

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI OZON KONSANTRASYONLARININ**  
**VE OZONLAMA SÜRELERİNİN**  
**PLASTİK FİMLERE ETKİSİ**

**Senem ÖZTÜRK**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANA BİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2009**

T.C.  
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI OZON KONSANTRASYONLARININ  
VE OZONLAMA SÜRELERİNİN  
PLASTİK FİLMLERE ETKİSİ

Senem ÖZTÜRK  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Doç. Dr. Murat ÖZDEMİR

GEBZE  
2009

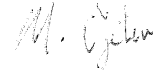
|                                                                                                                                          |                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><b>GEBZE YÜKSEK<br/>TEKNOLOJİ<br/>ENSTİTÜSÜ</b></p> | <p><b>MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</b></p> <p><b>JÜRİ ONAY FORMU</b></p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|

**JÜRİ**

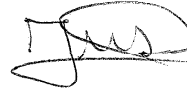
ÜYE (BAŞKAN) : Doç. Dr. Alp Er KONUKMAN



ÜYE : Doç. Dr. Murat ÖZDEMİR



ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Mahmut ŞEKER



Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~15/01/2009~~ tarih ve ~~2009/02~~ sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen ~~29/01/2009~~ tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Senem Öztürk'ün çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu ...../...../..... tarih ve ...../...../..... sayılı kararıyla Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI** : Farklı Ozon Konsantrasyonlarının ve Ozonlama Sürelerinin Plastik Filmlere Etkisi

**YAZAR ADI** : Senem ÖZTÜRK

Gıda paketlemede yaygın olarak kullanılan gerdirilmiş poliamid (OPA), polietilentereftalat (PET), koekstrüde poliamid-polietilen (PAPE), koekstrüde etilen vinilalkol kopolimer (EVOH), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) belirli konsantrasyonlarında, sürelerde ve bağıl nem koşullarında ozonlandı. Ozonlanan filmlerin oksijen transmisyon (OTR) değerlerindeki ve yapısal özelliklerindeki değişiklikler incelendi.

OPA filmlerin ozonlanması sırasında bağıl nemin filmlerin oksijen transmisyon değeri üzerinde önemli olmadığı belirlendi. 8 ppm ozon konsantrasyonunda %95 bağıl nemde 24 saat boyunca ozonlanan OPA filmlerin OTR değerleri %65 oranında azaldı. Aynı şartlarda koekstrüde PAPE filmlerin OTR değerleri %45, PET filmlerin %16, HDPE filmlerin %35, LDPE filmlerin %6 ve koekstrüde EVOH filmlerin OTR değerleri ise %15 oranında düşürüldü. Artan ozon konsantrasyonu ve ozonlama süresinin filmlerin OTR değerlerini azalttığı belirlendi.

OPA ve PAPE filmlerin ozonlama işlemi sonrasındaki ATR-FTIR spektralarının sonucunda,  $\approx 1745 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen tepe noktasının C=O karbonil bağına denk geldiği  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında oluşan tepe noktasının ise CH<sub>2</sub> gerilimi ile ilgili olduğu tespit edildi. Polimerin yüzeyine polar grupların girmesiyle, polarite artmakta ve bu sayede moleküller arası kuvvet de artmaktadır. Bu da filmlerin oksijen transmisyon değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır.

## SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS** : Effect of Different Ozone Concentrations and  
Exposure Times on Plastic Films

**AUTHOR** : Senem ÖZTÜRK

Oriented polyamide (OPA), polyethylene terephthalate (PET), coextruded polyamide-polyethylene (PAPE), coextruded ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH), high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) films, which are commonly used in food packaging, have been treated with different ozone concentrations, exposure times and relative humidity conditions. Changes in oxygen transmission rates and structural properties of films that were ozonated were investigated.

It was found that relative humidity was not important on the oxygen transmission rates of OPA films. OTR values of OPA films decreased 65% when the films were subjected to 8 ppm ozone concentration at 95% relative humidity for 24 hours. Under the same conditions; OTR values of coextruded PAPE, PET, HDPE, LDPE and coextruded EVOH films decreased 45%, 16%, 35%, 6% and 15%, respectively. It was observed that increasing ozone concentration and exposure time decreased OTR values of the films.

According to the ATR-FTIR spectra of the ozone treated OPA and PAPE films, it was determined that a peak at wave number  $\approx 1745\text{ cm}^{-1}$  is matched to C=O carbonyl bond and a peak at wave number  $\approx 2900\text{ cm}^{-1}$  is related to CH<sub>2</sub> stretching. Polarity increased with the attachment of polar groups to the polymer surface; thus, leading to an increase in the intermolecular forces between the molecules which resulted in a decrease in OTR values of the films.

## TEŞEKKÜR

Başlamış olduğum bu yolda en başından sonuna dek engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü konuda desteğini eksik etmeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Murat Özdemir’e, tez savunmamda jüri üyeleri olarak görev alan Doç. Dr. Alp Er Konukman ve Yrd. Doç. Dr. Mahmut Şeker’e,

Analizlerimin bir bölümünde bana yardımcı olan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Banu Özen’e ve öğrencisi Arş. Gör. Gözde Gürdeniz’e,

Sevgisini ve desteğini her zaman yanı başımda hissettiğim, nişanlım Şener Güney’e,

Son olarak beni yetiştiren, bugünlere gelmemde emeği büyük, maddi ve manevi anlamda her zaman yanımda olan aileme, teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                     | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                                | iv                  |
| SUMMARY                                                             | v                   |
| TEŞEKKÜR                                                            | vi                  |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ                                                  | vii                 |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                                     | ix                  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ                                                   | x                   |
| 1. GENEL BİLGİLER                                                   | 1                   |
| 1.1. Ambalajlamada Kullanılan Önemli Plastik Filmler ve Özellikleri | 1                   |
| 1.1.1. Poliamid (Naylon, PA)                                        | 4                   |
| 1.1.2. Etilen Vinilalkol Kopolimer (EVOH, EVAL)                     | 6                   |
| 1.1.3. Termoplastik Poliester (Polietilentereftalat, PET)           | 7                   |
| 1.1.4. Polietilen (PE)                                              | 9                   |
| 1.1.4.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)                         | 11                  |
| 1.1.4.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)                        | 12                  |
| 1.2. Oksijen Geçirgenliği ve Önemi                                  | 13                  |
| 1.3. Ozon Gazı                                                      | 17                  |
| 1.3.1. Ozonun Kısa Tarihçesi                                        | 20                  |
| 1.3.2. Ozon Oluşumu                                                 | 20                  |
| 1.3.3. Ozon Konsantrasyonunun Ölçülmesi                             | 22                  |
| 1. 3. 3. 1. Fiziksel Metotlar                                       | 23                  |
| 1. 3. 3. 2. Kimyasal Metotlar                                       | 23                  |
| 1. 3. 3. 3. Fizikokimyasal Metotlar                                 | 23                  |
| 1.3.4. Ozonun Polimerler Üzerindeki Etkisi                          | 24                  |
| 1.3.4.1. Polimerlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Ozonun Etkisi     | 24                  |
| 1.3.4.2. Polimerlerin Bariyer Özellikleri Üzerine Ozonun Etkisi     | 25                  |
| 1.3.4.3. Polimerlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Ozonun Etkisi     | 26                  |
| 1.3.5. Gıda Sanayinde Ozon Uygulamaları                             | 27                  |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.3.5.1. Ozonun Suların Sterilizasyonunda Kullanımı ve Sulu Gıdalara Uygulanması | 28 |
| 1.3.5.2. Ozonun Meyve ve Sebzelerde Kullanımı                                    | 30 |
| 1.3.5.3. Ozonun Kırmızı ve Beyaz Etlerde Kullanımı                               | 32 |
| 1.3.5.4. Ozonun Kuru Gıdalarda Kullanımı                                         | 33 |
| 1.3.5.5. Ozonun Peynirlerde Kullanımı                                            | 35 |
| 1.3.5.6. Ozonun Hava Dezenfeksiyonunda Kullanımı                                 | 35 |
| 1.3.5.7. Ozonun Ambalaj Materyalinde Kullanımı                                   | 35 |
| 2. GİRİŞ                                                                         | 37 |
| 2.1. Hipotez                                                                     | 37 |
| 2.2. Amaç                                                                        | 37 |
| 3. MATERYAL VE METOT                                                             | 38 |
| 3.1. Materyal                                                                    | 38 |
| 3.2. Metot                                                                       | 39 |
| 3.2.1. Filmlere Ozon Uygulamaları                                                | 39 |
| 3.2.2. Filmlerin Oksijen Transmisyonunun Ölçümü                                  | 40 |
| 3.2.3. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Ölçümü                                   | 41 |
| 3.2.4. Verilerin İstatistiksel Analizi                                           | 42 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA                                                          | 43 |
| 4.1. Filmlerin Oksijen Bariyer Özelliklerinin Değişimi                           | 43 |
| 4.2. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Değişimi                                   | 54 |
| KAYNAKLAR                                                                        | 60 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                         | 68 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil</u></b>                                                                                                                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1.1. Oksijen geçirgenliği ölçüm cihazının çalışma prensibi                                                                                                                        | 16                  |
| 1.2. Ozonun doğada oluşumu                                                                                                                                                        | 21                  |
| 1.3. Korona akım metodu şeması (Rice et al., 1981)                                                                                                                                | 21                  |
| 3.1. Ozonlama sistemi                                                                                                                                                             | 39                  |
| 3.2. Oksijen geçirgenlik ölçüm cihazı                                                                                                                                             | 41                  |
| 3.3. Analizlerde kullanılan FTIR spektrofotometresi                                                                                                                               | 42                  |
| 4.1. Ana faktörler ve ikili etkileşimler için yarı normal olasılık dağılışı                                                                                                       | 45                  |
| 4.2. Analiz sonucu elde edilen OTR için ideal grafik                                                                                                                              | 46                  |
| 4.3. Ozonlanmış OPA filmlerin oksijen transmisyonlarındaki % değişim (—▲— 8 ppm ozon; —■— 4 ppm ozon)                                                                             | 47                  |
| 4.4. 8 ppm ozon konsantrasyonunda %95 bağıl nemde 24 saat ozonlanmış OPA filmin zamana bağlı olarak oksijen transmisyon değerindeki % değişim miktarı                             | 48                  |
| 4.5. 20°C sıcaklıkta 8 ppm ozon konsantrasyonunda %95 bağıl nemde 24 saat ozonlanmış koekstrüde PAPE filmin zamana bağlı olarak oksijen transmisyon değerindeki % değişim miktarı | 50                  |
| 4.6. 8 ppm ozon konsantrasyonunda 24 saat ozonlanmış HDPE filmin oksijen transmisyonunun zamana bağlı olarak değişimi                                                             | 53                  |
| 4.7. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş OPA filmlerin transmisyon ile elde edilmiş spektraları                                                           | 55                  |
| 4.8. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş OPA filmlerin hafifletilmiş toplam yansıtma (ATR) aksesuarı ile elde edilmiş spektraları                         | 56                  |
| 4.9. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş PAPE filmlerin transmisyon ile elde edilmiş spektraları                                                          | 57                  |
| 4.10. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş PAPE filmlerin hafifletilmiş toplam yansıtma (ATR) aksesuarı ile elde edilmiş spektraları                       | 58                  |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| <b><u>Çizelge</u></b>                                                                                                                                                | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1.1. Ozon gazının su içerisindeki (pH=7,0) yarı ömrü                                                                                                                 | 18                  |
| 1.2. Saf ozonun bazı özellikleri                                                                                                                                     | 19                  |
| 1.3. Ozon ve hipokloritin sudaki kullanımları ile ilgili bazı özelliklerinin karşılaştırılması (Smilanick, 2003)                                                     | 29                  |
| 3.1. Deneylerde kullanılan polimer filmlerin %0 bağıl nem, 25°C sıcaklık ve 1 atm kısmi basınç değişiminde ölçülen oksijen transmisyon değerleri                     | 38                  |
| 4.1. 20°C sıcaklıkta %55 ve %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 20µm kalınlığındaki OPA filmin oksijen transmisyon değerleri                                       | 43                  |
| 4.2. Ozonlanmış OPA filminin oksijen transmisyon değerleri için yapılan varyans analiz sonuçları                                                                     | 44                  |
| 4.3. 20 °C sıcaklıkta, %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 70µm kalınlığındaki koekstrüde PAPE filmin oksijen transmisyon değerleri                                | 49                  |
| 4.4. 20°C sıcaklıkta %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 20 µm kalınlığındaki PET filmin oksijen transmisyon değerleri                                             | 51                  |
| 4.5. 20°C sıcaklıkta ve %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 20 µm kalınlığındaki HDPE ve 50 µm kalınlığındaki LDPE filmlerin oksijen transmisyon değerleri         | 52                  |
| 4.6. 20°C sıcaklıkta %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 55 µm kalınlığındaki koekstrüde EVOH (25 µm PE/ 5 µm EVOH/ 25 µm PE) filmin oksijen transmisyon değerleri | 54                  |

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1. 1. Ambalajlamada Kullanılan Önemli Plastik Filmler ve Özellikleri

Plastik, ilk olarak 1860 yılında Alexander PARKES tarafından keşfedilmiş ve günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Dünya’da yaklaşık 80 milyon ton plastik ürün kullanılmaktadır. Plastiklerin kaynağı; ham petrol, gaz ve kömürdür. Plastiğin genelde ana kaynağı petrol rafinerisinden arta kalan bakiye maddelerdir. Dünya’da üretilen toplam petrolün sadece %4’lük bölümü plastik üretimi için kullanılmaktadır.

Plastikler; normal sıcaklıkta genellikle katı halde bulunan, ısı ya da basınç etkisiyle mekanik veya kimyasal yolla yumuşatılıp, kalıba dökme, haddeleme gibi çeşitli yöntemlerle şekillendirilebilen ve kalıplanabilen ve bu biçimlerini soğuduğunda da koruyabilen, yapay ya da doğal, çoğunlukla organik polimerik maddelerdir. Dev molekül olarak tanımlanan yapı, basit yapılu bir organik bileşiğin veya farklı iki bileşiğin uygun koşullarda birbirine bağlanması ile oluşmaktadır. Çok uzun zincir veya örgü yapıda, hatta örgüler arasında da bağlanmalar yaparak üç boyuta uzanmış binlerce molekülün bir araya gelmesinden oluşan bu maddelere, reçineler (doğal ve yapay) veya polimerler de (doğal ve yapay) denir. “Poli-mer”, “çok-parça” anlamındadır ve “monomer” denen daha küçük moleküllerin uç uca eklenmesi ile oluşan bir molekülü tanımlamak için kullanılmaktadır.

Plastikler, polimerizasyon tepkimeleri ile elde edilmektedirler. Polimerleşme, uygun koşullarda “n” tane molekülün çift bağlarının açılarak art arda bağlanmasını sağlayan tepkimelere denir. Tepkime koşulları ve çift bağın polarlığı, polimerleşmede etkin rol almaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen ürüne polimerizat, polimerizasyona uğrayan başlangıçtaki tek moleküle de monomer adı verilmektedir. Polimerizasyon tepkimeleri çok çeşitli olup (radikalik, iyonik, polikondenzasyon, v.b.) polimerik malzemenin yapısı ile ilgili bazı temel özellikler

konusunda bilgi vermektedirler. Bu işlemler sonucu elde edilen polimerler reçine, granüle ve toz halinde bulunmaktadır. Polimerlerin plastik ürünlerine dönüşümü üç kademede gerçekleşmektedir. Bunlar;

- Reçine granülleri veya tozları yumuşatmak için ısıtılmakta
- Yumuşatılmış madde belli kalıplara dökülmekte,
- Ürün soğutulmakta ve şekillenmiş plastik ürün elde edilmektedir.

Plastik ürünlerinin üretildiği birkaç metot vardır. Bunlar; akıtma ile dökme (kalıba dökme), ekstrüzyon, üfleme, sıkıştırma, enjeksiyon ve ısıtarak şekil verme metotlarıdır. Plastikler düşük yoğunluklu, kuvvetli, istenen şekilde şekillendirme özelliğine sahip ve düşük maliyetlerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadırlar. Günümüzde 40'dan fazla farklı çeşit plastik üretilmektedir. Bu plastikleri ayırt etmek için plastik teşhis etme kodları kullanılmaktadır. Genelde kullanılan 7 tür plastik teşhis etme kodu vardır. Bunlar, polietilen tereftalat (PET veya PETE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polivinil klorür (PVC), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS), genişletilmiş veya köpükleştirilmiş polistiren (EPS) ve diğerleridir.

Polimerlerden oluşan plastikler, polimerin farklı kimyasal yapılarından dolayı farklı fiziksel özellikler göstermekte ve bu özelliklerinden dolayı da sınıflandırmaya tabi tutulmaktadırlar. Isı ve basınç altında şekillendirme ve şekillendirildikten sonra plastiğin gösterdiği özellik, plastik maddeyi tanımada kolaylık sağlamaktadır. Bu yüzden, plastikler işleme özelliklerine göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- Termoplastikler,
- Termoset plastikler,
- Elastomerlerdir.

Termoplastikler, plastik sektöründe en çok kullanılan malzemelerdir. Birden fazla ısı işleme tabi tutulduklarında temel fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyan bu plastik maddelere termoplastlar ya da plastomerler de denir. Isı ve basınç altında

plastik özelliğini daima koruyan termoplastikler, ısı ile erimeden yumuşatılıp kolayca şekillendirilirler ve soğutulduklarında biçimlerini koruyarak sertleşirler. Isı ile yumuşatılıp tekrar kalıplanabilirler. Bu da çevreyi koruma açısından özel bir anlam taşımaktadır. Farklı türleri birbirleri ile karıştırılmazlarsa, termoplastlar yeniden kazanım için mükemmel uygunluktadırlar. Bir başka avantajları da çatlak ve kırıkların ısı ile kaynatılabilmeleridir.

Termoset plastikler, kalıplama ile şekil verildikten sonra ısı ile yumuşayıp bozulmazlar. Isı ve basınç uygulandığında oluşan kimyasal tepkimeler sonucu yan yana olan polimer zincirleri birbirine çapraz biçimde bağlanarak yeniden şekillendirilmesi olanaksız bir katı ağ oluştururlar. Bu plastiklere duroplastlar veya duromerler de denir. Duroplastlar ısıya karşı son derece dirençlidirler.

Elastomerler ise, makro moleküllerin az veya çok güçlü olarak çapraz köprülerle bağlandıkları yani çapraz örüldükleri yapılara denir. Sadece az sayıda köprünün farklı molekül zincirlerini bitişik zincirlerle bağlamalarından plastik madde olarak elastomerler ortaya çıkar. Elastomerler eritilemez ve çözülmezler. Kauçuğa benzer özelliklere sahiptirler.

Plastiklerin sınıflandırılması ASTM D 883 metodunda da aynı şekilde yapılmış olup, ilave olarak mekanik davranışlarına göre de sınıflandırılmıştır. Mekanik davranışlarına göre plastikler üç ana gruba ayrılmıştır. Bunlar;

- Sert plastikler: Elastiklik modülü 700 MPa'dan (100.000 psi) yüksek olan plastikler
- Yarı sert plastikler: Elastiklik modülü 70–700 MPa (10.000-100.000 psi) arasında olan plastikler
- Sert olmayan plastikler: Elastiklik modülü 70 MPa'dan (10.000 psi) düşük olan plastiklerdir.

### 1. 1. 1. Poliamid (Naylon, PA)

Poliamidler, amid grubu içeren, molekül ağırlığı yüksek lineer polimerlerdir. Naylon, poliamidlere verilen genel bir isimdir. Poliamidlerin üretimi, aminokarbonik asitlerin veya onların fonksiyonel türevlerinin, örneğin laktamların polikondensasyonu, ya da bir alifatik dikarboksilli asit ile bir alifatik diaminden olur. Bu genel tanımdan da anlaşılabilceği gibi, çok çeşitli poliamid elde edilebilmektedir. PA 6, PA 6.6, PA 6/10, PA 11 ve PA 12 en önemli poliamidlerdir.

Poliamidlerin genel olarak molekül formülleri, “-(R<sub>1</sub>-CO-NH-R<sub>2</sub>-NH-CO)<sub>n</sub>” şeklindedir. R<sub>1</sub> ve R<sub>2</sub> gruplarının alifatik veya aromatik oluşuna göre amidler; alifatik, aromatik ve alifatik-aromatik olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Alifatik poliamidler sanayide en yaygın olanlar olup, basitçe bunlar poliamid ya da naylon diye adlandırılmaktadır.

Poliamidler asıl monomerlerinin karbon atomları sayısına göre tanımlanmaktadırlar. Örneğin, PA 6.6 en önemli poliamidlerden biridir ve çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu poliamide, her iki başlangıç maddesi de altışar karbon atomu içerdiğinden poliamid 6.6 adı verilmiştir. Kopolimerlerde ise bileşenler bir eğik çizgi ile ayrılmaktadırlar. Örneğin, PA 66/6 (90:10) 90 kısım PA 66 ve 10 kısım PA 6’dan oluşan bir kopoliamidtir.

Poliamidler genelde sert ve dayanıklıdır. Derin çekilebilme özelliği çok iyidir. Çoğu kimyasal çözücülere, yağlara, alkalilere ve asitlere dayanıklıdır. Derişik sülfürik asit, fenol ve m-kresolda çözünmektedirler. Koku ve gaz geçirmezlik özellikleri üstündür. Buna karşı su buharı geçirmezlikleri orta düzeydedir. Su buharı geçirgenliği 23°C sıcaklıkta, %90 bağıl nemde, 100 µm kalınlık için 12 g/m<sup>2</sup>.gün; oksijen geçirgenliği ise 6-10 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.gün.bar arasındadır. Erime noktaları 175–255°C arasında değişmektedir. Poliamid -50°C hatta -70°C sıcaklığa kadar düşük sıcaklıklarda kullanıma uygundur.

