açıklandığı üzere yapıda kullanılan zeolit mineralleridir (Bkz. Sayfa 118-129). AYPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapıli ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısaltacak tüm olumsuz faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir.

Sonuç olarak katkısız ambalaj içerisindeki muhafaza edilen ürünler; düşük oksijen ve yüksek karbondioksit oranları neticesinde, ilk gün sonunda anaerobik solunum ve fermantasyon neticesinde bozulmaya başlamışlardır. Bu nedenle raf ömrü bir gün olarak belirlenmiştir. Buna karşılık; “2”, “3”, “4”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki; oksijen ve karbondioksit gaz seviyelerinin, depolama süresince anaerobik solunum ve fermantasyona neden olacak değer aralıklarının dışında olduğu görülmektedir.

Bunun yanında; katkılı ambalaj atmosferlerindeki, etilen yoğunluklarının da, “1” numaralı katkısız ambalaja nazaran çok daha düşük seviyelerde olması, ambalaj içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin raf ömrünü uzatan bir etki göstermektedir. Bu bakımdan, katkılı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerin raf ömürleri, 14 gün olarak belirlenmiştir. Fakat “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki gaz bileşimlerinin ve duyu analizi sonuçlarının diğerlerine göre daha iyi olduğu da göz ardı edilmemelidir. Bu durum göz önüne alınarak; “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar kullanılarak raf ömrü analiz testlerine devam edilmesine karar verilmiştir.

4.3.2. Yeşil (olgunlaşmamış) muzlar ile gerçekleştirilen raf ömrü analiz sonuçları

Muzlar ticari anlamda yeşil olarak, yani olgunlaşmadan hasat edilip, satış noktalarına ulaşmadan önce etilen gazına maruz bırakılarak sarartılan yani olgunlaştırılarak satılan bir üründür. Dolayısı ile gerek olgunlaştırılmadan önceki yeşil durumlarında, gerekse etilen gazına maruz bırakılmaları sonrasındaki satış süreçlerini kapsayan iki farklı muhafaza sürecine maruz kalırlar. Bir önceki bölümde, olgunlaşmış ve sarı bir renge sahip muzların, geliştirilen AYPE esaslı kompozit ambalajlar içerisindeki raf ömrü analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde de, olgunlaşmamış ve yeşil bir renge sahip muzların, geliştirilen AYPE esaslı kompozit ambalajlar içerisindeki raf ömrü analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu doğrultuda; ortalama 500 gr. ağırlığındaki olgunlaşmadan hasat edilmiş, yeşil bir renge sahip muz örnekleri; pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlanmıştır. Bu örnekler; 15 °C’lik sabit sıcaklığa sahip bir depoda, 14 gün

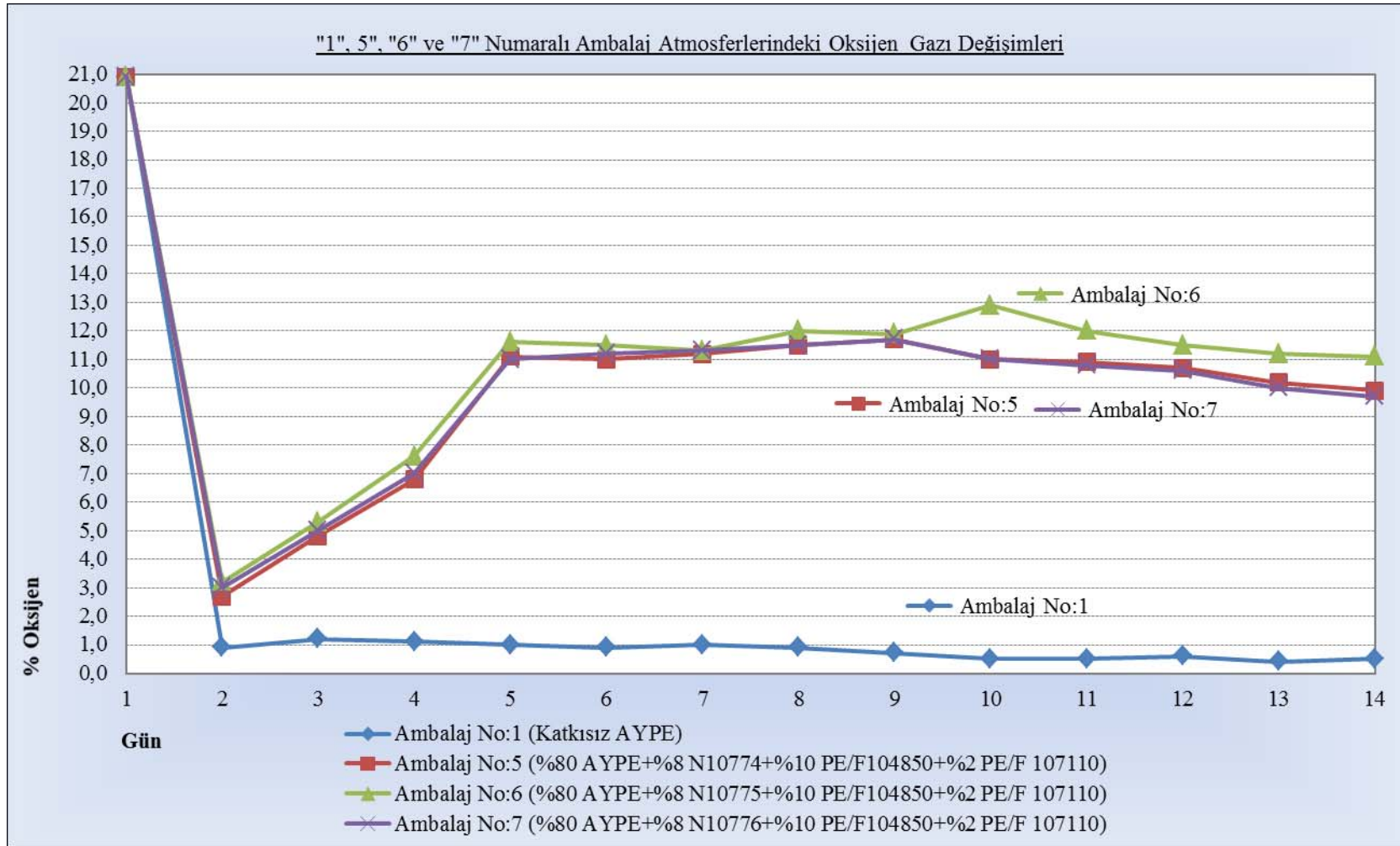
süresince muhafaza edilmişlerdir. Depolama süresince de; ambalaj içi atmosferde meydana gelen etilen, oksijen ve karbondioksit gazlarındaki değişimler ile ürünlerde meydana gelen ağırlık kayıpları kaydedilmiştir. Bu Kayıtları içeren ayrıntılı test verileri; Ek A.56'dan Ek A.61'e kadar sırası ile verilmiştir. Kayıtlardaki verilerin ayrıntılı incelemeleri ise aşağıdaki 4.3.1.1, 4.3.1.2, 4.3.1.3 ve 4.3.1.4 bölümlerinde, ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

4.3.2.1. Ambalaj atmosferindeki O₂/CO₂ değişimleri

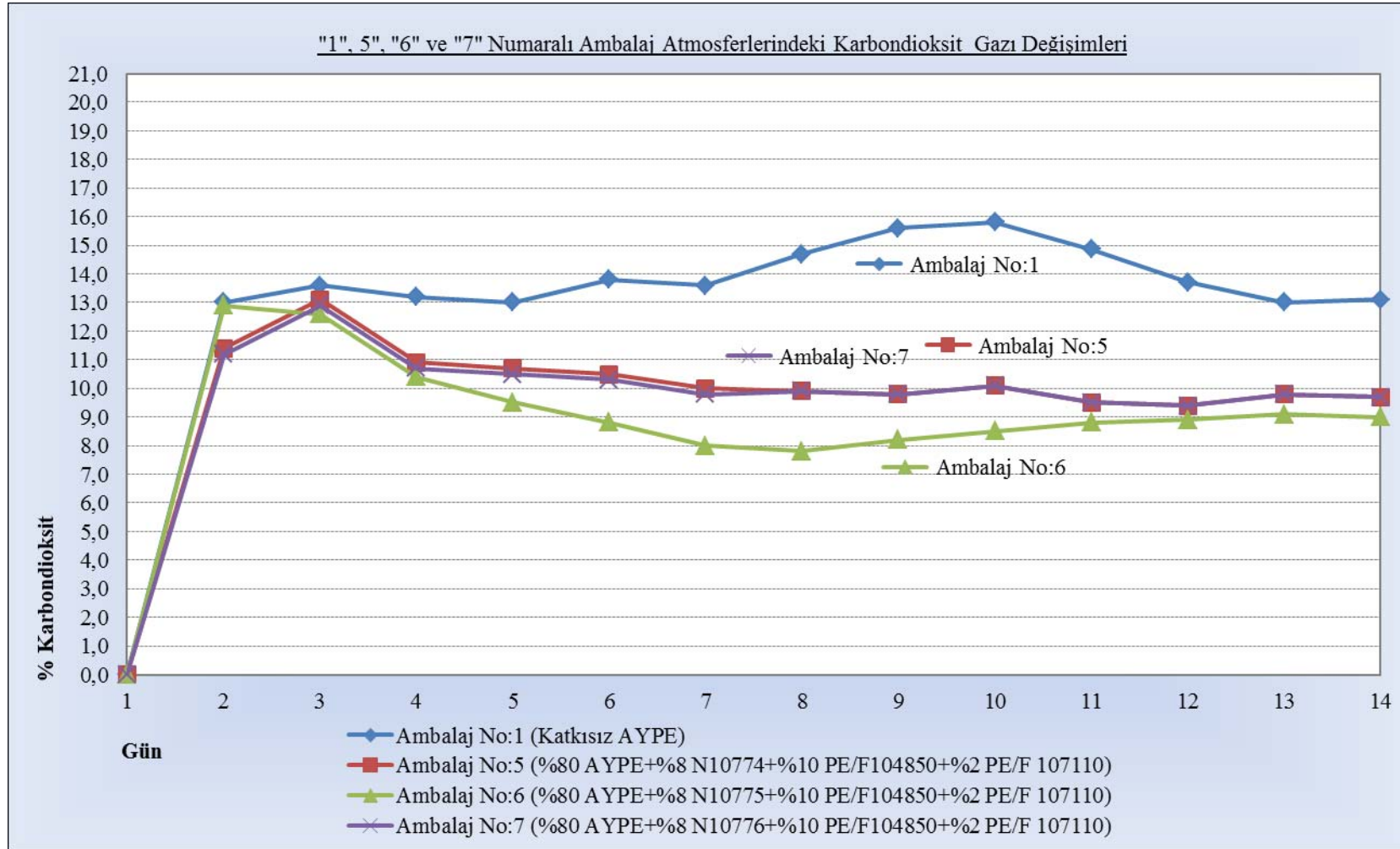
Plastik ambalajlar içerisinde muhafaza edilen taze meyve ve sebzeler, genel olarak %5'in altındaki oksijen seviyelerin muhafaza edilmemelidir. Çünkü bu şartlarda muhafaza edilen ürünler, anaerobik solunum yerine anaerobik solum yapmaya başlarlar [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92]. Anaerobik solunum neticesinde ise ürünün tat ve aroma özellikleri, kötü yönde etkilenir [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92].

Yeşil muzların muhafaza edildiği ambalajlar içerisinde kaydedilen, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de verilen O₂/CO₂ değişimleri; bu doğrultu da incelenir ise katkı içermeyen "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki yeşil muz örneklerinin muhafaza edildikleri ambalajlar içerisindeki oksijen seviyelerinin ilk gün sonunda %1' in altına, karbondioksit seviyelerinin de %13'lere yükselmesi nedeniyle anaerobik solunum süresine geçtikleri açıktır. Dolayısı ile tat ve aroma özelliklerinde, olumsuz yönde değişmelerin olacağı öngörülmektedir. Bu öngörü; tat ve aroma özelliklerinin değerlendirildiği, 150. Sayfada yer alan 4.3.2.4 numaralı duyu analizi isimli bölümünde ayrıntılı olarak irdelenmekte ve doğrulanmaktadır.

"5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyeleri incelendiğinde ise "1" numaralı ambalaj atmosferinin aksine anaerobik solunum ile fermantasyona neden olacak seviyelerde, düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerleri gözlenmemektedir [29, 31, 32, 69, 85, 120, 126]. Bu ambalajlar içerisindeki oksijen; genel olarak ilk gün sonunda, hızlı bir şekilde %2'e kadar düşmekte ve sonrasında artarak yaklaşık %9-%11 değerlerinde sabitlenmektedir. Karbondioksit seviyeleri de; hızlı bir şekilde %15'e kadar yükselmekte ve sonrasında düşerek %10 değerlerinde sabitlenmektedir.



Şekil 4.7. Yeşil muzların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri



Şekil 4.8. Yeşil muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri

Dolayısı ile “1” numaralı katkısız AYPE ambalaja göre “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örneklerinin; tat, aroma ve genel özelliklerinde olumsuz değişimler beklenmemektedir. Bu beklenti; tat ve aroma özelliklerinin değerlendirildiği, 150. Sayfada yer alan 4.3.2.4 numaralı duyu analizler isimli bölümünde ayrıntılı olarak irdelenmekte ve doğrulanmaktadır.

“1” numaralı katkısız AYPE esaslı ambalaj atmosferindeki düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerlerinin, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına katılan katkıların, ambalaj malzemesinin gaz geçirgenlik değerlerini yükseltmesine bağlanabilir.

“1” numaralı katkısız ambalajlardaki oksijen ve karbondioksit değerlerinin aksine “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj bileşimlerinde gözlemlenen, ambalaj malzemesinin gaz geçirgenlik değerleri ile ürünün solunum değerleri arasındaki eşitliği işaret eden %10 seviyesindeki denge konumu da, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj malzemelerinin gaz geçirgenlik değerlerinin yükseltildiğini göstermektedir.

Geçmiş dönemde yapılan çalışmalarda; yapıya eklenen buğu önleyici ve antimikrobiyel katkıların, eklendiği plastik malzemelerin gaz geçirgenlik değerlerini değiştirdiğine dair bir veri saptanamamaktadır. Buna karşılık; polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin; gözenekli kristal kafes yapıları ve selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) özelliklerini arttırabildiği görülmektedir [22, 49, 72, 93, 94, 95].

Bu bağlamda; ambalaj yapısına katılan zeolit minerallerinin, gaz geçirgenlik değerlerini yükselterek, ambalaj içi atmosferlerde saptanan yüksek oksijen ve düşük karbondioksit seviyelerine yol açtığı düşünülmektedir. Bu düşünce; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10 Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde verilen oksijen ve karbondioksit gaz geçirgenlik değerlerindeki artışlar ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Bunun yanında; gerçekleştirilen birçok bilimsel çalışma neticesinde, zeolit minerallerinin yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahip oldukları, başta etilen gazı

olmak üzere karbondioksit ve su buharı gibi gazları yüksek seviyede adsorbe edebildikleri açık bir şekilde gösterilmiştir [3, 7, 22, 42, 75, 76, 77, 78, 79] . Bu açıdan; “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları ambalajlardaki düşük karbondioksit değerlerine, zeolit minerallerinin adsorpsiyon özelliklerinin de etkisi olabileceği, göz ardı edilmemesi gereken bir olgudur.

Bu olgunun doğruluğu; tez çalışması kapsamında kullanılacak zeolit tipinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon (performans) testleri neticesinde elde edilen veriler ile doğrulanmaktadır. Bu adsorpsiyon testlerinde; zeolit minerallerinin etilen ile karbondioksit gazlarını, yüksek seviyede adsorbe edebildikleri belirlenmişti (Bkz. Sayfa 103-108). Dolayısı ile “1” numaralı katkısız ambalajlara nazaran kompozit yapıları ambalajlar içerisinde elde edilebilen düşük karbondioksit seviyelerinde, artan geçirgenlik ile birlikte zeolit kaynaklı karbondioksit adsorpsiyon özelliklerinde etkili olduğu düşünülebilir.

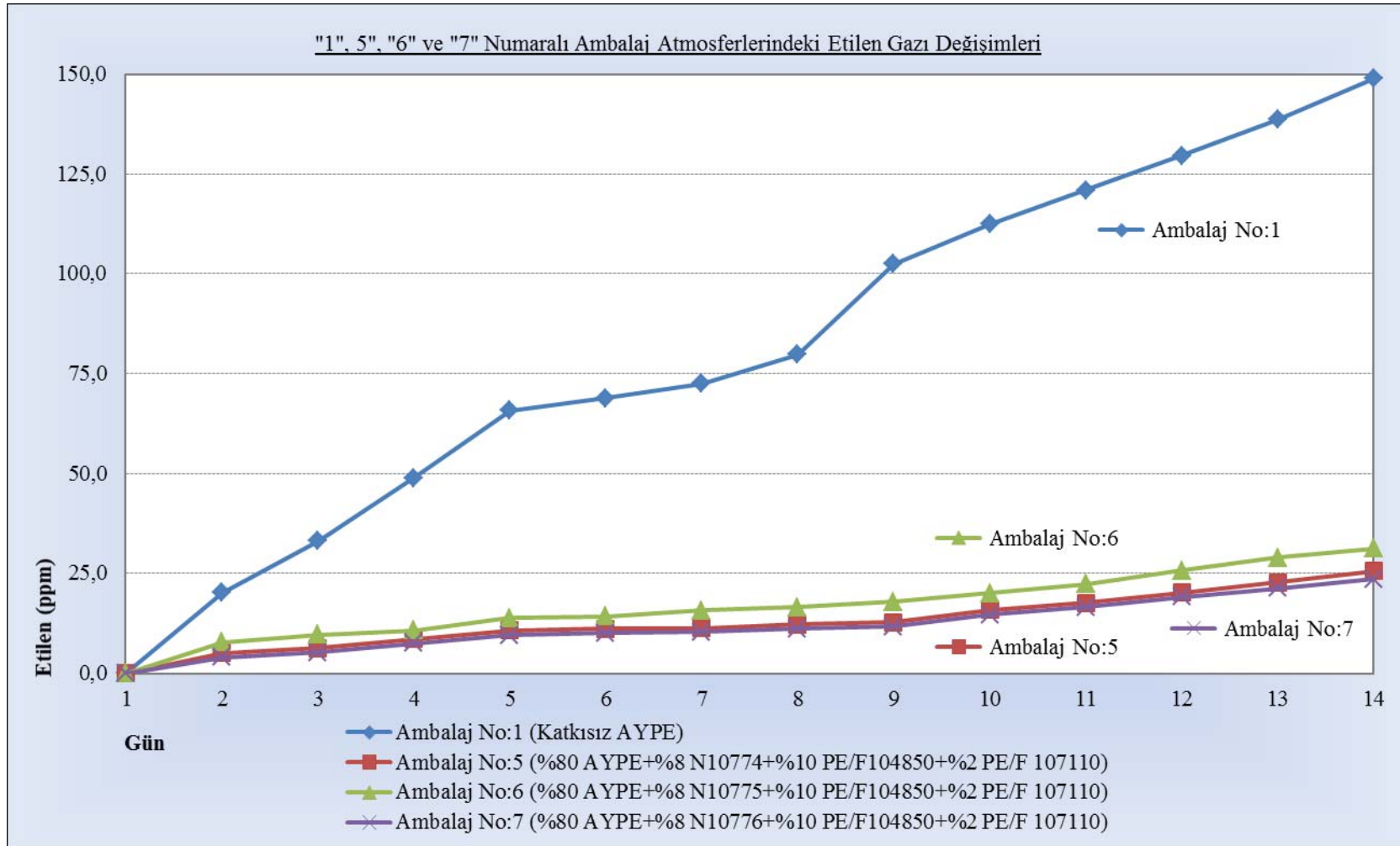
4.3.2.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri

Ambalajlar içerisindeki günlük etilen gazı değişimleri, Şekil 4.9’ da verilmiştir. Depolama süresi sonunda, ambalajlar içerisinde kaydedilen etilen gazı seviyeleri ile sayfa 81’ de verilen (2) numaralı eşitliğe göre hesaplanmış “günlük ortalama etilen gazı birikim” değerleri ise Tablo.4.14’de listelenmiştir.

Bu verilere göre; “1” numaralı katkısız AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyeleri, doğrusal bir artış göstererek 14. gün sonunda 148,9 ppm değerine ulaşmaktadır. Ambalaj içerisindeki günlük etilen gazı birikim değeri de, 3.68×10^{-3} ppm/g.l. gün olarak belirlenmiştir. Buna karşılık “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki etilen gazı seviyeleri; yine doğrusal bir artış göstermekte birlikte, 14. gün sonunda 23 ile 31 ppm arasındaki oldukça düşük seviyelerde seyretmektedir. Bu ambalajların içerisindeki günlük etilen gazı birikim seviyelerinin ise 0,55 ppm/g.l. gün ile 0,76 ppm/g.l. gün arasındaki değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu açıdan; “1” numaralı LDPE esaslı ambalaja nazaran, ortam atmosferindeki günlük etilen gazı birikim değerlerinde %79 ile %85 arasında değişen oranlarda azalma elde edilebilmiştir.

Tablo 4.14. Yeşil muzların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	Ortalama Günlük Etilen Birikimindeki Yüzdesele Azalma (%)	14.Gün Sonundaki Etilen Gazı Yoğunluğu (ppm)
1	AYPE	3.68×10^{-3}	-	148.9
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.61×10^{-3}	% 81.04	25.6
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.76×10^{-3}	% 79.70	31.2
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.55×10^{-3}	% 85.51	23.5
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları	Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu		
AYPE	Açık Yoğunluklu Polietilen	AYPE		
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001		
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000		
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002		
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002		
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002		



Şekil 4.9. Yeşil muzların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri

“1” numaralı ambalaj atmosferindeki etilen gazı seviyesine nazaran “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı seviyelerinin oldukça düşük seviyelerde seyretmesinin nedeni olarak ambalaj yapısına eklenen zeolit minerallerinin, yüksek adsorpsiyon özellikleri gösterilebilir.

Zeolit minerallerinin yüksek adsorpsiyon özellikleri, birçok araştırmacının üzerinde hem fikir oldukları bir husustur [43, 47, 72, 73, 74]. Gerçekleştirilen birçok akademik çalışma neticesinde de; zeolit minerallerinin etilen, karbondioksit ve su buharı gibi birçok gazı yüksek seviyede adsorbe edebildikleri belirlenmiştir [3, 7, 22, 42, 75, 76, 77, 78, 79].

Literatür ile uyumlu olarak bu tez çalışması kapsamında da; etken madde testleri içerisinde gerçekleştirilen adsorpsiyon testlerinde de, zeolit minerallerinin etilen ve karbondioksit gazını adsorbe ettiği net olarak tespit edilmişti (Bkz. Sayfa 103-108). Bu bağlamda; yeşil muzların muhafazasında kullanılan kompozit esaslı ambalaj yapısındaki zeolit minerallerinin, etken madde testlerinde olduğu gibi etilen gazını yüksek seviyede adsorplayabildiği açık bir şekilde görülmektedir.

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerindeki etilen gazının yoğunluğu, raf ömrü açısından oldukça önemli bir etkidir. Ortamda bulunan etilen gazı, taze meyve ve sebzelerin solunum hızını arttırmakta ve muhafaza edilen ürünlerin raf ömrünü kısaltmaktadır [4, 5, 6, 7, 8, 10, 15, 17].

Tablo.4.14 ile Şekil.4.9’ da gösterilen etilen gazındaki günlük değişimler, bu yönde değerlendirilir ise “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin, “1” numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen muz örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyu özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu beklenti; ambalaj içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örneklerinin tat ve aroma özelliklerinin değerlendirmek amacı ile gerçekleştirilen duyu analizler neticesinde elde edilen ve detayları 4.3.2.4 numaralı bölümde verilecek sonuçlar ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 150-151)

4.3.2.3. Ambalaj içindeki ürünler meydana gelen ağırlık kayıpları

Katkılı ve katkısız ambalajlar içerisinde 15 °C'lik sabit bir sıcaklıkta, 14 günlük bir süre zarfında muhafaza edilen yeşil muz örneklerinin, zaman bağı olarak ağırlıklarındaki gözlemlenen değişimler Tablo.4.15 'de görülmektedir.

Tablo.4.15'e göre; katkılı veya katkısız tüm ambalajlar içerisindeki yeşil muz örneklerinin, 14. günün sonunda bünyelerinde meydana gelen ağırlık kayıpları oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Meydana gelen bu ağırlık kaybının, ürünlerin ambalajlar içerisinde muhafazası esnasında meydana gelen terleme nedeni su kaybından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar neticesinde de, ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerde meydana gelen ağırlık kaybının, terleme olayına dayandırıldığı görülmektedir [4, 8, 9, 10].

Terleme sonucu meydana gelen su kayıpları, ürünlerin pörsüyüp, buruşmasına ve dolayısı ile kalitelerinin düşmesine neden olan bir olumsuzluktur. Genel olarak; meyvelerin yaklaşık %4-%6, sebzelerin %3-%5 oranlarında su kaybetmeleri, ürünlerin tüketilmesini engelleyebilecek kalite kayıplarına ve bozulmalara neden olmaktadır [4, 8, 9, 10].

Terleme nedeni ile ürünlerde meydana gelecek kalite kayıplarını engellemek için ürünlerin AYPE, DAYPE gibi düşük su buharı geçirgenliğine sahip plastikler ile üretilmiş ambalajlar içerisinde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu durum göz ardı edilerek gerçekleştirilecek depolama veya ambalajlama ile muhafaza edilecek ürünlerin raf ömrü oldukça kısılacaktır [18].

Tablo 4.15. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları.

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların İlk Ağırlığı (gr)	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların Son Ağırlığı (gr)	Ağırlıktaki Değişim (%)
1	AYPE	525.00	517.02	%1,52
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	542.00	539.94	%0,38
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	532.00	529.60	%0,45
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	550.00	548.24	%0,32
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları		Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu	
AYPE		Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE	
N10774		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001	
N10775		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000	
N10776		Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002	
PE/F 104850		Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002	
PE/F 107110		Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002	

Test sonuçları bu doğrultuda yorumlandığında ise ambalaj içindeki muz örneklerinde saptanan %0,19 ile %1,25 arasındaki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. AYPE esaslı ambalajların su buharı geçirgenlikleri oldukça düşüktür. Bu açıdan, katkısız AYPE esaslı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerindeki ağırlık kayıpları da, katkılı ambalajlarınkine benzer oranda, oldukça düşük seviyelerdedir.

Bununla birlikte ambalaj yapısına katkı ilavesi neticesinde, ağırlık kayıplarındaki azalmalar daha da düşük seviyelere inmektedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj materyallerinin buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşüncemizi; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde verilen su buharı geçirgenlik değerlerindeki düşüşler ile doğrulamaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

4.3.2.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen ürünler üzerinde gerçekleştirilen duyu analizi sonuçları

Yeşil muz örneklerinin; genel görünüş, koku, tekstür/doku, asitlik, tatlılık, genel ürün kabul edilebilirliği gibi kalite özelliklerinin değerlendirilmesi amacı ile gerçekleştirilen duyu analizi testleri neticesinde elde edilen veriler, Tablo.4.16’da görülmektedir.

Tablo 4.16. Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örneklerinin duyu analizi sonuçları.

Ambalaj Kodu	Genel Görünüş Kalitesi	Koku Aroma	Tekstür Doku	Tatlılık	Genel Ürün Kabul Edilebilirliği
1	3	1	1	1	1
5	4	5	5	5	5
6	4	3	4	4	4
7	5	4	5	5	5
(1):Çok Zayıf, Tüketilemez					
(2): Zayıf, Tüketilemez					
(3):Kabul Edilebilir, Tüketime Uygun					
(4):İyi Kalitede, Tüketime Uygun					
(5):Mükemmel Kalite, Tüketime Uygun					

“1” numara ile ifade edilen katkı içermeyen ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muzların, tatlarına kesinlikle bakılamamıştır. Bu nedenle; puanlama sisteminde verilebilecek en düşük puan ile değerlendirilmişlerdir. Fakat diğer tüm ambalajlar içerisindeki muz numunelerinin tatlarına bakılarak, bir değerlendirme sonucu elde edilebilmiştir. Buna karşın “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları tüm ambalajlar içerisindeki muz örnekleri, 14 gün sonra bile tüketilecek kalitedir. Bu olumlu etkinin temel nedeni ise “4.3.2.1. Ambalaj atmosferindeki O₂/CO₂ değişimleri” ve “4.3.2.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri” bölümlerinde, ifade edildiği gibi yapıda zeolit minerallerinin kullanılmasıdır (Bkz. Sayfa 140-147). LDPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapıları ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısaltacak tüm olumsuz faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir.

4.3.2.5. Genel değerlendirme

Plastik ambalajlar içerisinde muhafaza edilen taze meyve ve sebzeler, genel olarak %5'in altındaki oksijen seviyelerinin de muhafaza edilmemelidir. Çünkü bu şartlarda muhafaza edilen ürünler, aerobik solunum yerine anaerobik solunum yapmaya başlarlar [18, 23, 25, 32, 34, 92]. Ürün bir kere bile anaerobik solunum yapmaya başladığında ise geri dönülemez bir şekilde tat, aroma ve kalite özelliklerini kaybetmektedir. [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92].

Bu doğrultuda; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisinde muhafaza edilen olgunlaşmamış, yeşil bir renge sahip muz örneklerinin, ilk gün sonunda anaerobik solunum sürecine geçtikleri saptanmıştır. Gerçekleştirilen duyusal analiz sonuçları da; anaerobik solunum ve fermantasyona bağlı olarak 14. günün sonundaki muz örneklerinin tüketilemeyecek derecede bozulduklarını göstermektedir.

“5”, “6” ve “7” numaralı kompozit ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyeleri ise anaerobik solunum ile fermantasyona neden olabilecek

değer aralıklarının dışındadır. Gerçekleştirilen duyuşsal analizler de; kompozit yapılı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen tüm muz örneklerinin tüketilecek kalitede olduklarını, dolayısı ile anaerobik solunum ve fermantasyona bağılı olumsuzlukların söz konusu olmadığını açık bir şekilde göstermektedir.

“1” numaralı katkısız AYPE esaslı ambalaj atmosferindeki düşük oksijen ve yüksek karbondioksit değerlerinin, “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıdaki ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise yapıya eklenen katkıların, ambalaj malzemesinin gaz geçirgenlik değerlerini yükseltmesine bağlanabilir. Bu ambalajlar içerisinde gözlemlenen, ambalaj malzemesinin gaz geçirgenlik değerleri ile ürünün solunum değerleri arasındaki eşitliğı işaret eden %10 seviyesindeki denge konumu da, ambalaj malzemelerinin gaz geçirgenlik değerlerinin yükseltildiğini düşündürmektedir. Bu düşünce; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10 Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde verilen oksijen ve karbondioksit gaz geçirgenlik değerlerindeki artışlar ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Gaz geçirgenlik değerlerinde saptanan bu artışlara neden olan etken ise yapıya eklenen zeolit minerallerine bağlanabilir. Çünkü geçmiş dönemdeki çalışmalar incelendiğinde, yapıya eklenen buğı önleyici ve antimikrobiyel katkıların, gaz geçirgenlik değerlerini değıştirdiğine dair bir veri saptanamamaktadır. Buna karşılık; polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin; gözenekli kristal kafes yapıları ve selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) özelliklerini arttırabildiğı görülmektedir [22, 49, 72, 94, 95].

Geçirgenlik değerlerindeki artışın yanında; “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalajlardaki düşük karbondioksit değerlerine, zeolit minerallerinin adsorpsiyon özelliklerinde etkisi olabileceğı düşünölmektedir. Bu düşünce; geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen ve zeolit minerallerinin yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahip olduklarını gösteren birçok bilimsel araştırmalar ile de tutarlıdır. [3, 7, 22, 42, 75, 76, 77, 78, 79] . Ayrıca bu düşünce; tez çalışması kapsamında kullanılacak zeolit tipinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon (performans) testleri neticesinde

elde edilen veriler ile de doğrulanmaktadır. Bu adsorpsiyon testlerinde; zeolit minerallerinin etilen ile karbondioksit gazlarını, yüksek seviyede adsorbe edebildikleri belirlenmişti (Bkz. Sayfa 103-108).

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerindeki etilen gazının yoğunluğu da, raf ömrü açısından oldukça önemli bir etkidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalarda; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca etilen gazının sebep olduğu doku yumuşaması nedeni ile ürünler mikroorganizmalara karşı, daha dirençsiz hale gelmektedirler. Dolayısı ile etilen gazına maruz kalan ürünler, oldukça kısa bir zaman diliminde bozulmakta ve kısa raf ömrüne sahip olmaktadır [4, 5, 6, 8, 9, 10, 15, 17]. Etilen gazının raf ömrü üzerindeki bu etkileri göz önüne alındığında; meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatmak için etilen gazının mutlaka plastik ambalaj atmosferinden uzaklaştırılmasının zaruridir [3, 10].

Bu doğrultuda; geliştirilen “5”, “6” ve “7” numaralı AYPE esaslı kompozit yapıli ambalajların, ürünlerin muhafazası esnasında birçok olumsuz etkisi olan etilen gazının bertaraf edilmesi açısından da, yararlı etkilere sahip olduğu görülmektedir. Etilen gazı açısından AYPE ve AYPE esaslı kompozit ambalajlar incelendiğinde; “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıya sahip ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı seviyelerinin, “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyesine nazaran %79 ile %85 arasında değişen oranlarda düşük olduğu belirlenmiştir. Etilen gazı seviyelerindeki bu azalmanın olumlu etkisi, duyuşal analiz sonuçlarında açık bir şekilde görülmektedir. Duyusal analizler neticesinde; “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıli ambalajlar içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin, “1” numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen muz örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyuşal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Taze meyve ve sebzelerde meydana gelen su kayıpları da; en az gaz kompozisyonları kadar raf ömrünü etkileyen önemli bir parametredir. Ambalajlar içerisinde muhafaza

edilen ürünlerde meydana gelen ağırlık kayıpları, ürünlerin terleme nedenli su kaybına dayandırılmaktadır [33, 101, 103, 105]. Terleme sonucu meydana gelen su kayıpları, ürünlerin pörsüyüp, buruşmasına ve dolayısı ile kalitelerinin düşmesine neden olan bir olumsuzluktur. Genel olarak; meyvelerin yaklaşık %4-%6, sebzelerin %3-%5 oranlarında su kaybetmeleri, ürünlerin tüketilmesini engelleyebilecek kalite kayıplarına ve bozulmalara neden olmaktadır [4, 8, 9, 10].

Test sonuçları bu doğrultuda yorumlandığında; tüm ambalajlar içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örneklerinde, %0,19 ile %1,25 arasında değişen oldukça düşük seviyelerde ağırlık kayıpları saptanmıştır. Bu düşük seviyelerdeki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. Bununla birlikte kompozit yapıli ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerdeki ağırlık kayıpları, daha düşük seviyelerdedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj malzemesinin, su buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşünce; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde sonuçları verilen su buharı geçirgenlik değerlerindeki düşüşler ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Duyusal analiz sonuçlarına göre “1” numaralı AYPE ambalaj dışındaki diğer tüm ambalajlar içerisindeki muz numunelerinin, 14.gün sonra bile tüketilecek kalitede olduğunu belirlenmiştir. Bu duruma neden olan ana etken ise yapıda zeolit minerallerinin kullanılmasıdır (Bkz. Sayfa 140-147). AYPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapıli ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısaltacak tüm olumsuz faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir.

Sonuç olarak; “1” numaralı AYPE ambalaj içerisinde muhafaza edilen yeşil muz örnekleri, düşük oksijen ve yüksek karbondioksit oranları neticesinde, ilk gün sonunda anaerobik solunum ile fermantasyon neticesinde bozulmaya başlamış ve raf

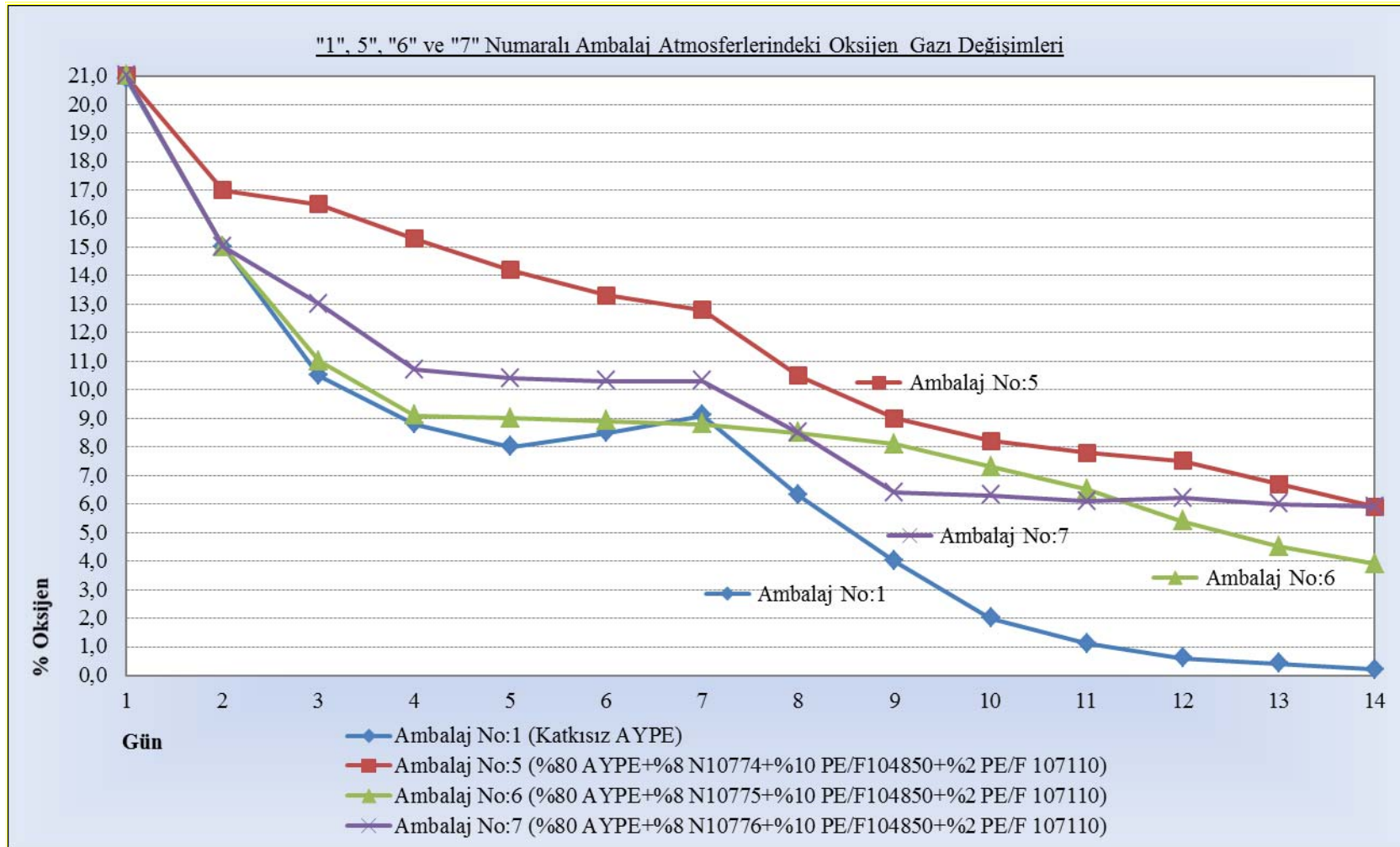
ömürleri bir gün olarak belirlenmiştir. Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki; oksijen ve karbondioksit gaz seviyeleri ise anaerobik solunum ve fermentasyona neden olacak değer aralıklarının dışında seyretmiştir. Bunun yanında; katkılı ambalaj atmosferlerindeki, etilen yoğunluklarının da, “1” numaralı katkısız ambalaja nazaran çok daha düşük seviyelerde olması, ambalaj içerisinde muhafaza edilen muz örneklerinin raf ömrünü uzatan bir etki göstermektedir. Bu bakımdan, katkılı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerin raf ömürleri, 14 gün olarak belirlenmiştir. Fakat “5” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki gaz bileşimlerinin ve duyu analiz sonuçlarının diğerlerine göre daha iyi olduğu da göz ardı edilememelidir.

4.3.3. Salatalık ile gerçekleştirilen raf ömrü analiz sonuçları

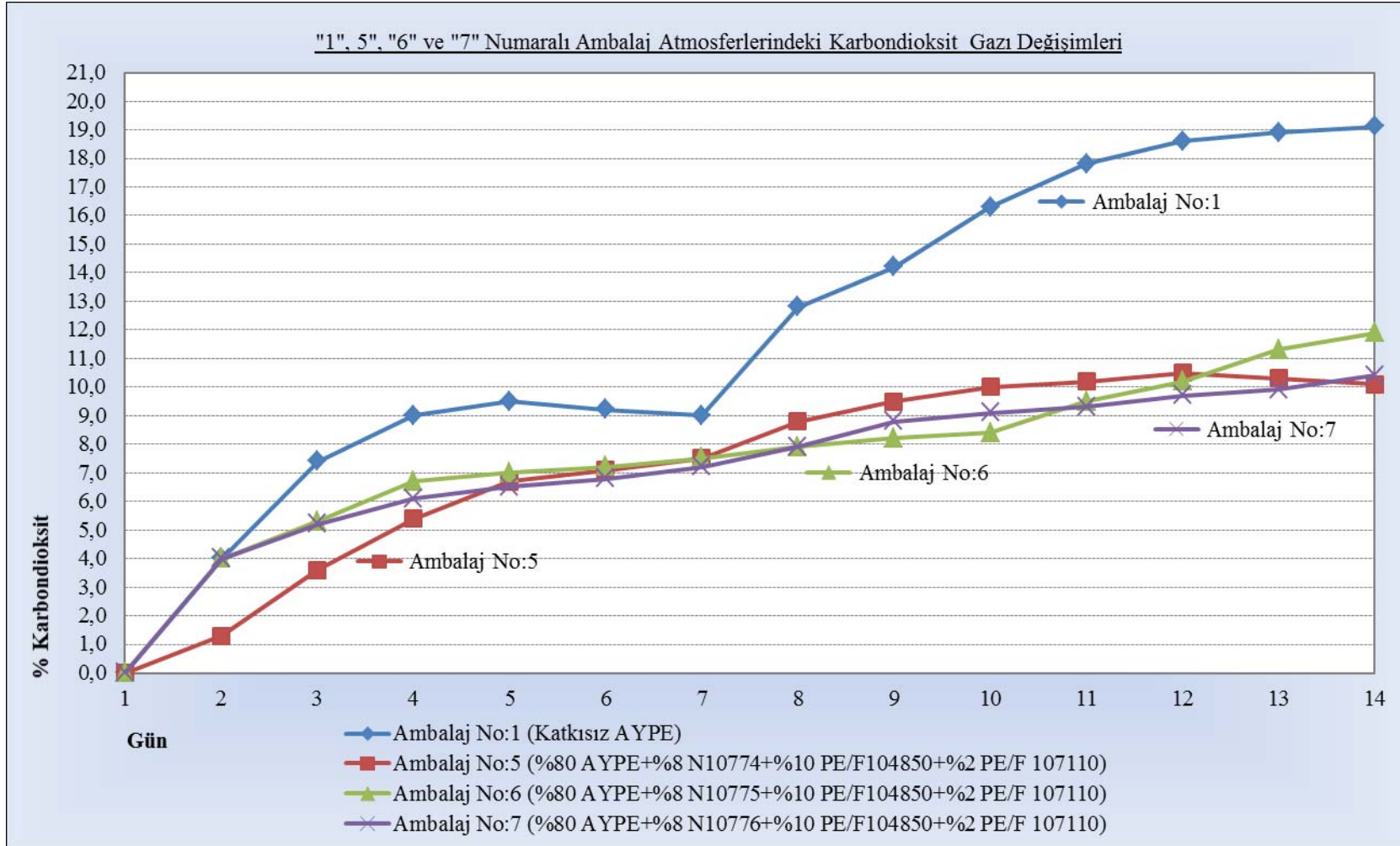
Ortalama 1000 gr. ağırlığındaki yeni hasat edilmiş, yeşil bir renge sahip salatalık örnekleri; pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlanmıştır. Bu örnekler; 12 °C'lik sabit sıcaklığa sahip bir depoda, 14 gün süresince muhafaza edilmişlerdir. Depolama süresince; ambalaj içi atmosferde meydana gelen etilen, oksijen ve karbondioksit gazlarındaki değişimler ile ürünlerde meydana gelen ağırlık kayıpları kaydedilmiştir. Bu Kayıtları içeren ayrıntılı test verileri; Ek A.61' den Ek A.66'a kadar sırası ile verilmiştir. Kayıtlardaki verilerin ayrıntılı incelemeleri ise aşağıdaki 4.3.3.1, 4.3.3.2, 4.3.3.3 ve 4.3.3.4 bölümlerinde, ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

4.3.3.1. Ambalaj atmosferindeki O₂/CO₂ değişimleri

Ambalajlar içerisinde kaydedilen O₂/CO₂ değişimleri; Şekil.4.10 ve Şekil.4.11' deki grafiklerde verilmiştir. Bu verilere göre; salatalıkların muhafaza edildiği “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki oksijen seviyesi, 8.günün sonunda %5'in altına, 11.gün sonunda ise %1' in altına düşmüş ve bu seviyelerde sabit kalmıştır. Karbondioksit seviyesi ise oksijen seviyelerindeki düşüş ile orantılı olarak %19' lara kadar yükselmiş ve sabit kalmıştır.



Şekil 4.10. Salatalıkların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri



Şekil 4.11. Salatalıkların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri

Salatalıkların muhafazası süreci ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda; ürünlerin daha uzun süre depolanabilmesini, yani raf ömrünün uzatılabilmesi için en uygun atmosfer bileşiminin, %5 civarında O₂ ve CO₂ ihtiva etmesi gerektiği raporlanmıştır. Eğer ambalaj içerisindeki ürünler %5' in altındaki oksijen ve üstündeki karbondioksit seviyelerinde muhafaza edilir ise aerobik solunumu bırakarak anaerobik soluma geçeceklerdir [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92]. Anaerobik solunum neticesinde ise ürünün tat ve aroma özellikleri, kötü yönde etkilenecektir [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92].

Bu verilere göre "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki salatalıkların, 8. gün itibarı ile uygun olmayan bir atmosfer bileşiminde muhafaza edilmeye başlandığı görülmektedir. Bu düşük oksijen ve yüksek karbondioksit seviyelerine bağlı olarak da; ambalaj içerisindeki salatalık örneklerinin aneorobik solunum sürecine geçerek tat, aroma ve genel kalite özelliklerinde, olumsuz yönde değişikliklerin gerçekleşmiş olduğu öngörülmektedir. Bu öngörü; ambalajlar içerisinde muhafaza edilmiş salatalıkların tüketime uygunluk kalitelerinin değerlendirildiği, duyuusal analiz sonuçları ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 167)

"5", "6" ve "7" numaralı ambalajlar içerisindeki oksijen seviyeleri ise kademeli olarak %4-%6 seviyelerine kadar düşmüş ve bu seviyelerde dengeye girmiştir. Bu ambalajlar içerisindeki karbondioksit seviyeleri ise oksijendeki azalma ile doğru orantılı olarak %10 seviyelerine kadar yükselmiş ve bu seviyelerde sabit kalmıştır. Bu bağlamda; katkılı ambalajlar içerisinde, oksijen bakımından ideal bir ortam sağlanabilirken, karbondioksit açısından istenilen seviyelerin yakalanamadığı görülmektedir.

"5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapılı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde; ambalaj içerisindeki salatalık örneklerinin, "1" numaralı ambalaj atmosfer bileşimine göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerlerde muhafaza edilebildiği gözlenmektedir.

Ayrıca; “1” numaralı ambalajlara nazaran “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde elde edilen atmosfer bileşiminin, salatalıklar için önerilen atmosfer bileşimine daha yakın oldukları görülmektedir. Bu durumun raf ömrü üzerinde olumlu etkilerinin olacağı düşünülmektedir. Bu düşünce; ambalajlar içerisinde muhafaza edilmiş salatalıkların tüketime uygunluk kalitelerinin değerlendirildiği, duyu analizi sonuçları ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 167)

“5” ,”6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferinde, “1” numaralı ambalajlara göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerleri elde edilmesinin nedeni; daha önceki bölümlerde de değinildiği üzere yapıdaki zeolit mineralleridir (Bkz. Bölüm 4.3.1 ve Bölüm 4.3.2). Zeolit minerallerinin bu etkisi ise gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) özelliklerini yükseltmelerine ve adsorpsiyon özellikleri sayesinde (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) çok çeşitli gazları adsorbe etmesine bağlanabilir. Bu yönde gerçekleştirilmiş çeşitli araştırmalarda da; polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin, kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri ile yüksek adsorpsiyon özellikleri açık bir şekilde gösterilmektedir [22, 64, 72, 81, 93, 94, 95].

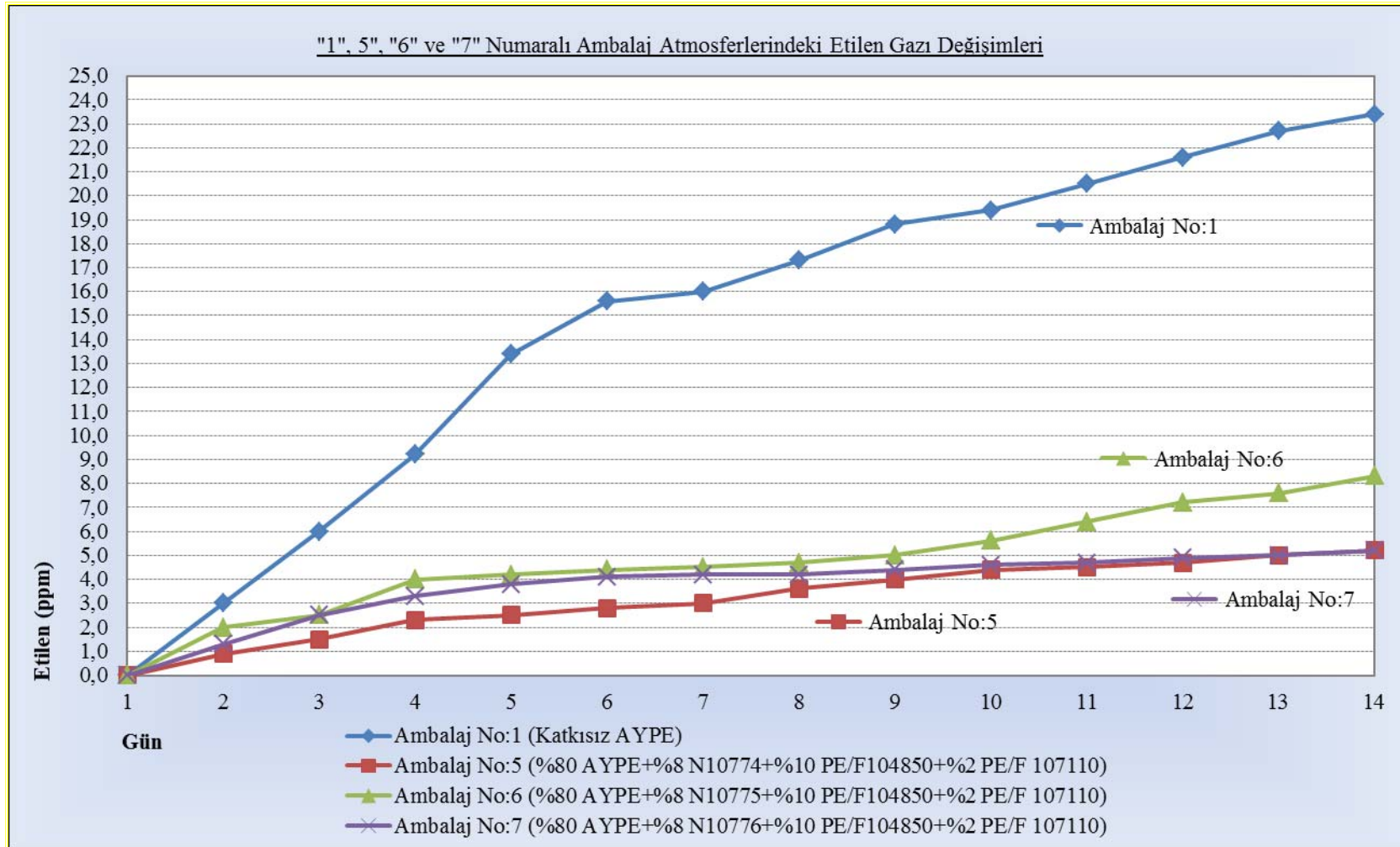
4.3.3.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri

Ambalajlar içerisindeki günlük etilen gazı değişimleri, Şekil.4.12’de verilmiştir. Depolama süresi sonunda, ambalajlar içerisinde kaydedilen etilen gazı seviyeleri ile sayfa 81’ de verilen (2) numaralı eşitliğe göre hesaplanmış “günlük ortalama etilen gazı birikim” değerleri ise Tablo.4.17’de listelenmiştir.

Bu verilere göre; katkı içermeyen “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyesi, doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 23,4 ppm değerine ulaşmaktadır. Ambalaj içerisindeki günlük etilen gazı birikim değeri ise 0.30×10^{-3} ppm/g.l. gün olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.17. Salatalıkların muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	Ortalama Günlük Etilen Birikimindeki Yüzdesele Azalma (%)	14.Gün Sonundaki Etilen Gazı Yoğunluğu (ppm)
1	AYPE	0.30x10 ⁻³	-	23.4
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.07x10 ⁻³	% 76.66	5.2
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.11x10 ⁻³	% 63.33	8.3
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.06x10 ⁻³	% 80.00	5.1
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları	Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu		
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE		
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001		
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000		
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002		
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002		
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002		



Şekil 4.12. Salatalıkların muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri

Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki etilen gazı seviyeleri, yine doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 5,1 ile 8,3 ppm arasında değişmektedir. Bu ambalajların içerisindeki günlük etilen gazı birikim değerleri ise 0,06 ppm/g.l. gün ile 0,11 ppm/g.l. gün arasındaki değerlerdedir. Bu açıdan; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaja nazaran, ortam atmosferindeki günlük etilen gazı birikim değerlerinde %63 ile %80 arasında değişen oranlarda azalma elde edilebilmiştir. Etilen gazındaki bu azalmalar; diğer ambalaj denemelerinde elde edilen değerler ile de büyük ölçüde örtüşmektedir. “1” numaralı ambalaj atmosferindeki yüksek etilen gazı değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit mineralleridir. Daha önce değinildiği gibi zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması; araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [3, 7, 22, 42, 47, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79].

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerindeki etilen gazının yoğunluğu, raf ömrü açısından oldukça önemli bir etkidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalarda; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırdığı tespit edilmiştir. [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 17].

Tablo.4.17 ile Şekil.4.12’de gösterilen etilen gazındaki günlük değişimler, bu yönde değerlendirilir ise “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin, “1” numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyu özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu beklentimiz; ambalaj içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin tat ve aroma özelliklerinin değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen duyu analizler neticesinde elde edilen ve detayları 4.3.3.4 numaralı bölümde verilecek sonuçlar ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 165)

4.3.3.3. Ambalaj içinde muhafaza edilen ürünlerdeki ağırlık kayıpları

Katkılı ve katkısız ambalajlar içerisinde 12 °C'lik sabit bir sıcaklıkta, 14 günlük bir süre zarfında muhafaza edilen salatalık örneklerinin, zaman bağılı olarak ağırlıklarındaki değişimler Tablo.4.18 'de görülmektedir. Tablo.4.18'e göre; katkılı veya katkısız tüm ambalajlar içerisindeki muz örneklerinin, 14. günün sonunda bünyelerinde meydana gelen ağırlık kayıpları oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Daha önce değinildiği üzere meydana gelen bu ağırlık kaybının nedeni, ambalajlar içerisindeki ürünlerin terleme nedeni ile su kaybetmeleridir. Geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar neticesinde de, ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerde meydana gelen ağırlık kaybının, terleme olayına dayandırıldığı görülmektedir. Terleme sonucu meydana gelen su kayıpları, ürünlerin porsüyüp, buruşmasına ve dolayısı ile kalitelerinin düşmesine neden olan bir olumsuzluktur. Genel olarak; meyvelerin yaklaşık %4-%6, sebzelerin %3-%5 oranlarında su kaybetmeleri, ürünlerin tüketilmesini engelleyebilecek kalite kayıplarına ve bozulmalara neden olmaktadır [4, 8, 9, 10]. Bu durumu engellemek için ise ürünlerin AYPE, DAYPE gibi düşük su buharı geçirgenliğine sahip plastikler ile üretilmiş ambalajlar içerisinde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu durum göz ardı edilerek gerçekleştirilecek depolama veya ambalajlama ile muhafaza edilecek ürünlerin raf ömrü oldukça kısalmaktadır [18].

Test sonuçları bu doğrultuda yorumlandığında ise ambalaj içindeki salatalık örneklerinde saptanan %0,5 ile %1,80 arasındaki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. AYPE esaslı ambalajların su buharı geçirgenlikleri oldukça düşüktür. Bu açıdan, katkısız DAYPE esaslı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen örneklerdeki ağırlık kayıpları da, katkılı ambalajlarınkine benzer oranda, oldukça düşük seviyelerdedir. Bununla birlikte ambalaj yapısına katkı ilavesi neticesinde, ağırlık kayıplarındaki azalmalar daha da düşük seviyelere inmektedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj materyallerinin buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşüncemizi; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş geçirgenlik test sonuçları doğrulamaktadır (Bkz. Sayfa 206-207)

Tablo 4.18. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların İlk Ağırlığı (gr)	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların Son Ağırlığı (gr)	Ağırlıktaki Değişim (%)
1	AYPE	1005.00	986.91	%1.80
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	1025.00	1019.05	%0,5
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	1008.00	1000.13	%0,7
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	1042.00	1037.31	%0,4
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları	Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu		
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE		
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001		
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000		
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002		
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002		
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002		

4.3.3.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen ürünler üzerinde gerçekleştirilen duyu analizi sonuçları

Salatalık örneklerinin; genel görünüş, koku, tekstür/doku, asitlik, tatlılık, genel ürün kabul edilebilirliği gibi kalite özelliklerinin değerlendirilmesi amacı ile gerçekleştirilen duyu analizi testleri neticesinde elde edilen veriler, Tablo.4.19’da görülmektedir.

Tablo 4.19. Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin duyu analizi sonuçları

Ambalaj Kodu	Genel Görünüş Kalitesi	Koku Aroma	Tekstür Doku	Tatlılık	Genel Ürün Kabul Edilebilirliği
1	1	1	1	1	1
5	5	4	5	4	4
6	4	3	4	3	3
7	5	4	5	4	4
(1):Çok Zayıf, Tüketilemez					
(2): Zayıf, Tüketilemez					
(3):Kabul Edilebilir, Tüketime Uygun					
(4):İyi Kalitede, Tüketime Uygun					
(5):Mükemmel Kalite, Tüketime Uygun					

“1” numara ile ifade edilen katkı içermeyen ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalıkların, tatlarına kesinlikle bakılamamıştır. Bu nedenle; puanlama sisteminde verilebilecek en düşük puan ile değerlendirilmişlerdir. Fakat diğer tüm ambalajlar içerisindeki salatalık numunelerinin tatlarına bakılarak, bir değerlendirme sonucu elde edilebilmiştir. “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları tüm ambalajlar içerisindeki salatalık örnekleri ise 14 gün sonra bile tüketilecek kalitedir.

Bu olumlu etkinin temel nedeni ise daha önceki bölümlerde değinildiği gibi yapıda zeolit minerallerinin kullanılmasıdır. AYPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapıları ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısaltacak tüm olumsuz faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir.

4.3.3.5. Genel değerlendirme sonuçları

Salatalıkların muhafaza edildiği “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki oksijen seviyesi, 8.günün sonunda %5’in altına, 11.gün sonunda ise %1’ in altına düşmüş ve bu seviyelerde sabit kalmıştır. Karbondioksit seviyesi ise oksijen seviyelerindeki düşüş ile orantılı olarak %19’ lara kadar yükselmiş ve sabit kalmıştır

Salatalıkların muhafazası süreci ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda; ürünlerin raf daha uzun süre depolanabilmesini, yani raf ömrünün uzatılabilmesi için en uygun atmosfer bileşiminin, %5 civarında O₂ ve CO₂ ihtiva etmesi gerektiği raporlanmıştır. Taze meyve ve sebzelerin plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik araştırmalarda ise %5’in altındaki oksijen seviyelerinde, ambalaj içerisindeki ürünlerin aerobik solunumu bırakarak anaerobik solunuma geçtikleri raporlanmaktadır [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92]. Ayrıca taze meyve ve sebzelerin, aneorobik solunum yapmaya başladığında ise geri dönülemez bir şekilde tat, aroma ve kalite özelliklerini kaybettikleri belirlenmiştir [18, 23, 25, 32, 34, 71, 92].

Bu araştırma sonuçlarına göre; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki salatalıkların, 8. gün itibarı ile uygun olmayan bir atmosfer bileşiminde muhafaza edilmeye başlandığı görülmektedir. Bu düşük oksijen ve yüksek karbondioksit seviyelerine bağlı olarak da; ambalaj içerisindeki salatalık örneklerinin aneorobik solunum sürecine geçerek tat ve aroma özelliklerinde, olumsuz yönde değişikliklerin gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir. Bu düşüncemizin doğruluğu ise tat ve aroma özelliklerinin değerlendirildiği, duyuusal analiz sonuçları ile doğrulanmıştır.

“5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki oksijen seviyeleri ise kademeli olarak %4-%6 seviyelerine kadar düşmüş ve bu seviyelerde dengeye girmiştir. Bu ambalajlar içerisindeki karbondioksit seviyeleri ise oksijendeki azalma ile doğru orantılı olarak %10 seviyelerine kadar yükselmiş ve bu seviyelerde sabit kalmıştır. Bu bağlamda; katkılı ambalajlar içerisinde, oksijen bakımından ideal bir ortam sağlanabilirken, karbondioksit açısından istenilen seviyelerin yakalanamadığı görülmektedir.

