

GIDA ENDÜSTRİSİNDE ISIL OLMAYAN PLAZMA TEKNOLOJİLERİ

Hacı Ali Güleç*

Trakya Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Edirne

Geliş tarihi / Received: 26.04.2012

Kabul tarihi / Accepted: 15.06.2012

Özet

Isıl olmayan plazma süreçleri gıda ile temas eden yüzeylerin özelliklerini çok geniş bir yelpazede geliştirmek için kullanılan alternatif bir teknolojidir. Plazma ile yüzey özellikleri değiştirilen materyal hedeflenen doğrultuda yığın ve yüzey özelliklerine sahip olmaktadır. Plazmanın karmaşık doğal yapısı gereği, bir materyal yüzeyinde hedeflenen amaca yönelik homojen bir modifikasyonun gerçekleştirilebilmesi ancak plazma frekansı, reaktör geometrisi, kullanılan monomerin kimyasal yapısı, basınç, monomer akış hızı, plazma gücü ve uygulama süresi gibi plazma koşullarının kontrol edilmesiyle mümkün olmaktadır. Bu çalışmada plazma teknolojilerinin temel prensipleri, özellikleri ve gıda endüstrisinde kullanım potansiyelleri irdelenmiştir. Farklı plazma ölçütlerinin uygulamaya etkileri ayrıntılı bir şekilde tanımlanmıştır. Plazma teknolojilerinin farklı gıda uygulamalarıyla bütünleştirilmesi için araştırmaların ne yönde gelişime ihtiyaç duyduğu çalışmada ayrıca vurgulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Plazma polimerizasyonu, sterilizasyon, adhezyon, membran, gıda

NON-THERMAL PLASMA TECHNOLOGIES IN FOOD INDUSTRY

Abstract

Non thermal plasma processing is an alternative technology that has been used to improve surface properties of food contacting materials in many applications. Plasma modification can lead to final products with enhanced properties characterized by desired bulk and surface properties. It is just possible to obtain regular surface characteristics by optimizing the plasma conditions such as plasma frequency and power, reactor geometry, monomer type, flow rate, pressure and exposure time. In this review, theoretical background, characteristics and feasibility of plasma technologies applied to food industry were discussed. The influence of various plasma parameters on the plasma processes was described in detail. The future trends of plasma technologies in food industry were evaluated based on the integration of this technology with various food applications.

Keywords: Plasma polymerization, sterilization, adhesion, membrane, food

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ e-mail: ggulec@gmail.com,

☎ (+90) 2284 226 1217/2316

☎ (+90) 284 226 1225

GİRİŞ

Plazma süreçleri gıda endüstrisinde farklı amaçlarla (1-5) kullanım potansiyeline sahip alternatif bir teknolojidir. Katı bir materyalin kullanım şekli ve etkinliği, yığın özelliği ile eşit ölçüde, yüzey özelliğine bağlı olarak değişir. Özellikle polimerik materyallerin yüzey özellikleri, üretim teknikleri nedeniyle, yığın özellikleri ile paralellik göstermez (6). Bu nedenle kullanımdan önce uygun bir yöntemle yüzey özelliklerinin değiştirilmesine ihtiyaç duyulur. Yaş kimyasal uygulamalarına bir alternatif olarak geliştirilen plazma teknolojisi malzemelerin yığın özellikleri değiştirilmeksizin yüzeyin çok ince bir tabakasında hedeflenen değişime olanak sağlamaktadır (7-8). En yaygın plazma uygulamaları, yüzey temizliği veya aşındırma (1), polimerlerin ıslanabilirlik özelliklerini geliştirme (3), sürtünmeyi azaltma (9), doku kültürü çalışmalarında hücre yapışmasını geliştirme ve yüzey-protein etkileşimlerini değiştirmedir (10).

Doğal koşullarda yüksek ısı etkisiyle plazma oluşumu bilinen bir olgudur. Laboratuvar koşullarında ise plazma, bir elektriksel yük boşalımı ile oluşturulmaktadır. Plazma uygulama şekline bağlı olarak, yüzey aşındırma, yüzeyde madde birikiminin sağlanması ve plazma polimerizasyonu olmak üzere üç temel başlık altında incelenmektedir (8, 11). Yüzeylerde gözeneksiz, muntazam yapılı ince bir film yapısının oluşturulması plazma polimerizasyonunun temel avantajıdır (11). Uygulama tek basamakta göreceli olarak kısa sürede tamamlanmaktadır. Ayrıca yöntem klasik ıslak kimyasal uygulamaları ile kıyaslandığında fazla bir ön işlem ve kimyasal gerektirmediği ve ayrıca da atık kimyasal oluşumu söz konusu olmadığı için çevre dostu bir teknoloji olarak bilinmektedir (12). Yöntem çok geniş bir aralıkta her türlü kimyasalın kullanımına olanak sağladığı için farklı endüstriyel alanlarda çok çeşitli yüzey değişimlerinin gerçekleştirilmesine uygundur (13).