Poliamidin olumsuz yanı, ısı yapışma sıcaklığının yüksek (180-190°C) olmasıdır. Bu nedenle ve ayrıca su buharı geçirgenliği de yüksek olduğu için genellikle kolay kaynaklanabilen bir plastik ile, çoğunlukla alçak yoğunluklu polietilen ile birlikte kullanılmaktadırlar. Çoğu poliamid higroskopik olduğundan hem nem dirençleri sınırlı hem de nem oranına bağlı olarak gaz geçirgenlikleri değişkenlik gösterir. Ancak, bu durum PA 12 için söz konusu değildir.

Genelde kaprolaktamdan elde edilen PA 6 ile heksametilendiamin ve adipik asitten kazanılan PA 6.6 kristal yapıda yüksek moleküllü polimerlerdir. Ancak yapıları gerçekte hem amorf hem de kristal bölgelere sahiptir. Özellikleri daha çok kristal yapıya bağlı olarak, diğer bir ifadeyle, kristal yapının amorf yapıya olan oranının büyüklüğü ile değişmektedir. Kristal yapının büyük olması, çarpma direncinin dışında kalan tüm mekanik özelliklerin iyi olmasını sağlamaktadır.

PA 6 ve 6.6 kimyasal yapılarından dolayı belirli düzeyde nem emmektedirler. Emilen nem plastifiyan gibi davranmaktadır. Polimerin çekme direncini, kırılma direncini ve sertliğini azaltmaktadır. Diğer yandan amorf yapının sıcaklıkla değişmesi nedeniyle, sıcaklık artışı PA 6 ve PA 6.6'nın özelliklerinde değişikliklere yol açmaktadır. Sıcaklık artışına koşut olarak çekme ve kırılma direnci ile sertlik azalmakta, çarpma direnci ise artmaktadır. Ancak, ısı stabilizatörleri ile poliamidlere ısı stabilizasyonu sağlanabilmektedir.

PA 6'dan çift yönlü gerdirilmiş filmler (BOPA) üretilebilmektedir. Böylece hem yırtılmaya karşı direnci üç kat arttırılabilmekte hem de geçirgenlik değerleri önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Ayrıca koekstrude edilerek veya LDPE ve PP ile birlikte kullanılarak su buharı geçirmezlik özelliği ve kaynaklanabilirliği iyileştirilebilmektedir. Bu tür çok katlı malzemeden özellikle sert ve yarı sert peynirlerin, bazı fermente et ürünlerinin ve balıkların vakum ve koruyucu gaz eşliğinde ambalajlanmalarına uygun termoform kapların üretimleri yapılabilmektedir.

Kutu içinde torba (Bag-in-box) ambalajlarda sıvı ürünler için iç torba olarak da kullanılabilir. Ayrıca, pişirme veya fırınlama torbaları, taze et olgunlaştırma torbaları ve ambalajı ile birlikte sterilize edilen gıdalar için de ideal bir malzemedir. Kızartma folyoları da çoğunlukla PA 6.6 esastır.

PA 12'nin poliamidler arasında özel bir yeri vardır. Çünkü diğeri genel amaç poliamidleri olan PA 6 ve 6.6'ya göre su absorpsiyonu daha düşüktür. Bu nedenle boyutsal dirençleri daha mükemmel, mekaniki özellikleri daha iyi ve daha yumuşaktır. Neme duyarlı değildir, su buharı geçirmez ve soğukta -70°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır. PA 12'den veya PA 6'nın PA 12 ile koekstrude edilmesiyle elde edilen malzemeler çeşitli fermente ve emülsiyeli ürünlerinin kılıfı olarak kullanılabilir.

Poliamidlerin bazı ülkelerdeki ticari adları: Capran (Allied, A.B.D.), Dartek (DuPont, A.B.D.), Bonyl (Kohjin, Japonya), Emblem (Unitika, Japonya) ve Supronyl (Hoechst, Almanya)'dır.

### **1. 1. 2. Etilen Vinilalkol Kopolimer (EVOH, EVAL)**

Polivinilalkol ve etilenin belirli koşullar altında polimerizasyonu ile elde edilen bir kopolimerdir. Su buharı ve gaz bariyer özellikleri mükemmeldir. Özellikle gaz geçirgenliği son derece düşüktür. Sıcaklık ve suya dayanımı Polivinilalkol (PVAL) polimerinden iyidir. Adhezyon (yapışma) özelliğinin üstünlüğü nedeniyle film ve şişenin çok katlı kombinasyonlarında başarıyla kullanılmaktadır. İki plastik ambalaj malzemesi arasında bariyer kaplama olarak büyük öneme sahiptir. Yağlara ve organik çözümlere karşı çok dayanıklıdır. EVOH polimerinin film tipi Eval (Kuraray, Japonya) ve Exceed (Okura, Japonya) ticari adlarıyla bilinmektedir.

EVOH film ve folyolar doğrudan et ambalajı olarak, değişik koekstrüzyon ve üfleme döküm uygulamaları aracılığıyla da yoğurt, süt, mayonez, ketçap, sosis ve jambon gibi gıdaların ambalajlanmasında kullanılabilir. Ayrıca %8'den fazla alkol içermeyen ürünlerin ambalajında kullanılmasına da izin verilmiştir.

### 1. 1. 3. Termoplastik Poliester (Polietilentereftalat, PET)

Bu tür polimerler polifonksiyonel asit ve alkollerin kondensasyonu ile elde edilmektedirler. Fonksiyonel grupların sayısı poliesterin cinsini belirlemektedir. Bu nedenle poliesterleri (a) alkidler, (b) doymamış poliesterler ve (c) lineer poliesterler olmak üzere üç grupta toplamak mümkündür. Bunlardan lineer poliesterler, difonksiyonel alkol ve asitlerin reaksiyonundan elde edilen polimerlerdir. Polimerin yapısı ve özelliklerini, seçilen alkol, asit ve bu iki maddenin birbirlerine olan oranı etkilemektedir. Lineer poliesterlerin en önemlisi, tereftalik asit ve etilen glikolün reaksiyonu sonucunda elde edilen üründür.

Termoplastik poliesterlerin en tanınmış temsilcileri, polietilentereftalat (PET) ve polibutilentereftalat (PBT) polimerleridir. Bu tip poliesterlerin üretiminde politereftalik asit diol esterleri ile ilgili olarak aşağıda belirtilen maddelerden yararlanılmaktadır. Bunlar: tereftalik asit, izoftalik asit (< %25), adipik asit, azeleik asit, sebasik asit, etilen glikol, butandiol-1,4, tereftalik asit dimetil ester, 1,4-dihidroksimetilsikloheksan, azeleikasit dimetil ester, sebasikasit dimetilester, 4,4-dioksi difenil-2, 2-propan'ın oligomer diglisideteri (bisfenol-A-diglisideteri; > %2), n-dekandikarbon asidi-1,10 (> %15), polietilen glikol (< %10)'dur. Belirtilen bu maddelerden üretilen poliesterlere PE (< %5) polimeri de ilave edilebilmektedir.

Termoplastik poliesterlerin bazı ülkelerdeki ticari adları: Hostaphan (Hoechst, Almanya), Mylar (DuPont, A.B.D.), Melinex (ICI, İngiltere), Terphane (Rhone Poulenc, Fransa), Lumirror (Toray, Japonya), Diafoil (Diafoil, Japonya) ve Espet (Toyoba, Japonya)'dir.

PET'in çekme, gerilme ve kopma direnci çok yüksektir. Kolay kolay aşınmaz. Son derece şeffaftır. Su buharı, oksijen, aroma ve yağ geçirmezlik özellikleri iyidir. Nitekim, 20°C sıcaklıkta ve %85 bağıl nemli koşullarda 100 µm kalınlıktaki malzemenin su buharı geçirgenliği 2 g/m<sup>2</sup>.gün, oksijen geçirgenliği ise yaklaşık 9,6 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.gün.bar'dır. Kullanım sıcaklık aralığı -50°C ile +150°C arasındadır. Ancak üretimdeki bazı değişikliklerle bu değerler -60°C ile +180°C sıcaklığa

ulaştırılabilmektedir. En olumsuz yanı, güç kaynaklanabilmesidir. Bu nedenle gerdirilmiş PET filmler, genellikle alçak yoğunluklu polietilen ile birlikte kullanılmaktadırlar.

Bu plastiğın öteki tipleri; kaplanmamış, polimer kaplanmış ve derin çekilebilir PET'dir. Her türlü baskı, laminasyon, metalizasyon uygulamalarında ve otomatik ambalajlama makinelerinde kullanılabilmektedir. Gaz geçirgenliğinin düşük olması, şeffaf ve darbe dayanımının üstünlüğü, gazlı içecek ve su ambalajlanmasında kullanımını sağlamıştır. Ayrıca, PET kaplanmış karton malzemeden fırında pişirme kapları elde edilebilmektedir. Bu tür kaplar 220°C sıcaklığa kadar dayanabilmektedir. Erime noktası yaklaşık 260°C olduğu için, alüminyum folyonun yanı sıra PET folyolar da kızartma folyosu olarak kullanılabilmektedir. Folyodan ısıl şekillendirme ile elde edilen kaplardan mikrodalga fırınlarda yararlanılabilmektedir.

Öte yandan, tavuk ve benzerlerinin ambalajlanmasında büzülebilir PET olarak kullanılabildiğı gibi, özellikle yüksek gaz geçirmezliğinin gerekli olmadığı durumlarda, ışıktan koruyucu işlev yapması için metalize PET folyo olarak da değeriendirilebilmektedir.

Çift yönlü gerdirilmiş malzemeden hazırlanan şişe, kavanoz ve kutular karbondioksitli içecekler, sıvı yağ ve benzeri çok sayıda ürünün ambalajlanmasına uygun olmakla birlikte, PET'in şişe olarak ya da diğeri ambalajlama uygulamalarında kullanımını sınırlayan bazı kritik özellikler de vardır. Nitekim bira, meyve suyu ve bazı domates ürünlerinin ambalajlanmasında yeterli oksijen bariyeri oluşturmamaktadır. Bu sebeple bu tip ürünlerin tatlarının bozulmasına neden olmakta ve raf ömrünü kısaltmaktadır.

PET'in diğeri varyasyonları, özellikle amorf PET (APET) ya da kristalize PET (CPET) özellikle gıda ambalajı olarak yeni uygulama alanları açmıştır. Örnek olarak, gıda tepsileri, fırında ısıtılmaya ve pişirmeye dayanıklı ambalajlar gösterilebilmektedir.

### 1. 1. 4. Polietilen (PE)

Polietilen, naftanın parçalanmasıyla oluşan etilenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen bir polimerdir. Ancak polietilen polimeri sadece etilen monomerinin değil, etilenin diğer monomerlerle birlikte polimerizasyonundan da elde edilmektedir. Bu amaçla etilenin yanı sıra şu komonomerler de kullanılabilir: propilen, butilen, 4-metilpentan (toplam < %10) gibi yüksek  $\alpha$ -olefinler; 1-okten, etilenle birlikte yalnız kullanılması halinde < %21; vinilasetat < %10 veya akrilik asit-n-butilester < %20 ve akrilik asit etil ester < %10'dur.

Etilenin polietilene polimerizasyonu " $n(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) \longrightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ " için teknik önemi bulunan üç yöntem vardır. Bunlar: (a) yüksek basınç yöntemi, (b) basınçsız Ziegler yöntemi ve (c) düşük basınçlı Phillips yöntemidir. Bu yöntemlerle elde edilen ürünler, polietilen zincirlerinin dallanma derecesiyle birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Bu durum ürünün yoğunluğunu, yumuşama derecesini ve sağlamlığını etkilemektedir. Örneğin, çok dallanmış yüksek basınç polietileni en düşük yoğunluktadır. Az dallanmış ve bu nedenle daha yoğun ve sert olan alçak basınç polietilenine göre çok dallanmış yüksek basınç polietileni daha yumuşak ve esnektir.

Polietilen, üretim yöntemine göre 3 gruba ayrılabilir:

- Yüksek basınç polietileni: Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE; 0,915-0,924 g/cm<sup>3</sup>),
- Orta basınç polietileni: Orta yoğunluklu polietilen (MDPE; 0,925-0,935 g/cm<sup>3</sup>),
- Alçak basınç polietileni: Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE; 0,936-0,960 g/cm<sup>3</sup>).

Polietilenin yapısını oluşturan zincirler lineer bir şekilde dizilmişlerdir. Dizideki düzensizlik kristal yapıdaki polietilene, düzensizlik ise amorf polietilene yol açmaktadır. Polietilenin lineer yapısı polimere dayanıklılık, dallı yapı ise sertlik

vermektedir. Alçak yoğunluklu polietilen gibi çok sayıda dallanma gösteren polimerin sertliği ve katılığı iyi olmasına rağmen, kristalleşmesi ve yoğunluğu düşüktür. Oysa çok az dallanma özelliğine sahip yüksek yoğunluklu polietilen polimeri, maksimum derecede kristallenme, yoğunluk, katılık ve sertlik göstermektedir. Kristal yapıda moleküller arasındaki kuvvet fazla olduğu için kristal polietilen sert ve dayanıklıdır. Yani, polimerdeki lineer yapı arttıkça kristallik artmaktadır. Kristallik arttıkça yoğunluk, sertlik, çekme dayanımı, ısı ve kimyasallara karşı dayanıklılık, bariyer özellikler ve şeffaflık artmaktadır. Fakat baskı ile çatlama ve darbe dayanımı azalmaktadır.

Polietilenlerin özelliklerini etkileyen en önemli yapısal özellikler ortalama molekül ağırlığı, moleküler ağırlığı dağılımı, kristallik ve yoğunluktur. Polietilenin sertlik, çekme gerilimi, yumuşama sıcaklığı ve kırılgenlik gibi temel özellikleri yoğunluğun artmasına paralel olarak artmaktadır. Uzama ve çarpma dirençleri, gaz-sıvı geçirgenliği ise, yoğunlukla ters orantılı bir değişim göstermektedirler. Bu yapısal özellikler üretimde kullanılan hammaddeler ve üretim koşulları ile belirlenmektedir.

Polietilenlerin yumuşama sıcaklığı genelde 80–130°C arasındadır. Erime sıcaklıkları ise, yoğunluğu 0,92 g/cm<sup>3</sup> olan esnek polietilenler için 114–116°C; yoğunluğu 0,96 g/cm<sup>3</sup> olan sert polimerler için 134–137°C arasındadır.

Polietilenler renksiz, hemen hemen tatsız ve kokusuzdurlar. Polietilenler polimerler arasında en inert ve dengeli olanlardandır. Tuzlar, asitler ve bazların sulu çözeltilerine dayanıklıdırlar. Buna karşın derişik oksidant asitler tarafından bozunurlar. Etki süresine ve sıcaklığa bağlı olmakla beraber yağa dirençleri yetersizdir. Soğuğa dayanıklıdırlar. Su buharını pek geçirmezler, fakat gazlar, aromalar ve yağa karşı orta düzeyde geçirmezlik göstermektedirler. İşleme sıcaklığı normal koşullarda 150–210°C arasındadır.

### 1. 1. 4. 1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

Alçak yoğunluklu polietilen, etilen gazının yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda (200-350°C) serbest radikal tipi başlatıcı ile polimerleştirilmesi yoluyla (radikalik polimerizasyon) elde edilmektedir. Polimerizasyon tepkimesinin 1200–1500 bar basınç altında meydana gelmesi nedeniyle, alçak yoğunluklu polietilene, yüksek basınç polietileni de denir. Ancak LDPE, yeni geliştirilen teknolojilerle (Unipol prosesi) 15–20 bar basınçla da üretilebilmektedir.

LDPE, amorf ve dallı budaklı bir yapıya sahiptir. Erime noktası 107-114°C arasındadır. Genelde renksiz, yarı saydam, esnek, kokusuz ve tatsız bir plastiktir. Kolaylıkla ısıl yapışması en önemli özelliklerinden biridir. Bu özelliği nedeniyle kaplamalarda, ısıl yolla yapışmayan iki tabakayı birbirine bağlamak için ara tabaka olarak yaygın ölçüde kullanılmaktadır. Ayrıca saydam ve yırtılmaya dirençli olması, su buharı geçirgenliğinin azlığı (23°C ve %85 bağıl nemde 100 µm kalınlıktaki LDPE için 1 g/m<sup>2</sup> gün) ve düşük derecelerde esnekliklerini önemli ölçüde korumaları en önemli özellikleridir. Ancak, aroma, karbondioksit ve oksijen geçirgenlikleri yüksektir. Oksijen geçirgenliği, 20°C sıcaklıkta 100 µm kalınlıktaki LDPE için yaklaşık 1350 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.gün.bar olup, özellikle oksijene duyarlı gıdaların ambalajlanmasına ve vakum ambalajlamaya uygun değildir. Ayrıca yağa direnci de azdır. Çok yüksek sıcaklıkta ekstrude edilirse hoş olmayan kokulara sahip olabilir. Diğer yandan ekstrüzyon işleminden sonra yavaş soğutulursa, kristalleşme artacağı için şeffaflığını önemli ölçüde yitirir ve süt rengine benzer bir görünüm alır.

Gıdaların ambalajlanmasında yaygın bir kullanım yeri olan LDPE; ekmek, tavuk ve benzeri kanatlılar dahil dondurulmuş gıdalar, yağsız süt tozu, sosis ve çeşitli et mamullerinin ambalajlanmasında kullanılmaktadır. LDPE hem ucuz hem de düşük sıcaklık derecelerine (-60°C ile +90°C) dayanıklı olduğu için, dondurulmuş meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında doğrudan, buna karşın kanatlıların ambalajlanmasında “don yanığı” tehlikesini önleyebilmek amacıyla, shrink ambalaj şeklinde kullanılabilir.

LDPE ülkemizde Pektim Petrokimya A.Ş. tarafından “Petilen F2–12 (film polimeri)” ve “Petilen G-03-5 (genel amaç polimeri)” ticari adları ile satılmaktadır. Bu plastiğin bazı ülkelerdeki ticari adları ise: Plastotrans (Folienfabrik Forchheim, Almanya), Waloplast (Wolff Walsrode, Almanya), Helioflex (Feldmühle, Almanya) ve Bexthene (Bexford, İngiltere)’dir.

Her türlü paket, torba ve çanta yapımında ve gıda ambalajında kullanılan Petilen F2–12’den film ve torba yapımı ülkemizde çok yaygındır. Dayanıklı gıdaların bazıları, örneğin makarna, un, baklagiller, şeker, tuz, kuru üzüm uzun süreler için; taze meyveler, et ve peynir ise kısa süreler için Petilen F2–12’den hazırlanan film veya torbalar içinde korunabilmektedirler.

LDPE’nin diğer bir türü olan Petilen G–03–5 ise, özellikle gıdaların dış ambalajlarında, yani shrink film olarak şarap, bira, kola, şişe suyu gibi ürünlerin koli ve paket ambalajlarında kullanılmaktadır. Bu tür filmler, 160–170°C civarındaki bir tünelden geçirildiğinde, enine ve boyuna büzülür ve maddeyi iyice sarar. Tünelden geçirme süresi çok kısa olduğu için gıdalar sıcaklıktan etkilenmemektedirler.

#### **1. 1. 4. 2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)**

Yüksek yoğunluklu polietilen, etilenin düşük basınç (15–20 bar) altında polimerizasyonu ile elde edilen bir plastiktir. Ziegler-Natta veya metal oksit katalizörü kullanılarak Phillips, Solvay, Union Carbide (gaz fazı) veya Hoechst teknolojisi ile üretilmektedir. Pektim Aliğa HDPE ünitesinde Mitsui teknolojisi ile üretim yapılmaktadır. HDPE genelde düz ve az dallı bir yapıya sahip olup, erime noktası 130–138°C arasında değişir. Elektrik direnci yüksek olup, hidrofobik bir polimerdir. Alçak yoğunluklu polietilene göre daha sert ve dayanıklıdır. Nitrik aside karşı dayanıksızdır. 60°C sıcaklığın altında çözenlerin büyük bölümünde çözünmez. Hemen hemen tüm seyreltik asitler, bazlar ve tuz çözeltileri HDPE’yi etkilemez. Su buharı ve gaz geçirgenliği alçak yoğunluklu polietilene göre 2–3 kat daha düşüktür. Örneğin, 100 µm kalınlıktaki LDPE’nin 23°C sıcaklıkta ve %85 bağıl nemli koşullarda su buharı geçirgenliği 1 g/m<sup>2</sup>.gün iken, HDPE için bu değer, aynı

koşullarda  $0,4 \text{ g/m}^2\cdot\text{gün}$ 'dür. Yağa dayanımı fazla ve koku geçirmezlik özelliği oldukça yüksek bir plastiktir.

HDPE'nin yumuşama sıcaklığı, suyun kaynama noktasından daha yüksek olduğundan ( $120\text{--}130^\circ\text{C}$ ), ambalajı ile birlikte buharda sterilize edilen ürünler için kullanılabilir. Yüksek yumuşama sıcaklığı ve oldukça iyi geçirmezlik özellikleri nedeniyle, ambalajı içinde pişirilecek çeşitli hazır gıdalar için pişirme torbası olarak yararlanılabilmektedir. Isıl yapışma sıcaklığı  $120^\circ\text{C}$ 'den fazla ( $135\text{--}150^\circ\text{C}$ ), kullanım sıcaklık aralığı  $-50^\circ\text{C}$  ile  $+100^\circ\text{C}$  olan HDPE; şişe, fıçı, güğüm, depo tankları, şişe kasaları ve palet yapımında da başarılı sonuçlar vermektedir.