“5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde; ambalaj içerisindeki salatalık örneklerinin, “1” numaralı ambalaj atmosfer bileşimine göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerlerde muhafaza edilebildiği gözlenmektedir. Ayrıca; “1” numaralı ambalajlara nazaran “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde elde edilen atmosfer bileşiminin, salatalıklar için önerilen atmosfer bileşimine daha yakın oldukları görülmektedir. Bu durumun raf ömrü üzerinde olumlu etkilerinin olacağı düşünülmüş ve düşüncenin doğruluğu; tat ve aroma özelliklerinin değerlendirildiği, duyu analizi sonuçları ile doğrulanmıştır.

“5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferinde, “1” numaralı ambalajlara göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerleri elde edilmesinin nedeni; daha önceki bölümlerde de değinildiği üzere yapıdaki zeolit mineralleridir. Zeolit minerallerinin bu etkisi ise gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) özelliklerini yükseltmelerine ve adsorpsiyon özellikleri sayesinde (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) çok çeşitli gazları adsorbe etmesine bağlanabilir. Bu yönde gerçekleştirilmiş çeşitli araştırmalarda da; polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin, kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri ile yüksek adsorpsiyon özellikleri açık bir şekilde gösterilmektedir [22, 64, 72, 81, 94, 95, 96].

Raf ömrü analizlerinde kullanılan AYPE ve AYPE esaslı kompozit ambalajlar; ambalaj içi atmosferleri içerisinde elde edilen etilen gazı yoğunlukları açısından değerlendirildiğinde ise katkı içermeyen “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyesi, doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 23,4 ppm değerine ulaşmaktadır. Ambalaj içerisindeki günlük etilen gazı birikim değeri ise 0.30×10^{-3} ppm/g.l. gün olarak belirlenmiştir. Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki etilen gazı seviyeleri, yine doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 5,1 ile 8,3 ppm arasında değişmektedir.

Bu ambalajların içerisindeki günlük etilen gazı birikim değerleri ise 0,06 ppm/g.l. gün ile 0,11 ppm/g.l. gün arasındaki değerlerdedir. Bu açıdan; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaja nazaran, ortam atmosferindeki günlük etilen gazı birikim değerlerinde %63 ile %80 arasında değişen oranlarda azalma elde edilebilmiştir.

Etilen gazındaki bu azalmalar; diğer ambalaj denemelerinde elde edilen değerler ile de büyük ölçüde örtüşmektedir. “1” numaralı ambalaj atmosferindeki yüksek etilen gazı değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit mineralleridir. Daha önce değinildiği gibi zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması; araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [3, 7, 22, 42, 47, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79].

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferindeki etilen gazının yoğunluğu, raf ömrü açısından oldukça önemli bir etkidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalarda; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırdığı tespit edilmiştir. [4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 17, 26].

Etilen gazındaki günlük değişimler, bu yönde değerlendirilir ise “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin, “1” numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyuşsal özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu beklentimiz; ambalaj içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin tat ve aroma özelliklerinin değerlendirmek amacı ile gerçekleştirilen duyuşsal analizler neticesinde ile doğrulanmaktadır.

Daha önce değinildiği üzere meydana gelen bu ağırlık kaybının nedeni, ambalajlar içerisindeki ürünlerin terleme nedeni ile su kaybetmeleridir. Geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar neticesinde de, ambalajlar içerisinde muhafaza

edilen ürünlerde meydana gelen ağırlık kaybının, terleme olayına dayandırıldığı görülmektedir. Terleme sonucu meydana gelen su kayıpları, ürünlerin pörsüyüp, buruşmasına ve dolayısı ile kalitelerinin düşmesine neden olan bir olumsuzluktur. Genel olarak; meyvelerin yaklaşık %4-%6, sebzelerin %3-%5 oranlarında su kaybetmeleri, ürünlerin tüketilmesini engelleyebilecek kalite kayıplarına ve bozulmalara neden olmaktadır [4, 8, 9, 10]. Bu durumu engellemek için ise ürünlerin AYPE, DAYPE gibi düşük su buharı geçirgenliğine sahip plastikler ile üretilmiş ambalajlar içerisinde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu durum göz ardı edilerek gerçekleştirilecek depolama veya ambalajlama ile muhafaza edilecek ürünlerin raf ömrü oldukça kısalmaktadır [18].

Test sonuçları bu doğrultuda yorumlandığında ise ambalaj içindeki salatalık örneklerinde saptanan %0,58 ile %1,80 arasındaki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. AYPE esaslı ambalajların su buharı geçirgenlikleri oldukça düşüktür. Bu açıdan, katkısız DAYPE esaslı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerindeki ağırlık kayıpları da, katkılı ambalajlarınkine benzer oranda, oldukça düşük seviyelerdedir. Bununla birlikte ambalaj yapısına katkı ilavesi neticesinde, ağırlık kayıplarındaki azalmalar daha da düşük seviyelere inmektedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj materyallerinin buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşüncemiz; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş ve “4.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları” bölümünde sonuçları verilen su buharı geçirgenlik değerlerindeki düşüşler ile doğrulamaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Duyusal analiz sonuçları ise “1” katkısız ambalaj dışındaki diğer tüm ambalajlar içerisindeki salatalık numunelerinin, 14.gün sonra bile tüketilecek kalitede olduğunu göstermektedir. Bu olumlu etkinin temel nedeni ise daha önceki bölümlerde değinildiği gibi yapıda zeolit minerallerinin kullanılmasıdır. AYPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapıli ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısıltacak tüm olumsuz

faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir.

Sonuç olarak; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki salatalıkların, 8. gün itibarı ile uygun olmayan bir atmosfer bileşiminde muhafaza edilmeye başlandığı görülmektedir. Bu düşük oksijen ve yüksek karbondioksit seviyelerine bağlı olarak da; ambalaj içerisindeki salatalık örneklerinin aneorobik solunum sürecine geçerek tat ve aroma özelliklerinde, olumsuz yönde değişikliklerin gerçekleşmiştir. Bu nedenle; “1” numaralı ambalaj içerisinde muhafaza edilen salatalık örneklerinin raf ömrü 8 gün olarak ifade edilebilir.

Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki; oksijen seviyeleri, raf ömrü uzatmak adına önerilen sınırlar içerisinde yer alırken karbondioksit seviyelerinin, anaerobik solunum ve fermantasyona neden olacak değer aralıklarında olabileceği görülmektedir. Bu bağlamda; katkılı ambalajlar içerisinde, oksijen bakımından ideal bir ortam sağlanabilirken, karbondioksit açısından istenilen seviyelerin yakalanamadığı görülmektedir. Fakat bu olumsuzluğa rağmen, duyu analizler neticesinde salatalık örneklerinin tüketilebilir kalitede olduğu görülmektedir. Bu nedenle raf ömürleri 14 gün olarak kabul edilmiştir. Fakat “5” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki gaz bileşimlerinin ve duyu analiz sonuçlarının diğerlerine göre daha iyi olduğu da göz ardı edilememelidir.

4.3.4. Çilek ile gerçekleştirilen raf ömrü analiz sonuçları

Ortalama 800 gr. ağırlığındaki yeni hasat edilmiş, çilek örnekleri; pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlanmıştır. Bu örnekler; 4 °C’lik sabit sıcaklığa sahip bir depoda, 14 gün süresince muhafaza edilmişlerdir. Depolama süresince de; ambalaj içi atmosferde meydana gelen etilen, oksijen ve karbondioksit gazlarındaki değişimler ile ürünlerde meydana gelen ağırlık kayıpları kaydedilmiştir. Bu kayıtları içeren ayrıntılı test verileri; Ek A.66’ den Ek A.71’e kadar sırası ile verilmiştir. Kayıtlardaki verilerin ayrıntılı incelemeleri ise aşağıdaki 4.3.4.1, 4.3.4.2, 4.3.4.3 ve 4.3.4.4 bölümlerinde, ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

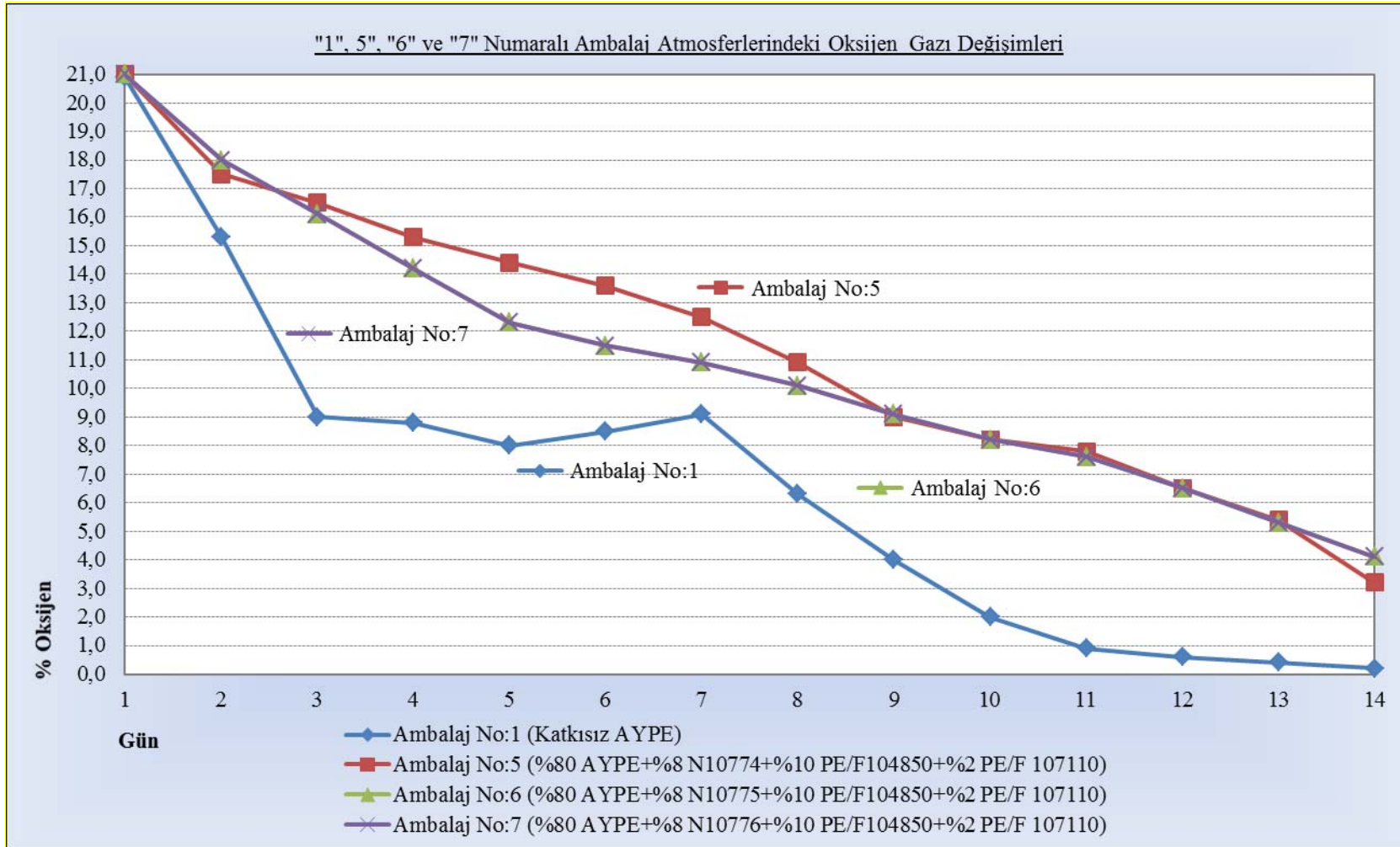
4.3.4.1. Ambalaj atmosferindeki O₂/CO₂ değişimleri

Ambalajlar içerisinde kaydedilen O₂/CO₂ değişimleri; Şekil.4.13 ve Şekil.4.14' deki grafiklerde verilmiştir. Bu verilere göre; çilek numunelerinin muhafaza edildiği "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki oksijen seviyesi, 3. günün sonunda %10' un altına, 11.gün sonunda ise %1' in altına düşmüş ve bu seviyelerde sabit kalmıştır. Karbondioksit seviyesi ise oksijen seviyelerindeki düşüş ile orantılı olarak %22,3' lere kadar yükselmiş ve sabit kalmıştır.

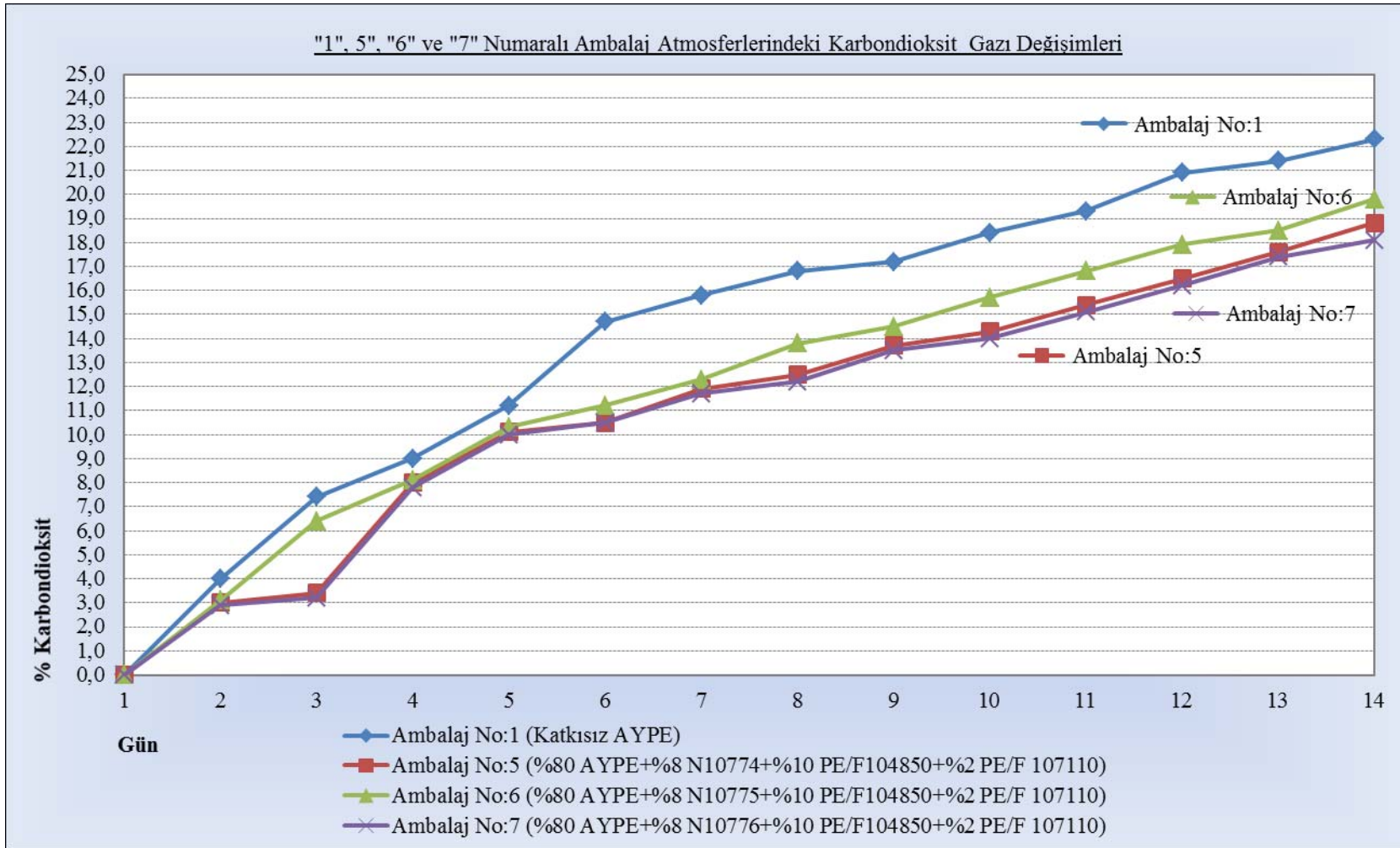
Çileklerin muhafazası süreci ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda; ürünlerin raf daha uzun süre depolanabilmesini, yani raf ömrünün uzatılabilmesi için en uygun atmosfer bileşiminin, %10 civarında O₂ ve %15-%20 arasında CO₂ ihtiva etmesi gerektiği raporlanmıştır [28]. Bu atmosfer bileşimlerinin altındaki değerlerde muhafaza neticesinde; çilekler aerobik solunumu bırakarak anaerobik solunum ile fermantasyon süreçlerine geçeceklerdir. Aneorobik solunum ile fermantasyon başladığında ise geri dönülemez bir şekilde tat, aroma ve kalite özelliklerini kaybedeceklerdir [17, 18].

Bu bağlamda; "1" numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki çilek örneklerinin, 3. günün sonunda uygun olmayan bir atmosfer bileşiminde muhafaza edilmeye başladığı görülmektedir. Bunun doğal sonucu olarak da; çilek örneklerinin, aneorobik solunum sürecine geçerek tat, aroma ve genel kalite özelliklerinde, olumsuz yönde değişikliklerin gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir. Bu düşünce; duyuşsal özelliklerin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen veriler ile de doğrulanmıştır. İfade edilen bu analiz verileri; 4.3.4.4 numaralı ilerleyen bölümde tüm detayları ile irdelenecektir. (Bkz. Sayfa 180-181)

"5", "6" ve "7" numaralı kompozit yapılı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde; ambalaj içerisindeki çilek örneklerinin, "1" numaralı ambalaj atmosfer bileşimine göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerlerde muhafaza edilebildiği açıktır. Ayrıca; "1" numaralı ambalajlara nazaran "5", "6" ve "7" numaralı ambalajlar içerisinde elde edilen atmosfer bileşimi, 8. günün sonuna kadar çilekler için önerilen bileşim değerleri içerisinde yer almaktadır.



Şekil 4.13. Çileklerin muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki oksijen gazı değişimleri



Şekil 4.14. Çileklerin muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki karbondioksit gazı değişimleri

Fakat 8. günün sonunda ise çileklerin, oksijen açısından oldukça düşük değerlerde muhafaza edildikleri gözlenmektedir. Buna rağmen; “1” numaralı katkısız ambalajlara nazaran “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalajlardaki çilek örneklerinin, 14.gün sonundaki kalite özelliklerinin daha yüksek olacağı düşünülmektedir. Bu düşünce; duyusal özelliklerin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen veriler ile de doğrulanmıştır. İfade edilen bu analiz verileri; 4.3.4.4 numaralı ilerleyen bölümde tüm detayları ile irdelenecektir. (Bkz. Sayfa 180-181)

“5” ,”6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferinde, “1” numaralı ambalajlara göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerleri elde edilmesinin nedeni ise daha önceki bölümlerde de değinildiği üzere yapıdaki zeolit mineralleridir. Zeolit minerallerinin bu etkisi; gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O₂, CO₂, N₂, vb.) özelliklerini yükseltmelerine ve adsorpsiyon özellikleri sayesinde (O₂, CO₂, N₂, vb.) çok çeşitli gazları adsorbe etmesine bağlanabilir. Bu yönde gerçekleştirilmiş çeşitli araştırmalarda da; polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin, kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri ile yüksek adsorpsiyon özellikleri açık bir şekilde gösterilmektedir [22, 64, 72, 81, 93, 94, 95].

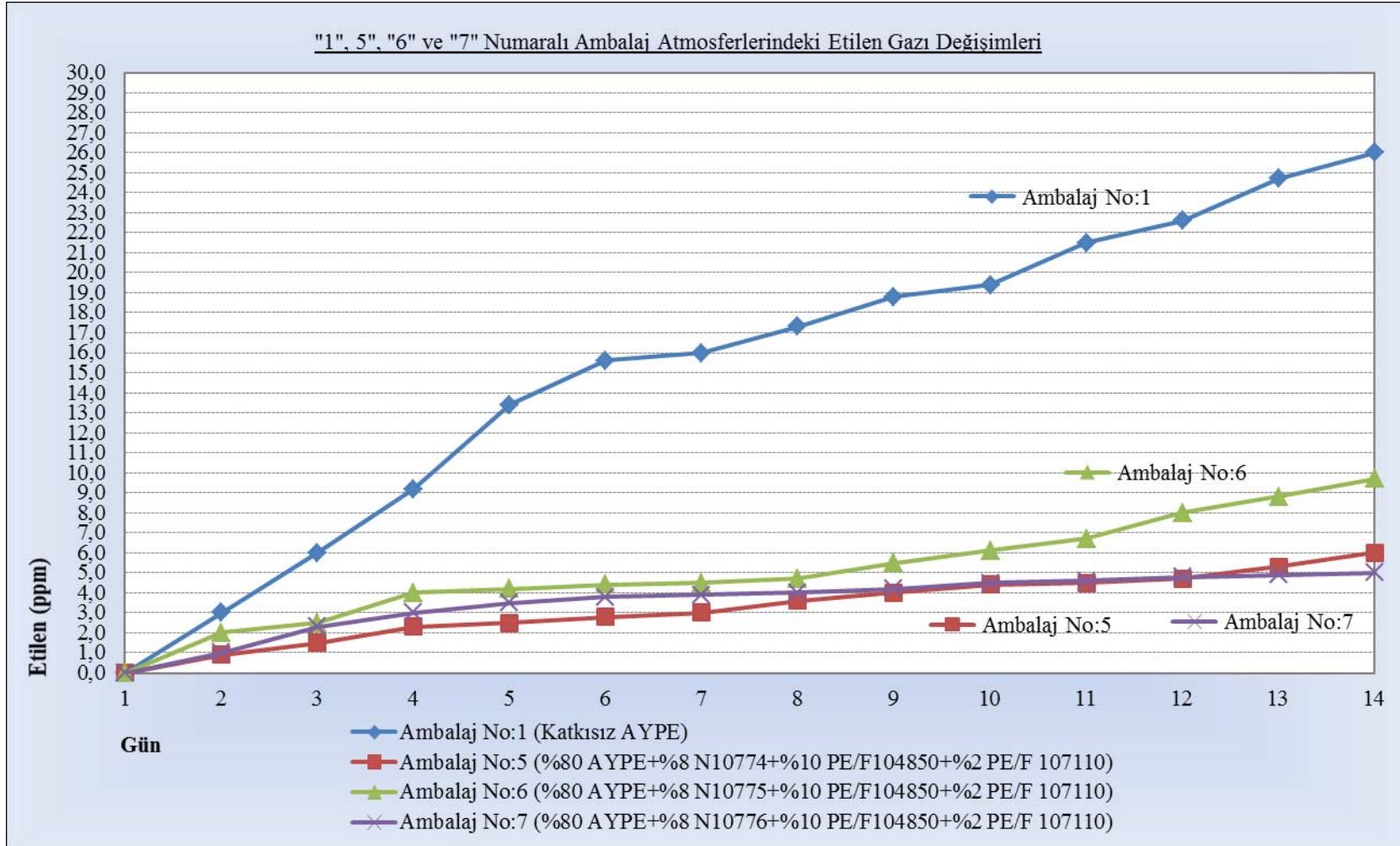
4.3.4.2. Ambalaj atmosferindeki etilen gazı değişimleri

Ambalajlar içerisindeki günlük etilen gazı değişimleri, Şekil.4.15’de verilmiştir. Depolama süresi sonunda, ambalajlar içerisinde kaydedilen etilen gazı seviyeleri ile (2) numaralı eşitliğe göre hesaplanmış “günlük ortalama etilen gazı birikim” değerleri ise Tablo.4.20’de listelenmiştir.

Bu verilere göre; katkı içermeyen “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyesi, doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 26 ppm değerine ulaşmaktadır. Ambalaj içerisindeki günlük etilen gazı birikim değeri ise 0.42×10^{-3} ppm/g.l. gün olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.20. Çileklerin muhafaza edildiği “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	Ortalama Günlük Etilen Birikimindeki Yüzdesele Azalma (%)	14.Gün Sonundaki Etilen Gazı Yoğunluğu (ppm)
1	AYPE	0.42x10 ⁻³	-	26.0
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.09x10 ⁻³	% 78.57	6.0
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.15x10 ⁻³	% 64.28	9.7
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	0.08x10 ⁻³	% 80.95	5.8
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları	Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu		
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE		
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001		
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000		
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002		
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002		
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002		



Şekil 4.15. Çileklerin muhafaza edildiği "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalaj atmosferlerindeki etilen gazı değişimleri

Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki etilen gazı seviyeleri, yine doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 5,8 ile 9,7 ppm arasında değişmektedir. Bu ambalajların içerisindeki günlük etilen gazı birikim değerleri ise 0,08 ppm/g.l. gün ile 0,15 ppm/g.l. gün arasındaki değerlerdedir. Bu açıdan; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaja nazaran, ortam atmosferindeki günlük etilen gazı birikim değerlerinde %64 ile %80 arasında değişen oranlarda azalma elde edilebilmiştir.

Etilen gazındaki bu azalmalar; diğer ambalaj denemelerinde elde edilen değerler ile de büyük ölçüde örtüşmektedir. “1” numaralı ambalaj atmosferindeki yüksek etilen gazı değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit mineralleridir. Daha önce değinildiği gibi zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması; araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [3, 7, 22, 42, 43, 47, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79].

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerindeki etilen gazının yoğunluğu, raf ömrü açısından oldukça önemli bir etkidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalarda; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırdığı tespit edilmiştir [4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 17, 26].

Tablo.4.20 ile Şekil.4.15’de gösterilen etilen gazındaki günlük değişimler, bu yönde değerlendirilir ise “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıli ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin, “1” numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyuşal özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu beklentimiz; ambalaj içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin tat ve aroma özelliklerinin değerlendirmek amacı ile gerçekleştirilen duyuşal analizler neticesinde elde edilen ve detayları 4.3.4.4 numaralı bölümde verilecek sonuçlar ile doğrulanmaktadır. (Bkz. Sayfa 180-181)

4.3.4.3. Ambalaj içindeki ürünler meydana gelen ağırlık kayıpları

Katkılı ve katkısız ambalajlar içerisinde 4 °C'lik sabit bir sıcaklıkta, 14 günlük bir süre zarfında muhafaza edilen çilek örneklerinin, zaman bağılı olarak ağırlıklarındaki değişimler Tablo 4.21 'de görülmektedir. Tablo 4.21'e göre; katkılı veya katkısız tüm ambalajlar içerisindeki muz örneklerinin, 14. günün sonunda bünyelerinde meydana gelen ağırlık kayıpları oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Daha önce değinildiği üzere meydana gelen bu ağırlık kaybının nedeni, ambalajlar içerisindeki ürünlerin terleme nedeni ile su kaybetmeleridir. Geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar neticesinde de, ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerde meydana gelen ağırlık kaybının, terleme olayına dayandırıldığı görülmektedir. Terleme sonucu meydana gelen su kayıpları, ürünlerin porsüyüp, buruşmasına ve dolayısı ile kalitelerinin düşmesine neden olan bir olumsuzluktur. Genel olarak; meyvelerin yaklaşık %4-%6, sebzelerin %3-%5 oranlarında su kaybetmeleri, ürünlerin tüketilmesini engelleyebilecek kalite kayıplarına ve bozulmalara neden olmaktadır [4, 8, 9, 10]. Bu durumu engellemek için ise ürünlerin AYPE, DAYPE gibi düşük su buharı geçirgenliğine sahip plastikler ile üretilmiş ambalajlar içerisinde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu durum göz ardı edilerek gerçekleştirilecek depolama veya ambalajlama ile muhafaza edilecek ürünlerin raf ömrü oldukça kısılacaktır

Test sonuçları bu doğrultuda yorumlandığında ise ambalaj içindeki çilek örneklerinde saptanan %0,4 ile %2,57 arasındaki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. AYPE esaslı ambalajların su buharı geçirgenlikleri oldukça düşüktür. Bu açıdan, katkısız AYPE esaslı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerindeki ağırlık kayıpları da, katkılı ambalajlarınkine benzer oranda, oldukça düşük seviyelerdedir. Bununla birlikte ambalaj yapısına katkı ilavesi neticesinde, ağırlık kayıplarındaki azalmalar daha da düşük seviyelere inmektedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj materyallerinin buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşüncemizi; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş geçirgenlik test sonuçları doğrulamaktadır.

Tablo 4.21. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin, depolama süresi sonundaki ağırlık kayıpları

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların İlk Ağırlığı (gr)	Ambalaj İçerisinde Muhafaza Edilen Muzların Son Ağırlığı (gr)	Ağırlıktaki Değişim (%)
1	AYPE	805.00	784.31	%2.57
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	834.00	829.49	%0,05
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	818.00	811.29	%0,08
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	832.00	828.42	%0,04
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları	Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu		
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE		
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001		
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000		
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002		
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002		
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002		

4.3.4.4. Ambalaj içerisinde muhafaza edilen ürünler üzerinde gerçekleştirilen duyu analizi sonuçları

Çilek örneklerinin; genel görünüş, koku, tekstür/doku, asitlik, tatlılık, genel ürün kabul edilebilirliği gibi kalite özelliklerinin değerlendirilmesi amacı ile gerçekleştirilen duyu analizi testleri neticesinde elde edilen veriler, Tablo.4.22’de görülmektedir.

Tablo 4.22. Ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin duyu analizi sonuçları

Ambalaj Kodu	Genel Görünüş Kalitesi	Koku Aroma	Tekstür Doku	Tatlılık	Genel Ürün Kabul Edilebilirliği
1	1	1	1	1	1
5	5	3	4	4	4
6	4	3	3	3	3
7	5	3	4	4	4
(1):Çok Zayıf, Tüketilemez					
(2): Zayıf, Tüketilemez					
(3):Kabul Edilebilir, Tüketime Uygun					
(4):İyi Kalitede, Tüketime Uygun					
(5):Mükemmel Kalite, Tüketime Uygun					

1” numara ile ifade edilen katkı içermeyen ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çileklerin, tatlarına kesinlikle bakılamamıştır. Bu nedenle; puanlama sisteminde verilebilecek en düşük puan ile değerlendirilmişlerdir. Fakat diğer tüm ambalajlar içerisindeki çilek numunelerinin tatlarına bakılarak, bir değerlendirme sonucu elde edilebilmiştir. “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı tüm ambalajlar içerisindeki salatalık örnekleri ise 14 gün sonra bile tüketilecek kalitedir.

Bu olumlu etkinin temel nedeni ise daha önceki bölümlerde değinildiği gibi yapıda zeolit minerallerinin kullanılmasıdır. AYPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapılı ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısaltacak tüm olumsuz faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir.

Elde edilen bu duyusal değerlendirme sonuçlarına göre; “1” numara ile ifade edilen katkı içermeyen ambalaj içerisinde muhafaza edilen çileklerin tatlarına kesinlikle bakılamamıştır. Bu nedenle, Puanlama sisteminde verilebilecek en düşük puan ile değerlendirilmişlerdir. Katkısız ambalaj dışındaki diğer tüm ambalajlar içerisindeki çilek numunelerinin duyusal analiz sonuçları ise iyi görünmektedir. Bununla birlikte, 5 ve 6 numaralı ambalajlardaki sonuçların daha iyi olduğu söylenilebilir.

Katkılı ambalajlar içerisindeki ürünlerin üzerinde hafifte olsa hissedilen acımtırak bir koku, çileklere ait aroma kokusunu bir miktarda bozmaktadır. Bu koku panelistler tarafından da hissedilmiş ve görüldüğü üzere, puanlamaya yansımıştır. Bu olumsuzluğun nedeni ise ambalaj içerisinde istenilen atmosfer bileşiminin tam olarak sağlanamamış olması olabilir.

4.3.4.5. Genel değerlendirme

Çilek örneklerinin muhafaza edildiği “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki oksijen seviyesi, 3. günün sonunda %10’ un altına, 11.gün sonunda ise %1’ in altına düşmüş ve bu seviyelerde sabit kalmıştır. Karbondioksit seviyesi ise oksijen seviyelerindeki düşüş ile orantılı olarak %22,3’lere kadar yükselmiş ve sabit kalmıştır.

Çileklerin muhafazası süreci ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda; ürünlerin raf daha uzun süre depolanabilmesini, yani raf ömrünün uzatılabilmesi için en uygun atmosfer bileşiminin, %10 civarında O₂ ve %15-%20 arasında CO₂ ihtiva etmesi gerektiği raporlanmıştır [28]. Bu atmosfer bileşimlerinin altındaki değerlerde muhafaza neticesinde; çilekler aerobik solunumu bırakarak anaerobik solunum ile fermantasyon süreçlerine geçeceklerdir. Aneorobik solunum ile fermantasyon başladığında ise geri dönülemez bir şekilde tat, aroma ve kalite özelliklerini kaybedeceklerdir [17, 18].

Bu araştırma sonuçlarına göre; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki çilek örneklerinin, 3. günün sonunda uygun olmayan bir atmosfer bileşiminde muhafaza edilmeye başlandığı görülmektedir. Bunun doğal sonucu olarak da; çilek örneklerinin, aneorobik solunum sürecine geçerek tat ve aroma özelliklerinde,

olumsuz yönde değişikliklerin gerçekleşmiş olduğu düşünölmektedir. Bu düşünce; duyuşal özelliklerin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen veriler ile de doğrulanmıştır. İfade edilen bu analiz verileri; 4.3.4.4 numaralı ilerleyen bölümde tüm detayları ile irdelenecektir. (Bkz. Sayfa 180-181)

“5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyelerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde; ambalaj içerisindeki ilek örneklerinin, “1” numaralı ambalaj atmosfer bileşimine göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerlerde muhafaza edilebildiği açıktır. Ayrıca; “1” numaralı ambalajlara nazaran “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisinde elde edilen atmosfer bileşimi, 8. günün sonuna kadar ilekler için önerilen bileşim değerleri içerisinde dir. Fakat 8. günün sonunda ise çileklerin, oksijen açısından oldukça düşük değerlerde muhafaza edildikleri gözlenmektedir. Buna rağmen; “1” numaralı katkısız ambalajlara nazaran “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalajlardaki ilek örneklerinin, 14.gün sonundaki kalite özelliklerinin daha yüksek olacağı düşünölmektedir. Bu düşünce; duyuşal özelliklerin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen veriler ile de doğrulanmıştır.

“5” ,”6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferinde, “1” numaralı ambalajlara göre daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit değerleri elde edilmesinin nedeni ise daha önceki bölümlerde de değinildiği üzere yapıdaki zeolit mineralleridir. Zeolit minerallerinin bu etkisi; gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) özelliklerini yükseltmelerine ve adsorpsiyon özellikleri sayesinde (O_2 , CO_2 , N_2 , vb.) çok çeşitli gazları adsorbe etmesine bağlanabilir. Bu yönde gerçekleştirilmiş çeşitli araştırmalarda da; polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin, kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri ile yüksek adsorpsiyon özellikleri açık bir şekilde gösterilmektedir [22, 64, 72, 81, 93, 94, 95].

Raf ömrü analizlerinde kullanılan AYPE ve AYPE esaslı kompozit ambalajlar; ambalaj içi atmosferleri içerisinde elde edilen etilen gazı yoğunlukları açısından değerlendirildiğinde ise katkı içermeyen “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki etilen gazı seviyesi, doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda,

26 ppm değerine ulaşmaktadır. Ambalaj içerisindeki günlük etilen gazı birikim değeri ise 0.42×10^{-3} ppm/g.l. gün olarak belirlenmiştir. Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki etilen gazı seviyeleri, yine doğrusal bir artış göstermekte ve 14. gün sonunda, 5,8 ile 9,7 ppm arasında değişmektedir. Bu ambalajların içerisindeki günlük etilen gazı birikim değerleri ise 0,08 ppm/g.l. gün ile 0,15 ppm/g.l. gün arasındaki değerlerdedir. Bu açıdan; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaja nazaran, ortam atmosferindeki günlük etilen gazı birikim değerlerinde %64 ile %80 arasında değişen oranlarda azalma elde edilebilmiştir.

Etilen gazındaki bu azalmalar; diğer ambalaj denemelerinde elde edilen değerler ile de büyük ölçüde örtüşmektedir. “1” numaralı ambalaj atmosferindeki yüksek etilen gazı değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit mineralleridir. Daha önce değinildiği gibi zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması; araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [3, 7, 22, 42, 43, 47, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78].

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerindeki etilen gazının yoğunluğu, raf ömrü açısından oldukça önemli bir etkidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalarda; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırdığı tespit edilmiştir. [28, 33, 65, 93, 94, 101, 103, 105, 106].

Etilen gazındaki bu azalmalar; diğer ambalaj denemelerinde elde edilen değerler ile de büyük ölçüde örtüşmektedir. “1” numaralı ambalaj atmosferindeki yüksek etilen gazı değerlerinin, diğer ambalaj atmosferlerinde gözlenmemesinin nedeni ise ambalaj yapısına eklenen zeolit mineralleridir. Daha önce değinildiği gibi zeolit minerallerinin bu değişime yol açma mekanizması; araştırmacıların üzerinde hem fikir oldukları yüksek adsorpsiyon özellikleridir [3, 7, 22, 42, 43, 47, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78].

Taze meyve ve sebzelerin muhafaza edileceği ambalaj yâda ortam atmosferlerindeki etilen gazının yoğunluğu, raf ömrü açısından oldukça önemli bir etkidir. Taze meyve ve sebzelerin, plastik ambalajlar içerisinde muhafazasına yönelik gerçekleştirilen geçmiş dönemlerdeki araştırmalarda; ortamda bulunan etilen gazının solunun hızını arttırdığı ve bunun sonucunda da, birçok meyve ve sebzenin olgunlaşmasını ve yumuşamasını hızlandırdığı tespit edilmiştir [4, 5, 7, 8, 9, 10, 15, 17, 26].

Tablo.4.20 ile Şekil.4.15’de gösterilen etilen gazındaki günlük değişimler, bu yönde değerlendirilir ise “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin, “1” numaralı katkısız ambalaj içerisinde muhafaza edilen örneklerine göre 14. gün sonunda daha iyi duyuşal özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu beklentimiz; ambalaj içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin tat ve aroma özelliklerinin değerlendirmek amacı ile gerçekleştirilen duyuşal analizler neticesinde doğrulanmıştır.

Daha önce değinildiği üzere meydana gelen bu ağırlık kaybının nedeni, ambalajlar içerisindeki ürünlerin terleme nedeni ile su kaybetmeleridir. Geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar neticesinde de, ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerde meydana gelen ağırlık kaybının, terleme olayına dayandırıldığı görülmektedir. Terleme sonucu meydana gelen su kayıpları, ürünlerin pörsüyüp, buruşmasına ve dolayısı ile kalitelerinin düşmesine neden olan bir olumsuzluktur. Genel olarak; meyvelerin yaklaşık %4-%6, sebzelerin %3-%5 oranlarında su kaybetmeleri, ürünlerin tüketilmesini engelleyebilecek kalite kayıplarına ve bozulmalara neden olmaktadır [4, 8, 9, 10].

Bu durumu engellemek için ise ürünlerin AYPE, DAYPE gibi düşük su buharı geçirgenliğine sahip plastikler ile üretilmiş ambalajlar içerisinde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu durum göz ardı edilerek gerçekleştirilecek depolama veya ambalajlama ile muhafaza edilecek ürünlerin raf ömrü oldukça kısılacaktır [18]

Test sonuçları bu doğrultuda yorumlandığında ise ambalaj içindeki çilek örneklerinde saptanan %0,4 ile %2,57 arasındaki ağırlık kayıplarının, raf ömrü üzerinde önemli bir etkisinin olmayacağı açıktır. AYPE esaslı ambalajların su buharı geçirgenlikleri oldukça düşüktür. Bu açıdan, katkısız AYPE esaslı ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerindeki ağırlık kayıpları da, katkılı ambalajlarınkine benzer oranda, oldukça düşük seviyelerdedir. Bununla birlikte ambalaj yapısına katkı ilavesi neticesinde, ağırlık kayıplarındaki azalmalar daha da düşük seviyelere inmektedir. Bu durumun nedeni ise yapıya ilave edilen katkıların; ambalaj materyallerinin buharı geçirgenlik değerlerini düşürmesine bağlanabilir. Bu düşüncemizi; gaz geçirgenlik testleri sonucunda elde edilmiş geçirgenlik test sonuçları doğrulamaktadır. (Bkz. Sayfa 206-207)

Duyusal analiz sonuçları neticesinde ise 1” numara ile ifade edilen katkı içermeyen ambalajlar içerisinde muhafaza edilen çileklerin, tatlarına kesinlikle bakılamamıştır. Bu nedenle; puanlama sisteminde verilebilecek en düşük puan ile değerlendirilmişlerdir. Fakat diğer tüm ambalajlar içerisindeki çilek numunelerinin tatlarına bakılarak, bir değerlendirme sonucu elde edilebilmiştir. “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapıları tüm ambalajlar içerisindeki salatalık örnekleri ise 14 gün sonra bile tüketilecek kalitedir.

Bu olumlu etkinin temel nedeni ise daha önceki bölümlerde değinildiği gibi yapıda zeolit minerallerinin kullanılmasıdır. AYPE yapısına eklenen zeolit mineralleri ile üretilmiş ambalajlar; yüksek O₂/CO₂ gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmanın yanında etilen gazını da büyük ölçüde adsorplama yeteneğine sahip olmaktadır. Dolayısı ile taze meyve ve sebzelerin; zeolit mineralleri içeren kompozit yapıları ambalajlar ile muhafazası süresince, raf ömrünü kısaltacak tüm olumsuz faktörler engellenebilmekte ve ürünlerin kalitesi daha uzun bir süreçte korunabilmektedir

Sonuç olarak; “1” numaralı AYPE esaslı ambalaj içerisindeki çilek örneklerinin 3. gün itibarı ile uygun olmayan bir atmosfer bileşiminde muhafaza edilmeye başladığı görülmektedir. Bu düşük oksijen ve yüksek karbondioksit seviyelerine bağlı olarak da; ambalaj içerisindeki çilek örneklerinin aneorobik solunum sürecine geçerek tat ve aroma özelliklerinde, olumsuz yönde değişikliklerin gerçekleşmiştir.

Bu nedenle; “1” numaralı ambalaj içerisinde muhafaza edilen çilek örneklerinin raf ömrü 3 gün olarak ifade edilebilir.

Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj atmosferlerindeki; oksijen ve karbondioksit seviyeleri, 8. gün sonuna kadar raf ömrü uzatmak adına önerilen sınırlar içerisinde yer alırken 8. gün sonundaki oksijen seviyelerinin, anaerobik solunum ve fermantasyona neden olacak değer aralıklarında olabileceği görülmektedir. Fakat bu olumsuzluğa rağmen, duyu analizler neticesinde çilek örneklerinin tüketilebilir kalitede olduğu görülmektedir. Bu nedenle raf ömürleri 8 ile 14 gün arasında kabul edilebilir. Bunun yanında; “5” ve “7” numaralı ambalajlar içerisindeki gaz bileşimlerinin ve duyu analiz sonuçlarının diğerlerine göre daha iyi olduğu da göz ardı edilememelidir.

4.3.5. Mustafa Kemal Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilen raf ömrü analiz sonuçları

Muz, yeşil muz, salatalık, çilek örnekleri kullanılarak gerçekleştirilen raf ömrü analizleri neticesinde; Tablo.4.23’ de verilen bileşime sahip ambalajların raf ömrünü uzatma da oldukça başarılı oldukları tespit edilmiştir.

Tablo 4.23. Raf ömrü analizleri neticesinde başarılı olan ambalaj kodları ve bileşimleri

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110

Bu tespitimizi doğrulamak amacı ile Tablo.4.23’deki bileşime sahip ambalajlar; Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümüne gönderilmiş ve modifiye atmosfer paketlenme üzerine çalışan bilim insanları tarafından değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme çalışmalarında; Katkılı ve katkısız polietilen ambalajlarda muhafaza edilen brokolinin, 20 günlük depolama süresince kalite özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Bu incelemeler neticesinde; en etkin sonuçların, “5” numaralı ambalaj içerisindeki ürünler de elde edildiği ve bu ambalajın, brokolilerin raf ömrünü ambalajsız ürünle kıyaslandığında, 5 günden 20 güne (4 kat) uzattığı belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçların son derece etkili görülmesi nedeni ile Doç. Dr. Zehra Ayhan, çalışmanın genişletilmesinin yerinde olacağını ifade etmiştir. Bu bağlamda; Doç. Dr. Zehra Ayhan ve Yrd. Doç. Dr. Okan Eştürk danışmanlığında, yüksek lisans ve lisans son sınıf öğrencileri tarafından yürütülen çalışmalar ile önceki sonuçlarımızı doğrulayan veriler elde edilmiştir.

Bu çalışmalarda; ambalajsız brokoli örneklerinde su kaybı nedeniyle doku sertliğinin 5. günden itibaren hızla artması ve duyuşsal olarak dokunun kabul edilebilir sınırın altında bulunması nedeniyle raf ömrü 5 gün olarak tespit edilmiştir. Katkısız LDPE ambalajlarda 5. günde O₂'nin %1'in altına düşmesi ve anaerobik fermantasyon riski nedeniyle raf ömrü süreci 5 günle sınırlı kalmıştır. Kompozit yapıldı LDPE ambalajlardaki brokoli örneklerinde ise oksijen gazı miktarı depolamanın ilk 5 gününde hızlı bir düşüş göstermiş (%5 O₂) ve geri kalan depolama sürecinde %2 seviyesinin üzerinde aerobik bir seyir izlemiştir. Bunun yanında duyuşsal nitelikler (renk, tat ve tekstür) açısından da kompozit yapıya sahip torbalardaki brokoli 20 gün boyunca kabul edilebilir sınırın üzerinde bulunmuş ve raf ömrü 20 gün olarak tespit edilmiştir.

Çalışmanın detayları; “Etilen tutucu katkı içeren ve içermeyen LDPE torbalarda ambalajlanan brokolide fizyolojik, fiziksel ve duyuşsal özelliklerin belirlenmesi” ve “Modifiye atmosferde paketlemenin brokolinin kimyasal özelliklerine etkisi” isimli lisans bitirme tezlerinde verilmiştir. Ayrıca bu bitirme tezleri ile elde edilen veriler ; “7. Gıda Mühendisliği Kongresinde” yayınlanmak üzere bildiri haline getirilmiş ve sunumu yapılmıştır. Kongrede yayınlanan bildirinin özeti ve posterı de; EK A.71'de yer almaktadır.

4.4. Ambalaj karakterizasyon testleri

İçerisinde muhafaza ettikleri ürünlerin raf ömrünü uzatma özellikleri açısından oldukça etkin oldukları tespit edilen “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlar ile “1” numaralı katkısız ambalajların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen test sonuçları, aşağıda sırası ile verilmiştir.

4.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) test sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin, diferansiyel taramalı kalorimetre test sonuçları ile aşağıda verilen (3) numaralı eşitliğe dayanılarak hesaplanmış toplam kristal içerikleri (%X) , Tablo.4.24 ‘de görülmektedir. Tablo.4.’deki değerlerin elde edildiği DSC termogramları ise EK A.72’ den EK A.76’ a kadar sırası ile verilmiştir.

$$X = \Delta H_m / f \cdot \Delta H_o \quad (3)$$

Eşitlikteki: ΔH_m : erime entalpisi; f : karışım içindeki etkin polietilen ağırlık fraksiyonu; ΔH_o : %100 kristal yapıdaki polietilenin erime entalpisi (293,6 J/g)’ dir.

Tablo.4.24’ deki sonuçlara göre; “5” numaralı ambalajın erime (T_m) ve kristalizasyon (T_c) sıcaklıklarında, “1” numaralı katkısız ambalaja nazaran ufak düşüşlerin dışında bir değişiklik saptanamamaktadır. “6” ve “7” numaralı ambalajların ergime sıcaklıkları ile kristalizasyon sıcaklıklarında ise küçük artışlar saptanmıştır. Buna karşılık; “5”, “6” ve “7” numaralı tüm ambalajların erime ve kristalizasyon entalpi değerlerinin, “1” numaralı katkısız AYPE ambalajlar ile kıyaslandığında ciddi bir şekilde düştüğü saptanmıştır. Erime ve kristalizasyon entalpi değerlerindeki düşümlere bağlı olarak ise ambalajların toplam kristal içerik değerlerinde (%X), %0,8 ile %1,9 arasında değişen oranlarda azalmalar söz konusudur.

Tablo 4.24. "1", "5", "6" ve "7" numaralı ambalajların diferansiyel taramalı kalorimetre test sonuçları

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	T _m (°C)	T _{mp} (°C)	ΔH_m (J/g)	T _c (°C)	T _{cp} (°C)	ΔH_c (J/g)	%X
1	% 100 AYPE	98.57	110.27	82.79	101.58	98.21	72.12	% 28.2
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	98.48	109.69	71.84	101.64	98.70	66.27	%27.4
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	101.87	113.84	68.92	105.03	101.10	66.15	%26.3
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	100.28	110.33	69.23	101.56	98.32	69.13	%26.5
T _m : Ergime Sıcaklığı; T _{mp} : Ergime Sıcaklığı Tepe Noktası; ΔH_m : Ergime Entalpisi; T _c : Kristalizasyon Sıcaklığı; T _{cp} : Kristalizasyon Sıcaklığı Tepe Noktası; X: % Kristalizasyon								
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları	Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu						
AYPE	Açık Yoğunluklu Polietilen	AYPE						
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001						
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000						
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002						
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002						
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002						

Bu doğrultuda geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen çalışmalar da; yapıda kullanılan antifog yâda gümüş esaslı antimikrobiyel katkı ve katkı türlerinin, nihai ürünün erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ile toplam kristal içeriğini değiştirdiğine dair bir sonuç tespit edilememektedir [53, 54, 55]. Buna karşılık polimer/zeolit kompozit yapılarında, yapıya eklenen zeolit miktarı, kompozit yapının esasını oluşturan polimer tipi ile üretim yöntemine bağlı olarak erime ve kristalizasyon sıcaklıkları ile toplam kristal içeriklerinde, değişikliklere neden olabileceği raporlanmaktadır [97, 98, 99, 100].

Örneğin zeolit minerallerinin polipropilen gibi kristallenme eğilimi yüksek polimerler içerisine katılması neticesinde elde edilen PP/Zeolit Kompozitler de; genel olarak ergime ve kristalizasyon sıcaklıkları ile toplam kristal içeriklerinde artışların olduğu ifade edilmektedir [97, 98, 99, 101]. Bu artışlara bağlı olarak da; zeolit minerallerinin çekirdeklendirici etkilerinin olduğu ve çekirdeklendirici katkı olarak da kullanılabilirleri ifade edilmektedir [101, 102, 103, 104]. Fakat bu artışların kaynağı olarak zeolit mineralleri gösterildiği gibi zeolitlerin üretim yöntemine ve üretim süreçlerindeki soğutma koşullarına da atıf yapılmaktadır. Eğer üretim süreçlerindeki koşullar uygun olur ise zeolit minerallerinin ergime ve kristalizasyon sıcaklıkları ile toplam kristalizasyon içeriklerinde dikkate değer bir değişikliğe neden olmayacağı ifade edilmektedir [99, 101].

Buna karşılık; zeolit minerallerinin polietilen (PE) veya polilaktik asit (PLA) gibi kristallenme eğilimi düşük polimerler içerisine katılması neticesinde ise ergime ve kristalizasyon sıcaklıklarının da, dikkate değer değişiklikler saptanamamaktadır. Ayrıca genel olarak bu tip polimerler içerisine katılan zeolit minerallerinin, elde edilen kompozit yapının toplam kristal içeriklerini düşürdükleri gözlenmektedir [1, 100, 101]. Fakat bu termal ve kristal içeriklerindeki değişiklikler; elde edilen kompozit yapıların, genel özelliklerini çok fazla etkilememektedir [100, 101]. Kristal içeriklerindeki bu düşüşler ise inorganik minerallerin, polimer zincirlerinin kristalleşme eğilimini azaltmasına bağlanabilir [1, 64, 105].

Bu bağlamda; “5”, “6” ve “7” numaralı AYPE esaslı kompozit ambalajların, “1” numaralı katkısız AYPE ambalajlara nazaran erime ve kristalizasyon sıcaklıkları ile toplam kristal içeriklerindeki değişiklikler, yapıya katılan zeolit minerallerinden kaynaklanmaktadır. “5” ve “7” numaralı ambalajların kristalizasyon sıcaklıklarındaki artışlar, zeolit minerallerinin çekirdeklendirici katkı olarak çalıştığına işaret etmektedir. Fakat zeolitlerin çekirdeklendirici katkı olarak çalışması neticesinde beklenen toplam kristalizasyon değerlerinde ise artış yerine düşüşler gözlenmekte ve zeolit minerallerinin çekirdeklendirici katkı olarak çalışmadıklarını göstermektedir.

Elde edilen tüm kompozit ambalaj yapılarında belirlenen toplam kristal içeriklerindeki düşüşler ise talk, kalsiyum karbonat gibi inorganik minerallerin, polimer zincirlerinin kristalleşme eğilimini azaltmasına bağlanabilir. Sonuç olarak DSC analizleri neticesinde saptanan bu düşük seviyelerdeki değişikliklerin; elde edilen “5”, “6” ve “7” numaralı AYPE esaslı kompozit ambalajların, gaz geçirgenlik, optik ve mekanik özelliklerine büyük bir etkisinin olabileceği düşünülmemektedir.

4.4.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin, termogravimetrik analiz sonuçları, Tablo.4.25’ de görülmektedir. Tablo.4.25 ‘deki değerlerin elde edildiği termogravimetrik analiz grafikleri ise EK A.76’ den EK A.80’ e kadar sırası ile verilmiştir. Tabloya göre; “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajların termal bozunmaya başlangıç sıcaklıklarının ($T_{deg-Start}$) , katkısız ambalajlara nazaran oldukça düşük seviyelerde olduğu gözlenmektedir. Bu durumun nedeninin ise ambalaj yapısına katılan zeolit minerallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Zeolit mineralleri üzerine gerçekleştirilen birçok araştırma neticesinde; bu minerallerin yapısal özelliği olarak oksijen, karbondioksit, su buharı gibi çok çeşitli gazları yüksek oranda adsorplama yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir [3, 7, 22, 42, 43, 47, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79].

Tablo 4.25. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajların termogravimetrik analiz test sonuçları

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	(T _{deg}) _{Start} (°C)	(T _{deg}) _{mid} (°C)	(T _{deg}) _{Start} (°C)	900 °C 'de Kalan Kül Miktarı
1	% 100 AYPE	390.1	490.2	507.6	% 0.377
5	%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	160.4	489.6	535.2	% 2.538
6	%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	232.3	488.5	565.2	% 2.593
7	%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110	133.6	474.3	601.8	% 2.538
(T _{deg}) _{Start} : Degredasyon Başlama Sıcaklığı; (T _{deg}) _{mid} : Degredasyon Orta Noktası; (T _{deg}) _{Start} : Degredasyon Bitiş Sıcaklığı					
Ambalajın Bileşimindeki Katkı Kodları	Ambalaj Bileşimindeki Katkı İsimleri	Ambalaj Bileşimindeki Katkıların Formülasyonu			
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen	AYPE			
N10774	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1001			
N10775	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1000			
N10776	Etilen Adsorber Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-Z1002			
PE/F 104850	Buğu Önleyici Masterbatch	%40 AYPE+%60 AKSOY-AF1002			
PE/F 107110	Antimikrobiyel Masterbatch	%50 AYPE+%50 AKSOY-AM1002			

Bunun yanında; verilen çalışmalar ile uyumlu olarak bizde gerçekleştirildiğimiz ve sonuçları Sayfa 103 ile 108 arasında verilen adsorpsiyon testlerinde, çalışmada kullanılması planlanan zeolit minerallerinin etilen ve karbondioksit gazlarını yüksek oranda adsorbe ettiği net olarak tespit etmiştik. Bu açıdan; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlara ait termogravimetrik analiz grafiklerinde, termal bozunmanın başlangıcı olarak tanımlanan sıcaklıkların ($T_{deg-start}$), ambalaj yapısında adsorbe edilmiş gaz veya sıvılardan kaynaklanan kütle kaybına denk gelen sıcaklıklar olduğu düşünülmektedir. Özellikle 5 ve 7 numaralı ambalajlardaki, termal bozunma başlangıç sıcaklıklarının, yapıda adsorbe edilmiş su buharının ortamdan uzaklaştırılabileceği sıcaklık değerlerine yakın olması, bu düşüncemizi kuvvetlendirmektedir.

Bu nedenle; AYPE esaslı ambalaj yapısındaki zeolit katkıların termal bozunma sıcaklıkları üzerindeki etkilerini görmek için bozunmanın bittiği sıcaklıklara ($T_{deg-Finish}$) bakmak, çok daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Termal bozunmanın bittiği sıcaklık açısından elde edilen verileri irdelediğimizde; ambalaj yapısına ilave edilen zeolit katkıların, termal bozunmanın bittiği sıcaklık değerlerini 28 °C ile 95 °C arasında değişen oranlarda yükselttiği görülmektedir. Elde edilen bu veriler geçmiş dönemde polimer/zeolit kompozit malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar ile de uyumludur [97, 98, 99, 106, 107]. Bu çalışmalarda; polimer yapısına katılan zeolit minerallerinin, çalışmamızda elde ettiğimiz veriler ile benzer bir şekilde, termal bozunma sıcaklıklarını arttığı raporlanmıştır [97, 98, 99, 106, 108]. Bunun yanında; çeşitli araştırmalar ile polimer yapı içerisine eklenen mika, kalsiyum karbonat, diatomit, kaolin ve talk gibi yüksek ısısal dayanıma sahip minerallerinde, benzer etkileri olduğu raporlanmıştır. Polimer/Zeolit kompozit yapıları üzerine gerçekleştirilen çalışmaların yanında; polimer esaslı kompozit yapılarına katılan mika, kalsiyum karbonat, diatomit, kaolin ve talk gibi yüksek ısısal dayanıma sahip minerallerinde, benzer etkilerine dair birçok araştırma sonucu söz konusudur [109, 110, 111].

Bu doğrultuda; LDPE yapı içerisine eklenen zeolit minerallerinin, termal bozunmanın başladığı sıcaklık değerlerini düşürmekle birlikte, termal bozunma sıcaklıklarını arttığı açıktır.

4.4.3. Kül testi sonuçları

“1” numaralı katkısız AYPE ve “5”, “6”, “7” AYPE esaslı kompozit ambalaj numunelerinin kül testi sonuçları Tablo.4.26’da verilmiştir.

Tablo 4.26. “1” , “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajların kül testi sonuçları

Ambalaj Kodu	Kül Testi Öncesi İlk Ağırlık (g)	Kül Testi Sonrası Ağırlık (g)	İnorganik İçerik (%)	Termogravimetrik Analizde Tespit Edilen İnorganik İçerik (%)
1 (katkısız PE)	100.00	0.68	% 0.42	% 0.377
5	100.00	2.92	% 2.92	% 2.538
6	100.00	2.98	% 2.98	% 2.593
7	100.00	2.94	% 2.94	% 2.538
Ambalaj Bileşimleri				
Ambalaj No:1 AYPE				
Ambalaj No:5 %80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110				
Ambalaj No:6 %80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110				
Ambalaj No:7 %80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110				

Bu tablodan da görülebileceği üzere; “1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin kül testi sonucunda tespit edilen inorganik içerikleri ile termogravimetrik analizlerde tespit edilen inorganik içerikler birbirleri ile tutarlıdır. Kül testi neticesinde elde edilen inorganik içeriklerin bir miktar yüksek olmasının sebebi ise yakma esnasında meydana gelen oksitlenme ve testin gerçekleştirilme sıcaklığının, termogravimetrik analizlerdekine nazaran daha düşük olmasına bağlanabilir.

Ambalaj bileşimlerinde kullanılan katkıların kül testi sonuçları ise Tablo 4.27’de verilmiştir. Sonuçlara göre; organik olarak modifiye edilmiş zeolit minerallerinin, kül testi sonrasında %60 ile %61 arasında inorganik içeriğe sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuçlar organik olarak modifiye edilmiş minerallerde, organik kısmın test esnasında yanması neticesinde gözlemlenen olağan bir durumdur [1].

Tablo 4.27. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajların yapısında kullanılan katkı maddelerinin kül testi sonuçları

Katkı Kodu	Kül Testi Öncesi İlk Ağırlık (g)	Kül Testi Sonrası Ağırlık (g)	Ağırlık Kaybı (%)	İnorganik İçerik (%)
Aksoy-Z1000	100.00	60,32	% 39.68	% 60.32
Aksoy-Z1001	100.00	61.78	% 38.22	% 61.78
Aksoy-Z1002	100.00	60.88	% 39.12	% 60.88
Aksoy-AF1002	100.00	1.29	%98.71	% 1.29
Aksoy-AM1002	100.00	35.27	%64.73	% 35.27

Tablo.4.28’de ise; ambalaj bileşimindeki katkı maddelerinin kullanım oranlarına bağlı olarak hesaplanmış tahmini inorganik içerikler verilmiştir. Bu tahmini içerikler hesaplanırken, ambalaj yapısında bulunan katkı maddelerinin, Tablo 4.27’de verilen kül testi sonuçları esas alınmıştır.

Tablo 4.28. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının formülasyonlarına bağlı olarak elde edilmesi gereken tahmini kül testi sonuçları

Ambalaj Kodu	Ambalaj Bileşimi	Tahmini İnorganik İçerik
1	Katkısız AYPE	-
5	%89-AYPE+%4-AKSOY-Z1001+%6-AKSOY AF1002+%1-AKSOY-AM1002	% 2.89
6	%89-AYPE+%4-AKSOY-Z1000+%6-AKSOY AF1002+%1-AKSOY-AM1002	% 2.86
7	%89-AYPE+%4-AKSOY-Z1002+%6-AKSOY AF1002+%1-AKSOY-AM1002	% 2.85

Tablo.4.26’da tespit edilen inorganik içerikler ile Tablo.4.27’deki tahmini inorganik içeriklerin karşılaştırılması neticesinde; birbirine çok yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir. Bu durum; ambalaj yapısına katkılan katkıların homojen bir şekilde dağıldığının ve elde edilen nihai ürünlerin, formülasyona uygun olduğunun açık bir göstergesidir.

4.4.4. Fourier transform infrared spektrofotometre (FTIR) analiz sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin, IR spektrumlarında gözlemlenen karakteristik absorpsiyon bantları, Tablo.4.29 ‘da verilmiştir. Tablo.4.29’deki değerlerin elde edildiği IR spektrumları ise EK A.80, EK A.81, EK A.82 ve EK A.83, ‘de yer almaktadır.

