

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 035404 (988-996)

AKU J. Sci. Eng. 17 (2017) 035404 (988-996)

DOI: 10.5578/fmbd.66307

Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeleri

Mehmet KILINÇ, Oktay TOMAR, Abdullah ÇAĞLAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

e-posta:mkilinc@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 04.07.2017 ; Kabul Tarihi: 19.12.2017

Özet

Plastik ambalajlar gıda sanayisinde yaygın olarak kullanılan ambalaj malzemelerindedir. Petrol kaynaklı sentetik ambalaj malzemeleri doğada uzun süre parçalanmadığından dolayı çevre kirliliği ve toksik madde birikimi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu malzemelerden kaynaklı atık malzemelerin artması çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Artan çevre sorunlarının önüne geçilmesi için sentetik ambalaj malzemelerine alternatif olarak biyobozunur gıda ambalaj malzemelerinin kullanımı artmaktadır. Biyobozunur ambalaj malzemeleri, plastik ambalajlara göre, kullanım ömürlerini tamamladıktan sonra doğaya karışarak çevre kirliliğini önler ve geride doğaya zararlı, zehirli maddeler bırakmazlar. Çünkü bu malzemelerin üretiminde nişasta, selüloz, protein gibi doğal kaynaklar kullanılmaktadır. Biyobozunur malzemelerin başında nişasta, selüloz türevleri, polihidroksialkonatlar, polilaktik asit, poli-β-hidroksi bütirat, polikaprolakton, polivinilalkol ve kitosan gibi maddeler bulunmaktadır. Günümüzde, yenilenebilir, biyoparçalanabilir, biyoyumlu ve doğa dostu plastiklerin bakterilerde sentezi ve polimer kimyasındaki uygulamaları sonucu biyoplastiklere olan ilgi her geçen gün artmaktadır ve bu konuyla ilgili daha detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Anahtar kelimeler

Ambalaj; Biyobozunur polimerler; Gıda; Çevre dostu.

Biodegradable Food Packaging Materials

Abstract

Plastic packaging is widely used packaging materials in the food industry. Petroleum-based synthetic packaging materials have disadvantages such as environmental pollution and accumulation of toxic substances because of the having long degradation time. Increasing the waste materials sourced from these materials bring increasing environmental problems. Using the biodegradable food packaging materials is increasing as an alternative to synthetic packaging materials for preventing increasing environmental problems. According to plastic packaging, biodegradable packaging materials prevent environmental pollution by mixing with nature after completing their service life and do not leave harmful and poisonous substances behind in the nature. Because natural materials such as starch, cellulose and protein are used in the production of these materials. At the beginning of biodegradable materials are starch, cellulose derivatives, polyhydroxyalkanoates, polylactic acid, poly-β-hydroxy butirat, polycaprolactone, polyvinyl alcohol and chitosan. Today, interest in the synthesis of biodegradable, biocompatible, biocompatible and environmentally friendly plastics in bacterial biotechnology and in polymer chemistry applications is increasing day by day and more detailed studies on this subject are needed.

Keywords

Packaging; Biodegradable polymers; Food; Green friendly.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Ambalaj; gıda endüstrisinde içine konulan gıdaların tüketiciye bozulmadan, ekonomik ve güvenilir bir şekilde ulaştırılmasını sağlayan, içindeki ürünü koruyan, ürünün dayanıklılığını arttıran, tanıtılmasını kolaylaştıran ve yükleme, boşaltma, stoklama açısından kullanım kolaylığı sağlayan bir malzemedir (Üçüncü 2007). Artan dünya nüfusu nedeniyle ambalaj materyallerinin gelişmesi hız

kazanmıştır. 1700'lü yıllarda sanayi devriminin başlaması gıda paketlemenin hızla gelişmesini sağlamıştır (Alvarez and Pascall 2011).

Gıda ambalajlamada en fazla kullanılan malzemelerden biri olan plastikler çoğunlukla petrol türevli malzemelerden üretilmekte ve bu malzemelerin çevre kirliliğine neden olduğu bilinmektedir (Davis and Song 2005). Plastiklerin çevreye olan zararlarının azaltılması için, söz konusu malzemelere biyobozunur özellik kazandırmak

amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri de mikroorganizmalar tarafından plastik malzemelerin biyolojik bozunmasının sağlanmasıdır (Rosa *et al.* 2005). Biyobozunma plastiklerin maya ve bakteri gibi mikroorganizmalar tarafından parçalanmasına denilmektedir (Gnanavel *et al.* 2012, Restrepo-Flórez *et al.* 2013). Plastik malzemelerin biyobozunur özellikleri yanında antimikrobiyal, su buharı ve oksijen geçirgenliklerinin iyileştirilmesi gibi ek özelliğe sahip gıda ambalaj malzemesi üretimi üzerinde önemle durulmaktadır (Orhan and Büyükgüngör 2000; Suppakul *et al.* 2003; Nand *et al.* 2013).