HDPE'nin gıda ambalajlamada kullanılan türleri üç grup altında toplanabilir. Bunlar: şişirme, örgü çuval ve film türleridir. Şişirme türü, Petkim tarafından üretilmekte olup, "Petilen SO-452" ticari kodu ile satılmaktadır. Şişirme türü HDPE'den aynı zamanda, dayanıklı, kolay temizlenebilir, hafif ve soğukta darbelere dayanıklı kasalar da yapılmaktadır. Örgü çuval türü ile patates, soğan ve benzer gıdaların taşıma ve depolanmalarına yönelik çuvalar dokunmaktadır. HDPE film olarak ambalaj sanayinde, çeşitli malzemelerin saklanması, kırılmaması, su almaması ve korunması maksadıyla kullanılmaktadır. Bu plastiğin diğer bazı ülkelerdeki ticari adları ise: Plastin (Folienfabrik Forchheim, Almanya) ve Fortiflex (Crown Zellerbach, A.B.D.)'dir.

## 1. 2. Oksijen Geçirgenliği ve Önemi

Oksijen genel olarak gıdalarda aromayı, tekstürü, rengi, besin değerini ve raf ömrünü azaltır. Oksijen, gıdalarda yağların oksidasyonu, enzimsel kararma ve mikroorganizma gelişmesi gibi birçok bozulma reaksiyonuna da neden olur. Birçok gıda raf ömrünün uzun olması için oksijen geçirgenliği az olan ambalaj malzemesine ihtiyaç duyar.

Gıdalar raf ömrü süresince uygun oksijen geçirgenliğine sahip ambalaj malzemeleri ile ambalajlanmalıdır. Bu nedenle ambalaj filmlerinin oksijen

geçirgenliği test edilerek uygun malzeme saptanmalıdır. Oksijen geçirgenliğini ölçmede birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar:

➤ Volumetrik Metotlar

(a) Değişen Basınç Metodu

Bu metot Barrer'in çalışması olarak yaygınlaşmıştır ve genellikle "time-lag" metodu olarak bilinmektedir. Bu metotta polimer film bir hücre içerisine konulur ve hücrenin bir tarafından oksijen geçirilir. Belirli bir zaman sonra gazın geçişi ile basınçta bir düşme belirir ve bu basınç düşmesine bağlı olarak geçirgenlik bulunur. Oksijen geçirgenliğini bulmak için kullanılan eşitlik ise şöyledir:

$$P = \frac{\Delta Q \cdot L}{\Delta t \cdot A \cdot p} \quad (1.1)$$

P: geçirgenlik

$\Delta Q$ : akış hızı

L: ortalama kalınlık

$\Delta t$ : süre

A: alan

P: gazın basıncı.

(b) Değişen Hacim Metodu

Bu metot gazın polimer filme doğru akış hızının oldukça duyarlı bir akış ölçerle ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu metotta geçirgenliği az olan film materyallerini test etmek için akış ölçerin çok duyarlı olması gereklidir.

➤ Gravimetrik Metot

Bu metot, ilk olarak su buharı geçirgenliğini ölçmede kullanılmış ve sudaki ağırlık kaybı zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Ürünün bulunduğu plastik ambalaj malzemesi deney ortamında asılı durumda tutularak bir süre sonraki ağırlık artışına bakılarak gazın ne kadar transfer olduğu belirlenmektedir. Metot kendi içerisinde oldukça sade ve basit olduğu halde deney koşullarındaki çok küçük bir değişiklik olması durumunda oldukça karmaşık hale gelebilmektedir.

➤ Diferansiyel Metot

Bu metotta gazın akış hızının bir dedektör (gaz kromatografisi, kütle spektrofotometresi, v.b.) kullanılarak zamana karşı ölçümü temel alınmaktadır. Gaz, polimer filmin bir tarafından geçirilirken dedektör tarafından verilen sinyallerle zamana karşı grafik çizilerek absorpsiyon ve desorpsiyona bakılır. Bu metotta oksijen geçirgenliği şöyle ifade edilir:

$$P = \frac{f \cdot \sigma \cdot k \cdot \alpha \cdot L \cdot S_{\infty}}{A \cdot p} \quad (1.2)$$

P: geçirgenlik

f: akış hızı

$\sigma$ : dedektör duyarlılığı

k: moleküler faktör

$\alpha$ : dedektör şiddeti

L: film kalınlığı

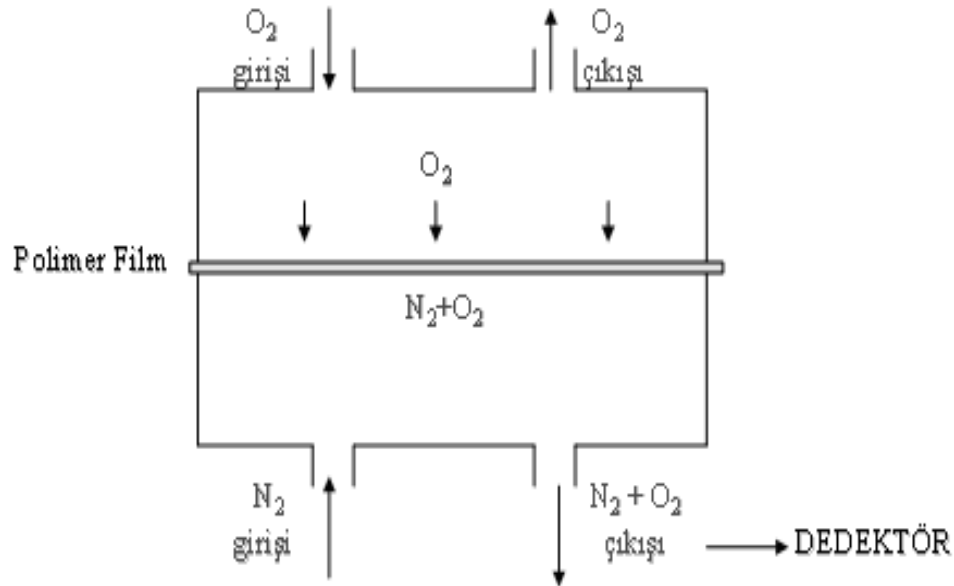
$S_{\infty}$ : yatışkın durum sinyal koşulu

A: alan

p: gazın basıncı.

Yukarıda adı geçen yöntemlerle ölçülen ambalaj malzemelerinin oksijen geçirgenlikleri, oksijen geçirgenlik oranı (OTR) cinsinden hesaplanmalı ve belirtilmelidir.

Diferansiyel metodu ile ambalaj filmlerinin oksijen geçirgenliğini ölçmek için ilk cihaz Modern Controls Inc. (MOCON) tarafından yapılmış olup, ASTM D-3985-02 ve F-1927-98e1 standartlarına göre ölçüm yapmaktadır. Test edilecek örnekten önce, geçirgenlik değeri bilinen referans filmi bu cihaz ile ölçülerek cihazın doğru ölçüm yapıp yapmadığı kontrol edilir. Daha sonra ölçümü yapılacak olan test filmi hücreye yerleştirilir. Hücrenin üst kısmına oksijen alt kısmına ise %2 H<sub>2</sub> ve %98 N<sub>2</sub> karışımı verilir (Şekil 1.1.). Kısmi basınçtaki değişiklik, oksijen moleküllerinin filminden geçerek düşük basınçlı alt kısma doğru difüze olması için hareket ettirici bir güç oluşturur. Hücrenin altına geçen oksijen %2 H<sub>2</sub> ve %98 N<sub>2</sub> karışım gazı ile yük ölçere (coulometrik sensör) taşınarak ölçülür. Bu sensör, karışım gazı tarafındaki kısımda yer almaktadır. Kararlı hal veya ölçümler arasında eşitlik sağlanıncaya kadar teste devam edilir. Ölçüm sonunda oksijen transmisyon değerleri 23°C ve %0 bağıl nemde cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.gün olarak ifade edilir.



Şekil 1.1. Oksijen geçirgenliği ölçüm cihazının çalışma prensibi

### 1. 3. Ozon Gazı

Ozon, kimyasal olarak kısaca “O<sub>3</sub>” olarak adlandırılan bir elementtir. Ozonun yararları ilk kez 1840 yılında İsviçre’de Alman kimyacı Christian Fredrick Schönbein tarafından keşfedilmiştir.

Ozonun son derece karakteristik bir kokusu vardır. Özellikle yağmurlu havalarda şimşek çakması denilen atmosferdeki bulutların birbirleri ile çarpışmaları sonucu ortaya çıkan yüksek elektrik boşalımları havadaki oksijenin ozona dönüşmesini sağlamaktadırlar. Bu tür havalarda duyulan koku aslında ozonun kokusudur. Ozonun keskin kokusu çalışan elektrikli aletlerin arkalarından veya önemli elektrik deşarj işleminin olduğu yeraltı metro istasyonlarında da hissedilmektedir.

Ozon doğada düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Temiz havada, deniz seviyesinde 0,003-0,005 ppm, orman havasında 0,05 ppm, yıldırımlardan sonraki havada 0,02-0,05 ppm seviyesinde ozon belirlenmiştir. Ozon parçalandıktan sonra basit oksijene dönüşmekte ve kalıntı bırakmamaktadır (Rice and Browning, 1986). Doğaldır ve yan etkisi yoktur (Xu, 1999). Yüksek enerjili bir molekül olan ozon, oda sıcaklığında hızlı bir şekilde parçalanmaktadır. Üretildiği zaman hemen bozunur. Sıvı solüsyonlarda ozonun kararlılığı ozonun konsantrasyonuna, sıvı ortamın pH değerine, UV ışığına maruz kalma süresine, radikallerin varlığına, karıştırmanın uygulanmasına, sıcaklığa ve organik materyal ile metal iyonlarının varlığına bağlı olarak değişmektedir. Ozon kararlı bir özellik taşımadığından depo edilmesi ve nakli imkansız derecede zordur. Bu nedenle uygulanacağı yerde üretilmelidir. Ozon gazının sudaki yarı ömrü (Çizelge 1.1.) sıcaklık arttıkça azalmaktadır (Rice et al., 1981).

Çizelge 1.1. Ozon gazının su içerisindeki (pH=7,0) yarı ömrü

| Sıcaklık (°C) | Yarı Ömrü |
|---------------|-----------|
| 15            | 30 dakika |
| 20            | 20 dakika |
| 25            | 15 dakika |
| 30            | 12 dakika |
| 35            | 8 dakika  |

Saf halde bulunan ozonun bazı özellikleri Çizelge 1.2.'de gösterilmektedir (Guzel-Seydim et al., 2004a). Ozon suda kısmen çözünür ve diğer gazlarda olduğu gibi sıcaklık arttıkça çözünürlüğü azalmaktadır.

Ozon -112°C sıcaklıkta koyu mavi renkte bir sıvıya dönüşmektedir. Sıvı ozon %20'den fazla oksijen-ozon karışımı oluştuğunda kolayca patlayabilmektedir. Patlamalar elektrik kıvılcımları, ani sıcaklık ve basınç değişimleri sonucunda da gerçekleşebilmektedir. Bununla birlikte, ozon patlamalarıyla pek sık karşılaşmadığı belirtilmektedir (Guzel-Seydim et al., 2004a).

Ozon çok kuvvetli bir oksidant olup, sadece flor ile tepkimeye girmemektedir. Çünkü flor oksidasyon potansiyeli, ozondan daha yüksek tek elementtir. Oksidasyon gücü diğer dezenfektanlara göre daha çok fazladır (Langlais et al., 1991). Hipoklorik asit'ten (HOCl) 25 kat, hipoklorit'ten (OCl) 2500 kat, kloromin'den (NH<sub>2</sub>Cl) 5000 kat daha etkilidir. Diğer bütün oksidanlar okside ettikleri ortama oksijenden başka bileşikler verdikleri halde ozon yalnız oksijen vermektedir. Ozon molekülü, 3 oksijen atomunun ortada bir oksijen atomu olmak üzere 2 aynı uzaklıkta oksijen atomuna yaklaşık 116° 49' açı ile 1.278 Å uzunluğunda bağ ile bağlanmasından oluşmaktadır. Ozon molekülünün dipolar olması ozona karakteristik özelliklerini kazandırmaktadır.

Çizelge 1.2. Saf ozonun bazı özellikleri

|                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Adı</b>                                                         | Ozon                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Diğer adları</b>                                                | Triatomik oksijen, aktif oksijen                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Moleküler formülü</b>                                           | O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Moleküler ağırlığı (g/mol)</b>                                  | 47,98                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Bileşenleri</b>                                                 | Oksijen atomu                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Kaynama noktası (°C)</b>                                        | -111,9 ± 0,3                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Erime noktası (°C)</b>                                          | -192,5 ± 0,4                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>)</b>                                 | 2,144                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Sudaki çözünürlük (0°C) (g/L)</b>                               | 0,64                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Sudaki çözünürlük (20°C) (g/L)</b>                              | 0,003                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Kritik sıcaklık (°C)</b>                                        | -12,1                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Kritik basınç (atm)</b>                                         | 54,6                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Renk</b>                                                        | Açık mavi                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Koku</b>                                                        | Kendine has                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Müsaade edilebilir en yüksek ortam konsantrasyonu ve süresi</b> | 0,1 ppm-8 saat                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Koku eşiği</b>                                                  | 0,02 ppm                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Yangın ve patlama riski</b>                                     | Ozon kararsız bir gazdır ve normal koşullarda diatomik oksijene ayrışır. Ancak demir, bakır ve krom gibi elementlerin bulunduğu bir ortamda yüksek sıcaklıklarda bu ayrışım patlayıcı olabilir.                                                            |
| <b>Parlama noktası</b>                                             | Uygulanmaz                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Tutuşma noktası</b>                                             | Uygulanmaz                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Yanıcılık</b>                                                   | Yanıcı değil ancak yanma olayını kuvvetle destekler.                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Söndürme ortamı</b>                                             | Kaynak ortamına bağlıdır.                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Tehlikeli ayrışım bileşeni</b>                                  | Yok                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Özel tedbirler</b>                                              | Yok                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Maruz kalındığındaki belirtiler</b>                             | 0,4ppm'den yüksek konsantrasyonda keskin koku alımı. Boğaz, burun kuruması ve öksürük. Daha yüksek konsantrasyonlarda nefes darlığı, mide bulantısı, kusma, göğüs ağrısı ve baş ağrısı. Çok yüksek konsantrasyonlara maruz kalındığında akciğer tahribatı. |
| <b>Toksikolojik özellikler</b>                                     | Üst ve alt solunum yolları ile mukoza dokularını irrite eder. Uzun süreli maruz kalmalarda akciğer problemleri yaşanır                                                                                                                                     |

### 1. 3. 1. Ozonun Kısa Tarihçesi

1781 Van Marum adındaki bir kimyager elektrik kıvılcımları geçen havada ozon kokusunu fark etmiştir.

1840 Schönbein bu gaza “ozon” ismini vermiştir.

1893 İçme suyunda dezenfektan olarak kullanılmaya başlanmıştır.

1909 Etlerin soğuk depolanmasında koruyucu olarak kullanılmıştır.

1939 Meyvelerin depolanmasında maya ve küfün yayılmasını önlediği bulunmuştur.

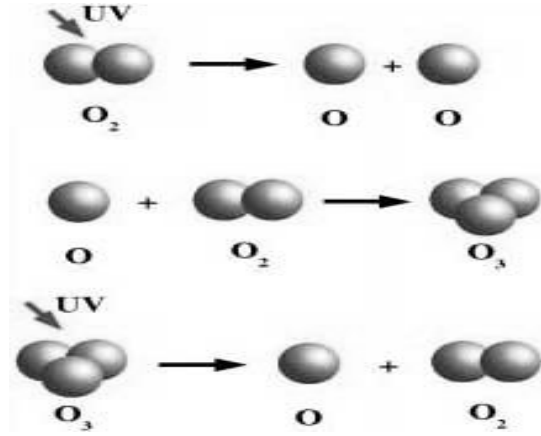
1982 Ozonun şişelenmiş suda kullanılması için FDA (Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi) GRAS (Genel olarak güvenli tanımlanmış) deklarasyonunu yayınlamıştır.

1997 IEP (Endüstri bilirkişi paneli) ozonun GRAS ve FDA şartlarına uygun olduğunu ilan etmiştir. Düzenleyiciler daha sonra ozonun kullanımının kontrolünü eklemiştir.

2000 FDA ve USDA (Amerikan Tarım Bakanlığı) ozona onay vermiştir.

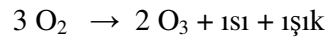
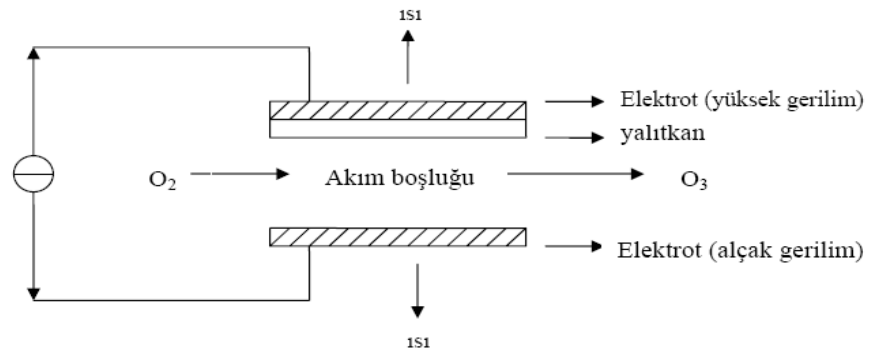
### 1. 3. 2. Ozon Oluşumu

Ozon doğada, bazı kimyasal reaksiyonlarla üretilmektedir. Bunun en bilindik örneği tabii ki ozon katmanıdır. Ozon stratosferde oksijen molekülünün güneşten gelen UV ışığı ile oksidasyonu ile düşük miktarda oluşmaktadır (Şekil 1.2.). Ayrıca stratosferde otomobil ekzostlarından, volkanik aktiviteden ve sanayi gazlarındaki hidrokarbonlar ile oksijen ve nitrojen arasındaki fotokimyasal reaksiyonların bir yan ürünü olarak da ozon oluşmaktadır. Ozon ayrıca yıldırımlar esnasında ve çağılayanlardan da üretilmektedir. Yıldırımlar, aşırı yüksek voltajı üzerine çekmektedirler. Böylece oksijenden ozon oluşmaktadır. Ozon ayrıca ozon jeneratörleri tarafından da üretilmektedir.



Şekil 1.2. Ozonun doğada oluşumu

Ozon ticari olarak, korona akım metodu ile oksijen moleküllerinin elektrik akımından geçirilmesi yoluyla üretilmektedir (Şekil 1.3.). Oksijenin elektrik akımından geçirilmesi sırasında oksijen molekülü parçalanarak reaktif serbest oksijen atomuna dönüşmektedir. Serbest oksijen atomları ( $O^{\cdot}$ ) moleküler oksijenle karşılaştığında son derece kararsız olan ozon molekülü oluşmaktadır. Ozon hızlı bir şekilde moleküler oksijene ve serbest oksijen atomlarına dönüşmektedir. Daha sonra yeniden diğer serbest oksijen atomları ile birleşebileceği gibi, serbest oksijen atomları moleküler oksijene de dönüşebilmektedir. Bu moleküller ortamdaki diğer reaktiflerle de reaksiyona girebilmektedir. Bu nedenle ozon son derece reaktif bir bileşen olarak tanımlanmaktadır (Guzel-Seydim et al., 2004b).



Şekil 1.3. Korona akım metodu şeması (Rice et al., 1981)

Korona akım yönteminde biri yüksek akım diğeri alçak akım elektrotu olmak üzere iki adet elektrot kullanılmaktadır. Bunlar seramik dielektrik alanı ve dar bir boşaltım aralığı ile ayrılmışlardır. Yeterli kinetik enerji olması durumunda elektrotlar oksijen molekülünü ayrıştırmakta ve her bir oksijen atomundan bir ozon molekülü oluşturmaktadır. Jeneratörden hava geçirilmesi durumunda %1-3 ozon üretilebilirken, saf oksijen kullanılması durumunda bu değer %6'ya çıkmaktadır. Ozon gazı, kendiliğinden oksijen atomlarına parçalanması nedeni ile depolanamamaktadır (Guzel-Seydim et al., 2004a).

Ozon uygulamalarında kullanılan ekipmanlar jeneratörler, gazın ürünle temas ettiği tanklar, gazdan arıtma sistemleri, ozon imha üniteleri, filtreler, ozon monitörleri ve egzoz sistemlerinden oluşmaktadır (Xu, 1999). Ozonun gıda sanayinde sınırlı kullanılmasının nedeni ozon jeneratörlerinin hantal ve pahalı olmasından kaynaklanmaktaydı (Jaksch et al., 2004). Ancak teknolojiye gelişime paralel olarak yeni jeneratörlerin daha küçük olarak tasarlanmasıyla birlikte ozon jeneratörlerinin kullanımı yaygınlaşmıştır. Nitekim günümüzde gıda işletmelerinde büyük modifikasyonlar yapılmadan, küçük bir alana ozon sistemi kurmak mümkün olmaktadır (Xu, 1999).

Endüstriyel olarak 188 nm dalga boylu UV ışığı ile oksijen serbest oksijen radikali haline getirilip ozon oluşumu sağlanabilir.