Bu tabloya göre; 500 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki bölgelerde belirgin IR adsorpsiyon bantları gözükmemektedir. Bu belirgin adsorpsiyon bantları; “5”, “6” ve “7” numaralı tüm kompozit yapıları ambalajlar için gözlemlenmektedir. Fakat bu adsorpsiyon bantlarına ek olarak, “6” numaralı ambalajda, 464 cm^{-1} ve 521 cm^{-1} bölgesinde de belirgin pikler gözlenmektedir.

Tablo 4.29. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının FTIR spektrumlarında gözlemlenen karakteristik adsorpsiyon bantları

Spektrumlarında Tespit Edilen Adsorpsiyon Bantları	AMBALAJLAR			
	1	5	6	7
	717.34	554.65	460.48	559.90
	1302.68	717.33	520.98	718.57
	1351.95	1007.08	548.53	729.69
	1376.99	1302.68	623.11	988.32
	1470.82	1351.95	718.79	1300.79
	1630.50	1377.07	729.86	1351.95
	1643.76	1470.65	889.60	1377.00
	2843.83	1645.66	1045.76	1463.29
	2914.83	2843.72	1075.80	1471.78
		3191.65	1304.58	2843.21
		3392.78	1353.85	2915.03
			1378.48	
			1463.02	
			1471.95	
			2848.15	
			2916.28	

Bu doğrultuda geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen çalışmalar da; AYPE esaslı kompozit ambalaj yapılarında gözlemlenen belirgin IR adsorpsiyon piklerinin, yapıya dahi edilen zeolit ve zeolit benzeri alüminyum silikat minerallerini işaret ettiği ifade raporlanmıştır [73, 100, 112, 113, 114, 115].

Polimer/Zeolit kompozit çalışmalarında; 1000 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki adsorpsiyon piklerinin, zeolit yapısındaki silikat gruplarını tanımlamaktadır. 500 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} arasındaki bölgede gözlemlenen IR adsorpsiyon bantları ise zeolit yapılarında sıklıkla karşılaşılan ve sözde kristal kafese ait titreşim bantları olarak adlandırılan karakteristik bölgelerdir. Bunun yanında; 464 cm^{-1} ve 521 cm^{-1} bölgesindeki adsorpsiyon bantları da; alüminyum silikat yapılı minerallerde sıklıkla gözlemlenen, Si-O-Si ve Si-O-Al eğilme bantları olarak tanımlanmaktadır [43, 73, 100, 112, 114, 115].

Sonuç olarak; 400 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki bölgede tanımlanan IR adsorpsiyon bantları, katkı içermeyen polietilen ambalajlarda gözlenmemektedir. Dolayısı ile bu aralıktaki IR adsorpsiyon bantlarının, geçmiş dönemdeki çalışmalar ile uyumlu olarak yapıdaki zeolit minerallerini işaret ettiği açıktır.

4.4.5. Ergime akış indeksi (MFI) analiz sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin ergime akış indeksi test sonuçları, Tablo.4.30 ‘da verilmiştir. Tabloda verilen değerler, 5 adet ambalaj numunesinin MFI testi neticesinde elde edilen değerlerin ortalamasını ifade etmektedir.

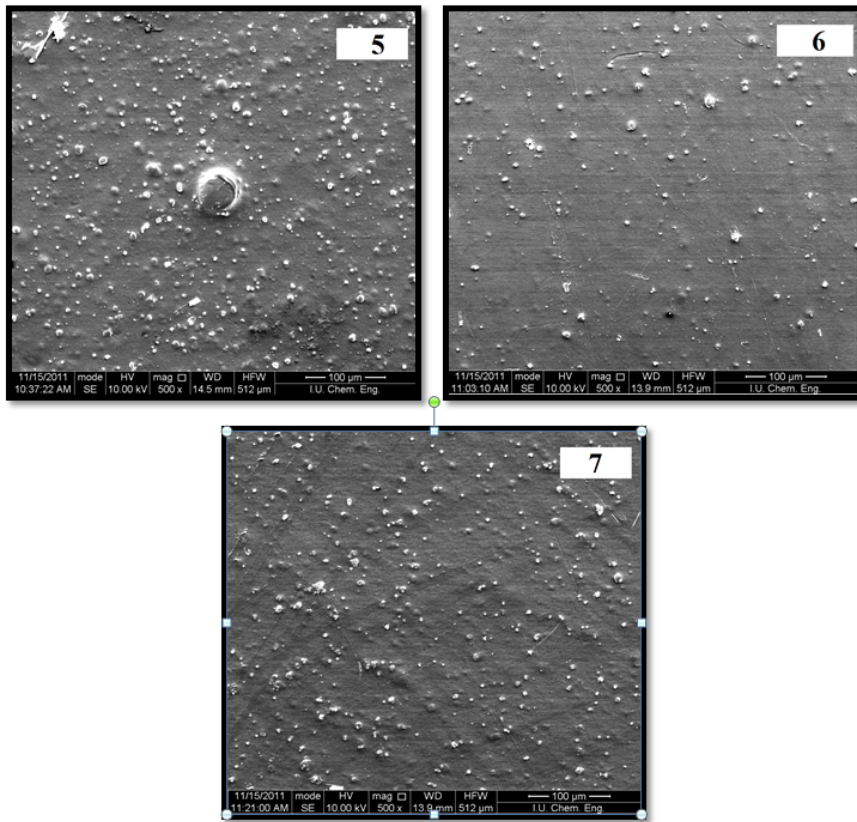
Tablo 4.30. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının MFI test sonuçları

Ambalaj Kodu	MFI Değerleri ASTM 1238 ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2.16 Kg)
1	2,2 g/10 dak
5	2,4 g/10 dak
6	2,6 g/10 dak
7	2,5 g/10 dak

Bu akışkanlık değerlerine göre; yapıya girilen katkıların eriyik akış indeksi değerlerinde, dikkate değer bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir.

4.4.6. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları

Polimer matriks içerisindeki katkıların aglomere olması ve yapı içerisinde bu aglomerasyonların varlığı oldukça kritik ve önemli bir etkidir. Bu mevcut aglomerasyonların, filmdeki kopmaların, filmlerin kalitesindeki ve plastisitesindeki azalmaların nedeni olduğu düşünülmektedir [1]. Bu nedenle, çalışmada elde edilen filmler içerisinde, katkıların mikro ölçekte dağılımını ve aglomerasyonların olup olmadığını tespit etmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yüzeyden ve kesitten çeşitli ölçeklerde görüntüler alınmıştır. Kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil.4.16’ da verilmiştir.

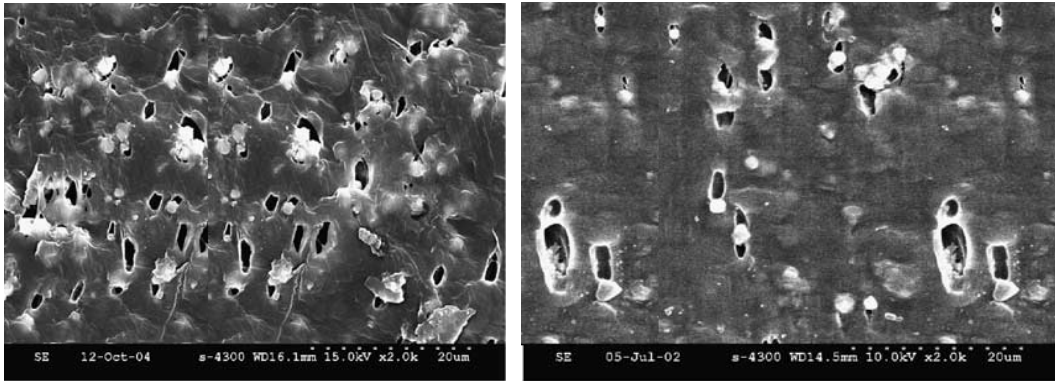


Şekil 4.16. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının taramalı elektron mikroskobu ile kesitten alınan görüntüleri

Şekil.4.16’deki kesitten alınan görüntülerde; AYPE matriks içerisinde dağılmış inorganik esaslı katkıları net bir şekilde görülmektedir. Bu inorganik katkıların, polimer matriks içerisinde homojen bir dağılıma sahip olduğu ve yapıda herhangi bir

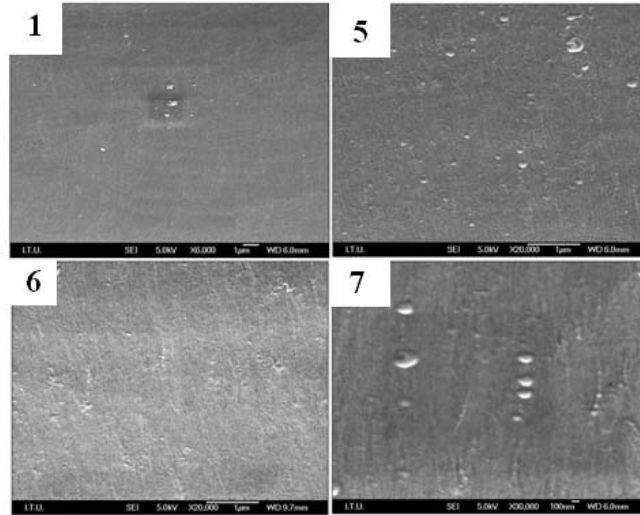
aglomerasyona neden olmadıkları gözlenmektedir. Çalışmada inorganik katkı olarak sadece zeolit mineralleri kullanılmıştır. Diğer Antifog ve Antimikrobiyel katkıları ise organik esastır. Bu bağlamda; kesitten alınan SEM görüntülerinde gözlemlenen inorganik katkıların, zeolitler' e ait olduğu düşünülebilir. Elde edilen SEM görüntüleri; polimer bir yapı içerisinde zeolit ve zeolit minerallerine benzer mika, kalsiyum karbonat ve bentonit gibi katkıların kullanılması ile gerçekleştirilen birçok çalışma neticesinde elde edilen SEM görüntüleri ile uyumludur [1, 97, 115].

Polimer/Zeolit yapıları kompozit filmler üzerine gerçekleştirilen bazı çalışmalarda; Şekil 4.17' deki SEM görüntülerindeki gibi yapıya girilen zeolit mineralleri nedeni ile film yüzeylerinde, içyapı kusurları olarak adlandırılabilir mikron ölçüsünde yırtılmalar tespit edilebilmektedir [64 ,114]. Tespit edilen bu mikron ölçüsündeki yırtılmalar, film üretim süreçlerindeki yüksek çekme hızları neticesinde oluşmaktadır. Düşük çekme hızlarında ise zeolit minerallerinin, polimer matriks içerisinde homojen bir dağılımı gözlenmektedir [64, 114].

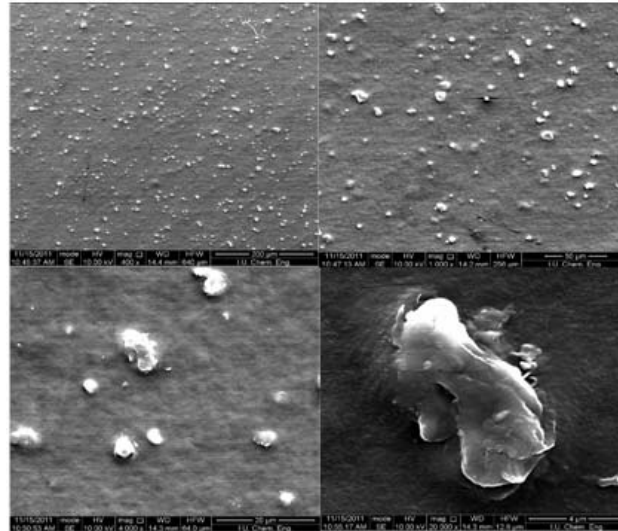


Şekil 4.17. LDPE/Zeolit kompozit filmlerinin sem görüntüleri [64]

Bu doğrultuda; Şekil 4.18' de verilen "5", "6" ve "7" numaralı LDPE esaslı kompozit ambalajlara ait yüzeyden alınan SEM görüntülerde; yüksek hızlarda meydana gelebilen yüzeysel yırtılmalar gözlenmemektedir. Ayrıca Şekil 4.19' da verilen ve yapıdaki zeolit minerallerinin etrafından mikro ölçekte boşlukları görmek amacı çekilen SEM görüntülerinde de, herhangi bir yırtılma ve iç yapı kusuru gözlenmemektedir. Bu bakımdan AYPE esaslı kompozit filmlerin uygun proses değerlerinde üretildiği açıktır.



Şekil 4.18. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının taramalı elektron mikroskobu ile yüzeyden alınan görüntüleri



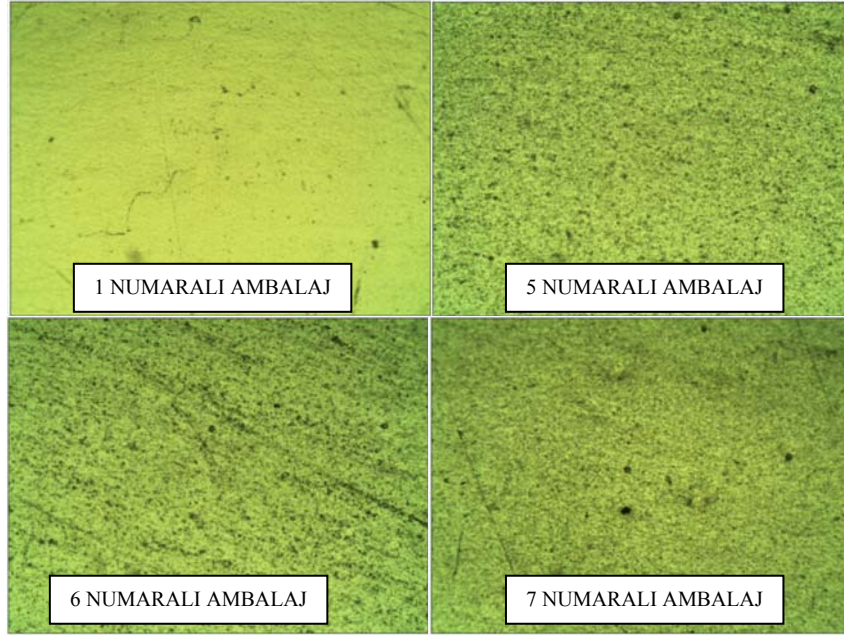
Şekil 4.19. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajlarının taramalı elektron mikroskobu ile kesitten yakın çekim görüntüleri

Sonuç olarak “5”, “6” ve “7” numaralı AYPE esaslı kompozit ambalaj yapısı içerisinde kullanılan zeolit minerallerinin, AYPE matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve yapıda herhangi bir aglomerasyona neden olmadıkları açıktır.

Bu bağlamda, elde edilmiş kompozit ambalajların mekanik değerlerinde, olumsuz bir azalma veya kötüleşmenin olmayacağı düşünülmektedir. Bu düşünce; mekanik analizler neticesinde elde edilen veriler ile de doğrulanmaktadır. (Bkz. 205-206)

4.4.7. Polarize mikroskobu sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin; polarize mikroskop altında alınan görüntüleri, Şekil.4.20’ de yer almaktadır. Bu görüntülerde gözlemlenen koyu ve nokta şeklindeki bölgelerin yapı içerisindeki inorganik katkıları göstermektedir. Bu açıdan görüntüler incelendiğinde; ambalaj içerisindeki inorganik katkıların herhangi bir aglomerasyona yol açmadıkları ve homojen olarak dağıldıkları gözlenmektedir.

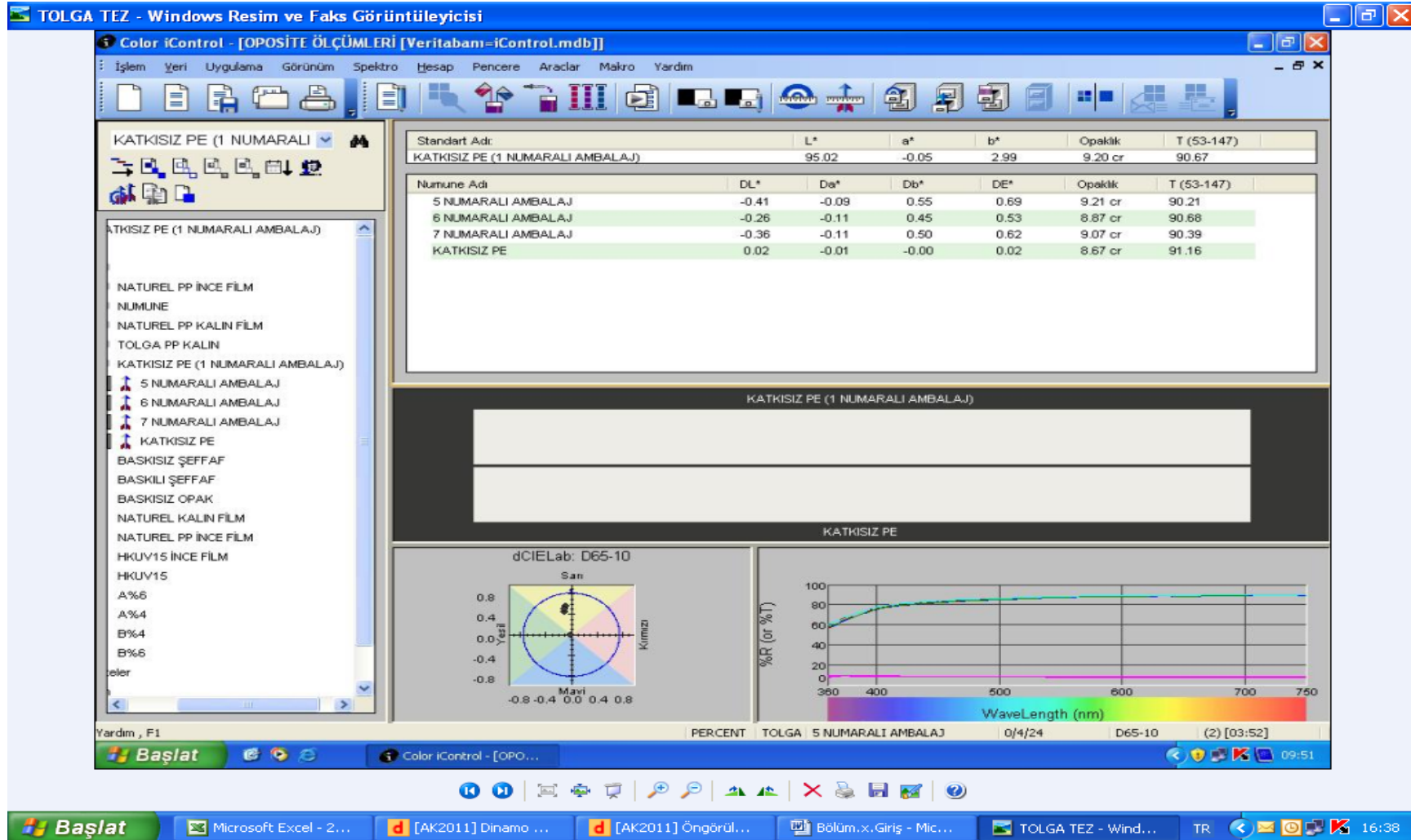


Şekil 4.20. “1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlarının polarize mikroskobu ile alınan görüntüleri

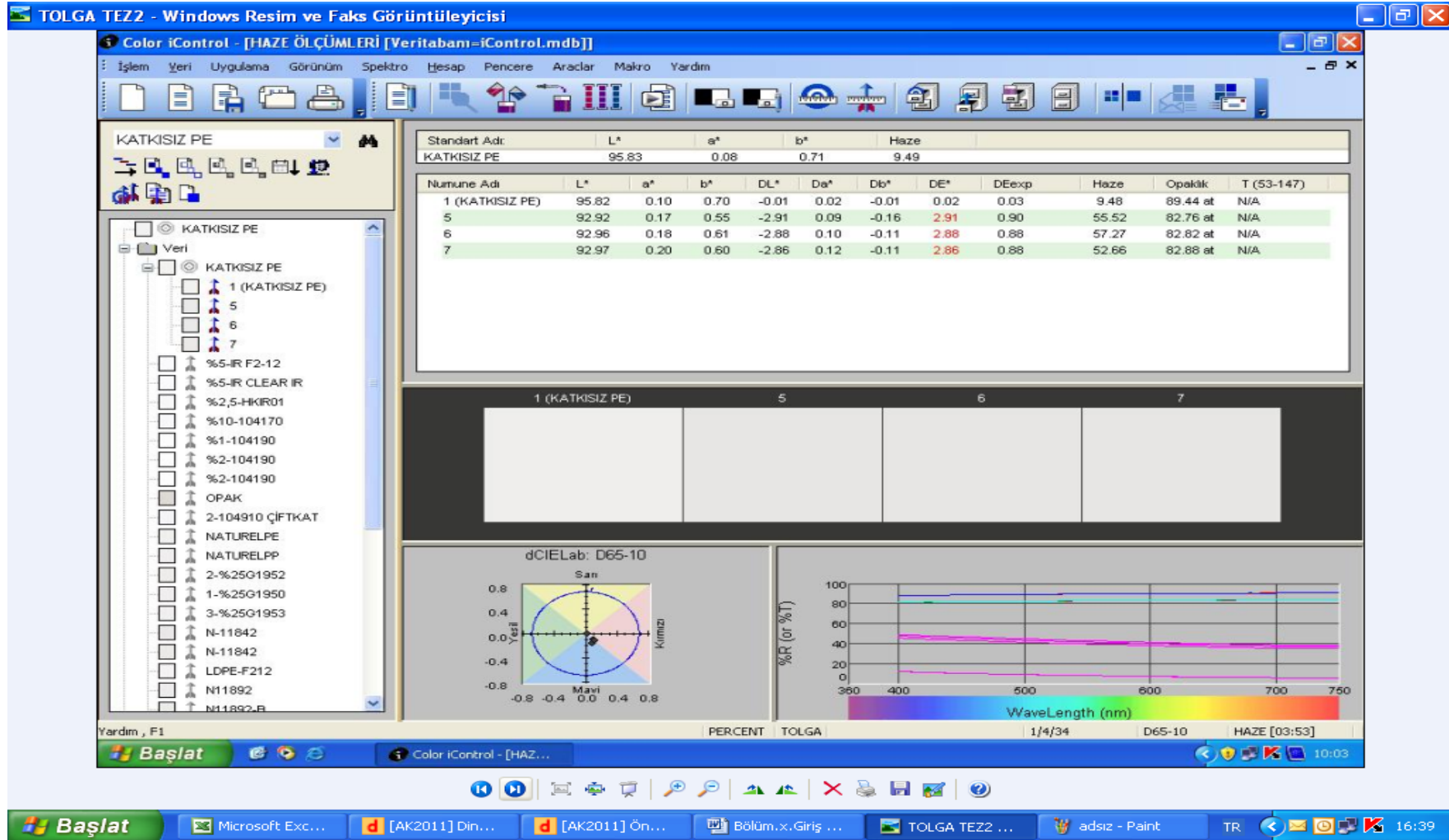
Polarize mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüler bir arada değerlendirildiğinde; ambalaj yapısındaki katkıların polimer matriks içerisinde homojen bir dağılıma sahip olduğu ve yapıda herhangi bir aglomerasyona neden olmadıkları açıkça görülmektedir.

4.4.8. Renk ölçüm sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin; Gretagmacbeth Color I7 marka renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiş renk, şeffaflık ve ışık geçirim analizleri, Şekil.4.21 ve Şekil.4.22’ de görülmektedir.



Şekil 4.21. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajların spektrofotometre ile geçirgenlik ve oposite analizleri



Şekil 4.22. “1”, “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajların spektrofotometre ile pusluluk analizleri

Şekil.4.21 ve Şekil.4.22’de görülen spektrofotometre analiz sonuçlarına göre yapıya girilen katkıların benzer şekilde ışık geçirgenliğini temsil eden “T-53147” değerlerinde, “1” numaralı katkısız ambalaja nazaran bir değişikliğin söz konusu olmadığı görülmektedir. Renk koordinat sisteminde; koyuluk/açıklık değerini ifade eden “L” değerlerinde koyu yönde değişimler saptanırken yeşillik/kırmızılık değerleri ile sarılık/mavilik değerlerini ifade eden “a” ve “b” değerlerinde herhangi bir sapma gözlenmemektedir. Buna karşılık; ambalajlardaki parlaklık kaybını temsil eden “Haze” değerleri ise 9.48 değerinden 55.52 değerine çıkmaktadır. Buda ambalaj yapısına inorganik partiküllerinin girilmesi neticesinde beklenen olağan bir durumdur [97, 99]. Fakat bu durum, ambalajların görsel açıdan kullanımını engelleyecek boyutta değildir.

4.4.9. Çekme testi sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin çekme testi sonuçları, Tablo.4.31 ‘de verilmiştir. Tabloda verilen değerler, 5 adet ambalaj numunesinin çekme testinde elde edilen değerlerin ortalamasını ifade etmektedir.

Tablo 4.31. “1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlarının çekme testi sonuçları

Ambalaj Kodu	Çekme Mukavemeti (Mpa)	Çekme Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (Mpa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (Mpa)
1	15.1	177.0	14.2	180.3	187.0
5	15,5	174.0	14.7	177.5	185.7
6	15.3	165.7	14.5	168.5	183.3
7	15.7	170.6	14.9	173.5	186.2
Ambalaj Bileşimleri					
Ambalaj No:1 AYPE					
Ambalaj No:5 %80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110					
Ambalaj No:6 %80AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110					
Ambalaj No:7 %80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110					

Tablodaki değerler incelendiğinde; yapıya girilen katkıların mekanik özelliklerde, ufak değişikliklerin dışında dikkate değer bir değişikliğe yol açmadıkları anlaşılmaktadır. Çekme ve Kopma mukavemetlerindeki artışlar ile çekme ve kopma uzamalarındaki düşüşler, mekanik özellikleri etkileyen değerlerde değildir.

Bu doğrultuda geçmiş dönemlerde gerçekleştirilen çalışmalar da; yapıda kullanılan antifog yâda gümüş esaslı antimikrobiyel katkı ve katkı türlerinin, nihai ürünün Çekme ve kopma mukavemetleri ile % uzamalarını değiştirdiğine dair bir sonuç tespit edilememektedir [6, 53, 54]. Bu katkılar, genel olarak mekanik özellikler üzerinde bir etkiye sahip değildirler. Buna karşılık polimer/zeolit kompozit yapılarında, yapıya eklenen zeolit miktarı, kompozit yapının esasını oluşturan polimer tipi ile üretim yöntemine bağlı olarak mekanik özellikleri değiştirebilmektedir [93, 97, 98, 101, 106, 116, 121].

Bu yönde gerçekleştirilmiş bir kısım çalışmalarda; Polimer/Zeolit kompozitlerinin yapısına eklenen zeolit minerallerinin, kompozit yapısındaki polimer ile uyum göstermediği ve dolayısı ile mekanik özelliklerde düşüşler olduğu raporlanmaktadır [93, 106]. Polimer yapı ile zeolit mineralleri arasındaki uyumsuzluğu ortadan kaldırmak amacı ile zeolit minerallerinin yüzeyi üzerinde yapılan silan kaplama modifikasyonları gibi değişiklikler neticesinde ise mekanik özelliklerdeki düşüşler engellenmektedir. Fakat yine de mekanik özelliklerde, bir artış söz konusu olmamaktadır [93].

Sonuç olarak; geçmiş dönemde yapılan çalışmalar ile uyumlu olarak yapıya girilen zeolit minerallerinin, elde edilen AYPE esaslı kompozit ambalajların mekanik özelliklerinde önemli bir etkisinin olmadığı açıktır. Ayrıca “5”, “6” ve “7” numaralı kompozit yapılı ambalajların; düşük seviyelerde bile olsa mekanik özelliklerindeki artışlara dayanılarak AYPE ile zeolit mineralleri arasında, bir uyumsuzluğun söz konusu olmadığı düşünülmektedir. Bu düşüncemiz; 200. sayfada verilen kompozit ambalajlara ait SEM görüntüleri ile doğrulanmaktadır. SEM görüntülerinde, polimer ile zeolit arasında bir uyumsuzluk yâda aglomerasyon gözlenmemektedir.

4.4.10. Oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik test sonuçları

“1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin, oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları, Tablo 4.32 ‘de verilmiştir. Tablo.4.32’deki değerlerin elde edildiği detaylı test sonuçları ise EK A.84’den EK A.96’a kadar olan ekler kısımda yer almaktadır.

Tabloda verilen geçirgenlik değerleri incelendiğinde; ambalaj yapısına eklenen katkıların, oksijen ve karbondioksit geçirgenlik değerlerini yükseltirken, su buharı geçirgenlik değerlerini düşürdüğü görülmektedir. Geçirgenlik değerlerindeki yüzdesel değişiklikler, Tablo.4.32’de verilmiştir.

Tablo 4.32. “1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlarının oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları

Ambalaj Kodu	Oksijen Geçirgenlikleri (cc/m ² .24h)	Karbondioksit Geçirgenlikleri (cc/m ² .24h)	Su buharı Geçirgenlikleri (g/m ² .24h)
1	4561.334	22403.143	18.274
5	6720.507	40841.156	3.708
6	4680.080	26257.877	3.436
7	5053.524	33175.637	3.646
Ambalaj Bileşimleri			
Ambalaj No:1 AYPE			
Ambalaj No:5 %80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110			
Ambalaj No:6 %80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110			
Ambalaj No:7 %80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110			

Tablo 4.33. “1” , “5” , “6” ve “7” numaralı ambalajlarının oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenlik değerlerindeki yüzdesel azalmalar

Ambalaj Kodu	O ₂ Geçirgenliklerindeki Yüzdesel Değişimler	CO ₂ Geçirgenliklerindeki Yüzdesel Değişimler	H ₂ O Geçirgenliklerindeki Yüzdesel Değişimler
5	% 47.33 (Artış)	% 82.30 (Artış)	% 79.70 (Azalma)
6	% 2.60 (Artış)	% 17.20 (Artış)	% 81.19 (Azalma)
7	% 10.79 (Artış)	% 48.08 (Artış)	% 80.04 (Azalma)

Polimer/zeolit kompozit filmler üzerine gerçekleştirilmiş bazı çalışmalarda; zeolit minerallerinin, film yüzeyinde mikro ölçekte gözeneklere neden olduklarına dair veriler mevcuttur [64, 114]. Bu mikro ölçekteki gözenekler veya yırtılmalara ait SEM görüntüleri; 201. Sayfadaki Şekil.4.18' de gösterilmişti. Bu bağlamda; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalajların, oksijen ve karbondioksit gaz geçirgenliklerindeki artışlar, yapılarındaki zeolit minerallerinin film yüzeyinde meydana getirdiği mikro ölçekteki gözeneklere bağlanabilir.

Fakat “1” “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin yüzeyinden alınan SEM görüntülerine ait 202. Sayfada verilen Şekil.4.19 ve Şekil 4.20'de, bahsedilen bu mikro ölçekteki yırtılmalar görüntülenememiştir. Ayrıca Oksijen ve karbondioksit geçirgenliklerindeki artışa karşın su buharı geçirgenlik değerindeki düşüşler; ambalaj yapısında mikro ölçekte bir gözenek oluşumunun söz konusu olmadığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Bilindiği üzere; zeolitlerin en önemli yapısal ve karakteristik özellikleri, yapısındaki kanalların birleşmesi ile oluşan gözenekli kristal kafes yapılarıdır. Bu gözenekli kafes yapıları; su, amonyak, etilen gibi çok çeşitli gazları bünyesinde tutabilir. Ayrıca bu gözenekli yapı; gazların geçişini ayarlayan, bir nevi moleküler elek olarak da çalışmaktadır [22, 49]. Polimer malzeme yapısına eklenen zeolit minerallerinin; gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirim özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O₂, CO₂, N₂, vb.) özelliklerini arttırabildiğine dair birçok araştırma sonucu bulunmaktadır [22, 49, 72, 93, 94, 95, 117, 118, 119, 120].

Bu bağlamda; “5”, “6” ve “7” numaralı ambalaj numunelerinin oksijen ve karbondioksit geçirgenlik değerlerindeki artışlar ile su buharı geçirgenlik değerindeki azalmaların, zeolitlerin moleküler elek mekanizmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında elde edilecek AYPE esaslı gıda ambalajlarına, etilen ve karbondioksit gazı adsorpsiyon özellikleri ile ambalaj içerisindeki ürünlerin uzun raf ömrü için gerekli atmosferik ortamın teşkiline olanak sağlayacak gaz geçirgenlik özelliklerini sağlayabilmek için 6 farklı tip doğal, doğal modifiye edilmiş ve sentetik zeolit türü denenmiştir. Bu zeolit türlerinden, özellikle “Aksoy Z1000” , “Aksoy Z1001” ve “Aksoy Z1002” kod numaralı zeolit minerallerinin oldukça yüksek etilen ve karbondioksit adsorpsiyon özelliklerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu zeolit türlerinin LDPE içerisinde ağırlıkça %4 oranında katılmaları neticesinde; etilen ve karbondioksit gazını yüksek oranda adsorplayabilme özelliğine sahip yüksek oksijen, karbondioksit ve düşük su buharı geçirgenlik değerlerindeki AYPE esaslı kompozit gıda ambalajlarının üretimine olanak sağladıkları belirlenmiştir.

Taze meyve ve sebze ambalajlarında meydana gelen buğulanmayı engellemek için LDPE içerisinde 10 farklı buğu önleyici katkı türü denenmiştir. Bu 10 farklı buğu önleyici katkıların etkinlikleri ile kullanım oranlarını tespit etmek için sıcak ve soğuk şartlandırma testleri gerçekleştirilmiştir. Şartlandırma testleri neticesinde; AYPE içerisinde ağırlıkça %6 oranında “AKSOY-AF1002” kodlu buğu önleyici katkının kullanılması ile üretilmiş gıda ambalajlarında, sıcaklık artış yâda düşüşlerinin söz konusu olabileceği her iki yöndeki uygulama alanlarında da, oldukça etkin buğu önleyici etkiler elde edilebildiği görülmüştür.

Taze meyve ve sebze ambalajlarında meydana gelebilecek mikrobiyel aktivitelerin ürünlerin raf ömrü ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini engellemek için ise AYPE içerisinde 3 farklı nano ölçekte gümüş iyonları içeren antimikrobiyel katkı türü denenmiştir. Bu 3 farklı antimikrobiyel katkıların etkinlikleri tespit etmek için

ağırlıkça %1 antimikrobiyel katkı içeren AYPE filmler üzerinde, “JIS-Z-2801:2000” standartına göre “Escherichia Coli ATCC 25922” referans mikroorganizmaları kullanılarak antimikrobiyel aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler neticesinde; AKSOY-AM1002 kodlu antimikrobiyel katkının, gıdalarda meydana gelebilecek mikrobiyolojik bozulmaların geciktirilmesi ve mikrobiyolojik gelişimlerin insanlarda yaratabileceği olumsuzlukların ortadan kaldırılmasını sağlamak amacı ile oldukça etkin sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. AYPE içerisine ağırlıkça %1 oranında AKSOY-AM1002 kodlu antimikrobiyel katkının eklenmesi ile üretilen gıda ambalajları, “Escherichia Coli” türü mikroorganizmalara karşı, %98,703 seviyesinde bir antimikrobiyel etkinliğe sahip olmaktadır.

Etkinlikleri saptanan “AKSOY-Z1000”, “AKSOY-Z1001”, “AKSOY-Z1002” , “AKSOY-AF1002”, “AKSOY-AM1002” kod numaralı zeolit mineralleri, antimikrobiyel ve buğu önleyici katkıları; AYPE içerisine ağırlıkça %50 oranında katılarak antimikrobiyel, buğu önleyici ve etilen adsorber ismini verdiğimiz katkı masterbatchleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu masterbatch katkıları; AYPE içerisine farklı oranlarda katılarak, taze meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında kullanılacak 50µm kalınlığındaki 260x370 mm ölçülerindeki gıda ambalajları üretilmiştir. Masterbatch ve ambalajların üretiminde herhangi bir sorun ile karşılaşılmamıştır.

Üretilmiş AYPE ve AYPE esaslı kompozit ambalajların, taze meyve ve sebzelerin raf ömrü üzerindeki etkinliklerinin belirlenmek için pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlar içerisinde muz, salatalık, çilek, brokoli örnekleri, 14 gün boyunca muhafaza edilmişlerdir. Muhafaza süresince; ambalaj içi atmosferde meydana gelen etilen, oksijen ve karbondioksit gazlarındaki değişimler ile ürünlerde meydana gelen ağırlık kayıpları ölçülmüştür. Bu analizler neticesinde; AYPE esaslı ambalaj içerisindeki taze meyve ve sebzelerin, kısa bir zaman dilimi sonrasında, uygun olmayan düşük oksijen ve yüksek karbondioksit ile etilen gazı içeren bir atmosfer bileşiminde muhafaza edilmeye başlandığı görülmektedir.

Bu düşük oksijen ve yüksek karbondioksit seviyelerine bağlı olarak da; ambalaj içerisindeki ürünler, aneorobik solunum sürecine geçerek tüketilemeyecek oranda tat ile aroma özelliklerini kaybetmekte veya raf ömürleri oldukça kısalmaktadır. Buna

karşılık geliştirilen kompozit ambalaj atmosferlerindeki oksijen ve karbondioksit seviyeleri; katkısız AYPE ambalajlarına nazaran daha yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit, etilen gazı bileşimlerine sahiptir. Yüksek oksijen ve düşük karbondioksit ile etilen gazı bileşimlerinde muhafazaya olanak sağlamaları sayesinde ise içerisindeki ürünlerin raf ömürlerini en az iki kat uzatabilmektedirler.

Kompozit ambalajlar içerisinde muhafaza edilen ürünlerin raf ömürlerinin uzamasına olanak sağlayan yüksek oksijen ve daha düşük karbondioksit ile etilen gazı değerlerinin ise yapıdaki zeolitler sayesinde elde edilebildiği düşünülmektedir. Zeolit minerallerinin bu etkisi; gözenekli kristal kafes yapıları ile selektif geçirgenlik özellikleri sayesinde, yapısına eklendikleri malzemelerin gaz geçirgenlik (O₂, CO₂, N₂, vb.) özelliklerini yükseltmelerine ve adsorpsiyon özellikleri sayesinde (O₂, CO₂, N₂, vb.) çok çeşitli gazları adsorbe etmesine bağlanabilir. Bunun yanında; kompozit ambalaj yapısındaki antimikrobiyel ve buğu önleyici katkılarında, raf ömrü üzerinde olumlu etkilerinin olabileceği düşünülmektedir.

Ambalaj atmosferindeki oksijen ve karbondioksit seviyeleri, muhafaza edilen ürüne bağlı olarak raf ömrü için gerekli olan seviyelerin altına düşebilmektedirler. Bu bağlamda; İlerleyen dönemlerde konu ile ilgili çalışma yapacak araştırmacıların; LDPE esaslı kompozit gıda ambalajlarının oksijen ve karbondioksit geçirgenlik değerlerini yükseltisine yönelik çalışmalar gerçekleştirmesi, ambalajların raf ömrü üzerindeki etkinliklerini artıracaktır.

Muz, yeşil muz, salatalık ve çilek örnekleri kullanılarak gerçekleştirilen raf ömrü analizleri neticesinde;

“%89 AYPE+%4AKSOY-Z1001+%6AKSOY-AF1002+%1AKSOY-AM1002”

“%89 AYPE+%4AKSOY-Z1001+%6AKSOY-AF1002+%1AKSOY-AM1002” ,

“%89 AYPE+%4AKSOY-Z1001+%6-AKSOY AF1002+%1-AKSOY-AM1002”

bileşimine sahip ambalajların raf ömrünü uzatma da oldukça başarılı oldukları tespit edilmiştir. Bu tespitimizi doğrulamak amacı geliştirdiğimiz ambalajlar; Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümüne gönderilmiş ve

modifiye atmosfer paketlenme üzerine çalışan bilim insanları tarafından değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme çalışmalarında; Katkılı ve katkısız polietilen ambalajlarda muhafaza edilen brokolinin, 20 günlük depolama süresince kalite özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde; en etkin sonuçların, “89-AYPE + %4-AKSOY-Z1001 + %6-AKSOY AF1002 + %1-AKSOY-AM1002” bileşimine sahip ambalaj içerisindeki ürünler de elde edildiği ve bu ambalajın, brokolilerin raf ömrünü ambalajsız ürünle kıyaslandığında, 5 günden 20 güne (4 kat) uzattığı belirlenmiştir.

Taze meyve ve sebzelerin raf ömrü üzerindeki etkinliklerinin belirlenmesini amaçlayan raf ömrü analizlerinin ardından, olumlu sonuçların elde edildiği ambalaj bileşimlerinin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit etmek için Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termogravimetrik Analizler (TGA) , Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR), görsel analizler, gaz geçirgenlik testleri (O₂, CO₂, H₂O), kül testi ve mekanik test yöntemleri kullanılmıştır.

Zeolit mineralleri, antimikrobiyel ve buğu önleyici katkıları içeren AYPE esaslı kompozit ambalajların, yüzeyden alınan SEM görüntülerde; yapıda kullanılan katkıları ve katkıların aglomerasyonuna dair bir bulgu gözlenmemiştir. Bu karşılık; Kesitten alınan görüntülerde ise polimer matriks içerisinde dağılmış, inorganik esaslı katkıları net bir şekilde görüntülenebilmiştir. Bu inorganik katkıların, ambalaj içerisindeki dağılımında ise polimer matriks içerisinde homojen bir dağılıma sahip olduğu ve yapıda herhangi bir aglomerasyona neden olmadıkları gözlenmektedir. Çalışmada inorganik katkı olarak sadece zeolit mineralleri kullanılmıştır. Diğer Antifog ve Antimikrobiyel katkıları ise organik esastır. Bu bağlamda; SEM görüntülerinde gözlemlenen inorganik katkıların, zeolitlere ait olduğu düşünülebilir.

FTIR analizleri neticesinde; AYPE esaslı kompozit ambalajların IR spektrumlarında, 400 cm⁻¹ ile 1100 cm⁻¹ arasındaki bölgede, zeolit mineralleri için tanımlanan IR adsorpsiyon bantları gözlenmiştir. Bu bağlamda; SEM görüntülerindeki tespit edilen inorganik katkıların, zeolit minerallerine ait olduğu açıktır.

Mekanik analizler ile zeolit mineralleri, antimikrobiyel ve buğu önleyici katkıları içeren AYPE esaslı kompozit ambalajların çekme ve kopma mukavemetlerinde; AYPE ambalajlara nazaran 0,4 ile 0,6 Mpa arasında değişen oldukça düşük artışlar gözlenmiştir. Buradan hareketle yapı içerisindeki katkıların, AYPE içerisinde homojen olarak dağılmalarına bağlı olarak mekanik özellikler üzerinde olumlu yada olumsuz etkilerinin olmadığı düşünülmektedir.

DSC analizleri ile AYPE ambalaj yapısına katılan katkıların; ergime sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklıklarında, büyük bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Fakat ergime ile kristalizasyon entalpileri ciddi bir oranda düşürmüş ve buna bağlı olarak toplam kristalizasyon içeriklerinde de, %0,8 ile %1,9 arasında değişen düşüşler gözlenmiştir. TGA analizleri neticesinde ise termal bozunma sıcaklıklarının 27,6 °C ile 100 °C arasında değişen değerlerde, arttığı belirlenmiştir. Termal özelliklerdeki bu değişikliklerin, AYPE esaslı kompozit ambalaj yapısındaki zeolit minerallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ambalaj yapısına eklenen katkıları; oksijen geçirgenlik değerlerini %2 ile %47 arasında değişen oranlarda, karbondioksit geçirgenlik değerlerini %17 ile %82 arasında değişen oranlarda yükseltirken su buharı geçirgenlik değerlerini yaklaşık %80 oranında düşürmektedir. Oksijen ve karbondioksit değerlerindeki artışları yanında su buharı geçirgenlik değerlerindeki düşüşlerin sebebi olarak AYPE yapısındaki zeolit mineralleri gösterilebilir. Zeolit minerallerinin bu etki mekanizmasının ise gözenekli kristal kafes yapı ile selektif geçirim özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak; ambalajlama sektöründe yaygın bir kullanıma sahip alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) esaslı gıda ambalajlarına, AKSOY-Z1001 modifiye edilmiş doğal zeolit mineralleriyle etilen ve karbondioksit gazı adsorpsiyon özellikleri ile ambalaj içerisindeki ürünlerin uzun raf ömrü için gerekli atmosferik ortamın teşkiline olanak sağlayacak gaz geçirgenlik özellikleri kazandırılabilmiştir. Bunun yanında; AKSOY-AM1002 kodlu nano-gümüş iyonları ile antimikrobiyel özellikler ve AKSOY-AF1002 kodlu Sorbitan monooleat esaslı yüzey aktif katkı maddeleri ile de buğu önleyici özellikler elde edilmiştir. Çalışma neticesinde elde edilen; “89-AYPE + %4-

AKSOY-Z1001 + %6-AKSOY AF1002 + %1-AKSOY-AM1002” bileşimine sahip ambalajların, muhafaza ettikleri ürünün raf ömrünü en az iki kat uzatabildiği belirlenmiştir.

Yıllık 40 milyon ton taze meyve ve sebze üretimimizin % 25’ inin, tarladan sofraya uzanan yoldaki ara kademelerin fazlalığı ve muhafaza imkânlarının yetersizliğinden dolayı çöpe atıldığı göz önüne alınır ise ifade edilen ambalajlar içerisinde bu kayıpların önemli ölçüde düşürülebileceği düşünülmektedir.

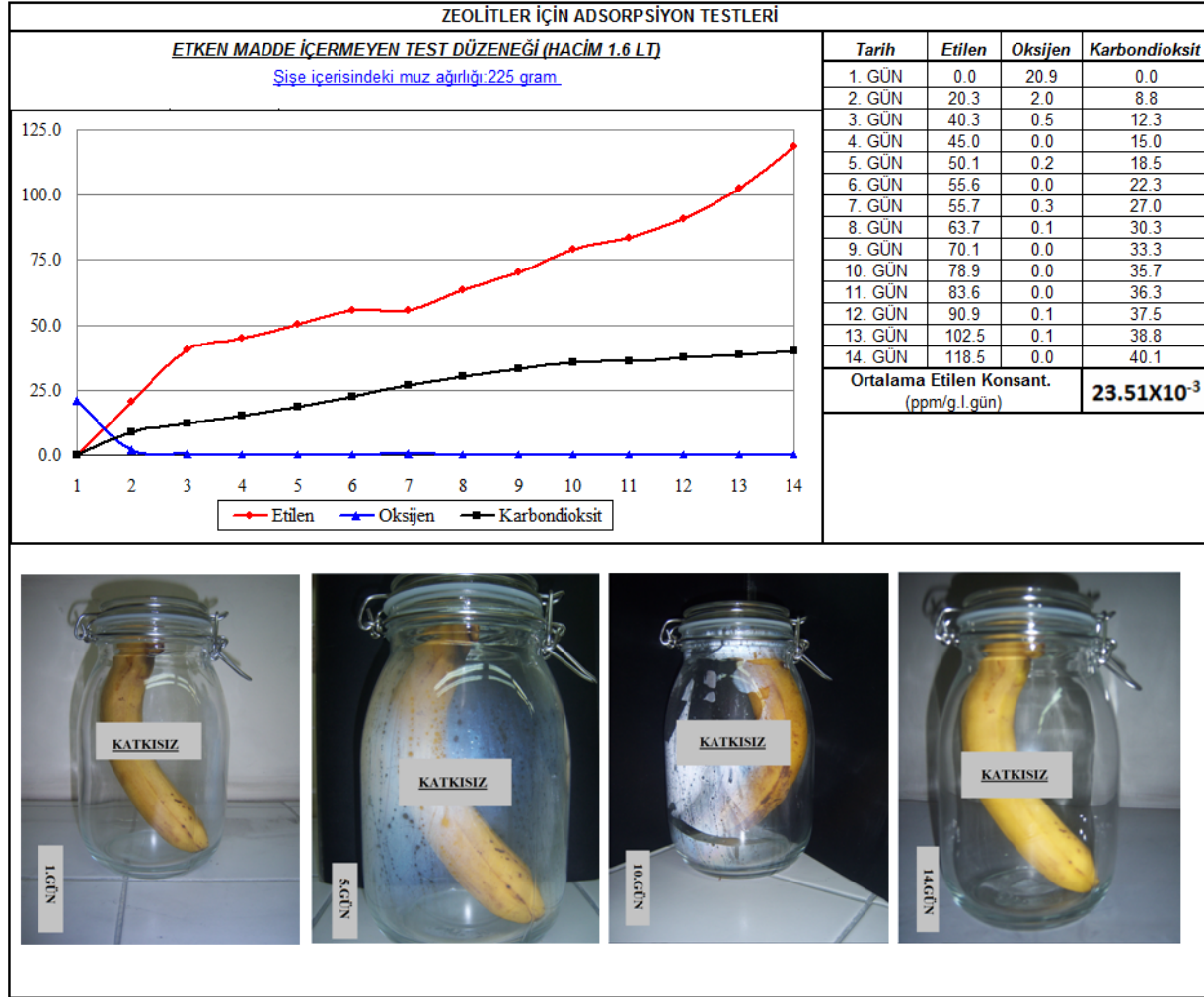
Ayrıca doktora tez çalışmaları neticesinde elde edilen veriler kullanılarak; “PE/F 104850 Antifog katkıları” , “PE/F 107110 Nano silver antimikrobiyel katkıları” , “PE/F 104010 Etilen adsorber katkıları” geliştirilmiş ve Aksoy Plastik A.Ş adına “Tazetut” markası ile tescil edilerek (Bkz. Ek A.96), ticari olarak satışına başlanmıştır. Bunu yanında; Tazetut markası adı ile satışına başlanılan bu ürünler; “2011 PAGEV ve Tasarım Ödülleri Yarışması” kapsamında tasarım alanında mansiyon ödülü ; “İMMİB 1.Arge Proje Yarışması” Kapsamında 3. lük ödülleri almıştır.

5.2. Öneriler

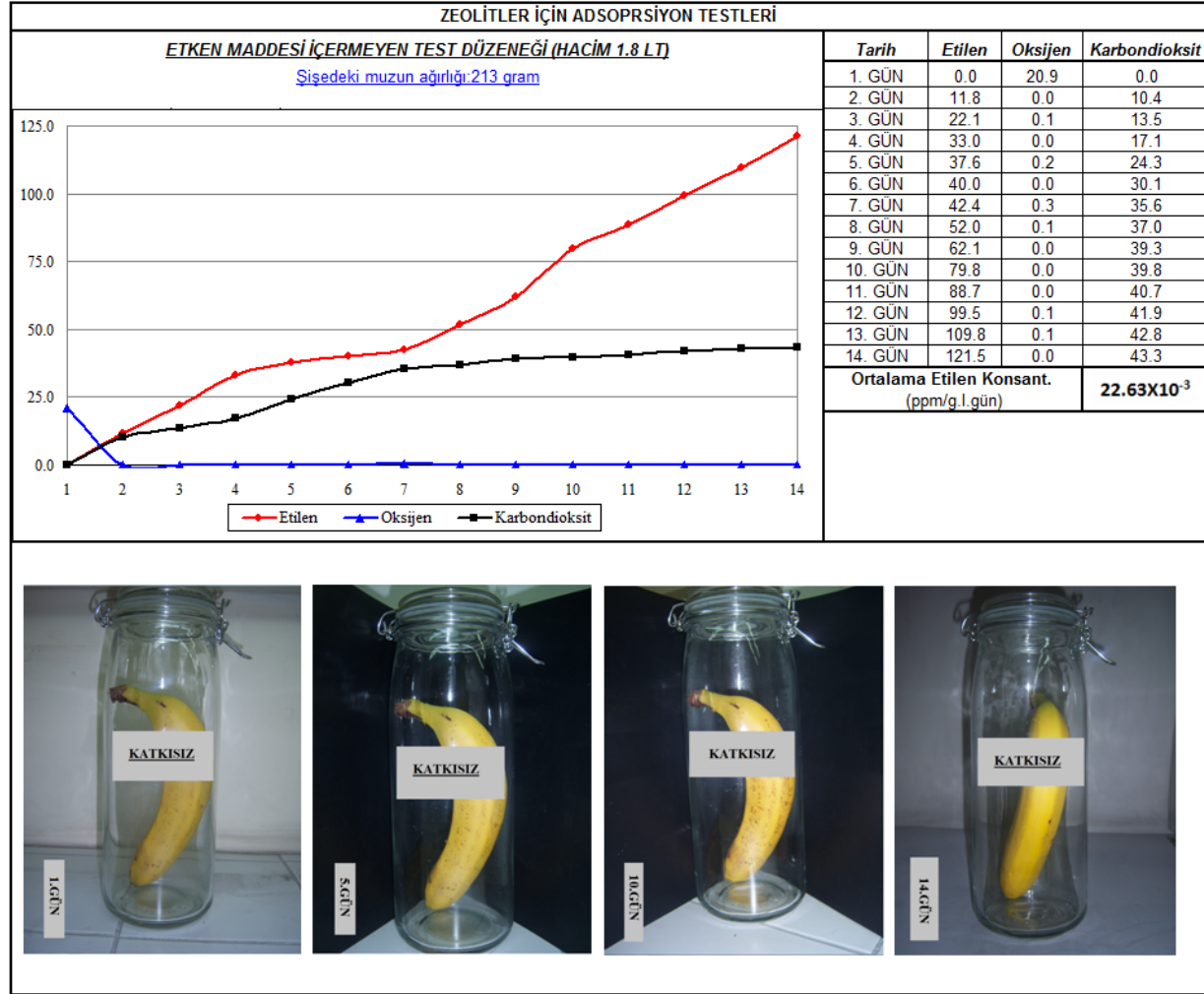
Tez kapsamında kullanılan zeolit türlerinin haricinde, ticari olarak bulunabilen ve yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahip birçok değişik tür zeolit türü bulunmaktadır. Bu farklı zeolit türlerinin de; tez kapsamındaki amaç doğrultusunda kullanılması ile çok daha yüksek etkinliğe sahip kompozit ambalajların geliştirilebilmesi mümkün olabilir.

Tez kapsamında elde edilen kompozit yapıları AYPE esaslı gıda ambalajlarının gaz geçirgenlik değerleri, içerisinde muhafaza edilen ürünlerin anaerobik solunumuna ve fermantasyona neden olmayacak değerlerdedir. Fakat oksijen ve karbondioksit değerlerinin bir miktar daha yükseltilmesi ile çok daha etkin AYPE esaslı kompozit gıda ambalajlarının elde edilebilmesi mümkün olabilecektir.

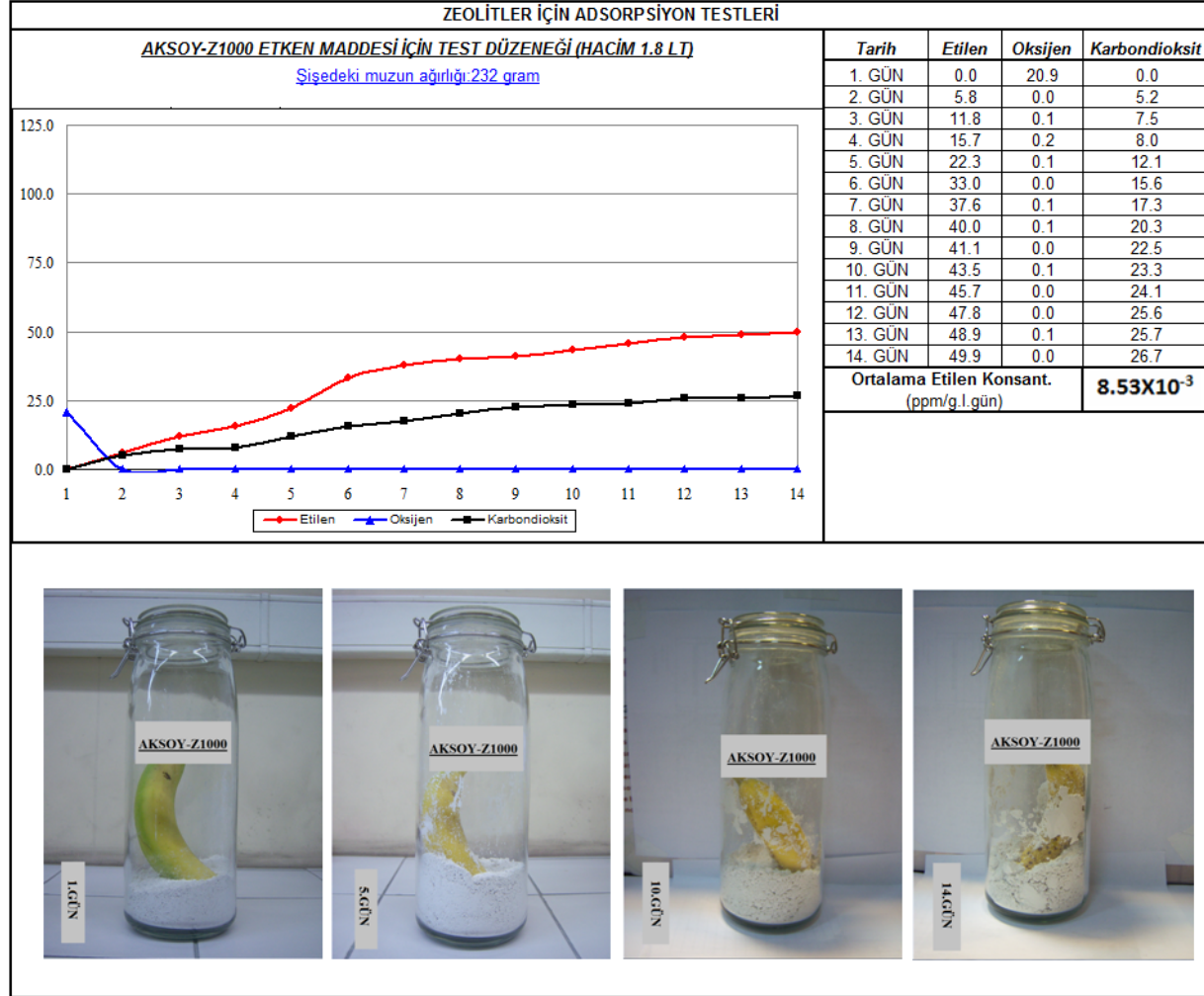
EKLER



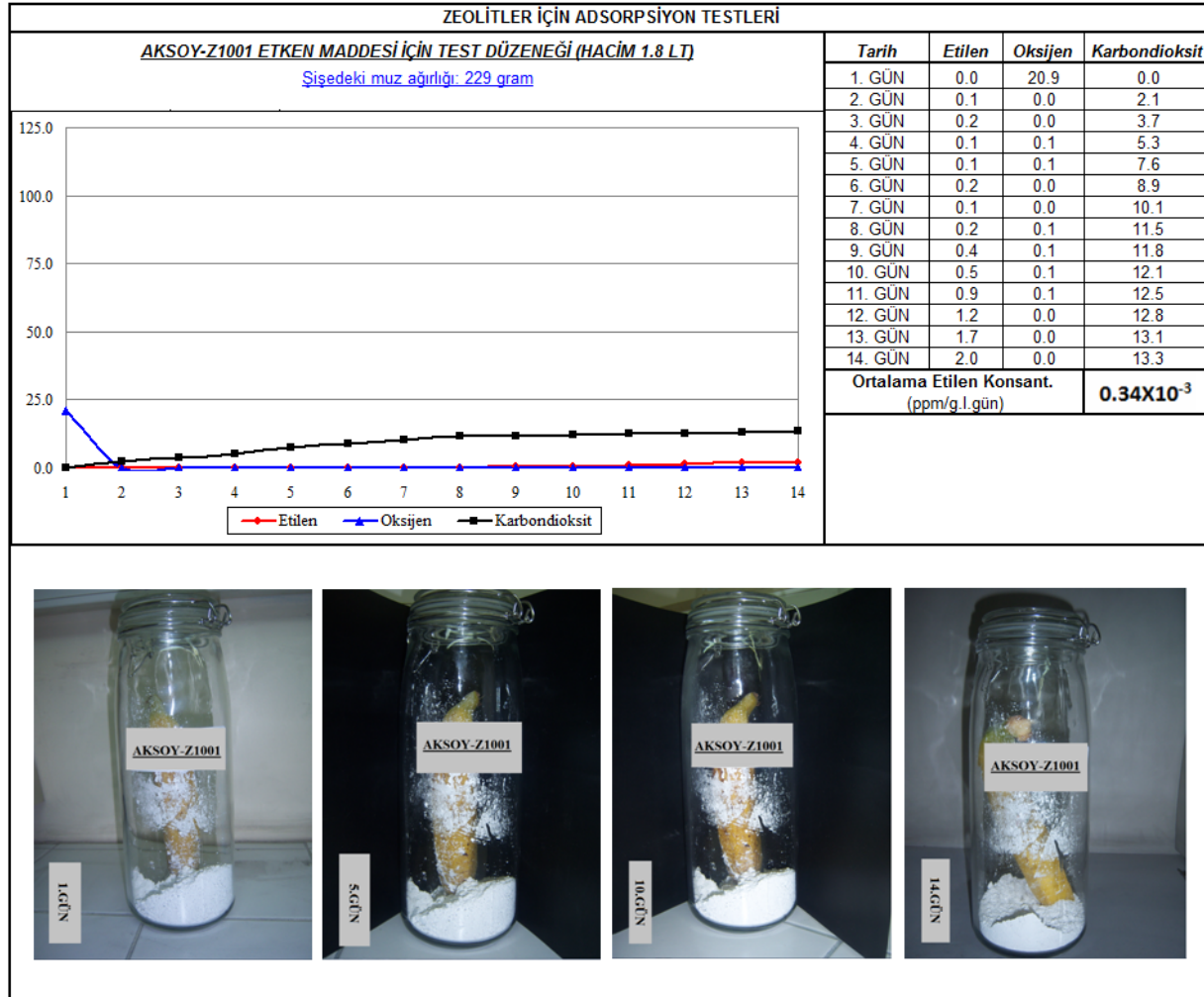
EK A.1. Katkı içermeyen test düzeneğinde gerçekleştirilen etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları



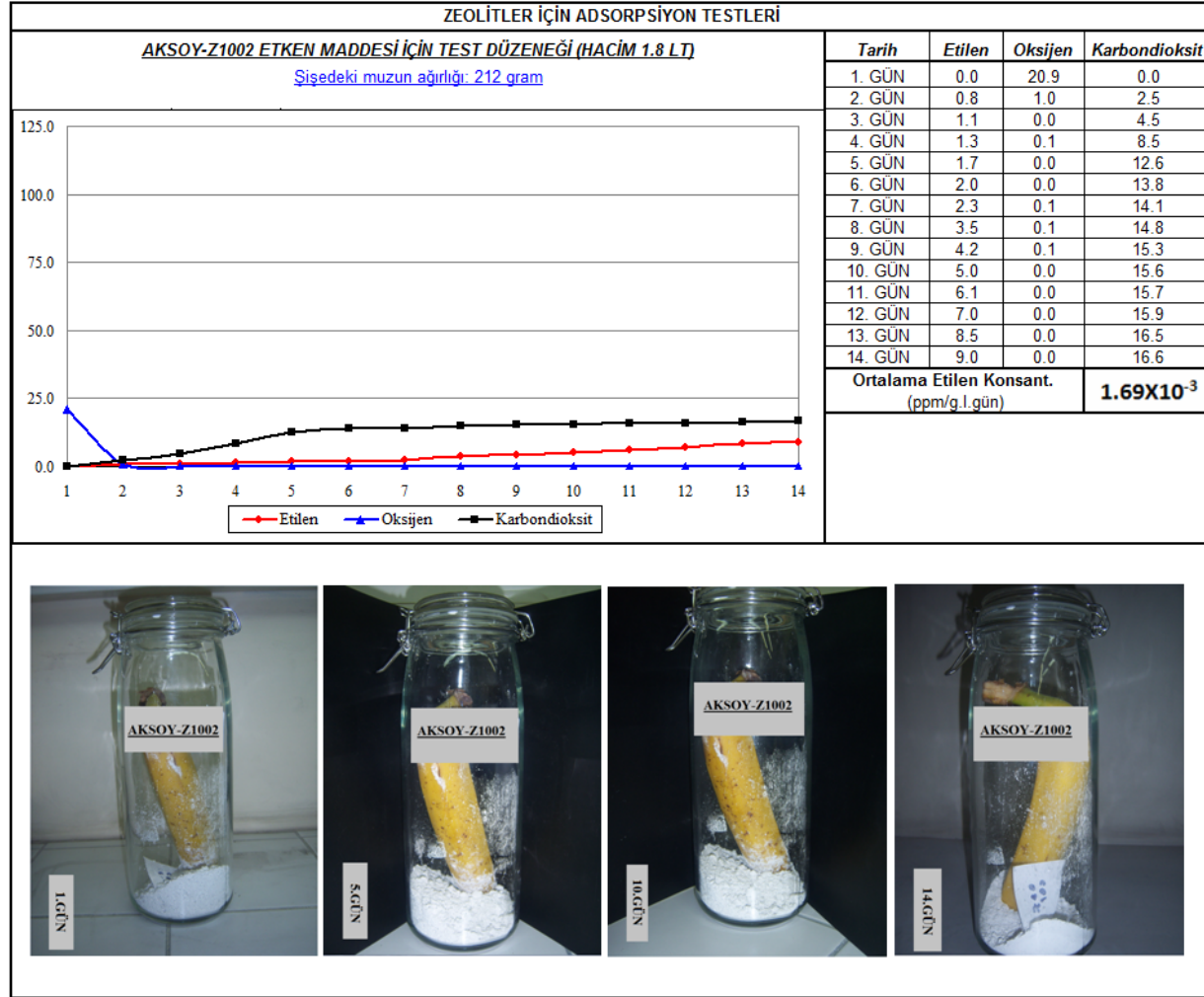
EK A.2. Katkı içermeyen test düzeneğinde gerçekleştirilen etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları



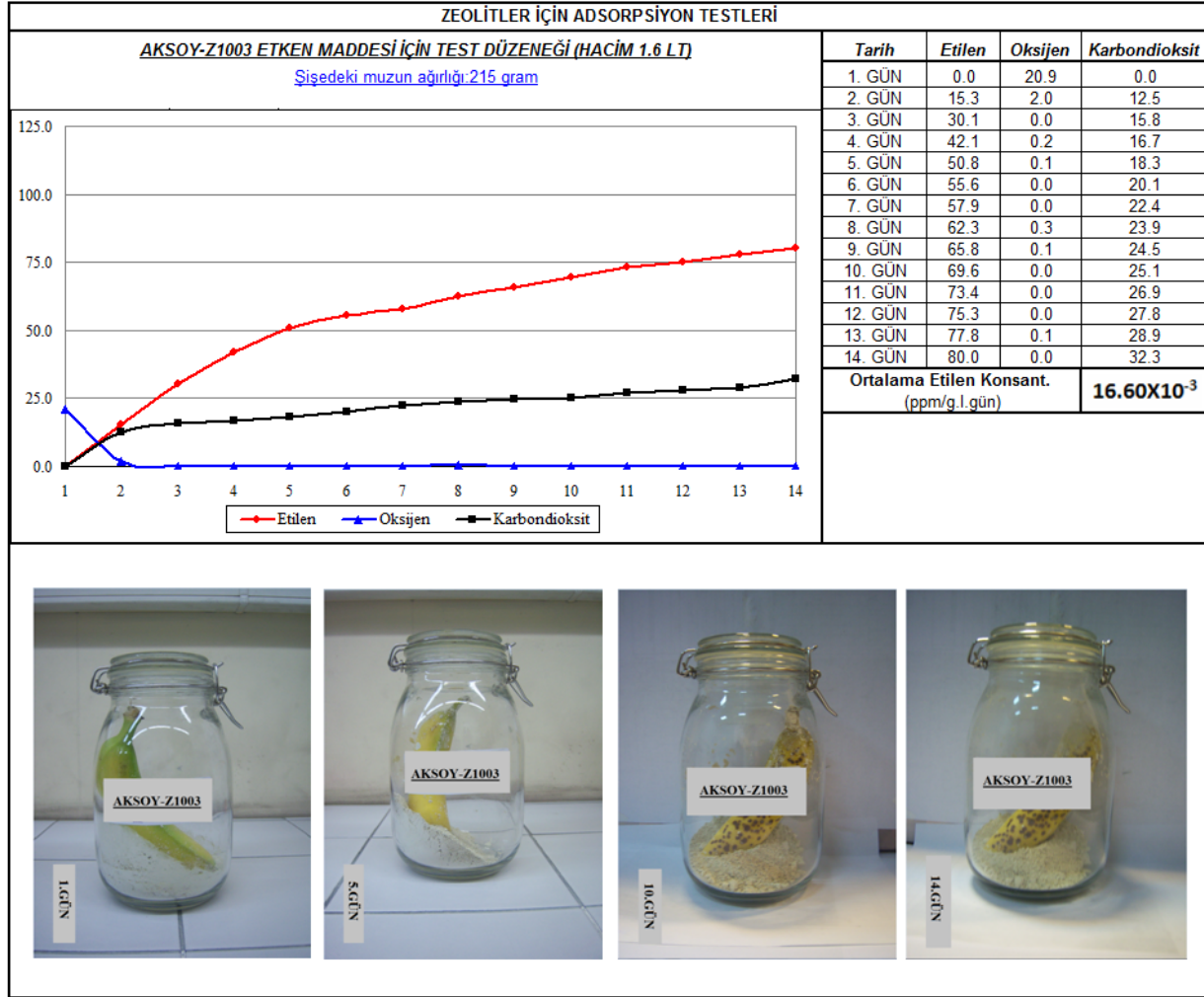
EK A.3. Aksoy-Z1000 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları.



