

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI DESEN VE FORMÜLASYONLARDA SPİRULİNA İÇEREN
ANTİMİKROBİYAL VE YENİLEBİLİR FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE
GIDA AMBALAJ UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine Büşra KAPLAN

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Burhan ATEŞ

NİSAN 2025

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI DESEN VE FORMÜLASYONLARDA SPİRULİNA İÇEREN
ANTİMİKROBİYAL VE YENİLEBİLİR FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE
GIDA AMBALAJ UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine Büşra KAPLAN
(36223613013)

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Burhan ATEŞ

NİSAN 2025



... *AILEME* ...

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Burhan ATEŞ'e,

Çalışmalarım da her konuda fikirlerini danıştığım, bana sabırla yardımcı olan, yaptığım hatalarda çözüm bulmam konusunda yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet ULU'ya

Fizikokimyasal karakterizasyon analizlerinde yardımcı olan hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Antimikrobiyal analizinde yardımcı olan hocam Sayın Prof. Dr. Emre BİRHANLI'ya,

Çalışmalarım da ve tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince benden her türlü desteklerini esirgemeyen AİLEME,

Çalışmalarım da yanımda olup desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Kübra KARADAŞ GEDİK, Nermin GÜNDÜZ ve Tuğba AYGÜN'e,

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları maddi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine (İÜBAPB, Proje No: FYL-2024-3543)

Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Farklı Desen ve Formülasyonlarda Spirulina İçeren Antimikrobiyal ve Yenilebilir Filmlerin Hazırlanması ve Gıda Ambalajı Uygulamaları” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Emine Büşra KAPLAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	iv
ONUR SÖZÜ	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLOLAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Yenilebilir Filmler ve Genel Özellikleri	2
1.2 Yenilebilir Filmlerin Sınıflandırması	3
1.2.1 Polisakkarit esaslı yenilebilir filmler	4
1.2.1.1 Kitosan.....	4
1.2.1.2 Karboksimetilselüloz	5
1.2.2 Lipit esaslı yenilebilir filmler	6
1.2.3 Protein esaslı yenilebilir filmler	6
1.2.4 Kompozit esaslı yenilebilir filmler	6
1.3 Yenilebilir Film Hazırlama Yöntemleri	7
1.3.1 Çözelti döküm yöntemi	7
1.3.2 Ekstrüzyon yöntemi	8
1.4 Yenilebilir Filmlerin Gıdalara Uygulanma Yöntemleri.....	9
1.4.1 Daldırma yöntemi	9
1.4.2 Püskürtme yöntemi	10
1.4.3 Kaydırma yöntemi	11
1.4.4 Akışkan yatak işleme yöntemi.....	12
1.4.5 Dökme yöntemi	13
1.4.5 Boyama yöntemi	13
1.5 Spirulina.....	14
1.6 Propolis	15
1.7 Literatürde Yenilebilir Film Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	20
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
2.2 Kullanılan Cihazlar	20
2.3 Çift Katmanlı Farklı Desende Spirulina İçeren Filmlerin Üretimi	20
2.3.1 Kitosan (CS) ve karboksimetil selüloz (CMC) esaslı yenilebilir filmlerin hazırlanması.....	20
2.3.2 Çift katmanlı ve farklı desende yenilebilir film oluşturulması için filmlerin birleştirilmesi	21
2.4 Filmlerin Karakterizasyonları	21
2.4.1 FT-IR karakterizasyonu	22
2.4.2 SEM karakterizasyonu.....	22
2.4.3 EDX karakterizasyonu	22
2.4.4 TGA karakterizasyonu.....	22
2.5 Filmlerin kalınlık ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi.....	22
2.6 Filmlerin şişme derecesi (ŞD) ve suda çözünürlük (SÇ) özelliklerinin belirlenmesi	22
2.7 Geçirgenlik ve Opaklık	23
2.8 Antioksidan Analizi	23

2.9 Antimikrobiyal Analizi.....	24
2.10 Yenilebilir Çift Katmanlı Filmlerin Kiraz Domateslerine Uygulanması.....	25
2.11 Kiraz Domateslerine Uygulanan Analizler.....	26
2.11.1 Ağırlık kaybı.....	26
2.11.2 Titre edilebilir asitlik miktarı (TA), pH ve SÇKM.....	26
2.12 İstatistiksel Analiz	27
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	28
3.1 Filmlerin Karakterizasyonu	28
3.1.1 FT-IR analizi	28
3.1.2 SEM analizi	30
3.1.3 EDX analizi	32
3.1.4 TGA analizi	34
3.2 Şişme Derecesi ve Suda Çözünürlük Analizi	36
3.3 Geçirgenlik ve Opaklık Analizi	37
3.4 Kalınlık Özellikleri	39
3.5 Mekanik Özellikleri	40
3.6 Antioksidan Aktivite Analizi	41
3.7 Antimikrobiyal Analizi	42
3.8 Kiraz Domatesleri ile İlgili Bulgular	45
3.8.1 Ağırlık kaybı.....	45
3.8.2 Titre edilebilir asitlik miktarı (TA), pH ve SÇKM.....	46
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	48
KAYNAKLAR.....	54
ÖZ GEÇMİŞ	63

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1: FS, FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin opaklık değerleri.....	39
Tablo 3.2: FS, FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin kalınlık değerleri.	40
Tablo 3.3: FK, F15, F30, F60 ve FS filmlerinin antimikrobiyal sonuçları	43
Tablo 3.4: Filmle kaplanmış ve kaplanmamış kiraz domatesi örneklerinin ağırlık kaybı.	45
Tablo 3.5: Ortam sıcaklığında muhafaza edilen kiraz domateslerinin kaplamasız kontrol ve filmle kaplanmış (F30 ve ticari streç film) örneklerinde TA, pH ve SÇKM değerleri.	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Kitosanın kimyasal yapısı (Kurtuluş ve Vardar, 2020).	5
Şekil 1.2: Karboksimetilselülozun kimyasal yapısı (Kukrety vd., 2018).	5
Şekil 1.3: Çözelti döküm yöntemi.....	8
Şekil 1.4: Ekstrüzyon yöntemi (Prakoso vd., 2023).....	9
Şekil 1.5: Daldırma yöntemi ile çileğin yenilebilir filmle kaplanması.	10
Şekil 1.6: Yenilebilir film kaplama için kaydırma yöntemi (Kumar vd., 2021).....	12
Şekil 1.7: Yenilebilir film kaplama için akışkan yatak yöntemi (Gupta vd., 2024).	13
Şekil 1.8: Yenilebilir film kaplama için dökme yöntemi ile film kaplama.....	13
Şekil 1.9: Spirulinanın mikroskopik görüntüsü (Asghari vd., 2016).....	14
Şekil 2.1: Hazırlanan çift katmanlı (A) kare ve (B) çizgi desenli yenilebilir film örnekleri.	21
Şekil 2.2: Yenilebilir çift katmanlı filmlerin gıda uygulama fotoğrafları. (A) kontrol, (B) F30 film ve (C) ticari streç film örneklerini göstermektedir.	25
Şekil 3.1: Saf CS, saf CMC, PE ve SP hammaddelerinin FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 3.2: FK, FS, F15, F30 ve F60 filmlerinin FT-IR spektrumu.	30
Şekil 3.3: Filmlerin SEM görüntüleri (FS: FS-A, FS-B; FK: FK-A-FK-B; F15: F15-A, F15-B; F30: F30-A, F30-B; F60: F60-A, F60-B).	31
Şekil 3.4: FK (kontrol) ve FS (saydam) filmlerinin EDX karakterizasyonu.	32
Şekil 3.5: F15, F30 ve F60 filmlerinin EDX karakterizasyonu.	33
Şekil 3.6: Film üretiminde kullanılan CS, CMC, SP ve PE'ye ait TGA termogramları.....	35
Şekil 3.7: FK, F15, F30 ve F60 filmlerine ait TGA termogramları.	36
Şekil 3.8: FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin şişme derecesi ve suda çözünürlük oranı.	37
Şekil 3.9: FK, F15, F30, F60 ve FS filmlerinin geçirgenlik grafiği.....	38
Şekil 3.10: FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin mekanik özellikleri.....	41
Şekil 3.11: FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin antioksidan analiz sonuçları.	42
Şekil 3.12: FK, F15, F30, F60 ve FS filmlerinde test edilen mikroorganizmalar ve inhibisyon zon çaplarının fotoğrafları.	44
Şekil 3.13: Ortam sıcaklığında muhafaza edilen kaplamasız kontrol ve filmle kaplanmış (F30 ve ticari streç film) kiraz domatesi örneklerinin 21 günlük depolama süresi boyunca dış görünümündeki değişikliklerinin fotografik sonuçları.....	46

