



Araştırma Makalesi – Research Article

Geliş Tarihi / Received: 30/07/2024

Kabul Tarihi / Accepted: 15/01/2025

Yayın Tarihi / Published: 30/11/2025

Doğal İçerikli, Yenilebilir Kolorimetrik Akıllı Etiket Geliştirilmesi

Development of Natural, Edible Colorimetric Smart Label

Emine Arman Kandırmaz^{1*}

^{1*}Marmara Üniversitesi/ Uygulamalı Bilimler Fakültesi/ Basım Teknolojileri Bölümü/ İstanbul, Türkiye/
earman@marmara.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-4089-6660>

Teşekkür: Prof. Dr. Arif Özcan'a makaleye olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Etik Beyan: Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

Yapay Zeka Etik Beyanı: Yazar bu makalenin hazırlanma sürecinin hiç bir aşamasında yapay zekadan faydalanılmadığını; bu konuda tüm sorumluluğun kendisine(kendilerine) ait olduğunu beyan etmektedir.

Çıkar Çatışması: Çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Finansman: Bu araştırmayı desteklemek için dış fon kullanılmamıştır.

Lisans: CC BY-NC 4.0

Acknowledgements: I would like to thank Prof. Dr. Arif Özcan for his contributions to the article.

Ethical Statement: It is declared that scientific and ethical principles were followed during the preparation of this study and that all studies used are stated in the bibliography.

Artificial Intelligence Ethical Statement: The author declares that artificial intelligence was not utilized at any stage of the preparation process of this article and accepts full responsibility in this regard.

Conflicts of Interest: The author(s) has no conflict of interest to declare.

Grant Support: The author(s) acknowledge that they received no external funding to support this research.

License: CC BY-NC 4.0

Doğal İçerikli, Yenilebilir Kolorimetrik Akıllı Etiket Geliştirilmesi

ÖZ

Akıllı etiketler, gıda bozulması sırasında salınan gazlar ve ortam pH değişimlerine tepki veren kimyasal maddeler kullanılarak üretilmektedir. Gıdalar bozulduğunda, yapılarından farklı gazlar salınır ve ortam pH değeri değişir. Farklı pH değerlerine tepki vererek renk değiştiren (kolorimetrik) indikatör malzemelerin kullanılmasıyla akıllı etiketler tasarlanabilir. Kullanılan indikatörün doğal kaynaklı olması veya sağlığa zararsız olması, gıda ile doğrudan temas açısından önemli bir husustur. Doğal içerikli ve farklı pH değerlerinde tepki veren indikatörler arasında kırmızı lahana, kırmızı pancar, siyah havuç, soğan kabuğu, zencefil ve safran yer almaktadır. Bu çalışmanın amacı, siyah havuç kullanarak bir indikatör mürekkep üretmek ve bu mürekkebi akıllı ambalaj sistemlerinde kullanmaktır. Bu doğrultuda, siyah havucun etken maddesi etil alkol ve saf su ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen renkli karışımlardan katı indikatör boyar maddeleri üretilmiştir. Üretilen indikatör boyar maddenin kimyasal yapısı ATR-FTIR spektrum analizleri ile belirlenmiştir. Üretilen indikatör boyar maddelerin farklı pH değerlerinde gösterdiği renk değişimi, hem görsel olarak hem de UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Ayrıca, üretilen indikatör boyar maddeler ve nişasta içeren mürekkep formülasyonları hazırlanarak, süzgeç kağıdı üzerine serigrafi baskı yöntemiyle uygulanmıştır. Elde edilen etiketlerin taze ve bozulmuş tavuk ile yaptığı renk değişimleri, kolorimetrik olarak spektrofotometre ile analiz edilmiştir. ISO 12647 standardına göre, ΔE (renk farkı) değerinin 29 olduğu belirlenmiş ve bu, iki rengin görsel olarak farklı olduğunu göstermektedir. Bozulmadan önce pembe olan baskılar, tavuğun bozulması ile birlikte beşinci günün sonunda mavi-mor renge dönüşmüş, bu da spektrofotometrik ölçüm sonuçlarıyla desteklenmiştir. Sonuç olarak, siyah havuç boyar maddesinin, tavuk bozulmasını izlemek amacıyla akıllı etiketlerde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Akıllı etiket, Siyah havuç, Kolorimetrik, Basılabilirlik, Doğal renklendirici

Öne Çıkanlar

- Bu çalışma, siyah havuçtan elde edilen doğal indikatör boyar maddelerin, gıda bozulmasının izlenmesine yönelik akıllı etiket sistemlerinde kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.
- Siyah havuç ekstraktı etil alkol ve saf su karışımıyla hazırlanmış; elde edilen indikatörün kimyasal yapısı ATR-FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.
- İndikatör boyar maddelerin pH değişimlerine karşı belirgin kolorimetrik tepkiler verdiği hem görsel olarak hem de UV-Vis spektroskopisi ile nicel olarak doğrulanmıştır.
- Nişasta bazlı mürekkep formülasyonları hazırlanarak serigrafi baskı yöntemiyle süzgeç kağıdına uygulanmış ve renk değişimleri spektrofotometrik analizlerle değerlendirilmiştir.
- Bozulmuş tavuk örneklerinde gözlenen ΔE değerinin 29 olması ve pembe tonun mavi-mor renge dönüşmesi, sistemin tazelik göstergesi olarak yüksek duyarlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