Özellikle son yirmi yılda üzerinde yoğun bir biçimde çalışmalar yapılmış olmasına karşın, plazma, doğal yapısı gereği, mekanizması tam olarak anlaşılamamış çok karmaşık bir süreç olarak bilinmektedir (11). Oluşan polimerik filmin kimyasal yapısı, reaktör geometrisi, plazma gücü, monomer akış hızı, plazma uygulama süresi, plazma frekansı vb. pek çok parametreye bağlı

olarak değişmektedir (12, 14). Plazmanın karmaşık doğal yapısı, modifikasyon işlemi sonrasında da yüzeyin kimyasal bileşiminin kontrol edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle farklı uygulamalarda süreci etkileyen plazma koşullarının çok iyi bir biçimde optimize edilmesi gerekmektedir (3).

Bu araştırma, plazma teknolojisinin temel prensipleri, teorik altyapısı ve gıda sanayinde mevcut olan kullanımı hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir. Literatürden elde edilen veriler ışığında bu teknolojinin gıda sanayinde kullanım potansiyeli ve başarısı tartışılmış ve özetlenmiştir. Mevcut plazma teknolojilerinin farklı gıda uygulamalarıyla bütünleştirilmesi için araştırmaların ne yönde gelişime ihtiyaç duyduğu ayrıca vurgulanmıştır.

PLAZMANIN YAPISI VE TEMEL ÖZELLİKLERİ

Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden oldukça farklı özelliklere sahip olması nedeniyle maddenin dördüncü hali olarak bilinir (15). Genel olarak plazma, güçlü bir radyasyon, elektrik alan veya elektriksel boşalım etkisiyle oluşur veya oluşturulur (6). Plazmada uyarılma, iyonizasyon ve ayrılma reaksiyonları gerçekleşmektedir. Plazma ortamında enerji kazanan serbest elektronlar, ortamdaki diğer atomlar ve moleküllere çarparak enerjilerini transfer ederler. Farklı türlerin birbirleriyle reaksiyona girmeleri sonucu ortamda çok sayıda yeni moleküller, atomlar, radikaller, iyonlar, vb. oluşur (16).

Plazma, gaz sıcaklığına bağlı olarak sıcak plazma ve soğuk plazma olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Sıcak plazmada, ortamda esas olarak çok sayıda iyon vardır (yüksek iyonlaşma derecesi, % 100). Soğuk plazmada ise diğer elemanlardan da (düşük sıcaklıklı partiküller ve atomlar ve göreceli olarak yüksek sıcaklığa sahip elektronlar) önemli miktarda bulunur (düşük iyonlaşma derecesi, % 10^{-4} - % 10). Sıcak plazma, çok yüksek enerji seviyelerine çıktığı için, sadece sıcaklığa dayanımlı inorganik materyallerin (metaller, metal oksitler vb.) modifikasyonlarında kullanılmaktadır. Organik maddelerin plazma ortamında polimerizasyonu ve böylece materyal üzerinde bir polimerik kılıfın oluşturulması için yalnızca soğuk plazma uygulaması etkindir. Bunun başlıca nedeni materyal yüzeyinde oluşan organik polimerik yapının yüksek sıcaklıkta kolaylıkla bozunmasıdır. Soğuk plazmada ortamda

bulunan iyon sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olması nedeniyle ayrıca substrat materyalin de özellikleri etkilenmemektedir (11).

Genel olarak plazma ortamında meydana gelen reaksiyonlar üç temel başlık altında incelenmektedir (16). Birinci tip reaksiyonlar yüzey reaksiyonları olarak bilinir. Bu reaksiyonlarda, gaz fazında bulunan argon, amonyak, karbon monoksit, flor, hidrojen, azot, azot dioksit gibi maddeler ile yüzeydeki türler arasında temelde çapraz bağlanmalar ile yeni fonksiyonel gruplar oluşturulmaktadır (17). İkinci tip reaksiyonlar plazma polimerizasyonu olarak bilinen, yüzeyde polimerik bir film tabakası oluşturan plazma işlemleri olarak bilinir. Plazma polimerizasyonu kendi içerisinde, gaz fazındaki türler arasındaki reaksiyonları, gaz fazındaki türler ile yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonları ve sadece yüzeydeki türler arasındaki reaksiyonları içermektedir (3). Üçüncü tip reaksiyonlar ise materyal yüzeyinde polimerik bir film oluşturmayan sadece yüzeyden aşınma ve kopmalar (ablation/etching) şeklinde meydana gelen plazma reaksiyonlarını kapsar (18). Plazma ortamını tanımlamada Yasuda (12)'nin önerdiği modelde plazma mekanizması birçok radikal basamağını içermektedir. Plazma fazında oluşan radikaller kovalent bağlarla birbirleriyle birleşebilir, veya asetilenik ve aromatik hidrokarbon bazlı monomerler kullanıldığında monomerlerin doymamış bağlarına eklenerek serbest radikal benzeri bir mekanizma izleyebilirler.