### **1. 3. 3. Ozon Konsantrasyonunun Ölçülmesi**

Ozonu suda ve havada ölçmek amacıyla birçok ölçüm aletleri mevcuttur. Bu aletler farklı prensiplere dayanmakta olup, konsantrasyonu ppm ve ppb mertebesinde ölçeklenirler. Bu aletler ozon jeneratörlerinin kontrolünde de kullanılabilirler. Ozon konsantrasyonunun ölçülmesi için fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar dışında, ozonun yükseltgenme indirgenme potansiyelini ölçen metotlar da bulunmaktadır.

### 1. 3. 3. 1. Fiziksel Metotlar

UV, kızıl ötesi veya görünür spektrumda doğrudan ozon absorpsiyonunun ölçümüdür. Gaz ozonun doğru belirlenebilmesi için UV spektrofotometrik metot kullanılması daha uygundur. Ozon gazı, UV ışığı maksimum 253,7 nm dalga boyunda absorplandığından, günümüzde buna dayanarak geliştirilen ölçüm cihazları yaygın olarak kullanılmaktadır. UV esaslı ölçüm metotları düşük gaz konsantrasyonlarının ölçümü için kullanışlıdır.

### 1. 3. 3. 2. Kimyasal Metotlar

Sıvı solüsyonlarda ozon konsantrasyonunun belirlenmesi oldukça güçtür. Çünkü ozon hızla parçalanarak birçok organik ve inorganik kimyasallarla reaksiyona girmektedir. Bu nedenle sudaki ozon konsantrasyonunun ölçülmesinde iyodometrik metot yaygın olarak kullanılmaktadır (Gordon and Grunwell, 1983). Bu metot, ozonun potasyum iyodür (KI) gibi uygun kimyasal ajanlarla reaksiyona girdiğinde, reaksiyon ürünlerinin miktarının belirlenmesine dayanmaktadır. Ancak bu metot yalnızca ozonu değil, bütün ozon parçalanma ürünlerini de ölçmektedir. Bir diğer kimyasal metot olarak indigo kolorimetrik metodu da yaygın olarak su ve atık sulardaki ozon konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılmaktadır (APHA, 1992). Bu metot hassas ve hızlı olarak 0,005 mg/L ozon konsantrasyonlarını bile belirleme yeteneğine sahip olup, indigotrisülfonat boyasının ozonla kantitatif olarak reaksiyonu sonucu mavi rengi renksizleştirilmesi ve bu renk değişikliğinin ozon miktarına bağlı olarak 600 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Bader and Hoigne, 1981).

### 1. 3. 3. 3. Fizikokimyasal Metotlar

Ozonla farklı ajanların reaksiyona girerek oluşturduğu sıcaklık veya kemoluminesens gibi reaksiyon ürünlerinin ölçümüne dayanmaktadır (Gordon and

Grunwell, 1983). Bu metotlar, özellikle düşük konsantrasyonlardaki ortam havasındaki ozon gazını ölçmek için kullanılmaktadır.

### **1. 3. 4. Ozonun Polimerler Üzerindeki Etkisi**

#### **1. 3. 4. 1. Polimerlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Ozonun Etkisi**

Yapılan araştırmalara göre; farklı ozon konsantrasyonlarının ve ozonlama sürelerinin, plastik filmlerin mekanik özellikleri üzerinde etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Ozen et al. (2002) lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) filmi değişik şartlar altında ozona maruz bırakmışlardır. LLDPE filmin gerilme direnci (TS) ve kopma esnemesi (EB) değerlerinde meydana gelen değişiklikler; uygulanan farklı ozon konsantrasyonundan, ozonlama süresinden, ortam sıcaklığından ve bağlı nemden kaynaklanmıştır. LLDPE filmlerin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörün filmlerin ozona maruz bırakıldıkları sıcaklığın olduğu belirtilmiştir. Ozona maruz bırakılma sıcaklığındaki artış LLDPE filmlerin TS ve EB değerlerinde düşüşe neden olmuştur.

Bağıl nemden bağımsız olarak, filmleri 5°C sıcaklıkta ozona maruz bırakmak EB değerinde %50 artışa neden olurken; 35°C sıcaklıkta 10 saat süreli ozona maruz bırakma neredeyse EB değerinde %100 düşüşe sebep olmuştur. Ayrıca, filmlerin 35°C sıcaklıkta ozona maruz kalmaları filmlerin TS değerlerinde yaklaşık %50'lik keskin bir düşüşe neden olurken, 5°C sıcaklıkta ozona maruz bırakılan filmlerin TS değerlerinde hafif bir artış gözlenmiştir. Bu olay, polimerlerin yüksek sıcaklıklarda oksidasyona aşırı duyarlı olmalarından kaynaklanabilmektedir. Artan sıcaklıkla moleküller arası uzaklık arttığı için, ozon kolayca sızabilmekte ve polimerin parçalanmasına neden olabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda LLDPE filmin TS değerindeki düşüş polimerik zincirlerin parçalanmasına bağlanabilirken, polar grupların oluşumundan kaynaklanan moleküller arası bağların güçlenmesi düşük sıcaklıklarda filmlerin TS değerinde artışa neden olabilmektedir. Makromoleküllerin eşzamanlı parçalanma ve yeniden yapılanması, filmlerin ozona maruz kaldıktan sonraki özelliklerindeki değişimlerin nedeni olarak gösterilmektedir. Yapılan

araştırmada, uygulanan ozon yoğunluğunun da önemli bir etken olduğu ve LLDPE filmlerin TS ve EB değerleri üzerinde olumsuz etki gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, ozon gazının bağlı nemi de filmlerin TS değerleri üzerinde çok az olumsuz bir etki göstermiştir.

Apolar LLDPE filmin sonuçlarının aksine, ozona maruz kalma polar grup içeren çift yönlü gerdirilmiş naylon (BON) filmlerin TS değerlerinde artışa neden olmuştur. Yapılan çalışmada, filmlerin TS değerler ilk 5 saatte yaklaşık %30 artış göstermiş, ancak daha sonra filmlerin ozona maruz bırakılmasına devam edilmesine rağmen filmlerin TS değerlerinde bir artış olmamıştır. BON filmler için, ozona maruz kalma filmlerin EB değerlerinde belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır. Ozon, LLDPE filmler üzerinde naylon filmlerden farklı bir etki mekanizması göstermiştir. Polar grupların parçalanması ve oluşumu, apolar olan LLDPE filmlerin ozon ile muamelesi sonrası yapı değişiminde büyük rol oynarken, makromoleküllerin yeniden inşası ve bununla birlikte artan moleküler düzen, naylon filmlerin TS değerlerindeki artışın sebebi olarak belirtilmiştir. Gerdirilmiş polipropilen (OPP) filmlerle yapılan diğer bir araştırmada da, ozon ile muamelenin ozonlamanın ilk evrelerinde filmlerin mekanik özelliklerinde artışa sebep olduğu ve bu artışın bazı yapısal oluşumlara maruz kalan makromoleküllerin kristalleşmesinden kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Popov et al., 1988).

#### **1. 3. 4. 2. Polimerlerin Bariyer Özellikleri Üzerine Ozonun Etkisi**

Ozen et al. (2002) tarafından yapılan çalışmaya göre; ozona maruz kalmış LLDPE ve BON filmlerin geçirgenliklerini etkileyen tek belirgin etkenin ozon uygulama zamanının olduğu ifade edilmiştir. Her iki film türü için artan uygulama zamanı filmlerin oksijen transmisyon değerlerinde azalmaya neden olmuştur. 24 saatlik ozon uygulamasından sonra LLDPE ve BON filmlerin oksijen transmisyon değerlerinde %50'ye varan düşüşler görülmüştür.

Fourier Transform Kızılötesi Spektrofotometresi (FT-IR) ile yapılan ölçüm sonuçları, ozon ile muamele edilmiş LLDPE filmlerde polar grupların açığa çıktığını

göstermiştir. Artan polarite, polimer zincirlerinin arasındaki moleküller arası kuvvetleri arttırmakta, bu da geçirgenliğin düşüşüne neden olmaktadır. Bu yüzden, LLDPE filmlerin oksijen geçirgenliğindeki düşüş, bu polimerin yapısında polar grupların oluşmasına bağlanmıştır. LLDPE filmlerin ozona maruz bırakıldığı ozonlamanın ilk evrelerinde filmlerin oksijen geçirgenliğindeki kısmi artış, polimerin parçalanmasına veya metil yoğunluğunun artmasına dayandırılmıştır. Yine de polar grupların oluşumu yapısal değişimi domine etmekte ve ozonlamanın son evrelerinde geçirgenliğin azalmasına neden olmuştur. Makromoleküllerin eşzamanlı yapım ve yıkımının, ozon uygulanmış PE filmlerin özelliklerinin değişmesine yol açtığı ve polimerin özelliğinin baskın hareket mekanizması tarafından belirlendiği gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre, LLDPE filmlerin aksine BON filmlerin oksijen geçirgenliğindeki düşüşünün FT-IR ile değerlendirilmesinin zor olduğu anlaşılmıştır. Gözlemlere göre, -C-N geriliminin artışı ile oksijen geçirgenliğindeki düşüş tamamıyla örtüşmemiştir. Fakat filmlerin TS değerindeki artışın BON yapısındaki moleküler düzeni açıklayabileceği ifade edilmiştir. Düzenli yapılar, bozulmuş yapılara göre çok daha az hacme sahiptir. Geçirgenlikte gaz serbest hacme difüze olduğu için, artan moleküler düzenle geçirgenlik azalmaktadır. BON filmlerin ozon kaynaklı yapısal değişikliklerini açıklayabilmek için daha fazla bilgiye ihtiyaç olduğu anlaşılmıştır.

### **1. 3. 4. 3. Polimerlerin Yapısal Özellikleri Üzerine Ozonun Etkisi**

Ozen et al. (2002) yaptığı diğer bir çalışmada ozon uygulanmış ve uygulanmamış LLDPE filmlerin FT-IR tayfları arasındaki en büyük farkın,  $1715\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen yeni bir tepe noktasının olduğunu ve bu tepe noktasının doymuş açık zincir ketonlarının C=O gerilim titreşimlerine denk geldiği gözlemiştir. Ozon uygulamasından sonra oluşan polar gruplar, PP ve PET gibi polimerlerin özelliklerindeki modifikasyonunun bir nedeni olarak gösterilmektedir (Walzak et al., 1995). Ayrıca, UV-ozon uygulamasının çok kısa uygulama zamanlarında (60 saniye) bile PS yüzeylerde C-O-R gruplarının oluşmasına neden

olduğu görülmüştür (Teare et al., 2000). Ozen et al. (2002) yaptığı çalışmada, LLDPE filmin  $1715\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki tepe noktası değerinin oluşmasında ozon konsantrasyonunun ve ozona maruz kalma süresinin eşit öneme sahip olduğunu göstermişlerdir.

Gözlemlenen diğer bir büyük değişiklik, yüksek ve düşük ozon konsantrasyonlarına 24 saat boyunca maruz bırakılan LLDPE filmlerin tepe noktası değerinin  $1375\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında artmasıdır.  $1375\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki tepe noktası,  $-\text{CH}_3$  bozunması ve polimerin metil içeriği ile ilgilidir. Ozon uygulanmış LLDPE filmlerde artan metil içeriğinin polimerin omurgasının parçalanmasıyla ilgili olabildiği bildirilmiştir. Tsobkallo et al. (1988) ozon uygulamasından sonra PE filmlerin zincirlerinde parçalanmaların olduğunu gözlemlemiştir.

Naylon filmler için ozon uygulamasının  $-\text{C-N-}$  geriliminin  $1125\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında tepe noktası değerinin artmasına neden olduğu görülmüştür. Bu tepe noktası değerinin artmasına neden olabilecek belirgin tek etkenin ozon uygulama zamanının olduğu belirlenmiştir (Ozen et al., 2002).

### 1. 3. 5. Gıda Sanayinde Ozon Uygulamaları

1903-1906 yılları arasında Amerika'da bitkiler için su arıtımı alanında kullanılan ozon, 1940'larda içme suyu arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. 1980'li yıllarda teknolojinin gelişmesiyle ozon üretiminin kolay ve nispeten ucuz olmasına paralel olarak ozonun kullanım alanları artmıştır. Gıda işleme ve suların dezenfeksiyonunda Avrupa'da yıllardır kullanılmasına rağmen (Xu, 1999), ozonun Amerikan gıda sanayinde kullanımına Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi ancak 2001 yılında izin vermiştir (Palou et al., 2003).

Gıda sanayinde en çok kullanılan dezenfektanlardan birisi klor olmasına rağmen klorun mikroorganizmalar üzerine etkisinin sınırlı olduğu belirtilmektedir. Nitekim klor izin verilen konsantrasyonlarda mikroorganizma popülasyonunda sadece 1 veya 2 logaritmalık azalmaya sebep olmaktadır. Ancak klorun kalıntıları

sağlık açısından endişe yarattığından gıda sanayi, daha güvenli dezenfektanların kullanımına yönelik arayışlara girmiştir (Daş ve ark., 2006). Bu yüzden ozon; gerek temas süresinin kısa olması gerekse de zehirli kalıntı bırakmaması gibi nedenlerle geleneksel dezenfektanlara iyi bir alternatif niteliğindedir (Xu, 1999; Beltran et al., 2005). Ozonun oksitleme gücünün klordan 1,5 kat daha güçlü olması ve etki spektrumunun daha geniş olması nedeni ile ozon gıda sanayinde potansiyel bir dezenfektan olarak görülmektedir (Xu, 1999). Günümüzde ozon gıda sanayinde; içme suları, balık üretim ve işleme tesisleri, meyve ve sebze işleme tesisleri, kuru gıdalar, piliç karkaslarının dezenfeksiyonu ile yüzey hijyeni, ekipman dezenfeksiyonu ve atık suların yeniden değerlendirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Akvaryum, yüzme havuzu, soğutma suları, hastane su sistemlerinin dezenfeksiyonu (Öztekin ve ark., 2006) ile tıp ve diş hekimliği gibi farklı alanlarda da ozon yaygın olarak kullanılmaktadır (Nagayoshi et al., 2004).

### **1. 3. 5. 1. Ozonun Suların Sterilizasyonunda Kullanımı ve Sulu Gıdalara Uygulanması**

Gıda sanayi diğer üretim kollarında olduğu gibi biyolojik oksijen ihtiyacı çok yüksek olan tonlarca atık suyu çevreye yaymaktadır. Gerek bu kadar büyük miktarlarda suyun temin edilmesindeki güçlükler gerekse de su kaynaklarının azalması gibi sebeplerle sanayide kullanılan suyun arıtılarak yeniden kullanılması gerekmektedir. Bu atık suların kansere, fiziksel ve psikolojik rahatsızlıklara neden olmasının yanında balık ölümlerine, su ve çevre kirliliğine de neden olduğu bilinmektedir (Xu, 1999). Genelde üretimde kullanılan sular klor ile dezenfekte edilmektedir. Ancak, klorun organik bileşenleri parçalamadığı ve kalıntı bıraktığı saptanmıştır (Rice, 1999). Bu oluşan kalıntılar içme suyunda bulunabilmekte, böylelikle de halk sağlığı ve çevreyi olumsuz olarak etkilemektedir. Bu yan ürünler arasında sayılan trihalometanlar ve haloasetik asitler mutajenik ve karsinojeniktirler (O'Donovan, 1965). Buna karşın ozonun işletmede kullanılan suların içerdiği klor kalıntılarını, pestisit ve bazı toksik organik bileşenleri parçaladığı ve hiçbir toksik bileşen oluşturmadığı bildirilmektedir (Langlais et al., 1991; Lethola et al., 2001). Ozon ve hipokloritin sudaki kullanımı ile ilgili bazı özelliklerinin karşılaştırılması yukarıda Çizelge 1.3.'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Ozon ve hipokloritin sudaki kullanımları ile ilgili bazı özelliklerinin karşılaştırılması (Smilanick, 2003)

| ÖZELLİK                         | HİPOKLORİT                                                                                                                                                              | OZON                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Mikrobiyal etki</b>          | Bitki patojenleri ve saprofitler üzerine oldukça etkilidir. Bazı insan patojenleri ile sporlu protozoalar hipoklorite dirençlidir.                                      | Bitki patojenleri, saprofitler ve sporlu protozoalar üzerine oldukça etkilidir.                                                                                                                 |
| <b>Maliyet</b>                  | Maliyeti düşüktür. Bazen pH ve konsantrasyon kontrol sistemlerine ihtiyaç duyulur. Bakım ve enerji maliyeti düşüktür. Kullanılan suyun orta kalitede olması yeterlidir. | Kimyasal maliyeti yoktur, fakat jeneratörler pahalıdır. Yeniden kullanılan su sistemlerinde filtreye ihtiyaç duyulur. Bakım ve enerji maliyetleri düşüktür. Yüksek kalitede su kullanılmalıdır. |
| <b>pH değerinin etkisi</b>      | pH arttıkça etkinliği azalır, özellikle pH değerinin 8'in üzerinde olması durumunda pH'nın ayarlanması gerekir. Klor gazı pH değeri 4 ve altında serbest kalır.         | Etkisi pH değerine bağlı olarak pek değişmemekle birlikte, pH değerinin 8'in üzerinde olması ile bozunması hızlanır.                                                                            |
| <b>Yan ürünleri</b>             | Tri-halo bileşenleri                                                                                                                                                    | Aldehitlerin, ketonların ve alkollerin miktarı çok az artar. Organik bileşenlerden karboksilik asitler, brominden ise bromat oluşabilir.                                                        |
| <b>Sudaki ömrü</b>              | Temiz suda saatlerce bozunmadan kalırken, kirli sularda dakikalarla sınırlı olarak bozunmadan kalır.                                                                    | Bozunması temiz suda dakikalarca sürerken, kirli sularda saniyelerce sürer.                                                                                                                     |
| <b>Kullanım oranları</b>        | Uygulamaya bağlı olarak 25-600 µg/mL düzeylerinde kullanımına izin verilmektedir.                                                                                       | Kullanım miktarı sınırlandırılmamıştır. Fakat Henry'nin limit kanununa göre sudaki maksimum ozon dozu 20°C sıcaklıkta 30µg/mL'dir.                                                              |
| <b>Ilık suda kullanımı</b>      | Etkinliği artmaktadır                                                                                                                                                   | Ozon bozunumu hızlanır, ozon çözünürlüğü azalır.                                                                                                                                                |
| <b>Ürün kalitesine etkileri</b> | 200 µg/mL veya daha düşük konsantrasyonlarda kullanımında çok az risk söz konusu olmaktadır.                                                                            | Ozonun suya ve düşük konsantrasyonlarda uygulanması halinde turuncgillerde az da olsa bir zararlanma olmakla birlikte daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.                                    |
| <b>Korozif etkileri</b>         | Yüksektir. Özellikle demir ve hafif çeliklere zarar verir.                                                                                                              | Hipokloritten daha yüksektir. Özellikle kauçuk, bazı plastikler, sarı metaller, alüminyum, demir, çinko ve hafif çelikleri aşındırır.                                                           |

İşletme sularının dezenfeksiyonunda, suyun elde edildiği kaynağa bağlı olarak 0,5-5 ppm seviyesinde ozon ile 5 dakika muamelenin yeterli olduğu rapor edilmiştir (Xu, 1999). Boehm (1989) ozon uygulamasının mezbaha atık sularının sterilizasyonu için mevcut en iyi kimyasal metot olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, zeytin atık sularının ozonla kimyasal oksidasyonları ile aromatik ve fenolik maddeler indirgenmiştir (Benitez et al., 1997). Ozonun içme sularındaki demir, manganez ve sülfürü uzaklaştırdığı, renk, tat ve kokuyu düzelttiği bilinmektedir (Xu, 1999). Ozonun içme sularında bazı fitoplanktonlardan dolayı meydana gelen balık kokusunu da değiştirdiği rapor edilmiştir (Hargesheimer and Watson, 1996). Ozonun filtrasyonla birlikte uygulanmasının su kalitesini arttırdığı belirlenmiştir (Karnik et al., 2005). Ancak şişe sularına ozon uygulandığında, cam şişelerde tatta bozulma olmamasına rağmen, PET şişelerde kötü tat oluştuğu saptanmıştır (White et al., 1991).

Ozonlama uygulamalarının meyve suları ve sütte mikrobiyal popülasyonu azalttığı belirlenmiştir (Sander, 1985; Rojek et al., 1995). Kim ve Yousef (2001) yüksek fruktozlu mısır şurubunu ozon ile dekontamine etmişlerdir. Ozon, ayrıca distile likör gibi fermente olmuş ürünlerin olgunlaştırılması için de kullanılmıştır (Leu et al., 1992).

### 1. 3. 5. 2. Ozonun Meyve ve Sebzelerde Kullanımı

Ozonlu su, mikrobiyal yükü azaltması nedeniyle meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatmak amacı ile başarı ile kullanılmaktadır. Nitekim ozonun *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* ve *Escherichia coli* O157:H7 gibi patojenleri inhibe ettiği bildirilmiştir (Beltran et al., 2005). 20 dakika süreyle 8 mg/L ozon uygulanan üzümlerde bakteri, küf ve maya sayısının azaldığı belirlenmiştir (Sarig et al., 1996). Kim et al. (1999), doğranmış marulları suya 1,3 mM ozon uygulayarak akış hızı 0,5 L/dakika olacak şekilde yıkamışlardır. Marullar su ile 3 dakika süresince yıkandığında toplam aerobik mezofil bakteri sayısında 2 log kob/g azalma olduğu bildirilmiştir. Kondo et al. (1989) aynı uygulama ile lahanaların toplam bakteri sayısında %90'ın üzerinde azalma olduğunu saptamışlardır. Doğranmış yeşil

biberlerin ozonlu suyla yıkanması ile mikrobiyal yükte önemli bir azalma olmadığı, doğranmamış ürünlerde daha iyi sonuçlar alınabileceği belirlenmiştir (Ketteringham et al., 2006).