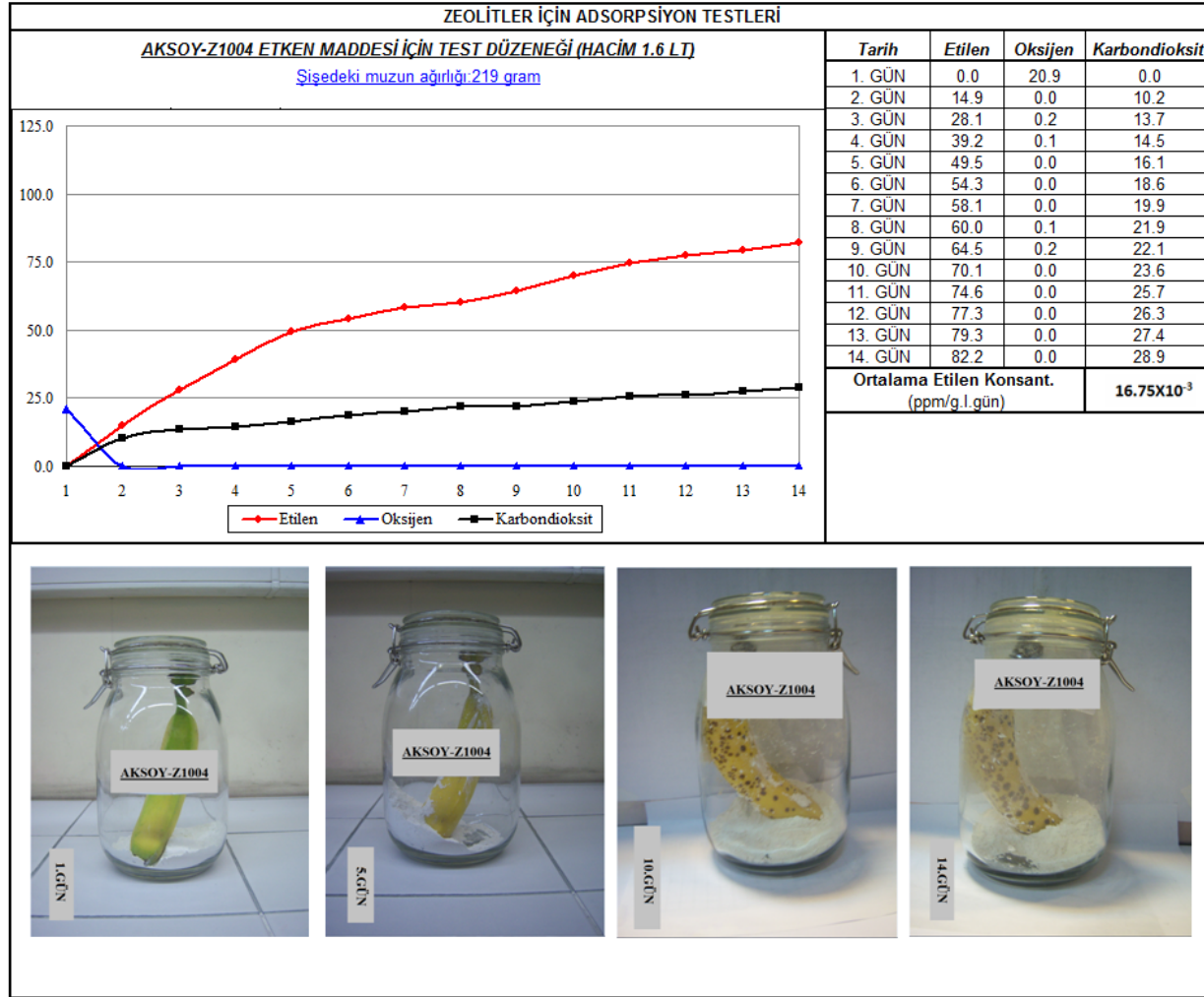
EK A.4. Aksoy-Z1001 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları



EK A.5. Aksoy-Z1002 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları

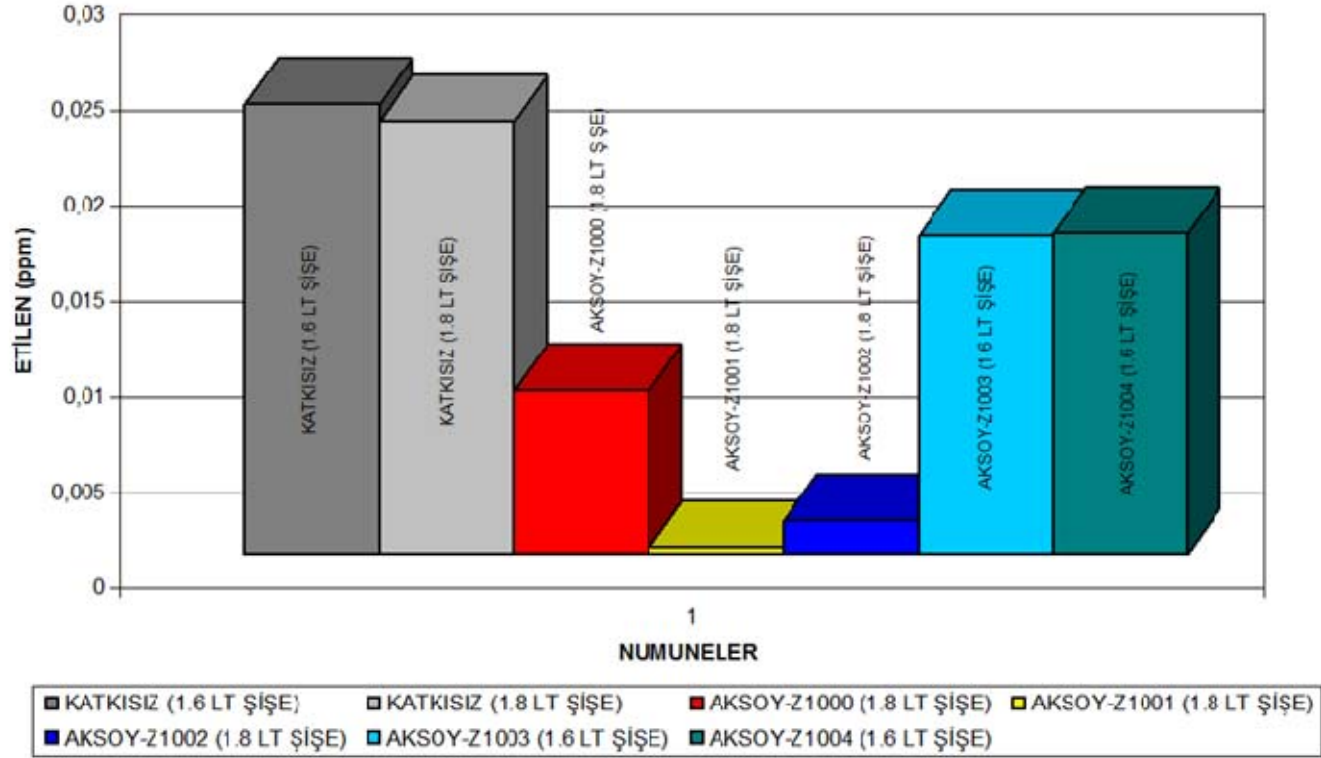


EK A.6. Aksoy-Z1003 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları



EK A.7. Aksoy-Z1004 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları

ETİLEN ADSORPSİYON TEST SONUÇ GRAFİĞİ



EK A.8. Etilen adsorpsiyon test sonuç grafiği

EK A.9. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon testine ait ilk sonuçlarının (etilen ve karbondioksit)

Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	24.25x10 ⁻³	40.6	-	-	-
AKSOY-Z1000	9.32x10 ⁻³	26.1	% 61.5	% 35.7	% 30.45
AKSOY-Z1001	1.47x10 ⁻³	13.7	% 93.9	% 66.2	% 36.88
AKSOY-Z1002	0.98x10 ⁻³	16.1	% 95.9	% 60.3	% 34.47
AKSOY-Z1003	17.24x10 ⁻³	32.9	% 28.9	% 18.9	% 29.90
AKSOY-Z1004	17.90x10 ⁻³	28.1	% 26.1	% 30.7	% 30.31

EK A.10. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon testine ait ikinci sonuçlar (etilen ve karbondioksit)

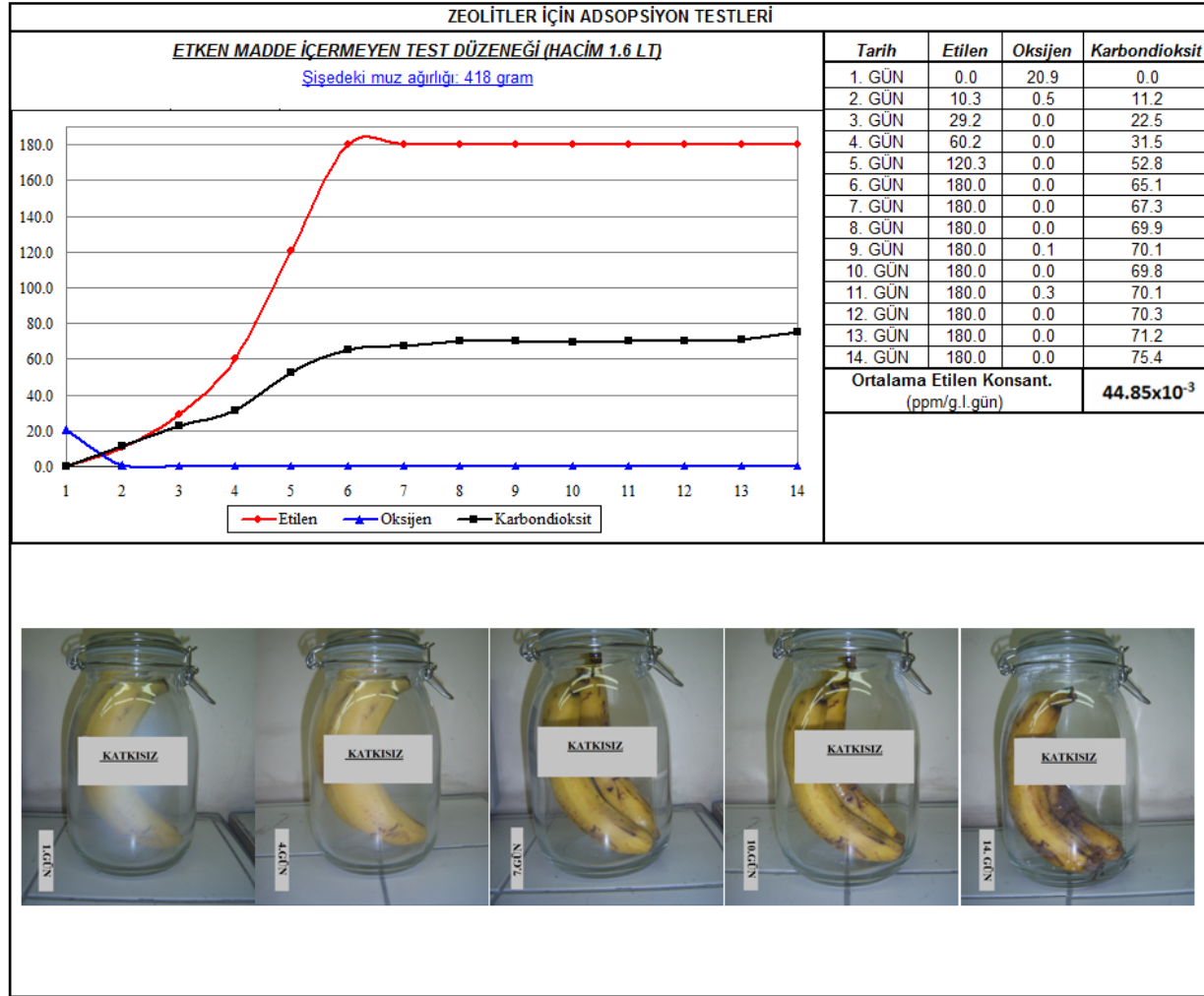
Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	24.98x10 ⁻³	41.1	-	-	-
AKSOY-Z1000	8.88x10 ⁻³	27.2	% 64.4	% 33.8	% 32.25
AKSOY-Z1001	1.18x10 ⁻³	14.1	% 95.9	% 65.6	% 34.27
AKSOY-Z1002	1.57x10 ⁻³	16.5	% 93.7	% 74.4	% 32.25
AKSOY-Z1003	16.84x10 ⁻³	31.9	% 32.5	% 22.3	% 27.31
AKSOY-Z1004	17.30x10 ⁻³	29.3	% 30.7	% 28.7	% 28.92

EK A.11. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon testine ait üçüncü sonuçlar (etilen ve karbondioksit).

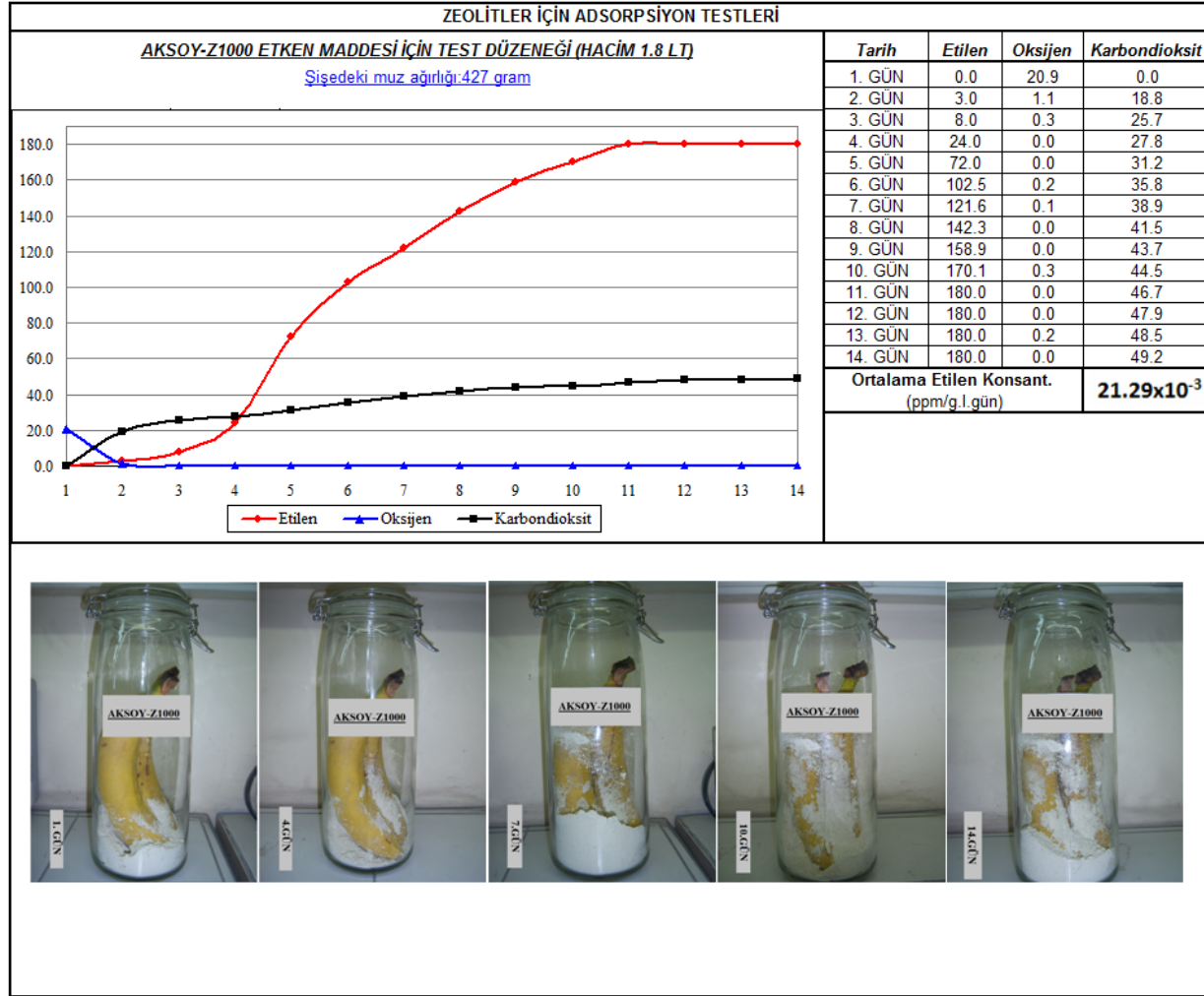
Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	23.88x10 ⁻³	40.2	-	-	-
AKSOY-Z1000	8.17x10 ⁻³	26.3	% 65.7	% 34.5	% 30.07
AKSOY-Z1001	0.36x10 ⁻³	13.0	% 98.4	% 67.6	% 36.98
AKSOY-Z1002	2.01x10 ⁻³	17.2	% 91.5	% 57.2	% 32.75
AKSOY-Z1003	17.87x10 ⁻³	32.8	% 25.1	% 18.4	% 27.90
AKSOY-Z1004	17.31x10 ⁻³	28.5	% 27.1	% 29.10	% 27.91

EK A.12. Ambalaj üretiminde kullanılacak zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon test sonuçlarının ortalaması (etilen ve karbondioksit)

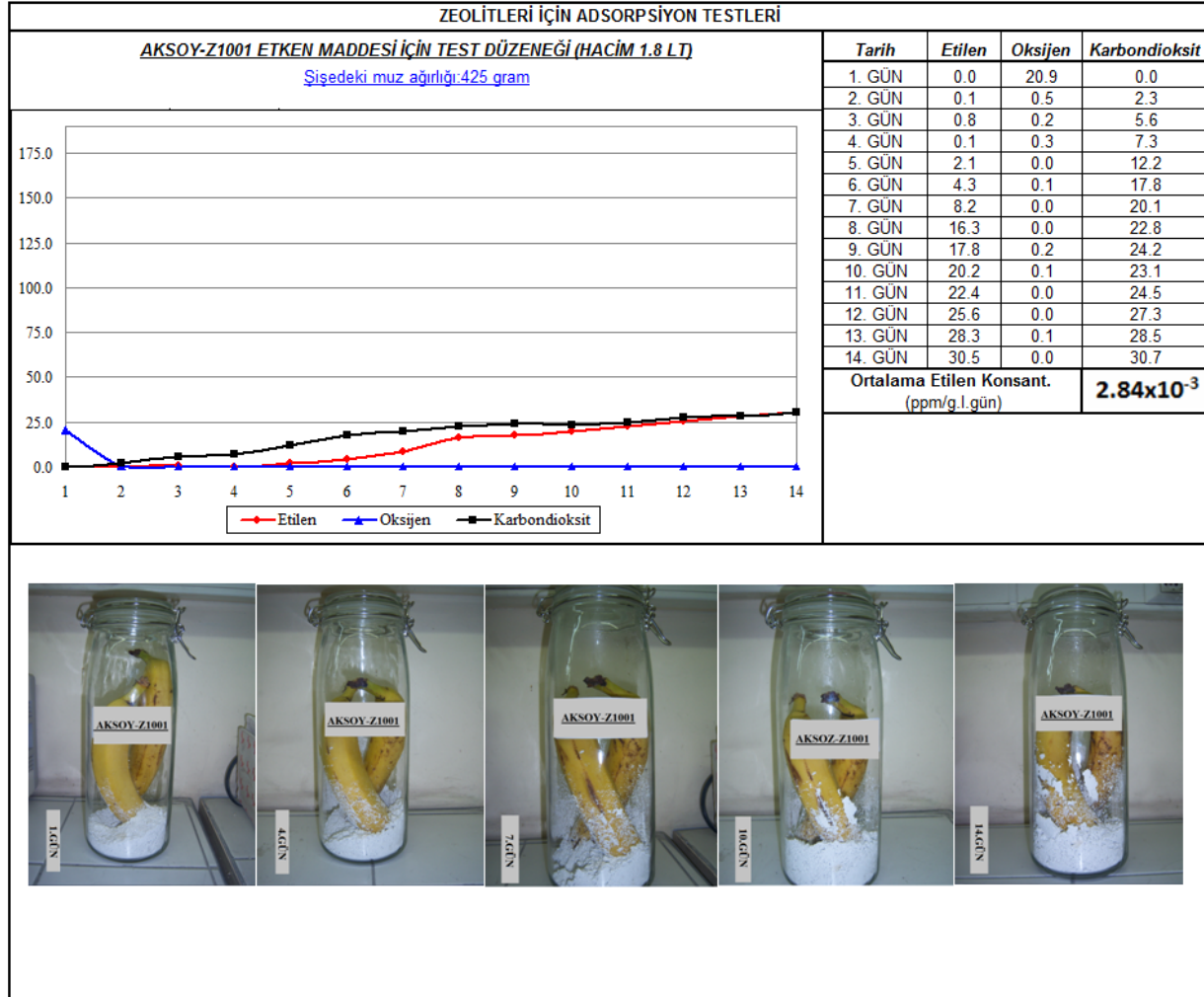
Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	24.37x10 ⁻³ (± 0,45)	40.5 (± 0,44)	-	-	-
AKSOY-Z1000	8.79x10 ⁻³ (± 0,47)	26.5 (± 0,47)	% 63.9	% 34.5	% 30.92 (± 0,95)
AKSOY-Z1001	1.00x10 ⁻³ (± 0,47)	13.6 (± 0,45)	% 95.8	% 66.4	% 36.04 (± 1,25)
AKSOY-Z1002	1.52x10 ⁻³ (± 0,42)	16.6 (± 0,45)	% 93.7	% 59.0	% 33.15 (± 0,95)
AKSOY-Z1003	17.31x10 ⁻³ (± 0,42)	32.5 (± 0,44)	% 28.9	% 19.7	% 28.36 (± 1,11)
AKSOY-Z1004	17.83x10 ⁻³ (± 0,41)	28.6 (± 0,49)	% 26.8	% 29.2	% 28.03 (± 1,28)



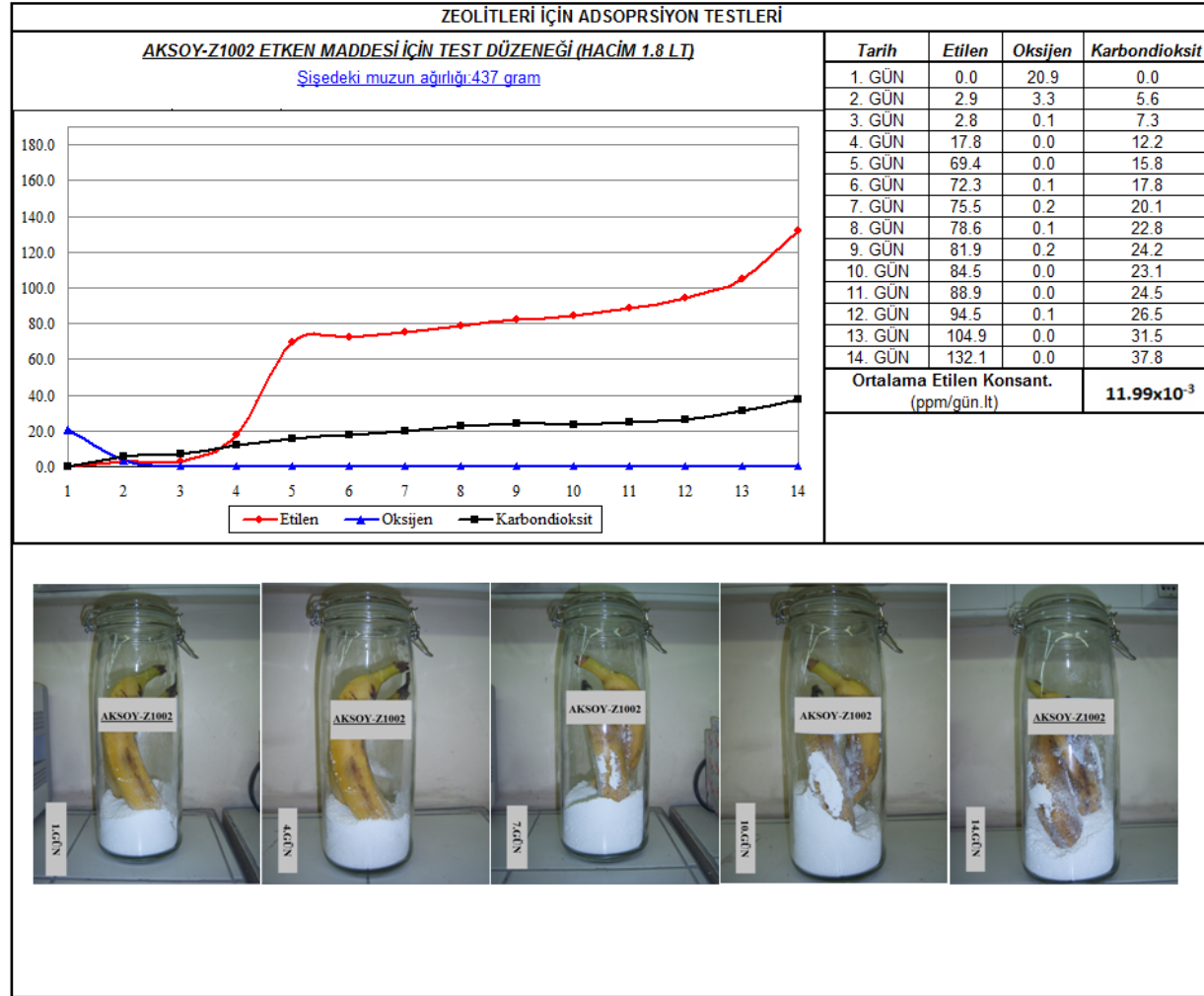
EK A.13. Katkı içermeyen test düzeneğinde gerçekleştirilen nihai etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları.



EK A.14. Aksoy-Z1000 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen nihai etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları.

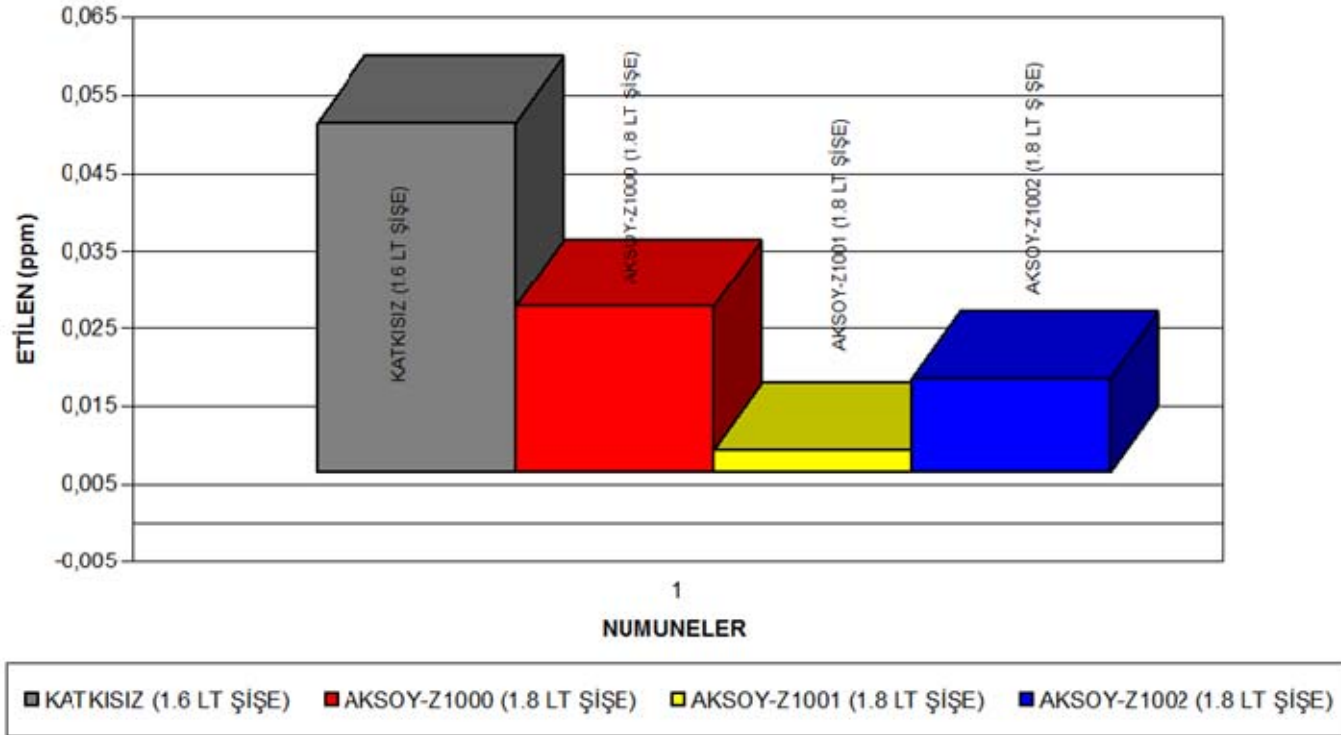


EK A.15. Aksoy-Z1001 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen nihai etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları



EK A.16. Aksoy-Z1002 isimli zeolit numunesini içeren test düzeneğinde gerçekleştirilen nihai etilen adsorpsiyon testi ve sonuçları

ETİLEN ADSORPSİYON TEST SONUÇ GRAFİĞİ



EK A.17. Nihai etilen adsorpsiyon test sonuç grafiği

EK A.18. Ambalaj üretiminde kullanılacak nihai zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon testine ait birinci sonuçlar (etilen ve karbondioksit)

Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	46.30x10 ⁻³	77.8	-	-	-
AKSOY-Z1000	21.40x10 ⁻³	48.9	% 53.77	% 37.14	% 32.50
AKSOY-Z1001	2.68x10 ⁻³	32.3	% 97.21	% 58.48	% 36.98
AKSOY-Z1002	13.47x10 ⁻³	40.3	% 70.90	% 48.20	% 34.98

EK A.19. Ambalaj üretiminde kullanılacak nihai zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon testine ait ikinci sonuçlar (etilen ve karbondioksit)

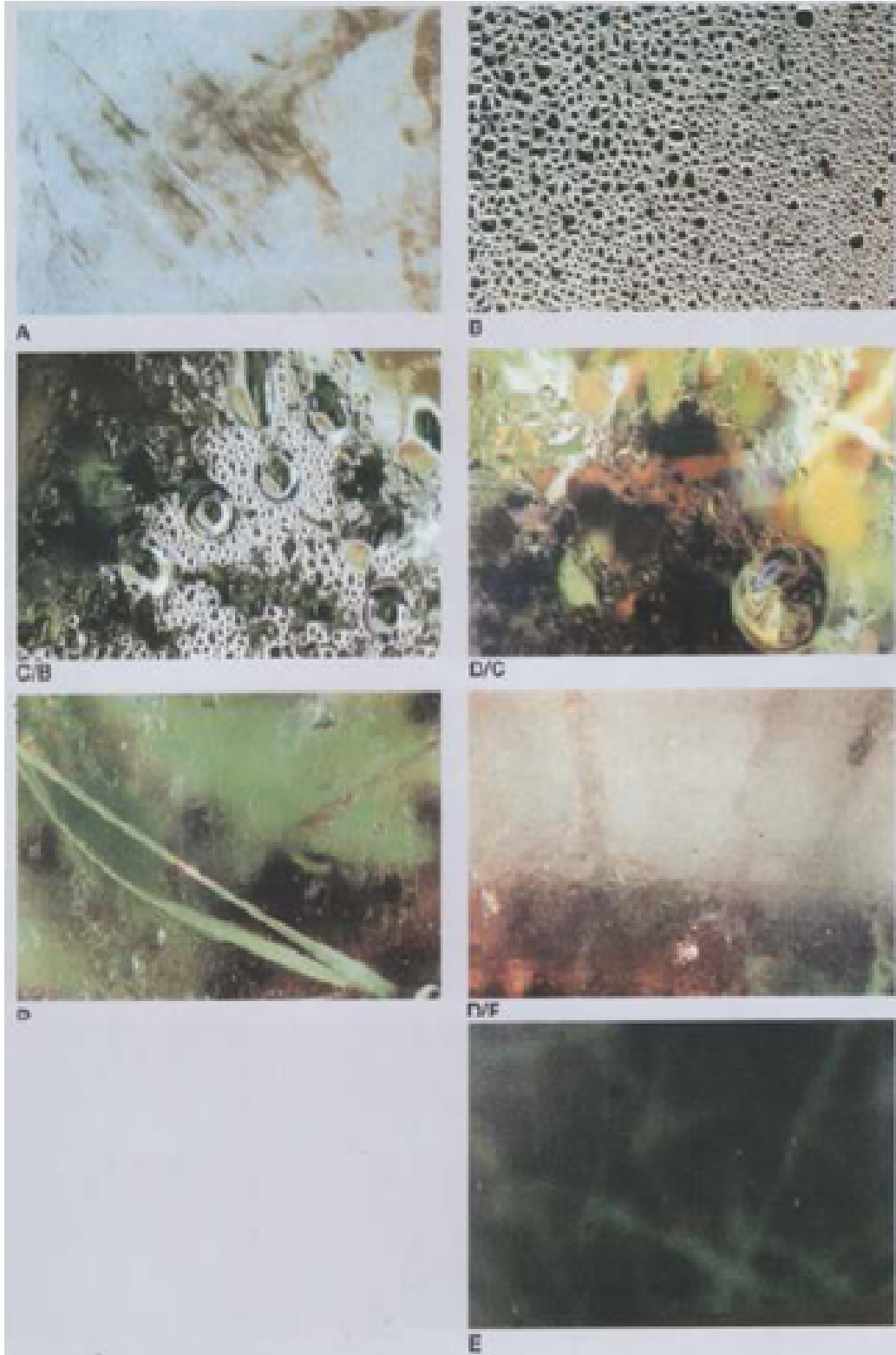
Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	44.90x10 ⁻³	76.9	-	-	-
AKSOY-Z1000	20.30x10 ⁻³	47.7	% 54.70	% 37.90	% 29.80
AKSOY-Z1001	1.58x10 ⁻³	30.9	% 96.48	% 59.81	% 34.32
AKSOY-Z1002	12.15x10 ⁻³	39.1	% 72.93	% 49.15	% 32.37

EK A.20. Ambalaj üretiminde kullanılacak nihai zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı adsorpsiyon testine ait ikinci sonuçlar (etilen ve karbondioksit)

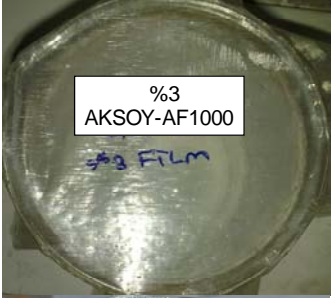




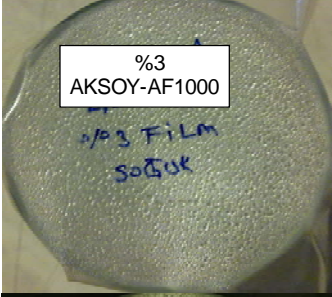
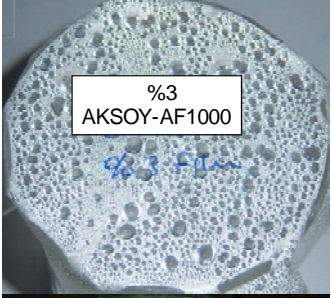
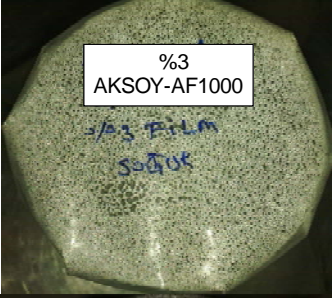
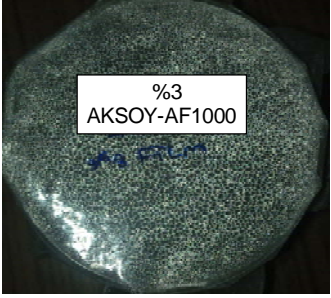

Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO ₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	45.90x10 ⁻³	78.1	-	-	-
AKSOY-Z1000	20.60x10 ⁻³	48,7	% 55.11	% 37.64	% 30.10
AKSOY-Z1001	2.47x10 ⁻³	31.3	% 94.61	% 59.92	% 36.12
AKSOY-Z1002	12.67x10 ⁻³	40.2	% 72,39	% 48.52	% 32.98

EK A.21. Ambalaj üretiminde kullanılacak nihai zeolit türlerinin seçimi için gerçekleştirilen üç farklı nihai adsorpsiyon test sonuçlarının ortalaması (etilen ve karbondioksit gazları için)


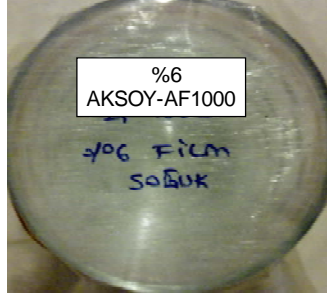

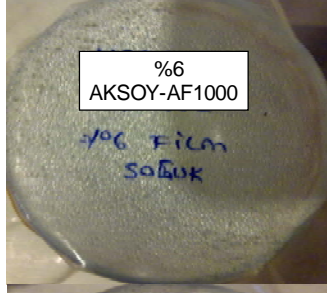
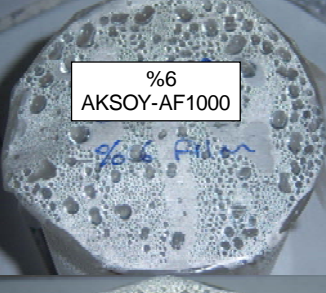
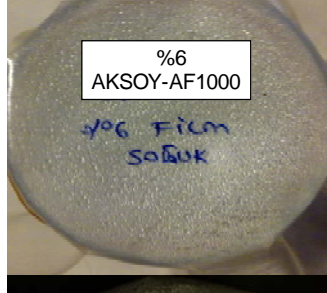
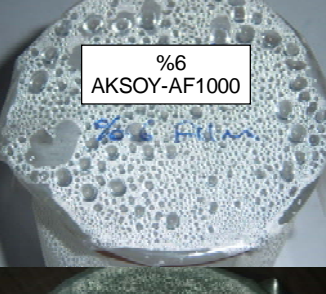

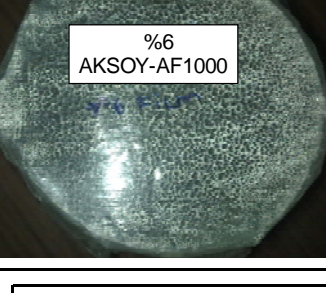
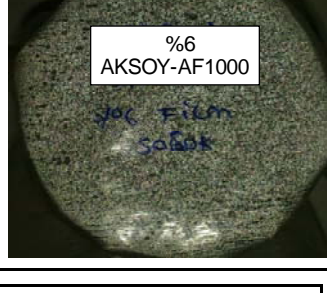
Etken Malzeme Kodu	Ortalama Günlük Etilen Birikimi (ppm/g.l. gün)	14.Gün Sonundaki CO ₂ (%)	Etilen Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Karbondioksit Gazında Meydana Gelen Azalma (%)	Test Sonucunda Düzenek İçerisindeki Zeolit Kütlesinde Meydana Gelen Değişim (%)
Katkısız	45.70x10 ⁻³ (± 0,50)	77.6 (± 0,44)	-	-	-
AKSOY-Z1000	20.76x10 ⁻³ (± 0,40)	48.4 (± 0,45)	% 54.57	% 37.62	% 30.80 (± 1,04)
AKSOY-Z1001	2.24x10 ⁻³ (± 0,41)	31.5 (± 0,50)	% 95.09	% 59.40	% 35.80 (± 0,95)
AKSOY-Z1002	12.76x10 ⁻³ (± 0,47)	39.8 (± 0,47)	% 72.07	% 48.71	% 33.44 (± 0,96)



EK A.22. Plastik filmlerin, buğu önleyici özelliklerinin derecelendirilmesi için kullanılan değerlendirme ölçütleri.

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ					
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ		
	5 Dakika				
					
					
					
					
	45 Dakika				
	90 Dakika				
	135 Dakika				
	180 Dakika				
%3-AKSOY-AF1000	Süre (Dakika)				
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	5	45	90	135	180
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	C/B	C/B	A
	A	B	B	A	A

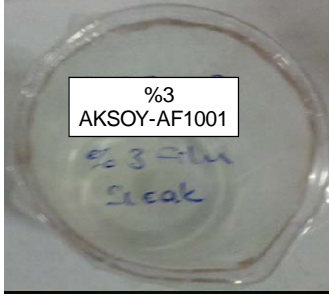
EK A.23. %3 AKSOY-AF1000 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ					
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ		
	5 Dakika				
		45 Dakika			
			90 Dakika		
		135 Dakika			
			180 Dakika		
%6-AKSOY-AF1000	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	C/B	C/B	B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	D/E	B	B	A	A

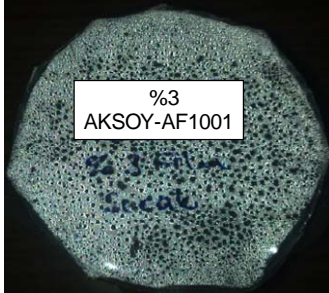
EK A.24. %6 AKSOY-AF1000 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri.

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ



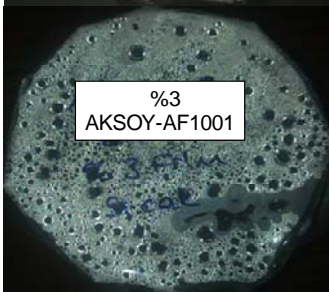
5 Dakika



45 Dakika



90 Dakika

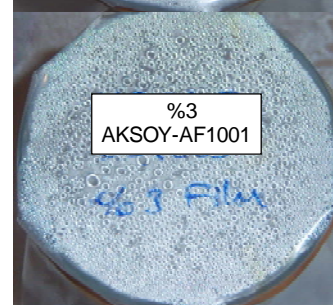
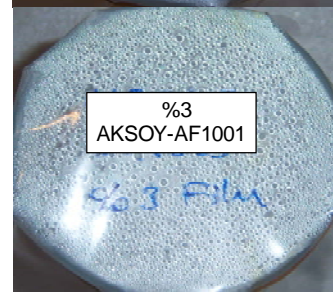
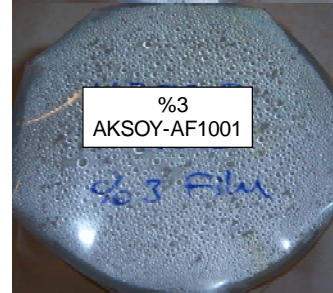
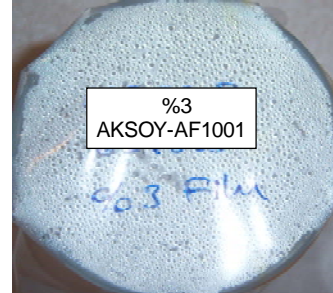


135 Dakika



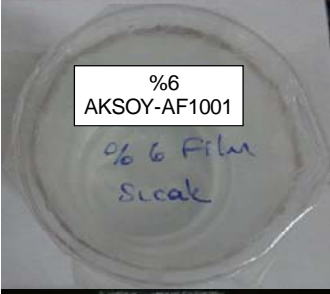
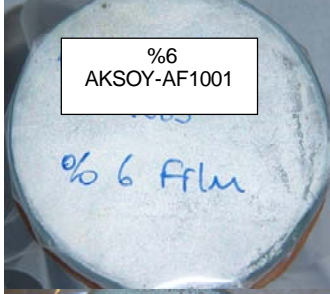








180 Dakika

SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



%3-AKSOY-AF1001	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	C/B	C/B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	A	B	B	B	B

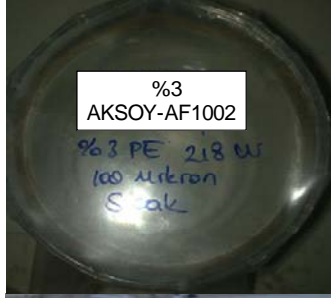
EK A.25. %3 AKSOY-AF1001 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ						
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ			
						
	5 Dakika					
	45 Dakika					
	90 Dakika					
	135 Dakika					
	180 Dakika					
%6-AKSOY-AF1001		Süre (Dakika)				
		5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları		E	B	C/B	C/B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları		A	A	A	A	A

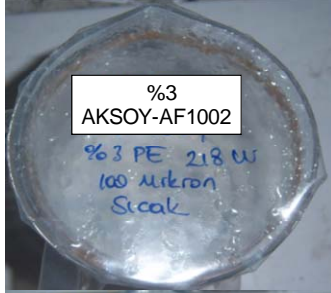
EK A.26. %6 AKSOY-AF1001 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri.

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

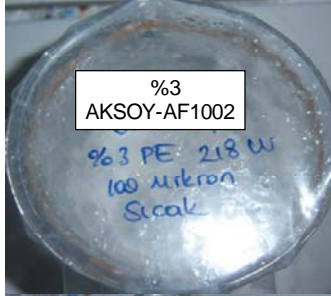
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ



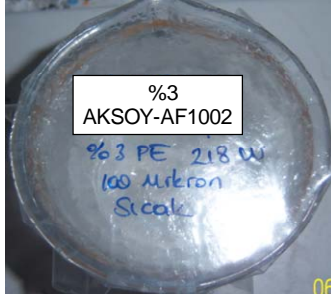
5 Dakika



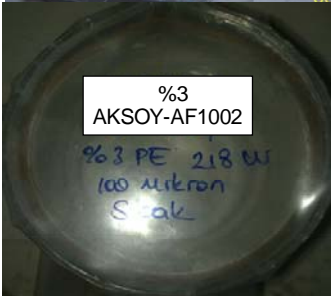
45 Dakika



90 Dakika

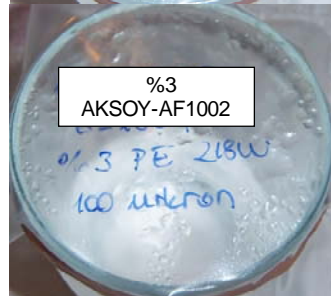
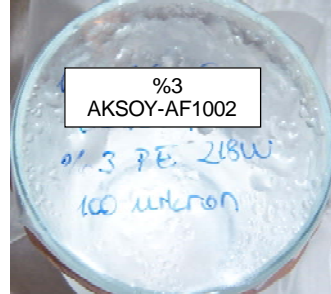
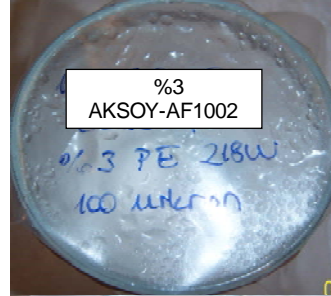
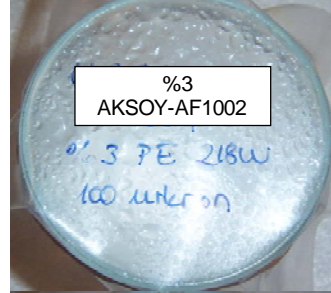
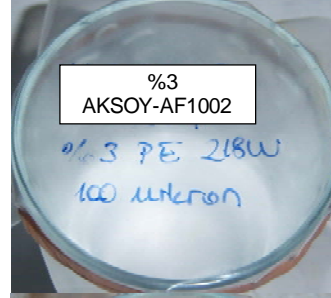


135 Dakika



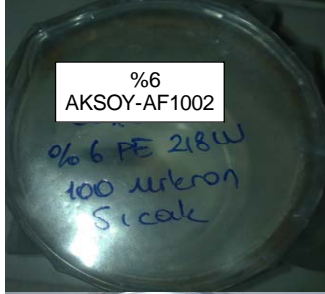
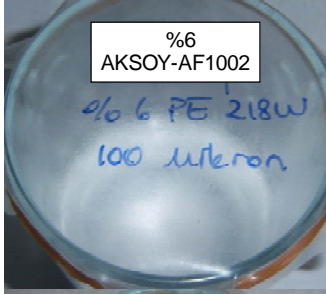

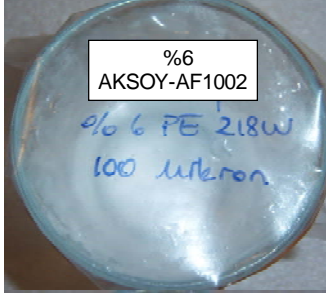

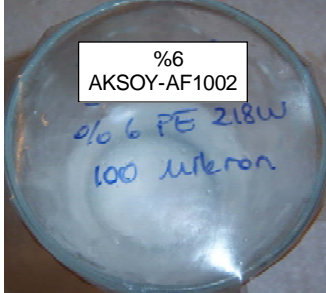

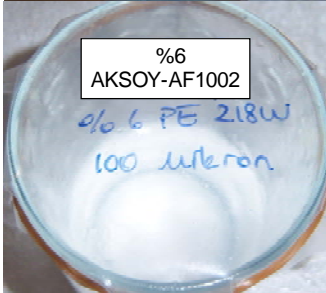
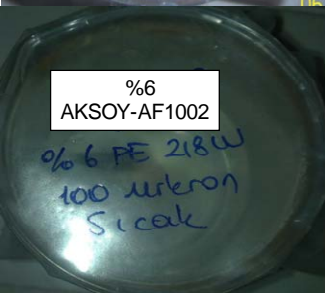
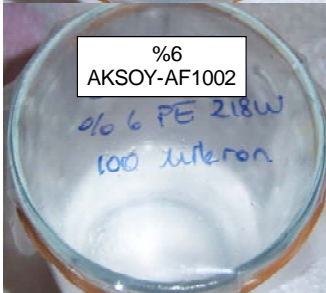
180 Dakika

SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



%3-AKSOY-AF1002	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	D/E	D/E	D/E	E
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	E	D/C	D/C	D	D

EK A.27. %3 AKSOY-AF1002 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

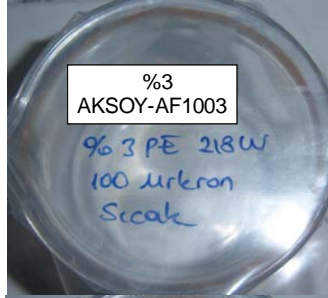
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ							
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ				
		5 Dakika					
		45 Dakika					
		90 Dakika					
		135 Dakika					
		180 Dakika					
%6-AKSOY-AF1002			Süre (Dakika)				
			5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları			E	E	E	E	E
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları			E	D/E	D/E	E	E

EK A.28. %6 AKSOY-AF1002 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

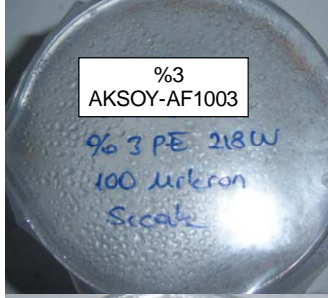
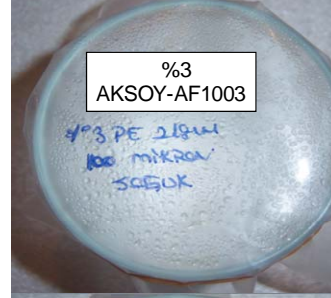
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ

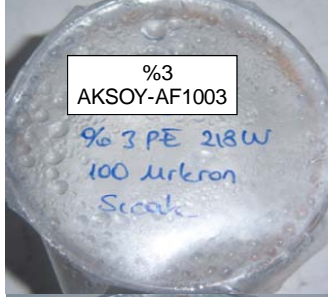
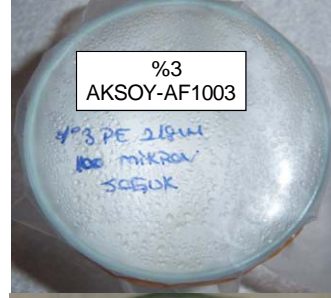
SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



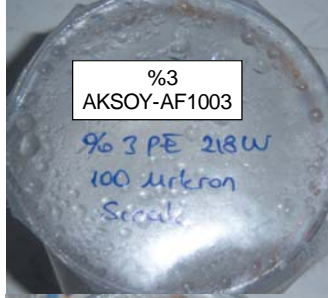
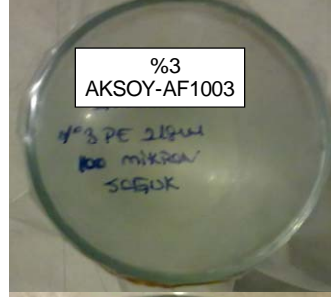
5 Dakika



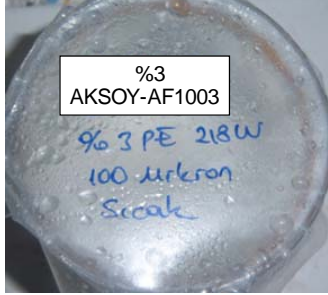
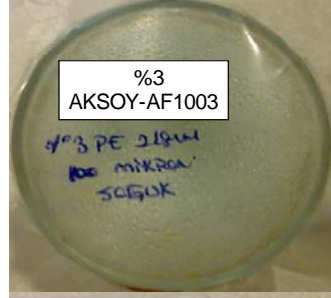
45 Dakika



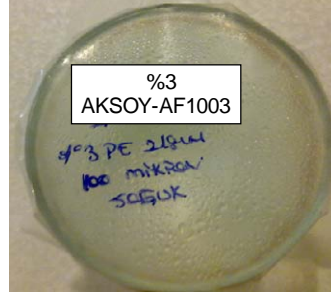
90 Dakika



135 Dakika



180 Dakika



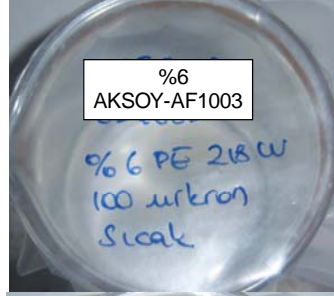
%3-AKSOY-AF1003	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	C/B	C/B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	B	B	B	B	B

EK A.29. %3 AKSOY-AF1003 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

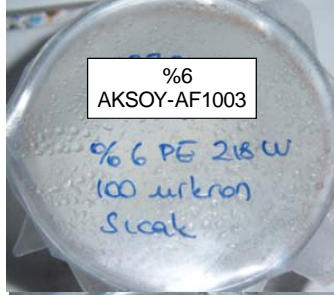
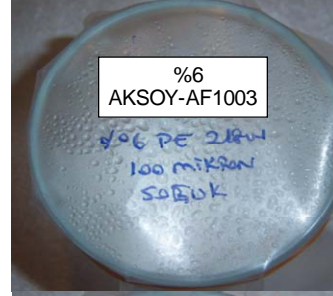
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ

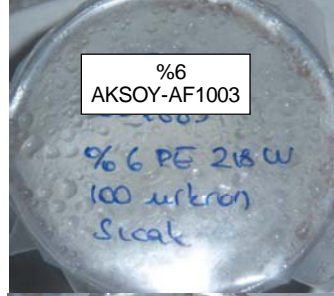
SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



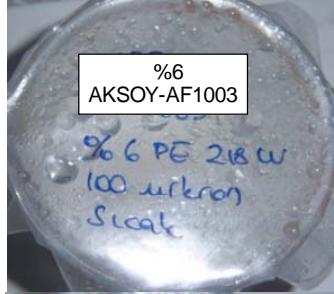
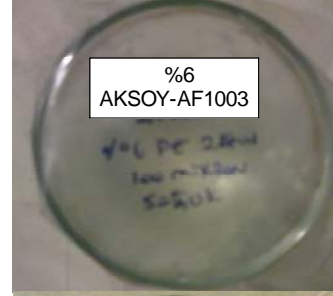
5 Dakika