Plazma tekniği ile substrat üzerinde biriktirilmiş olan tabakanın genel karakteristik yapısı yüksek çapraz bağlı olması ve aktif grupları içermesidir. Bu aktif gruplar plazma süreci sonrasında yüzeyde yaşanmaya neden olurlar (19). Plazma ile işlem görmüş herhangi bir yüzeydeki aktif gruplar atmosferdeki su buharı ve oksijenle kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir (8). Bu durum plazma modifikasyonu neticesinde elde edilen polimerik yapının etkinliğini azaltmaktadır (20).

Plazma polimerizasyonunda özellikleri değiştirilecek materyal yüzeyinde oluşan polimerin kimyasal yapısı, birikim miktarı (kalınlığı) ve bunların homojenliğini etkileyen birçok parametre vardır (12). Plazma sisteminin yapısı, sıcaklığı ve yoğunluğu farklı endüstriyel uygulamalarda kullanım şeklini belirler (13). Plazma aşındırma ile plazma birikimi veya plazma polimerizasyonu arasındaki denge (8) yük boşalım parametreleriyle kontrol edilmektedir (21-22).

PLAZMA SÜRECİNİ ETKİLEYEN ÖLÇÜTLER

Literatürde gerçekleştirilen plazma çalışmalarında plazma süreçlerinin karmaşık yapısı gereği tam bir mutabakata varılamamış olsa da genel bir yaklaşımla plazma süreçlerinin kinetiği Eşitlik-1 kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır (14).

$$R_m/F = G \exp(-E_a/(W/F)) \quad (1)$$

Bu eşitlikte R_m , kütle birikim hızını; F , akış hızını; W , plazma gücünü; E_a , aktivasyon enerjisini ve G , reaktör geometrisini ifade etmektedir.

Plazma frekansı

Direkt akım (DC) ve alternatif akım düşük frekans (LF, 40 kHz), radyo frekansı (RF, 13.56 MHz) veya mikrodalga (MW, 2.45 GHz) kullanılabilen yük boşalım sistemleridir (6). Plazmada yüksek fonksiyonel kazanım düşük güç ve monomer akış hızı ile ilişkilendirilmiştir. Son yıllarda, sistem içerisinde monomer alıkonmasını daha fazla arttırmak için vurgulu yük boşalımı tercih edilmektedir. İstenen homojenlik, sistem esnekliği, fiyat ve hız değerlerine göre farklı sistemlerden uygun olanı seçilir.

Reaktör geometrisi

Reaktör geometrisi yüzeye biriken polimerin kimyasal yapısı ve kalınlığını, dolayısıyla kaplamanın her iki yönden de homojenitesini etkileyen önemli hususlardan biridir. Plazma polimerizasyonunda değişik şekillerde tasarlanmış reaktörler kullanılmaktadır (23). Reaktör geometrisi monomerin akış dinamiğini etkilemektedir. Monomerin plazma bölgesinden geçiş hızı (alıkonma süresi) ve şekline (türbülent, laminar, vb.) bağlı olarak birikimin kimyasal yapısı ve homojenitesi değişir.

Monomerin kimyasal yapısı

Plazma sürecinin hızı ve yapısı kullanılan inorganik gaz veya organik monomerin yapısına sıkı sıkıya bağlıdır (12). Uygulamalarda, yüzeylerin genelde alkol, aldehit, primer amin, tiyol, karboksil ve epoksi gruplarınca zenginleştirilmesi hedeflenmektedir (24). Azot, oksijen ve amonyak gibi inorganik gazlar plazma ortamında polimerik bir yapı oluşturmazlar. Bu türler işlem gören yüzey üzerinde yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlayacak şekilde yüzey özelliklerini değiştiren ve yüzeye tek bir atom veya molekül parçalarının eklenmesini sağlayan türlerdir (22).

Monomerin kimyasal yapısı ve özellikle doymamışlık derecesinin plazma sürecinin hızına etkisi çok önemlidir. Örneğin benzer reaksiyon koşullarında, üçlü bağ içeren asetilen ikili bağ içeren etilenden daha hızlı polimerize olmaktadır. Plazma sistemlerinde yapısı kolay kontrol edilebilir, yeterli uçuculuğa sahip ve yüksek birikim hızına sahip monomerler tercih edilmektedir (25).

Monomer akış hızı

Monomer akış hızı hem birikim miktarını hem de dolaylı olarak biriken polimer kimyasını değiştirmektedir. Plazma sistemlerinde monomer akış hızı genellikle bir iğne vana ile kontrol edilmektedir (26). Monomer akış hızının artmasıyla genellikle birikim doğrusal olarak azalır. Özellikle vakum plazma sistemlerinde aktif türlerin substrat materyale ulaşması engellenir ve vakum ile dışarı atılır. Düşük monomer besleme hızlarında, konvektif akım terimlerinin etkisinin azalmasıyla difüzyonun baskın olacağı durumda reaktöre beslenen hemen hemen tüm monomerin polimerize olarak yüzeyde birikmesi mümkün olmaktadır.