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ABTS	: 2,2 '-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) -6-sülfonik asit
CMC	: Karboksimetil Selüloz
CS	: Kitosan
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
EDX	: Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
F15, F30, F60	: Sırası ile %1,5-3 ve 6 oranında propolis ekstraktı içeren çift katmanlı çizgi desenli filmler
FK	: Çift katmanlı filmlerin propolis ekstraktı içermeyen kontrol filmi
FS	: Çift katmanlı filmlerin sadece kitosandan oluşan saydam kısmı
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GRAS	: Genellikle güvenli kabul edilir
PE	: Propolis ekstraktı
SÇKM	: Suda çözünür katı miktarı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SP	: Spirulina
TA	: Titre edilebilir asitlik miktarı
TGA	: Termogravimetrik analiz

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI DESEN VE FORMÜLASYONLARDA SPİRULİNA İÇEREN ANTİMİKROBİYAL VE YENİLEBİLİR FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE GIDA AMBALAJ UYGULAMALARI

EMİNE BÜŞRA KAPLAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

63+XIII sayfa

2025

Danışman: Prof. Dr. Burhan ATEŞ

Bu çalışmada antimikrobiyal etkiye sahip filmler için spirulina ve 3 farklı oranda propolis ekstraktı içeren (%1,5-3 ve 6, a/h), kitosan (%2, a/a) ve karboksimetil selüloz (%2, a/a) esaslı antimikrobiyal etkinliğe sahip çift katmanlı çizgi deseninde filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerin FT-IR, SEM, EDX ve TGA analizleri ile genel karakterizasyon özellikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte şişme derecesi, suda çözünürlük, geçirgenlik, opaklık, kalınlık, mekanik özellikleri (gerilme kuvveti ve % uzama), antioksidan aktivite ve antimikrobiyal analizleri yapılmıştır. Son olarak ideal özellik gösteren film seçilerek kiraz domatesi (*Solanum lycopersicum var. cerasiforme*) ile gıda ambalaj uygulaması yapılmıştır.

Üretilen yenilebilir çift katmanlı filmlerin kontrol filme göre en yüksek konsantrasyonda PE içeren F60 örneği hariç diğer örneklerde (F15 ve F30) PE konsantrasyonu arttıkça şişme derecesinin arttığı tespit edilmiştir. Filmlerin suda çözünürlük değerleri FK filmi için %62; F15 %71,3; F30 %73,3 ve F60 %73,3 olarak tespit edilmiştir. Filmlerin optik geçirgenlik ve opaklık özellikleri filmlerin saydam ve renkli kısımları ayrı ayrı olacak şekilde değerlendirilmiştir. Buna müteakip saydam kısımlara kıyasla filmlerin renkli bölgesinde filmin yapısına katılan spirulina ve artan PE konsantrasyonu ile ışığa karşı bariyer oluşturmada iyi düzeyde etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Filmlerde en düşük opaklık değeri transparan bölgeyi ifade eden FS filminde; $0,163 \pm 0,003 \text{ mm}^{-1}$ değerindeyken en yüksek opaklık değeri ise F30 filminde; $1,843 \pm 0,003 \text{ mm}^{-1}$ değerinde tespit edilmiştir. Filmlerin uzama değerleri %3 PE içeren F30 örneğinde en düşük değeri gösterirken %1,5 PE içeren F15 örneğinde ise en yüksek değeri gösterdiği tespit edilmiştir. Gerilme kuvvetine bakıldığında ise %1,5 PE içeren filmin kontrole kıyasla 13,05 MPa'dan 15,32 MPa'ya yükseldiği ve PE konsantrasyonunun artmasıyla bu değer düşüğü tespit edilmiştir. Yenilebilir çift katmanlı filmlerin antioksidan aktivitesi PE konsantrasyonunun artması ile DPPH ve ABTS radikal süpürme aktivitesinde de artış olduğu tespit edilmiştir. Farklı oranlarda PE içeren spirulina katkılı (F15, F30, F60) çizgi desenli çift katmanlı yenilebilir film örneklerinin renkli bölümü ile saydam (FS) bölümü ayrı olacak şekilde değerlendirilmiş olup tüm film örnekleri *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı antimikrobiyal etkinlik göstermiştir. Filmlerde PE konsantrasyonunun artması ile antimikrobiyal etkinliğin arttığı tespit edilmiştir. Yenilebilir çift katmanlı filmlerin kiraz domatesi örneklerinin raf ömrünü 21 güne kadar uzatıldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışma ile antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip yenilebilir çift katmanlı film geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gıda paketlenme, antimikrobiyal, antioksidan, yenilebilir film, spirulina, propolis ekstraktı

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION OF ANTIMICROBIAL AND EDIBLE FILMS CONTAINING SPIRULINA IN DIFFERENT PATTERNS AND FORMULATIONS AND FOOD PACKAGING APPLICATIONS

Emine Büşra KAPLAN

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

63+XIII pages

2025

Supervisor: Prof. Dr. Burhan ATEŞ

In this study, bilayer films with a striped pattern and antimicrobial activity were produced using chitosan (2% w/w) and carboxymethyl cellulose (2% w/w) as the base, incorporating spirulina and three different concentrations of propolis extract (1.5%, 3%, and 6% v/v) for their antimicrobial effects. Structural characterizations of the produced films were determined by FT-IR, SEM, EDX and TGA analyses. In addition, swelling degree, water solubility, permeability, opacity, thickness, mechanical properties (tensile strength and % elongation), antioxidant activity and antimicrobial analysis of the films were performed. Finally, the film with ideal properties was selected and applied to food packaging with cherry tomatoes (*Solanum lycopersicum var. cerasiforme*).

The degree of swelling of the produced edible bilayer films increased as the PE concentration increased in all samples (F15 and F30) except for the F60 sample containing the highest concentration of PE compared to the control film. The water solubility ratios of the films were 62% for FK film, 71.3% for F15, 73.3% for F30 and 73.3% for F60. Optical transmittance and opacity properties of the films were evaluated separately for the transparent and colored parts of the films. Subsequently, it was determined that the colored region of the films showed good efficiency in forming a barrier against light with the spirulina doped into the structure of the film and increasing PE concentration compared to the transparent parts. The lowest opacity value in the films was found to be 0.163 ± 0.003 in the FS film, which refers to the transparent region, while the highest opacity value was found to be 1.843 ± 0.003 in the F30 film. The elongation values of the films showed the lowest value in the F30 sample containing 3% PE and the highest value in the F15 sample containing 1.5% PE. Regarding the tensile strength, it was found that the film containing 1.5% PE increased from 13.05 MPa to 15.32 MPa compared to the control and this value decreased with increasing PE concentration. The antioxidant activity of edible bilayer films increased with the increase in PE concentration and DPPH and ABTS radical scavenging activity also increased. The colored part and the transparent (FS) part of the spirulina-added (F15, F30, F60) line-patterned double-layer edible film samples containing PE at different ratios were evaluated separately and all film samples showed antimicrobial activity against *E. coli*, *S. aureus* and *C. albicans*. It was determined that edible bilayer films extended the shelf life of cherry tomato samples up to 21 days. As a result, with this study, edible bilayer films with antioxidant and antimicrobial properties were developed.