Development of Natural, Edible Colorimetric Smart Label

ABSTRACT

Smart labels are developed using chemicals that respond to gases and pH changes emitted during food spoilage. When food deteriorates, different gases are released, and the pH of the surrounding environment changes. By utilizing pH-responsive (colorimetric) indicator materials, smart labels can be designed. It is essential that the indicator used is derived from natural sources or is non-toxic, as it must be safe for direct contact with food. Natural pH-responsive indicators, such as red cabbage, red beet, black carrot, onion skin, ginger, and saffron, are among the available options. The aim of this study was to develop an ink containing black carrot as an indicator and apply it to smart packaging. To achieve this, the active compounds from black carrot were extracted using ethanol and distilled water. The resulting coloured mixtures were processed into solid indicator dye materials. The chemical structure of the produced indicator dye was determined using ATR-FTIR spectroscopy. The color-changing

behavior of the indicator dye at different pH values was examined both visually and through UV-Vis spectroscopy. Ink formulations incorporating the produced indicator dye and starch were prepared and applied to filter paper using the screen printing method. The color changes of the resulting labels were analyzed colorimetrically using a spectrophotometer for both fresh and spoiled chicken. The ΔE (color difference) value of 29, according to ISO 12647, indicated that the two colors were visually distinct. The prints, initially pink before spoilage, turned blue-purple by the fifth day, corresponding with the spoilage of the chicken. These spectral measurement results support the conclusion that black carrot can be used as an effective indicator for poultry spoilage in smart labels.

Keywords- *Smart label, Black carrot, Colorimetric, Printability, Natural colorant*

Highlights

- This study demonstrates the applicability of natural indicator dyes extracted from black carrot in smart labeling systems designed for monitoring food spoilage.
- The black carrot extract was prepared using an ethanol–distilled water mixture, and the chemical structure of the obtained indicator was characterized by ATR-FTIR spectroscopy.
- The indicator exhibited distinct colorimetric responses to pH variations, which were verified both visually and quantitatively through UV–Vis spectroscopic analysis.
- Starch-based ink formulations were developed and applied onto filter paper using the screen-printing technique, followed by spectrophotometric evaluation of color transitions.
- A ΔE value of 29 and a distinct color shift from pink to blue-purple in spoiled chicken samples confirmed the high sensitivity and potential of the developed system as a freshness indicator.