Basınç

Basınç plazma ortamının yapısını dolayısıyla polimerizasyon hızı ve yüzeyde biriken polimer yapısını etkileyen önemli bir parametredir. Sistem basıncı direkt olarak alıkonma süresini ve ortalama elektron enerjisini etkiler. Yüksek basınç birikim hızının homojenliğini olumsuz yönde etkilediği için (26) plazma süreçleri genellikle düşük basınçta (10-100 Pa) gerçekleştirilmektedir. Ancak, bu durum pahalı vakum sistemlerini gerektirmekte ve uygulamaların kesikli süreçlerle sınırlı kalmasına neden olmaktadır (25). Son yıllarda atmosferik plazma teknolojisi düşük maliyeti ve sürekli sistemlerde kullanım olanağı nedeniyle tercih edilmektedir (13, 27). Oksidasyon, çapraz bağlanma, amino gruplarının birikimi ve yüzey temizleme gibi işlemlerde atmosferik plazma ile vakum plazmanın benzer özellikler gösterdikleri saptanmıştır (27). Ancak atmosferik plazmada partikül yoğunluğu ve gaz sıcaklığı vakum plazmaya kıyasla daha fazladır. Benzer şekilde moleküllerin çarpışma hızı daha yüksektir. Buna karşın, atmosferik plazmada elektron yoğunluğu, iyonizasyon derecesi ve elektron sıcaklığı vakum plazmaya kıyasla daha düşüktür.

Plazma gücü

Plazma gücündeki artış enerji kazanmış elektronların yoğunluğunun artmasına ve elektrot üzerinde daha fazla iyon bombardımanına neden olmaktadır (26). Genellikle boşalım gücü arttıkça polimer birikim miktarı artar. Elektriksel boşalım reaktöründe tamamen gerçekleştikten sonra ilave edilen voltajın serbest radikallerin üretimini artırmadığı, böyle durumlarda monomerin akış miktarının, polimer birikimini belirleyen parametre olarak önem kazandığı not edilmelidir (22).

Plazma uygulama süresi

Plazma polimerizasyonunda yatışkın duruma ulaşıldıktan sonra, sürenin artmasıyla yalnızca kaplama kalınlığı artmakta, polimerizasyon hızı ve yüzeyde biriken polimerin yığın yapısında önemli bir değişiklik olmamaktadır. Çok uzun işlem sürelerinde ise yüzey yıkımının negatif etkisi fonksiyonel grupların pozitif etkisine üstün gelmekte ve yüzeydeki fonksiyonel grupların sayısı azalmaktadır (4).

İç elektrot açıklığı

İç elektrot açıklığı da plazma polimerizasyonunun hızını etkileyen önemli bir faktördür. Genellikle, iç elektrot açıklığı daraltıldığında (yüksek elektron yoğunluğu) hız artmaktadır. Artış miktarı bir pik değerini geçtikten sonra hız lineer olarak azalmaktadır (28).

UYGULAMA ALANLARI

Adhezyon özelliklerinin geliştirilmesi

Ambalaj malzemesi olarak kullanılan polimerik yapıdaki materyallerin, çok katlı malzeme elde etmek için diğerleri ile lamine edilmesi veya boyanabilmesi, baskı yapılabilmesi ve metalize filmlerle kaplanabilmeleri için yeterli adhezyon sağlanması gereklidir (15). Adhezyon kuramının teorisi çok karmaşık olsa bile gıda sanayinde yararlanılan her türlü malzeme için gerekli olan en önemli adhezyon kuramı adsorpsiyon ve yüzey enerjisi kuramıdır (29).

Katılarda yapışma olaylarında yüzey enerjileri önemli olup, temas halinde iki katı yüzeyin birbirine ilgisi bu enerjilerle açıklanmaktadır (3). Gıda sanayinde hidrofobik özellikte kaplamalar teflon benzeri su itici yüzeylerin elde edilmesi, bu yüzeylere korozyon direnci kazandırılması, membran

uygulamalarında ıslanma probleminin önüne geçilmesi gibi nedenlerle ihtiyaç duyulmaktadır (30-31). Ayrıca hedef mikroorganizmanın türüne bağlı olarak, yüzeylere mikrobiyal tutunmanın engellenmesi katı materyalin yüzey enerjisinin azaltılması ile mümkündür. Buna karşın, akışkan ortamlarda kullanılan çoğu membran uygulamalarında etkin su akışının sağlanması ve özellikle protein birikimine bağlı olarak ortaya çıkan membran kirlenmesi sorununun önüne geçilmesi için yüksek hidrofilik özellikte yüzey modifikasyonlarına gerek duyulmaktadır. Bir malzemenin adhezyon özellikleri uygulama şekline bağlı olarak değiştirilirken iletkenlik, ısı ve mekanik dayanım gibi temel yığın özelliklerde en az değişim oluşması istenmektedir.