Keywords: Food packaging, antimicrobial, antioxidant, edible film, spirulina, propolis extract

1. GİRİŞ

Ambalaj, ürünleri dış faktörlerden koruyarak, içindeki maddeleri bir arada tutarak dağıtım ve pazarlama süreçlerini kolaylaştıran, aynı zamanda tüketiciye ürün hakkında bilgi veren kâğıt, karton, cam, metal, teneke, plastik ve tahta gibi malzemelerden üretilen sargı ve kaplamalardır (Bener, 1995; Dilber vd., 2012). Ambalajlar birincil (iç ambalaj) ve ikincil (dış ambalaj) ambalaj olmak üzere iki bölüme ayrılır. Birincil ambalaj (iç ambalaj); bir ürün için sargı, kap, kutu gibi unsurların tasarlanması ve üretilmesi sürecini ifade eder. Bu tür ambalaj, ürünün ilk kabı veya sargısı olarak işlev görebilir (Kotler ve Armstrong, 2004; Dilber vd., 2012). Tüketici ambalajı veya iç ambalaj olarak da adlandırılan bu ambalaj, ürünü doğrudan içine alan ilk ve temel ambalajdır. İkincil ambalaj (dış ambalaj) ise temel olarak paketlenmiş ürünün toplu sevkini sağlamayı ve sevk sırasında karşılaşılabilecek dış etkenlerden korunmasını sağlamaktır. Ambalajların üretildiği malzeme türleri ve üretim tekniklerine göre başlıca ambalaj çeşitleri vardır. Bunlar; kâğıt esaslı ambalajlar, tahta ambalajlar, cam ambalajlar, metal kökenli ambalajlar, plastik ambalajlar ve aseptik ambalajlardır (Dilber vd., 2012).

Gıda ambalajı, gıdayı çevresel kirlenmelerden ve diğer zararlı (sıcaklık, koku, toz, fiziksel hasar, ışık, mikroorganizmalar ve nem gibi) etmenlerden korumak amacıyla kullanılır. Aynı zamanda gıdanın kalitesini ve güvenliğini sağlamak, gıdalarda fire kayıplarını ve gıda israfını en aza indirmek raf ömrünü uzatmak için de büyük öneme sahiptir. Gıda ambalajının kullanımı, 18. yüzyıla kadar uzanır. 20. yüzyılda, akıllı ambalajlama (IOSP; zaman-sıcaklık göstergeleri (TTI'ler), mikrodalga pişmişlik göstergeleri, gaz göstergeleri, radyofrekans tanımlama (RFID) gibi teknolojiler) ve aktif ambalajlama (AP; oksijen temizleyiciler, nem emiciler ve antimikrobiyaller) gibi tekniklerle paketleme teknolojilerinde pek çok yenilik ortaya çıkmıştır. Bu gelişmeler, gıda güvenliğini, kalitesini ve raf ömrünü daha da iyileştirmiştir (Han vd., 2018).

Petrol bazlı plastik gıda ambalajlarıyla ilgili artan çevre ve güvenlik kaygıları, gıda ambalajlarına yönelik biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilebilir ambalaj filmlerine yönelik araştırmaları teşvik etmiştir. Yenilebilir ambalaj filmlerinin ana bileşenleri proteinleri, polisakkaritleri ve lipitleri içerir. *Spirulina platensis* yüksek protein, gamma-linolenik asit, B12 içeriği ve düşük yağ oranından dolayı ticari önemi olan bir mikroalgdir. Propolis biyolojik aktivitelerinden dolayı eski çağlardan günümüze kadar insan sağlığı için kullanılmaktadır. Propolis farmakolojik özelliklerinin yanı sıra antimikrobiyal özelliği, antiülseratif, antiviral, antiinflamatuvar, antitümör, antikanserojen gibi biyolojik aktiviteye

sahip özelliklerinden dolayı tıpta çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanımı bilinmektedir. Bu çalışmada farklı desen ve formülasyonlarda spirulina ve propolis ekstraktı içeren antimikrobiyal özellikte filmlerin hazırlanması ve gıda ambalaj uygulaması mevcuttur. Özellikle gıda ambalaj uygulamalarında içerdeki gıdayı gösteren transparan ambalajlar tercih nedenidir. Gıda ambalaj uygulamalarında spirulina gibi renkli bileşenlerin yapıya katılması transparan yapıyı azaltması nedeniyle sınırlı ölçüde kullanılabilir.

Bu nedenle tez çalışmamızda çizgi deseninde spirulina içeren filmler oluşturulmuş ve özellikle çizgi desende yapıya katılan spirulina ile transparan özellikteki kısıtlamanın önüne geçilmesi ve transparan yapının korunması sağlanmıştır. Yapıya emülsiyon halinde propolis ekstraktı dâhil edilerek antimikrobiyal özellikte filmler elde edilmiştir. Çalışmamızda ana matriks olarak biyopolimerler (kitosan ve karboksimetil selüloz) kullanılarak yenilebilir bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin tamamında yapısal ve morfolojik açıdan karakterizasyonu fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji yayımlı X-ışını analizi (EDX) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Filmlerin şişme kapasitesi, suda çözünürlük, kalınlık, mekanik özellik, UV geçirgenlik, opaklık, antioksidan ve antimikrobiyal analizleri yapılmıştır.

1.1 Yenilebilir Filmler ve Genel Özellikleri

Yenilebilir film ve kaplamalar gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla doğal kaynaklı, ince bir tabaka halinde ürün yüzeyine uygulanan, çevre dostu ambalajlama tekniklerinden biridir. Yenilebilir filmler, etkili konsantrasyonlarda üretildiğinde gıdaların kalite özelliklerini iyileştiren ve gıda ile birlikte tüketildiğinde insan sağlığı için olumsuz bir etki meydana getirmeyen malzemelerdir. (Yıldız ve Yangılar, 2014; Kozlu 2020).

Gıdaların raf ömrünü uzatmak ve gıdanın kalitesini korumak amacıyla yenilebilir film ve kaplamaların kullanımı yeni olmamakla birlikte bu uygulamanın yıllar öncesine dayandığı literatürde bildirilmiştir. Çin’de 12. yüzyılda limon ve portakalın bozulmalarını engellemek için vaks ile kaplamışlardır. 15. yüzyılda Japonya’da Yuba adı verilen ve soya sütünden yenilebilir film elde edilmiştir (Debeaufort vd., 1998; Kozlu, 2020). 16. yüzyılda gıdaların nem kaybını en aza indirmek için yağla kaplama işlemi uygulanmıştır. 1930’lu yıllarda narenciye ürünlerinin nem kaybını azaltmak için parafin vaksları kullanımı ticari boyut kazanmıştır. 1950’lerde taze sebze ve meyvelerin kaplanmasında karnauba vaks yağı/su emülsiyonları geliştirilerek kullanılmıştır (Kester ve Fennema 1986; Altan, 2003). 19.

yüzyılda; ceviz, badem, fındık gibi kuruyemişler depolama sırasında oksidasyonun etkisiyle meydana gelen ransiditenin önlenmesi için sukroz ile kaplanmışlardır (Çağrı, 2002; Kalkan, 2014).

Yenilebilir filmler; esansiyel yağlar, bitki ekstraktları, antioksidanlar, renklendiriciler, aroma maddeleri ve baharatlarla birleştirilerek kullanılması ile uygulandıkları gıdanın tat, koku, renk gibi organoleptik ve besinsel özelliklerinin geliştirmesi gibi bazı yararlar sağlayabilmektedir (Bourtoom, 2008; Falguera vd., 2011; Khalily, 2019).