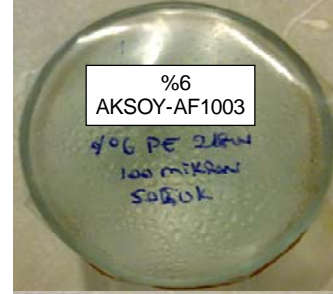
45 Dakika



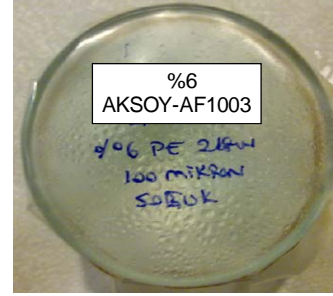
90 Dakika



135 Dakika



180 Dakika

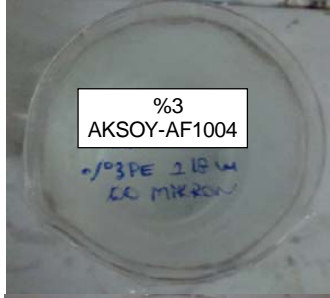


%6-AKSOY-AF1003	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	C/B	C/B	C/B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	D/C	D/C	D/C	D/C	D/C

EK A.30. %6 AKSOY-AF1003 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

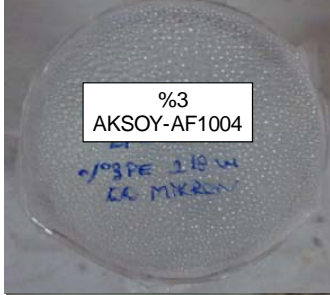
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ



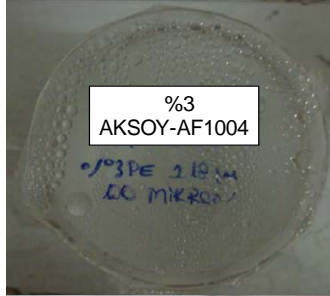
%3
AKSOY-AF1004

5 Dakika



%3
AKSOY-AF1004

45 Dakika



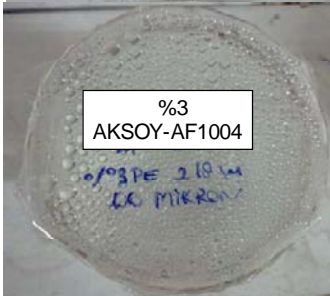
%3
AKSOY-AF1004

90 Dakika



%3
AKSOY-AF1004

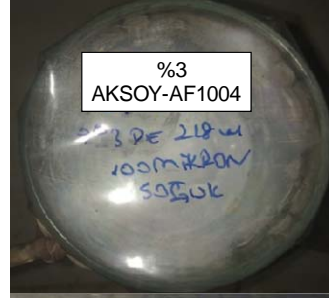
135 Dakika



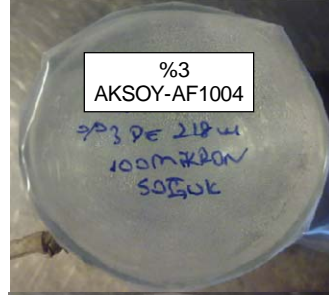
%3
AKSOY-AF1004

180 Dakika

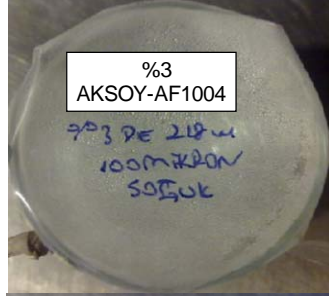
SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



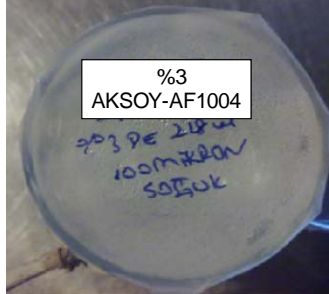
%3
AKSOY-AF1004



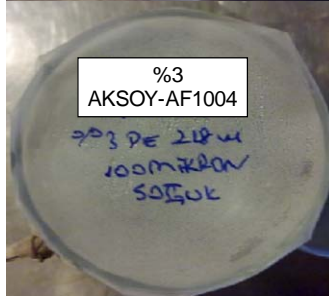
%3
AKSOY-AF1004



%3
AKSOY-AF1004



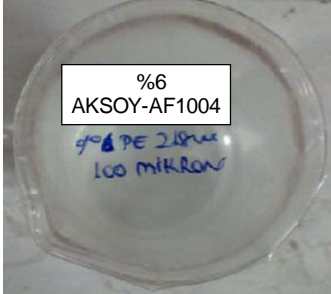


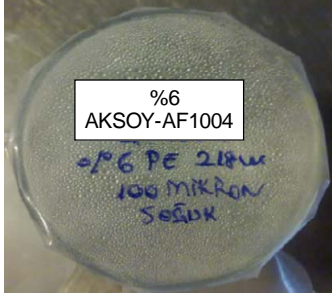

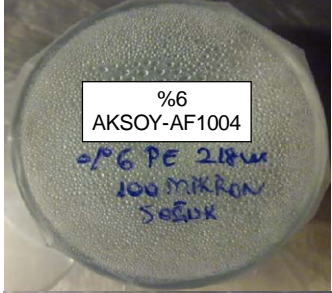

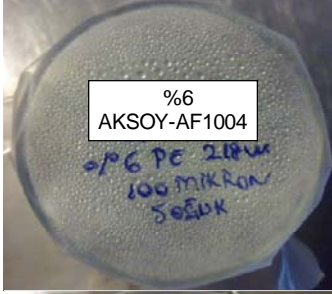

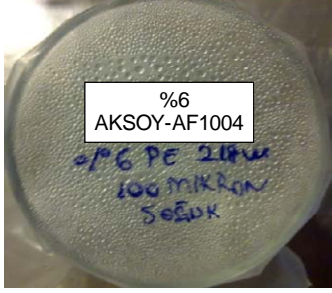
%3
AKSOY-AF1004




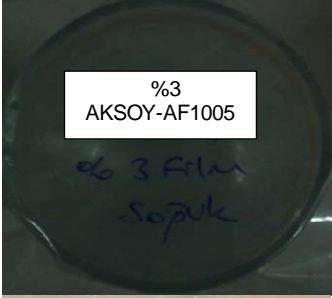

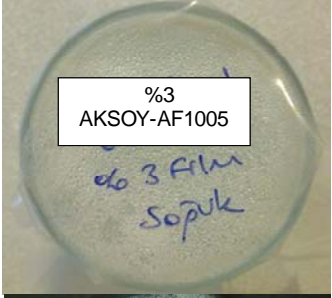
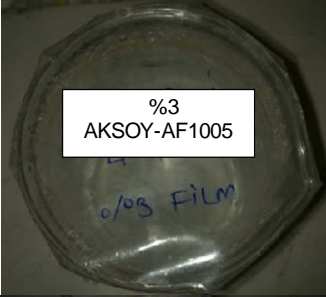
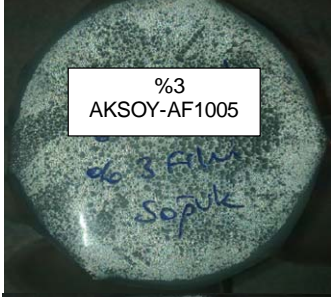
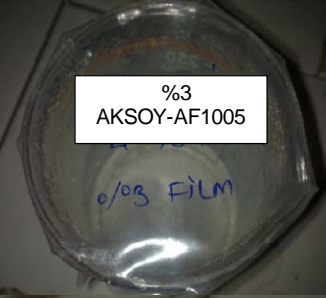

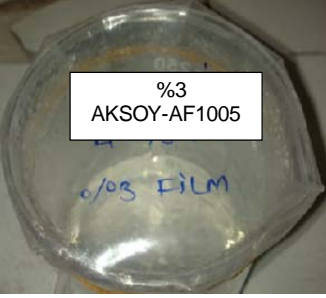
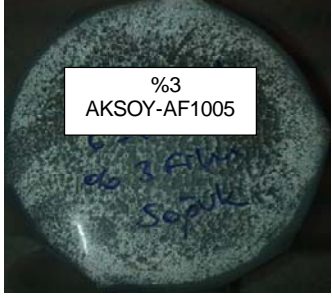
%3
AKSOY-AF1004

%3-AKSOY-AF1004	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	C/B	C/B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	D/E	B	B	B	B


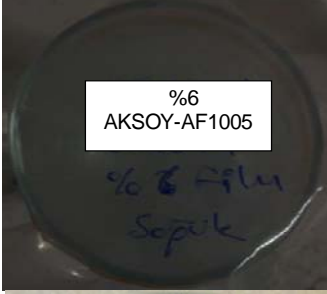

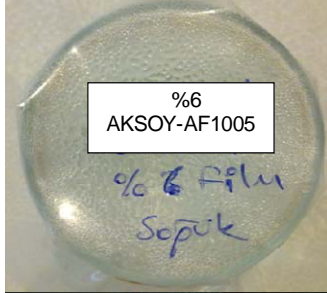

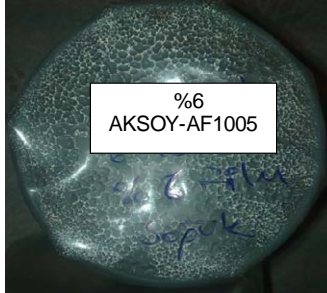
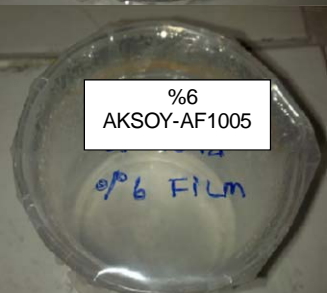



EK A.31. %3 AKSOY-AF1004 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ							
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ				
		5 Dakika					
		45 Dakika					
		90 Dakika					
		135 Dakika					
		180 Dakika					
%6-AKSOY-AF1004			Süre (Dakika)				
			5	45	90	135	180
			Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları				
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları			E	B	C/B	C/B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları			D/E	B	B	B	C/B

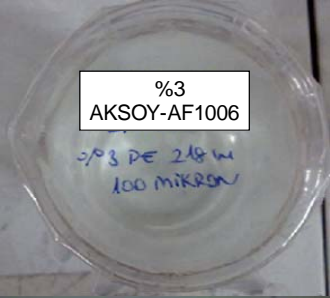
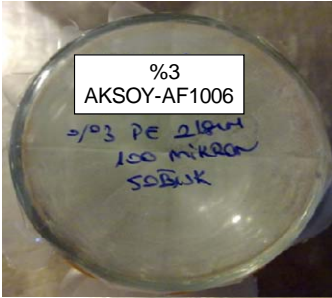

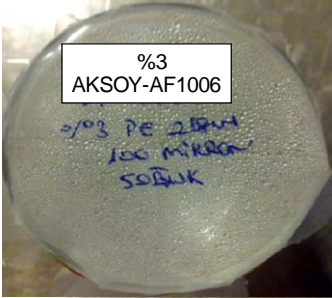
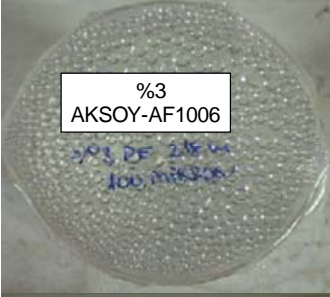
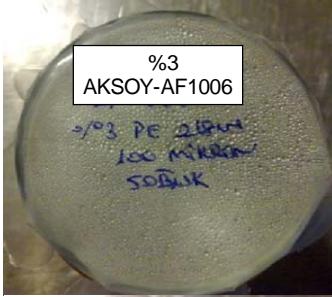
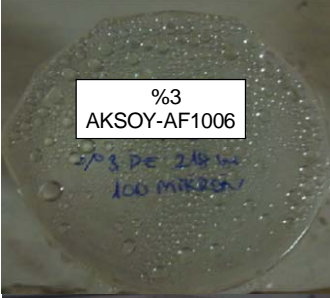
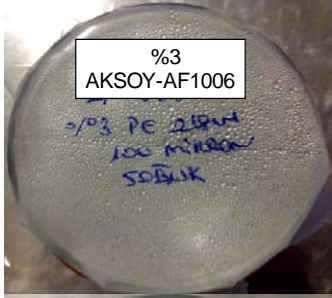
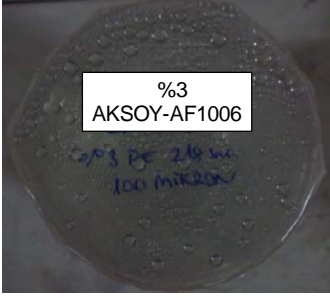
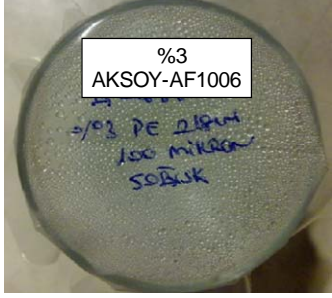
EK A.32. %6 AKSOY-AF1004 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ					
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ		
	5 Dakika				
	45 Dakika				
	90 Dakika				
	135 Dakika				
	180 Dakika				
%3-AKSOY-AF1005	Süre (Dakika)				
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	5	45	90	135	180
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	E	D/E	D/E	E	E
	D/E	B	B	B	B

EK A.33. %3 AKSOY-AF1005 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ					
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ		
	5 Dakika				
	45 Dakika				
	90 Dakika				
	135 Dakika				
	180 Dakika				
%6-AKSOY-AF1005	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	E	D/E	E	D/E
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	D/E	B	B	B	B

EK A.34. %6 AKSOY-AF1005 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ						
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ			
						
		5 Dakika				
		45 Dakika				
		90 Dakika				
		135 Dakika				
		180 Dakika				
%3-AKSOY-AF1006		Süre (Dakika)				
		5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları		E	B	C/B	C/B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları		D/E	B	B	B	B

EK A.35. %3 AKSOY-AF1006 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri.

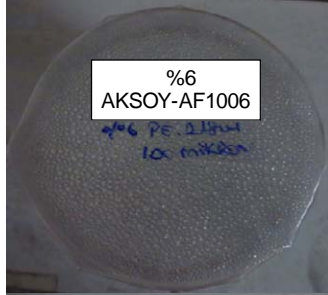
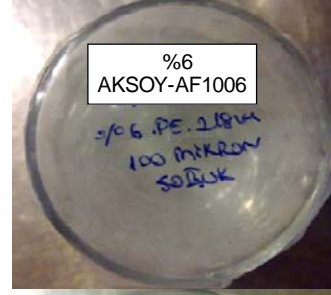
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ

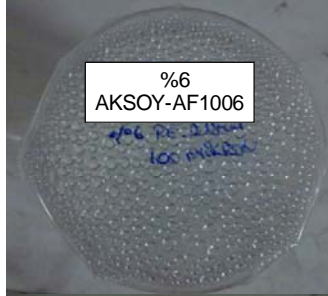
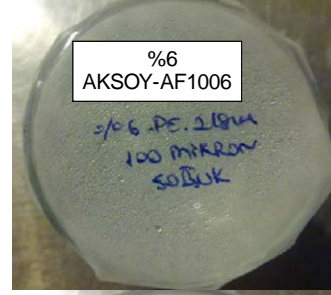
SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



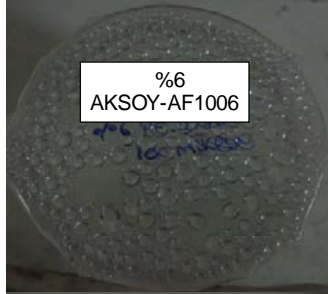
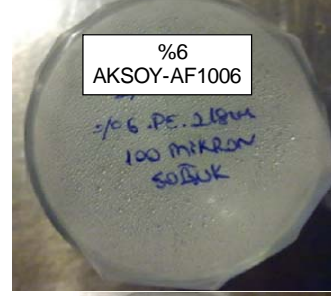
5 Dakika



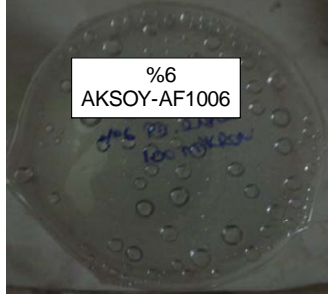
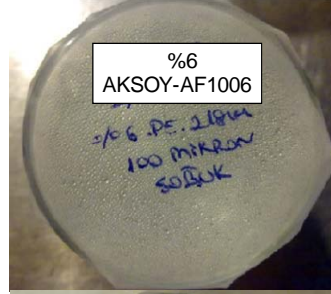
45 Dakika



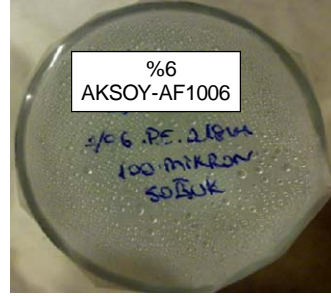
90 Dakika



135 Dakika


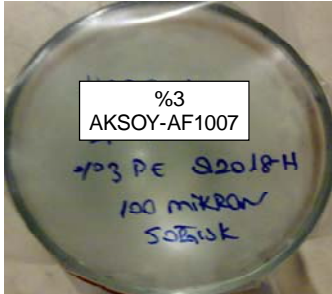
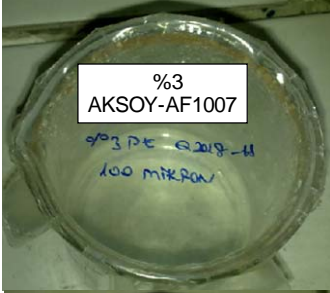
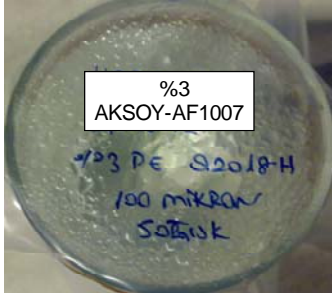
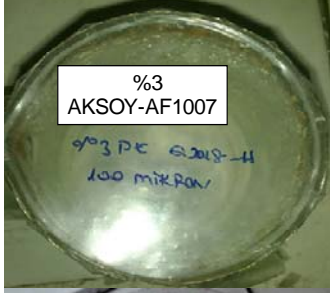
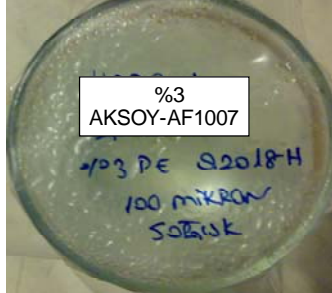
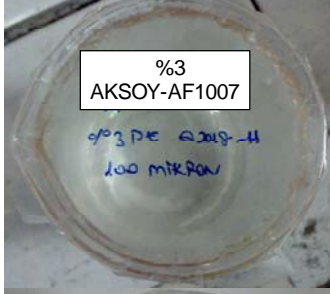
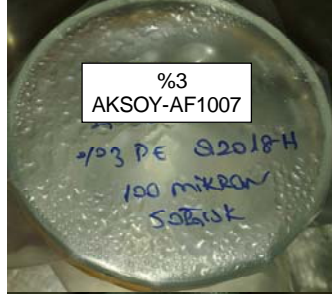
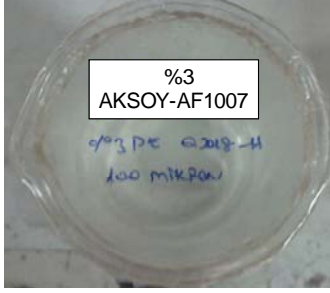
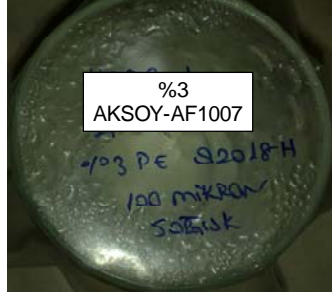


180 Dakika

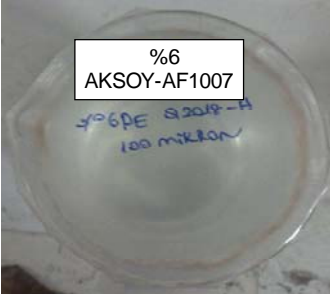
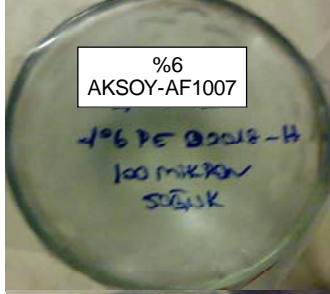
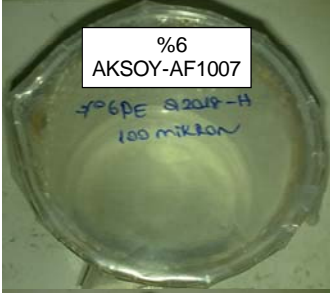
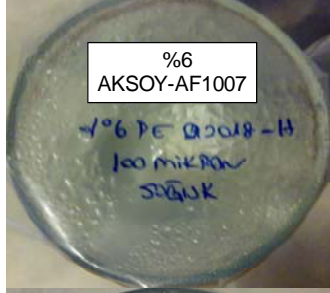
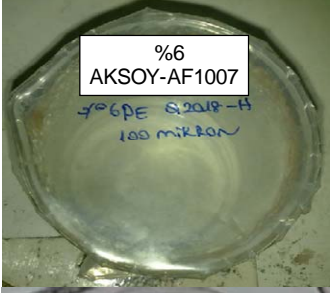
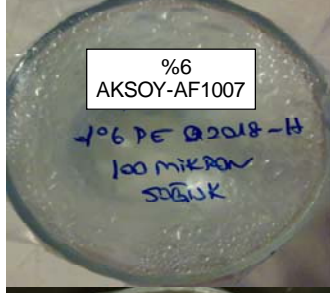
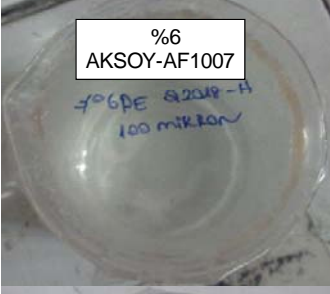

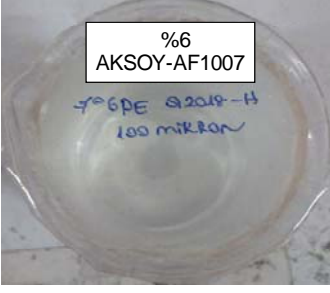
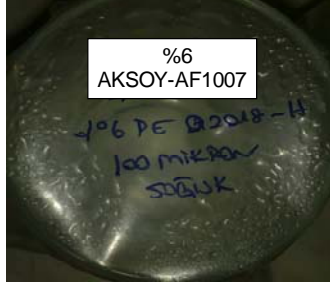


%6-AKSOY-AF1006	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	C/B	C/B	C
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	D	B	B	B	C/B

EK A.36. %6 AKSOY-AF1006 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ						
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ			
	5 Dakika					
	45 Dakika					
	90 Dakika					
	135 Dakika					
	180 Dakika					
%3-AKSOY-AF1007		Süre (Dakika)				
		5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları		E	D/E	D/E	E	E
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları		E	C	C	D/C	D/C

EK A.37. %3 AKSOY-AF1007 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

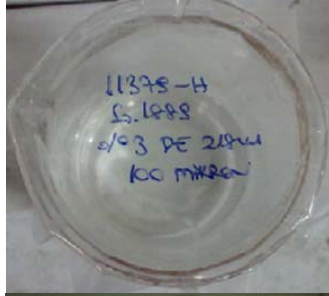
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ							
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ			SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ				
		5 Dakika					
		45 Dakika					
		90 Dakika					
		135 Dakika					
		180 Dakika					
%6-AKSOY-AF1007			Süre (Dakika)				
			5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları			E	D/E	E	E	E
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları			E	D/C	D	D	D

EK A.38. %6 AKSOY-AF1007 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

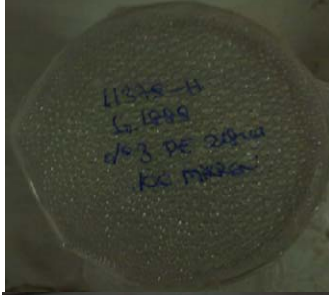
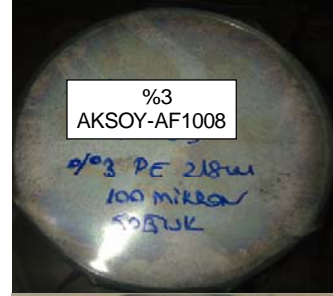
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ

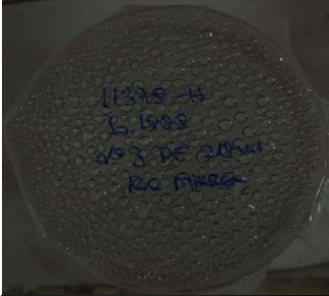
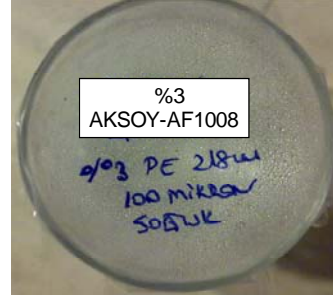
SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



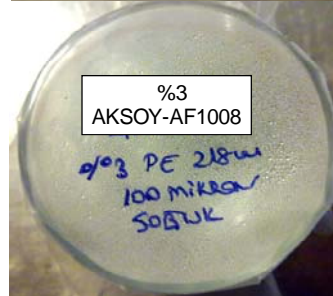
5 Dakika



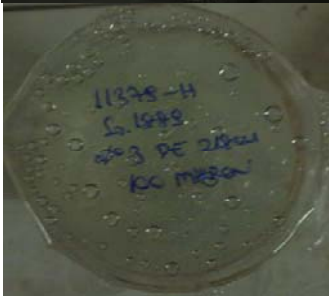
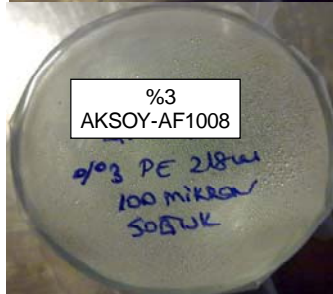
45 Dakika



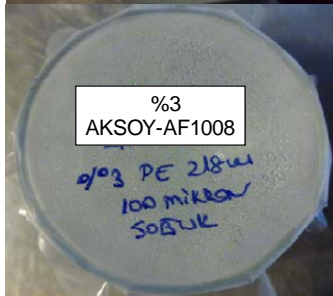
90 Dakika



135 Dakika



180 Dakika



%3-AKSOY-AF1008	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	B	B	B	B	B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	B	B	C

EK A.39. %3 AKSOY-AF1008 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

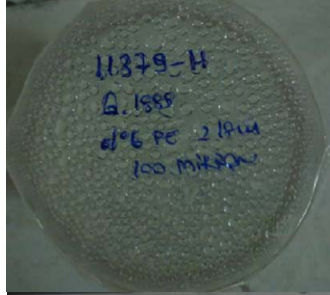
BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ

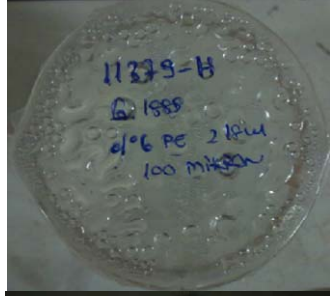
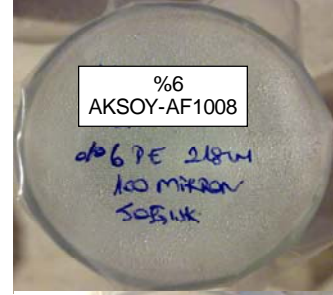
SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



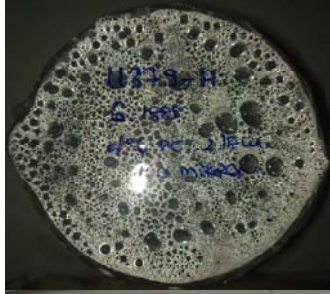
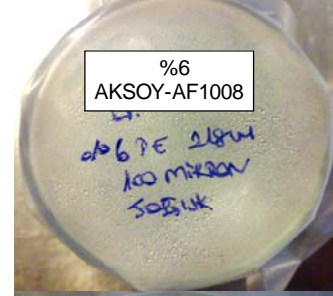
5 Dakika



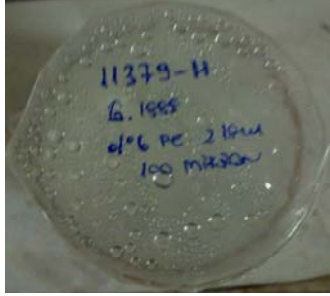
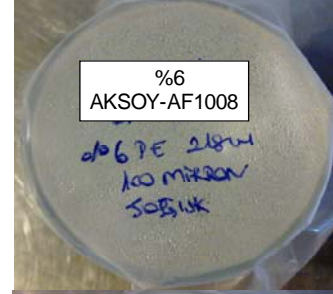
45 Dakika



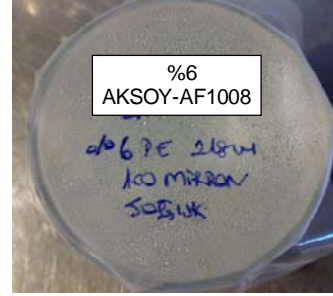
90 Dakika



135 Dakika



180 Dakika



%6-AKSOY-AF1008	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	B	B	B	B	B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	B/C	B	C

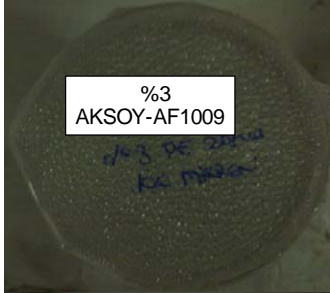
EK A.40. %6 AKSOY-AF1008 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

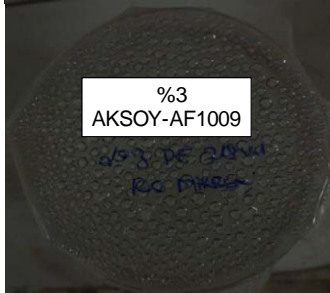
SICAK ŞARLANDIRMA TESTİ



5 Dakika



45 Dakika



90 Dakika

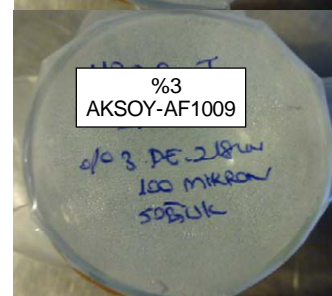
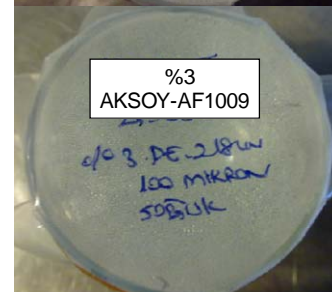
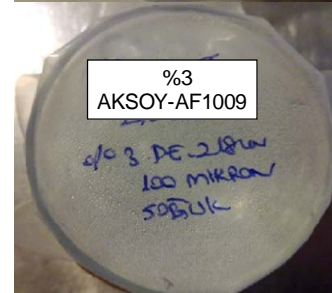
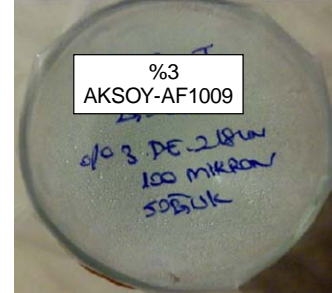
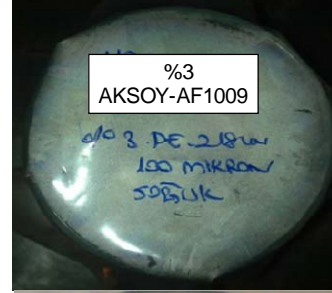


135 Dakika



180 Dakika

SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



%3-AKSOY-AF1009	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	B	B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	B	B	B	B	B

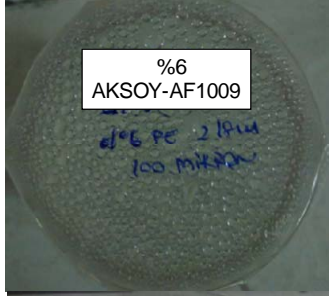
EK A.41. %3 AKSOY-AF1009 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

BUĞU ÖNLEYİCİ KATKILAR İÇİN ETKEN MADDE TESTLERİ

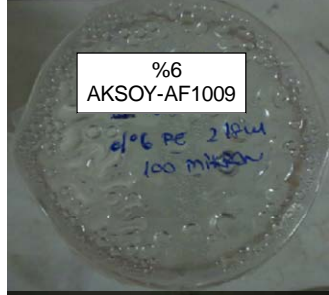
SICAK ŞARTLANDIRMA TESTİ



5 Dakika



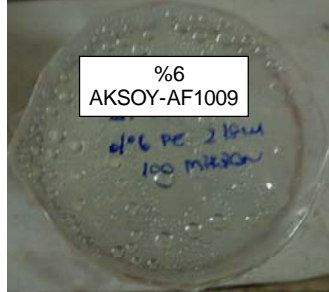
45 Dakika



90 Dakika

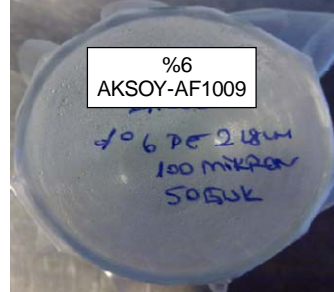
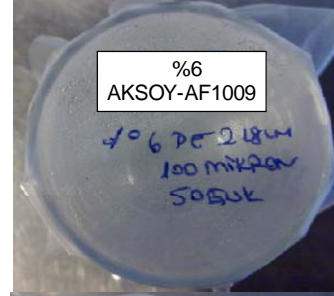
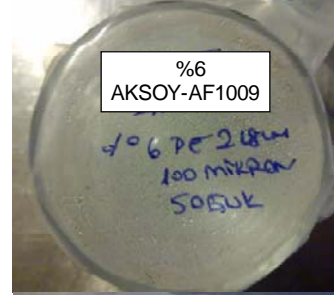
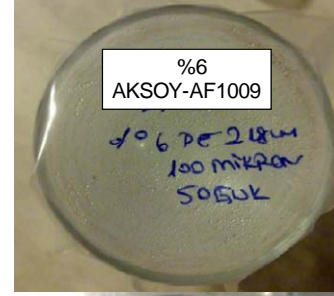


135 Dakika



180 Dakika


SOĞUK ŞARTLANDIRMA TESTİ



%6-AKSOY-AF1009	Süre (Dakika)				
	5	45	90	135	180
Sıcak Şartlandırma Test Sonuçları	E	B	B/C	B	C/B
Soğuk Şartlandırma Test Sonuçları	B	B	B	B	B

EK A.42. %6 AKSOY-AF1009 kod numaralı buğu önleyici katkı içeren AYPE filmlerin sıcak ve soğuk şartlandırma testleri

REPORT



TEST SONUÇLARI

ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE : JIS Z 2801:2000(*)

Mikroorganizma	Escherichia coli ATCC 8739 Gram (-)
----------------	-------------------------------------

Numune	Üreyen Mikroorganizma Sayısı (cfu / cm ²)		Logaritmik indirgenme Log (cfu / cm ²)	
	Temas anı (0saat)	İnkübasyon sonrası (24s, 35°C)	Log (A)	Log (B)
İşlem Görmemiş Kontrol	5.2 x 10 ⁴	1.5 x 10 ⁶	4.71	6.17

Numune	Sonuç (cfu / cm ²)	Logaritmik indirgenme Log (C)
İşlem Görmüş	1.4 x 10 ⁶	6.14

R= Log (B-C)	0.03
--------------	------

Bakteri Sayım Teknik Methodu	Plate count metod
Numune cinsi	Şeffaf film
Numune Boyutu	5x5 cm ²
Inoküle edilen bakteri hacmi	400 µl
Numunelerin inkübasyon şartları	24 saat, 35 ± 1°C, Min % 90 nem
Test inokulumundaki bakteri sayısı (kob / ml)	5.1 x 10 ⁵

Aşağıdaki formüle göre test numunesinde üreyen mikroorganizma sayısı hesaplanır.

$$R = (B - A) - (C - A) = B - C$$

$$\text{Log (R)} = B - C$$

R: Antibakteriyel aktivite


A: İşlem görmemiş numunenin inkübasyondan hemen sonraki ortalama logaritmik değeri. (0 saat temas anı)

B: İşlem görmemiş numunenin 24 saat sonundaki ortalama logaritmik değeri.


C: İşlem görmüş test örneğinin 24 saat sonundaki ortalama logaritmik değeri.

EKOTEKS LABORATUVAR VE GÖZETİM HİZMETLERİ LTD. ŞTİ.
Esenyurt Fınıklıy Bulvarı No: 29-34325 Avcılar / İstanbul / TÜRKİYE
Tel: 00 90 212 676 78 66 pbx Fax: 00 90 212 695 20 31
E-mail: info@ekoteks.com www.ekoteks.com

Page 2 of 2







EK A.43. %1-AKSOY-AM1000 kodlu antimikrobiyel katkı içeren 100 µm kalınlığında ve 5x5 cm² boyutlarındaki film numunelerinin antibakteriyel aktivite testleri



REPORT

TEST SONUÇLARI

ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE : JIS Z 2801:2000(*)

Mikroorganizma	<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739 Gram (-)
----------------	--

Numune	Üreyen Mikroorganizma Sayısı (cfu / cm ²)		Logaritmik indirgenme Log (cfu / cm ²)	
	Temas anı (0 saat)	İnkübasyon sonrası (24s, 35 °C)	Log (A)	Log (B)
İşlem Görmemiş Kontrol	5.2 x10 ⁴	1.5 x10 ⁶	4.71	6.17

Numune	Sonuç (cfu / cm ²)	Logaritmik indirgenme Log (C)
İşlem Görmüş	1.3 x10 ⁶	6.11

R= Log (B-C)	0.06
--------------	------

Bakteri Sayım Teknik Methodu	Plate count metod
Numune cinsi	Şeffaf film
Numune Boyutu	5x5 cm ²
Inoküle edilen bakteri hacmi	400 µl
Numunelerin inkübasyon şartları	24 saat, 35 ± 1°C, Min % 90 nem
Test inokulumundaki bakteri sayısı (kob / ml)	5.1 x 10 ⁵

Aşağıdaki formüle göre test numunesinde üreyen mikroorganizma sayısı hesaplanır.

$$R = (B - A) - (C - A) = B - C$$

$$\text{Log (R)} = B - C$$


R: Antibakteriyel aktivite


A: İşlem görmemiş numunenin inkübasyondan hemen sonraki ortalama logaritmik değeri.
(0 saat temas anı)

B: İşlem görmemiş numunenin 24 saat sonundaki ortalama logaritmik değeri.

C: İşlem görmüş test örneğinin 24 saat sonundaki ortalama logaritmik değeri.

EK A.44. %1-AKSOY-AM1001 kodlu antimikrobiyel katkı içeren 100 µm kalınlığında ve 5x5 cm² boyutlarındaki film numunelerinin antibakteriyel aktivite testleri





TEST SONUÇLARI

ANTİBAKTERİYEL AKTİVİTE : JIS Z 2801:2000(*)

Mikroorganizma	Escherichia coli ATCC 8739 Gram (-)			
----------------	-------------------------------------	--	--	--

Numune	Üreyen Mikroorganizma Sayısı (cfu / cm ²)		Logaritmik indirgenme Log (cfu / cm ²)	
	Temas anı (0saat)	İnkübasyon sonrası (24s, 35° C)	Log (A)	Log (B)
İşlem Görmemiş Kontrol	5.2 x10 ⁴	1.5 x10 ⁶	4.71	6.17

Numune	Sonuç (cfu / cm ²)	Logaritmik indirgenme Log (C)
	İnkübasyon sonrası (24s, 35° C)	
İşlem Görmüş	0.12 x10	0.08

R= Log (B-C)	6.09
----------------	------

Bakteri Sayım Teknik Methodu	Plate count metod
Numune cinsi	Şeffaf film
Numune Boyutu	5x5 cm ²
Inoküle edilen bakteri hacmi	400 µl
Numunelerin inkübasyon şartları	24 saat, 35 ± 1°C, Min % 90 nem
Test inokulumundaki bakteri sayısı (kob / ml)	5.1 x 10 ⁶

Aşağıdaki formüle göre test numunesinde üreyen mikroorganizma sayısı hesaplanır.

$$R = (B - A) - (C - A) = B - C$$

$$\text{Log} (R) = B - C$$

R: Antibakteriyel aktivite


A: İşlem görmemiş numunenin inkübasyondan hemen sonraki ortalama logaritmik değeri.
(0 saat temas anı)


B: İşlem görmemiş numunenin 24 saat sonundaki ortalama logaritmik değeri.


C: İşlem görmüş test örneğinin 24 saat sonundaki ortalama logaritmik değeri.

EKOTEKS LABORATUVAR VE GÖZETİM HİZMETLERİ LTD. ŞTİ.
Esenyurt Fınzıköy Bulvarı No: 29 34325 Avolar İstanbul / TÜRKİYE
Tel: 00 90 212 576 78 66 pbx Fax: 00 90 212 695 20 31
E.mail: info@ekoteks.com www.ekoteks.com

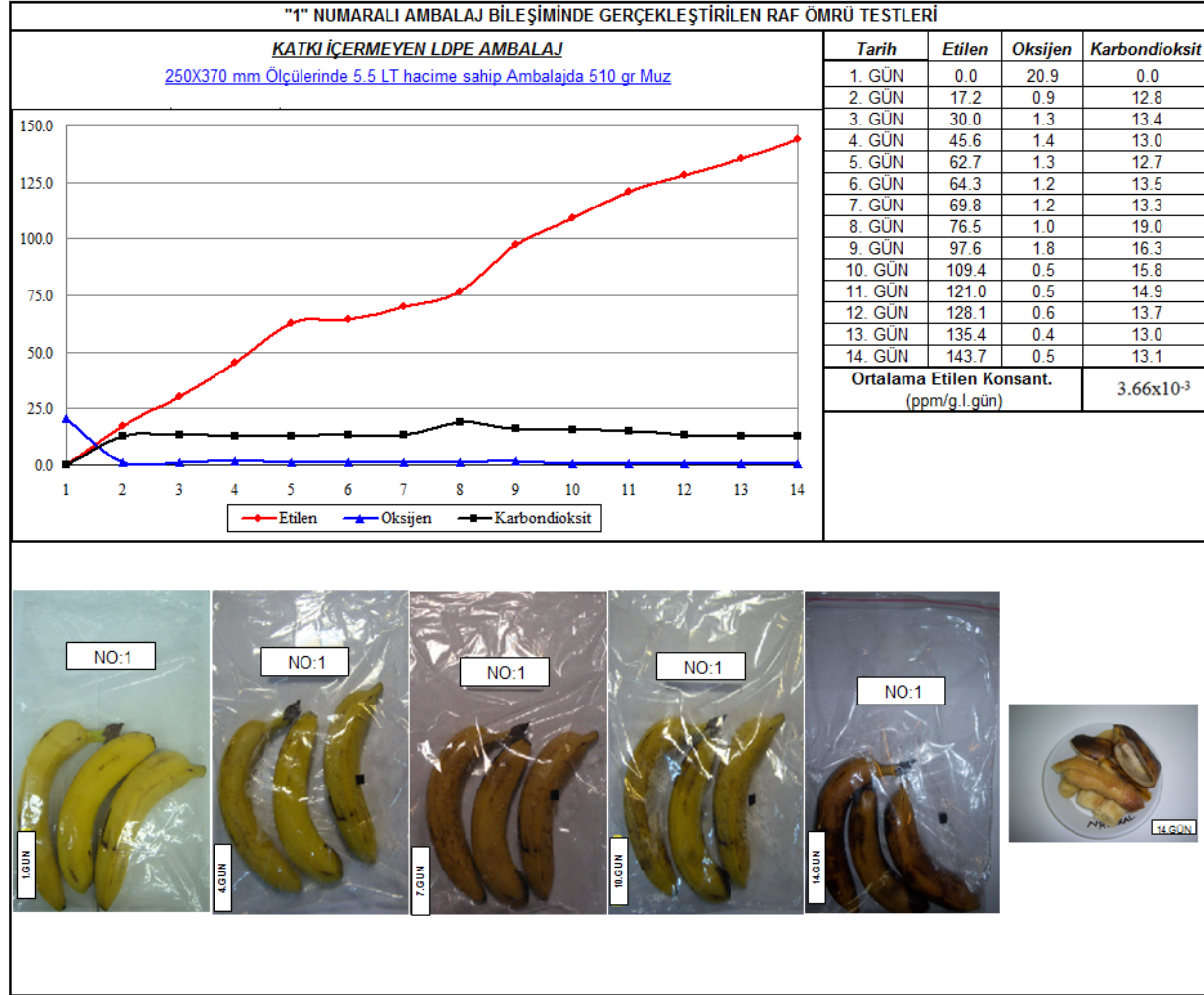
Page 2 of 2



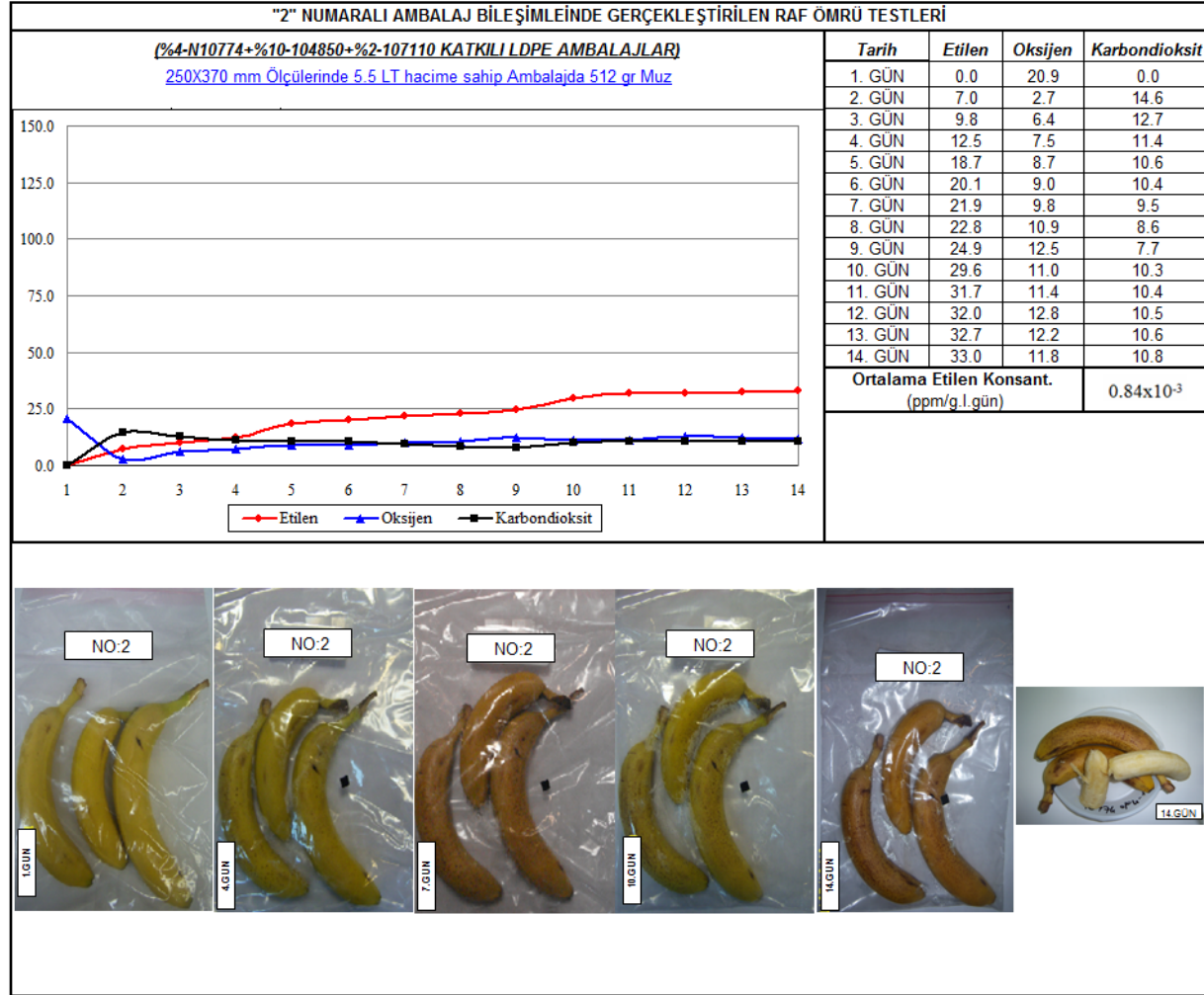




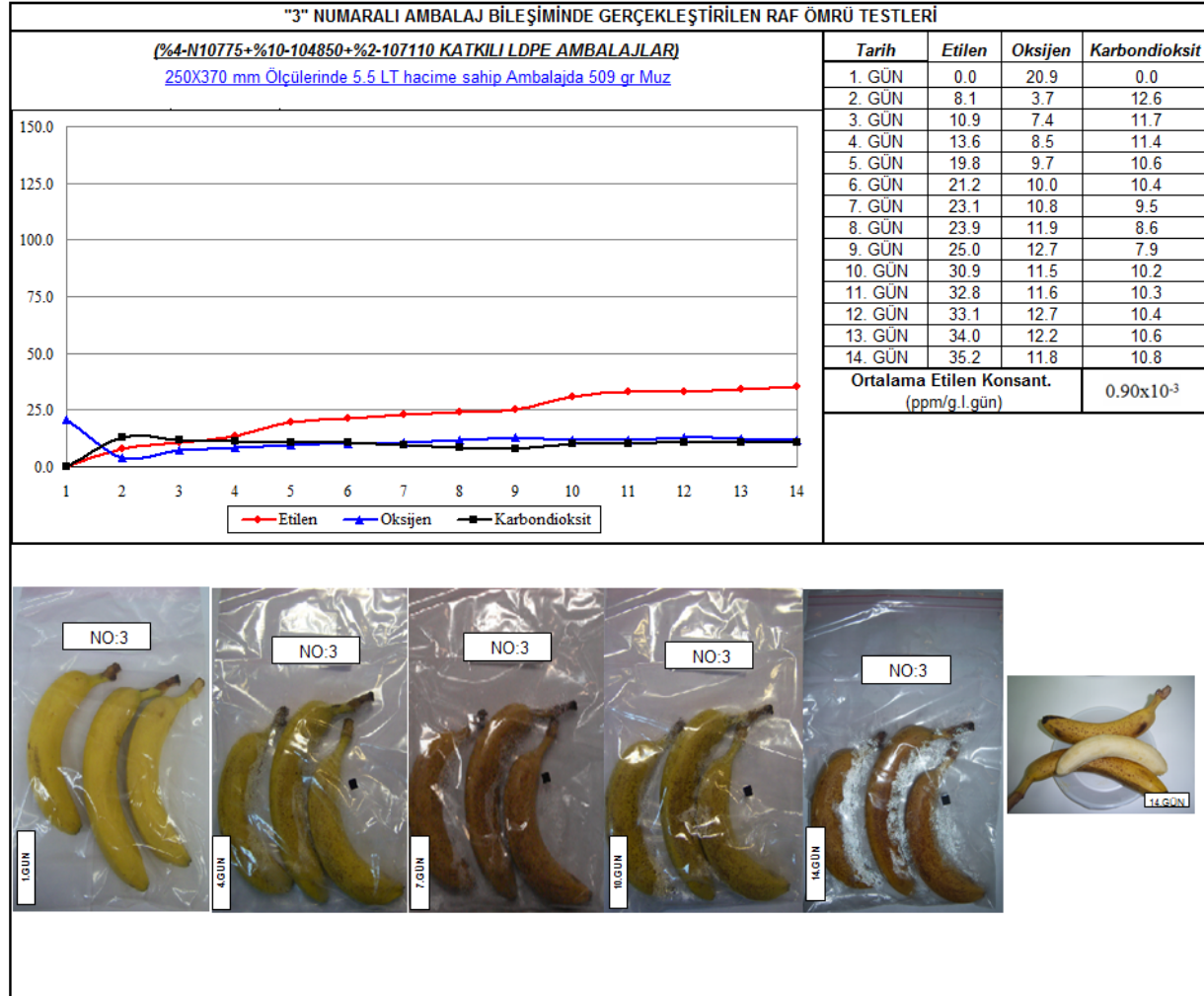
EK A.45. %1-AKSOY-AM1002 kodlu antimikrobiyel katkı içeren 100 µm kalınlığında ve 5x5 cm² boyutlarındaki film numunelerinin antibakteriyel aktivite testleri



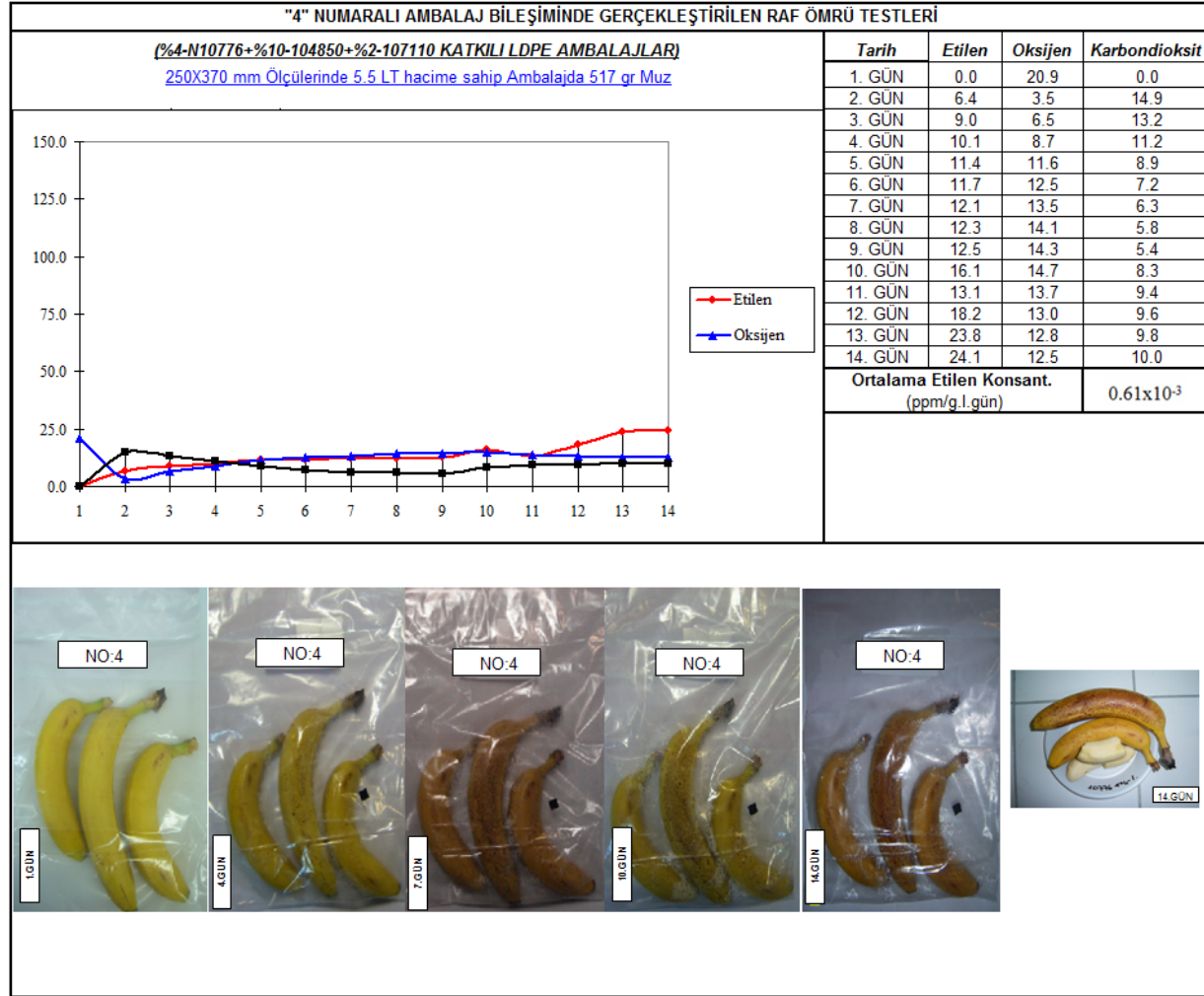
EK A.46. Muzların "1" numaralı (katkısız AYPE) ambalajlarda muhafazası süresince elde edilen test verileri



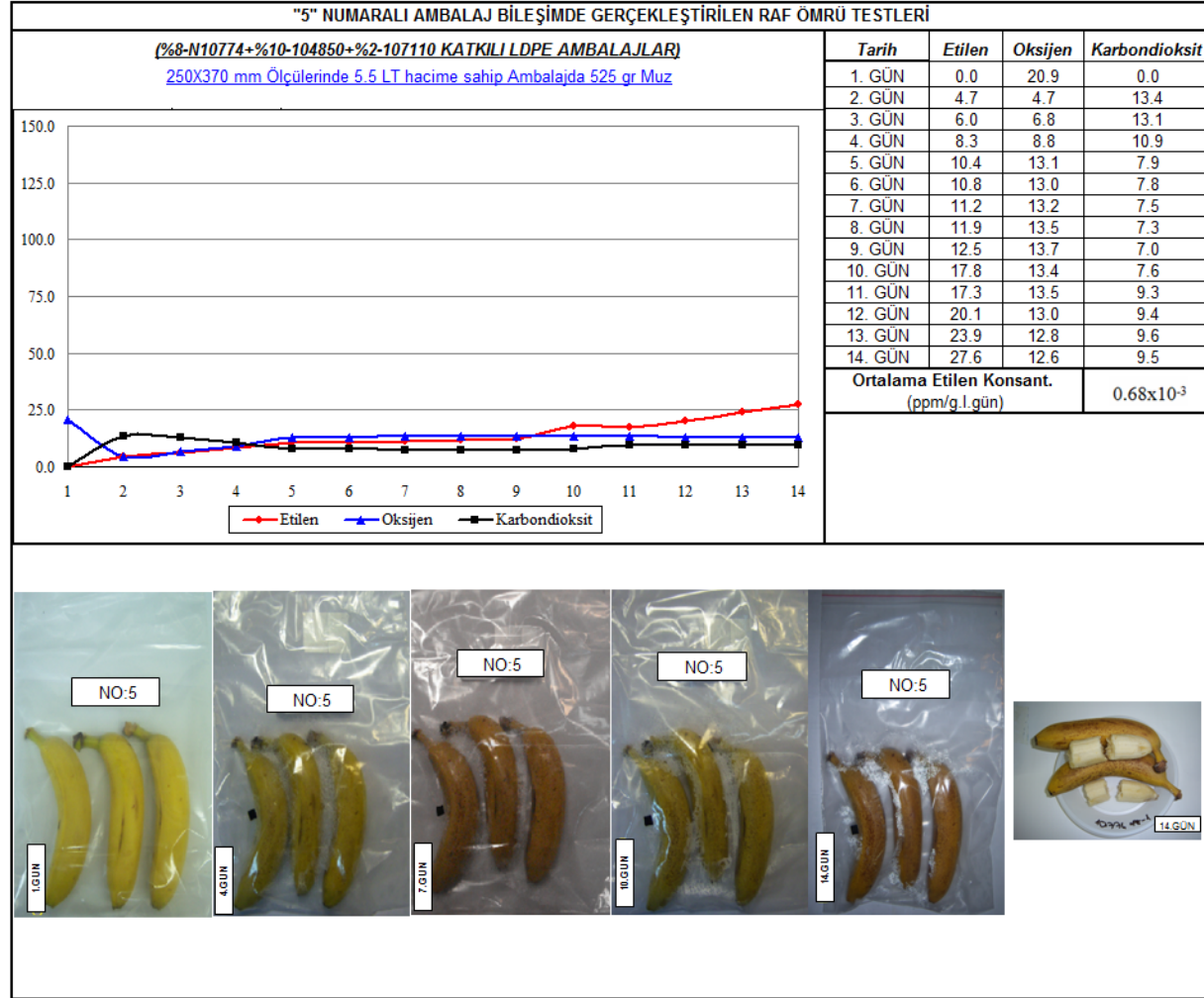
EK A.47. "2" numaralı (%84 AYPE + %4 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