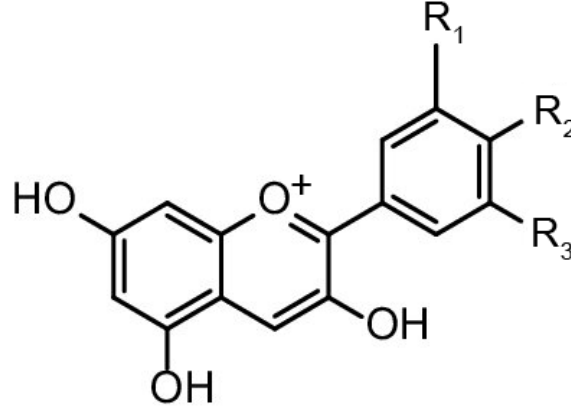
I. GİRİŞ

Yeni gıda paketleme teknolojilerinin kullanımı, doğal ve endüstriyel ihtiyaçlarını karşılamakta, lezzette değişiklik yapmadan tazeliği artırmakta, taşınması kolay ve raf ömrünü de uzatarak tüketici talebini karşılamaktadır [1]. Çalışma koşulları ve günlük ihtiyaçlarımızın değişmesi nedeniyle gıda paketleme sistemlerimiz de değişmiştir [2]. Akıllı ve aktif ambalaj sistemleri gıdaların raf ömrünü uzatmak ve bozulmanın paketten çıkmaksızın izlenebilmesine olanak sağladığı için gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 4]. Akıllı ambalaj, üreticileri, perakendecileri ve tüketicileri ürünlerin kalitesi ve güvenliği hakkında bilgilendirmek için gıda paketlerinde bulunan bir dizi akıllı malzemeyi içerir. Akıllı malzemeler, doğrudan veya dolaylı olarak gıdanın veya gıdayı çevreleyen ortamın kalitesini ve güvenliğini izleyen ve bunları belirli bir şekilde tüketicilere sunan maddelerdir [5]. Akıllı gıda paketleme ile ilgili araştırmalar, veri taşıyıcıları, etiketleri ve paket göstergelerine (tazelik, süre-sıcaklık ve sızıntı) odaklanmıştır [6]. Çoğu hayvansal gıda malzemesi bozulduklarında bazı gazlar ortama salınır ve ortamın pH değeri değişir. Bu değişikliğin basit ve renk değişimine bağlı olarak gözle görülebilir olması, bu tür belirteçlerin kullanıldığı akıllı paket elemanlarının performansını ve kullanımını da artırmaktadır. Ayrıca, ucuz ve kolayca üretilebilmeleri de mümkündür [7, 8]. Gıda ambalajlarında kullanılacak malzemeler gerek Avrupa gerek Amerika gerekse ülkemizde yönetmelikler tarafından sınırlanmaktadır [9-11]. Bir pH değişimine duyarlı akıllı etiket iki temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar taşıyıcı bir polimerik tabaka ve pH değişimine bağlı olarak renk değiştiren aktif renk bileşenidir. Taşıyıcı polimerik fazın, renk değişimi için geçirgenliğe sahip olması, bakteriyel bozulmaya uğramaması, esneklik, transparanlık, tat ve kokuda değişiklik meydana getirmemesi, ucuz ve yaygın olarak bulunması ve regülasyonlara uygun olması gibi özellikleri taşınması beklenir. Bu özelliklere sahip birçok doğal polimer, akıllı ambalaj uygulamalarında kullanılmaktadır. Nişasta, bakteriyel nanoselüloz, kitosan, tara sakızı, polistiren, polivinil alkol ve jelatin bunlardan bazılarıdır. [12-16]. Nişasta, bol miktarda bulunması, uygun fiyatlı olması, iyi biyobozunurluk, biyoyoumluluk ve film oluşturma özellikleri nedeniyle gıda ambalajında mükemmel bir malzemedir [17]. Bununla birlikte, nişasta filmleri hidrofildir, kolay yaşlanır ve zayıf mekanik özelliklere sahiptir, bu nedenle bunlar plastikleştirici eklenerek veya tamamlayıcı özelliklere sahip malzemeler karıştırılarak iyileştirilebilir [18]. Antosiyaninlerin eklenmesiyle aktif ve akıllı kolorimetrik paketleme için film oluşturucu bir malzeme olarak nişasta çok ilgi görmektedir.

Genel olarak, kolorimetrik akıllı etiketlerde kullanılan pH değişimine duyarlı aktif renklendiriciler, bromokresol yeşili, bromokresol moru, bromofenol mavisi ve kırmızı kresol gibi hassas kimyasal pigmentlerdir [19]. Ancak bu ve benzeri kimyasal pH değişimine duyarlı aktif boyarmaddelerin kullanımı çevresel sorunlar ve gıdaya temas eden malzemelere uygulanan kısıtlamalardan dolayı sınırlıdır ve kullanıma uygun değildir [20]. Bunun yerine doğal kaynaklı pH değişimine duyarlı aktif boyar maddelere yönelim vardır [21]. Aktif ambalaj

endüstrisinde kullanılacak doğal kaynaklara örnek olarak zerdeçal, kırmızı lahana, siyah havuç, kırmızı pancar antosiyaninleri ve *Arnebia euchroma* kök ekstresi, siyah fasulye tohumu kabuğu verilebilmektedir [22].

Antosiyanin antosiyanidinlerin glikozitleridir. Birçok çalışmada karşımıza çıkan ve üzerine en fazla araştırma yapılan doğal kaynaklı renklendiricilerden biri olan antosiyaninler içinde buldukları besin kaynaklarına parlak kırmızı renk verirler ve bunun yanında bazı bitkilerde mor-kırmızı pembe gibi tonlarını da görmek mümkündür. Çalışmada renk özellikleri incelenen antosiyaninler bunun yanında yüksek antioksidant aktiviteleriyle birçok sağlık araştırmasında kanserden nörodejeneratif hastalıklara kadar birçok çalışmada da kullanılmaktadır [23]. Antosiyanin kaynağı olarak antosiyanidinlerin on altı türevinin bağlı şekerlerle oluşturduğu bileşikler farklı renk ve tonlarda bulunmaktadır [24]. En fazla karşılaşılan ise antosiyanin siyanidin 3-glikozittir.



Şekil 1. Antosiyaninlerin genel yapısı [25].

Genellikle asidik pH değerlerinde kırmızı, bazik pH değerlerinde mavi-mor renk gösteren antosiyaninler bazen de renksiz olarak ortaya çıkmaktadırlar. Bazılığa doğru kaymayla antosiyanin moleküler yapısında değişimler meydana gelmektedir [26]. Düşük pH değerlerinde flavilyum katyonu (kırmızı) stabildir. pH değeri yükseldikçe bu katyon değişime uğrar ve mavi renk almaya başlar. Bu moleküllerin renginin kararlılığı açılma derecesi ile de ilişkilendirilmektedir. Siyah havuç, kırmızı lahana ve tatlı patates, açılmış antosiyaninlerde yüksektir [27]. Açılmış antosiyaninler, örneğin sıcaklık, ışık vb. çevresel koşullar altında yüksek renk stabilitesine sahiptir.