Yenilebilir film ve kaplamalar genellikle aynı terim olarak kullanılabilmekte ve aynı rolü yerine getirmektedirler ancak esasen farklı kavramları temsil etmektedirler. Filmler çeşitli yöntemlerle önceden üretilip; ürünü sarmalayarak, kaplamalar ise gıda yüzeyinin sıvı formdaki çözeltiye daldırılması ile uygulanmaktadır. Yenilebilir filmlerin bu özelliği ambalajlama yöntemini avantajlı hale getirmektedir. Bu özelliklere ek olarak yenilebilir filmler; çevre dostu biyobozunur özellikte ambalaj malzemeleri olmaları, katı atık miktarını kayda değer bir şekilde azaltmaları, film yapısına katılan besin değeri yüksek maddelerin eklenerek gıdanın besin kalitesini artırması, ürünün organoleptik özelliklerini geliştirmesi, ürünlerin tek tek paketlenmesinin sağlanması gibi özellikler örnek verilebilir (Avramescu vd., 2020; Bulut, 2021).

Yenilebilir film ve kaplama teknolojisi zamanla gelişerek birçok gıda da uygulama alanı bulmuştur. Et ürünleri, süt ürünleri ve su ürünleri gibi gıda ürünlerinde uygulanmıştır. Antimikrobiyal etkili yenilebilir filmler ise işlevsel özellikleriyle ilgi çekici olup son zamanlarda yapılan araştırmalara konu olmuştur (Cha ve Chinnan, 2004).

1.2 Yenilebilir Filmlerin Sınıflandırması

Yenilebilir film genel olarak molekül içi ve moleküller arası bağlanmalar veya polimer zincirlerinin çapraz bağlanması ile meydana gelen ve çözücüye hapseden yarı katı üç boyutlu formda üretilir. Filmin yapısı kullanılan polimere, çözücüye, plastikleştiriciye ve sıcaklığa göre değişiklik gösterir (Soydan, 2011). Yenilebilir filmlerin eldesinde temelde hidrokolloid (protein ve polisakkarit), lipid ve kompozitler (hidrokolloid+lipid) kullanılmaktadır (Temiz ve Yeşilsu, 2006; Matuska vd., 2006).

1.2.1 Polisakkarit esaslı yenilebilir filmler

Polisakkaritler; bitkilerde, hücrelerde ve böceklerin dış yapısında bulunan biyolojik yapıda maddelerdir. Polisakkaritler nişasta, kitosan, pektin, aljinat, gam, selüloz ve türevlerini içerir (Han, 2014). Polisakkaritler gıda endüstrisinde; stabilizatör, kıvam arttırıcı, jelleştirici ve yüksek viskozite gibi fonksiyonel özelliklerinden dolayı güçlendirici olarak kullanılmaktadır (Dhanapal vd., 2012). Polisakkaritler; doğada bol miktarda bulunması ve ucuz olması nedeniyle son zamanlarda yenilebilir filmlerin hazırlanmasında sıkça kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yenilenebilir olmaları ve hidrofilik yapıları sebebiyle gıdaların raf ömrü boyunca dayanıklılığını artırmak, kalitesini korumak ve ömrünü uzatmak için iyi mekanik özelliklere sahip yenilebilir filmlerin oluşturulabilmesine katkı sağlamaktadır (Ma vd., 2008; Cazón vd., 2017; Hammam, 2019).

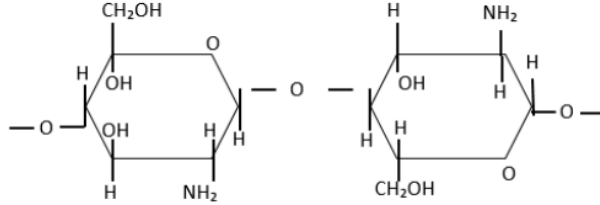
Polisakkarit filmler, hidrojen bağları ile polimer zincirleri arasında çapraz bağlanma ağı oluşturma kabiliyetine sahiptirler. Bu sebeple gazların, tercih edilen bileşiklerin ve yağlı maddelerin mükemmel depolama özellikleri ile karakterize edilmesiyle, bu filmlerin gazların rezervasyonunu artırırken, hidrofilik özellikleri nedeniyle de su buharı bariyerlerini azaltır. Polisakkaritlerin renksiz, tatsız, kokusuz ve toksik olmadıkları, ayrıca su aktivitesini düşürmeleri nedeniyle bakteri gelişimini engelleyebildikleri bildirilmiştir (Dhanapal vd., 2012, Cazón vd., 2017).

1.2.1.1 Kitosan

Yenilebilir bir biyopolimer olan ve doğada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan kitosan; yengeç, istakoz ve karides gibi kabuklu deniz mamullerinin dış iskeletlerinde, alglerde ve bazı mikroorganizmaların hücre duvarlarında doğal olarak bulunan kitinin deasetillenmiş formudur. Kitosan biyopolimeri deasetilasyon işlemi sonrası pozitif bir elektrik yükü kazanarak negatif yüklü lipid, kolesterol ve protein gibi büyük moleküllerle kimyasal bağ oluşturabilmektedir (Rinaudo, 2006; Kozlu, 2020). Kitosan biyoyumlu, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilir, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve iyi membran oluşturma yeteneği gibi fonksiyonel özelliklere sahiptir. Ayrıca, polimerik yapısında amino ve hidroksil fonksiyonel grupları içerir (**Şekil 1.1**) (Ulu vd., 2020). Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi kitosanı gıda, tarım ve biyotıpta kullanılmak üzere “genel olarak güvenli kabul edilen” (GRAS) malzemesi olarak sınıflandırmaya eklemiştir (Kumar, 2019; Koçyiğit, 2024).

Kitosandan elde edilen yenilebilir filmler kolayca yırtılmayan, esnek, dayanıklı ve yarı geçirgen özelliklere sahiptir. Kitosan filmler ambalaj içindeki gıdanın kısmi oksijen

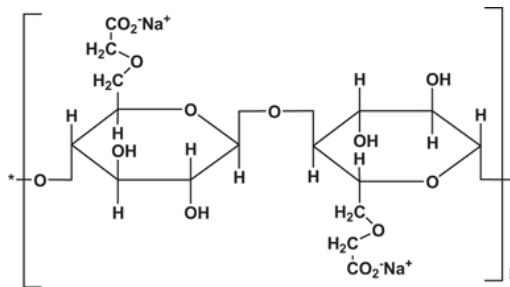
basıncını azaltarak, gıda ile çevresi arasındaki nem transferi ve sıcaklığı kontrol altında tuttu su kaybını önleyerek meyvelerde gerçekleşen enzimatik kahverengileşmeyi geciktirmektedirler (Dursun ve Erkan, 2009; Kozlu, 2020).



Şekil 1.1: Kitosanın kimyasal yapısı (Kurtuluş ve Vardar, 2020).

1.2.1.2 Karboksimetilselüloz

Karboksimetilselüloz (CMC), alkali selüloz polimerinin monokloroasetik asit sodyum tuzu ile muamele edilmesi ile üretilmektedir (Şekil 1.2). Selüloz gamı olarak da adlandırılan ve ticari olarak önemli bir stabilizatör olan karboksimetilselüloz, suda çözünür özelliğinden dolayı her alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır. CMC; dondurulmuş ürünlerde küçük buz kristalleri oluşturma, krema, puding ve hazır çorba gibi gıdalarda serum ayrılmasını engelleme, fırın ürünlerinde hacim artışı sağlama ve bayatlamayı geciktirme ve dondurmada stabilizatör özellikleri ile gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (İbrahim vd., 2011; Asghar vd., 2007; Schuh vd., 2013; Arslan ve Erbaş, 2014). CMC gıda katkı maddesi listesinde E466 kodu ile belirtilmektedir. Ayrıca kâğıt, tekstil, ilaç, deterjan ve boya endüstrisinde de kullanılmaktadır. Toksik olmayan, kokusuz ve biyolojik olarak parçalanabilen bir üründür. 2017’de EFSA (Avrupa gıda güvenliği otoritesi) tarafından CMC kullanımında herhangi bir kısıtlama koymadığını beyan etmiş ve tüketiminin kanserojenik olmadığını bildirmiştir (Rahman vd., 2021; Macit, 2023).