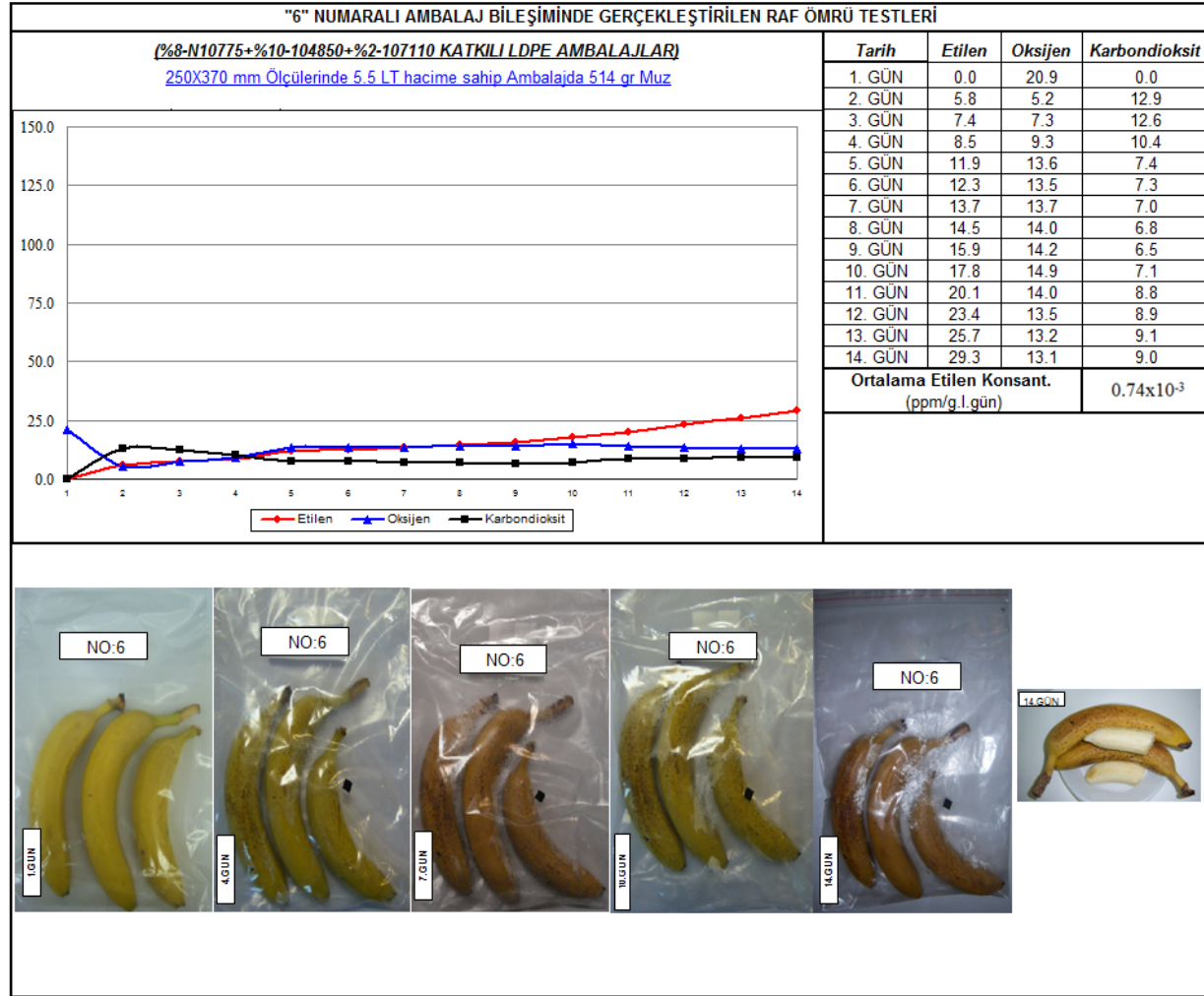
EK A.48. "3" numaralı (%84 AYPE + %4 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



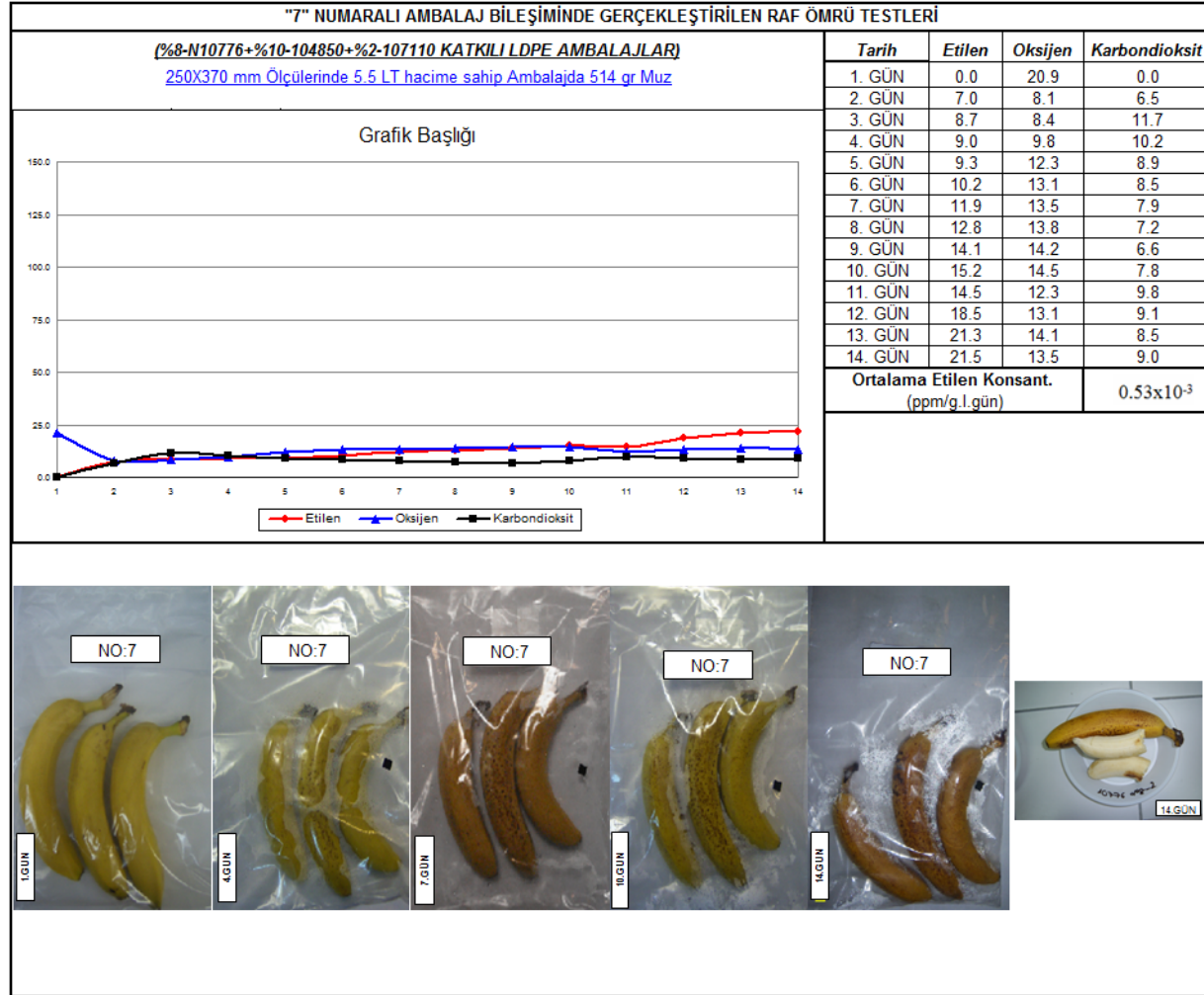
EK A.49. "4" numaralı (%84 AYPE + %4 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



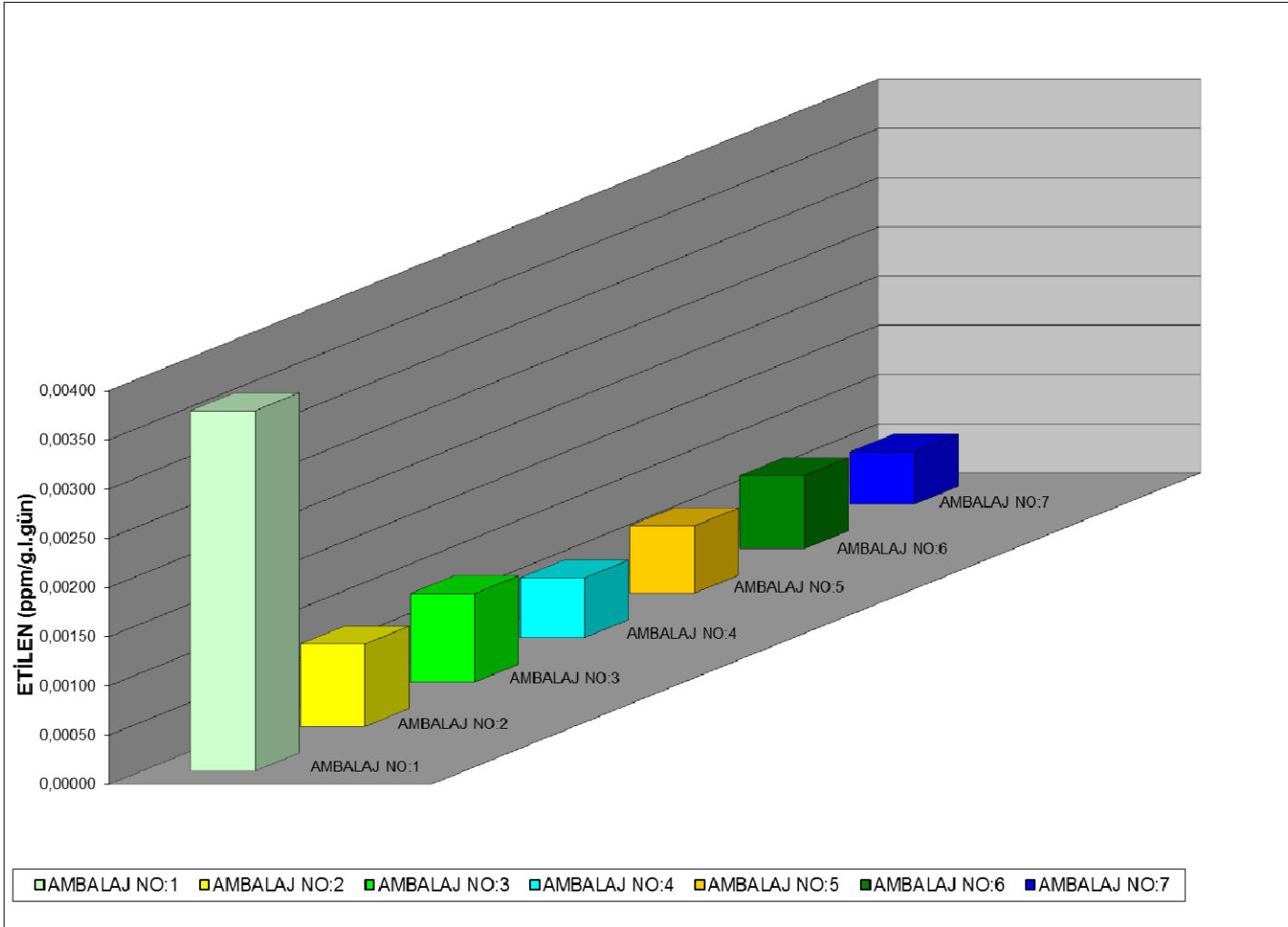
EK A.50. "5" numaralı (%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



EK A.51. "6" numaralı (%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



EK A.52. "7" numaralı (%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



EK A.53. Muzların muhafaza edildiği ambalajlardaki günlük ortalama etilen birikim grafiği

DUYUSAL ANALİZ FORMU

Panelistin Adı Soyadı:

Sayın katılımcı, size 7 ayrı kodlu numunesi sunulmaktadır. Bu numunelerini önce genel görünüş kalitesine göre değerlendiriniz. Değerlendirme sonucunuzu bu bölüm için 5-1 aralığında hazırlanmış skala üzerinde X işareti ile her örnek için ayrı ayrı işaretleyiniz. Daha sonra koku/aroma açısından (kokuyu iğnize çekerek) değerlendirip sonuçlarınızı koku/aroma için hazırlanmış skala üzerinde her örnek için ayrı ayrı işaretleyiniz. Bu işlemleri sıra ile yaptıktan sonra en son örneklerinin tat ve tekstür ile ilgili duyuusal değerlendirmelerinize başlayabilirsiniz. Bunun için önce örneğin tadına bakınız, sonuçlarınızı önce tekstür/doku ile ilgili bölüm için hazırlanmış skala üzerinde daha sonra da tatlılık ve tatlılık ile ilgili hazırlanmış skala üzerinde düşüncenizi beliren numarayı işaretleyiniz. Ağızınızı su ile çalkaladıktan sonra bir sonraki örneğe geçerek aynı işlemleri tekrarlayınız. Bu işlemleri her bir örnek için ayrı ayrı tekrarlayınız. Bu işlemler bittikten sonra ürün ile ilgili düşüncenizi genel ürün kabul edilebilirliği bölümü için hazırlanmış skala üzerinde işaretleyiniz.

Panelimize katılımınızdan dolayı teşekkür ederiz.

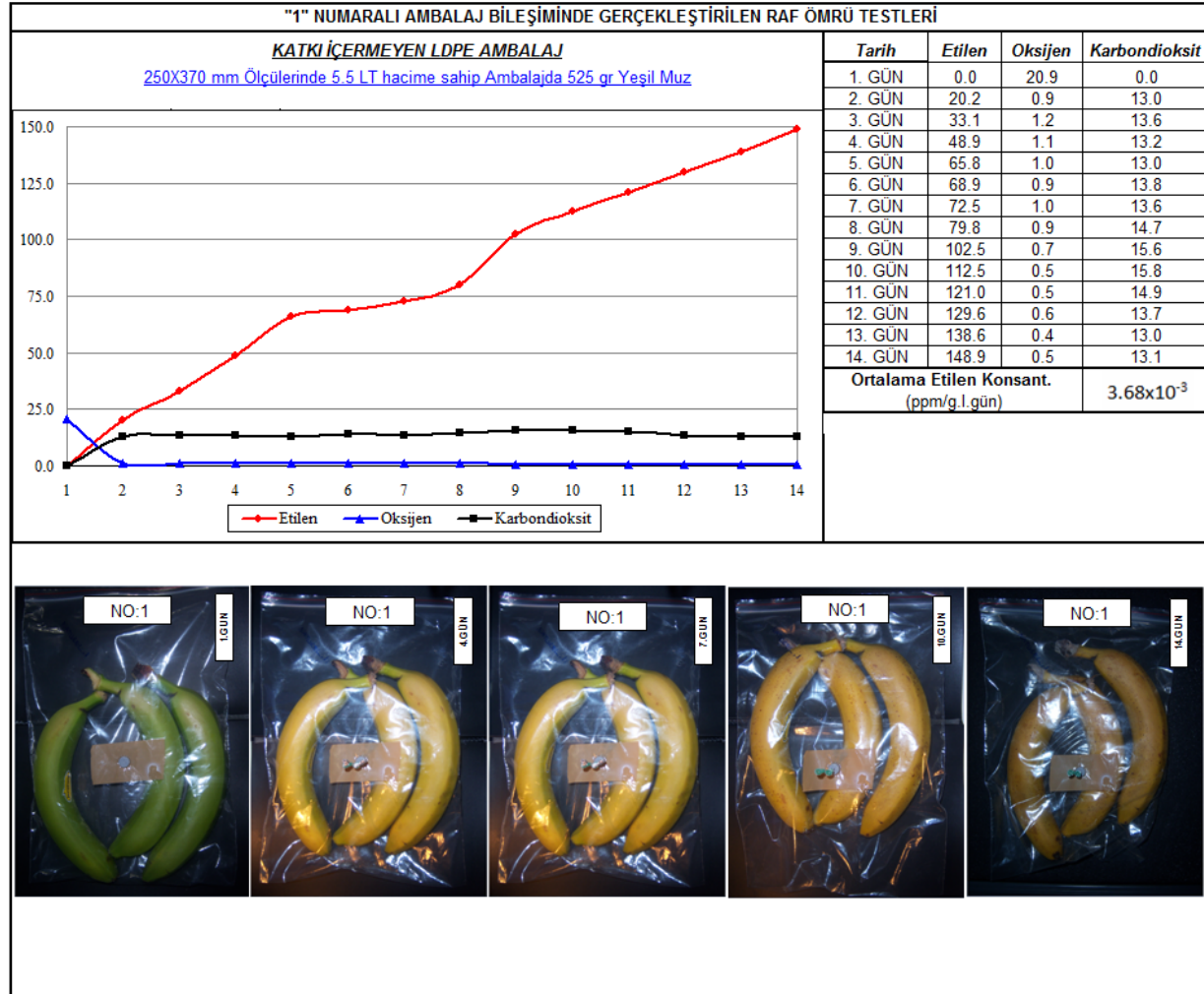
Genel Görünüş Kalitesi	Özellikler				
	5 : mükemmel/taze görünüş				
	4 : iyi düzeyde görünüş				
	3 : kabul edilebilir görünüş				
	2 : zayıf, soluk/taze olmayan görünüş				
	1 : çok zayıf soluk/taze olmayan görünüş				
Koku/aroma	Özellikler				
	5 : doğal/yabancı koku yok				
	4 : biraz koku kaybı var				
	3 : kokusuz				
	2 : hafif yabancı koku				
	1 : kuvvetli yabancı koku				
Tekstür/Doku	Özellikler				
	5 : oldukça suluh/gevrek				
	4 : suluh/gevrek				
	3 : kabul edilebilir suluhluk/gevreklik				
	2 : kuru/sert				
	1 : çok kuru/sert				
Tatlılık	Özellikler				
	5 : çok tatlı				
	4 : tatlı				
	3 : kabul edilebilir				
	2 : tatsız				
	1 : çok tatsız				
Genel Ürün Kabul Edilebilirliği	Özellikler				
	5 : çok iyi				
	4 : iyi				
	3 : kabul edilebilir				
	2 : kötü				
	1 : çok kötü				

YORUM VE DÜŞÜNCELER:

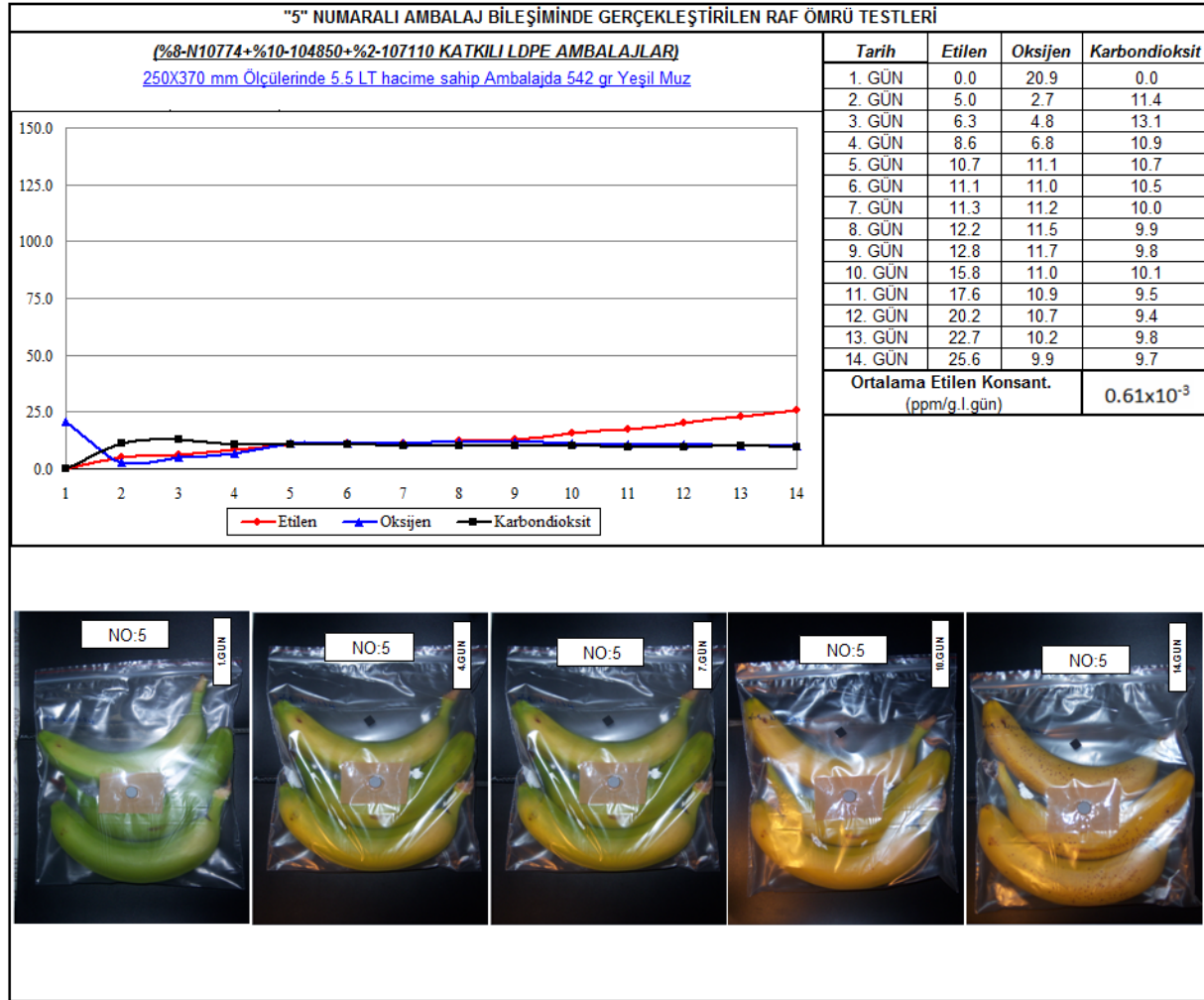
EK A.54. Duyusal analiz formu

DUYUSAL ANALİZLERİ GERÇEKLEŞTİREN PANALİST EKİBİ**HASAN BİLTEKİN****İRFAN PİRMİT****MUSTAFA METOZADE****ÜMIT TURHAN****MESUT ARSLAN****ÜMIT DELİKANLI**

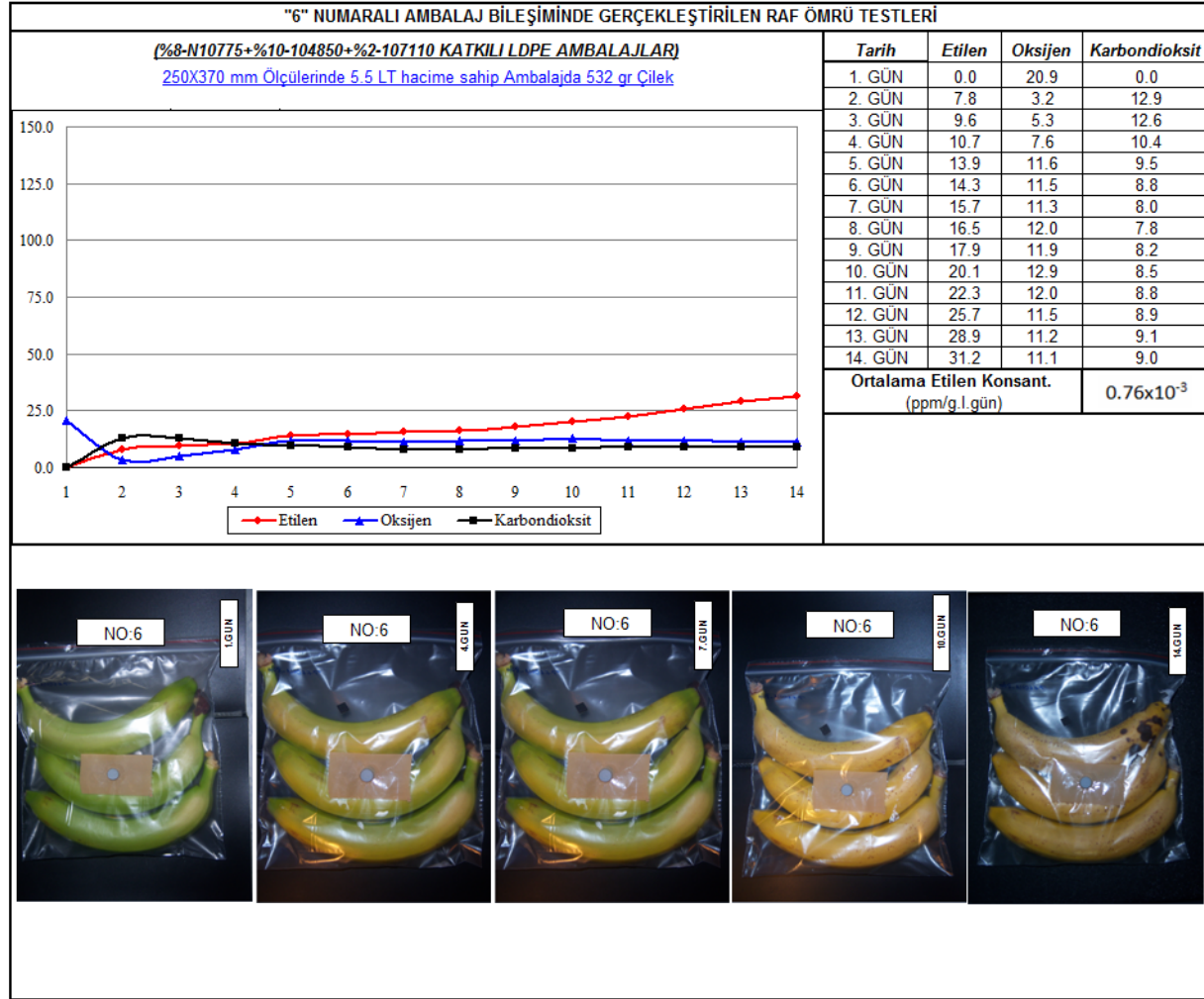
EK A.55. Duyusal analizleri gerçekleştiren panelist ekibi



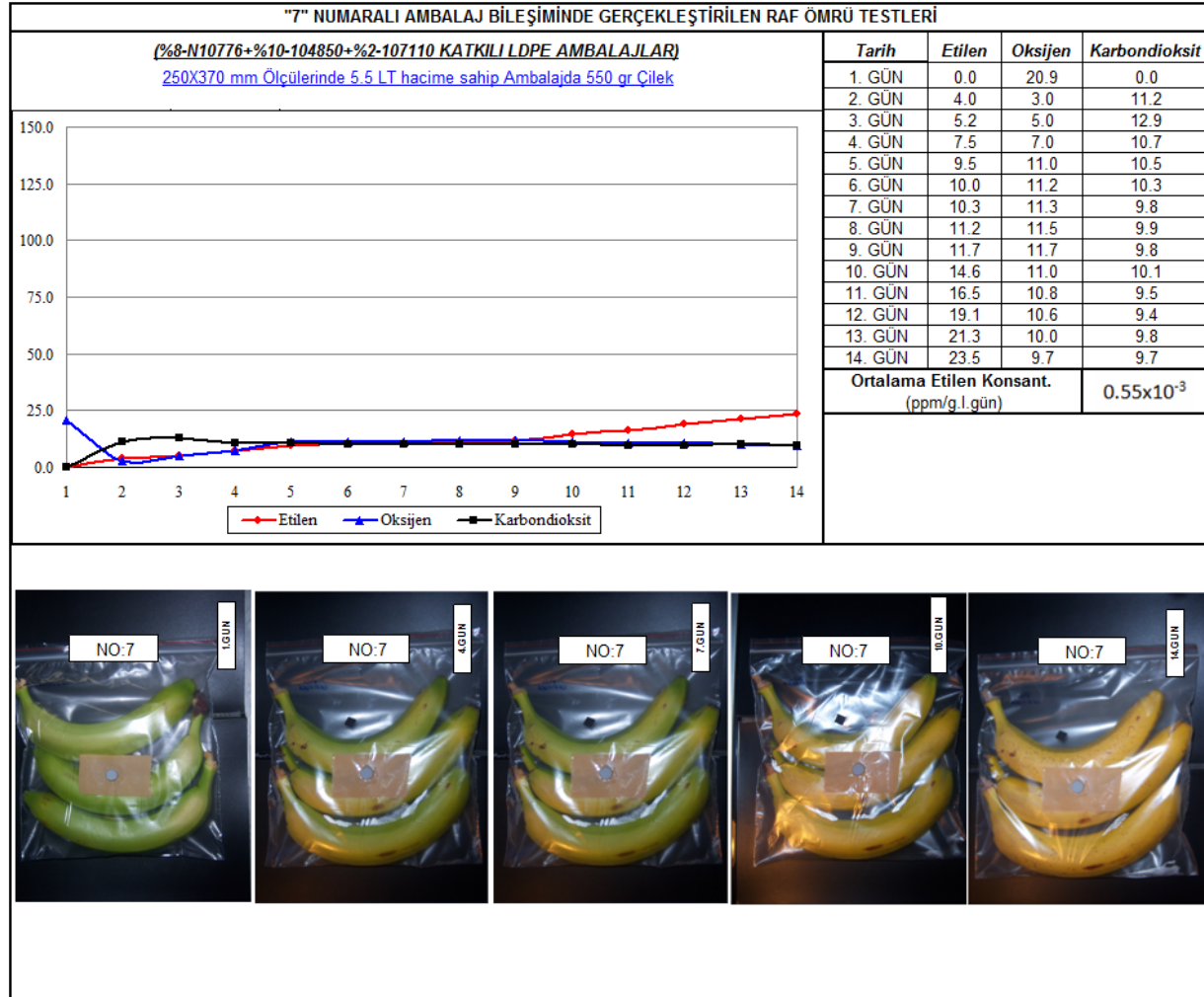
EK A.56. Yeşil muzların "1" numaralı (Katkısız AYPE) ambalajlarda muhafazası süresince elde edilen test verileri.



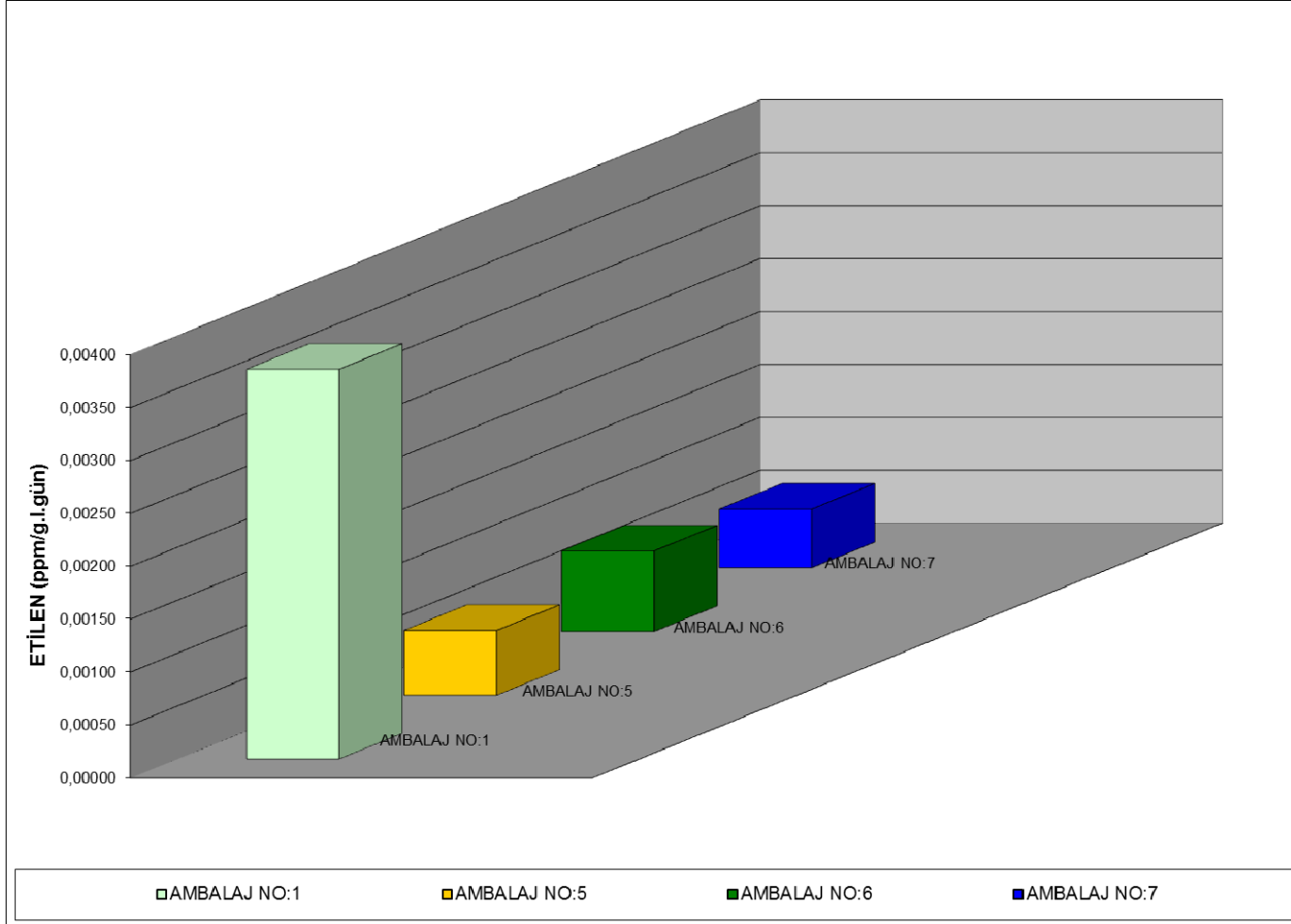
EK A.57. "5" numaralı (%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, yeşil muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri.



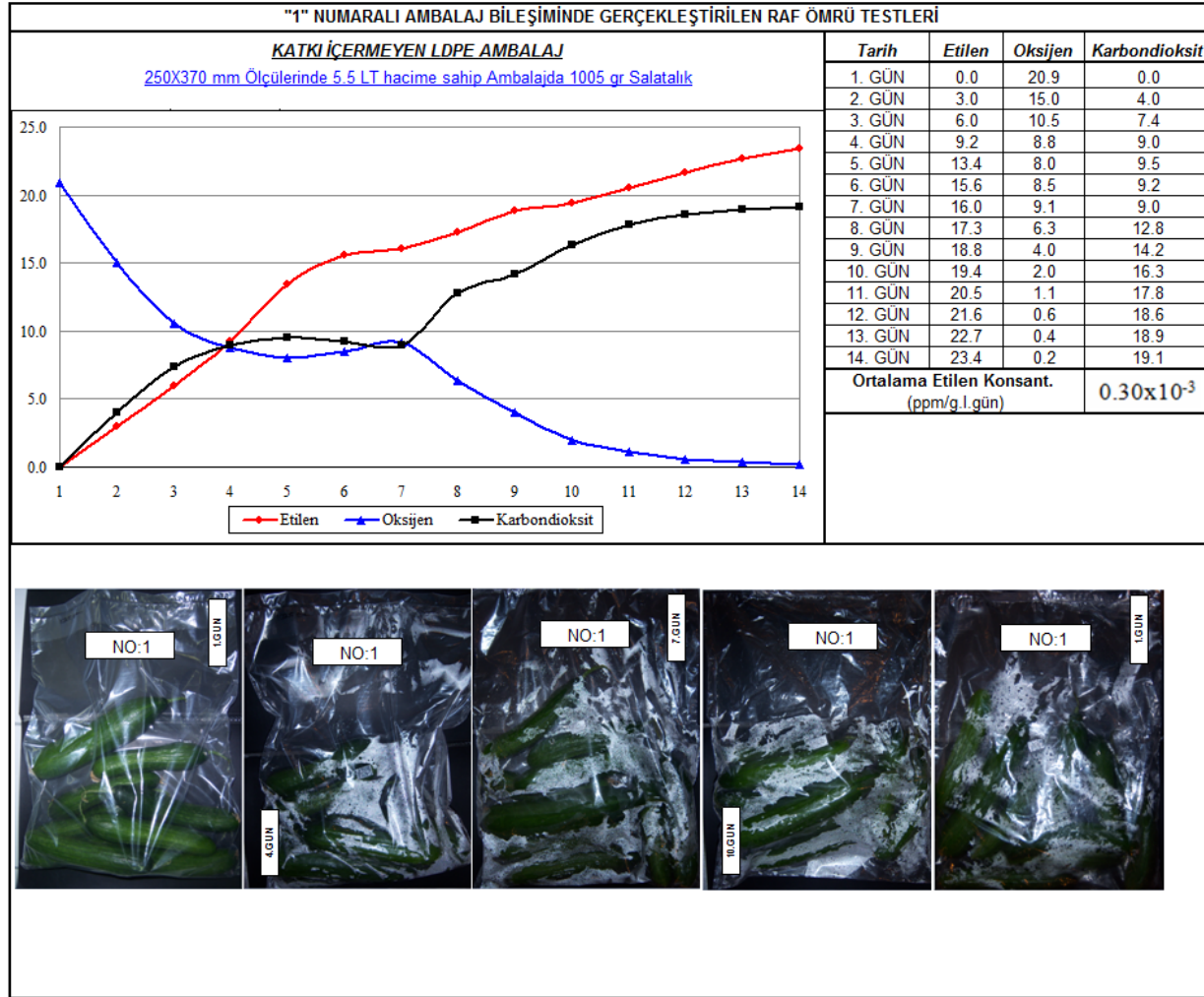
EK A.58. “6” numaralı (%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, yeşil muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



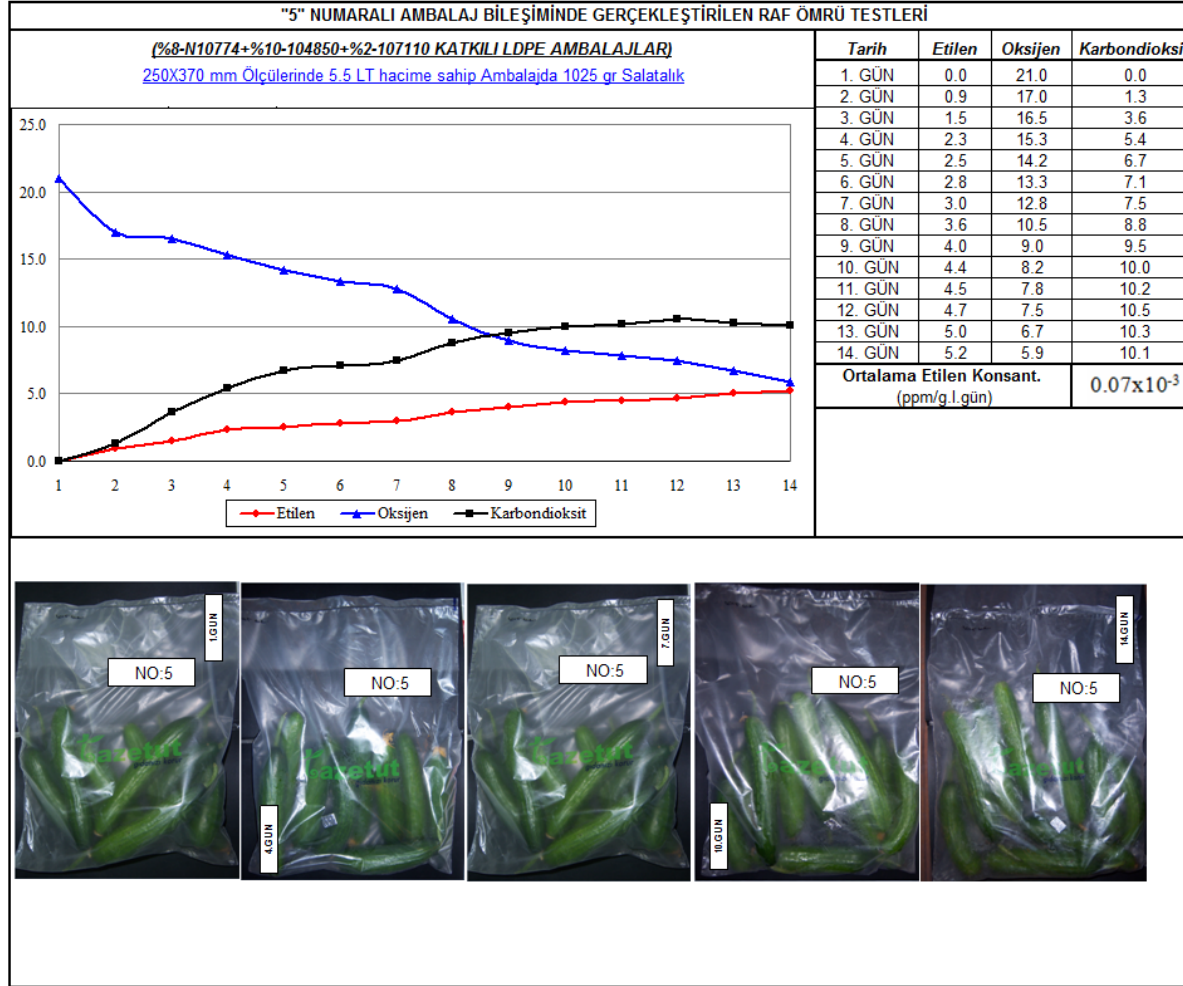
EK A.59. "7" numaralı (%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, yeşil muzların muhafazası süresince elde edilen test verileri



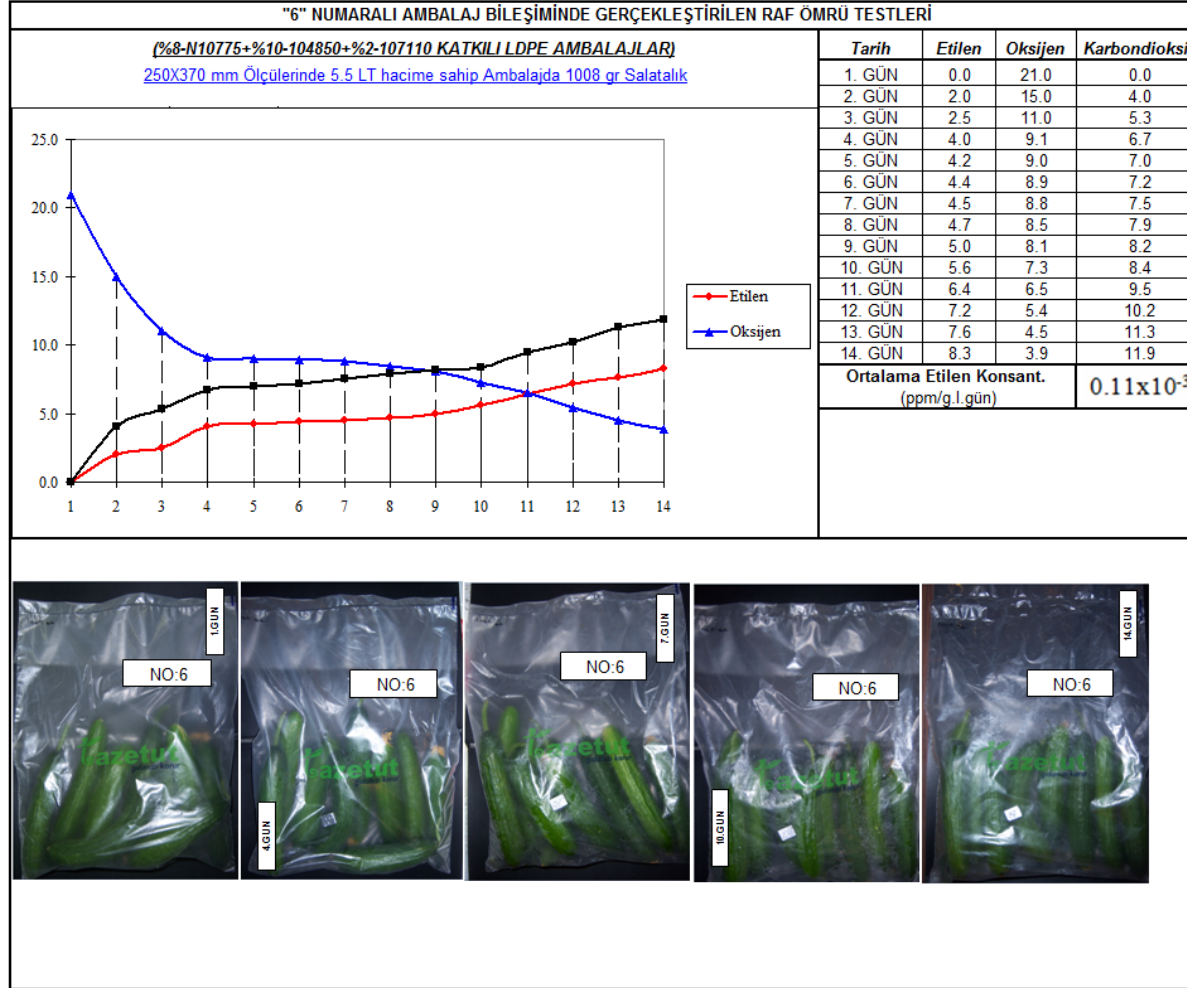
EK A.60. Yeşil muzların muhafaza edildiği ambalajlardaki günlük ortalama etilen birikim grafiği



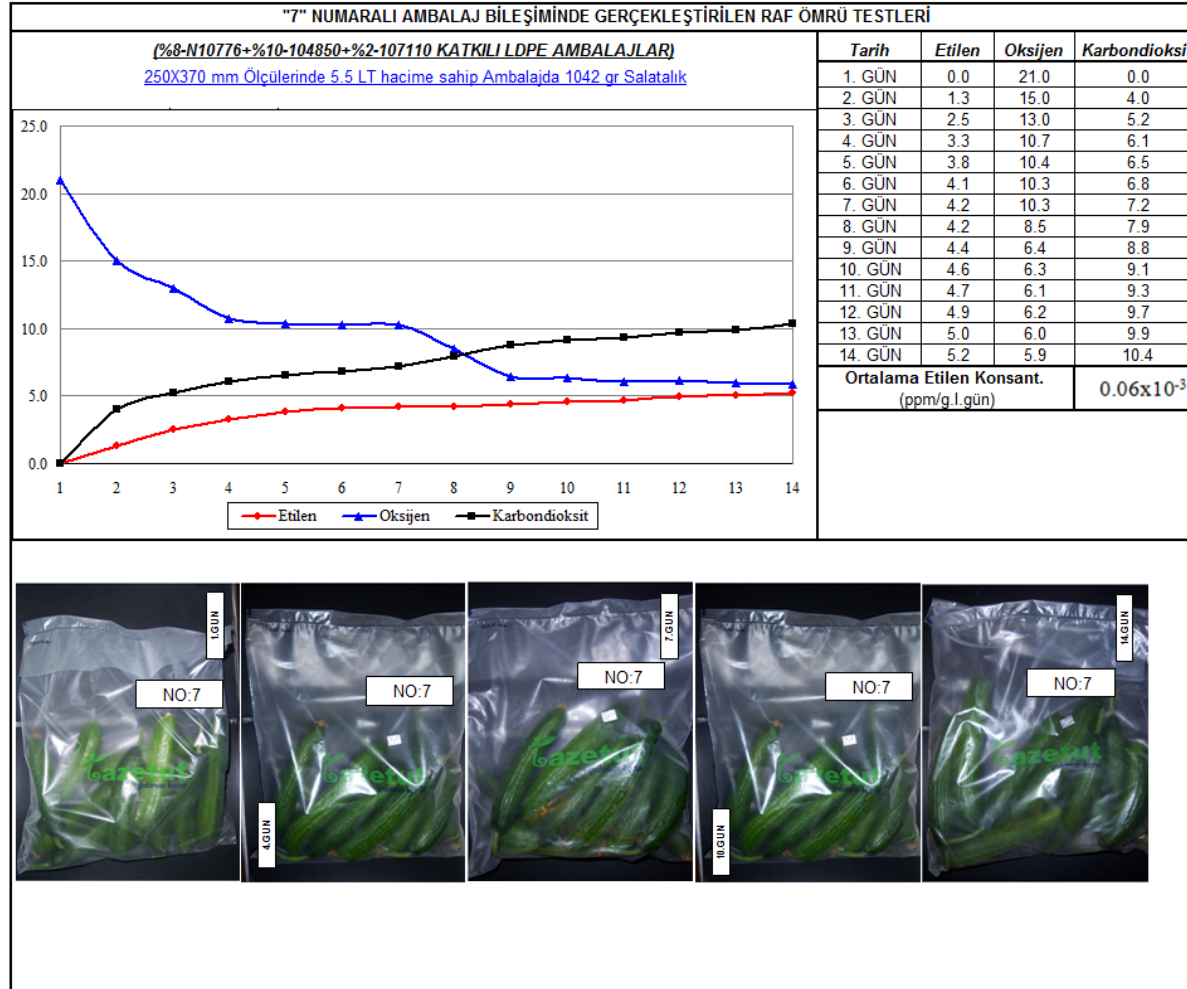
EK A.61. Salatalıkların "1" numaralı (Katkısız AYPE) ambalajlarda, muhafazası süresince elde edilen test verileri



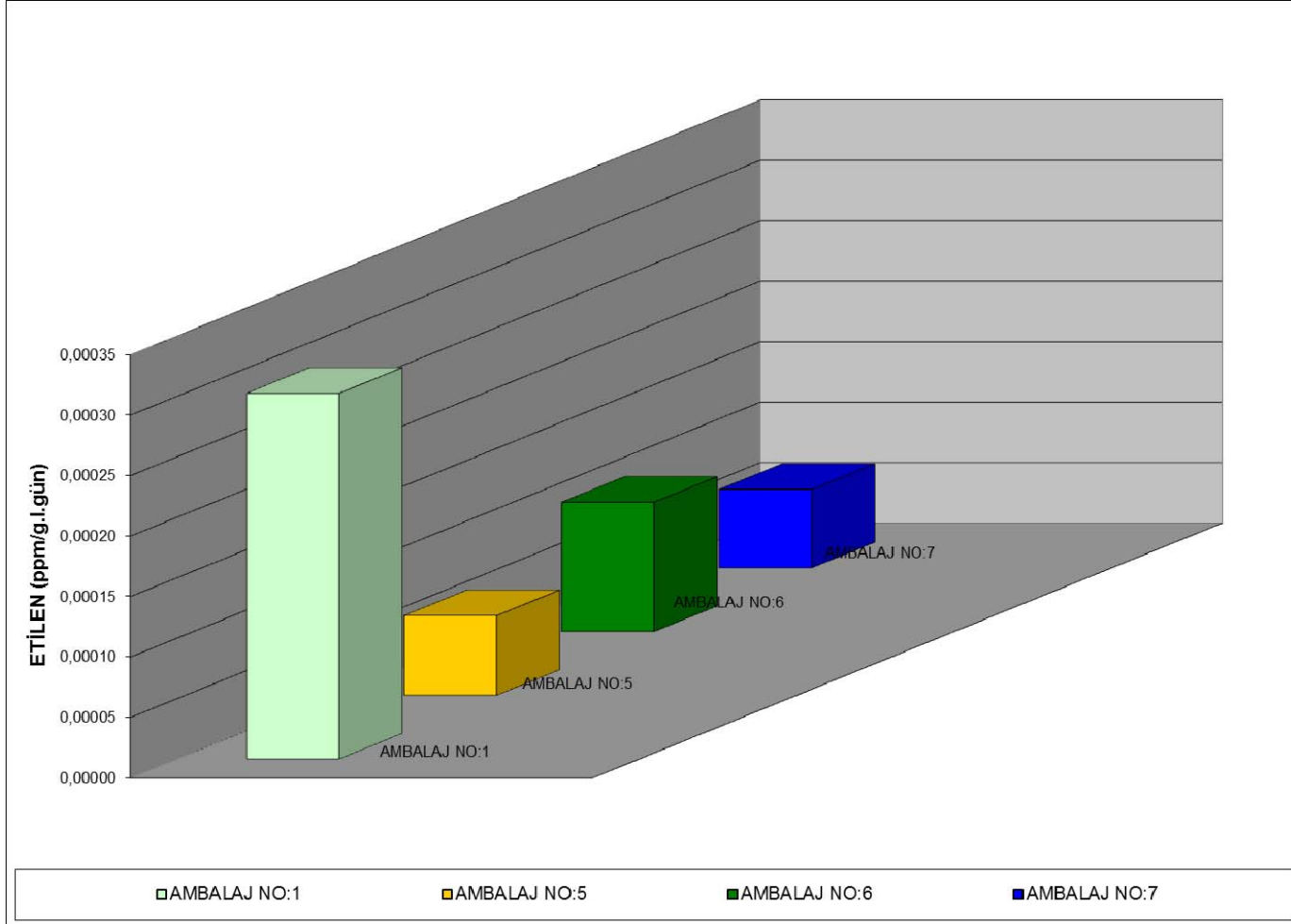
EK A.62. "5" numaralı (%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, salatalıkların muhafazası süresince elde edilen test verileri



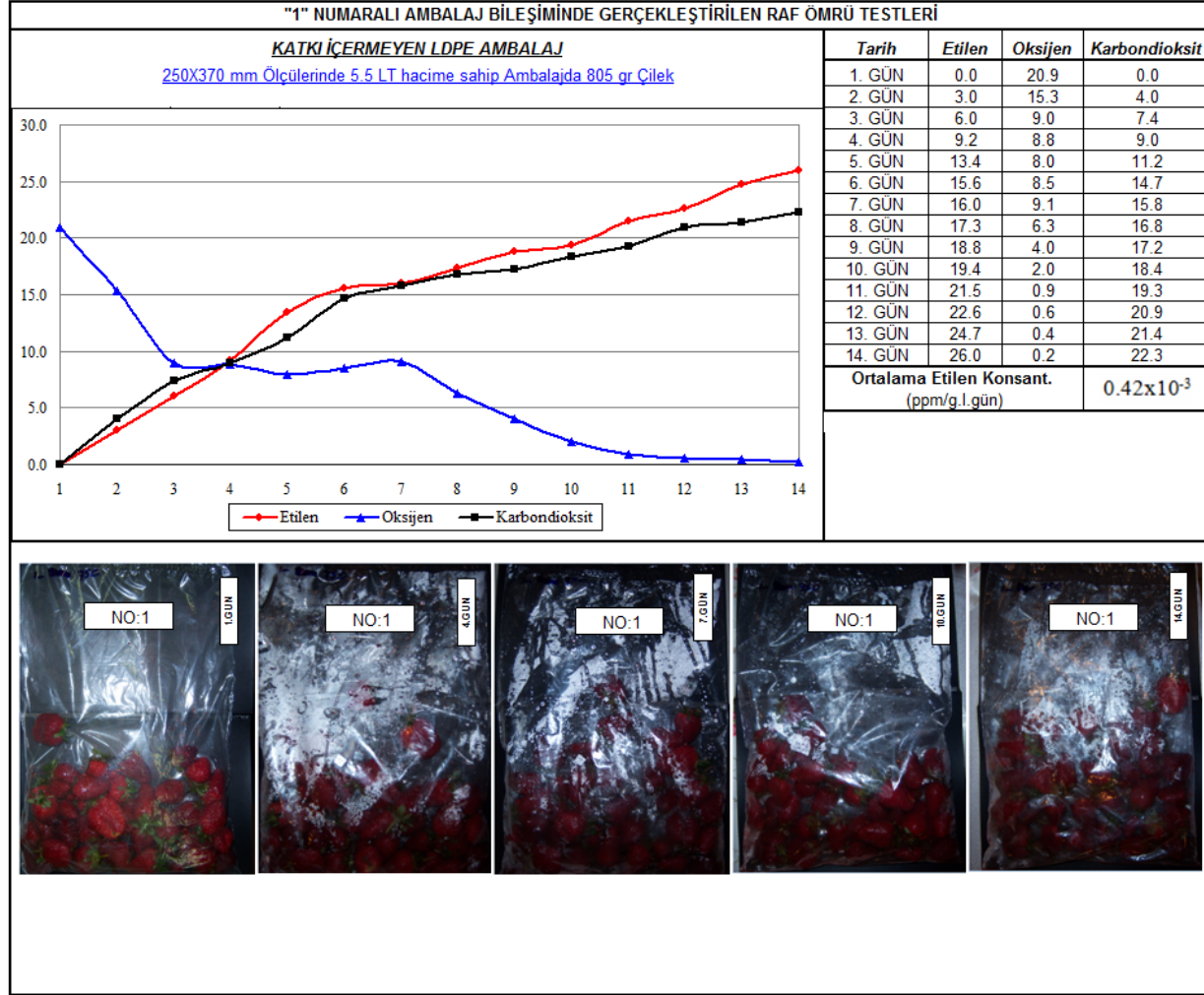
EK A.63. "6" numaralı (%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, salatalıkların muhafazası süresince elde edilen test verileri



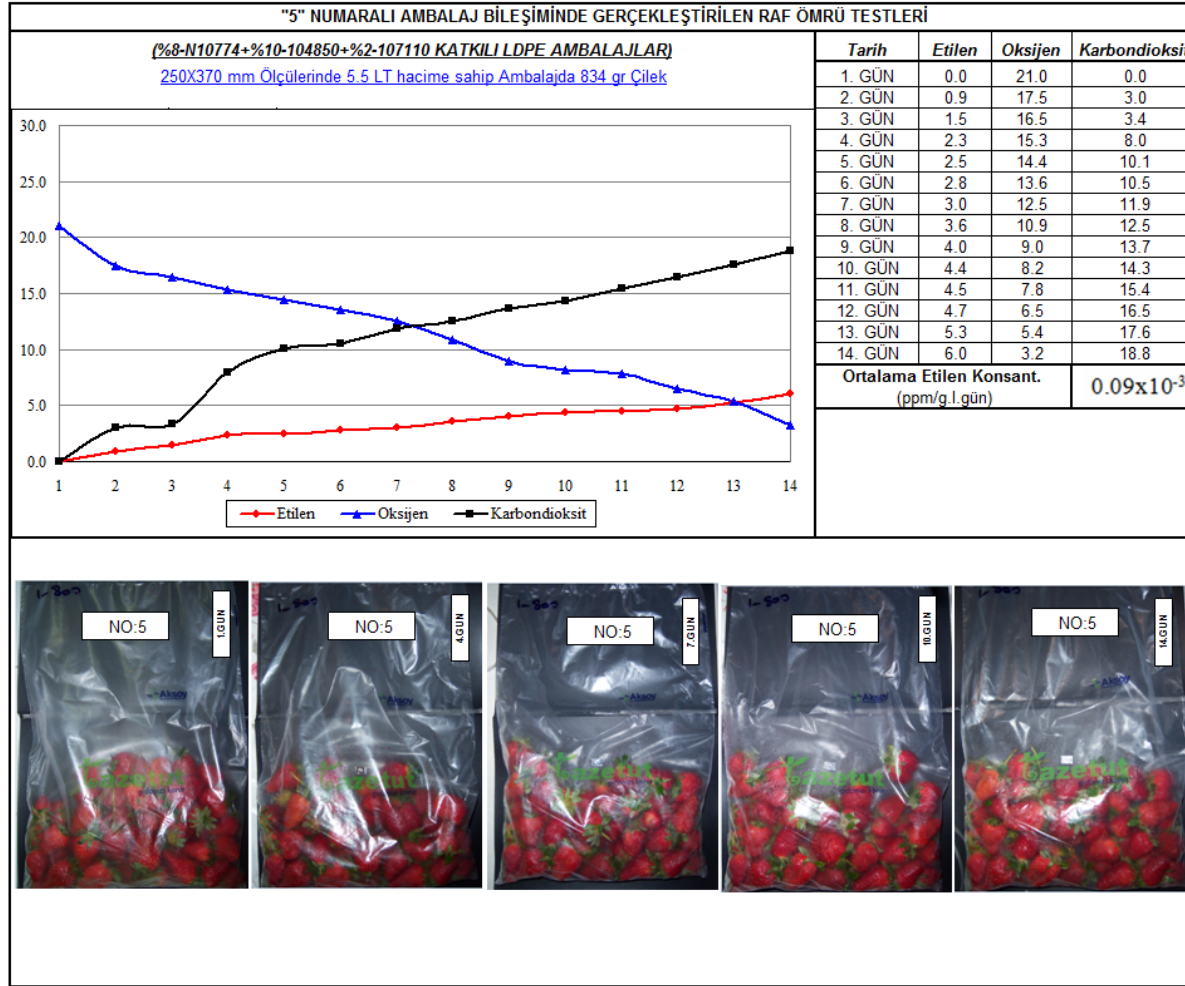
EK A.64. "7" numaralı (%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, salatalıkların muhafazası süresince elde edilen test verileri.



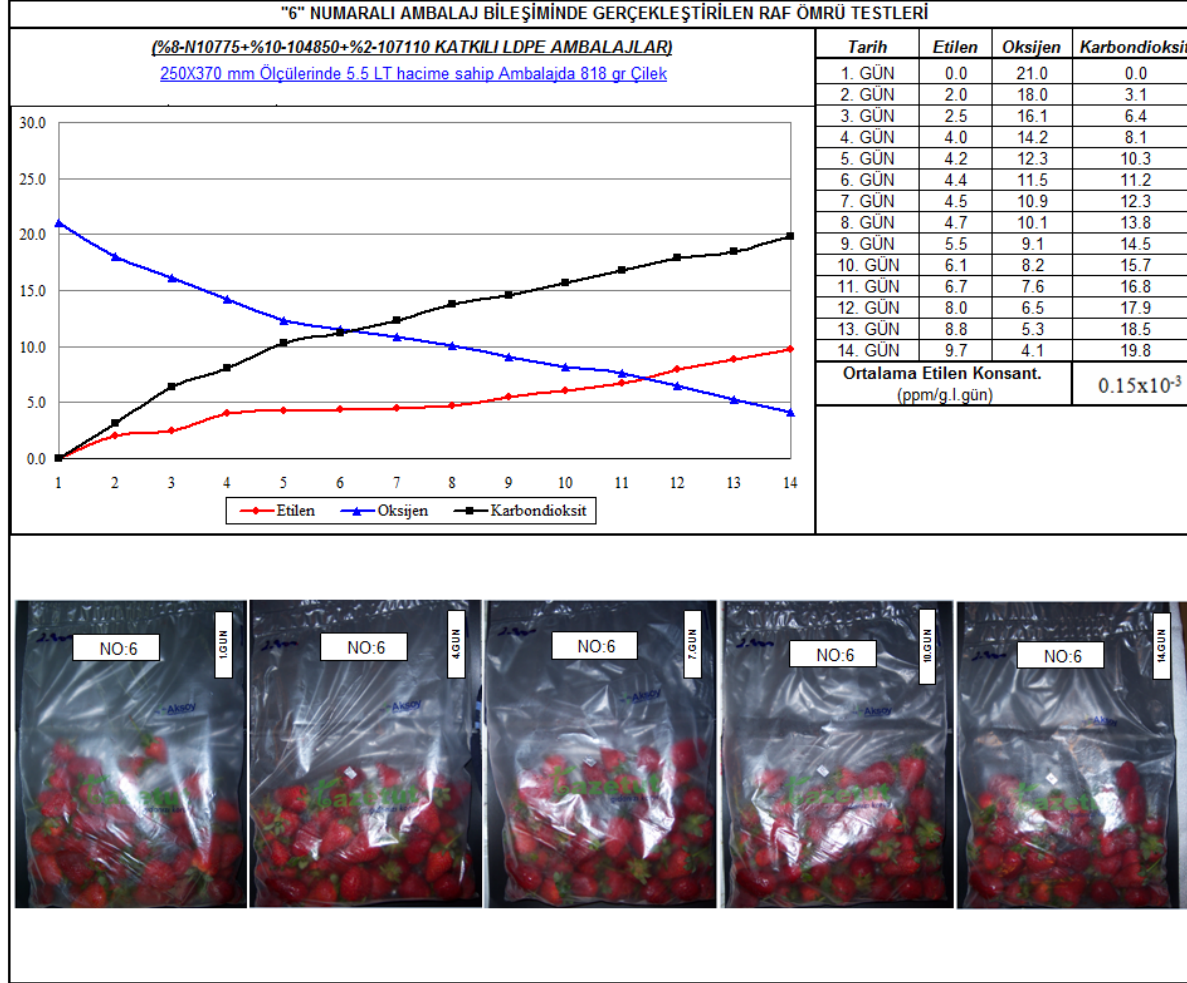
EK A.65. Salatalıkların muhafaza edildiği ambalajlardaki günlük ortalama etilen birikim grafiği.