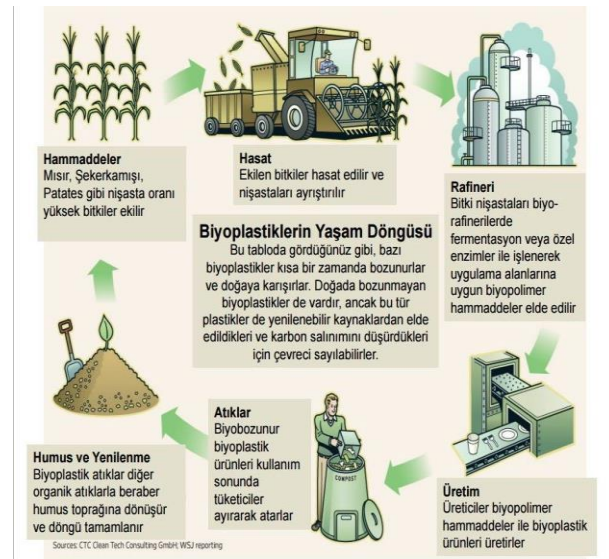
Ambalaj endüstrisi, petrokimyasal kaynakların kullanılabilirliğini azaltmak, fiyatlarındaki artış ve bu materyallerin işlevsel ömrünün ötesinde çevre içinde kalıcılığı gibi önemli zorluklarla karşı karşıyadır. Bu nedenle, ambalaj üreticilerine, geri dönüşümlü ve biyolojik olarak parçalanabilir ambalaj malzemeleri gibi yenilenebilir ve çevre dostu ürünler üretme konusunda yeni çözümler aranmaktadır (Nurul-Fazita *et al.* 2016; Sun *et al.* 2017). Özellikle çevre kirliliğinin artması ve petrol kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı biyobozunur gıda ambalaj malzemesi üretiminde yenilenebilir kaynakların kullanımı giderek artmaktadır (Namazi *et al.* 2011). Kullanılan yenilenebilir kaynaklar arasında selüloz, nişasta, protein gibi doğal kaynaklı polimerler hammadde olarak tercih edilmektedir (Çelebi and Dehmen 2013).

Günümüzde, biyoplastik üretimi, her yıl üretilen yaklaşık 300 milyon ton plastiğin % 1'ine tekabül etmektedir. Ancak talep arttıkça ve daha uygun malzemeler, uygulamalar ve ürünler ortaya çıktıkça pazar yılda yaklaşık % 20 ila % 100 oranında büyümektedir. European Bioplastics tarafından derlenen son piyasa verilerine göre, biyolojik plastiklerin küresel üretim kapasitesinin 2016'da yaklaşık 4.2 milyon tondan 2021'de yaklaşık 6.1 milyon tona kadar orta vadede % 50 oranında büyümesi öngörülmektedir (Int Kyn. 1).

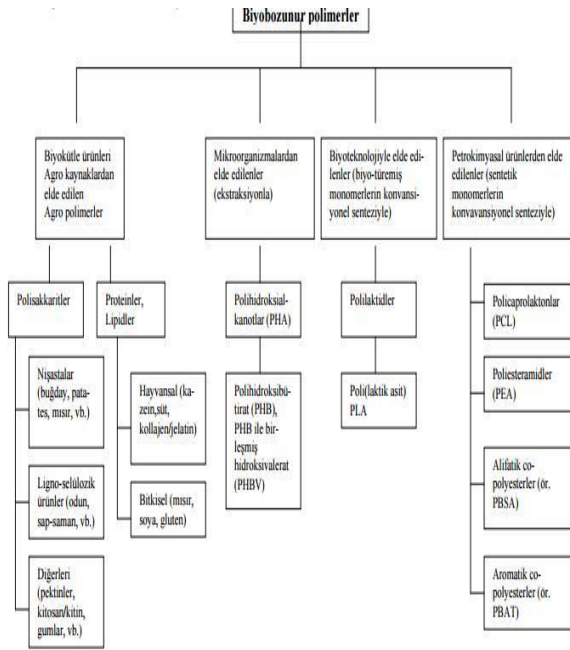
2. Biyobozunur Ambalaj ve Filmler

Plastik materyaller çeşitli teknolojik avantajları nedeniyle sanayide ve yaşamın her alanında geniş uygulama alanı bulmuştur. Son yıllarda gıda ambalajlama alanında genel eğilim biyobozunur ambalajların kullanımı ve geliştirilmesine yöneliktir. Biyobozunur plastikler geleneksel plastiklerin yerine kullanılacak çevre dostu plastiklerdir (Tokiwa *et al.* 2009).

Biyobozunur polimerler bakteri, mantar ve alg gibi mikroorganizmaların enzimatik aktivitelerinden dolayı biyoaktif çevrede bozunurlar. Biyobozunur malzemelerin biyodegradasyonu sonucunda polimerler CO₂, CH₄, biyokütle, su, humus ve diğer doğal maddelere dönüşmekte (Gross and Kalra 2002) ve hiçbir şekilde çevre problemlerine sebep olmamaktadır (Muratore *et al.* 2005; Tokiwa *et al.* 2009). Biyobozunur ambalajların üretim döngüsü Şekil 1 ve biyobozunur polimerlerin senteze bağlı olarak sınıflandırılması Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Biyobozunur ambalajların üretim döngüsü (Kaplançalı, 2014).



Şekil 2. Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması (Dursun ve ark., 2010).