Şekil 1.2: Karboksimetilselülozün kimyasal yapısı (Kukrety vd., 2018).

1.2.2 Lipit esaslı yenilebilir filmler

Lipit esaslı yenilebilir filmler gliseritler, yüzey aktif maddeler ve doğal mumdan oluşmaktadır. Balmumu, parafin mumu, karnauba mumu, bitkisel yağlar kaplama malzemeleri olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir. Lipid esaslı filmler hidrofobik olmaları nedeni ile daha kalın ve kırılğan olabilmektedir (Dhall, 2013; Öztürk, 2024). Lipit esaslı filmler, protein ve polisakkarit filmlere kıyasla neme karşı daha iyi bariyer oluşturduğu ancak görünümünde opaklık ve esnekliklerinin düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, gıdaya uygulandıktan bir süre sonra bir tat meydana getirmeleri ve bu sebeple gıda ürünlerinin duyuusal özelliklerini olumsuz yönden etkilediği bildirilmiştir (Yaman, 2013; Bulut, 2021). Bu olumsuzlukların giderilmesi amacıyla çoğunlukla lipitler; polisakkaritler ve proteinlerle formüle edilerek kaplamaların olumsuz etkilerini ekarte ederek yüksek mekanik ve bariyer özellik kazandırmaktadır (Kozlu, 2020).

1.2.3 Protein esaslı yenilebilir filmler

Yenilebilir filmler içerisinde, protein esaslı filmler en etkili olan filmlerdir. Proteinler bir çeşit makromolekül olup belirli amino asit dizilerine ve moleküler yapıya sahiptir. Proteinleri diğer film oluşturucu malzemelerden ayıran en belirgin özellikleri; elektrostatik yükleri, konvansiyonel denatürasyonları ve amfifilik yapılarıdır. Proteinlerin ikincil, üçüncül ve dördüncül yapıları; basınç, mekanik işlem, ısı denatürasyonu, ışınlama, asitler, alkaliler, metal iyonları, tuzlar, kimyasal hidroliz, enzimatik işlem ve kimyasal çapraz bağlama işlemleri kullanılarak istenen film özelliklerini elde edilebilmektedir. Bu işlemlerle hazırlanan film ve kaplamaların fiziksel ve mekanik özelliklerinin kontrolü sağlanabilmektedir. Proteinler; süt, yumurta, hayvan dokuları, tahıl ve yağlı tohumlar gibi birçok farklı hayvan ve bitki kaynağından elde edilir (Han, 2014). Protein esaslı filmler karbondioksit, oksijen, aroma bileşenleri ve lipit geçişlerine karşı etkili bir bariyer özelliğe sahiptir (Shit ve Shah, 2014; Suput vd., 2015; Kozlu, 2020).

1.2.4 Kompozit esaslı yenilebilir filmler

Yenilebilir film ve kaplamalar; protein, lipit ve/veya polisakkarit karışımından oluşan heterojen bir yapıya sahip olabilir. Bu yapıya sahip filmler kompozit filmler olarak adlandırılmaktadır. Kompozit film üretiminde her bir film oluşturucu bileşenin farklı fonksiyonel özelliklerinden yararlanılması sağlamaktadır (Kester ve Fennema, 1986). Kompozit film üretiminde kullanılan polimerlerin kombinasyonlarına bakıldığında bunlar;

- Karbohidratlar ve lipitler,

- Proteinler ve lipidler,
- Proteinler ve karbohidratlar,
- Sentetik polimerler ve doğal polimerler şeklinde oluşturulabilmektedir.

Kompozit film üretiminin temel sebebi, belirli bir uygulamanın istenilen özelliğe göre; mekanik, geçirgenlik veya antimikrobiyal etkinlik gibi özellikleri iyileştirmektir. Bu heterojen filmlerin üretiminde; karışmayan bileşenlerin emülsiyonu, süspansiyonu veya dispersiyonu şeklinde veya birbirini takip eden katmanlar şeklinde (çok katmanlı film veya kaplama) ya da ortak bir çözücü içinde çözelti şeklinde uygulanmaktadır. Uygulama yöntemi, üretilen filmlerin bariyer özelliklerini etkilemektedir (Guilbert, 1986).

1.3 Yenilebilir Film Hazırlama Yöntemleri

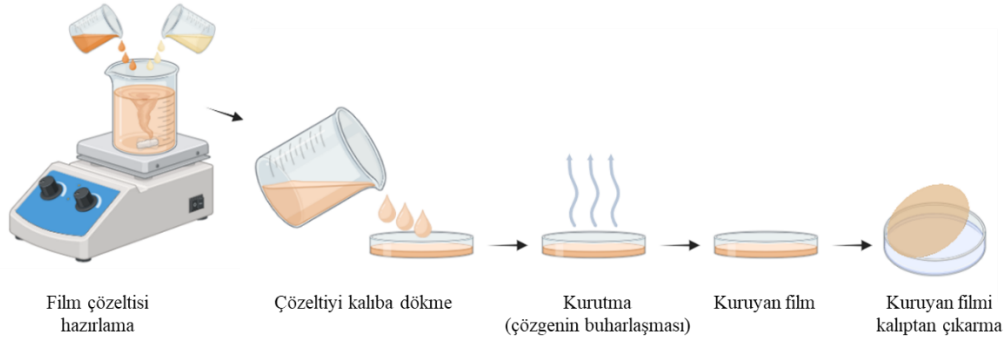
1.3.1 Çözelti döküm yöntemi

Yenilebilir film oluşturmada en yaygın kullanılan ve en kolay olan çözelti dökme yöntemi, genellikle laboratuvar ve pilot ölçeklerde film üretmek için kullanılır. Biyopolimerlerden film üretimini içerir ve üç adımda üretim gerçekleştirilir (**Şekil 1.3**). Bu adımlar:

1. Biyopolimerin su veya etil alkol gibi uygun yenilebilir ve toksik olmayan çözücüde çözündürülmesi. Çözündürme adımında, biyopolimerler uygun bir çözücüde homojen şekilde çözündürülmesi sağlanır. Bu çözündürme adımı, film oluşumunun erimeye değil polimerin çözünürlüğüne bağlı olması nedeniyle çok önemlidir.

2. Çözeltinin önceden belirlenmiş bir kalıba dökülmesi, burada çözücü zamanla buharlaşarak bir jel yapısı (kalıba yapışan kohezif film) oluşturarak filmin nihai halini almasını sağlar.

3. Dökümü yapılan yenilebilir film çözeltisinin kurutulması, burada kohezif bir film oluşturulur. Ancak soyma sırasında filmin kırışmasını ve yırtılmasını önlemek için nem içeriği %5 ila %8 arasında tutulur.

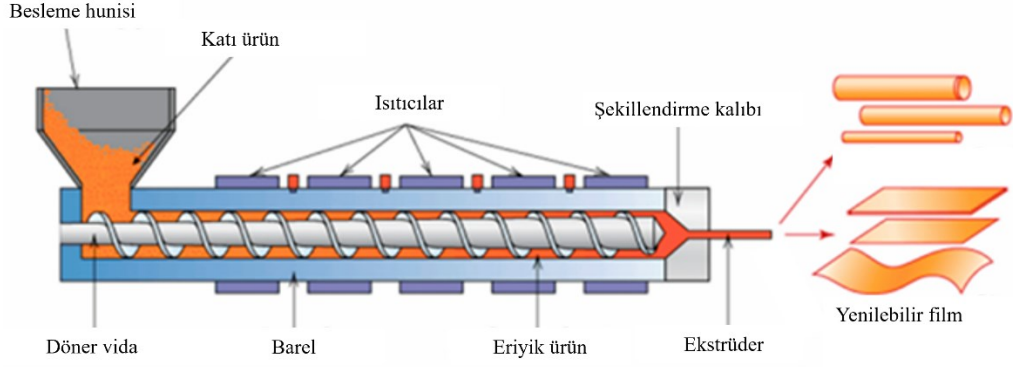


Şekil 1.3: Çözelti döküm yöntemi.