Antosiyanin içeriğine sahip siyah havuç *Daucus carota ssp. sativus var. atrorubens Alef.* grubuna ait olan siyah havuç Türkiye, Afganistan, Mısır, Pakistan ve Hindistan gibi ülkelerde geleneksel olarak yetiştirilmektedir [28]. Antosiyanin kaynağı olarak kullanılan siyah havucun içeriğinde karbonhidratlar, mineraller (Ca, P, Fe ve Mg), vitaminler (tiyamin, riboflavin, niyasin, folik asit, askorbik asit ve alfa-tokoferol) ve fenolik bileşikler bulunmaktadır. Siyah havucun %86-89 gibi yüksek su içeriği olduğu bilinmektedir. Siyah havucun diğer bitkilerin çoğunda da olduğu gibi içeriği iklim, toprak ve genetik gibi birçok etkene bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Ayrıca, siyah havucun diğer havuç türlerinden daha fazla antioksidan aktivite gösterdiği ve içeriğindeki fenolik bileşiklerinin antosiyanin kaynağı olduğu bilinmektedir. Bu kimyasal bileşikler genellikle siyah havucun dış kısmında yoğunlaşmıştır [29]. Siyah havuç asitlenmiş antosiyaninler bakımından oldukça zengindir. Baskın antosiyanin siyanidin-3-ksilozil-glukozil-galaktozid'in ferulik asit türevidir ve çoğunlukla kafeik, p-kumarik asit ile asitlenmiş antosiyaninleri içermektedir.

Akıllı ambalaj sistemleri ambalaj paketleri açılmadan gıdanın bozulup bozulmadığı hakkında bilgi verirler. Gıda ile temas eden maddeler düzenlenmesi ve insan sağlığı göz önüne alındığında doğal kaynaklarla akıllı etiketlerin üretilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Akıllı ambalaj bileşenlerinin pahalı olması sebebiyle doğal ve halihazırda endüstride kullanılan maddelerle akıllı etiketlerin üretilmesi bu ürünlerin ucuza mal olmasına, daha fazla kullanılabilmesine ve pazarda daha sık kullanılabilmesine olanak sağlar. Bunun dışında basım teknikleri ile üretilen akıllı etiketlerde daha az etken madde ile üretim yapılmasını ve endüstriyel sürekli üretim koşullarının sağlanmasını sağlayarak üretilen ürünün ticarileşmesini kolaylaştırır. Bu amaçla çalışmada siyah havuçtan pH değişimine duyarlı aktif boyar madde ekstrakte edilmiş ve bu boyar madde ile nişasta taşıyıcılığında serigrafik baskı ile akıllı etiketler üretilmiştir. Buda literatüre başka bir bakış açısı kazandırmaktadır. Üretilen etiketlerin çalışması amonyak gazı varlığında ve tavuk eti bozunmasına bağlı olarak kolorimetrik olarak hem gözle hem de spektrofotometre ile incelenmiştir. Spektrofotometre ile yapılan inceleme çalışmayı kalitatiflikten uzaklaştırarak sayısal sonuçlarla netlik kazandırır ki bu da en küçük renk değişimini bile belirlememizi sağlar ve kantitatif sonuçlar vermemize olanak sağlar. Buda yapılan çalışmaların daha güvenilir olması ile literatüre katkı sağlamaktadır.

II. MATERYAL VE METOT

A. Materyal

Mısır nişastası (nem içeriği %11.7, protein %0.23, yağ %0.075, kül içeriği %0.08), etil alkol (%99) Sigma-Aldrich Chemie GmbH Taufkirchen'den temin edilmiştir. Siyah havuç (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) yerel piyasadan satın alınıp kullanılıncaya kadar 4°C'de saklanmıştır.

B. Metot

Siyah havuç yüzey alanını artırmak amacıyla rendelenmiş ve elde edilen 1 birim kütle meyve parçaları 5 birim hacim %50etanol-%50 su (sitrik asit ile 0,1 N'e ayarlanmış) içeren çözücü literatüre uygun olarak [30] 25°C'de 2 saat süre ile karıştırılarak renklendirici maddenin sıvı faza alınması sağlanmıştır. Meyve kalıntıları süzülerek renkli sıvıdan ayrılmıştır. Elde edilen renkli sıvıdan 3 birim çözücü uzaklaştırılana kadar 35°C'de vakum ekstraksiyonuna tabi tutulup daha sonra kalan koyu renkli sıvı ekstrakt 7500 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Kalan renkli madde vakumlu etüvde 25°C'de 24 saat kurutulmuştur. Üretilen katı doğal boyar maddelerin kimyasal yapısı Perkin-Elmer Spectrum 100 ATR-FTIR spektrofotometre ile (650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında) karakterize edilmiştir. Ayrıca katı boyar maddenin farklı pH değerlerindeki renk karakteri Shimadzu UV-2450 model UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir [31].

Üretilen indikatör boyar maddenin kullanılarak Tablo 1'deki formülasyonda nişasta bağlayıcılı, su çözücülü serigrafik mürekkepleri literatüre uygun olarak üretilmiştir [5]. Üretim öncesi nişasta-su karışımından oluşan mürekkep bağlayıcı fazı hazırlanmıştır. Siyah havuçtan üretilen konsantre boya bağlayıcı faza eklenmiştir. Elde edilen karışım homojenize olması için yüksek devirli bir karıştırıcı ile 750 rpm'de 10 dakika karıştırılmış ve viskozite 20 saniyeye ayarlanana kadar yavaş yavaş su ilave edilmiştir. Mürekkepler hazırlanır hazırlanmaz hemen baskıya geçilmiştir.