2.1. Biyobozunur Polimerler

Biyopolimerler; biyokütle tarafından doğal olarak oluşan, ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından bileşenlerine ayrışabilen ve bu nedenle de yeşil polimerler olarak adlandırılan polimerlerdir (Yoruç and Uğraşkan 2017). Biyobozunur polimerler birincil, ikincil ve üçüncül nesil polimerler olarak sınıflandırılmaktadır. Birincil nesil polimerler; düşük yoğunluklu polietilen, % 5-20 nişasta, çeşitli prooksidatif ve oto-oksidatif gibi katkı maddelerinin karışımından oluşmaktadır. Birincil polimerlerin üretimi sırasında nişasta granülleri homojen bir şekilde düşük yoğunluklu polietilen içerisine karıştırılmaktadır. Karıştırma sırasında nişastanın mikrobiyal bozunumu ile alçak yoğunluklu polietilen filmlerin özelliklerinde kayıplar yaşanmakta ve düşük yoğunluklu polietilen oksijen ile kimyasal bozunuma uğramaktadır. Birincil nesil biyobozunur polimerlerin topraktaki degradasyonu 3-5 yıl gibi uzun bir süre aldığı için biyobozunur olarak değerlendirilmemektedir (Üçüncü 2007).

İkincil nesil polimerler; etilen akrilikasit, vinil asetat ve polivinil alkol gibi hidrofilik kopolimer ilave edilmiş düşük yoğunluklu polietilen ve jelatinize edilmiş nişastadan oluşmaktadır. Bu materyal

içindeki nişastanın bozunumu 40 gün sürerken, filmin tümünün bozulması için en az 2-3 yıla gereksinim duyulmaktadır. Üçüncü nesil biyobozunur polimerler ise; tamamen biyobazlı materyallerden oluşmaktadır. Bu materyaller biyokütle monomerlerinden klasik kimyasal sentez ile elde edilen polimerlerden üretilebilmektedir. Diğer yandan biyokütleden doğrudan doğruya ekstrakte edilen polimerler de kullanılmaktadır. Ayrıca doğal veya genetik olarak modifiye edilmiş mikroorganizmalar tarafından üretilen polimerler de biyobozunur plastiklerin üretiminde kullanılmaktadır (Üçüncü 2007; Erol 2012).

Sentetik polimerler doğada bulunmayan kimyasal yapıdadır. Mikroorganizmaların çoğunda bu polimerlerin yapıtaşları arasındaki, bağları parçalayabilecek ve polimer zincirini kısaltacak enzimler bulunmamaktadır. Bu nedenle, sentetik polimerlerin zincirlerinin parçalanması uzun zaman almaktadır. Bununla birlikte biyobozunur polimerlerin kaynağının doğal olması ve bu polimerlerin yapıtaşları arasındaki bağların mikroorganizmaların sahip oldukları enzimler aracılığıyla koparılması sayesinde, bu polimerlerin doğada bozunmaları çok daha çabuk gerçekleşmektedir (Bahçegül 2011). Gıda ambalajlamada kullanılan bazı biyopolimerler Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Biyopolimer ambalaj uygulamaları (Niaounakis 2015)

Ambalaj Uygulaması	Biyopolimer	Şirket
PLA		
Kahve ve çay	PLA ile kaplanmış karton kaplar	KLM (Hollanda)
Meşrubatlar	Kaplar	Mosburger (Japonya)
Taze sebzeler	Kaseler	Mc. Donald's (ABD)
Su, Meyve suyu, Günlük süt	Şişeler	Nobal (Kanada)
Dondurulmuş Gıda	Filmler	McCain (Kanada)
Cips ve Kraker	Torbalar	Synder's of Hanover (ABD) Pepsico's Fritolay (ABD)
Nişasta Esaslı		
Çikolata	Nişasta esaslı kaplar	Cedburry Schweppes Food Group (İngiltere), Marks&Spencer (İngiltere)
Organik Sebze	Nişasta Esaslı Ambalaj	Coop Italia (İtalya)
Selüloz		
Kivi	Selüloz film ile kaplanmış kaplar	Wal-Mart (ABD)
Cips	Metale Kaplanmış Selüloz Film	Boulder Canyon (ABD)
Şekerleme	Metale kaplanmış Selüloz Film	Quality Street (İngiltere)

2.2. Doğal Polimerlerden Üretilen Biyoplastikler

Doğada çeşitli bitkisel ve hayvansal kaynakların yapısında (ağaçlar, yapraklar, meyveler, tohumlar, hayvan derisi ve kemikleri vb.) pek çok çeşitli polimerler bulunmaktadır. Bu polimerler çevreyle dost malzemeler olmakla birlikte çoğunun suda çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle uzun süreli kullanım gerektiren uygulamalar açısından önemli bir dezavantajdır. Biyobozunur ambalaj malzemesi üretiminde en yaygın kullanılan kaynaklar selüloz ve nişastadır (Gümüşderelioğlu 2012).

2.2.1. Nişasta

Nişasta, selülozla birlikte tabiatla en yaygın bulunan doğal polimerlerden birisidir. Nişasta, amiloz ve amilopektin gibi iki farklı mikro yapıdan oluşan heterojen bir maddedir. Amilopektinin dallanmış yapısı ve yüksek moleküler ağırlığı polimer zincirlerinin hareketliliğini azaltmaktadır (Hongsbeng *et al.* 2009; Çelebi and Dehmen 2013).