Vakumlu kurutucular, sıcak hava fırınları veya mikrodalga gibi farklı kurutma yöntemleri, uygun film oluşumunu sağlamak ve yapısal bütünlüğü korumak için kullanılabilir. Kurutma işlemi, filmin istenen mikro yapısını elde etmek için polimerik zincirler arasındaki güçlü molekül içi bağların oluşmasında önemlidir. Hızlı kurutma yöntemleri filmin fiziksel, yapısal ve bütünsel özelliklerini olumsuz etkileyebileceğinden genellikle yavaş kurutma yöntemi tercih edilir. Yüksek kaliteli yenilebilir filmler üretmek için kurutma sıcaklıklarının ve yöntemlerinin optimizasyonu yapılır. Bu optimizasyonlarda düşük sıcaklıkta uzun süreli (LTLT) bir yöntem tercih edildiğinden, molekül bozunması gerçekleşmemektedir. Ancak, bu yöntemin uzun süreli olması ticari ölçekte uygulamada dezavantaj oluşturmaktadır (Gupta vd., 2023).

1.3.2 Ekstrüzyon yöntemi

Ekstrüzyon işlemi yenilebilir filmler üretmek için kullanılır ve ticari düzeyde üretimi artırabilir. Ekstrüzyon yöntemi, çok az miktarda çözücü kullandığı veya hiç kullanmadığı için kuru bir işlemdir. Çözücü çok azdır ya da hiç yoktur, bu nedenle çözücünün buharlaşmasını beklememiz gerekmez ve kuruma süresi kısalmır. Ekstrüderin başlıca üç bölgesi vardır. Birincisi, biyopolimer ve katkı maddelerinin ekstrüdere eklendiği besleme bölgesidir. Bundan sonra, ekstrüder vidası yardımıyla bileşenlerin düzgün bir şekilde karıştırıldığı yoğurma bölgesi ve son bölge, fırın yardımıyla bir miktar ısının sağlandığı ısıtma bölgesidir. Burada biyopolimer ve katkı maddelerinin erimesi ve karışması gerçekleşir. Ekstrüderin sonunda, ekstrüde filmin şeklini ve kalınlığını belirleyen bir kalıp sabitlenir (Şekil 1.4). Yüksek sıcaklık biyopolimerin yapısını değiştirir ve filmin genel özelliklerini iyileştirir. Sıcaklığa duyarlı biyopolimer, yüksek sıcaklıklar biyopolimeri bozacağından ekstrüde edilemez (Suhag vd., 2020; Cheng vd., 2021).



Şekil 1.4: Ekstrüzyon yöntemi (Prakoso vd., 2023).

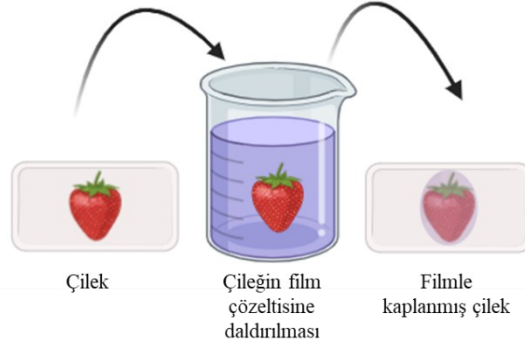
Ekstrüder vidasının hızı, ısı miktarı, ısıtma bölgesinin uzunluğu ve varsa solvent içeriği gibi parametreler çok önemlidir. Filmin mekanik ve optik özelliklerine karar vermede önemli bir rol oynarlar. Çift vidalı bir ekstrüder, tek vidalı ekstrüdere kıyasla beslemenin daha iyi karıştırılmasına yardımcı olur. Birden fazla ekstrüder kullanılırsa, gelişmiş genel özelliklere sahip çok katmanlı film üretilebilir. Bu işlem ko-ekstrüzyon olarak bilinir. Nihai ko-ekstrüde film, tek katmanlı ekstrüde filme göre birleştirilmiş ve geliştirilmiş uygun bağlara sahip olacaktır. Bu yöntemin dezavantajı, biyopolimer ve katkı maddelerinin karışımı ileriye doğru akarken ve ekstrüder sıcaklığı artarken yalnızca sıcaklığa veya ısıya dayanıklı biyopolimerin kullanılabilmesidir. Isıya duyarlı malzeme sıcaklık bölgesi nedeniyle bozunacaktır. Ekstrüder ekipmanının yüksek bir başlangıç maliyeti vardır, bu nedenle genel üretim maliyeti döküm yönteminden daha yüksektir (Suhag vd., 2020).

1.4 Yenilebilir Filmlerin Gıdalara Uygulanma Yöntemleri

1.4.1 Daldırma yöntemi

Daldırma yöntemi, bir gıda örneğinin film çözeltisine daldırılması ile gıdanın kaplanması işlemidir (**Şekil 1.5**) (Senturk vd., 2018; Suhag vd., 2020). Gıda ürünü üzerinde kaplama yapmanın en yaygın yöntemi olan daldırma yöntemi; daldırma ve bekletme, süzdürme ve çözücülerin uzaklaştırılması (buharlaştırılması) olmak üzere üç adımdan oluşur (Andrade vd., 2012; Brinker, 2013; Costa vd., 2014; Tavassoli Kafrani vd., 2016; Suhag vd., 2020). İlk adımda, ürün kaplama emülsiyonuna/çözeltisine sabit bir hızda daldırılır ve bekletilir. Bekletme ile hem ürün hem de kaplama çözeltisi arasında tam etkileşim sağlanır (Valdés vd., 2017; Suhag vd., 2020). Süzdürme işleminde; gıda ürününün yüzeyindeki emülsiyonun ince katmanların oluşumunda fazla film çözeltisinin giderilmesi sağlanır (Costa vd., 2014; Suhag vd., 2020). Buharlaştırma adımında; kaplanan gıda ürünündeki

Çözgen ve fazla sıvı, ısıtma ve/veya kurutma yöntemiyle gıda ürünlerinin yüzeyinden buharlaştırılır ve nihai ürün elde edilir (Suhag vd., 2020).



Şekil 1.5: Daldırma yöntemi ile çileğin yenilebilir filmle kaplanması.

1.4.2 Püskürtme yöntemi

Püskürtme yönteminde, bir atomizer yardımıyla kaplama çözeltisi gıda numunesi üzerine püskürtülür. Daha yüksek basınçta püskürtülen çözelti, gıda numunesi yüzeyinde mikrometre ile nanometre arasında değişen boyutlarda ince damlacıklar oluşturur. Sprey kaplamanın randıman; yüzey sıcaklığı, viskozite ve sıcaklık gibi çözeltinin akışkan reolojik özelliklerine bağlıdır (Suhag vd., 2020). Bu nedenle, uygun akışkan reolojisine sahip kaplama çözeltisi hazırlanıp atomizerin nozulundan geçirilir. Püskürtme ileminden sonra, kaplanmış numunenin bir miktar kurumması sağlanmalıdır. Bu aşamada, kurutma yöntemi, süre ve sıcaklık faktörleri kaplama verimliliğini belirler. Ek olarak, nozulun tasarımı ve türü de püskürtmede önemli bir rol oynar. Endüstride, hava püskürtme atomizasyonu, hava destekli havasız atomizasyon ve basınç atomizasyonu olmak üzere üç farklı püskürtme prosedürü uygulanmaktadır (Priya vd., 2023).

a. Hava püskürtme atomizasyonunda; yüksek hızlı hava akımı, düşük hızda bir tüpten akan sıvıyı çevreler. Sıvı-hava sürtünmesi, sıvı akışkan akış hızını artırır ve bozar bununla birlikte atomizasyonu başlatır. Bu teknikte, hava, gıda ürünlerine damlacıkların ince püskürtülmesi için kullanılır. Hava jet nozulları, su jetini (deflektör) silindirik olarak ince damlacıklara ayırmak ve gıda ürünlerine kaplamayı püskürtmek için kullanılır. Gıda ürünlerine yenilebilir film kaplamaların uygulanmasında kullanılan uygun maliyetli püskürtme yöntemi olarak da bilinir (Valdés vd., 2017; Suhag vd., 2020).