Plazma sterilizasyonu ve dekontaminasyon

Son yıllarda, gıda sanayi ve medikal alanda özellikle polimer temelli sıcaklığa duyarlı materyallerin kullanımının artması alternatif sterilizasyon tekniklerinin geliştirilmesini gerektirmiştir (32). Isıl işlem kullanımı sıcaklığa duyarlı gıdaların duysal, besinsel ve fonksiyonel özellikleri üzerine de olumsuz etki göstermektedir. Gaz plazma sterilizasyonu düşük sıcaklık aralıklarında etkin olduğu için bu kapsamda kullanıma uygundur (13). Plazma sterilizasyonunda plazma ortamında oluşturulan elektron ve iyon yoğunluğunun fazla olması istenmektedir (15). Plazma ortamında var olan çeşitli kimyasal türlerin ve ultraviyole ışığın mikroorganizmalar üzerindeki öldürücü etkisi bilinmektedir (33). Plazma sterilizasyonun etki mekanizması üç temel aşamadan meydana gelmektedir. Birinci aşama, ultraviyole ışınla etkisiyle mikroorganizmanın genetik materyalinde hasar oluşmasını içerir. Işıma etkisiyle atomik düzeyde ara yüzeylerde kopmaların artması sonucu mikroorganizmaların yüzeyden aşındırılması ikinci aşamayı oluşturur (15). Üçüncü aşamada plazma ortamında meydana gelen reaktif parçacıkların termodinamik koşullar altında girdikleri kimyasal etkileşimler sonucu mikroorganizmalar üzerinde olumsuz bir etki ortaya çıkmaktadır (34-35). Oksijen temelli plazmalar sterilizasyon etkinliği bakımından daha verimlidir. Oksijen plazmasına azot gazı ilave edilmesi ultraviyole emisyonunun yoğunluğunu arttırmakta ve dolayısıyla plazma sterilizasyonun etkinliğini arttırmaktadır (32).

Plazma uygulamalarının birçok ısı ve dezenfektanlara karşı dirençli sporlu mikroorganizmalar, fungal

patojenler ve virüsler üzerine etkili oldukları bilinmektedir (36). Gıdaların yüzey dekontaminasyonunda özellikle atmosferik plazma olmak üzere çeşitli plazma sistemleri sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle tohumlar olmak üzere çeşitli hububat ürünlerinde ve baharatlar gibi kurutulmuş gıdalarda kullanım imkânları üzerine halen detaylı çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

Plazma süreçleri ayrıca gıda endüstrisinde kullanım alanı bulan materyal yüzeylerinde protein ve mikrobiyel hücre birikiminin engellenmesi amacıyla da kullanılmaktadır (2). Gıda makine ve donanımlarında biyofilm oluşumu işletme maliyetlerini arttırmakta ve gıda güvenliği ve kalitesini etkileyerek çeşitli sağlık sorunlarına neden olmakta (10) ve yüzey korozyonunu hızlandırmaktadır (37). Materyal yüzeylerini hücre tutunmasına karşı stabilize etmek için genellikle iki yöntem izlenmektedir. Bunlardan bir tanesi yüzey enerjisini azaltılması, diğeri ise yüzey hidrofilitésinin artırılması ve dolayısıyla yüzeyde sterik engellemeler oluşturacak yapıların ortaya çıkarılmasıdır (10).

Membran uygulamaları

Endüstride en çok uygulanan membran ayırım prosesleri, mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) dur. Süreç koşullarının kullanılan membran materyali de dahil olmak üzere optimize edilmesi membran teknolojisinin uygulama alanını genişletmektedir. Bu amaca yönelik olarak piyasada ticari olarak mevcut olan polimerik membran yapılarının kimyasal ya da fiziksel bir yöntemle modifikasyonu yoluna gidilmektedir (38-39). Bir membranın yüzey modifikasyonun amacı ya membran performansını düşüren istenmeyen yüzey etkileşimlerini minimize etmek ya da seçiciliği geliştirmek veya tamamen yeni bir ayırım fonksiyonu yaratmak amacıyla yüzeye ilave etkileşimler (affinite veya katalitik özellikler) kazandırmaktır.

Polimerik membranların performans değerlendirmesinde dikkate alınan en önemli ölçütler seçicilik ve membrandan geçen maddenin geçiş hızıdır (40). Ayrıca dayanıklılık, kimyasal ve ısı kararlılık, biyolojik çevre ile uyum gibi diğer faktörler de göz önünde bulundurulmaktadır. Biyoteknolojik bir uygulamada membran kullanımını sınırlayan en önemli etmen bu tip

uygulamalarda kullanılan sıvıların viskoz özelliklerine bağlı olarak membranların belli bir sürede tıkanmasıdır (41). Membran kirlenmesi bu sistemlerinin ömrünü azaltmakta ve dolayısı ile de ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Ayrım süreçlerinde membran kirlenmesinin engellenmesi için membranların hidrofobik karakterlerinin mümkün olduğunca hidrofilik yöne çekilmesi gerekmektedir (21). Bir membran yüzeyinin herhangi bir plazma polimeri ile kaplanmasıyla yüzeyde amino, epoksid, aldehit, karboksil ve benzeri pek çok fonksiyonel grup oluşturulmaktadır (42). Son yıllarda, plazma polimerizasyonu ile MF veya UF membranların gözenek yapısı ve büyüklüğü değiştirilerek yeni NF veya RO membranlar elde edilmesi ve bu membranların akışkan sistemlere adaptasyonları yeni bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır (38, 43). Gıda endüstrisinde membran yüzeyleri ayrıca, enzim immobilizasyonu için destek materyali olarak kullanılmaktadır (44). Plazma yöntemiyle membran yüzeylerinde enzim tutuklamaya olanak sağlayan reaktif gruplar oluşturmak mümkündür (45). Plazma ortamında polimer yüzeyinden kopmalara neden olan reaksiyonlar gözenekli membranlarda gözenek çapının genişlemesine neden olmaktadır. Yüzeylerde polimerleşmeye neden olan reaksiyonlar ile de yüzeyde ince bir tabaka birikimi sağlanmakta ve gözenek çapı daraltılmaktadır (46). Düşük basınç ve düşük sıcaklık plazma polimerizasyon tekniği, molekül ağırlıkları birbirine yakın olan oligo-, di- ve monosakkaritlerin birbirlerinden ayrılmasını sağlamaya yönelik modifikasyon çalışmalarında başarıyla kullanılmıştır (4).