Nişasta ucuz ve doğada bozunabilir olması nedeni ile petrol türevli malzemelere karşı alternatif olarak kullanımı bulunmaktadır (Xie *et al.* 2006; Lu *et al.* 2009). Oldukça kompleks bir mikro yapıya sahip olan nişastanın tek başına işlenmesi zordur. Bunun nedeni nişastanın erime noktasının termal bozunma sıcaklığı ile karşılaştırıldığında daha yüksek olmasıdır. Nişastanın molekül zincirleri arasında hidrojen bağlarını zayıflatmak ve erime noktasını düşürmek amacıyla yardımcı maddeler olarak plastikleştiriciler kullanılmaktadır (Hongsheng *et al.* 2009). Plastikleştiriciler ile üretilen camsı geçiş sıcaklığı düşük termoplastik nişasta ve geleneksel yöntemlerle işlenebilir hale gelmektedir (Mitrus and Mooeicki 2009).

Kechichian ve ark. (2010) kassava nişastası ile doğal antimikrobiyal ingrediyeentlerle birleşerek elde edilen biyobozunur filmlerle paketlenmiş ekmek dilimlerinin depolama boyunca su aktivitesini arttırdığını bildirmişlerdir.

2.2.2. Selüloz ve Türevleri

Selüloz dünyada en yaygın bulunan ve oldukça ekonomik doğal bir polimerdir. Bununla birlikte hidrofilik özelliği, yüksek kristal yapısı ve düşük çözünürlüğü ambalajlar malzemesi üretiminde zorluklar meydana getirmektedir. Selülozun yapısında bulunan hidroksil yan zincirler, selüloz esaslı ambalajlarda düşük nem bariyer özelliğine sebep olmakta ve bu durum selülozun yüksek kristal yapısında kırılma eğilimine neden olmaktadır (Liu 2006). Selüloz türevlerinden biri olan selüloz asetat, iyi netlik ve parlaklık, iyi basılabilirlik, boyutsal ve rijid stabilite özellikleri göstermektedir. Bu filmler kolayca yırtılabilirken delinmeye karşı dirençlidirler. Bununla birlikte kötü gaz ve nem bariyer özelliklerine sahip olan selüloz asetatın gıda ambalajlamada kullanımını sınırlıdır. Selüloz türevlerinin biyoplastik olarak kullanılabilmesi için ekonomik ve etkili proses teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Liu 2006; Cha and Chinnan 2004).

Priya ve ark. (2014)'e göre selülozik lif ile güçlendirilmiş nişasta/PVA kompozit biyobozunur filmlerin gıda paketlemede kullanımına uygun olduğunu tespit etmişlerdir.

2.2.3. Polihidroksialkonatlar (PHA)

Polihidroksialkonatlar lipit veya karbonhidratların bakteriyel fermantasyonu sonucu oluşan lineer poliesterlerdir. PHA filmlerin özellikleri monomerlerin özelliklerine ve fermantasyonda substrat olarak kullanılan karbon kaynaklarının doğal yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. PHA UV ışığına dayanıklı, düşük nem geçirgenliğine sahip olup gıda sanayinde yaygın kullanılan LDPE (Düşük yoğunluklu polietilen) ile kıyaslanabilir özelliktedir (Koide and Shi 2007). Bakteriler tarafından doğal olarak üretilen PHA, toprağa bırakıldığında kolayca bozunabilmektedir. PHA, biyolojik olarak bozunmasına rağmen neme dirençli olup kullanım süresince ve depolama koşullarında kararlıdır. PHA'nın biyobozunurluk hızı malzeme özelliklerine (kristallik, molekül ağırlığı, yüzey alanı vb.) ve ortam koşullarına (mikrobiyal aktivite, sıcaklık, pH vb.) bağlıdır. Biyobozunmanın % 55 nem ve 60 °C sıcaklıkta daha çabuk olduğu ve bu koşullarda 7 haftada malzemenin % 85'nin yok olduğu bildirilmiştir. İsviçre' deki Lugano Gölü'nde yapılan çalışmada PHA bazlı ambalaj filmleri ve plastik şişeler belli derinliklere yerleştirilmiştir. Plastik şişelerin biyobozunmaları 5-10 yıl sürerken, PHA filmlerin biyobozunmaları 254 günde tamamen gerçekleşmiştir (Gümüşderelioğlu 2012).

2.2.4. Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit; mısır, nişasta ve şeker kamışı gibi doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen poli(α -hidroksi asit) ailesinden alifatik bir polimerdir (Yoruç ve Uğraşkan 2017). PLA ayrıca laktik asit monomerlerinden, serbest asidin polikondenzasyonu ya da yüksek molekül ağırlığındaki laktitin halka açma polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. PLA filmler enjeksiyon kalıplamaya ve vakumlu şekillendirmeye uygun olup nem geçirgenliği düşüktür ve ürünün aroma kaybının önlenmesinde yüksek bir bariyer özelliğine sahiptir. Modifiye edilmemiş PLA ambalajların dezavantajı ise kırılabilirlik göstermesi ve erime sıcaklığının 60 °C civarında olmasından dolayı sıcak

ürün uygulamalarında kullanımının sınırlı olmasıdır (Cha and Chinnan 2004).