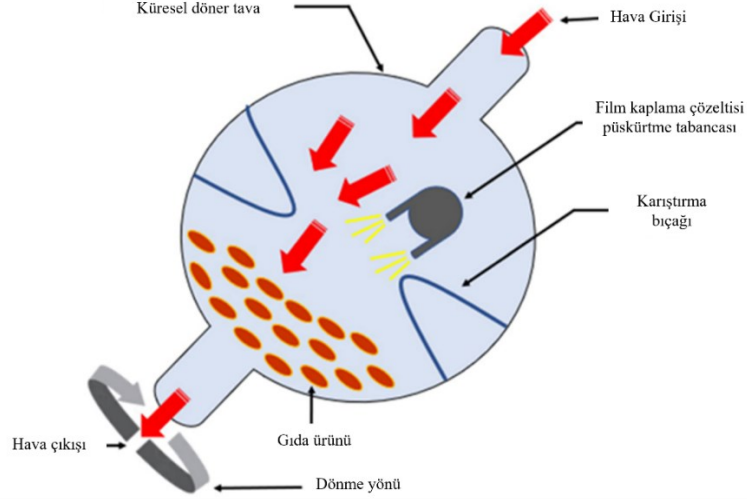
b. Hava destekli havasız atomizasyon prosedüründe, ilk olarak hava destekli havasız püskürtme tabancaları sıvıyı standart bir havasız uca benzer özel bir sıvı nozul ucuyla kısmen atomize eder. İkinci olarak, kullandıkları hava nozulunun yüzünden ve/veya borularından az miktarda basınçlı hava ile atomizasyon tamamlanır. Bu uygulama yöntemi, basınçlı hava sistemindekine çok benzeyen ince atomize bir püskürtme modelidir. Bu yöntem, yüksek üretim seviyeleri ve yüksek kaliteli bir son kat sunmaktadır (Peretto vd., 2017; Suhag vd., 2020).

c. Basınçlı atomizasyon teknikğinde gıda ürünlerine yenilebilir film kaplama çözeltisi basınç kullanılarak uygulanır. Bu teknikte hava kullanılmaz ve bu nedenle havasız atomizasyon tekniği olarak da adlandırılır. Küçük boyutlu nozullarda, gıda ürünlerine uygulanacak film kaplama çözeltisinin yüzey gerilimini ve yüksek viskozitesini sağlamak için yüksek basınç enerjisi kullanılır (Suhag vd., 2020).

Püskürtmede kullanılacak nozul, uygulanacak prosedüre göre farklı tiplere ayrılır. Nozullarda en yaygın olarak pnömatik ve hidrolik atomize nozullar (katı akış, içi boş koni, düz sprej, tam koni) kullanılır (Priya vd., 2023).

1.4.3 Kaydırma yöntemi

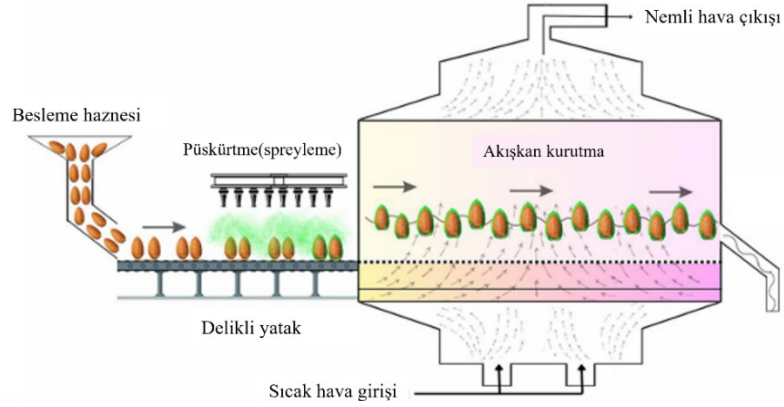
Kaydırma yönteminde, gıda ve şekerleme ürünleri için uygun bir kaplama yöntemidir. Bu yöntemde, bir partide çok sayıda yuvarlak veya oval şeklindeki gıda ürünleri kaplanabilir. Tava olarak bilinen büyük yuvarlak bir top (tambur) şeklindeki mekanizma döndürülür (**Şekil 1.6**) ve gıda ürünleri bunun içinde döndürmeyle hareket ettirilir. Film kaplama çözeltisi, tava dönmeye devam ederken gıda ürününün yüzeyine püskürtülür. Püskürtülen çözelti miktarı, gıda ürününün yüzeyindeki son kaplamanın kalınlığını belirler. Sistem içindeki dolaştırılan havanın etkisiyle çözeltideki çözücü buharlaşır ve kaplama kurur (Campos vd., 2010; Kumar vd., 2022).



Şekil 1.6: Yenilebilir film kaplama için kaydırma yöntemi (Kumar vd., 2021).

1.4.4 Akışkan yatak işleme yöntemi

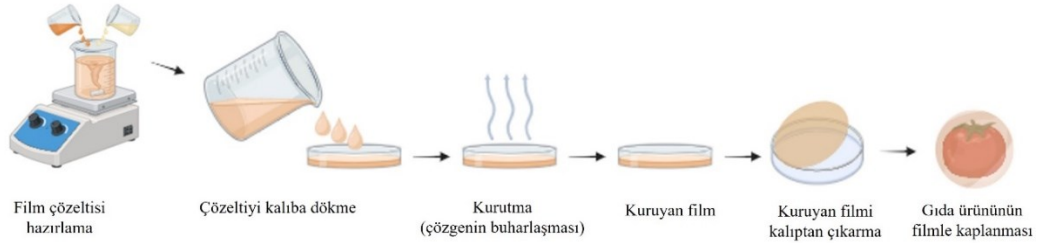
Wurster prosesi olarak adlandırılan ilk akışkan yatak 1950'lerde bulunmuştur. Gıda endüstrisinde kurutma işlemi için yaygın olarak kullanılan akışkan yataklı kurutucunun modifiye edilmiş bir versiyonudur. Diğer kaplama yöntemlerine kıyasla akışkan yataklı işleme yönteminde büyük miktarda kaplama çözeltisi gerektirir (Priya vd., 2023). Üstten, döner ve alttan püskürtme olmak üzere üç akışkan yatak yöntemi vardır ve bunların arasında üstten püskürtme tipi en verimli yöntemdir. Üstten püskürtmeli sistemde kaplama işlemi, düşük bir basınçta nozülde (ikili/pnömatik) gıda maddelerinin üzerine püskürtülür (**Şekil 1.7**). Bu teknikte, kaplamanın büyük bir kısmı kaplama ünitesinin yan duvarlarına yapıştığından, gıda kaplanırken kayıplar meydana gelmektedir. Zaman zaman, gıda yüzeyinde düzensiz kaplamaya sebep olabilen erken buharlaşma meydana gelir. Akışkan yatak yönteminin avantajı daha kısa işlem süresi ve küme oluşumu olmamasıdır (Priya vd., 2023).



Şekil 1.7: Yenilebilir film kaplama için akışkan yatak yöntemi (Gupta vd., 2024).