Biyosensör geliştirilmesi

Medikal, gıda ve çevre uygulamalarında hızlı ve tekrarlanabilir bileşen analizine imkân sağlayan cihazların geliştirilmesinde plazma yüzey modifikasyonlarından faydalanılmaktadır (5). Bu cihazlar spesifik bir analit konsantrasyonuna oransal karşılık olarak alınan cevabı dijital bir elektronik sinyale dönüştürecek şekilde tasarlanmaktadır. Bir biyosensörün etkinliğini belirleyen faktörler cevap süresi, hassasiyet, stabilite, tekrarlanabilirlik ve tekrar kullanılabilirliktir. Bu nedenle bu tür cihazlara yapısal bir değişime izin vermeksizin yüksek aktivitede biyomolekül tutuklanmasını sağlamak çok önemlidir (47). Özellikle mikrosensör çalışmalarında kesinlikle

kalın bir polimerik film tabakası tercih edilmediği için plazma teknolojisi geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (26).

Gıda sanayii ve medikal uygulamalarda en çok kullanılan katalitik biyosensör glukoz sensörüdür. Glukoz sensörünün oluşumunda kullanılan biyolojik bileşen glukoz oksidaz enzimidir. Bu enzim reaksiyon sonucunda hidrojen peroksit oluşturur ve bu oluşum bir amperometrik oksijen elektrodu veya platin, gümüş veya altın gibi bir metal elektrot ile tespit edilir. Elektrot yüzeylerinde oluşturulan plazma polimerleri bu tür sensörlerde immobilizasyon matrisi olarak kullanılmaktadır (45). Ayrıca plazma ortamında polimerleştirilmiş hekzametildisiloksan filmler nemlilik ölçümü için sensör geliştirilmesi çalışmasında başarılı bir biçimde kullanılmışlardır (48). Antijen-antikor benzeri etkileşim temeline dayanan affinite membranları da medikal ve gıda sanayi uygulamalarında geniş kullanım alanı bulmaktadır (17, 49). Bağlanma etkisini tespit eden çevirici genellikle bir kütle hassas Quartz Crystal Microbalance (QCM) sistemidir (50). QCM çalışma prensibi yüzeyindeki kütle değişimine paralel olarak sahip olduğu rezonans frekansındaki değişimin ölçülmesi temeline dayanan sensör sistemidir.

SONUÇ

Gıda sanayinde süreç verimliliğini arttırmak, ekonomik kazanım sağlamak ve güvenli ve kaliteli gıda üretimi sağlamak için katı materyal yüzeylerinin uygun bir yöntemle hedefe yönelik değiştirilmesi gerekmektedir. Islak kimyasal yöntemlerine kıyasla son yıllarda yüzey modifikasyonlarında daha temiz, hızlı, etkin ve çevre dostu bir uygulama sağlayan plazma süreçleri tercih edilmektedir. Klasik yöntemlerle polimerleşmesi mümkün olmayan kimyasal türler de plazma teknolojisi ile polimerleştirilebilmektedir. Plazma ile elde edilmiş polimerlerin yapısında bulunan çapraz bağların yüksek olması polimer zincirlerinin kolay bozunmasını engellemektedir. Plazma sterilizasyonu, medikal alanda ve gıda sektöründe ısıya duyarlı malzemelerin sterilizasyonunda başarıyla kullanılmaktadır. Plazma teknolojisi, farklı ürünlerde ve ürün işlevlerinde yüksek kalite düzeyi sağlamak ve hem güvenli, hem de çevre dostu bir süreç akışı oluşturmaktadır. Özellikle

vakum sistemi gerektiren plazma süreçleri göreceli olarak maliyet artışına neden oldukları için uygulamanın hedefi ve gereklilikleri gözetilerek yeni plazma sistemlerinin tasarlanması üzerine çalışmaların devam ettirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, plazma süreçlerinin karmaşık doğası gereği, sistem üzerine etkili parametrelerin uygulamaya özgü olarak optimize edilmesi gereklidir.