Soğan ve patateslerin 5 gün süresince, 8 saat 0,2 µg/L ozon atmosferinde depolandığı çalışmada oksijen tüketimi, katalaz ve peroksidaz aktivitelerinde ve yüzeydeki mikroorganizma sayısında azalma olduğu gözlenmiştir (Kuşçu ve Pazır, 2004).

Güçlü bir antimikrobiyal olan ozon 3 gün süreyle 6 saat aralıklarla reçellerin yüzeyine 30 dakika boyunca uygulanmış ve ozon uygulamasının reçellerin pH, organik asit ve duyuşal özelliklerini etkilemediği belirlenmiştir (Polivka et al., 2002).

Ozon uygulamaları su kalitesi, sıcaklık, pH ve ürünün bileşimi gibi farklı faktörlerden etkilenmektedir (Xu, 1999). *Escherichia coli O157:H7* ile aşıl原因an elmalar ozonlu su ile yıkandığında uygulama sıcaklığındaki artışa bağlı olarak *Escherichia coli O157:H7*'nin ölüm hızının arttığı belirlenmiştir (Achen and Yousef, 2001). Elmaların yüzeyindeki bakteri sayısında 2,6-3,7 logaritmalık azalma saptanırken, elmaların gövde bölgesindeki *Escherichia coli O157:H7* sayısında 1 logaritmadan daha az bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Elmaları bir organik ıslatma ajanı (tetrasodyum pirofosfat) ile önceden yıkamak ozonlama işleminin etkinliğini arttırmıştır. Tetrasodyum pirofosfatın, ozon ve bakteriler arasındaki teması artırarak hücrelerin gövdeye yapışmasını azaltmış olabileceği düşünülmüştür.

Yüksek dozda ozon kullanımının gıdaların renk ve lezzet gibi duyuşal özelliklerini olumsuz etkilediği aktarılmaktadır (Tan et al., 2005). Daş ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada ozon gazı konsantrasyonun artmasına bağlı olarak *Salmonella enteritidis* inhibisyonu için temas süresinin kısaldığını belirlemişlerdir. Bununla beraber, ozon konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak domateslerin renginin kırmızıdan sarıya döndüğü aktarılmaktadır. Meyve ve sebzelerin soğukta depolanması sırasında, çok düşük konsantrasyonlarda ozon uygulaması mikroorganizma inhibisyonunda oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Gıdaların

yüzeyindeki mikroorganizma sayısını azaltmak ve böceklerle karşı korumak için güçlü bir sanitizer ve fumigasyon ajanı olan ozon, depolama veya gıdanın nakli sırasında gaz olarak uygulanmaktadır. Ozon sadece havadaki ve ürün yüzeyindeki küf ve bakterileri yok etmekle kalmayıp aynı zamanda koku giderimini de sağlar (Rice et al., 1982). Ozonun önemli etkilerinden birisi de meyve ve sebzelerin olgunlaştırmasını geciktirmesidir. Olgunlaşma sırasında birçok meyve ve sebze ortama etilen gazı salmakta ve salınan bu etilen gazı sayesinde olgunlaşma hızlanmaktadır. Ozon, etilen gazını kimyasal olarak ortamdan uzaklaştırmada oldukça etkilidir. Aşağıda gösterildiği gibi ozon gazı etilenle reaksiyona girmekte ve meyvelerin olgunlaşma hızı da bu şekilde kontrol altına alınmaktadır (Xu, 1999).



Böğürtlenler 2°C sıcaklıktaki depoya 0.3 ppm ozon verilerek depolandığında küf gelişiminin baskılandığı belirlenmiştir (Barth et al., 1995). Ozon uygulaması, çilek gibi su ile yıkandığında kolayca zarar gören meyveler için iyi bir seçenektir. Çilek, ahududu ve üzüm gibi meyvelerin bulunduğu depoya günde birkaç saat aralıklarla 2-3 ppm düzeyinde ozon verilmesinin meyvelerin raf ömrünü 2 katına çıkardığı saptanmıştır (Xu, 1999). Farklı ambalaj materyalleri ile kaplanan gıdalarda ozonun etkinliği ambalajın geçirgenliğine bağlı olarak değişmektedir. Nitekim, portakalların farklı ambalaj materyalleri ile sarıldığı bir çalışmada, ozonun sadece geçirgenliği yüksek ambalajlarda etkili olduğu belirtilmiştir (Palou et al., 2003). Kuru incirlere 5 ve 10 ppm dozlarında ozon gazı uygulaması ile toplam aerobik mezofil, maya ve küf sayıları sırası ile %38 ve %72 oranında azalırken, koliform bakterilerin tamamının inhibe edildiği belirlenmiştir (Öztekin ve ark., 2006).

### 1. 3. 5. 3. Ozonun Kırmızı ve Beyaz Etlerde Kullanımı

Ozonun et işleminde kullanımı üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Sığır etleri üzerinde yapılan bir çalışmada 2,3 ppm ozon gazı uygulamasının etlerin renk ve kokusunu değiştirmeden aerobik mezofil bakterilerin ve patojenlerin sayısını

önemli ölçüde azalttığı saptanmıştır. Domuz etlerinde de ozonun bakteriyel aktiviteyi önemli ölçüde baskıladığı belirtilmiştir (Jaksch et al., 2004).

Sığır kıymaları *Escherichia coli* ve *Salmonella typhimurium* ile inoküle edilerek sonrasında farklı muamelelere tabi tutulmuştur. Birinci gruba %1 ozonlu su muamelesinin ardından %5'lik asetik asit, ikinci gruba %1 ozonlu su ve %0,5'lik cetylpyridinium klorid uygulanmıştır. Son gruba ise 200 ppm klorin dioksit uygulamasının ardından %10 trisodyum fosfat uygulanmıştır. Farklı muamelelere tabi tutulan etlerin kıyma haline getirilerek depolandığı çalışmada, asetik asit ve cetylpyridinium klorid uygulamalarının *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, koliform ve toplam aerobik mezofil bakteri sayısı dahil olmak üzere tüm mikroorganizmaların sayısını azalttığı, trisodyum fosfat uygulamasının ise *S. typhimurium*'u etkilemediği belirlenmiştir (Pohlman et al., 2002). Tavuk göğüslerinin ozonla muamelesinden sonra modifiye atmosferde depolanmasının raf ömrünü uzattığı belirtilmiştir (Al-Haddad et al., 2005). Et işleme tesislerinde kullanılan suların dezenfeksiyonunda ozonun başarı ile kullanıldığı aktarılmaktadır (Diaz et al., 2002).

#### 1. 3. 5. 4. Ozonun Kuru Gıdalarda Kullanımı

Tahılların depolanmasında depoya ozon gazı uygulanarak böceklerin sebep olduğu zararların önüne geçilebilmektedir. Nitekim 3 gün süresince 50 ppm düzeyinde ozonun depo ortamına verilmesiyle mısır zararlılarının %92-100 oranında öldürüldüğü bildirilmiştir (Kells et al., 2001). Bir başka çalışmada ise 50 gün süresince 50 ppm ozona maruz bırakılan mısırların patlama hacminin ozon uygulamasından olumsuz etkilenmediği; soya fasülyesi, buğday ve mısırın amino asit ve yağ asidi kompozisyonunun da değişmediği belirtilmiştir. Bu uygulamanın buğday ve mısırın öğütme karakteristiklerini, buğdayın pişirme özelliklerini etkilemediği; dolayısıyla tüketiciye ulaşacak son ürün kalitesinin son derece iyi olduğu belirlenmiştir (Mendez et al., 2003). Akbaş ve Özdemir (2006a), 20°C sıcaklıkta ve %70 nemde depolanan fıstıklara aşıl原因 *Escherichia coli* ve *Bacillus cereus*'un 1,0 ppm seviyesinden düşük ozon uygulamasıyla önemli oranda azaldığını

belirlemiştirlerdir. Tahıl tanesi, tahıl unu, kuru fasulye ve baharatlara 0,5-50 mg/L konsantrasyonlar arasında, 1-6 saat süresince ve 5-50°C sıcaklık aralığında ozon uygulandığında 5 ppm'in altındaki ozon konsantrasyonlarında nadiren lipid oksidasyonu olduğunu, konsantrasyonun artmasına bağlı olarak lipid oksidasyonun da arttığı belirtilmiştir. Karabiber, pirinç unu gibi farklı kuru gıdalarda da ozonun başarı ile uygulandığı bildirilmektedir (Kuşçu ve Pazır, 2004). Emer et al.(2008) 0,1 ppm ozon konsantrasyonu ile muamele edilen tane ve toz karabiber örneklerindeki *Escherichia coli* 360 dakika sonunda organoleptik özelliklerde değişikliğe neden olmadan tamamen inaktive olmuştur. Ozon depolanmış sarımsağın raf ömrünü yaklaşık %4 oranında arttırmış ve *Penicillium spp.* tarafından ürüne verilen zararı azaltmıştır (Galdun et al., 1984). Ozon gazının kırmızı pul biberin mikrobiyal inaktivasyonuna etkisi üzerine yapılan bir çalışmada *Escherichia coli* ve *Bacillus cereus* bakterilerinin inaktivasyonu için en etkin sonuç, 1 ppm ozon konsantrasyonunda 360 dakika ozonlama sonrası elde edilmiştir. Ancak uygulanan ozon konsantrasyonu 5 ppm'in üzerine çıkarsa *Bacillus cereus* sporlarında azalma meydana gelmiştir (Akbas ve Ozdemir, 2008a). Akbas ve Ozdemir (2008b) kuru incirde *Escherichia coli* ve *Bacillus cereus* bakterilerinin inaktivasyonları için et etkin sonucu, 1 ppm ozon konsantrasyonunda 360 dakika ozonlama sonrası elde etmişlerdir.

Kuru gıdalardaki mikotoksinlerin parçalanmasında da etkili olan ozonun uygulama dozu üzerine mikotoksin tipinin etkili olduğu belirtilmektedir. Nitekim B<sub>1</sub> ve G<sub>1</sub> aflatoksinlerinin yapısında bulunan C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> arasındaki çift bağın ozona karşı duyarlılığı arttırırken, bu karbon atomları arasında bulunan çifte bağ ozon uygulamasının parçaladığını ve bunu izleyen reaksiyonlarla da aflotoksinlerin aldehitlere, ketonlara ve organik asitlere parçalandığını savunmuşlardır. Ancak, B<sub>2</sub> ve G<sub>2</sub>'nin yapısında bu çift bağın olmaması degradasyon için çok daha yüksek dozlarda ozon kullanımını gerektirdiğini ve ozon etkileşiminin bu aflatoksin moleküllerinin başka bölgelerinde meydana gelebileceği öne sürülmüştür (Kuşçu ve Pazır, 2004; Bablon et al., 1991). 9 ppm ozon konsantrasyonunda 420 dakikalık uygulama ile Antep fıstıklarındaki aflatoksin B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>) miktarında %23 ve toplam aflatoksin miktarında ise %24 oranında azalmalar sağlanmıştır (Akbas ve Ozdemir, 2006b).

Ayrıca, yeşil çay ozonlama ile siyah çaya dönüştürülmüştür (Graham et al., 1969). Ozon uygulanan kahve taneleri  $H_2S$  içermemiş, pürüzsüz ve parlak yüzeye sahip olmuşlardır (Weiss and Weiss, 1971). Yemlerin ve tütün ürünlerinin muhafaza ve sterilizasyonu için de ozonla fumigasyon işleminden faydalanılmıştır (Bundschuh and Rilling, 1996).

### **1. 3. 5. 5. Ozonun Peynirlerde Kullanımı**

Ozon çeddar peyniri yüzeyinde ve peynir depolama odalarında küflenmenin kontrolü için denenmiştir. 0,1-10 ppb seviyelerindeki ozon konsantrasyonlarının peynir yüzeyinde var olan küflerin %90-99'unu yok ettiği ve peynirlerin duysal kalitesini değiştirmedeği rapor edilmiştir (Shiller et al., 1983). Horvath et al. (1985) ise, peynirin 0,02 mg/L ozon içeren hava ortamında depolandığında peynir kalitesinin 11 hafta süresince korunduğunu tespit etmişlerdir.

### **1. 3. 5. 6. Ozonun Hava Dezenfeksiyonunda Kullanımı**

Gıda sanayinde havanın dezenfeksiyonu da oldukça önemlidir. Holah et al. (1995) farklı hava dezenfeksiyon sistemlerini incelemişler ve ozonun havadaki mikroorganizmalar üzerinde diğer hava dezenfeksiyon yöntemlerine göre daha etkin olduğunu tespit etmişlerdir. Gıda muhafaza ve soğuk hava depolarında ozon uygulamasıyla dezenfeksiyon, depo atmosferinde oluşan kokuların ortadan kaldırılmasında da etkin bulunmuştur (Hill and Rice, 1982).

### **1. 3. 5. 7. Ozonun Ambalaj Materyalinde Kullanımı**

Ambalaj materyalinin, gıda ile temasta bulunan yüzeyindeki sporları inhibe etmek amacı ile genellikle hidrojen peroksit ve klor kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ile ozonun *Bacillus* spp. sporları üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada, ozonun hidrojen peroksit ve klora kıyasla daha etkili olduğu belirlenmiştir (Khadre and Yousef, 2001). Nitekim hidrojen peroksitin yaklaşık 10.000'de biri

düzeyinde ozon uygulamasının *Bacillus* sporları üzerine daha etkili olduğu saptanmıştır. Ozondan en fazla *Bacillus cereus*, en az ise *Bacillus stearothermophilus*'un etkilendiği belirlenmiştir (Khadre and Yousef, 2001).

## 2. GİRİŞ

Ozon oksitleyici ve dezenfektan özelliklerinden dolayı gıdaların, içme suyunun, gıda işleme ünitelerinin ve ambalajlama malzemelerinin dezenfeksiyonunda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ozon ve paketlenme üzerine yapılan son araştırmalar, polimer malzemelere ozon uygulandıktan sonraki değişiklikleri ön plana çıkartmıştır. Ozon uygulamasının polimer malzemelerin yapısal, mekanik ve bariyer özelliklerini nasıl değiştirdiği bu malzemeler ile ambalajlanacak ürünler için önemli olup, bu konuda kapsamlı araştırmalar mevcut değildir.

### 2. 1. Hipotez

Gıda paketlenmede yaygın olarak kullanılan gerdirilmiş poliamid (OPA), polietilentereftalat (PET), koekstrüde poliamid-polietilen (PAPE), koekstrüde etilen vinilalkol kopolimer (EVOH), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) belirli konsantrasyon ve sürelerde ozonlanırsa bu filmlerin oksijen transmisyon değerleri değiştirilebilir.

### 2. 2. Amaç

Bu çalışmanın ana amacı, gıda paketlenmesinde yaygın olarak kullanılan polimer filmlerde ozonlama işlemi sırasında uygulanan konsantrasyon ve ozonlama süresinin polimer filmlerin oksijen transmisyonu üzerindeki etkisinin belirlenmesidir. Bu çalışmanın bir diğer amacı da, ozonlama uygulamalarının polimer filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkisinin tespit edilmesidir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3. 1. Materyal

Deneylerde kullanılan 20  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki gerdirilmiş poliamid (OPA), 20  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki polietilentereftalat (PET) ve 70  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki koekstrüde poliamid-poliyeten (40  $\mu\text{m}$  PA/30  $\mu\text{m}$  LDPE) filmler Koroza Ambalaj Sanayi ve Ticaret. A.Ş.'den (İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir. 55  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki 25  $\mu\text{m}$  LDPE/5  $\mu\text{m}$  EVOH/ 25  $\mu\text{m}$  LDPE yapısındaki koekstrüde etilen vinilalkol kopolimer (EVOH) filmler Polinas Plastik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den (Manisa, Türkiye), 20  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) filmler İda Plastik Ambalaj Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den (Balıkesir, Türkiye) ve 50  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) filmler ise Plasko Plastik Sanayi A.Ş.'den (Kırklareli, Türkiye) sağlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan bu filmlerin oksijen transmisyon değerleri aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir (Çizelge 3.1.).

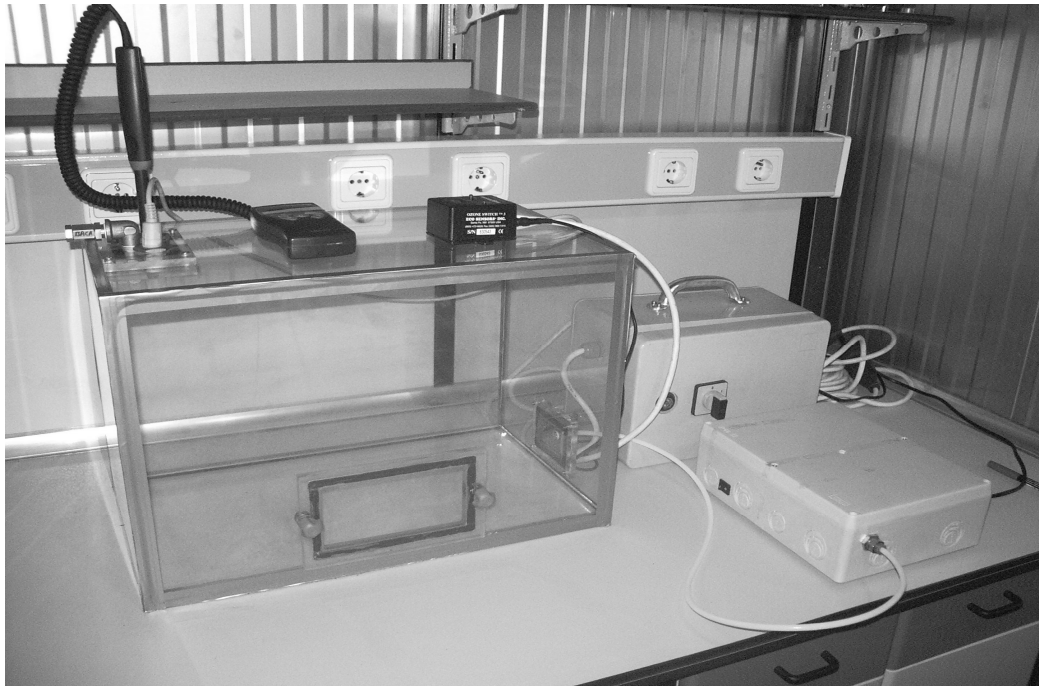
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan polimer filmlerin %0 bağıl nem, 25°C sıcaklık ve 1 atm kısmi basınçta ölçülen oksijen transmisyon değerleri

| POLİMER | OTR ( $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{gün}$ ) |
|---------|---------------------------------------------|
| OPA     | 58,3                                        |
| PAPE    | 53,0                                        |
| PET     | 153,3                                       |
| EVOH    | 6,3                                         |
| HDPE    | 15841,4                                     |
| LDPE    | 3560,4                                      |

## 3. 2. Metot

### 3. 2. 1. Filmlere Ozon Uygulamaları

Ozonlama denemelerine başlamadan önce gaz ozonun plastik filmlere etkin bir biçimde uygulanabilmesi için bu amaca yönelik bir ozonlama sistemi tasarlandı (Şekil 3.1.). Bu sistemde, örneklerin içine yerleştirilebileceği ozon sızdırmaz bir plexiglass kabin (30×30×50 cm, Mis Makine, Ankara, Türkiye) kullanıldı. Kabin içerisine verilen ozon gazının homojen dağılımını sağlamak amacıyla kabin içine iki adet küçük el vantilatörü konuldu. Kabin içerisindeki ozon gazı konsantrasyonu 0–10 ppm aralığında ölçüm yapabilen bir ozon sensörü (Eco Sensors, model OS-3, Santa Fe, New Mexico, A.B.D.) ile ölçüldü. Sisteme verilen ozon gazı, havadan ozon üreten korona akım ozon jeneratörü (OPAL, model OG 600, Ankara, Türkiye) ile elde edildi. Ozonlama kabini içerisindeki sıcaklık ve bağıl nem bir dijital sıcaklık ve bağıl nem ölçer (Kimo, model HD 50, Bordeaux, Fransa) ile ozonlama süresince izlendi.



Şekil 3.1. Ozonlama sistemi

Ozon uygulamalarına başlamadan önce, OPA filmler 48 saat boyunca %55 ve %95 bağıl nem diğer filmler ise %95 bağıl nem içeren ozonlama kabininde şartlandırıldılar. %55 ve %95 bağıl nem elde etmek için sırayla doymuş  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  ve  $KNO_3$  çözeltileri kullanıldı. Ozon uygulamasının OPA hariç diğer plastik filmlerin oksijen transmisyon değerleri üzerine etkisini belirlemek için iki-faktörlü iki-seviyeli etkensel ( $2^2$  tam faktöriyel) deney tasarımı kullanıldı. Faktörler olarak ozon konsantrasyonu (4-8 ppm) ve ozon uygulama süresi (1-24 saat) alındı. Ozon uygulamasının OPA filmlerin oksijen transmisyon değerleri üzerindeki etkisini belirlemek için ise üç-faktörlü iki-seviyeli etkensel ( $2^3$  tam faktöriyel) deney tasarımı kullanıldı. Faktörler olarak, ozon gazı konsantrasyonu (4-8 ppm), ozon uygulama süresi (1-24 saat) ve ortamın bağıl nemi (55-95 %RH) alındı. Bütün filmler için ozonlama uygulamaları  $20^\circ C \pm 0,5^\circ C$  sıcaklıkta yapıldı. Her bir ozon uygulaması iki defa tekrar edildi.