Tablo 1. Doğal boyar madde içeren serigrafik mürekkebi formülasyonu

İçerik	Kullanım amacı	Miktar (%)
Antosiyanin	Renklendirici	25
Nişasta	Bağlayıcı	6
Su	Çözücü	69

Üretilen mürekkepler, ARUS yarı otomatik serigraf baskı makinesi ile 77 tpc dokuma sıklığındaki ipek kalıp ile 75° rakle açısı ve 75 shore sertliğine sahip rakle kullanılarak emici süzgeç kâğıdı üzerine zemin baskı yapılmakta kullanılmıştır [32].

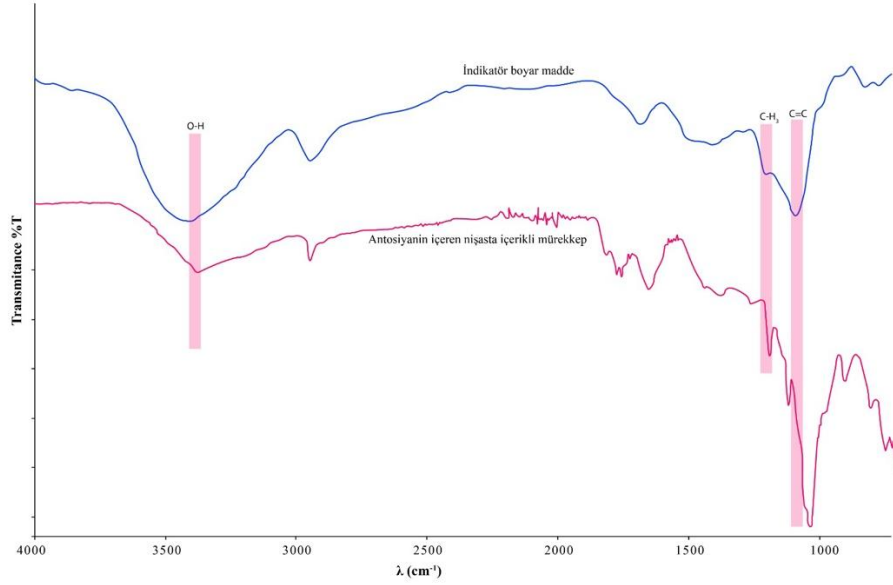
40g'lık tavuk örneği petri kabına yerleştirildi ve tavuğun yakınına kolorimetrik akıllı etiket yerleştirilerek petri kabı parafilm ile kapatılmıştır. Tavuk örneği 4°C'de 7 gün saklandı ve depolama süresince etiketin renk değişimleri günlük olarak kaydedilmiştir [33]. Etiketle meydana gelen değişiklik CIE L*a*b* değerleri, ISO 12647-2:2013 standardına göre X-Rite eXact spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde a değeri kırmızıdan yeşile, b değeri sarıdan maviye ve L değeri açıklıktır. Spektrofotometrenin ölçüm koşulları, polarizasyon filtresi açık, 0/45 geometrisinde, 2° standart gözlemci açısında, D50 ışık kaynağı ile ölçüm aralığı -400 ila 700 nm olarak ayarlanmıştır. Farklı baskıların renkleri arasındaki fark, CIE ΔE 2000, ISO 13655 standardına göre aşağıdaki formül 1'e göre hesaplanmıştır [34].

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2} + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H} \quad (1)$$

Baskıların parlaklık ölçümleri ISO 2813:2014'e uygun olarak BYK-Gardner GmbH micro Tri-gloss 60 geometrisi ile yapılmıştır.