KAYNAKLAR

1. Laroussi M. 2005. Low-temperature plasma based sterilization: Overview and state-of-the-art. *Plasma Process Polym*, 2(5), 391-400.
2. Şen Y, Bağcı U, Güleç HA, Mutlu M. 2012. Modification of food contacting surfaces by plasma polymerization technique: reducing the biofouling of microorganisms on stainless steel surface. *Food Bioprocess Tech*, 5 (1), 166-175.
3. Güleç HA, Sarioğlu K, Mutlu M. 2006. Modification of Food Contacting Surfaces by Plasma Polymerisation Technique: Part I: Determination of Hydrophilicity, Hydrophobicity and Surface Free Energy by Contact Angle Method. *J Food Eng*, 75(2), 187-195.
4. Güleç HA, Topaçlı A, Topaçlı C, Albayrak N, Mutlu M. 2010. Modification of cellulose acetate membrane via low-pressure plasma polymerization for sugar separation applications Part I: Membrane development and characterization. *J Membrane Sci*, 350 (1-2), 310-321.
5. Çökeliler D, Mutlu M. 2002. Performance of amperometric alcohol electrodes prepared by plasma polymerization technique. *Anal Chim Acta*, 469, 217-223.
6. Denes FS, Manolache S. 2004. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Prog Polym Sci*, 29, 815-885.
7. Jampala SN, Manolache S, Gunasekaran S, Denes FS. 2005. Plasma-enhanced modification of xanthan gum and its effect on rheological properties. *J Agr Food Chem*, 53, 3618-3625.
8. Siow KS, Britcher L, Kumar S, Griesser HJ. 2006. Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization-A review. *Plasma Process Polym*, 3, 392-418.
9. Bringmann P, Rohr O, Gammel FJ, Jansen I. 2009. Atmospheric pressure plasma deposition of adhesion promotion layers on aluminium. *Plasma Process Polym*, 6, 496-502.
10. Kumar V, Pulpytel J, Giudetti G, Rauscher H, Rossi F, Arefi-Khonsari F. 2011. Amphiphilic copolymer coatings via plasma polymerisation process: switching and anti-biofouling characteristics. *Plasma Process Polym*, 8, 373-385.
11. Friedrich J. 2011. Mechanisms of plasma polymerization – Reviewed from a chemical point of view. *Plasma Process Polym*, 8, 783-802.
12. Yasuda HK. 2005. Some important aspects of plasma polymerization. *Plasma Process Polym*, 2, 293-304.
13. Meidanshahi FS, Madanipour K, Shokri B. 2012. Investigation of first and second ionization on optical properties of atmospheric plasmas. *Opt Commun*, 285, 453-458.
14. Biederman H, Kylian O. 2011. Some remarks to macroscopic kinetics of plasma polymerization. *Plasma Process Polym*, 8, 475-477.
15. Kim Y, Kim KJ, Lee Y. 2009. Surface analysis of flourine-containing thin films fabricated by various plasma polymerization methods. *Surf Coat Tech*, 203, 3129-3135.
16. Lee HJ, Jung H, Choe W, Ham JS, Lee JH, Jo C. 2011. Inactivation of *Listeria monocytogenes* on agar and processed meat surfaces by atmospheric pressure plasma jets. *Food Microbiol*, 28, 1468-1471.
17. Chen KS, Chen SC, Lin HR, Yan TR, Tseng CC. 2007. A novel technique to immobilize DNA on surface of a quartz crystal microbalance by plasma treatment and graft polymerization. *Mat Sci Eng C-Biomim*, 27, 716-724.
18. Weibel DE, Vilani C, Habert AC, Achete CA. 2007. Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes. *J Membrane Sci*, 293, 124-132.
19. Swaraj S, Oran U, Lippitz A, Friedrich JF, Unger WES. 2007. Aging of plasma-deposited films prepared from organic monomers. *Plasma Process Polym*, 4, 784-789.
20. Ruiz JC, St-Georges-Robillard A, Theresy C, Lerouge S, Wertheimer MR. 2010. Fabrication and characterisation of amine-rich organic thin films: focus on stability. *Plasma Process Polym*, 7, 737-753.
21. Morent R, De Geyter N, Beaurain A, Van Vlienberghe S, Dubruel P, Payen E. 2011. Influence of operating parameters on plasma polymerization of acrylic acid in a mesh-to-plate dielectric barrier discharge. *Prog Org Coat*, 70, 336-341.
22. Hegemann D, Körner E, Albrecht K, Schütz U, Guimond S. 2010. Growth mechanism of oxygen containing functional plasma polymers. *Plasma Process Polym*, 7, 889-898.
23. De Geyter N, Morent R, Van Vlienberghe S, Frere-Trentesaux M, Dubruel P, Payen E. 2011. Effect of electrode geometry on the uniformity of plasma-polymerized methyl methacrylate coatings. *Prog Org Coat*, 70, 293-299.
24. Tatoulian M, Arefi-Khonsari F, Borra JP. 2007. Deposition of organic coatings at atmospheric pressure from liquid precursors. *Plasma Process Polym*, 4, 360-369.