### 3. 2. 2. Filmlerin Oksijen Transmisyonunun Ölçümü

Değişik konsantrasyon ve zamanlarda ozon uygulamasına maruz bırakılmış plastik filmlerin ve herhangi bir ozonlama işlemi uygulanmamış plastik filmlerin oksijen transmisyon değerleri ASTM D-3985 metoduna göre %0 bağıl nem,  $25^\circ C$  sıcaklık ve 1 atm kısmi basınç altında MOCON Oxtran 2/21 MH (Modern Controls Inc., Minneapolis, Minnesota, A.B.D.) oksijen geçirgenlik cihazı (Şekil 3.2.) ile ölçüldü.



Şekil 3.2. Oksijen geçirgenlik ölçüm cihazı

### 3. 2. 3. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Ölçümü

Bu çalışmada, 20°C sıcaklığa ve %95 RH bağıl neme sahip ortam şartlarında 8 ppm ozon konsantrasyonuna 24 saat süreyle maruz bırakılmış OPA ve PAPE filmlerin yapısal değişiklikleri FTIR-ATR spektrofotometre cihazı (Şekil 3.3.) ile incelendi.

Bütün kızılötesi spektralar, ZnSe kristalinden yapılmış yatay ATR (Attenuated Total Reflectance) aparatı ve DTGS (deuterated tri-glycine sulphate) dedektörlü Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrofotometre (Perkin Elmer Inc., Massachusetts, A.B.D.) kullanılarak elde edildi. Spektralar, 25°C sıcaklıkta 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4  $\text{cm}^{-1}$  ayırma gücünde 64 tarama sayısına sahip transmisyon ve ATR aksesuarı kullanılarak ayrı ayrı elde edildi.



Şekil 3.3. Analizlerde kullanılan FTIR spektrofotometresi

### 3. 2. 4. Verilerin İstatistiksel Analizi

Farklı bağıl neme sahip ortamlarda, farklı konsantrasyonlarda ve sürelerde ozonlanan plastik film örneklerinin oksijen transmisyon değerlerindeki değişim sonuçlarının analizi istatistiksel olarak Design Expert (Design-Expert Inc., versiyon 5.0.1, A.B.D.) programı kullanılarak değerlendirildi.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4. 1. Filmlerin Oksijen Bariyer Özelliklerinin Değişimi

Farklı ozon konsantrasyonlarında, farklı sürelerde ve farklı bağıl nem içeren ortamlarda ozona maruz kalmış 20 µm kalınlığındaki OPA filmlerin oksijen transmisyon değerlerindeki değişim Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. 20°C sıcaklıkta %55 ve %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 20 µm kalınlığındaki OPA filmin oksijen transmisyon değerleri

| Zaman<br>(saat) | Ozon<br>Konsantrasyonu<br>(ppm) | Bağıl Nem<br>(%) | Oksijen<br>Transmisyonu<br>(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .gün) | % Değişim |
|-----------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1               | 4                               | 55               | 42,3                                                              | -27,6     |
| 1               | 4                               | 95               | 42,9                                                              | -26,4     |
| 1               | 8                               | 55               | 34,2                                                              | -41,4     |
| 1               | 8                               | 95               | 32,9                                                              | -43,7     |
| 24              | 4                               | 55               | 32,0                                                              | -45,2     |
| 24              | 4                               | 95               | 32,1                                                              | -45,0     |
| 24              | 8                               | 55               | 26,7                                                              | -54,3     |
| 24              | 8                               | 95               | 20,2                                                              | -65,3     |

Artan ozonlama süresi ile OPA filmlerin oksijen transmisyon değerleri azaldı. 24 saatlik ozonlama sonucunda OPA filmlerin oksijen transmisyon değerlerinde %65'e varan oranlarda düşüş meydana geldi. OPA filmler düzenli yapıya sahip olduklarından, ozonlama sonucu çıkan gaz serbest hacme kolayca dolabilmektedir. Bu yüzden, moleküler düzen artmakta ve oksijen transmisyonunda da fazla oranda azalmaya sebep olmaktadır.

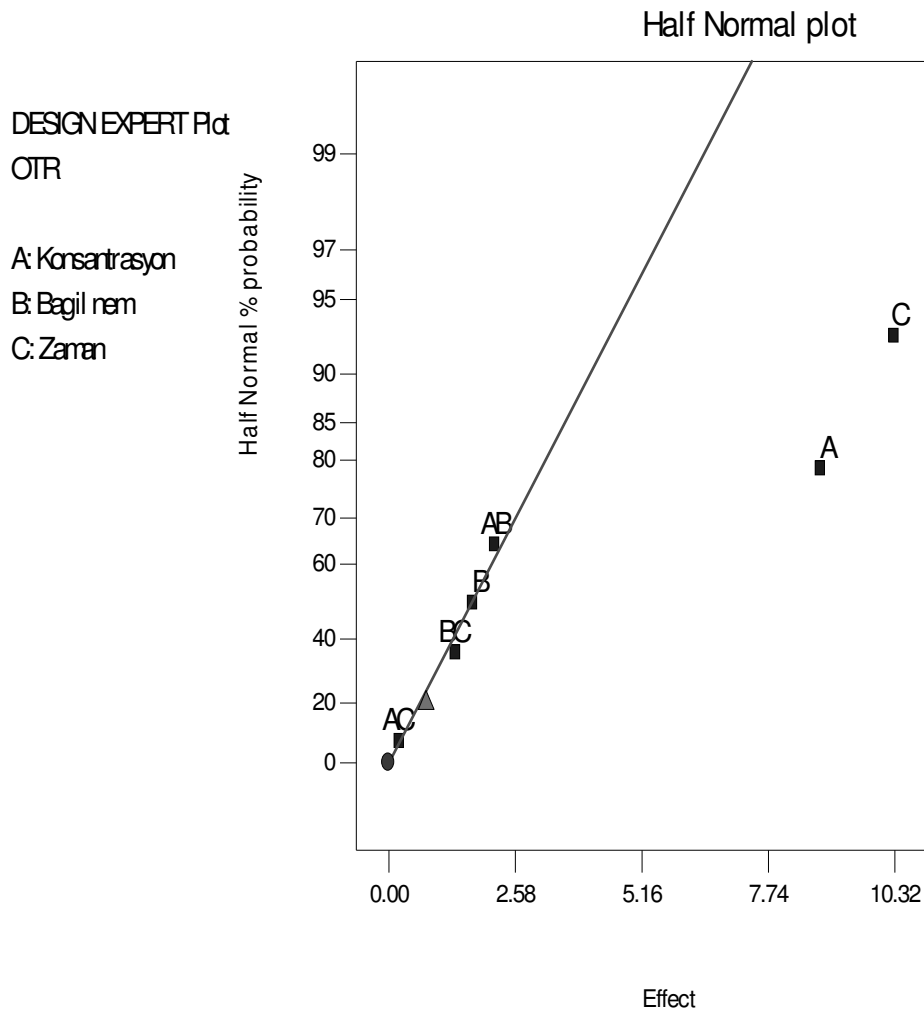
OPA film verilerinin istatistiksel analizlerinin (ANOVA) sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Bu ANOVA tablosu farklı ozon konsantrasyonlarında ve farklı sürelerde OPA filmin ozonlanmasının sonucunda ortaya çıkan oksijen transmisyon değerlerinin önemini göstermektedir. Ayrıca, bu tabloda ana faktörlerin (ozon konsantrasyonu ve ozonlama süresi) tahmini katsayıları belirtilmiştir. Elde edilen bu katsayılar sayesinde oksijen transmisyon değerleri için, ozon konsantrasyonuna ve ozonlama süresine bağlı uygun model oluşturulmuştur. Bu model aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$OTR = 32,86 - 4,41\text{Konsantrasyon} - 5,16\text{Zaman}$$

Çizelge 4.2. 2<sup>3</sup> tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak ozonlanmış OPA filmlerin oksijen transmisyon değerleri için yapılan varyans analiz (ANOVA) sonuçları

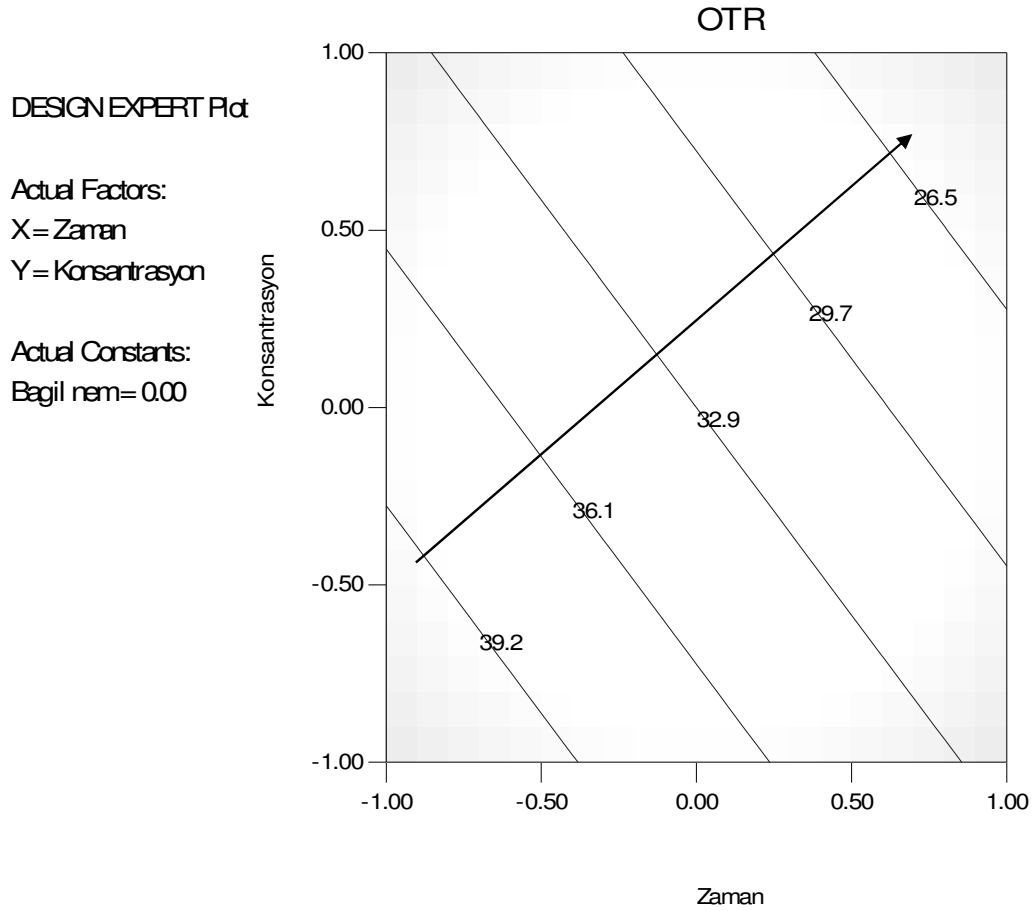
| Kaynak                          | Kareler toplamı    | df    | Karelerin ortalaması | F değeri | Olasılık>F |
|---------------------------------|--------------------|-------|----------------------|----------|------------|
| Model                           | 368,97             | 2     | 184,49               | 42,26    | 0,0007     |
| Kalanlar                        | 21,83              | 5     | 4,37                 |          |            |
| Düzeltilmiş toplam              | 390,80             | 7     |                      |          |            |
| <b>R<sup>2</sup></b>            | 0,9441             |       |                      |          |            |
| <b>Ayarlanmış R<sup>2</sup></b> | 0,9218             |       |                      |          |            |
| Faktörler                       | Tahmini katsayılar | t     | Olasılık> t          |          |            |
| Mesafe                          | 32,90              |       |                      |          |            |
| <b>A: Konsantrasyon</b>         | -4,42              | -5,91 | 0,002                |          |            |
| <b>C: Zaman</b>                 | -5,15              | -6,88 | 0,001                |          |            |

Yarı normal dağılım grafiği çizilerek faktörler ve faktör etkileşimlerinin tahminsel etkiler üzerindeki etkisine bakıldı (Şekil 4.1.). Bu grafiğe göre 45° açı ile çizilen hat üzerinde bulunan faktör ve faktör etkileşimlerinin etkisinin olmadığı görüldü. Bir başka deyişle etkileşimler ve B ana faktörü normal dağılım gösterirken (rastsal), A ve C ana faktörleri önemli etkenler olarak doğrunun dışında kaldı. Bu yüzden, konsantrasyon ve zamanın OPA filminin oksijen transmisyon değerinin değişiminde etkisi olduğu belirlendi. Filmlerin oksijen transmisyon değerleri üzerinde sadece konsantrasyon ve zamanın etkili olduğu anlaşıldı.



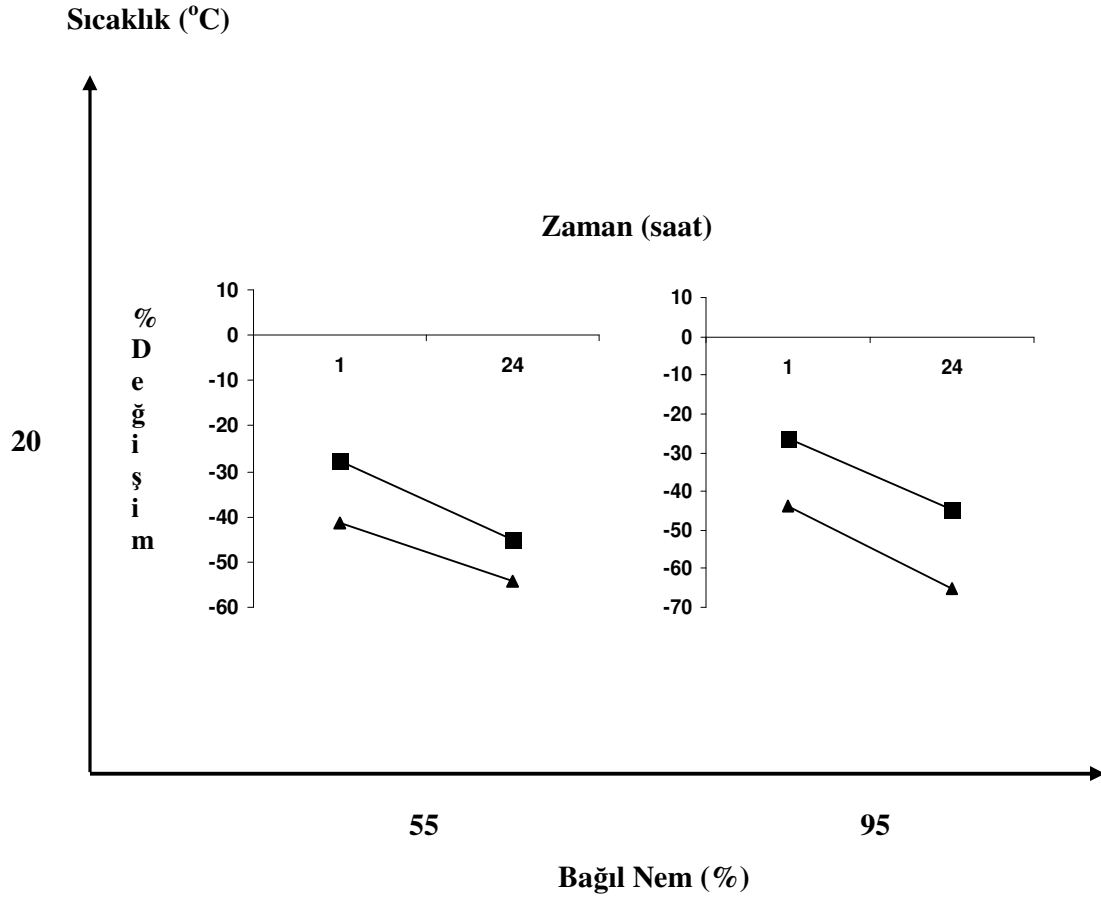
Şekil 4.1. Ana faktörler ve ikili etkileşimler için yarı normal olasılık dağılışı

Bağıl nemin OPA filmlerin oksijen transmisyon değerleri üzerinde bir etkisi olmadığından, konsantrasyon ve zamanın OTR üzerindeki etkisi sabit bağıl nem değerinde çizildi (Şekil 4.2.). Bu grafiğe göre ozon konsantrasyonu ve ozonlama süresi arttıkça OPA filmlerin oksijen transmisyonunun düştüğü görüldü.



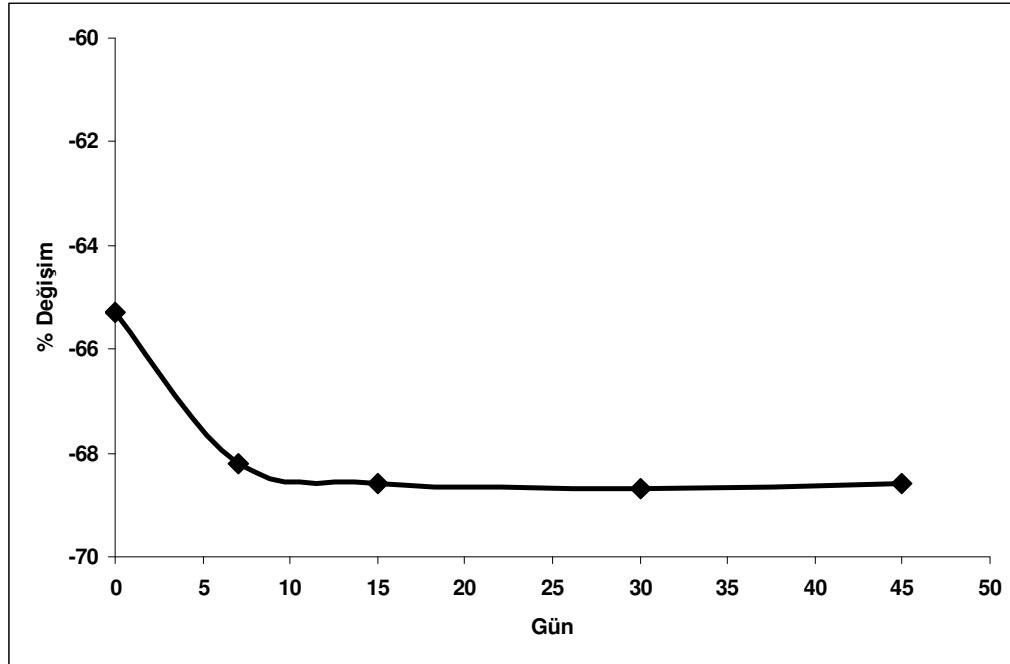
Şekil 4.2. Konsantrasyon ve zamana bağlı olarak OPA filmlerin OTR değerlerinin değişimi

OPA filmin değişik ozonlama koşulları sonrasındaki oksijen transmisyonundaki değişim Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Buna göre, OPA filmlerin oksijen transmisyonundaki en fazla değişim %65 oranında azalış ile 8 ppm ozon konsantrasyonunda %95 bağıl nemde 24 saat ozonlanan örnekler oldu.



Şekil 4.3. Ozonlanmış OPA filmlerin oksijen transmisyonlarındaki % değişim  
(—▲— 8 ppm ozon; —■— 4 ppm ozon)

Ozonlama sonrası OPA filmlerin oksijen transmisyon değerlerindeki azalmanın zamanla değişip değişmediği kontrol edildi. Bu amaçla, 24 saat boyunca %95 bağıl nem içeren ortamda 8 ppm ozon konsantrasyonunda ozonlanan filmler 45 gün süre ile 20°C sıcaklıkta %95 bağıl nem içeren desikatörlerde bekletildi (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. 8 ppm ozon konsantrasyonunda %95 bağıl nemde 24 saat ozonlanmış OPA filmin zamana bağlı olarak oksijen transmisyon değerindeki % değişim miktarı

Şekil 4.4.'de gösterildiği üzere, ozonlanmış OPA filmlerde 45 günün sonunda oksijen transmisyon değerlerinde ozonlama sonrasına göre büyük bir değişiklik olmadı. 45 günün sonunda, OPA filmlerin oksijen transmisyonu ozonlama sonrası filmlerin oksijen transmisyonuna göre %4 daha azaldı. Bu da, ozonun polimerin yüzeyinden içeri doğru girebildiğini ve polimerin yapısında değişikliğe yol açtığını göstermektedir. Yani, ozon gazı polimerde sadece yüzeysel değişikliğe sebep olmadığı, aynı zamanda içyapıda da bir değişime yol açtığı tahmin edilmektedir.