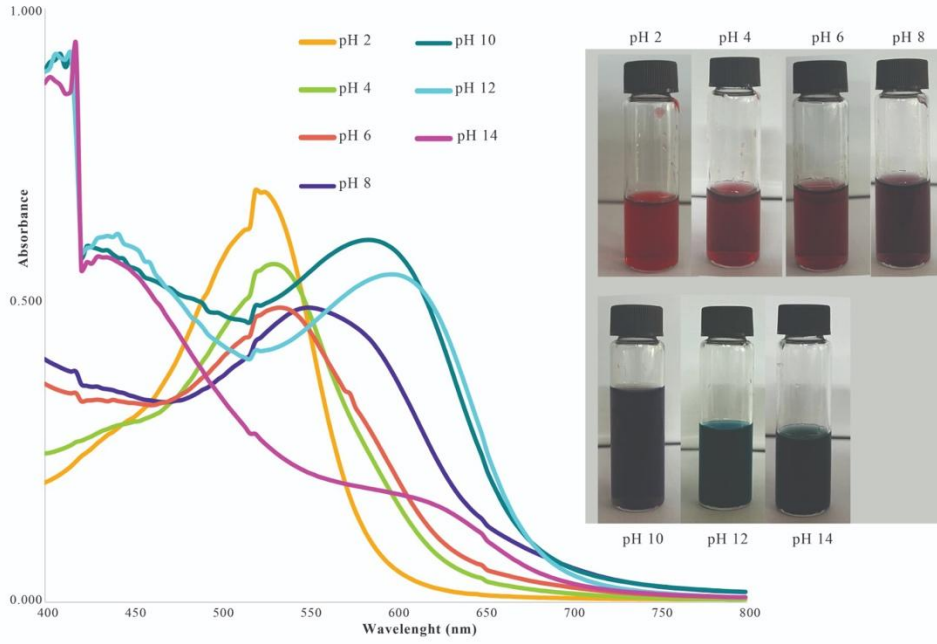
III. SONUÇLAR

Ekstrakte edilip kurutulmuş indikatör boyar maddenin ana grupları Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi (FTIR) spektrumları ile belirlenmiştir. Şekil 2 incelendiğinde 980 cm^{-1} 'de düzlem içi C-H bükülme titreşimi, 1070 cm^{-1} 'de aromatik halkanın C-H gerilme piki, 1620 ve 1447 cm^{-1} 'de benzopiran aromatik halkasının C=O titreşimi ve 1590 cm^{-1} aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimi, 1235 cm^{-1} 'de flavonoid bileşiklerin tipik piran halka gerilme piki 1335 cm^{-1} 'de C-O açılma deformasyon piki, 2921 cm^{-1} 'de asimetrik C-H titreşim bandı ve 3270 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşimi görülmektedir. Buna ek olarak, 1710 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimine ve 1180 cm^{-1} 'de C-O simetrik titreşime karşılık gelen iki maksimum noktası görülmektedir. Bu iki pik ekstrakte başka asil grupları da bulunduğunu gösterir. Sonuçlar literatür ile uyumludur [35]. Antosiyanin içeren nişasta içerikli mürekkepler incelendiğinde ise 3235 cm^{-1} 'de görülen geniş ve güçlü bant O-H gerilmesini, 1339 cm^{-1} 'de C-H deformasyon pikini, 1149 cm^{-1} 'deki pik asimetrik C gerilmesini göstermektedir. Karbonhidratlarda gözlenen C-O-C halka titreşimleri 928 cm^{-1} , 858 cm^{-1} ve 757 cm^{-1} 'de açıkça görülebilmektedir. Antosiyanin ve nişastanın yapısal aydınlatılması birbirine çok benzerdir ancak antosiyanin absorbe olmuş nişasta mürekkeplerde piklerin genliğinde artış meydana gelmiştir. Sonuçlar literatürde de benzer niteliktedir [36].



Şekil 2. İndikatör boyar madde ve Antosiyanin içeren nişasta içerikli mürekkebin FTIR spektrumu

Şekil 3 incelendiğinde siyah havuçtan elde edilen ekstraktın farklı pH değerlerinde renginin değiştiği görüldü. Elde edilen görüntüler incelendiğinde siyah havuç ekstraktı çözeltisinin rengi pH değeri 2-6 olduğunda pembe, pH değeri 7 olduğunda mor, pH değeri 8'den 10'a çıkarıldığında mavi ve son olarak pH değeri 11'e ulaştığında ise gri renkte olduğu belirlenmiştir. Siyah havuç ekstraktının renk kaymaları, asidik koşullarda flavilyum katyonundan (kırmızı renk) pH değeri 7 ve 8'de mor bir kinoidal anhidrobaza ve koyu mavi-gri bir iyonize anhidrobaza dönüşen antosiyaninlerin yapısıyla ilgilidir [18]. Ayrıca elde edilen farklı pH değerlerindeki değişik renkli çözeltiler UV spektroskopisi ile incelenmiş ve spektrum şekil 3'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde değişen renk ile spektrumun maksimum noktasındaki kayma açıkça görülmektedir.



Şekil 3. Antosiyenin'in farklı pH değerlerindeki renk ve UV spektrumu

Ekstrakte edilen antosiyenin indikatör boyar maddesi ile mürekkep başarılı şekilde hazırlanmış herhangi bir çökme gözlenmemiştir. Üretilen mürekkepler ile serigrafı baskılar süzgeç kâğıdı üzerine yapılmıştır. Elde edilen baskıya ait görseller şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Akıllı mürekkep ile üretilen akıllı etiketlerle tavuk bozunmasının 7 günlük incelenmesi

Üretilen baskılı akıllı etiketler tavuk ile birlikte petri kabına yerleştirilmiş ve etiketin renginde meydana gelen değişiklik spektrofotometre ile ölçülmüş sonuçlar tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Akıllı etiketlerin tavuk bozunması ile renk değişimi

İçerik	L*	a*	b*	ΔE_{00}
Akıllı etiketin taze tavuktaki renkleri	42	24	2	
Akıllı etiketin bozuk tavuktaki renkleri	32	5	-17	29

Tavuk bozulduğunda amonyak, çeşitli aminler, hidrojen sülfid ve türevleri gibi uçucu organik bileşikler açığa çıkarır. Depolama sürelerinin uzamasıyla birlikte, bu bileşikler, ambalajın üst kısmındaki artışıyla birlikte pH'da kademeli olarak değişir [37]. Antosiyenin içeren akıllı etiketler, tavuğun bozulması ile salınan uçucu bileşiklerin konsantrasyonunun artması ile zamana bağlı olarak renk değişimlerine uğramıştır. Sıfırıncı günde akıllı etiketin rengi kırmızı/pembe iken beşinci gün sonunda renk hafif mavi-mor renk almaya başlamıştır. Böylelikle tavukta yukarıda adı geçen bozunma metabolitlerinin salındığı yani tavuğun bozulmaya başladığı belirlenmiştir. Beşinci günden yedinci günde renk koyu mavi mora dönüşmüş ve daha sonra renkte herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir.