PLA'nın avantajları arasında sızdırmazlık özelliklerinin güçlü olması, düşük ısıda yapışabilmesi, kağıda veya kartona ısıyla yapıştırılabilmesi, kararlılık, şeffaflık, termoplastik ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri sayılabilir. İçecek bardakları, yaş makarna, ekmek ve salata torbaları, fırın ürünleri için termoform kaplar, tarımsal amaçlı örtü ve kutu gibi ürünlerde PLA ambalajlarının kullanıldığı görülmektedir (Cha and Chinnan 2004). Ayrıca PLA buğulanmaması sebebiyle ekmek ve fırın ürünlerinde tercih nedenidir (Ayhan 2012). Almenar ve ark. (2008), PLA' dan üretilen ambalaj malzemesiyle paketlenen çileğin raf ömrünü uzattığını belirtmişlerdir .

Moran ve ark. (2016)'a göre polilaktik asit / selüloz nanowhisker nanokompozitlerin düzgün matrisinkinden daha iyi mekanik özellikler gösterdikleri, ancak daha düşük selüloz nanowhisker içeriğine sahip olan malzemenin en iyi mekanik performansı gösterdiğini bildirmişlerdir.

2.2.5. Poli- β -hidroksibütirat (PHB)

Poli- β -hidroksibütirat bakteriler tarafından glikoz ya da nişastadan üretilen tamamen biyobozunur bir polimerdir. PHB erime sıcaklığı (175-180°C) ve mekanik özellikleriyle polipropilene (PP) benzemekle beraber PP'den daha sert ve kırılmandır (Liu 2006; Ayhan 2012). PHB polimerleri deniz ve toprak sedimentlerinde bulunan bakteri ve mantarlar tarafından toksik ürünler meydana getirmeden tamamen parçalanabilmektedir. PHB polimeri, aerobik koşullarda su ve karbondioksite kadar parçalanırken anaerobik ortamda karbondioksit ve metan gazı oluşturmaktadır (Üçüncü 2007). Poli- β -hidroksibütirat kolay şekil alma ve biyobozunur özellikleri nedeniyle gıda ambalaj malzemesi olarak tercih edilmektedir. PHB filmlerin; torba, poşet, gıda servislerinde kullanılan plastik tepsi, meşrubat şişeleri ve karton süt kutularının iç yüzey kaplamalarında kullanılması üzerine çalışmalar devam etmektedir (Erol 2012).

Arrieta ve ark. (2014)'e göre biyobozunur gıda paketlenme için PLA (poli laktik asit)-PHB (poli hidroksi bütirat)-Limonen karışımlarının kullanımının uygun olduğunu tespit etmişlerdir.

2.2.6. Polikaprolakton (PCL)

PCL biyobozunur olmayan polimerlere ilave edilerek bu maddeleri biyozunur hale getiren kimyasallardandır. (PCL) birçok malzeme ile uyumludur ve ambalaj sanayinde kullanımına yönelik çalışmalar artmaktadır. Düşük erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığına sahip olan PCL'nin kristallik oranı yüksektir. Yüksek kristallik oranı, polimerin kararlılık, mukavemet, bariyer, geçirgenlik ve biyobozunma gibi parametreleri etkilemektedir. Buna karşın yüksek kristallik oranı PCL'nin biyobozunurluğunu olumsuz yönde etkilemektedir. Kristallik oranının dengelemek amacıyla PCL'ye organik ve inorganik katkı maddeleri ilave edilmektedir (Alp *et al.* 2010).

2.2.7. Polivinilalkol (PVA)

Biyobozunur polimerlerden birisi olan PVA, polivinil asetatın hidrolizi sonucu elde edilmektedir. Polivinilalkol toksik olmayan, suda çözünebilir, mükemmel film oluşturan, emülsüfiye edici ve yapışkan özellikleri olan yarı kristal özelliğe sahip sentetik bir polimerdir (Chaouat *et al.* 2008; Kumar *et al.* 2012). Bununla birlikte PVA'nın yüksek higroskopik özelliğinden dolayı düşük boyutsal stabiliteye sahip olması ve diğer ticari polimerler ile karşılaştırıldığında yüksek maliyetli olması nedeniyle lignoselülozik esaslı takviye elemanları (selüloz lifleri, nişasta, buğday sapları, cassava lifleri) ile karıştırılmaktadır (Kumar *et al.* 2012). PVA, suda çözünebilir ve aynı zamanda yapısındaki hidroksil grupları sayesinde çapraz bağlanabilen, biyoyumlu, biyobozunur ve mükemmel film oluşturma gibi özelliklere sahiptir. PVA'nın farmakoloji, gıda kimyası, biyomedikal, biyoteknoloji, kağıt kaplamaları ve suda çözünebilir esnek ambalaj filmlerinin üretilmesi gibi alanlarda geniş kullanım olanağı bulunmaktadır (Mengeloğlu 2014). Tanase ve ark. (2016)'a göre PVA yenilenebilir kaynaklardan yapıldığı ve çevre dostu olduğu için

gıda ambalajı kullanımı için önemli bir malzeme olduğunu bildirmişlerdir.