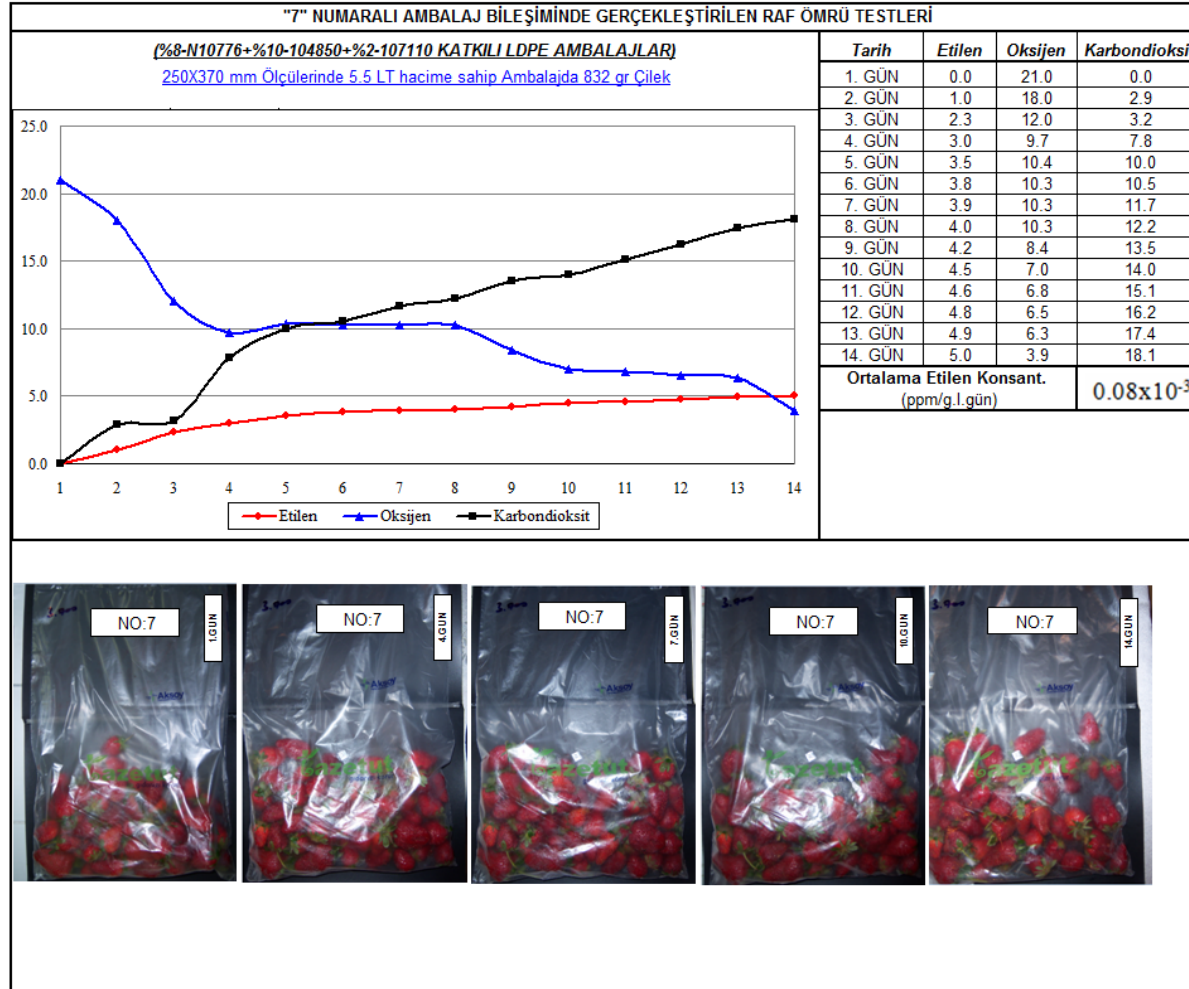
EK A.66. Çileklerin "1" numaralı (Katkısız AYPE) ambalajlarda muhafazası süresince elde edilen test verileri.



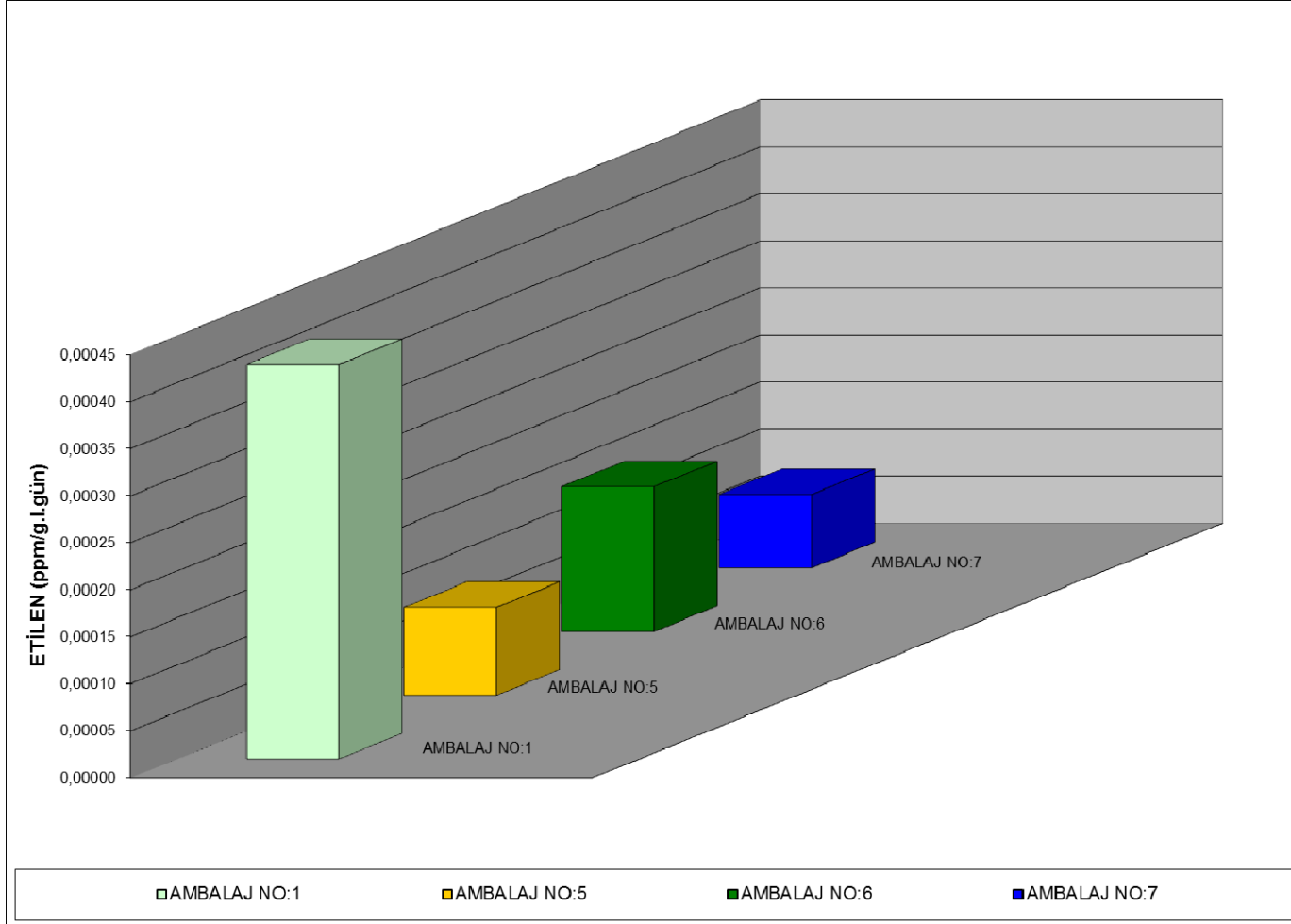
EK A.67. "5" numaralı (%80 AYPE + %8 N10774 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, çileklerin muhafazası süresince elde edilen test verileri.



EK A.68. "6" numaralı (%80 AYPE + %8 N10775 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, çileklerin muhafazası süresince elde edilen test verileri.



EK A.69. "7" numaralı (%80 AYPE + %8 N10776 + %10 PE/F 104850 + %2 PE/F 107110) ambalajlarda, çileklerin muhafazası süresince elde edilen test verileri.



EK A.70. Çileklerin muhafaza edildiği ambalajlardaki günlük ortalama etilen birikim grafiği

ETİLEN TUTUCU İÇEREN ve İÇERMEYEN LDPE TORBALARDA AMBALAJLANAN BROKOLİDE KALİTE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Okan Eştürk¹, Zehra Ayhan¹, Serra Nalçabasmaz¹ Tolga Göldürt^{2,3}

¹Mustafa Kemal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü,
Antakya/Türkiye

²Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi Malzeme Metalürji Mühendisliği
Sakarya/ Türkiye

³AksoyPlastik A.Ş., Araştırma ve Geliştirme Departmanı
İstanbul/ Türkiye

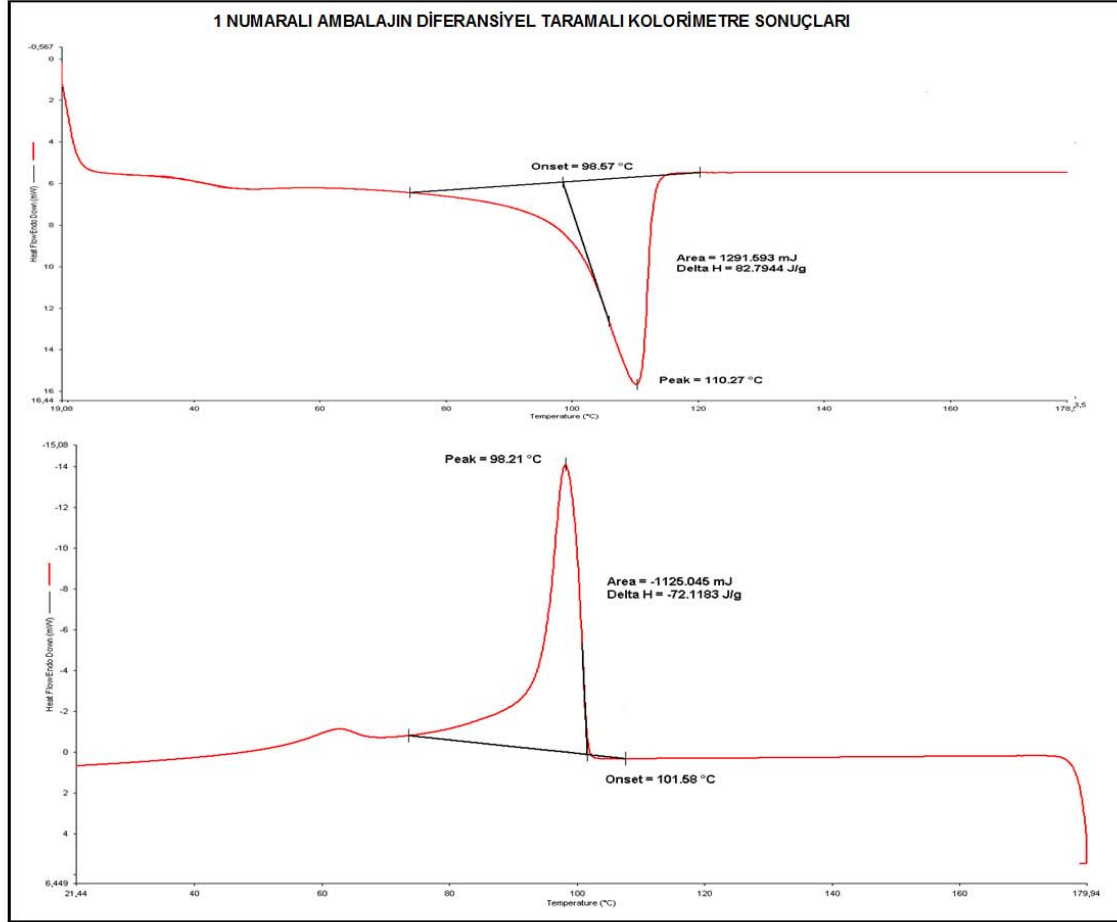
Bu çalışmada etilen tutucu içeren ve içermeyen düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) torbalarda ambalajlanan brokolinin 20 günlük depolama boyunca bazı kalite özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir.

Bu amaçla; katkısız LDPE ile Aksoy Plastik firmasından temin edilen %8 etilen tutucu masterbatch katkı ilavesiyle 270x360 mm ebatlarında ambalajlar üretilmiş ve bu ambalajlar içerisinde pasif modifiye atmosfer prensibine uygun olarak ambalajlanan brokolilerde depolama süresince etilen miktarı, oksijen ve karbondioksit oranları (%), ağırlık kaybı (%) ve tekstür (sertlik, N) ölçülmüştür.

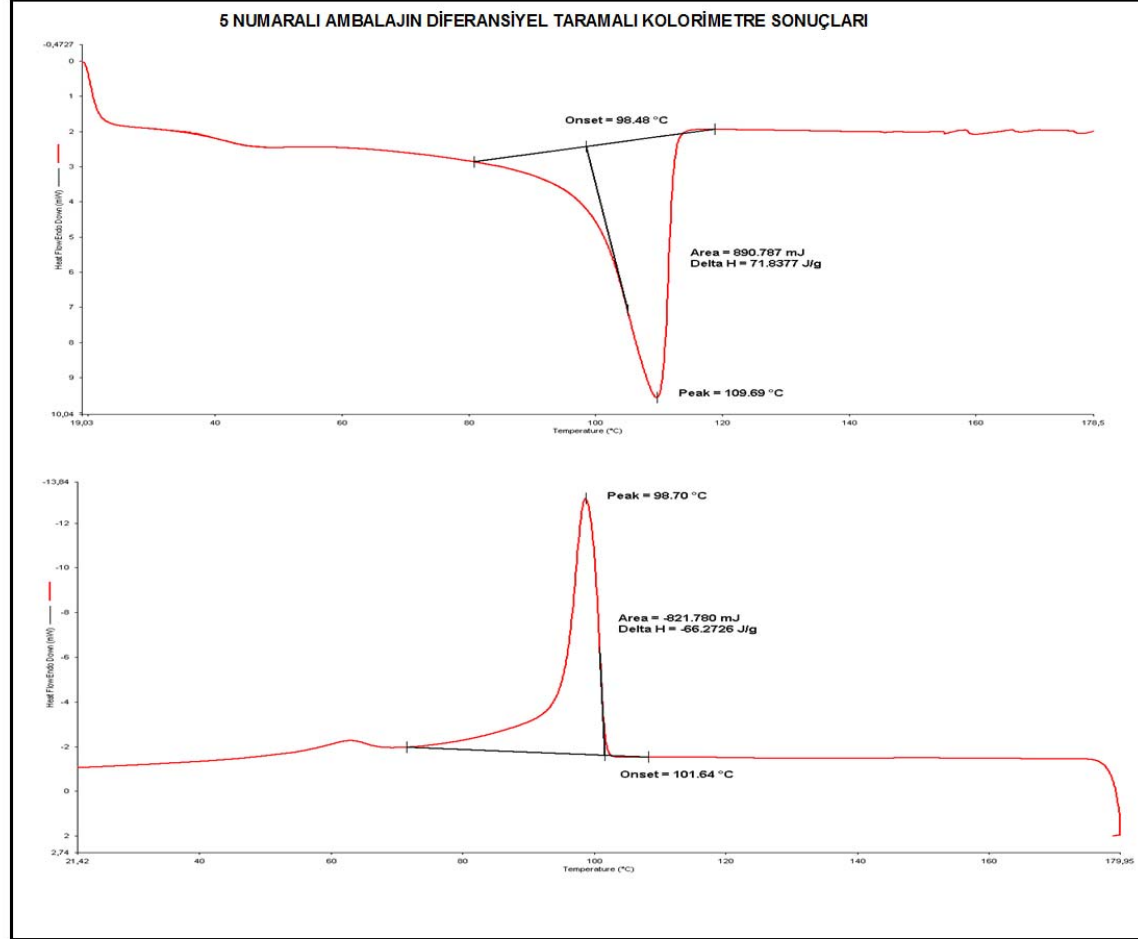
Ambalajsız brokoli örnekleri kontrol olarak alınmıştır. Ambalajsız brokolide 20. günün sonunda ağırlık kaybı %41,5 düzeyinde tespit edilirken, ambalajlı örneklerde bu oran %1'in altında kalmıştır. Etilen tutucu içermeyen torbalarda etilen miktarı 20. günün sonunda 61.77 ppm düzeyine çıkarken, etilen tutucu içeren torbalarda bu oran 0.33 ppm olarak tespit edilmiştir.

Etilen tutucu katkı içeren ve içermeyen ambalajlarda Karbondioksit gazı oranları depolamanın ilk 5 gününde hızlı bir artış göstermiş ve ilerleyen süreçte daha sabit bir seyir izlenmiştir. Oksijen gazı miktarı da, Etilen tutucu katkı içermeyen ambalajlarda 5.günde %1'in altına düşmüş ve fermantasyon riski nedeniyle raf ömrü süreci 5 günle sınırlı kalmıştır. Ambalajsız örneklerde ise su kaybı nedeniyle doku sertliğinin 5.günden itibaren hızla artması ve duyuşal olarak sertlik değerlerinin kabul edilebilir sınırlar altında bulunması nedeniyle raf ömrü 5 gün olarak tespit edilmiştir.

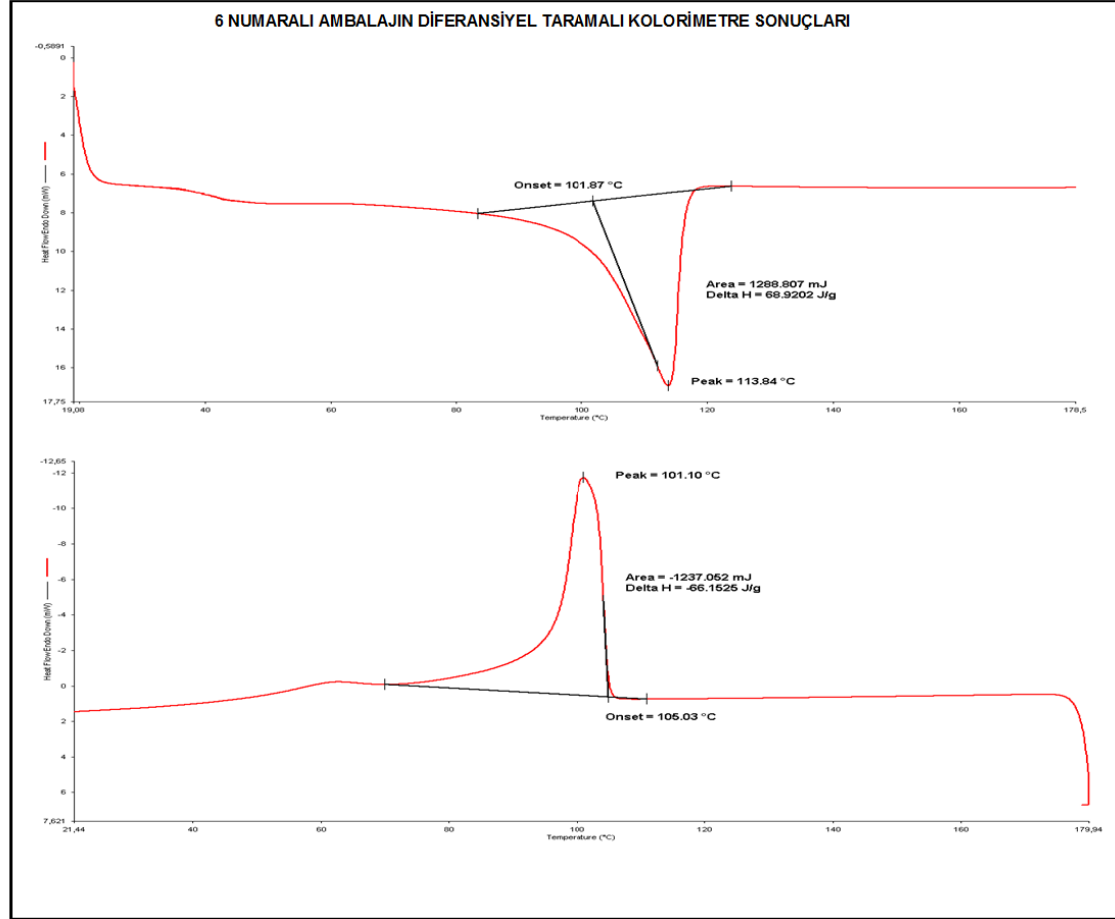
Etilen tutucu içeren LDPE ambalajlardaki brokoli örneklerinde ise oksijen gazı miktarı depolamanın ilk 5 gününde hızlı bir düşüş göstermiş (%5 O₂) ve geri kalan depolama sürecinde %2 seviyesinin üzerinde bir seyir izlenmiştir. Bunun yanında duyuşal nitelikler (renk, tat, tekstür) açısından da etilen tutucu katkı içeren torbalardaki brokoli 20 gün boyunca kabul edilebilir sınırlar üzerinde bulunmuş ve raf ömrü 20 gün olarak tespit edilmiştir.



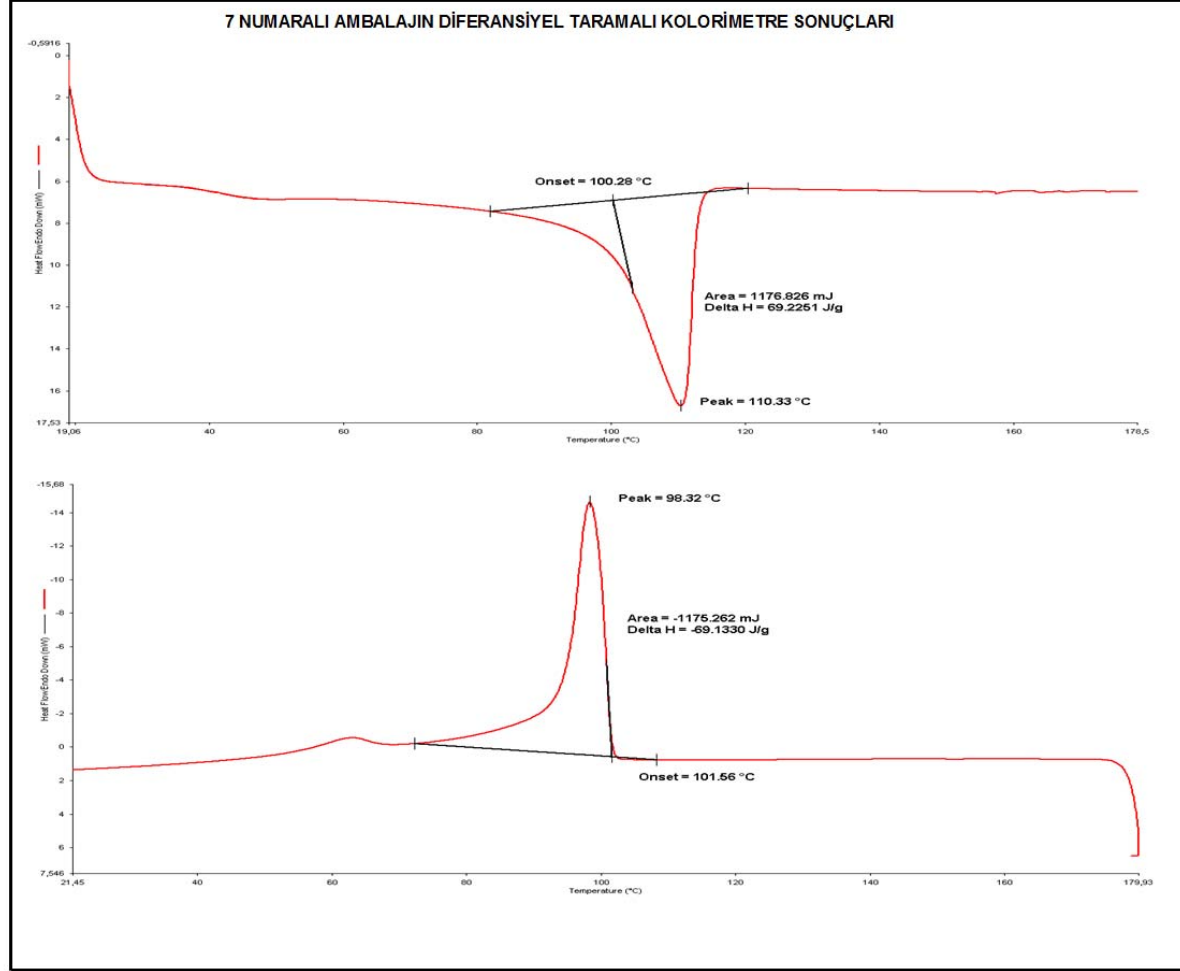
EK A.72. “1” numaralı ambalajın diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi



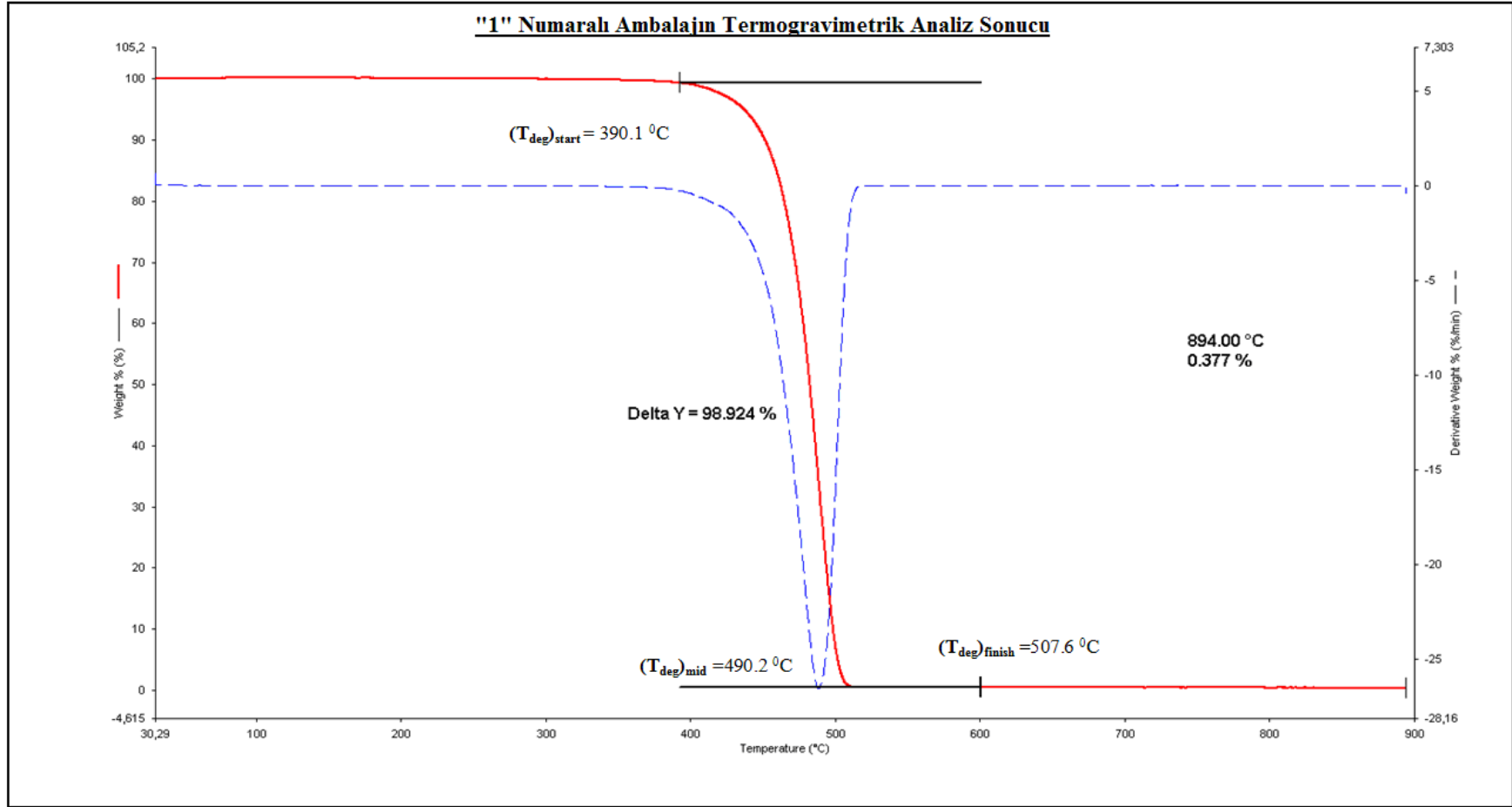
EK A.73. “5” numaralı ambalajın diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi



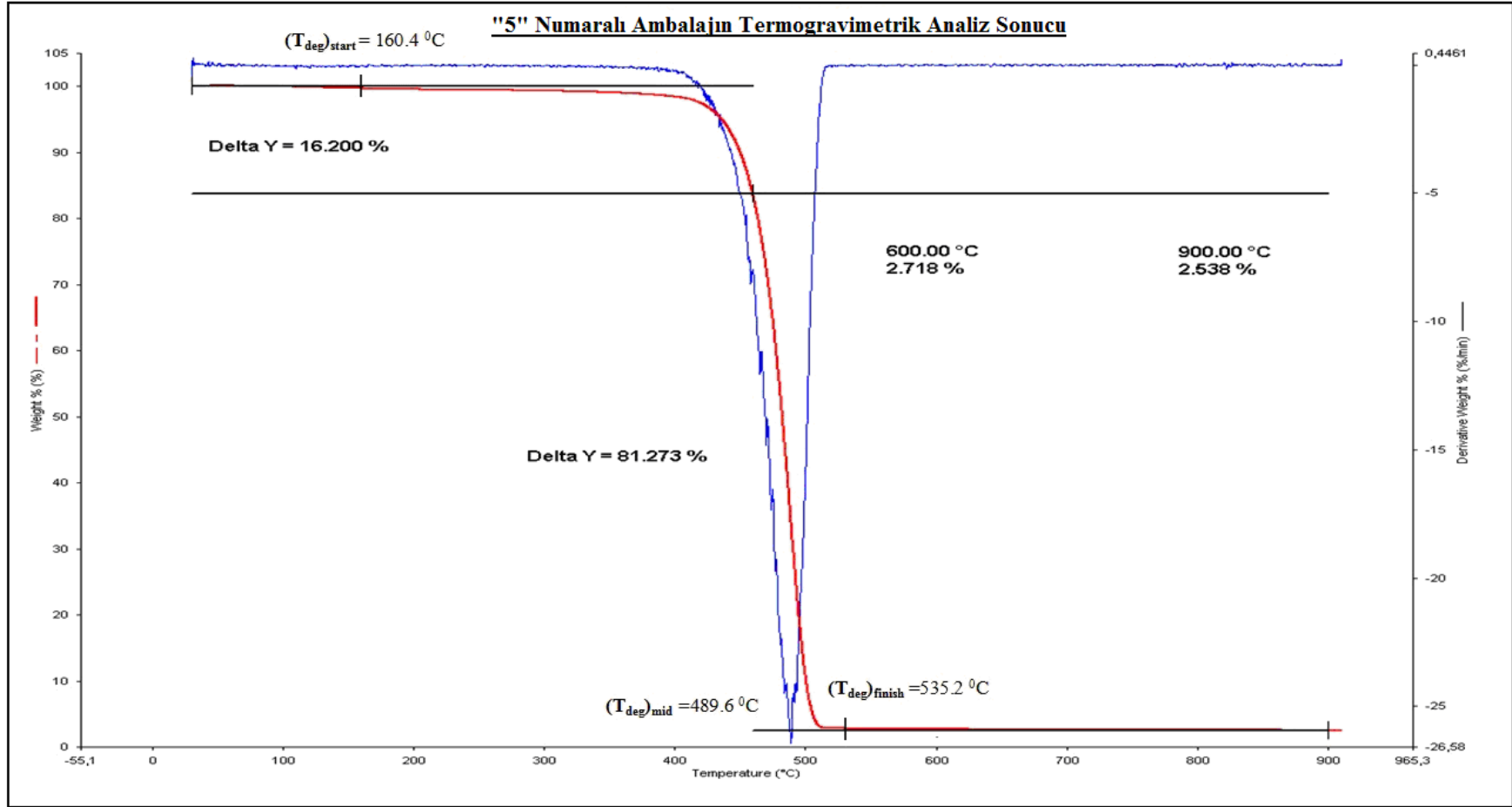
EK A.74. “6” numaralı ambalajın diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi



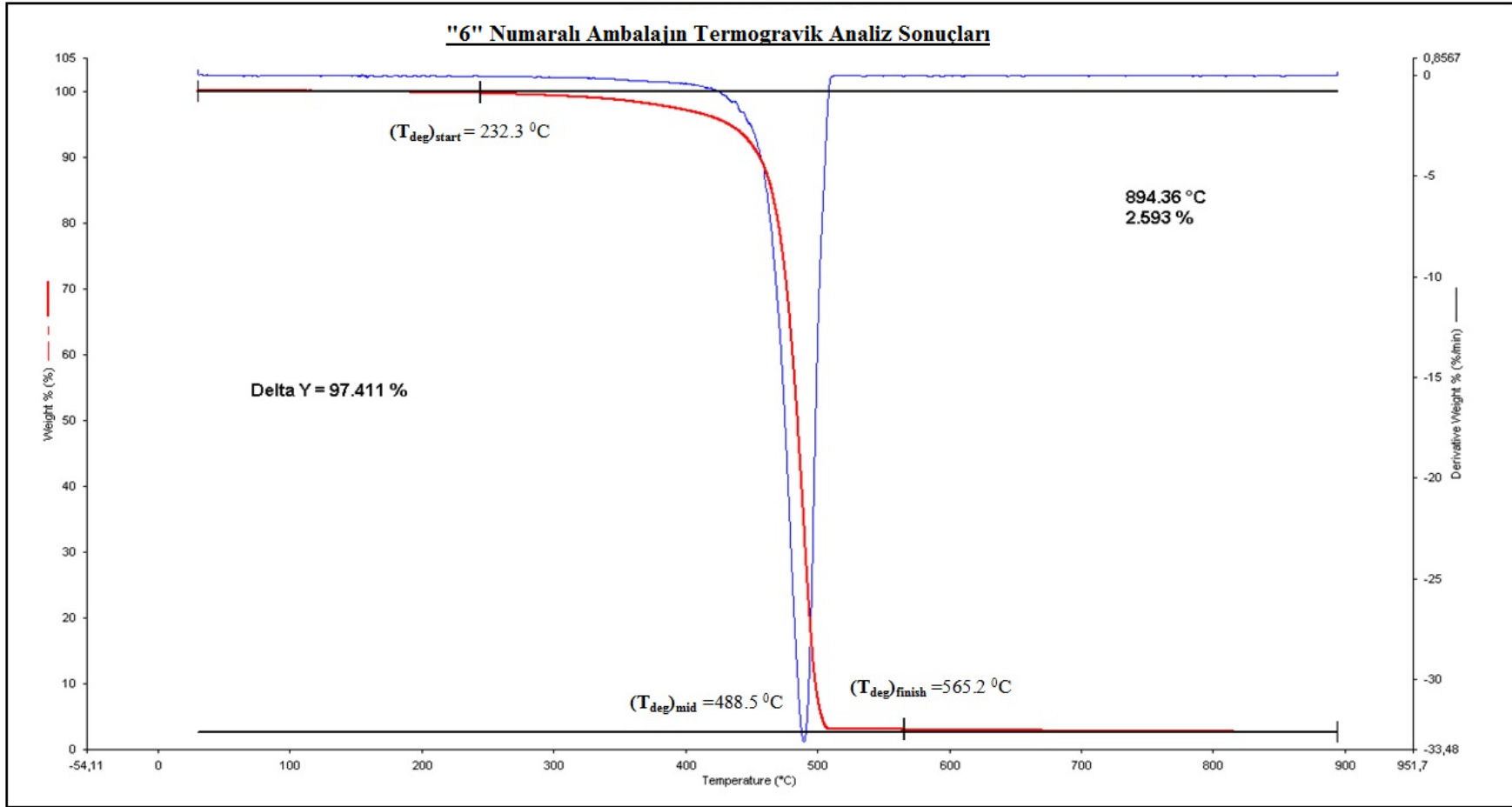
EK A.75. “7” numaralı ambalajın diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi



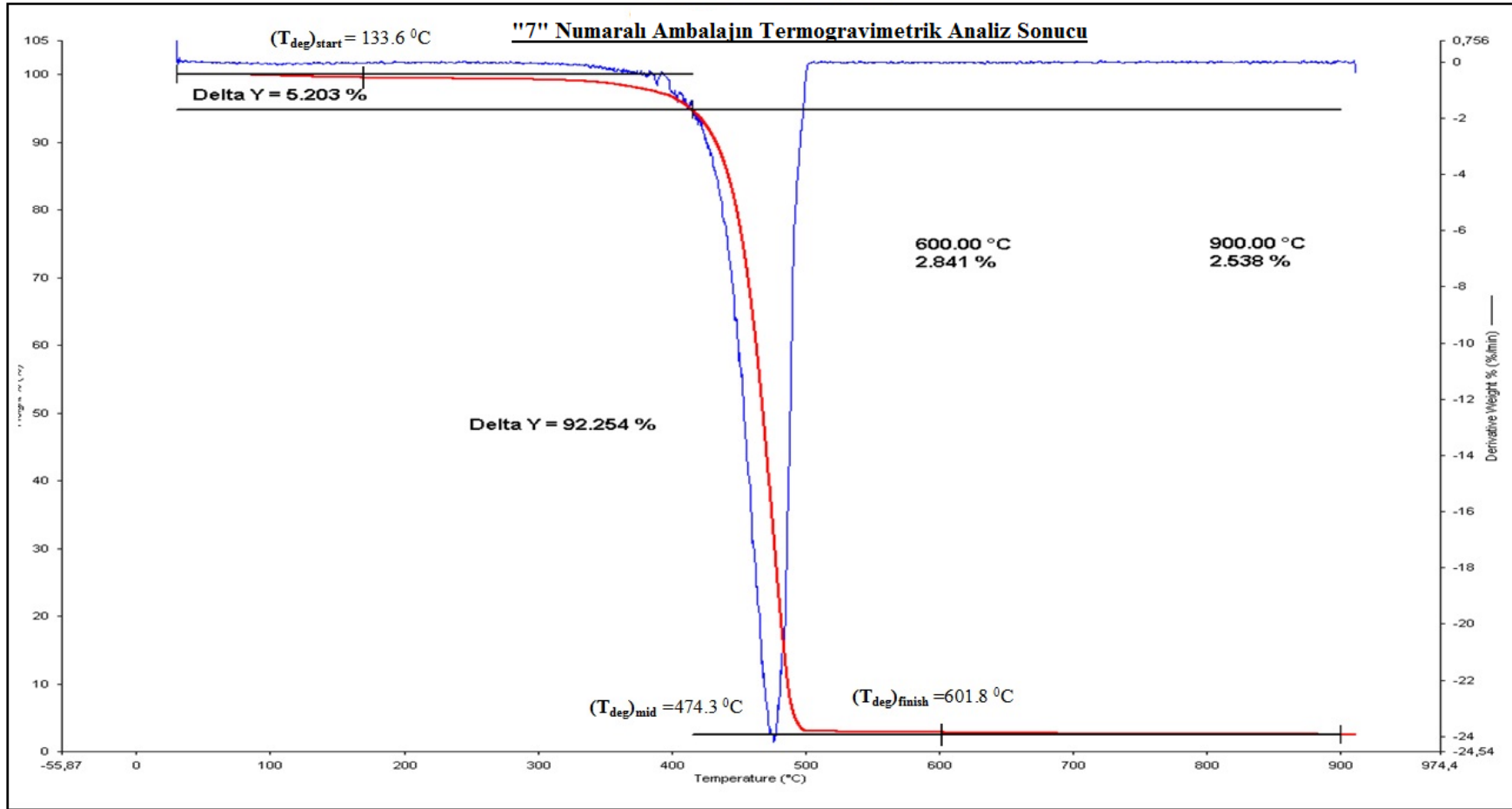
EK A.76. "1" numaralı ambalajın termogravimetrik analiz (TGA) sonucu



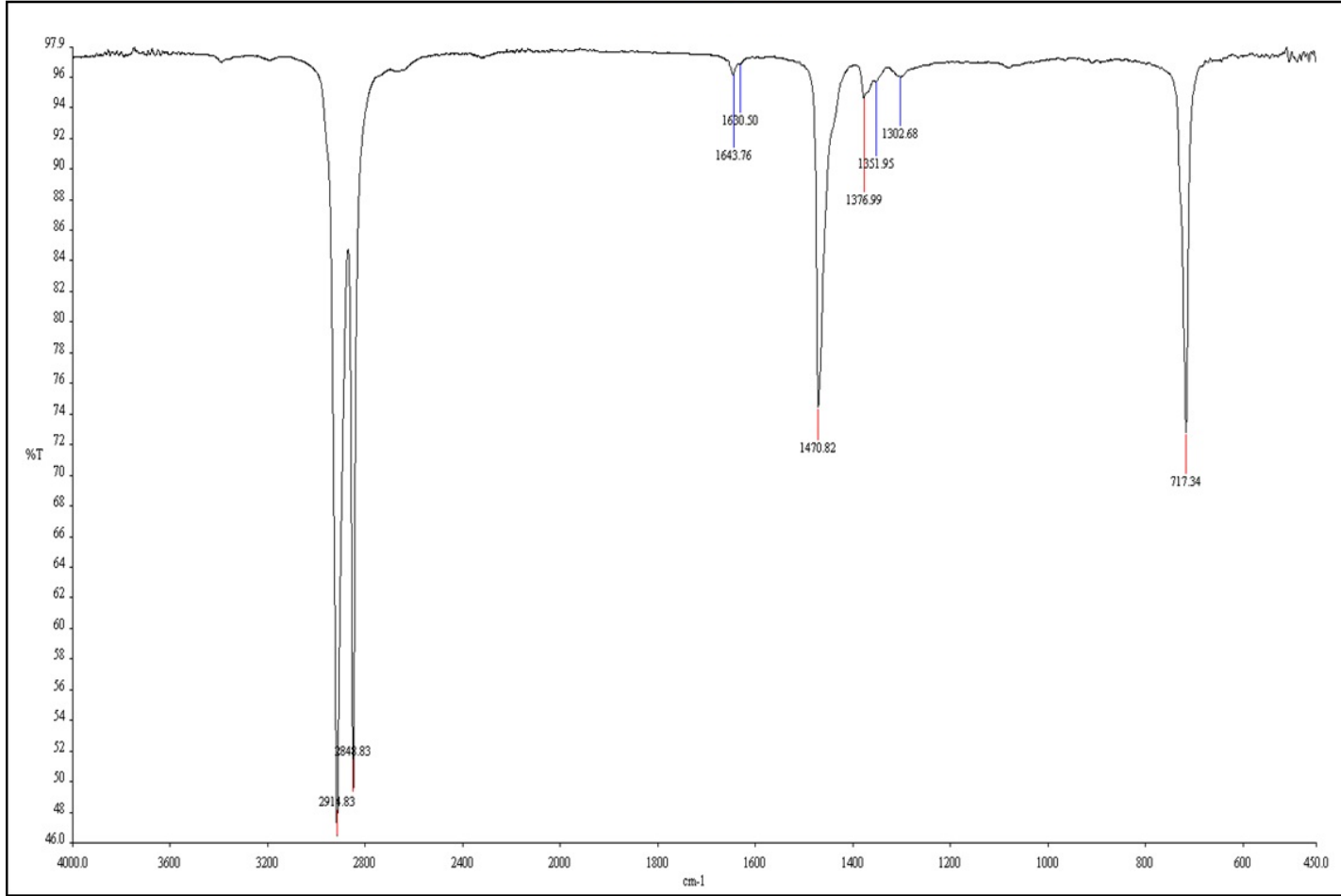
EK A.77. “5” numaralı ambalajın termogravimetrik analiz (TGA) sonucu



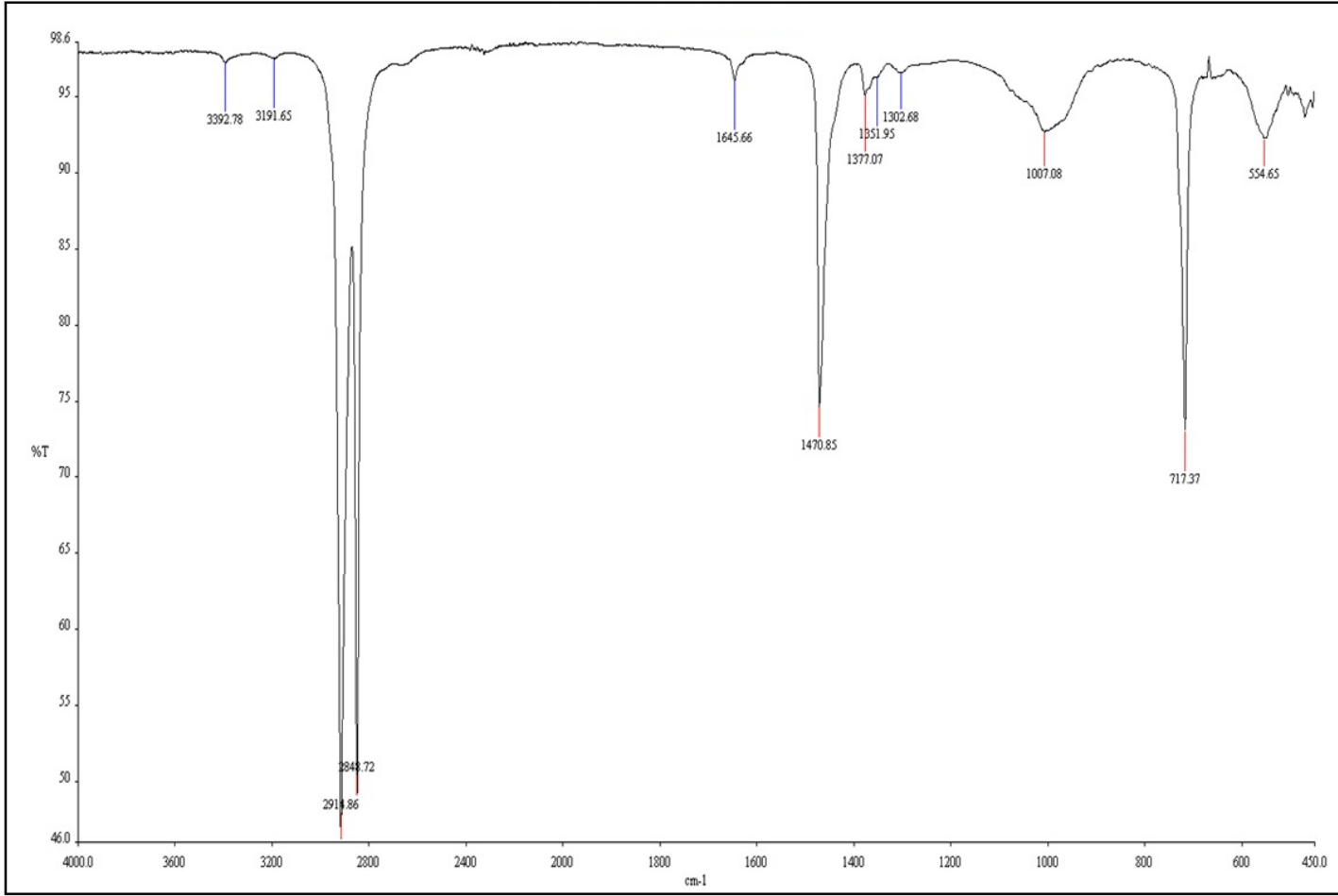
EK A.78. "6" numaralı ambalajın termogravimetrik analiz (TGA) sonucu



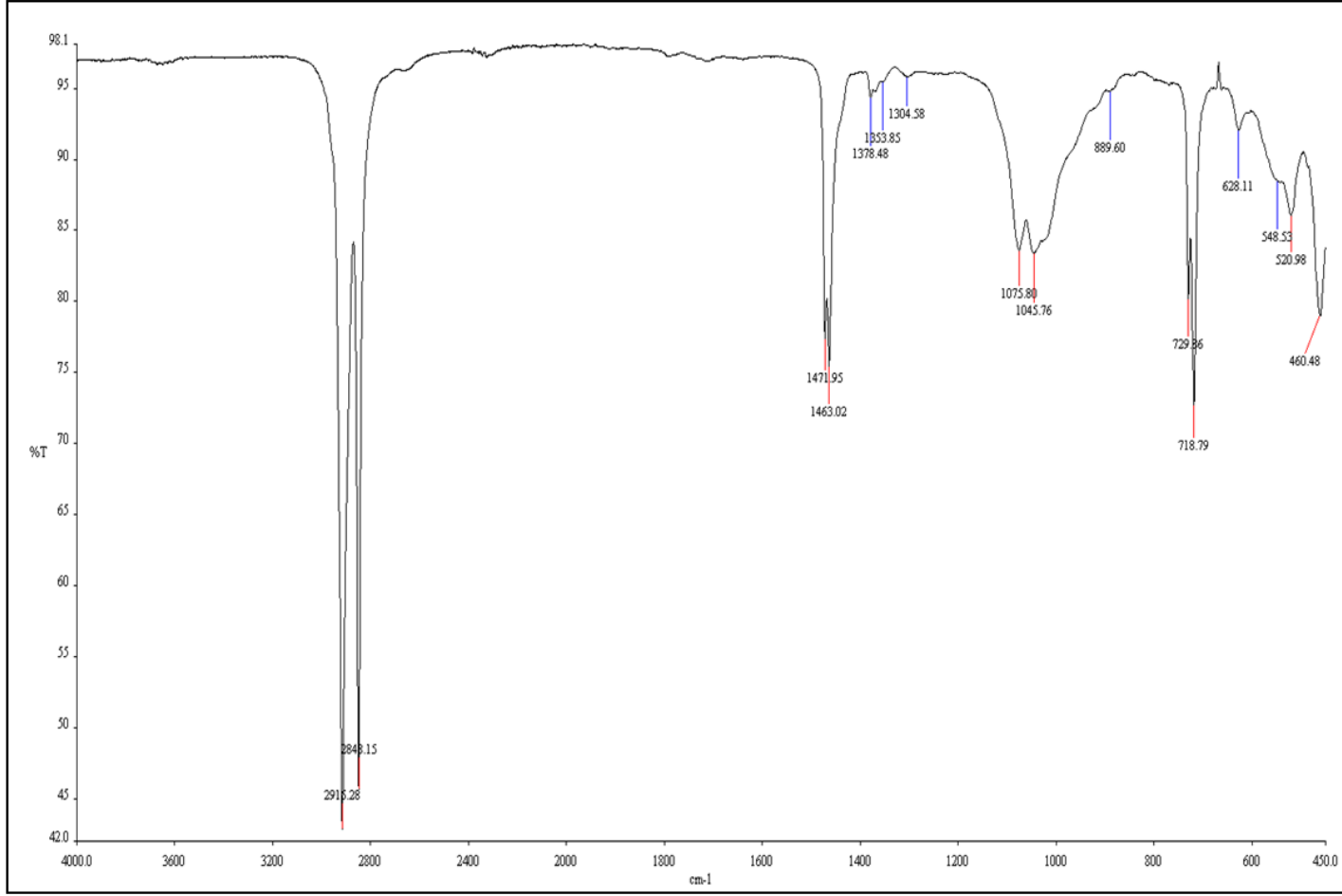
EK A.79. "7" numaralı ambalajın termogravimetrik analiz (TGA) sonucu



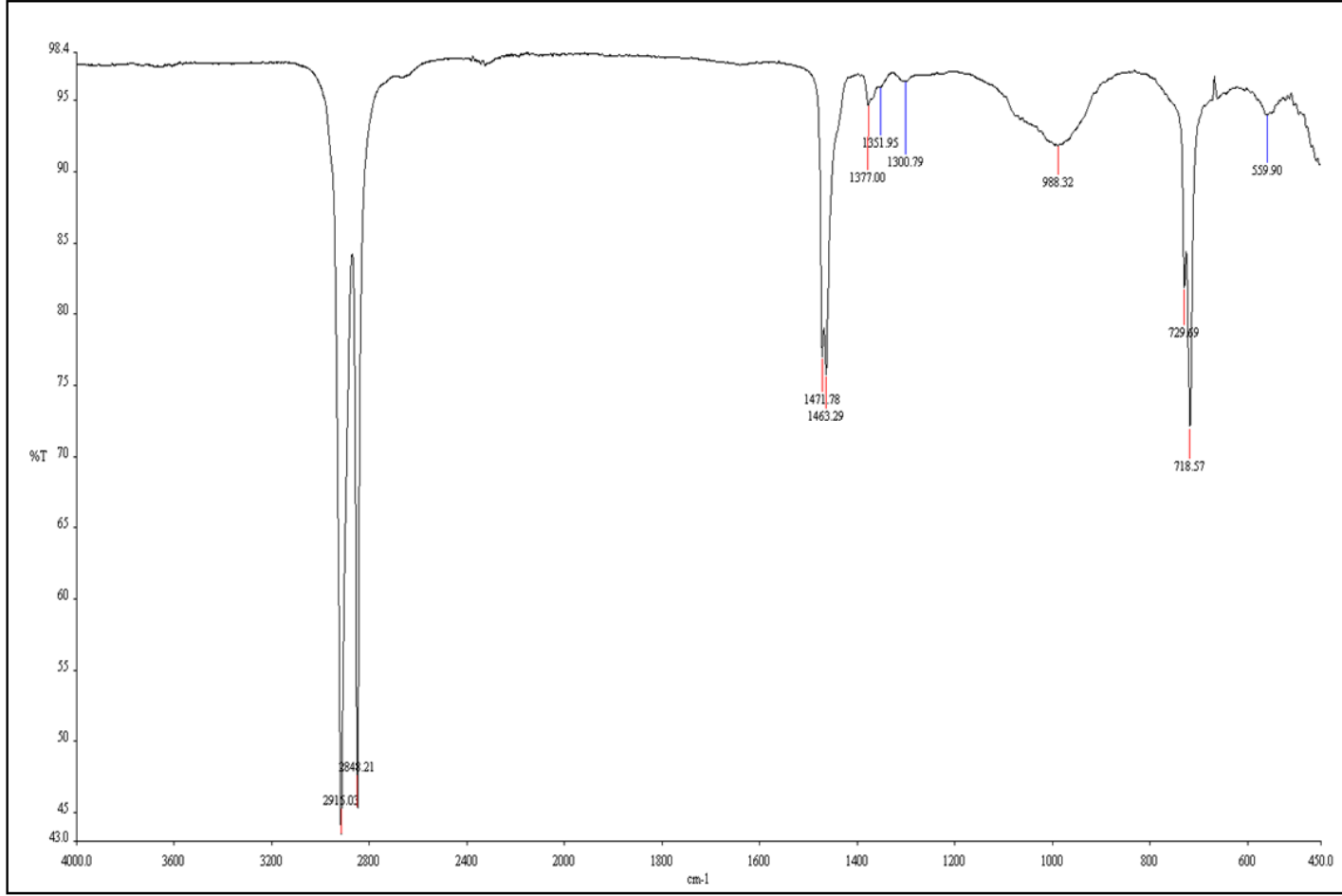
EK A.80. "1" numaralı ambalajın FTIR analiz sonucu



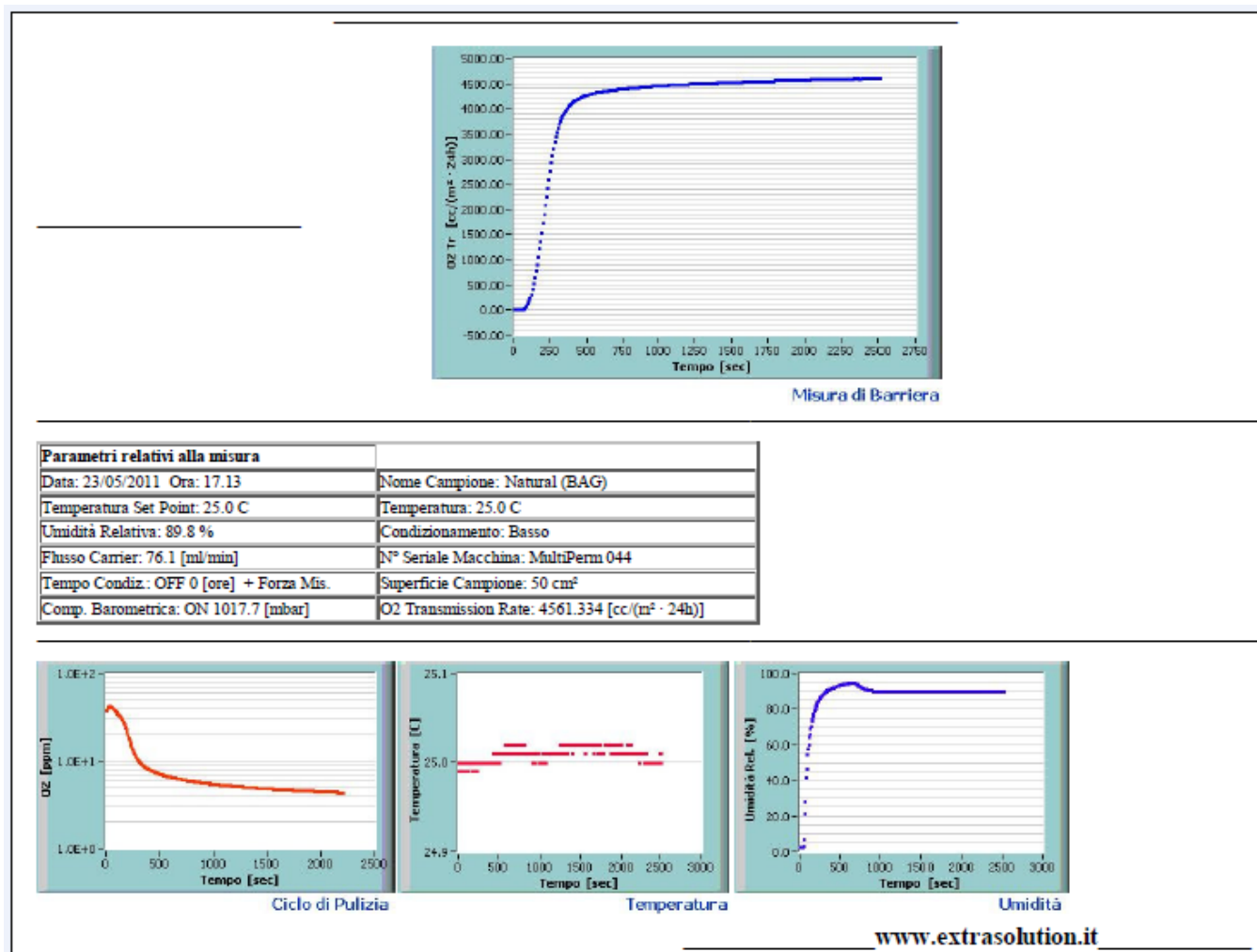
EK A.81. “5” numaralı ambalajın FTIR analiz sonucu



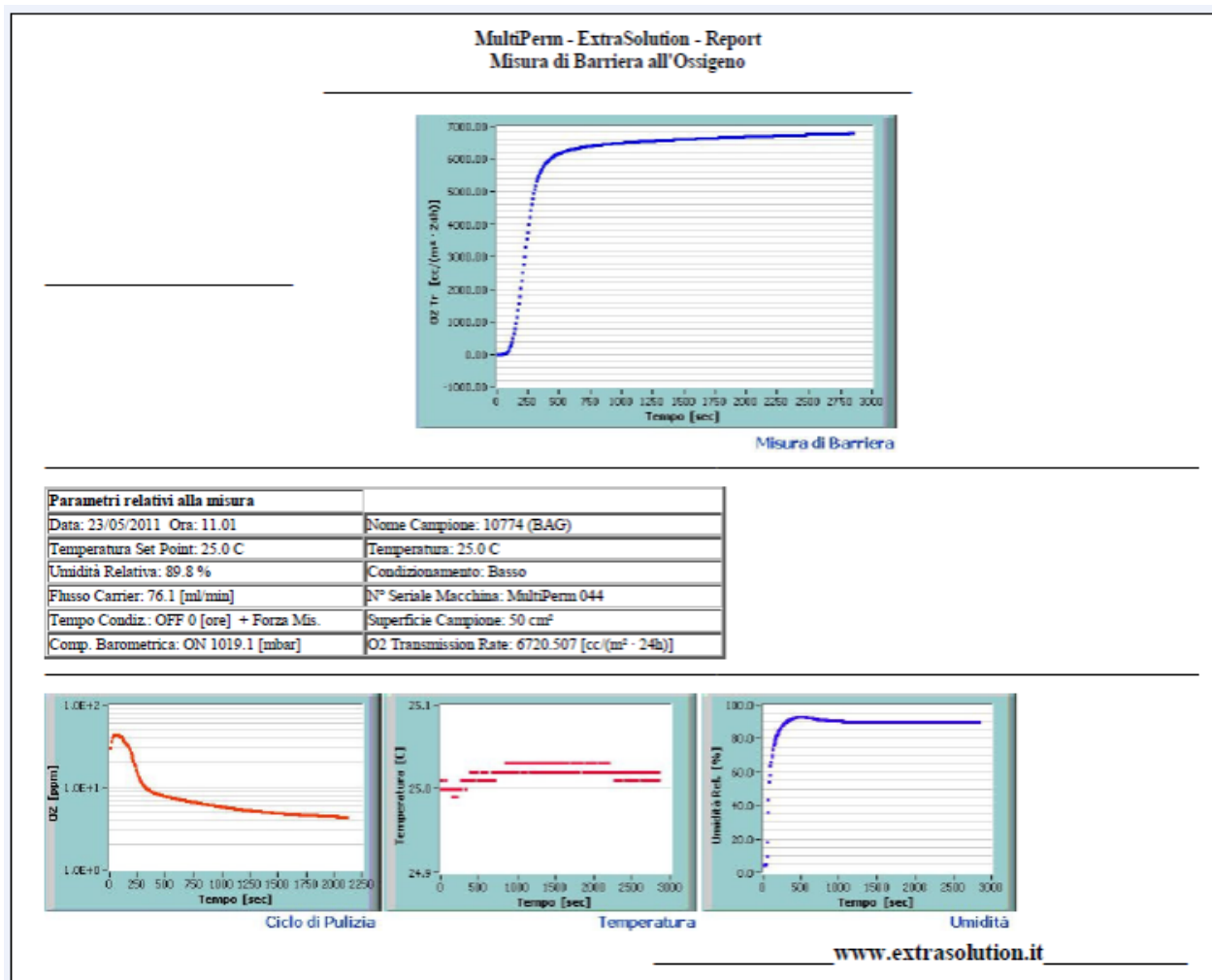
EK A.82. "6" numaralı ambalajın FTIR analiz sonucu



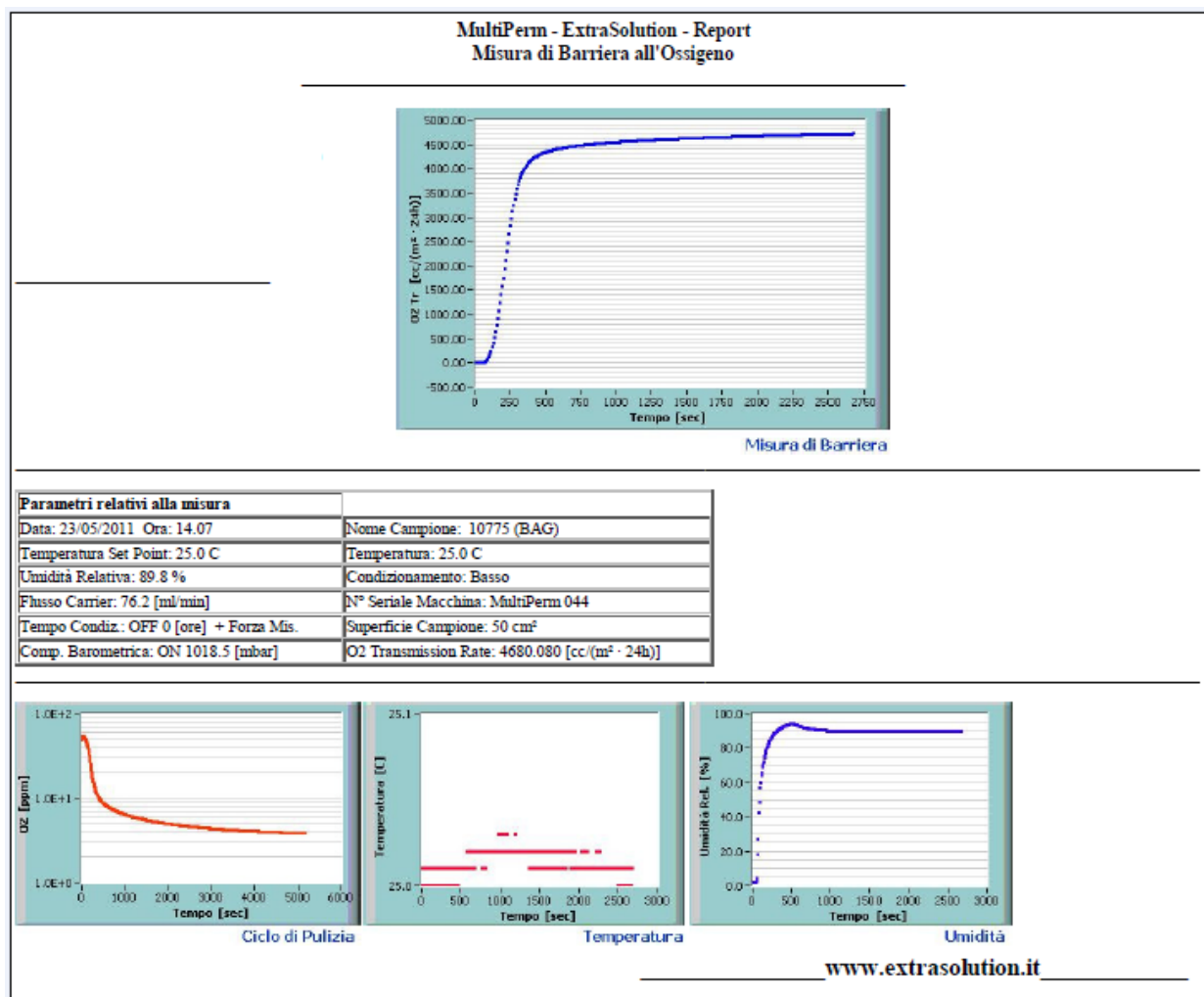
EK A.83. "7" numaralı ambalajın FTIR analiz sonucu



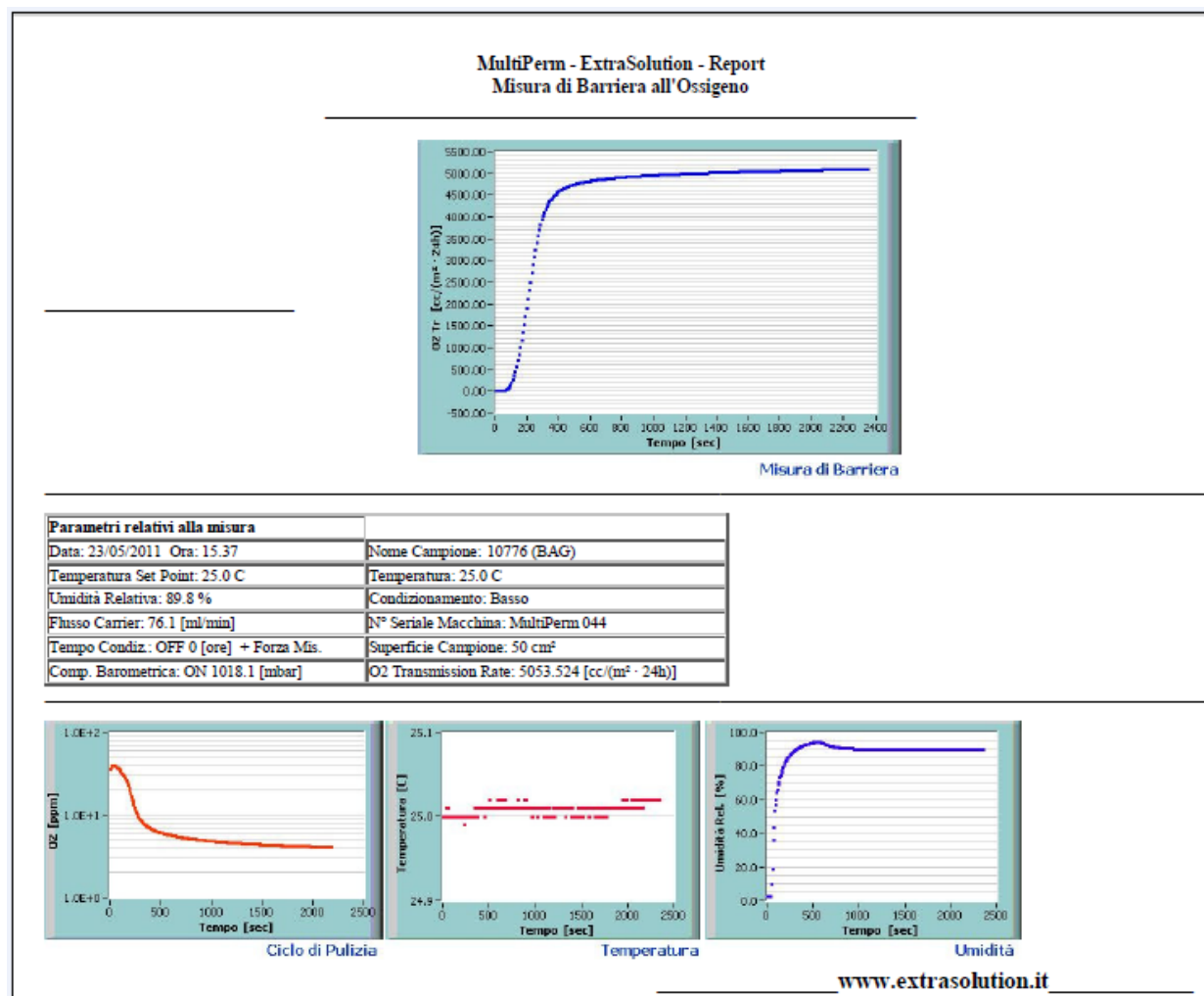
EK A.84. "1" numaralı ambalajın oksijen geçirgenlik analiz sonucu.