IV. DEĞERLENDİRME

Siyah havuçtan başarılı bir şekilde antosiyanin indikatör boyar maddesi ekstrakte edilmiş, elde edilen kimyasal yapısı FTIR ile aydınlatılmıştır. Siyah havuçtan elde edilen ekstraktın farklı pH değerlerinde renginin değiştiği görülmüştür. Tavuk gibi bir gıdanın bozunmasıyla açığa çıkan amin türevlerinden kaynaklı pH değişimiyle tavuk ambalajında bozulmanın belirlenmesi için tazelik etiketi olarak kullanılabilmesi fikrini açığa çıkarmıştır. Elde edilen indikatör boyar madde ve nişasta kullanılarak sağlığa zararı düşük, sürekli üretime uygun serigrafik mürekkebi üretilmiştir. Üretilen mürekkepte herhangi bir stabilizasyon problemi bulunmamaktadır. Üretilen mürekkeple baskılar başarılı bir şekilde yapılmıştır. Üretilen etiket tavukla birlikte paketlenmiş ve bozunmaya bağlı olarak renk değişimi gözlenmiştir. 5. gün tavuğun bozulmasına bağlı olarak etiketin kırmızı/pembeden mora renk değiştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca spektral olarak kantitatif olarak renk değişimi incelenmiş ve renk farkının (ΔE_{00}) 29 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç ISO 12647'ye göre bu iki rengin aynı renk olmadığını belirtmektedir. Sonuç olarak sağlığa zararı azaltılmış antosiyanin içeren akıllı etiketin tavuk bozunması belirteci olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir. Sonuçlar göz önüne alındığında renklendirici olarak antosiyanin içeren başka bağlayıcılarla farklı mürekkeplerin hazırlanması, değişken veri basılmasına uygun olan dijital baskı sistemine veya ambalaj endüstrisinde en sık kullanılan flekso baskı sistemine entegre edilmesi gelecek çalışmalarla yön gösterebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kondakci, T., & Zhou, W. (2017). Recent applications of advanced control techniques in food industry. *Food and Bioprocess Technology*, 10, 522-542.
- [2] Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Zondervan-van den Beuken, E., & Tobback, P. (2008). Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science & Technology*, 19, S103-S112.
- [3] Gontard, N. (2000). *Panorama des emballages alimentaires actifs. Les emballages actifs, coordonnatrice Gontard N.*, Editions TEC & DOC, Londra, 1-20.
- [4] Yüceer, M., & Caner, C. (2023). Gıda sanayiinde akıllı ambalajlama ve uygulamaları. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, (30), 57-68.
- [5] Ozcan, A., & Arman Kandirmaz, E. (2020). Natural ink production and printability studies for smart food packaging. *Color Research & Application*, 45(3), 495-502.
- [6] Goodarzi, M. M., Moradi, M., Tajik, H., Forough, M., Ezati, P., & Kuswandi, B. (2020). Development of an easy-to-use colorimetric pH label with starch and carrot anthocyanins for milk shelf life assessment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 240-247.
- [7] Ma, Q., & Wang, L. (2016). Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 235, 401-407.
- [8] Drago, E., Campardelli, R., Pettinato, M., & Perego, P. (2020). Innovations in smart packaging concepts for food: An extensive review. *Foods*, 9(11), 1628.
- [9] U.S. Food and Drug Administration (2023). Gıda ambalaj içerikleri. <https://www.fda.gov/food/food-ingredients-packaging> (Erişim tarihi: 30.07.2024).
- [10] European Parliament, Council of the European Union (2024). Avrupa birliği gıda ile temas eden maddeler düzenlemesi. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32004R1935> (Erişim tarihi: 30.07.2024).
- [11] Resmi gazete (2014). Türk gıda kodeksi gıda ile temas eden madde ve malzemelere dair yönetmelik. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/04/20180405-2.htm> (Erişim tarihi: 30.07.2024).
- [12] Zhao, L., Liu, Y., Zhao, L., & Wang, Y. (2022). Anthocyanin-based pH-sensitive smart packaging films for monitoring food freshness. *Journal of Agriculture and Food Research*, 9, 100340.
- [13] Taherkhani, E., Moradi, M., Tajik, H., Molaei, R., & Ezati, P. (2020). Preparation of on-package halochromic freshness/spoilage nanocellulose label for the visual shelf life estimation of meat. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 2632-2640.
- [14] Li, Y., Wu, K., Wang, B., & Li, X. (2021). Colorimetric indicator based on purple tomato anthocyanins and chitosan for application in intelligent packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 370-376.
- [15] Abu-Thabit, N., Hakeem, A. S., Mezghani, K., Ratemi, E., Elzagheid, M., Umar, Y., ... & Ahmad, A. (2020). Preparation of pH-indicative and flame-retardant nanocomposite films for smart packaging applications. *Sensors*, 20(19), 5462.
- [16] Otlis, S., & Sahyar, B. Y. (2019). *New Trends in Smart and Intelligent Food Packaging. In Food Packaging, CRC Press, Florida*, 65-86.
- [17] Cheng, H., Chen, L., McClements, D. J., Yang, T., Zhang, Z., Ren, F., ... & Jin, Z. (2021). Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 70-82.