2.2.8. Nanokompozitler ve Biyo-nanopolimerler

Gıda ambalajlama malzemesi üretiminde nanoteknoloji uygulamaları hızla yaygınlaşmaktadır. Bu uygulamalardan en başta geleni nanoboyutta partiküllerin ambalaj malzemesinin bünyesine eklenmesiyle elde edilen nanokompozitlerdir. Nano boyutta malzemeler arasında çeşitli metaller, nanotüpler, metal oksitler, fiber ve nanokiller sıralanabilir. Söz konusu malzemeler ambalaj materyalinin termal, fiziksel ve bariyer özelliklerini modifiye etmektedir (Ayhan, 2012). Nanokompozit üretiminde kullanılan kil ve silikatların kolay bulunabilmesi, kolay işlenmesi ve düşük fiyata sahip olmaları nedeniyle ambalaj endüstrisinde kullanımını yaygındır (Sorrentino *et al.* 2007). Ambalaj filmlerinin yüzeylerine dağılan kil parçacıkları, çeşitli gazların transferini yavaşlatmaktadır. Nanokompozitler UV bariyer özelliğini geliştirilmekte, termal ve mekanik dayanımını iyileştirilmekte ve malzemeye transparan özelliği kazandırmaktadır (Adame and Beall 2009). Ayrıca nanokompozitler materyallerin sertlik, katılık, kırılabilirliğini düzeltici ve su geçirgenliğini de azaltıcı etkiye sahiptir (De Vlieger 2003).

Yapılan çalışmalarda nanokil ile hazırlanan nişastanın doğal nişastaya göre su buharı geçirgenliğinin düştüğü ve çekme direncinin arttığı bildirilmiştir (Sozer and Kokini 2009). Biyopolimer malzemeler bünyesinde yer alan nano-kil parçacıkları su ve oksijen gibi moleküllerin hem ambalaj dışına göç etme, hem de içeriye geçiş hızını etkilemektedir (De Vlieger 2003). Zayıf bariyer özelliklerine sahip diğer ürünler içinde nanokilin destekleyici dolgu maddesi olarak kullanılması ile nanokompozit yapı oluşmakta ve bariyer özellikleri iyileşmektedir (Ayhan 2012). Gıda ambalajlamada biyobozunur nişasta/kil nanokompozit kullanılarak yapılan çalışmada, nişasta/kil nanokompozit kullanımının filmlerin mekanik özelliklerini arttırdığı tespit edilmiştir (Avella *et al.* 2005).

Honarvar ve ark. (2016)'a göre doğal polimerlerin zayıf bariyer ve mekanik özelliklerinden dolayı ambalaj içeriğine nanoparçacıklar ilave ederek başta bariyer ve mekanik özelliklerinin yanı sıra birçok özelliğini iyileştirerek gıda paketlenme kullanılmaktadır. Ancak nanoparçacıkların insan sağlığı üzerindeki etkisini incelemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır ve bunların tanımlanması, karakterizasyonu gerektiğini tespit etmişlerdir.

2.2.9. Biyo-polietilen (PE)

Tabiatta meyvelerin olgunlaşması sırasında doğal olarak etilen oluşmaktadır. Gıda ambalajlamada yaygın olarak kullanılan biyo-etilen, etil alkolden suyun uzaklaştırılması ile elde edilmektedir. Söz konusu PE üretiminde yaygın olarak şeker kamışı kaynaklı etanol kullanılmaktadır. Biyo-polietilen; gerek gıda ambalaj sanayinde gerekse de diğer sanayi dallarında (kozmetik ve kişisel bakım ürünleri, otomobil aksesuarları ve oyuncak vb.) kullanılmaktadır (Gümüşderelioğlu 2012).

2.2.10. Kitosan

Kitosan selülozla birlikte doğada en çok bulunan biyopolimerlerden birisi olarak bilinmektedir. Kitosan doğal polisakkarit olan kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilmektedir (Casetteria *et al.* 2012; Yıldız and Yangılar 2016). Biyobozunur, biyoyumlu ve non-toksik özelliklere sahip kitosanın tıp, ilaç, kozmetik, tarım, kağıt, tekstil ve gıda sanayi gibi çeşitli alanlarda kullanımı bulunmaktadır (Çabuk *et al.* 2011). Kitosan nem adsorbe etme, çöktürme, film oluşturma, antimikrobiyal etki, enzim immobilizasyonu gibi birçok fonksiyonlara sahiptir (Bostan *et al.* 2007). Kitosanın jel oluşturabilme, yüksek viskozite ve su bağlama kapasitesine sahip olma gibi özellikleri de bulunmaktadır.

Kitosan bitkisel diyet liflere benzer şekilde sindirim enzimleri tarafından hidrolize edilememektedir. Kitosan bağırsak hareketlerini ve bağırsak mikroflorasını destekleyici, sindirim faaliyetlerini düzenleyici etki göstermektedir. Bu sayede kan kolesterol seviyesinin düzenlenmesi, kan basıncının

düşürülmesi ve karaciğer fonksiyonlarının düzenlenmesine yardımcı olmaktadır (Wuolijoki *et al.* 1999; Bostan *et al.* 2007).