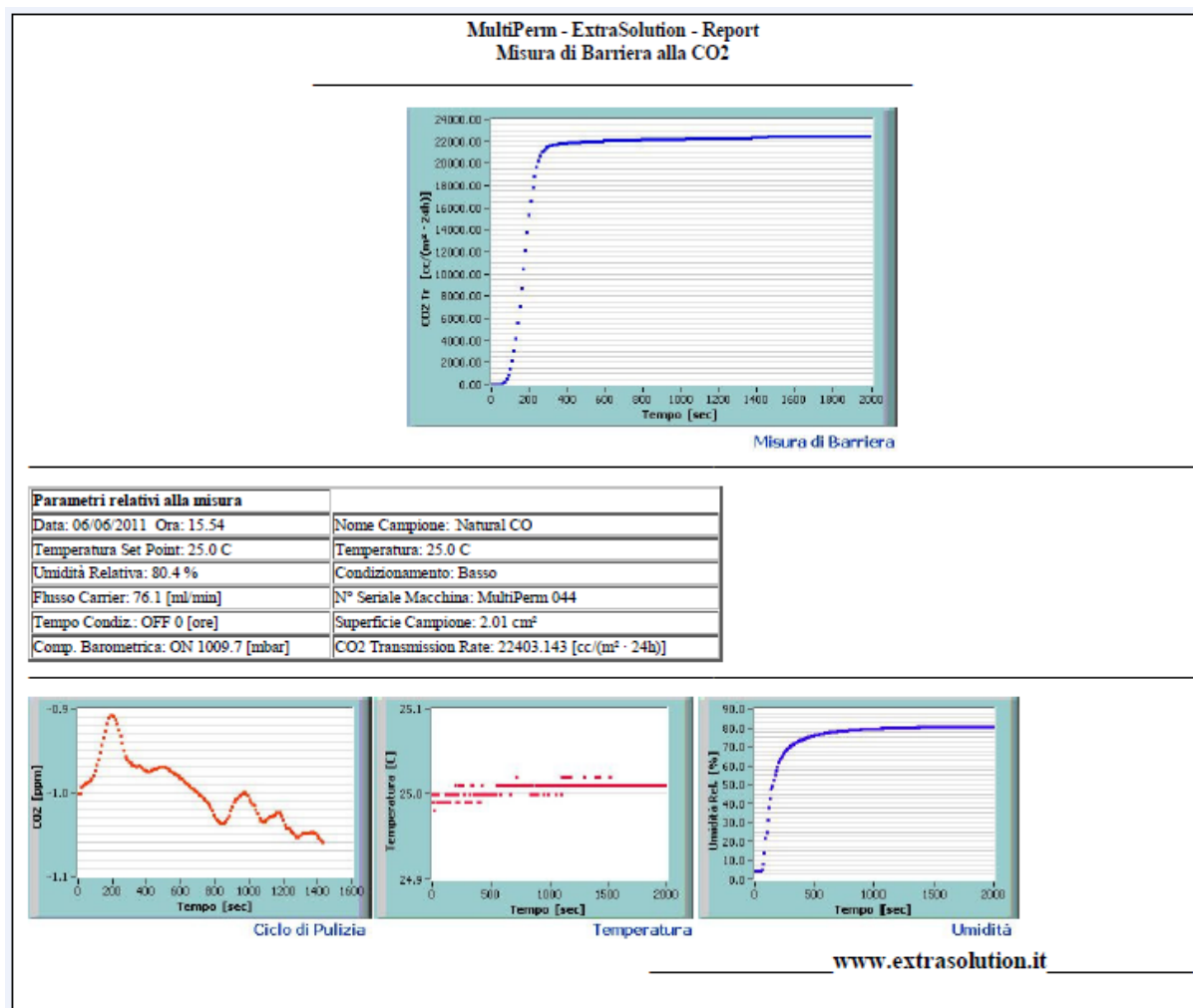
EK A.85. “5” numaralı ambalajın oksijen geçirgenlik analiz sonucu.



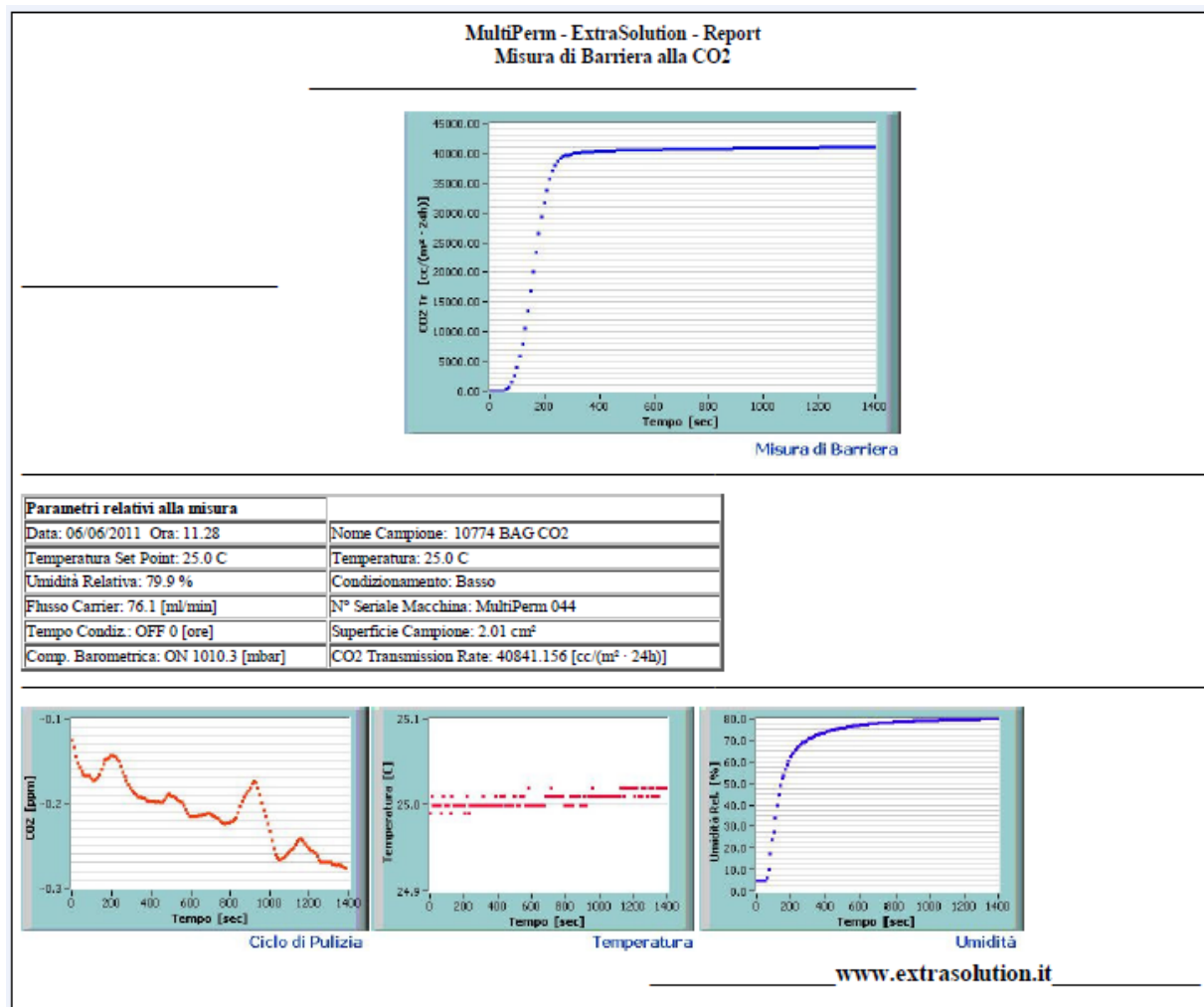
EK A.86. “6” numaralı ambalajın oksijen geçirgenlik analiz sonucu.



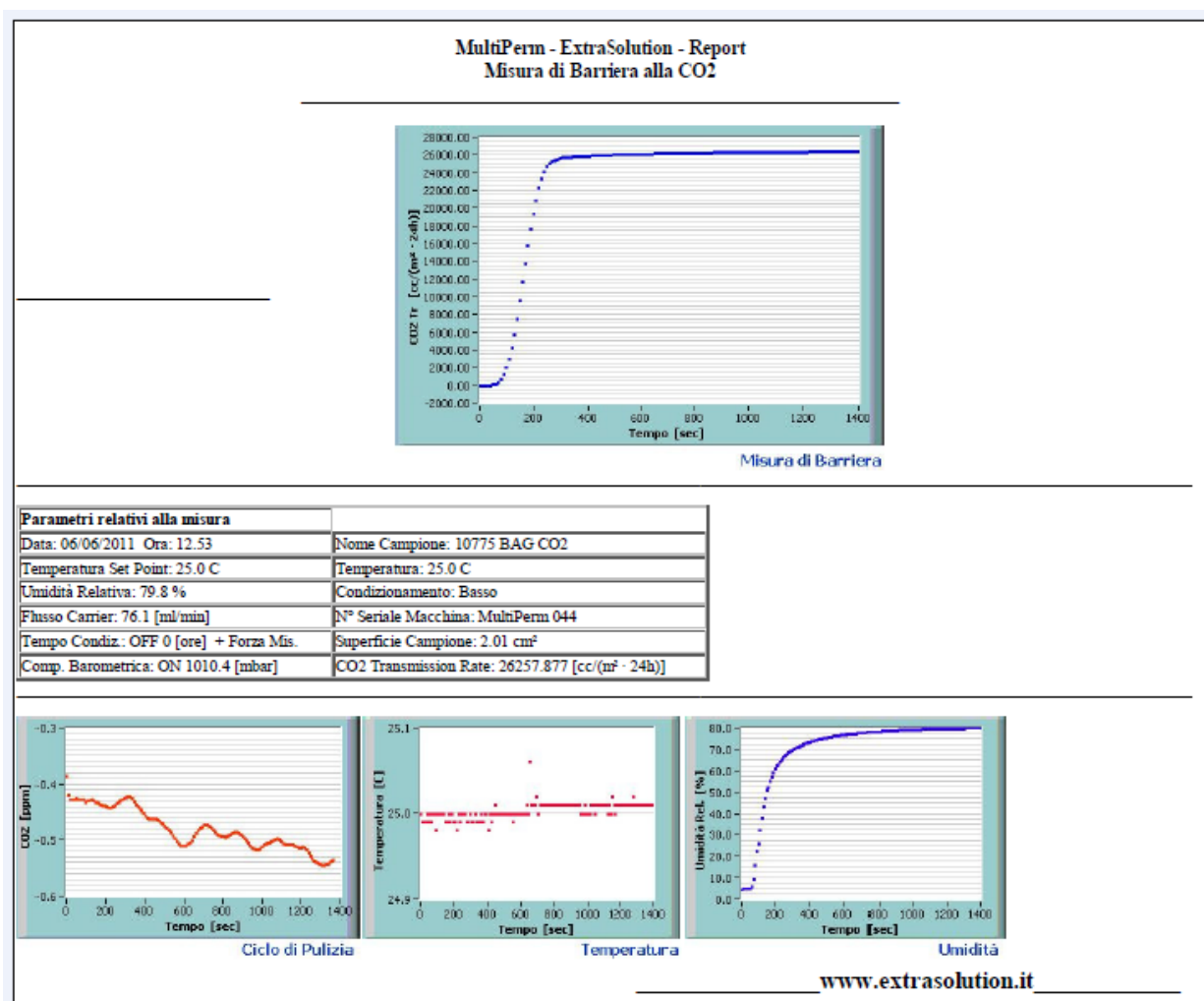
EK A.87. “7” numaralı ambalajın oksijen geçirgenlik analiz sonucu



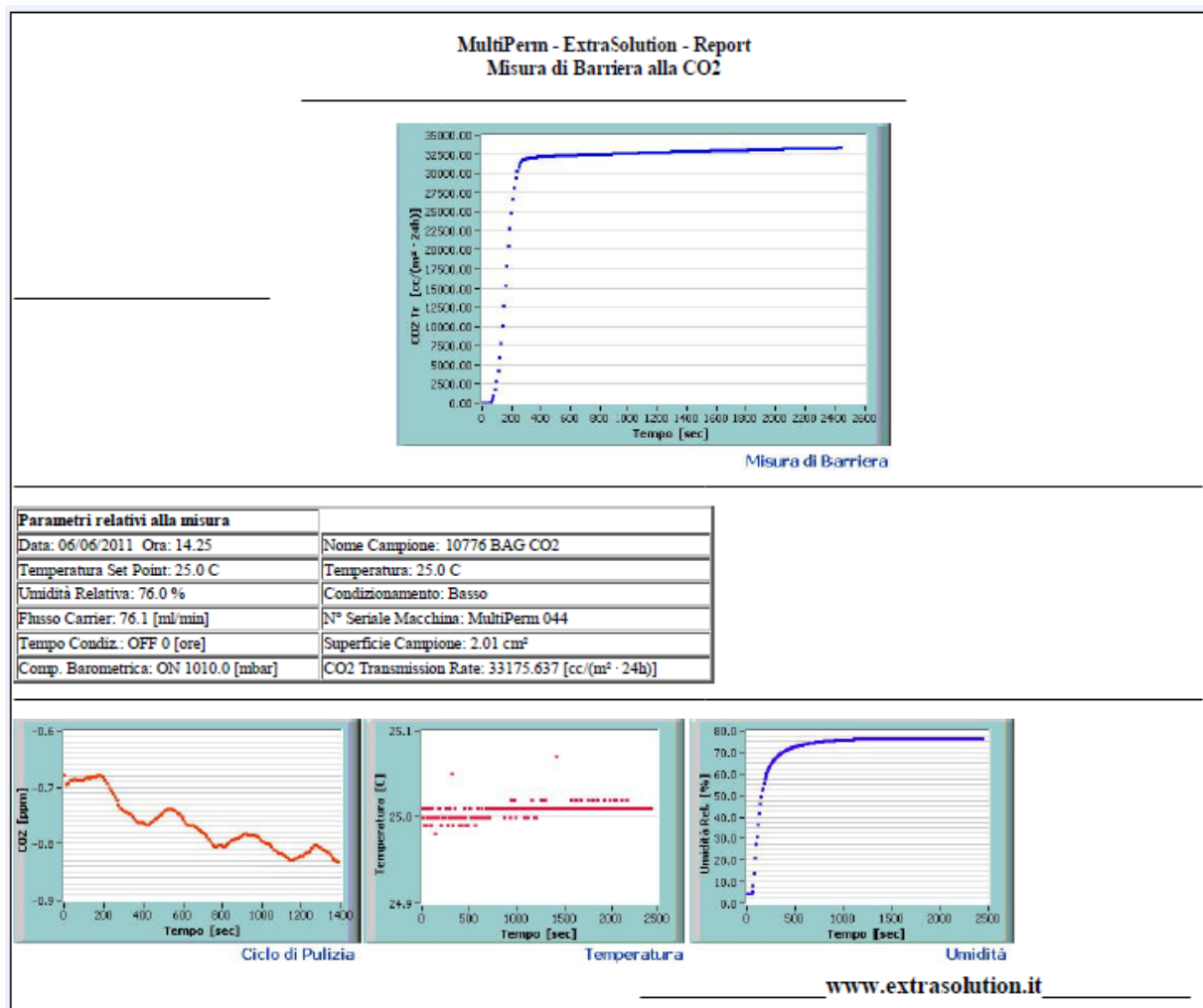
EK A.88. “1” numaralı ambalajın karbondioksit geçirgenlik analiz sonucu



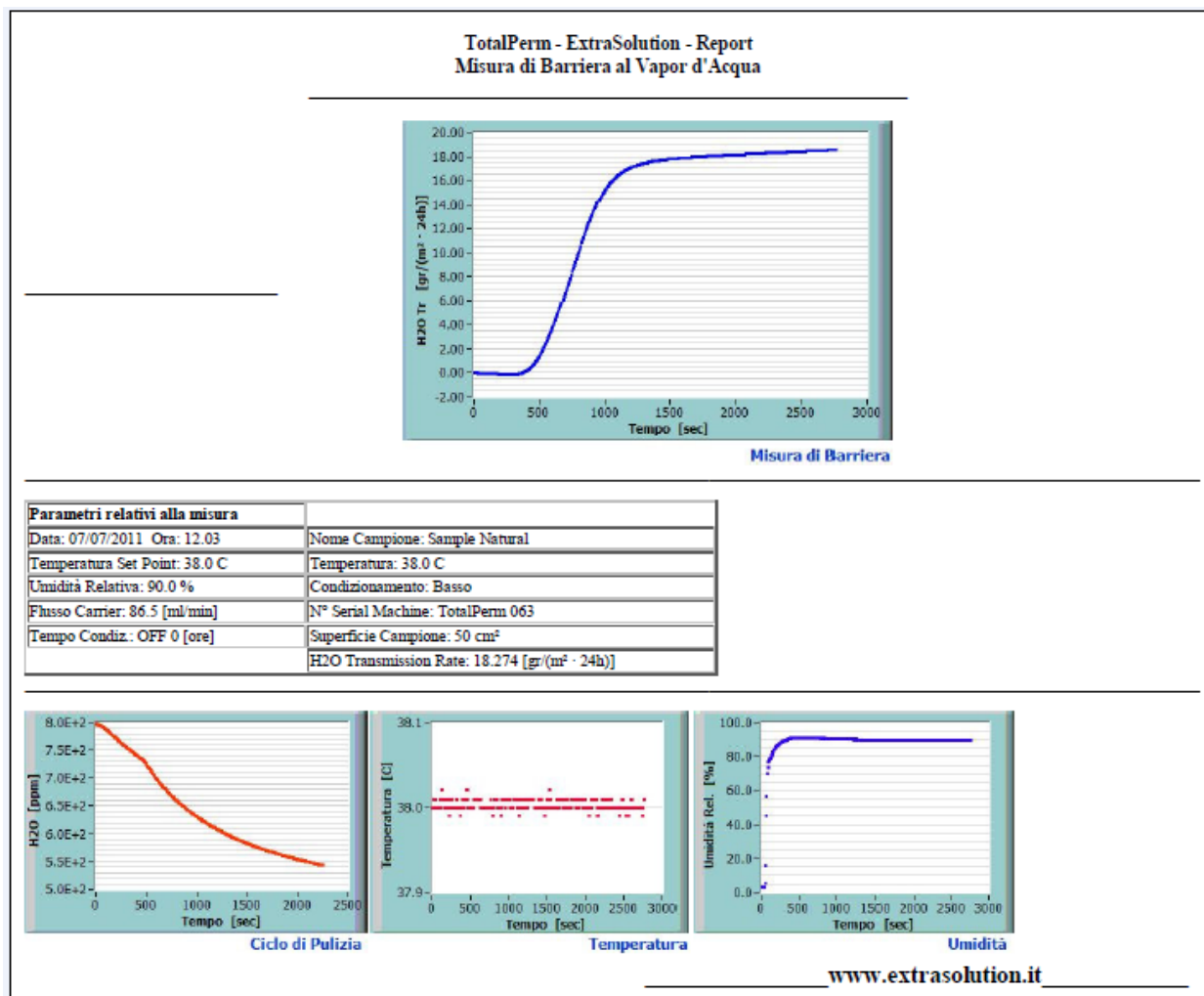
EK A.89. “5” numaralı ambalajın karbondioksit geçirgenlik analiz sonucu



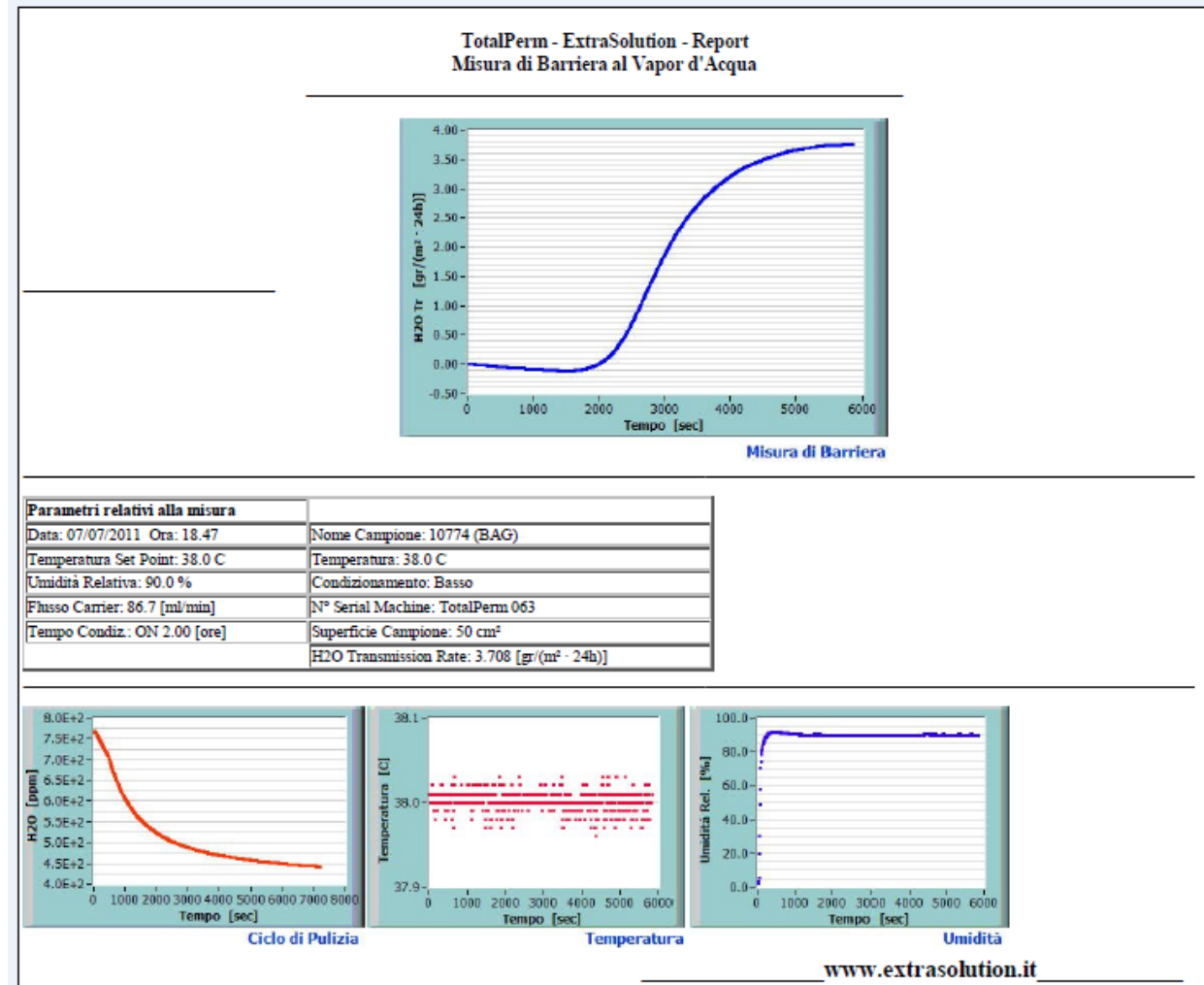
EK A.90. “6” numaralı ambalajın karbondioksit geçirgenlik analiz sonucu.



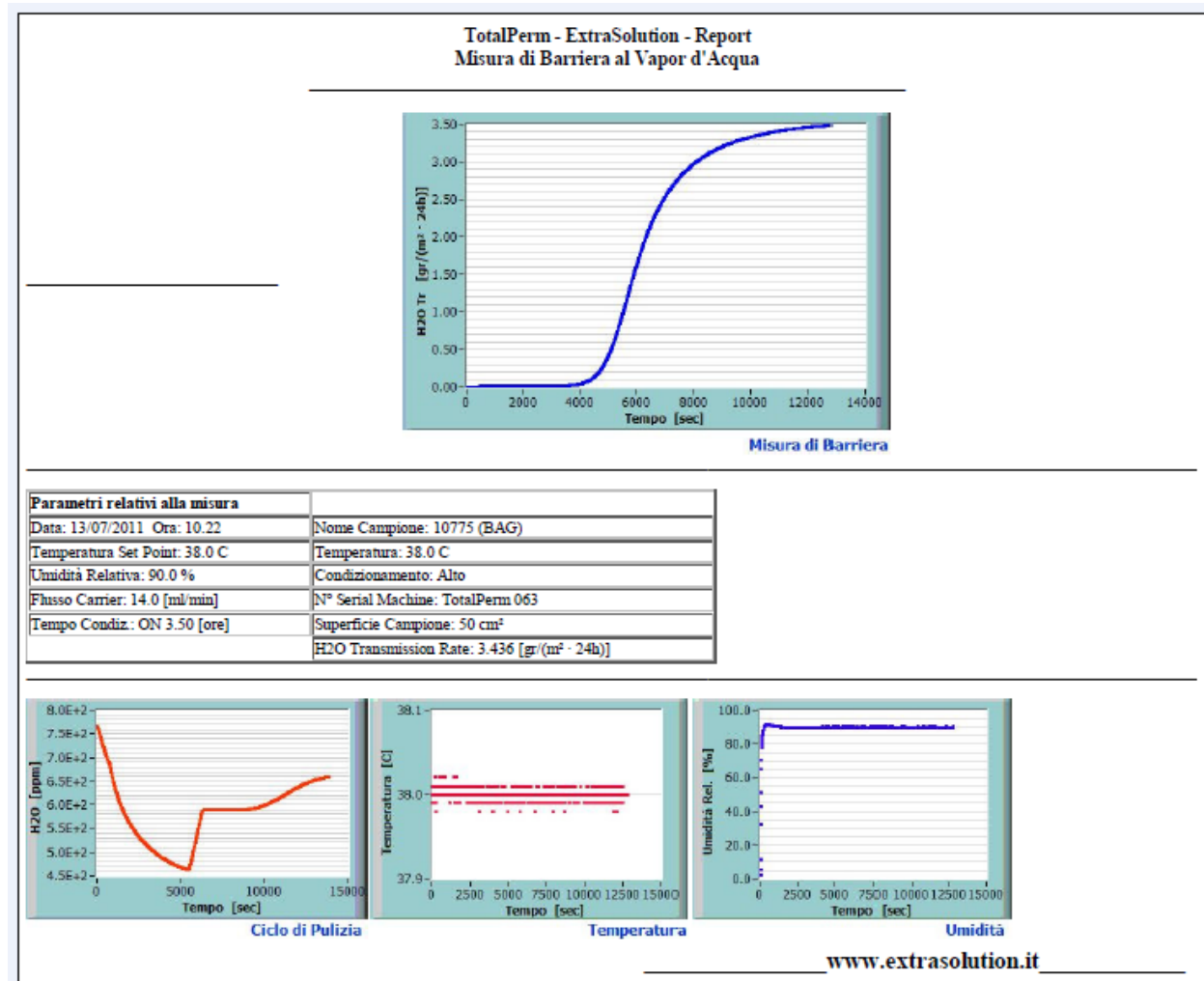
EK A.91. “7” numaralı ambalajın karbondioksit geçirgenlik analiz sonucu



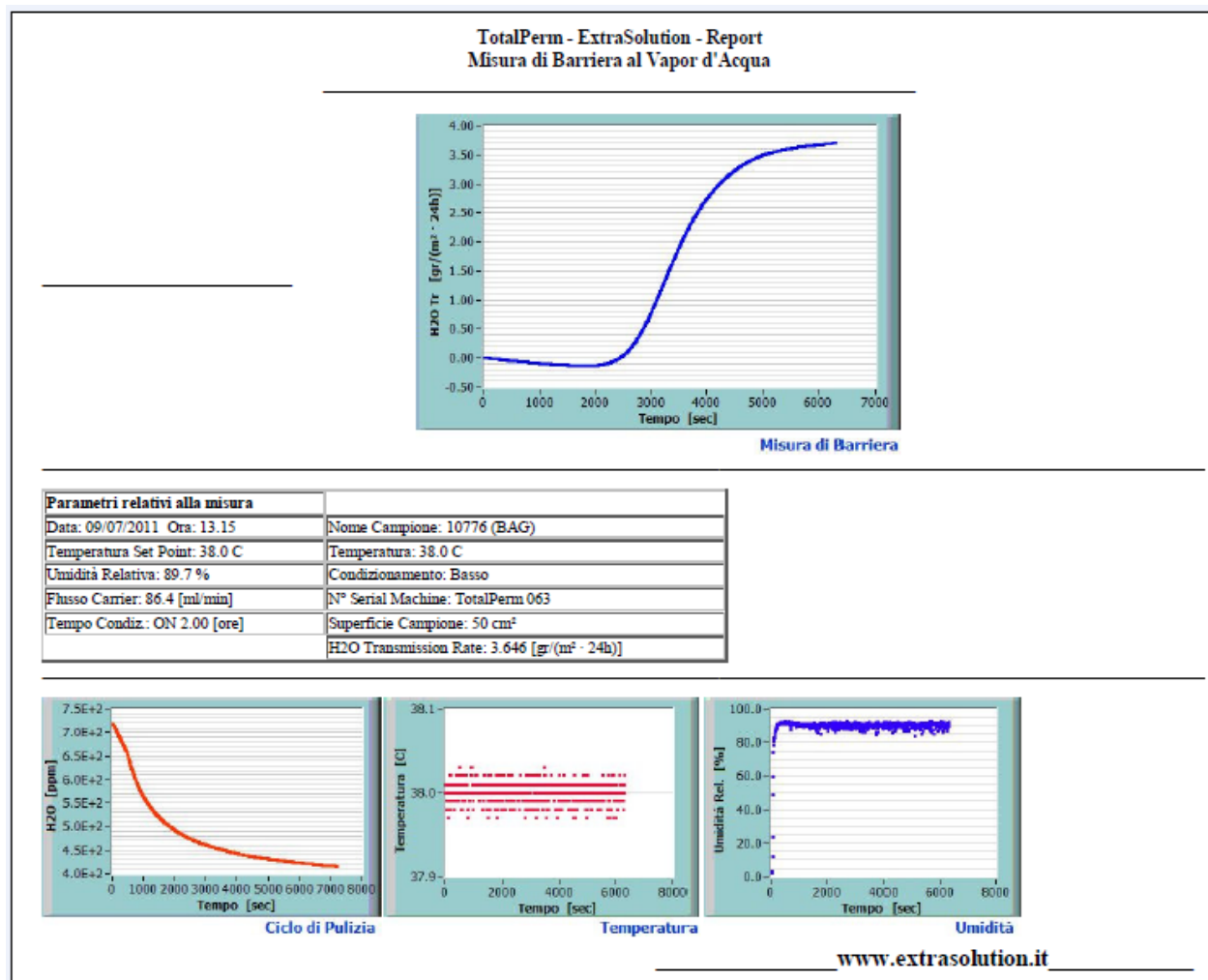
EK A.92. “1” numaralı ambalajın su buharı geçirgenlik analiz sonucu



EK A.93. “5” numaralı ambalajın su buharı geçirgenlik analiz sonucu



EK A.94. “6” numaralı ambalajın su buharı geçirgenlik analiz sonucu



EK A.95. “7” numaralı ambalajın su buharı geçirgenlik analiz sonucu



EK A.96. Doktora tez çalışması neticesinde geliştirilen etilen adsorber, antimikrobiyel ve buğu önleyici katkı masterbatchleri için Tazetut markası ile alınan marka tescil belgesi

KAYNAKLAR

- [1] GOKKURT, T., FINDIK, F., Progress and novel production of food packs from polymer nanocomposites to extend the shelf life of foods, National Research Centre: 4th International Conference of Chemical Industries Research Division, 2010.
- [2] ERKAN, M., Taze meyve ve sebzelerin kontrollü atmosferde muhafazası, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8 (3): 72-79, 2004.
- [3] PEISER, G., SUSLOW, T., Factors affecting ethylene adsorption by zeolite, Perishables Handling Quarterly, 95:17-19, 1998.
- [4] WILLS, R., MCGLASSON, B., GRAHAM, D., JOYCE, D., Postharvest, UNSW Press Ltd., Newyork, pp. 42-45, 1998.
- [5] KARAÇALI, I., Bahçe Ürünlerinin Muhafaza ve Pazarlanması, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, Türkiye, pp. 51-59, 2004.
- [6] SALTVEIT, M.E., Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables, Postharvest Biology and Technology, 15:279-292, 1999.
- [7] ZAGORY, D., Ethylene removing packaging, Active Food Packaging, Blackie Academic and Professional Press, London, pp. 45-50, 1995.
- [8] KABLON, T., Comparative evaluation of the effect of storage temperature fluctuation on modified atmosphere packages of selected fruit and vegetables, Postharvest Biology and Technology, 46:212-221, 2007.
- [9] WILLS, R., KIM, G.H., Effect of ethylene on postharvest life of green beans, Australian Journal of Experimental Agriculture, 36:335-337, 1996.
- [10] WILLS, R., KIM, G.H., Effect of ethylene on postharvest life of strawberries, Postharvest Biology and Technology, 6:249, 1995.
- [11] EXAMA ET AL., Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables, Journal of Food Science, 58(6):1365-1370, 2006.

- [12] BEAUDRY, R.M., Effect of O₂ and CO₂ partial pressure on selected phenomena affecting fruit and vegetable quality, *Postharvest Biology and Technology*, 15:293-303, 1999.
- [13] OZDEMIR, M., FLOROS, J.D., Active food packaging technologies, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44:185-193, 2004.
- [14] C. VAN DER STEEN ET AL., Combining high oxygen atmospheres with low oxygen modified atmosphere packaging to improve the keeping quality of strawberries and raspberries, *Postharvest Biology & Technology*, 58:26-49, 2002.
- [15] VERMEIREN, L., DEVLIEGHERE, F., BEEST, M., KRUIJT, N., DEBEVERE, J., Development in active packaging of food, *Trends in Food Science & Technology*, 10:77-80, 1999.
- [16] ROONEY, M.L., Overview of active food packaging, *Active Food Packaging*, Blackie Academic and Professional Press, London, pp. 1-3, 1995.
- [17] BHANDE, S., RAVINDRA, M., GOSWAMI, T.K., Respiration rate of banana fruit under aerobic conditions at different storage temperatures, *Journal of Food Engineering*, 87:116-123, 2008.
- [18] UÇUNCU, M., Gıda Ambalajlama Teknolojisi, Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri, İzmir, Türkiye, 2007.
- [19] SMITH, J.P., HOSHINO, J., ABE, Y., Interactive packaging involving sachet technology, *Active Food Packaging*, Blackie Academic and Professional Press, London, pp. 153, 1995.
- [20] LABUZA, T.P., BRENEE, W.M., Applications of active packaging for improvement of shelf life and nutritional quality of fresh and extended shelf life foods, *Journal of Food Processing and Preservation*, 13:1-69, 1989.
- [21] LABUZA, T.P., Active packaging technologies for improved shelf life and quality, *Since for the Food Industry of the 21st Century*, ATL Press, Munt Prospect USA, pp. 274-284, 1983.
- [22] KUÇUK, V., Bazı meyve ve sebzelerde raf ömrünün uzatılması için zeolit ile birlikte paketlemenin ürün kalite özelliklerinde etkisinin incelenmesi, Y. Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 2006.

- [23] TAS, E., Modifiye atmosferde ambalajlanan trunçgil segmentlerinin duysal, mikrobiyolojik, fiziksel, kimyasal özellikleri ve raf ömürlerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, Türkiye, 2007.
- [24] KADER, A.A., ZAGORY, D., KERBEL, E.L., Modified Atmosphere packaging of fruits and vegetables, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, 28(1):1-30, 1989.
- [25] FARBER, J.M., HARRIS, L.J., PARISH, M.E., BEUCHAT, L.R., SUSLOW, T.V., GORNEY, J.R., GARRET, E.H., BUSTA, F.F., Microbiological of controlled atmosphere and modified atmosphere packaging of fresh and fresh cut produce, *Comp. Rev. Food Sci. and Food Safety*, 2:142-160, 2003.
- [26] METIN, S., Modifiye atmosferde ambalajlama tekniğinin alabalık ürünlerinin kalite ve dayanma sürecine etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1999.
- [27] DOS, A., AYHAN, Z., Gıdaların modifiye atmosferde paketlenmesi, GAP III. Tarım Kongresi, 2-3 Ekim, Şanlıurfa, Türkiye, pp. 437-440, 2003.
- [28] HOTCHKISS, J.H., BANCO, M.J., Influence of new packaging Technologies on the growth of microorganisms in produce, *Journal of Food Protect*, 55:815-820, 1992.
- [29] FARBER, J.M., Microbiological aspects of modified atmosphere packaging technology, *Journal Food Protection*, 54:58-70, 1991.
- [30] DAMARLI, E., Yerli kiraz ve kayısının modifiye atmosferde paketlenmesi, *Hasat Gıda Dergisi*, 21:244, 2005.
- [31] DAVIES, A.R., Advances in modified atmosphere packaging, *New Methods of Food Preservation*, Ed. By. G.W. Gould, Glasgow, Uk, pp. 304-320, 1995.
- [32] FLOROS, D.J., Controlled and modified atmosphere in food packaging and storage, *Chem. Eng. Prog.*, 23:32, 1990.
- [33] EMIR, F., Farklı yıkama çözeltileri ve ambalaj malzemesinin modifiye atmosferde depolanan kültür mantarı kalitesine etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, pp. 88, 1998.
- [34] CEVIK, S.T., Mikroperfore polipropilen filmlerin oksijen geçirgenliğinin belirlenmesi ve tahmin edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, 2008.

- [35] LIOUTAS, T.S., Challenges of controlled and modified atmosphere packaging: a Food company's perspective, *Food Technology*, 49:78-86, 1988.
- [36] SHEWFELT, R.L., Quality of minimally processed fruits and vegetables, *Journal of Food Quality*, 10:143-156, 1987.
- [37] PRIE, J.L., FLOROS, J.D., Quality decline in minimally processed fruits and vegetables, *Dev. Food. Science*, 32:405-427, 1993.
- [38] SCHERZER, J., Octane enhancing, zeolitic fcc catalysts: scientific and technical aspects, *Catalysis Reviews*, 31:215, 1989.
- [39] POPA, M., BELCH, N., Packaging, USAMVB and Food Bio Resources, Romania, <http://www.flair-flow.com>, 2011.
- [40] BRODY, A.L., ZHUANG, H., HAN, J.H., *Modified Atmosphere Packaging for Fresh Cut Fruits and Vegetables*, Wiley Blackwell Publishing Ltd., UK., 2011.
- [41] UYANIK, N., AKOVALI, G., SAVASCI, T., *Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojileri*, Pagay Yayıncılık Ltd., İstanbul, Türkiye, 2008.
- [42] ERDOĞAN, B., Doğal ve modifiye doğal zeolitlerden etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamalar, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 2005.
- [43] YORUKOGULLARI, E., Doğal zeolitlerden fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, Türkiye, pp. 58, 1997.
- [44] GOTTARDI, G.V., GALLI, E., *Naturel zeolites*, Springer Verlag, Berlin, pp. 204-214, 1985.
- [45] IZCI, E., Doğal zeolitlerin deterjan üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 1995.
- [46] DYER, A., WILEY, J., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Sons Inc., U.K., 1998.
- [47] REHAKOVA, M., CUYANOVA, S., DZIVAK, M., Agricultural and agrochemical uses of naturel zeolite of clinoptilolite type, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8:397-404, 2004.
- [48] IZA commission on naturel zeolites, <http://www.iza-online.org/naturel/index.html>, 2011.

- [49] KIM, S., AIDA, T., NIYIMA, H., Binary adsorption of very low concentration ethylene and water vapor on mordenites and desorption by microwave heating, *Separation and Purification Technology*, 45:174-175, 2005.
- [50] The Laboratory's Research and Development Magazine, http://www.ornl.gov/info/ornlreview/v38_1_05/article06.shtml, 2011.
- [51] Xinyuan Technology Co., China, <http://www.molecularsieve.org>, 2011.
- [52] SUBBASH, B., Zeolite catalysis: principles and applications, CRS Press, Boca Raton, Florida, 1990.
- [53] ZWEIFE, H., MAIER, R.D., SCHILLER, S., Plastic Additives Handbook, 6th Edition, Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 2009.
- [54] WAGNER, P., Anti fog additives give clear advantage, *Plastic Additives and Compounding*, 3(11):18-21, 2001.
- [55] Masterbatches keep food packaging clear, *Plastic Additives and Compounding*, 1(4):11, 1999.
- [56] CERISUELO, J.P., GALET, V.M., BERMUDEZ, J.M., AUCEJO, S., CATALAR, R., GAVARA, R., MUNOZA, P.H., Mathematical model to describe the release of an antimicrobial agent from an active package constituted by carvacrol in a hydrophilic EVOH coating on a PP film, *Journal of Food Engineering*, 110(1):26-37, 2012.
- [57] GAVARA. ET AL., Extending the shelf life of fresh cut produce through active packaging, *Stewart Postharvest Review*, 5(4):1-5, 2009.
- [58] HAN, J.H., Antimicrobial packaging systems, J.H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging*, Elsevier Academic Press, USA, 2005.
- [59] DUNCAN, T.V., Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1(363):1-24, 2011.
- [60] KIASE, H.J., Historical review of the use of silver in the treatment of burns, *Burns*, 25:131, 2000.
- [61] KI, Y.Y., Susceptibility constants of Escherichia coli and bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles, *Science of the Total Environment*, 373:572-575, 2007.
- [62] YOSHIHIRO. INOUE ET AL., Bactericidal activity of Ag-zeolite mediated by reactive oxygen species under aerated conditions, *Journal of Inorganic Biochemistry*, pp. 92, 2002.

- [63] JEON, H.J., YI, S.C., OH, S.G., Preparation and antibacterial effects of Ag- SiO₂ thin films by sol-gel method, *Biomaterials*, 24:4921-8, 2003.
- [64] BISWAS, J., KIM, H., CHOE, S., KINDU, P., PARK, Y.H., LEE, D.S., Linear low density polyethylene/zeolite microporous composite film, *Macromolecular Research*, 11(5):357-367, 2003.
- [65] FRIEDRICH, K., RUAN, W.H., ZHANG, M.Q., Structure property relationships of in-situ crosslinking modified nano silica filled polypropylene composites, *Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium*, Budapest, Hungary, 2005.
- [66] ISLER, R., Plastik ambalaj malzemeleri için uygulanan kalite kontrol testleri, <http://www.petkim.com.tr/userfiles/file/uretim/kalitekontrol-teknikservis/Plastik.pdf>, Petkim Petrokimya Holding A.Ş. , 2011.
- [67] <http://www2.aku.edu.tr/>, Taramalı elektron mikroskopu ile karakterizasyon, 2011.
- [68] PEPPAS, N.A., PEPPAS, L.B., Water diffusion and sorption amorphous macromolecular systems and foods, *Food Eng.*, 22(1-4):189-210, 1994.
- [69] OSWIN, C.R., The selection of food packaging and the roles of additives, *Food Chem.*, 8(2):121-127, 1982.
- [70] BIRLEY, A.W., Plastics used in food packaging and the roles of additives, *Food Chem.*, 8(2):81-84, 1982.
- [71] ROMIG, W.R., MIR, N., Packaging technology for fresh produce, 29th National Agricultural Plastics Congress in 2000 at Hershey, PA., Central Research, EPL Tech. Inc., Philadelphia, USA, 2000.
- [72] SEN, D., KALIPCILAR, H., YILMAZ, L., Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 303:197-203, 2007.
- [73] KORKUNA, O., LEBODA, R., SKUBISZEWSKA Z., Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite , *Microporous and Mesoporous Materials*, 87:243-254, 2006.
- [74] YASYERLI, S., AR, I., DOĞU, G., DOGU, T., Removal Hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bad adsorber, *Chemical Engineering and Processing*, 41:785-786, 2002.
- [75] PATDHANAGUL, N., RANGSRIWATANANON, K., SIRIWONG, K., HENGRASMEE, S., Combined modification of zeolite NaY by phenyl trimethyl ammonium bromide and potassium for ethylene gas adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 153:30, 2012.

- [76] NOPBHASINTHU, P., TIPAPORN, S., KUNWADEE, R., SUNANTHA, H., Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3):97-102, 2010.
- [77] NIRAMAI, S., TIPAPORN, S., KUNWADEE, R., SUNANTHA, H., Study of ethylene adsorption on zeolite NaY modified with group I metal ions, *Applied Surface Science*, 256(12):3397-4002, 2010.
- [78] MARIO, L., ACCURATE, C., Structural interpretation and thermochemistry of equilibrium adsorption isotherms of carbon dioxide in zeolite NaX by means of the GSTA model, *Fluid Phase Equilibrium*, 293(2): 225-236, 2010.
- [79] MILTENBURG, A.V., ZHU, W., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., Adsorptive separation of light olefin/paraffin mixtures, *Chem. Eng. Res. Des.*, 84:350-354, 2006.
- [80] MARIO, L.R., MARTIN, A.M., Accurate correlation thermochemistry and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a generalized statistical thermodynamic adsorption model, *Fluid Phase Equilibria*, 283(1-2):73-88, 2009.
- [81] KIM, K.R., Adsorption test of water vapor on synthetic zeolites for an atmospheric dehumidification dryer, *Radiation Physics and Chemistry*, 76(8-9): 1493-1496, 2007.
- [82] OLSON, D.H., Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5, *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36:435-446, 2000.
- [83] DANG, V.Q., PRADIP, B.S., ASKEAR, H., JONG, K.K., YOUNG, G.C., SANG, H.K., JAE, Y.R., HEE, T.K., Preparation of amino functionalized silica micro beads by dry method for supporting silver nanoparticles with antibacterial properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 389, Issues 1-3, pp. 118-126, 2011.
- [84] PARK, J.H., PARK, J.K., SHIN, H.Y., The preparation of Ag/mesoporous silica by direct silver reduction and Ag/functionalized mesoporous silica by in situ formation of adsorbed silver, *Mater. Lett.*, 61:156-159, 2007.
- [85] HOON, J., SUNG, H.J., Bacteriostatic of nano sized colloidal silver on polyester nonwovens, Seoul, South Korea, 2004.
- [86] YAN JIXIONG ET AL., Nano gümüş partiküllü antibakteriyal iplikler ve üretim yöntemleri, ABD, 2003.

- [87] MATSUMURA, Y., YOSHIKATA, K., KUNISAKI, S., TSUCHIDO, T., Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate, *Appl. Environ. Microbiol.*, 69:4278-4281, 2003.
- [88] KAWASHIRA, M., TSURUDA, M., MORUSHITA, M., Antibacterial effect of silver zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions, *Dental Materials*, Volume 16, Issue 6, pp. 452-455, 2000.
- [89] HAGIWARA, Z., HOSHIRO, S., NOHARA, S., TAGAWA, K., Zeolite particles retaining silver ions having antibacterial properties, USA. Patent, 1990.
- [90] CZARAN, E., PAPP, J., AGNES, M.K., DOMOKOS, E., Ag-ion exchange by natural mordenite and clinoptilolite, *Acta. Chim. Hungarica.*, 1989.
- [91] SHEWFELT, R.L., Quality of minimally processed fruits and vegetables, *Journal of Food Quality*, 10:143-156, 1987.
- [92] ZAGORY, D., KADER, A.A., Modified Atmosphere Packaging of Fresh Produce, *Food Technology*, 42(9):70-77, 1988.
- [93] HYUN, K., JAGANNATH, B., SOONJA, C., Effect of stearic acid coating on zeolite in LDPE, LLDPE and HDPE composites, *Polymer*, Volume 47, Issue 11, pp. 3981-3992, 2006.
- [94] ATALAY, C., TATLIER, M., ŞENATALAR A., SCHOEMAN, B., STERTEB, J., Effect of zeolite particle size on the performance of polymer zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 175, Issue 2, pp. 285-288, 2000.
- [95] SUER, M.G., BAC, N., YILMAZ, L., Gas permeation characteristics of polymer zeolite mixed matrix membranes *Journal of Membrane Science*, Volume 91, Issues 1-2, pp. 77-86, 1994.
- [96] ROBERTSON G.L., *Food Packaging Principles and Practise*, 2nd Boca Raton, London, U.K., Newyork, CRC Taylor&Francis Group., 2006.
- [97] BUYUKSAKKALLI, B., Comparison of shelf life of packed food stuffs in use of polyethylene and polyethylene nanocomposites, M.Sc. Thesis, *Polymer Science and Technology*, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, 2011.
- [98] METIN, D., TIHMINLIOGLU, F., BALKOSE, D., ULKU, S., The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolit composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 35, Issue 1, pp. 23-32, 2004.

- [99] OZMIHICI, F., Polypropylene-natural zeolite composite films, M.Sc. Thesis, İzmir Institute of Technology, Chemical Engineering Department, İzmir, Turkey, 1999.
- [100] ISINAY, E., RAFAEL, A., HERLINDA, V., SUSAN, S., Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 95, Issue 9, pp. 1769-1777, 2010.
- [101] ZHIPING, LV., KUNJUN, W., ZHIHUA, Q., WENJIE, W., The influence of modified zeolites as nucleating agents on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene, *Materials & Design*, Volume 31, Issue 8, pp. 3804-3809, 2010.
- [102] LV, Z., WANG, K., QIAO, Z., WANG, W., The influence of modified zeolites as nucleating agents on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene, *Materials & Design*, 31:3804-3809, 2010.
- [103] LV, Z., HI, C., XUE, J., DOU, T., Effect of zeolite 5A on the crystalline behavior of polypropylene in pp/b-nucleating agent system, *Polym. Compos.*, 29:1291-6, 2008.
- [104] LV, Z., FAN, X., HU, C., LI, X., LI, A., DOU, T., The influence of zeolite on crystal behavior of pp/b-nucleator, *Mater. Sci. Eng.*, 21:165, 2005.
- [105] CHAN, C.M., WU, J.S., CHEUNG, Y.K., Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, *Polymer*, 1:2981, 2002.
- [106] PEHLIVAN, H., BALKOSE, D., ULKU, S., TIHMINLIOGLU, F., Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films, *Composites Science and Technology*, Volume 65, Issue 13, pp. 2049-2058, 2005.
- [107] BOURBIGOT, S., DELOBEL, R., DECRESSAIN, R., AMOUREX, J., Zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulation of polyethylene polymers study of the effect of the constituent monomers, *Polymer Degradation and Stability*, 54: 275-287, 1996,
- [108] DEMIR, H., ARKIS, E., BALKOSE, D., ULKU, S., Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 89, Issue 3, pp. 478-483, 2005.
- [109] YANG, R., LIU, Y., YU, J., WANG, K., Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites, *Polymer Degradation and Stability*, 91:1651-1657, 2006.

- [110] ZANTETTI, M., BRACCO, P., COSTA, L., Thermal degradation of PE/Clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 85:657-659, 2004.
- [111] GOLDBERG, V.M., KOLESNIKOVA, N.M., PAVERMAN, N.G., KAVUN, S.M., STOTT, P.E, GELBIN, M.E, Thermo oxidative degradation of linear low density poly(ethylene) in presence of carbon black, a kinetic approach, *Polymer Degradation and Stability*, 74(3):371-85, 2001.
- [112] TOMOHIRO, K., TAKEHITO, M., YUMIKO, K., SONOKO, K., NAOTO, S., JINJI, S., TAKASHI, N., Characterization of tubular zeolite NaA membranes prepared from clear solutions by FTIR-ATR, CIXRD and FIB-TEM-SEM, *Journal of Membrane Science*, Volume 296, Issues 1-2, pp. 162-170, 2007.
- [113] CASTALDI, P., SANTONA, L., COZZA, C., GIULIANO, V., ABBRUZZESE, C., NASTRO, V., MELIS, P., Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, *Journal of Molecular Structure*, Volume 734, Issues 1-3, pp. 99-105, 2005.
- [114] ROBERTO, L., MARGARITA, V., ARIEL, G., VICTOR, L., Growth of Escherichia coli and salmonella type inhibited by fractal silver nanoparticles supported on zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1):267-273, 2012.
- [115] AMNUAYPANICHA, S., PATTANA, J., PHINYOCHEEP, P., Mixed matrix membranes prepared from natural rubber/poly(vinyl alcohol) semi interpenetrating polymer network (NR/PVA semi-IPN) incorporating with zeolite 4A for the pervaporation dehydration of water ethanol mixtures, *Chemical Engineering Science*, 64(3):4098-4918, 2009.
- [116] CAKICIOGLU, O., ULKU, S., The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich naturel zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(1):47-53, 2005.
- [117] SUER, M.G., BAC, N., YILMAZ, L., Gas permeation characteristics of polymer zeolite mixed matrix membranes, *Journal Membrane Science*, 91(1):77, 1994.
- [118] DUVAL, J.M., FOLKERS, B., MULDER, M.H.V., Adsorbent filled membranes for gas separation: part 1: improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents, *Journal Membrane Science*, 80:189, 1993.
- [119] KITTUR, A.A., KULKARNI, S.S., ARALAGUPPI, M.I., Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite, *Journal Membrane Science*, 247:75-86, 2005.

- [120] DUNCAN, B., URGUHART, J., ROBERTS, S., Review of measurement and modeling of permeation and diffusion in polymers, National Physical Laboratory Report, U.K., 2005.
- [121] KAWAHARA, K., TSURUDA, K., MORISHITA, M., UCHIDA, M., Antibacterial effect of silver zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions, *Dental. Mat.*, 16:452-455, 2000.

ÖZGEÇMİŞ

Tolga GÖKKURT, 29.07.1980' de Antalya' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir'de tamamladı. 1997 yılında Eskişehir ATATÜRK Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi, Elektrik Bölümünden mezun oldu. 2000 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Metal Öğretmenliği bölümündeki lisans eğitimini 2004 yılında, yüksek lisans eğitimini ise 2007 yılında bitirdi.

2004 ile 2006 yılları arasında Arçelik A.S bünyesinde plastik üretim takımında üretim mühendisi olarak çalıştı. Bu süre zarfında Rusya Beko LLG fabrikasının kurulum çalışmalarında süreç uzmanı olarak aktif rol oynadı. 2006 yılında Arçelik A.Ş' den ayrıldı ve Aksoy Plastik A.Ş firmasında Ar-Ge mühendisi olarak çalışmaya başladı. Günümüzde Aksoy Plastik A.Ş' deki görevine devam eden Tolga GÖKKURT' un, yürüttüğü birçok TÜBİTAK destekli araştırma projeleri ile ulusal ve uluslararası kongrelerde gerçekleştirdiği çok sayıda sunumları mevcuttur.