- [18] Basiak, E., Lenart, A., & Debeaufort, F. (2017). Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. *International journal of biological macromolecules*, 98, 348-356.
- [19] Zhang, X., Lu, S., & Chen, X. (2014). A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn. *Sensors and actuators B: Chemical*, 198, 268-273.
- [20] Shukla, V., Kandeepan, G., & Vishnuraj, M. R. (2015). Development of on-package indicator sensor for real-time monitoring of buffalo meat quality during refrigeration storage. *Food Analytical Methods*, 8, 1591-1597.
- [21] Moradi, M., Tajik, H., Almasi, H., Forough, M., & Ezati, P. (2019). A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness. *Carbohydrate Polymers*, 222, 115030
- [22] Almasi, H., Forghani, S., & Moradi, M. (2022). Recent advances on intelligent food freshness indicators; an update on natural colorants and methods of preparation. *Food Packaging and Shelf Life*, 32, 100839.
- [23] Yeşilören Akal, G. (2019). *Siyah havuç posasından antosiyanin ekstraksiyonu*. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda mühendisliği Anabilimdalı, Ankara.
- [24] Saldamlı, İ. (2007). *Gıda kimyası*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 86-95.
- [25] Chen, S., Jia, Y., Wu, Y., & Ren, F. (2024). Anthocyanin and its Bioavailability, Health Benefits, and Applications: A Comprehensive Review. *Food Reviews International*, 1-24.
- [26] Algarra, M., Fernandes, A., Mateus, N., de Freitas, V., da Silva, J. C. E., & Casado, J. (2014). Anthocyanin profile and antioxidant capacity of black carrots (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) from Cuevas Bajas, Spain. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33(1), 71-76.
- [27] Becerril, R., Nerín, C., & Silva, F. (2021). Bring some colour to your package: Freshness indicators based on anthocyanin extracts. *Trends in Food Science & Technology*, 111, 495-505.
- [28] Kammerer, D., Carle, R., & Schieber, A. (2004). Quantification of anthocyanins in black carrot extracts (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) and evaluation of their color properties. *European Food Research and Technology*, 219, 479-486.
- [29] Smeriglio, A., Denaro, M., Barreca, D., D'Angelo, V., Germanò, M. P., & Trombetta, D. (2018). Polyphenolic profile and biological activities of black carrot crude extract (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.). *Fitoterapia*, 124, 49-57.
- [30] Guldiken, B., Boyacioglu, D., & Capanoglu, E. (2016). Optimization of extraction of bioactive compounds from black carrot using response surface methodology (RSM). *Food Analytical Methods*, 9, 1876-1886.
- [31] Chhoden, T., Aggarwal, P., Singh, A., & Kaur, S. (2024). Valorization of black carrot pomace for the development of anthocyanin rich bio functional edible films: implications on structural, morphological and thermal properties for a sustainable approach. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 1-18.
- [32] Klančnik, M., & Koradin, E. (2024). Extraction of Anthocyanin Dye from Staghorn Sumac Fruit in Various Solvents and Use for Pigment Printing. *Coatings*, 14(8), 1025.
- [33] Silva-Corrêa, K. M., & Stefani, R. (2024). Intelligent Films Based on Lobeira Fruit Starch for Fresh Chicken Meat Quality Monitoring. *European Journal of Nutrition & Food Safety*, 16(7), 222-232.
- [34] Çiğil, A. B. (2020, November). Biobased intelligent packaging application. In *Proc 10th Int Symp on Graphic Engineering and Design, Novi-Sad, Serbia* (pp. 12-14).
- [35] Espinosa-Acosta, G., Ramos-Jacques, A. L., Molina, G. A., Maya-Cornejo, J., Esparza, R., Hernandez-Martinez, A. R., ... & Estevez, M. (2018). Stability analysis of anthocyanins using alcoholic extracts from black carrot (*Daucus carota* ssp. *Sativus* var. *Atrorubens* alef.). *Molecules*, 23(11), 2744.
- [36] Erna, K. H., Felicia, W. X. L., Vonnice, J. M., Rovina, K., Yin, K. W., & Nur'Aqilah, M. N. (2022). Synthesis and physicochemical characterization of polymer film-based anthocyanin and starch. *Biosensors*, 12(4), 211.
- [37] Özünlü, O., & Ergezer, H. (2022). Development of novel paper-based colorimetric indicator labels for monitoring shelf life of chicken breast fillets. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(11), e17013.