Kitosan antibakteriyel özelliğe sahip olup bu etki kitosanın molekül ağırlığına ve bakteri türüne göre değişmektedir (No *et al.* 2002). Bununla birlikte kitosan özellikle gram pozitif bakterilere karşı daha fazla antibakteriyel özellik göstermektedir (Yıldız and Yangılar 2016).

Sun ve ark. (2017)'e göre, elma polifenolleriyle birleştirilmiş kitosan filmlerin gıdaların raf ömrünü arttırabilmek için biyoaktif paketlenme malzemesi olarak kullanılabilceğini tespit etmişlerdir.

2.3. SONUÇ

Biyobozunur ambalaj malzemelerinin kullanımı; çevre bilincinin artması, petrol türevli ambalaj malzemelerinin kullanımından uzaklaşma isteği ve buna ilaveten gelişen teknoloji ile birlikte günden güne yaygınlaşmaktadır. Biyobozunur plastiklerin önemli kısmının hammaddesini nişasta, selüloz ve protein gibi doğal kaynakların oluşturması, bu ambalaj malzemelerinin kullanılabilirliğini arttırmaktadır. Biyoplastiklerin henüz plastiklerle yeterince rekabet edememesinin en önemli sebebi yüksek araştırma-geliştirme maliyetleri ve düşük üretim kapasitesidir. Gelecekte ham petrol fiyatlarının artması ile yenilenebilir hammadde kaynaklarının daha da önem kazanacağı ve çevre dostu plastiklerin üretimi bugünkü plastiklerin yerini alacağı düşünülmektedir. Bu sebeple petrokimyasal plastiklere göre hammadde sıkıntısı olmayan ve çevre dostu plastiklerin kullanımının geliştirilecek yeni prosesler yardımıyla çok daha büyük miktarlarda üretim olacağı ve bu malzemeler üzerine daha detaylı çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir.

Kaynaklar

Adame, D., Beall, G.W., 2009. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/ clay

- nanocomposites and the implications for gas diffusion. *Applied Clay Science*, 42: 545- 552.
- Almenar, E., Samsudin, H., Auras, R., Harte, B., Rubino, M., 2008. Postharvest shelf life extension of blueberries using a biodegradable package. *Food Chemistry*, 110(1): 120-127.
- Alp, B., Demir, Ş., Mayda, S., Cesur, S., 2010. Polikaprolakton Temelli Biyobozunur Ambalaj Üretimi, UKMK-9, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25.
- Alvarez, V.B, Pascall, M.A., 2011. "Packaging", The Ohio State University, Columbus, OH.
- Arrieta, M.P., López, J, Hernández, A., Rayón, E., 2014. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*. 50: 255-270.
- Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P. and Volpe, M.G., 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93(3): 467-474.
- Ayhan, Z., 2012. Gıda mühendisliğinde ısı olmayan teknolojiler. Ed. Baysal T, İçier F, Nobel Yayınları, 43-77.
- Bahçegül, E., 2011. Tarımsal atıkların çevre dostu plastiklere dönüşümü. *Bilim ve Teknik*, 521: 68-74.
- Bostan, K., Aldemir, T. and Aydın, A., 2007. Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi. *Türk Mikrobiyal Cem Dergisi*, 37(2): 118-127.
- Casettari, L., Vllasaliu, D., Castagnino, E., Stolnik, S., Howdle, S. and Illum, L., 2012. PEGylated chitosan derivatives: Synthesis, characterizations and pharmaceutical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(5): 659-685.
- Cha, D.S. and Chinnan, M.S., 2004. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(4): 223-237.
- Chaouat, M., Le Visage, C., Baille, W. E., Escoubet, B., Chaubet, F., Mateescu, M. A. and Letourneur, D., 2008. A Novel Cross-linked Poly (vinyl alcohol) (PVA) for Vascular Grafts. *Advanced Functional Materials*, 18(19): 2855-2861.
- Çabuk, M., Yavuz, M. and Hlavác, J., 2011. Biyobozunur ve anti-kanserojen kitosan/benzaldehit modifikasyonu ve nanokompozitinin hazırlanması. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27(3): 247-251.
- Çelebi, H. and Dehmen S., 2013. Synthesis and characterization of starch/polycaprolactone based biodegradable nanocomposites. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31: 53-62.
- Davis, G. and Song, J.H., 2006. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, 23(2): 147-161.
- De Vlieger, J.J., 2003. Novel food packaging techniques, Ed. Raija Ahvenainen, Woodhead Publishing in Food Science and Technology, 533-547.
- Dursun, S., Erkan, N., & Yesiltas, M. (2010). Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları. *Journal of Fisheries Sciences*. 4(1): 50-77.
- Erol, E., 2012. Doğal antimikrobiyal madde içeren biyobozunur filmlerin üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Gnanavel, G., JayaValli, M.V.P., Thirumarimurugan, M. and Kannadasan, T., 2012. Degradation of plastics using microorganisms. *International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences*, 1: 691-694.
- Gross, R. A. and Kalra, B., 2002. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297(5582): 803-807.
- Gümüşderelioglu, M. 2012. Biyoplastikler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 76-79.
- Honarvar, Z., Hadian, Z. and Mashayekh, M. (2016). Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health. *Electronic Physician*, 8(6): 2531-2538.
- Kaplanlı, K., 2014. Biyoplastik malzemelerin ambalaj uygulamaları, Uluslararası Plastik Ambalaj Teknolojileri Kongresi 17 Eylül 2014, İstanbul.
- Kechichian, V., Ditchfield, C., Veiga-Santos, P., Tadini, C. C., 2010. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. *LWT-Food Science and Technology*. 43(7): 1088-1094.
- Koide, S. and Shi, J., 2007. Microbial and quality evaluation of green peppers stored in biodegradable film packaging. *Food Control*, 18(9): 1121-1125.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Bhardwaj, N. K. and Choudhary, V., 2012. Synthesis and characterization of methylcellulose/PVA based porous composite. *Carbohydrate Polymers*, 88(4): 1364-1372.
- Liu, L., 2006. Bioplastics in food packaging: Innovative technologies for biodegradable packaging. *San Jose State University Packaging Engineering*, 13.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. and Li, L., 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12): 1348-1368.
- Lu, D.R., Xiao, C.M. and Xu, S.J., 2009. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express polymer letters*, 3(6): 366-375.
- Mengeloğlu, M., 2014. Şeker pancarı posası kullanılarak polivinil alkol esaslı biyobozunur film üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