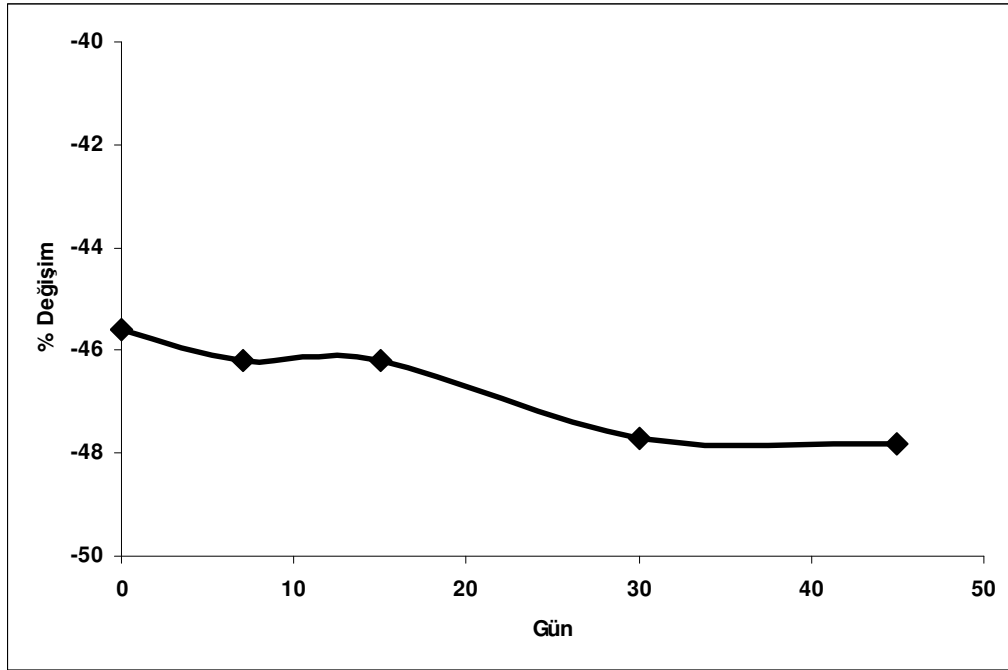
Farklı ozon konsantrasyonlarında, farklı sürelerde ve %95 bağıl nem içeren ortamda ozona maruz bırakılmış koekstrüde PAPE filmin oksijen transmisyon değerlerindeki değişim Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 20°C sıcaklıkta, %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 70 µm kalınlığındaki koekstrüde PAPE (40 µm PA/30 µm LDPE) filmin oksijen transmisyon değerleri

| Zaman<br>(saat) | Ozon                    | Oksijen                                                | % Değişim |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
|                 | Konsantrasyonu<br>(ppm) | Transmisyonu<br>(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .gün) |           |
| 1               | 4                       | 45,9                                                   | -13,5     |
| 1               | 8                       | 45,0                                                   | -15,1     |
| 24              | 4                       | 40,1                                                   | -24,4     |
| 24              | 8                       | 28,8                                                   | -45,7     |

Artan ozonlama süresi ile PAPE filmlerin oksijen transmisyon değerleri azaldı. 24 saatlik ozonlama sonucunda PAPE filmlerin oksijen transmisyon değerlerinde %45 oranında düşüş meydana geldi. Daha önce yapılan analiz sonuçlarına göre, bu azalışın nedeni yapısında bulunan PA filminden kaynaklanmaktadır. Çünkü PA filmlerin ozonlama sonucu oksijen transmisyon değerlerinde %65'e varan oranlarda düşüş meydana gelmiştir. Ancak, bu oran LDPE filmlerde %6 civarlarındadır.

Ozonlama sonrası PAPE filmlerin oksijen transmisyon değerlerindeki azalmanın zamanla değişip değişmediği kontrol edildi. Bu amaçla, 24 saat boyunca %95 bağıl nem içeren ortamda 8 ppm ozon konsantrasyonunda ozonlanan filmler 45 gün süre ile 20°C sıcaklıkta %95 bağıl nem içeren desikatörlerde bekletildi (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. 20°C sıcaklıkta 8 ppm ozon konsantrasyonunda %95 bağıl nemde 24 saat ozonlanmış koekstrüde PAPER filmin zamana bağlı olarak oksijen transmisyon değerindeki % değişim miktarı

Şekil 4.5.'de gösterildiği üzere, ozonlanmış PAPER filmlerde 45 günün sonunda oksijen transmisyon değerlerinde ozonlama sonrasına göre büyük bir değişiklik olmadı. 45 günün sonunda PAPER filmlerin oksijen transmisyon değerleri ozonlama sonrası filmlerin oksijen transmisyonuna göre yaklaşık %2,5 oranında daha azaldı.

Farklı ozon konsantrasyonlarının ve farklı ozonlama sürelerinin, PET filmin oksijen transmisyon değerleri üzerindeki etkisi Çizelge 4.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. 20°C sıcaklıkta %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 20 µm kalınlığındaki PET filmin oksijen transmisyon değerleri

| <b>Zaman<br/>(saat)</b> | <b>Ozon<br/>Konsantrasyonu<br/>(ppm)</b> | <b>Oksijen<br/>Transmisyonu<br/>(cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.gün)</b> | <b>% Değişim</b> |
|-------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1                       | 4                                        | 148,1                                                                  | -3,2             |
| 1                       | 8                                        | 146,5                                                                  | -4,7             |
| 24                      | 4                                        | 134,9                                                                  | -12,0            |
| 24                      | 8                                        | 127,4                                                                  | -16,9            |

Yapılan istatistiksel değerlendirmede, PET filmlerin oksijen geçirgenliğini etkileyen faktörün ozonlama süresi olduğu belirlendi. Artan ozonlama süresi ile PET filmlerin oksijen transmisyonu azaldı. 20°C sıcaklıkta, %95 bağıl nem içeren ortamda 8 ppm ozon konsantrasyonunda 24 saat boyunca ozonlanmış PET filmin oksijen transmisyonu %16,9 oranında azaldı.

Farklı ozon konsantrasyonlarının ve farklı ozonlama sürelerinin HDPE ve LDPE filmlerin oksijen transmisyon değerleri üzerindeki etkisi Çizelge 4.5.'de gösterilmiştir.

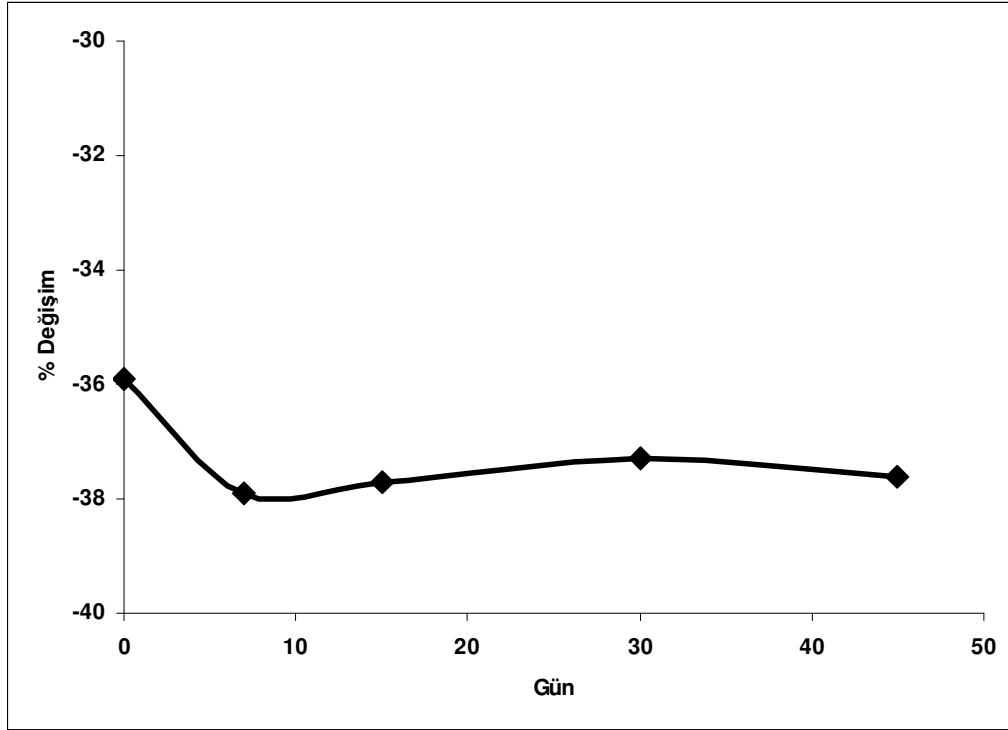
Çizelge 4.5. 20°C sıcaklıkta ve %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 20 µm kalınlığındaki HDPE ve 50 µm kalınlığındaki LDPE filmlerin oksijen transmisyon değerleri

| Polimer | Zaman (saat) | Ozon Konsantrasyonu (ppm) | Oksijen Transmisyonu (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .gün) | % Değişim |
|---------|--------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------|
| HDPE    | 1            | 4                         | 14853,4                                                     | -6,2      |
|         | 1            | 8                         | 13292,5                                                     | -16,1     |
|         | 24           | 4                         | 10936,0                                                     | -31,0     |
|         | 24           | 8                         | 10153,5                                                     | -35,9     |
| LDPE    | 1            | 4                         | 3510,8                                                      | -1,4      |
|         | 1            | 8                         | 3509,7                                                      | -1,4      |
|         | 24           | 4                         | 3478,8                                                      | -2,3      |
|         | 24           | 8                         | 3339,1                                                      | -6,2      |

HDPE ve LDPE filmlerin oksijen transmisyon değerleri üzerinde ozonlama süresinin etkili olduğu belirlendi. Artan ozonlama süresi her iki filmin oksijen transmisyon değerlerinde azalmaya sebep oldu. Ancak, HDPE filmdeki azalmanın LDPE filmdeki azalmaya göre daha fazla olduğu belirlendi. 24 saatlik ozonlama sonucunda HDPE filmlerin oksijen transmisyonunda %35 oranında, LDPE filmlerin oksijen transmisyonunda ise %6 oranında düşüş tespit edildi. Ozona maruz bırakılmış LDPE ve HDPE filmlerdeki oksijen transmisyon değerlerindeki azalma polar grupların oluşmasına bağlanabilir. HDPE filmdeki değişimin daha fazla olmasının nedeni, polaritenin LDPE filme göre daha fazla artış göstermesi olabilir. HDPE filmin düz, LDPE filmin dallı yapıya sahip olmasından dolayı ozon molekülleri HDPE filmde yapının içine daha kolay sızabilmekte ve etkinliğini daha rahat gösterebilmektedir. Bu yüzden de, oksijen transmisyonundaki değişim HDPE filmde daha fazla olarak gözlemlendi.

45 gün boyunca desikatörde bekletilen ozonlanmış HDPE filmin oksijen transmisyon ölçümleri 7, 15, 30 ve 45. günlerde tekrar yapıldı ve oksijen

transmisyonunun muhafaza süresine bağlı olarak değişim gösterip göstermediği belirlendi. Bu sonuçlara göre, ozon gazının HDPE film üzerindeki etkinliğini bir süre daha devam ettirdiği ve 15. günden itibaren oksijen transmisyonunun kararlı hale geldiği gözlemlendi (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. 8 ppm ozon konsantrasyonunda 24 saat ozonlanmış HDPE filmin oksijen transmisyonunun zamana bağlı olarak değişimi

Farklı ozon konsantrasyonlarının ve farklı ozonlama sürelerinin, koekstrüde EVOH filminin oksijen transmisyon değerleri üzerindeki etkisi Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

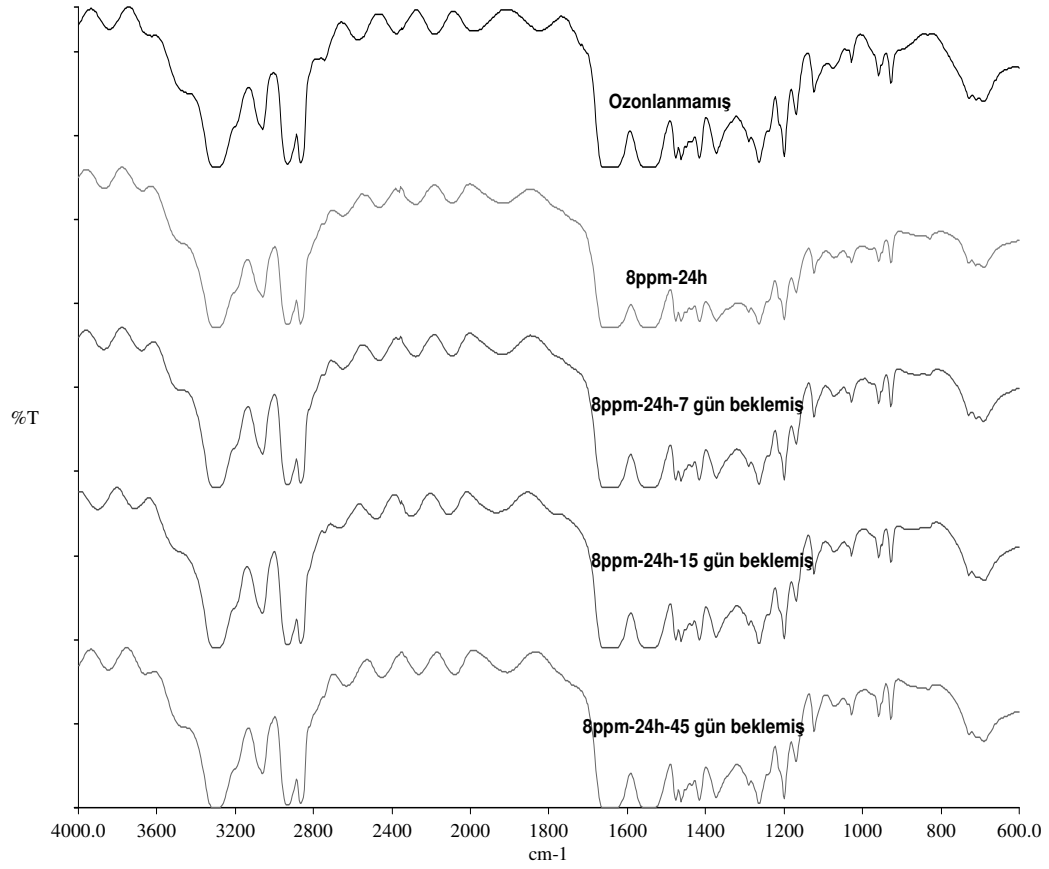
Çizelge 4.6. 20°C sıcaklıkta %95 bağıl nem koşullarında ozonlanmış 55 µm kalınlığındaki koekstrüde EVOH (25 µm LDPE/ 5 µm EVOH/ 25 µm LDPE) filmin oksijen transmisyon değerleri

| Zaman<br>(saat) | Ozon                    | Oksijen                                                | % Değişim |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
|                 | Konsantrasyonu<br>(ppm) | Transmisyonu<br>(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .gün) |           |
| 1               | 4                       | 6,0                                                    | -5,0      |
| 1               | 8                       | 5,7                                                    | -9,3      |
| 24              | 4                       | 5,6                                                    | -11,7     |
| 24              | 8                       | 5,4                                                    | -14,6     |

20°C sıcaklıkta, %95 bağıl nem içeren ortamda 8 ppm ozon konsantrasyonunda 24 saat boyunca ozonlanmış koekstrüde EVOH filmin oksijen transmisyonu yaklaşık %15 oranında azalma gözlemlendi. Ancak, bu değişim koekstrüde filmin yapısında bulunan PE film katmanından kaynaklandığı düşünüldü. EVOH filmi polar bir yapıya sahip, çok iyi bir oksijen bariyeri olarak bilinmektedir. Bu yüzden, ozon gazının koekstrüde EVOH filmi üzerinde bir etkiye, bir değişime sebep olamadı.

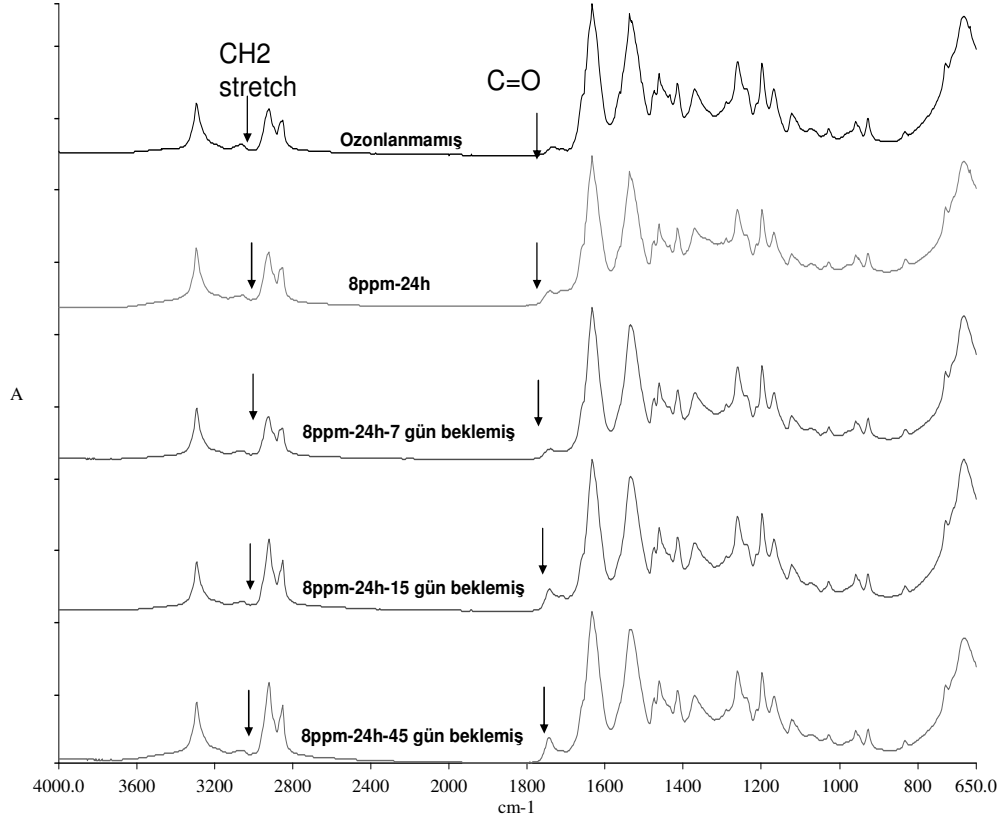
## 4. 2. Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Değişimi

24 saat boyunca %95 bağıl nemde 8 ppm ozon konsantrasyonunda ozonlanan ve ozonlandıktan sonra 45 gün 20°C sıcaklıkta %95 bağıl nemde bekletilen OPA filmlerin FT-IR transmisyon spektraları Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Ancak bu filmlerin transmisyon spektralarından bilimsel olarak yorumlanacak sonuçlar çıkmadığı için, transmisyon-FTIR yönteminin başarılı olarak uygulanamadığı durumlarda sıklıkla kullanılan ATR-FTIR yöntemine başvuruldu. ATR-FTIR yönteminde aynı OPA filmlerin absorban spektraları ölçüldü (Şekil 4.8.).



Şekil 4.7. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş OPA filmlerin transmisyon ile elde edilmiş spektraları

FTIR ile ölçülen absorbans, numune kalınlığına bağlı iken ATR aksesuarı ile elde edilmiş FTIR spektralarında numune kalınlığı önemli değildir. ATR-FTIR spektrumları materyalin 0,5-2  $\mu\text{m}$  derinliğine kadar olan yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. ATR, koekstrüde filmlerde dış ve içyapı elemanlarının tanımlanmasında da oldukça faydalıdır.



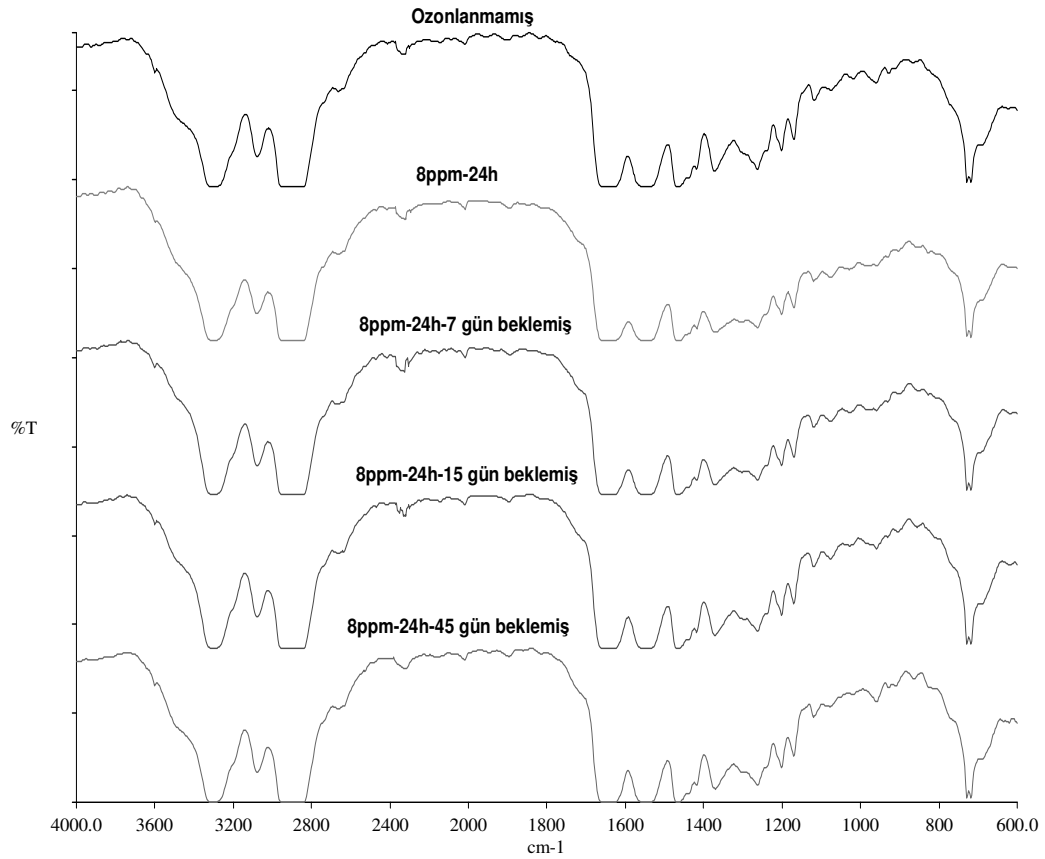
Şekil 4.8. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş OPA filmlerin hafifletilmiş toplam yansıtma (ATR) aksesuarı ile elde edilmiş spektralleri

Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra 45 gün bekletilmiş OPA filmlerin ATR spektralleri arasındaki farklılıklar  $\approx 1745 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında görüldü.  $\approx 1745 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen tepe noktası C=O karakteristik bantlarından olan karbonil bağına denk gelmektedir. Ozon uygulamasından sonra oluşan polar gruplar, polimerin özelliklerinin modifikasyona uğradığını göstermektedir. Yüzeye polar grupların girmesi C=O bandının oluşmasına bağlıdır. Yapıda polar grupların oluşmasıyla, moleküller arası kuvvetlerin derecesi artmakta ve oksijen geçirgenliği de azalmaktadır.