25. Morent R, De Geyter N, Jacobs T, Van Vlierberghe S, Dubruel P, Leys C, Schacht E. 2009. Plasma-polymerization of HMDSO using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Plasma Process Polym*, 6, 537-542.
26. Hiratsuka A, Karube I. 2000. Plasma polymerized films for sensor devices. *Electroanal*, 12(9), 695-702.
27. Shenton MJ, Stevens GC, Wright NP, Duan X. 2002. Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas. *J Polym Sci A1*, 40, 95-109.
28. Ledernez L, Yasuda H, Olcaytug F, Gemetz F, Urban G. 2007. Pressure dependence of plasma polymerization of methane at constant W/FM. *Plasma Process Polym*, 4, 794-796.
29. Awaja F, Gilbert M, Kelly G, Fox B, Pigram PJ. 2009. Adhesion of polymers. *Prog Polym Sci*, 34, 948-968.
30. Assis OBG, Hotchkiss JH. 2007. Surface hydrophobic modification of chitosan thin films by hexamethyldisilazane plasma deposition: effects on water vapour, CO₂ and O₂ permeabilities. *Packag Technol Sci*, 20, 293-297.
31. Topala I, Asandelusa M, Spridon D, Dumitrascu N. 2009. Hydrophobic coatings obtained in atmospheric pressure plasma. *IEEE T Plasma Sci*, 37(6), 946-950.
32. Kim B, Yun H, Jung S, Jung Y, Jung H, Choe W, Jo C. 2011. Effect of atmospheric plasma on inactivation of pathogens inoculated onto bacon using two different gas compositions. *Food Microbiol*, 28, 9-13.
33. Vasilev K, Griesser SS, Griesser HJ. 2011. Antibacterial surfaces and coatings produced by plasma techniques. *Plasma Process Polym*, 8, 1010-1023.
34. Moisan M, Barbeau J, Crevier MC, Pelletier J, Philip N, Saoudi B. 2002. Plasma sterilization: methods and mechanisms. *Pure Appl Chem*, 74(3), 349-358.
35. Leipold F, Kusano Y, Hansen F, Jacobsen T. 2010. Decontamination of a rotating cutting tool during operation by means of atmospheric pressure plasmas. *Food Control*, 21, 1194-1198.
36. Noriega E, Shama G, Laca A, Diaz M, Kong MG. 2011. Cold atmospheric gas plasma disinfection of chicken meat and chicken skin contaminated with *Listeria innocua*. *Food Microbiol*, 28, 1293-1300.
37. Sanghini S, Paulussen S, Terryn H. 2011. Atmospheric pressure plasma technology: a straightforward deposition of antibacterial coatings. *Plasma Process Polym*, 8, 59-69.
38. Chen J, Li J, Zhao ZP, Wang D, Chen CX. 2007. Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration membrane by low-temperature plasma: 5. Grafting of styrene in vapor phase and its application. *Surf Coat Tech*, 201, 6789-6792.
39. Bartolo L, Morelli S, Piscioneri A, Lopez LC, Favia P, d'Agostino R, Driolli E. 2007. Novel membranes and surface modification able to activate specific cellular responses. *Biomol Eng*, 24, 23-26.
40. Ulbricht M. 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47, 2217-2262.
41. Rios GM, Belleville MP, Jeanjean DP. 2007. Membrane engineering in biotechnology: *quo vamus?* *Trends Biotechnol*, 25(6), 242-246.
42. Zhou C, Wang Z, Liang Y, Yao J. 2008. Study on the control of pore sizes of membranes using chemical methods Part II. Optimization factors for preparation of membranes. *Desalination*, 225, 123-138.
43. Bryjak M, Gancarz I, Smolinska K. 2010. Plasma nanostructuring of porous polymer membranes. *Adv Colloid Interfac*, 161, 2-9.
44. Güleç HA, Gürdaş S, Albayrak N, Mutlu M. 2010. Immobilization of *Aspergillus oryzae* β -galactosidase on low pressure plasma modified cellulose acetate membrane by polyethyleneimine for production of galactooligosaccharide. *Biotechnol Bioproc E*, 15 (6), 1006-1015.
45. Alp B, Mutlu S, Mutlu M. 2000. Glow-discharge-treated cellulose acetate (CA) membrane for a high linearity single-layer glucose electrode in the food industry. *Food Res Int*, 33, 107-112.
46. Tran TD, Mori S, Suzuki M. 2007. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. *Thin Solid Films*, 515, 4148-4152.
47. Chu LQ, Knoll W, Förch R. 2009. Plasma-polymerized non-fouling thin films for DNA immobilization. *Biosens Bioelectron*, 25, 519-522.
48. Guermat N, Belle A, Sahli S, Segui Y, Raynaud P. 2009. Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for humidity sensor development. *Thin Solid Films*, 517, 4455-4460.
49. Karamollaoğlu I, Öktem H, Mutlu M. 2009. QCM-based DNA biosensor for detection of genetically modified organisms (GMOs). *Biochem Eng J*, 44, 142-150.
50. Mutlu S, Çökeliler D, Shard A, Goktas H, Ozansoy B, Mutlu M. 2008. Preparation and characterization of ethylenediamine and cysteamine plasma polymerized films on piezoelectric quartz crystal surfaces for a biosensor. *Thin Solid Films*, 516, 1249-1255.