- Mitrus, M. and Moćeckicki, L., 2009. Physical properties of thermoplastic starches. *Int. Agrophysics*, 23: 305-308.
- Moran, J.I., Ludueña, L.N., Phuong, V.T., Cinelli, P., Lazzeri, A. and Alvarez, V.A. (2016). Processing Routes for the Preparation of Poly (lactic acid)/Cellulose-Nanowhisker Nanocomposites for Packaging Applications. *Polymers & Polymer Composites*, 24(5): 341-346.
- Muratore, G., Nobile, D., Buonocore, G.G., Lanza, C.M. and Asmundo, N., 2005. The influence of using biodegradable packaging films on the quality decay kinetic of plum tomato (PomodoroDatterino®). *Journal of Food Engineering*, 67(4): 393-399.
- Namazi, H. and Mosadegh, M., 2011. Preparation and properties of starch/nanosilicate layer/polycaprolactone composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(4): 980-987.
- Nand, A.V., Swift, S., Uy, B. and Kilmartin, P.A., 2013. Evaluation of antioxidant and antimicrobial properties of biocompatible low density polyethylene/polyaniline blends. *Journal of Food Engineering*, 116: 422 – 429.
- Niaounakis, M. 2015. Biopolymers: Applications and trends. In.: Elsevier Science Publishing Company Incorporated: Oxford, UK.
- No, H.K., Park, N.Y., Lee, S. H. and Meyers, S.P., 2002. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *International Journal of Food Microbiology*, 74(1): 65-72.
- Nurul Fazita, M.R., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D., Mohamad Haafiz, M.K., Saurabh, C.K., Hussin, M.H. and HPS, A. K. (2016). Green composites made of bamboo fabric and poly (lactic) acid for packaging applications a review *Materials*, 9 (6): 435.
- Orhan, Y. and Büyükgüngör, H., 2000. Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45(1): 49-55.
- Priya, B., Gupta, V.K., Pathania, D., Singha, A. S. 2014. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. *Carbohydrate polymers*. 109: 171-179.
- Restrepo-Flórez, J. M., Bassi, A. and Thompson, M. R., 2014. Microbial degradation and deterioration of polyethylene—A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88: 83-90.
- Rosa, D. S., Guedes, C. G. and Casarin, F., 2005. Mechanical Behavior and Biodegradation of Poly (ϵ -caprolactone)/Starch Blends with and without Expansor. *Polymer Bulletin*, 54(4-5): 321-333.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V., 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18(2): 84-95.
- Sozer, N. and Kokini, J.L., 2009. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*, 27(2): 82-89.
- Sun, L., Sun, J., Chen, L., Niu, P., Yang, X., & Guo, Y. (2017). Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 163: 81-91.
- Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K. and Bigger, S.W., 2003. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *Journal of Food Science*, 68(2): 408-420.
- Tănase, E.E., Popa, V.I., Popa, M.E., Răpă, M., & Popa, O. (2016). Biodegradation study of some food packaging biopolymers based on PVA. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies*, 73(1): 1-5.
- Tokiwa, Y., Calabia, B.P., Ugwu, C.U. and Aiba, S., 2009. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences*, 10: 3722-3742.
- Üçüncü, M., 2007. Gıdaların Ambalajlanması. Ege Üniversitesi Basımevi, 896.
- Wuolijoki, E., Hirvela, T. and Ylitalo, P., 1999. Decrease in serum LDL cholesterol with microcrystalline chitosan. *Methods Find Exp Clin Pharmacol*, 21(5): 357-61.
- Xie, F., Yu, L., Liu, H. and Chen, L., 2006. Starch modification using reactive extrusion. *Starch-Stärke*, 58(3-4): 131-139.
- Yıldız, P.O. and Yangılar, F., 2016. Gıda endüstrisinde kitosanın kullanımı/The use of chitosan in food industry. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 30(3): 198-206.
- Yoruç, A.B.H. and Uğraşkan, V. 2017. Yeşil Polimerler ve Uygulamaları, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17: 318-337.

İnternet Kaynakları

1-<http://www.european-bioplastics.org/market/> (06.06.2017).