OPA filmlerdeki bir diğer değişiklik, OPA filmlerin ozonlama işleminden sonra  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında tepe noktası yoğunluğundaki artıştır.  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki tepe noktası, CH<sub>2</sub> gerilimi ile ilgilidir. Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi, ozonlanmış OPA filmlerin desikatörde bekletme süresi arttıkça tepe noktalarını gözlemlemek daha kolay olmuştur. Yani bekletme süresi uzadıkça, hem C=O

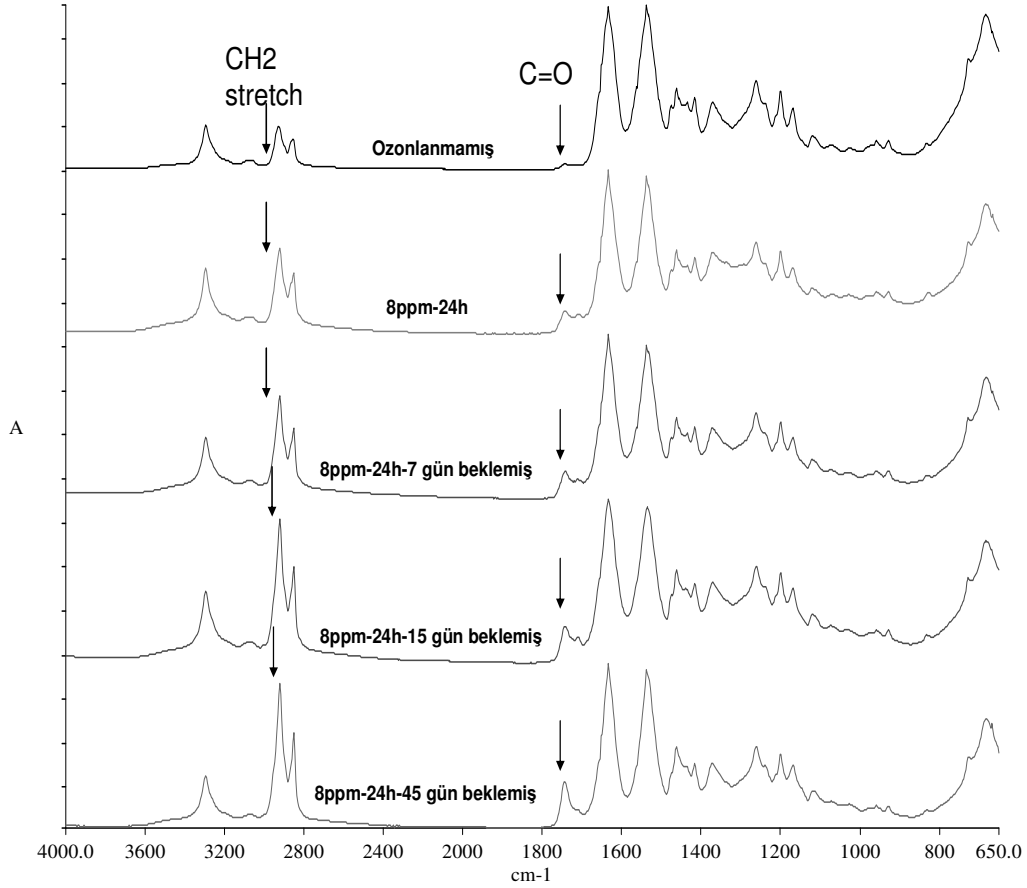
karbonil bağındaki değişim hem de  $\text{CH}_2$  gerilimi daha da artmaktadır. Bu değişim, ozonlanmış OPA filmlerin bekletme esnasındaki oksijen transmisyon ölçüm sonuçları ile de örtüşmektedir (Şekil 4.4.). Ozonlanmış OPA filmlerin oksijen transmisyon değerleri bekletme süresince zamana bağlı olarak giderek azalmış ve belli bir süre sonunda sabit kalmıştır. Aynı durum, ozonlandıktan sonra bekletilen OPA filmlerin ATR spektrasında da görülmektedir.

24 saat boyunca %95 bağıl nemde 8 ppm ozon konsantrasyonunda ozonlanan ve ozonlandıktan sonra 45 gün  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta %95 bağıl nemde bekletilen PAPE filmlerin FTIR transmisyon spektraları Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş PAPE filmlerin transmisyon ile elde edilmiş spektraları

Ancak, OPA filmler gibi PAPE filmlerin transmisyon spektralarından da bilimsel olarak yorumlanacak sonuçlar çıkmadığı için, PAPE filmlerin absorbanans spektraları ATR-FTIR yöntemi ile belirlendi (Şekil 4.10.).



Şekil 4.10. Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra bekletilmiş PAPE filmlerin hafifletilmiş toplam yansıtma (ATR) aksesuarı ile elde edilmiş spektraları

Ozonlanmamış, ozonlanmış ve ozonlandıktan sonra 45 gün bekletilmiş PAPE filmlerin ATR spektraları arasındaki farklılıklar  $\approx 1745 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında görüldü. Ozonlanmış PAPE filmlerde de OPA filmlerde olduğu gibi tepe noktaları aynı dalga sayılarında gözlemlendi.

$\approx 1745 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen tepe noktası C=O karakteristik bantlarından olan karbonil bağına denk gelmekte  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında oluşan tepe noktası ise CH<sub>2</sub> gerilimi ile ilgilidir.

PAPE filmlerde de OPA filmlerdeki gibi bekletme süresi arttıkça filmlerin ATR spektralarındaki tepe noktalarının daha belirgin hale geldiği gözlemlendi (Şekil 4.8. ve Şekil 4.10.).  $\approx 1745 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki C=O karbonil bağı için tepe noktasındaki yoğunluğun artışı ve CH<sub>2</sub> gerilimi anlamına gelen  $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen tepe noktasında görülen değişimlerin artmaya devam etmesinin sebebi, desikatörde bekletme esnasında ozonun yapıda yaptığı değişiklikleri havadaki oksijen gazının devam ettirdiği tahmin edilmektedir. Diğer bir nedende ozonlama işlemi sonrasında ozon gazının polimerin yapısını yavaş yavaş değiştirmesi olabileceği düşünülmektedir.

Ozen et al. (2002), naylon filmlerin ozon sebepli yapısal değişikliklerini açıklayabilmek için daha fazla bilgiye ihtiyaç duyduklarını belirtmiş ve filmlerin oksijen transmisyonundaki azalışı FTIR yöntemi ile açıklayamamışlardır. Bu çalışmanın sonucunda, OPA filmlerin ozonlama işlemi sonrasında oksijen transmisyonundaki azalış ATR aksesuarı ile elde edilmiş spektralar sayesinde açıklanabilmiştir. ATR-FTIR spektrasından elde edilen veriye göre,  $\approx 1745 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen tepe noktası C=O karakteristik bantlarından olan karbonil bağına denk gelmiştir. Polimerin yüzeyine polar grupların girmesiyle, polarite artmakta ve bu sayede moleküller arası kuvvet de artmaktadır. Bu da filmlerin oksijen transmisyon değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır.

## KAYNAKLAR

1. Achen, M., Yousef, A.E. (2001). Efficiency of ozone against *Escherichia coli* O157:H7 on apples. *Journal of Food Science*, 66: 1380-1384.
2. Akbas, M.Y., Ozdemir, M. (2006a). Effectiveness of ozone for inactivation of *Escherichia coli* and *Bacillus cereus* in pistachios. *International Journal of Food Science and Technology*, 41: 513–519.
3. Akbas, M.Y., Ozdemir, M. (2006b). Effect of different ozone treatments on aflatoxin degradation and physicochemical properties of pistachios. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86: 2099-2104.
4. Akbas, M.Y., Ozdemir, M. (2008a). Effect of gaseous ozone on microbial inactivation and sensory of flaked red peppers. *International Journal of Food Science and Technology*, 43: 1657-1662.
5. Akbas, M.Y., Ozdemir, M. (2008b). Application of gaseous ozone to control populations of *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* and *Bacillus cereus* spores in dried figs. *Food Microbiology*, 25: 386-391.
6. Al-Haddad, K.S.H., Al-Quassemi, R.A.S., Robinson, R.K. (2005). The use of gaseous ozone and gas packaging to control populations of *Salmonella infantis* and *Pseudomonas aeruginosa* on the skin of chicken portions. *Food Control*, 16: 405-410.
7. APHA. (1992). American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th edition, pp. 4-105-4-104. American Public Health Association, Inc., New York, NY, U.S.A.

8. ASTM. (1997). Designation D 3985-95: Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. In: Annual Book of ASTM Standards. pp. 159-167. American Society for Testing Materials: Philadelphia, PA, U.S.A.
9. Bablon, G., Bellamy, W.D., Bourbigot, M.M., Daniel, F.B., Dore, M., Erb, F., Gordon, G., Langlais, B., Laplanche, A., Legube, B., Martin, G., Masschelein, W.J., Pacey, G., Reckhow, D.A., Ventresque, X. (1991). Fundamental aspects. In: Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. pp. 11-132. Langlais, G., Reckhow, D.A., Brink, D.R., (Eds.). Lewis Publishers, Inc., Michigan, MI, U.S.A.
10. Bader, H., Hoigne, J. (1981). Determination of ozone in water by the indigo method. Water Research, 15: 449-456.
11. Barth, M.M., Zhou, C., Mercier, J., Payne, A.F. (1995). Ozone storage effects on anthocyanin content and fungal growth in blackberries. Journal of Food Science, 60: 1286-1288.
12. Beltran, D., Selma, M.V., Tudela, J.A., Gil, M.I. (2005). Effect of different sanitizers on microbial and sensory quality of fresh-cut potato strips stored under modified atmosphere or vacuum packaging. Postharvest Biology and Technology, 37: 37-46.
13. Benitez, F.J., Beltran-Hredia, J., Torrerrosa, J., Acero, J.L., Cereas, V. (1997). Chemical pretreatment by ozone of waste waters from olive oil mills. Toxicology and Environmental Chemistry, 60: 97-109.
14. Boehm, R. (1986). Possible ways of disinfecting slaughterhouse effluent. Fleischwirtschaft, 69: 1700-1702.
15. Bundschuh, G., Rilling, S. (1996). Process and Equipment for Treatment of Foods, Stimulants and Feeds. German Federal Republic Patent Application No. DE4426648A1, Germany.

16. Daş, E., Gürakan, G.C., Bayındırlı, A. (2006). Effect of controlled atmosphere storage, modified atmosphere packaging and gaseous ozone treatment on the survival of *Salmonella enteritidis* on cherry tomatoes. Food Microbiology, 23(5): 430-438.
17. Dean, J.A. (1985). Lange's Handbook of Chemistry. 13th edn. McGraw-Hill, New York, NY, U.S.A.
18. Design Expert. (1996). Versiyon 5.0.1., Design-Expert Inc., Minneapolis, MN, U.S.A.
19. Diaz, M.E., Law, S.E., Birt, D.M. (2002). Microbiological benefits of removing foam formed after UV-enhanced ozonation of poultry processing chiller water for recycling. Journal of Food Science, 67(3): 1036-1042.
20. Emer, Z., Akbas, M.Y., Ozdemir, M. (2008). Bactericidal activity of ozone against *Escherichia coli* in whole and ground black peppers. Journal of Food Protection, 71(5): 914-917.
21. Galdun, T.I., Postol, A.Y., Lukovnikova, G.A. (1984). Changes in the carbohydrated complex of garlic during long term cold storage with ozonization and ionization treatments. Tavarovedenie, 17: 43-47.
22. Gordon, G., Grunwell, J. (1983). Comparison of analytical methods for residual ozone. In: Proceedings of 2nd National Symposium on municipal waste water disinfection. Environmental Pollution Agency Report, EPA 600/9-83-009.
23. Graham, H.N., Studer, V.V., Gurkin, M. (1969). Green Tea Conversion. US Patent No. 3484247, U.S.A.
24. Guzel-Seydim, Z., Grene, A.K., Seydim, A.C. (2004a). Use of ozone in the food industry. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 37: 453-460.

25. Guzel-Seydim, Z., Bever Jr., P.I., Grene, A.K. (2004b). Efficacy of ozone to reduce bacterial populations in the presence of food components. *Food Microbiology*, 21: 475-479.
26. Hargesheimer, E.E., Watson, S.B. (1996). Drinking water treatment options for taste and odor control. *Water Research*, 30: 1423-1430.
27. Hill, A.G., Rice, R.G. (1982). Historical background, properties and applications. In: pp. 1-37. Rice, R.G., Netzer, A. (Eds.), *Handbook of Ozone Technology and Applications*. Vol. 1. Annual Arbor Science, Annual Arbor, Michigan, U.S.A.
28. Holah, J., Rogers, T.S.J., Holder, J., Hall, K.E., Taylor, J., Brown, K.L. (1995). The evaluation of air disinfection systems. Research and Development Report. Campden and Chorleywood Food Research Association, 13: 40.
29. Horvath, M., Blitzky, L., Huttner, J. (1985). Fields of utilization of ozone. In: *Ozone*. Clark, R.J.H. (Eds.). Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, NY, U.S.A., pp. 257-316.
30. Jaksch, D., Margesin, R., Mikoviny, T., Skalny, J.D., Hargunten, E., Schinner, F., Mason, N.J., Mark, T.D. (2004). The effect of ozone treatment on the microbial contamination of pork meat measured by detecting the emissions using PTR-MS and by enumeration of microorganisms. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239: 209-214.
31. Karnik, B.S., Davies, S.H., Baumann, M.J., Masten, S.J. (2005). The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation. *Water Research*, 39: 2839-2850.
32. Kells, S.A., Mason, L.J., Maier, D.E., Woloshuk, C.P. (2001). Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. *Journal of Stored Products Research*, 37: 371-382.

33. Ketteringham, L., Gausseres, R., James, S.J., James, C. (2006). Application of aqueous ozone for treating pre-cut green peppers (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Food Engineering*, 76(1): 104-111.
34. Khadre, M.A., Yousef, A.E. (2001). Sporocidal action of ozone and hydrogen peroxide, a comparative study. *International Journal of Food Microbiology*, 71:131-138.
35. Kim, J.G., Yousef, A.E., Chism, G.W. (1999). Use of ozone to inactivate microorganisms on lettuce. *Journal of Food Safety*, 19: 17-34.
36. Kim, J.G. and Yousef A.E. (2001). Ozone treatment to inactivate bacterial and fungal spores in fruit juices and juices based beverages. American Society for Agricultural Engineering Annual Meeting, Sacramento, CA, U.S.A.
37. Kondo, F., Utoh, K., Rostamibashman, M. (1989). Sterilizing effect of ozone water and ozone ice on various microorganisms. *Bull. Faculty of Agric. Miyazaki Univ.* 36(1): 93-98.
38. Kuşçu, A., Pazır, F. (2004). Gıda endüstrisinde ozon uygulamaları. *Gıda*, 29(2): 123-129.
39. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. (1991). Practical application of ozone: Principle and case study. In *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering*. pp. 11-136.
40. Lehtola, M.J., Miettinen, I.T., Vartiainen, T., Myllykangas, T., Martikainen, P.J. (2001). Microbially Available Organic Carbon, Phosphorus and Microbial Growth in Ozonated Drinking Water. *Water Research*, 35(7): 1635-1640.
41. Leu, S.I., Lin, I., Chen, C.Y., Chen, C.S. (1992). Method and Apparatus for Ageing a Distilled Liquor. US Patent No. 5173318, U.S.A.

42. Mendez, F., Maier, D.E., Mason, L.J., Woloshuk, C.P. (2003). Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. *Journal of Stored Products Research*, 39: 33-44.
43. Montgomery, D.C. (1991). *Design and Analysis of Experiments*, 3rd edn: John Wiley & Sons, Canada.
44. Nagayoshi, M., Fukuizumi, T., Kitamura, C., Yano, J., Terashita, M., Nishihara, T. (2004). Efficacy of ozone on survival and permeability of oral microorganisms. *Oral Microbiology Immunology*, 19: 240-246.
45. O'Donovan, D.C. (1965). Treatment with ozone. *Journal of American Water Works Association*, 57: 1167-1192.
46. Ozen, B.F., Mauer, L.J., Floros, J.D. (2002). Effects of ozone exposure on the structural, mechanical and barrier properties of selected plastic packaging films. *Packaging Technology and Science*, 15: 301-311.
47. Öztekin, S., Zorlugenç, B., Kiroğlu Zorlugenç, F. (2006). Effects of ozone treatment on microflora of dried figs. *Journal of Food Engineering*, 75(3): 396-399.
48. Palou, L., Smilanick, J.L., Crisosto, C.H., Mansour, M., Plaza, P. (2003). Ozone gas penetration and control of the sporulation of *Penicillium digitatum* and *Penicillium italicum* within commercial packages of oranges during cold storage. *Crop Protection*, 22: 1131-1134.
49. Pohlman, F.W., Stivarius, M.R., McElyea, K.S., Johnson, Z.B., Johnson, M.G. (2002). The effects of ozone, chlorine dioxide, cetylpyridinium chloride and trisodium phosphate as multiple antimicrobial interventions on microbiological, instrumental color, and sensory color and odor characteristics of ground beef. *Meat Science*, 61: 307-313.

50. Polivka, L., Fendrich, E., Skarka, B. (2002). Influence of ozone on properties of Jams. Czech Journal of Food Science, 20(3): 113-115.
51. Popov, A.A., Russak A.V., Popova Y.S., Komova, N.N., Zaikov, G.Y. (1988). Polymer Science USSR, 30: 177-182.
52. Rice, R.G., Robson, C.M., Miller, G.W., Hill, A.G. (1981). Uses of ozone in drinking water treatment. Journal of the American Water Works Association, 73(1): 44-57.
53. Rice, R.G., Farquhar, J.W., Bollyky, L.J. (1982). Review of the applications of ozone for increasing storage times of perishable foods. Ozone Science and Engineering. 4: 147-163.
54. Rice, R.G. (1986). Application of ozone in water and waste water treatment. In: Analytical Aspects of Ozone Treatment of Water and Waste water. pp. 7-26. Rice, R.G. and Browning, M.J. (Eds.). Syracuse, N.Y., U.S.A.
55. Rice, R.G. (1999). Ozone in United States of America state of the art. Ozone Science and Engineering, 21(2): 99-118.
56. Rojek, U., Hill, A., Griffiths, M. (1995). Preservation of milk hyperbaric ozone processing. Journal of Dairy Science, 78: 125.
57. Sander, M. (1985). Mild Ozone Treatment of Liquids, Such as Fruit Juices, Milk, Liquid Dairy Products, Wine, Oils, Liquid Medicaments, Blood and/or Similar Products. German Federal Republic Patent Application No. DE3325568A1, Germany.
58. Sarig, P., Zahavi, T., Zutkhi, Y., Yannai, S., Lisker, N., Arie, B.R. (1996). Ozone for control of postharvest decay of grapes caused by *Rhizopus stolonifer*. Physiological and Molecular Plant Pathology, 48(6): 403-415.

59. Shiler, G.G., Eliseeva, N.N., Volodin, V.I., Chebotarev, L.N., Matevosyan, L.S. (1983). Method of Ozonizing Rooms for Ripening and Storing Cheeses. USSR Patent No. SU1022688A, Russia.
60. Smilanick, J.L. (2003). Postharvest use of ozone on citrus fruit. Packinghouse Newsletter, 199.
61. Tan, B.K., Watson, I.A., Patron, R., Peden, I. (2005). A real-time monitoring and detection instrument for analysis of the effects of O<sub>3</sub> on bioluminescent *Escherichia coli* on agar surfaces-Potential applications of the food industry. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 6: 183-188.
62. Teare D.O.H., Emmison N., Ton-That C., Bradley R.H. (2000). Langmuir, 16: 2818-2824.
63. Tsobkallo E.S., Petrova L.N., Khagen V. (1988). International Polymer Science Technology, 15: T42-T44.
64. Walzak M.J., Flynn S., Foerch R. et al. (1995). J. Adh. Science Technology, 9: 1229-1248.
65. Weiss, F., Weiss, I. (1971). Process for Refining Roasted Coffee Extract Without Addition of Chemical Agents. West German Patent Application No. 1692283, West Germany.
66. White, C.H., Gough, R.H., McGregoa, J.U., Vickroy, V.V. (1991). Ozonation effect on taste in water packaged in high density polyethylene bottles. Journal of Dairy Science, 7496-7499.
67. Xu, L. (1999). Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. Food Technology, 53(10): 58-63.

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Amasya’da doğan Senem Öztürk, lise öğrenimini Eskişehir Kılıçoğlu Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2001 yılında Uludağ Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde üniversite eğitime başladı. 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Gıda Teknolojisi Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitime başladı.