1.4.5 Dökme yöntemi

Dökme yöntemi, bir çözeltiyi düzgün bir yüzey üzerine istenilen kalınlıkta dökerek, yayılmasını sağladıktan sonra kurutarak film oluşturma işlemidir (Şekil 1.8). Filmin yapısı, çözelti bileşimi, dökme kalınlığı ve kurutma koşulları gibi faktörlere bağlı olarak şekillenir. Bu yöntemle üretilen filmler, gıdanın gaz geçirgenliğini azalttığı için doğrudan uygulama alanları sınırlıdır. Bu sebeple, genellikle püskürtme ve daldırma yöntemlerine yardımcı olarak kullanılmaktadır (Tural vd., 2017).



Şekil 1.8: Yenilebilir film kaplama için dökme yöntemi ile film kaplama.

1.4.5 Boyama yöntemi

Boyama yöntemi, genellikle homojen ve ince bir kaplama tabakası elde edilmesi ya da gıdanın belirli bir bölgesinin kaplanması amacıyla tercih edilmektedir. Bu yöntemde, sıvı formdaki kaplama çözeltisi fırça aracılığıyla gıda yüzeyine uygulanarak kaplama işlemi gerçekleştirilir. Yenilebilir kaplama işleminin ardından, gıda yüzeyinin ortam sıcaklığında veya ısıtma yoluyla kurutulması gerekmektedir. Kurutma süresinin kısa tutulması, ürün yüzeyinde daha homojen bir yapı oluşumuna katkı sağlamaktadır (Tural vd., 2017).

1.5 Spirulina

Algler, morfolojik bakımdan tek hücreli ve iplikli yapılardan, karışık yapıya sahip türlere kadar farklı şekillerde görülmektedir. Algler, ökaryotik ve prokaryotik olmak üzere iki gruba ayrılır. Prokaryotik algler mikroalgler olarak bilinir ve bakteriler alemine dahil edilirken, ökaryotik algler ise makroalgler olarak adlandırılır. Makroalgler genellikle yosun olarak bilinmektedir. Mavi-yeşil algler (*Cyanophyta*) mikroalgler olarak kabul edilir. Makroalgler ise kamçı taşıma özelliklerine veya pigmentasyonlarına göre; yeşil algler (*Chlorophyta*), kahverengi algler (*Phaeophyta*), kırmızı algler (*Rhodophyta*), diatomeler ve kamçılı algler (*Flagellata*) olmak üzere beş farklı gruba ayrılabilir (Aktar ve Cebe, 2010; Kumkapu ve Yeşilçubuk, 2023). Mavi-yeşil algler; hücrelerinin prokaryotik tabiatı sebebiyle ‘siyanobakteriler’ olarak da adlandırılırlar ve fotosentez yapabilme özelliğine sahiptirler. Siyanobakterilerin varlığı ilk kez fosillerde tespit edilmiştir. Tatlı ve tuzlu suların yüzeyinde bulunurlar. Karada ise nemin ve ışığın olduğu çamur ve kaya, tahta veya bazı canlı organizmaların yüzeylerinde bulunabilirler. Koyu yeşilimsi-mavi pigmentlerinden dolayı bu isimle adlandırılırlar (Yılmaz ve Duru 2011).

Spirulina (*Arthrospira*) iplikli, spiral şeklinde mavi-yeşil bir mikroalg ve siyanobakteri alt grubunun bir üyesidir. Spirulina türleri arasında en bilenenleri *Spirulina fusiformis*, *Spirulina platensis* ve *Spirulina maxima* yer almaktadır. (Budak ve Sarıkaya, 2022). Spirulina; trikom silindirik olup dallanma göstermeyen gevşek heliks şeklinde sarmal bir yapıya sahiptir. Bu tür eni 8-10 µm, boyu yaklaşık 5-10 µm ve heliks sıklığı ise yaklaşık 110 µm olan filament hücreleridir (Borowitzka, 1992; Çelekli ve Yavuzatmaca, 2009; Maraşlı, 2022). Spirulinanın koyu yeşil rengi, karotenoid (turuncu), fikosiyain (mavi) ve klorofil (yeşil) pigmentlerinden kaynaklanmaktadır (Yılmaz vd., 2015). Spirulinanın mikroskobik görüntüsü **Şekil 1.9**’da verilmiştir.



Şekil 1.9: Spirulinanın mikroskobik görüntüsü (Asghari vd., 2016).

Spirulina ilk kez 1927 yılında Turpin tarafından izole edilmiştir. 1962 yılında Fransız Petrol Araştırma Enstitüsü (IFP)'nün mavi-yeşil algler grubundan spirulinanın çok zengin bir gıda maddesi olduğunu belirtmesi ile önemi anlaşılmıştır (Fox, 1996; Yılmaz ve Duru, 2011). Spirulina; esansiyel yağ asidi, aminoasit, karotenoit, vitamin, mineral ve zengin protein içeriği yanında yüksek randımanlı oluşuyla da dikkat çekmiş ve ESA (Avrupa Uzay Ajansı) ile NASA (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi) tarafından uzay yolculuklarında esas yiyecek olarak kullanılmıştır (Asghari vd., 2016). Birleşmiş Milletler ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından bu besinin hem yetişkinler hem de çocuklar için oldukça yararlı bir gıda takviyesi olduğu bildirilmiştir (Michaelsen vd., 2009). Ülkemizde ise ilk defa Ege Üniversitesi tarafından 2000'li yılların başında üretimi gerçekleştirilmiştir (Gökpınar vd., 2013). Birçok toksikolojik çalışmayla spirulinanın güvenirliliği ispatlanıp, 2012 yılında FDA (Gıda ve İlaç İdaresi) tarafından GRAS (Genel Olarak Güvenli Kabul Edilir) listesine alınmış ve sağlık için günlük 3-10 g tüketilmesi önerilmiştir (FDA, 2012; Seyidoğlu vd., 2017; Güler vd., 2021).

1.6 Propolis

Bal arıları tarafından mandibulaları yardımı ile topladıkları pek çok bitkinin meyve, yaprak, çiçek ve tomurcuklarının güçlü antimikrobiyal, su geçirmez ve ısı yalıtımı özelliğine sahip reçineli bir bileşik üreterek onları soğuktan ve mikroorganizma saldırısından koruyan bu reçineli maddeyi yani propolisi (*Apis mellifera L.*) mum ve tükürükleriyle karıştırılarak pellet haline getirip kovana taşırlar. Bu süreç, propolisin güçlü ve yapışkan bir özellik kazanmasını sağlar. Propolis, bal arıları kolonilerinin hastalıklardan korunmasını sağlamak, kovan duvarlarını ve petek gözlerini kaplayarak hijyenik bir yaşam ortamı oluşturmak, kovan içerisindeki ölü arı ve böceklerin çürümesini önlemek ve kovan giriş deliğini küçültmek gibi birçok önemli fonksiyona sahiptir (Silici, 2015).

Propolisin yapısı ve içeriği arıların ulaşabildiği bitki çeşitliliğine göre değişiklik göstermekle birlikte koku ve renk bakımından da farklılık gösterir (Doğan ve Hayoğlu, 2012). Propolis, sağlık için vücut yoluyla alınması gereken 22 besini bünyesinde taşıması açısından içinde bulunduğumuz yüzyılda keşfedilen mükemmel doğal ilaç özelliği ile önem kazanmıştır. Propolisin kimyasal bileşimi kaynağına göre farklılık göstermekte olup ham propoliste 300'den fazla bileşen tespit edildiği bildirilmiştir (Graikou vd., 2016). Bu bileşiklerin büyük bir kısmını polifenoller oluşturmakla beraber bunların içinde 180'den fazla bileşiğin propolisin bileşeni olduğu bildirilmiştir. Propolisde bunlunan başlıca

polifenoller; fenolik aldehidler, fenolik asit ve esterleri, ketonlar ile birlikte flavonoidlerdir (Castaldo ve Capasso, 2002). Temelde propolisin bileşimi; %50 reçineler, %30 mumlar, %10 esansiyel yağlar, %5 polen ve %5 diğer organik bileşiklerden oluşmaktadır (Gomez-Caravaca vd., 2006). Propoliste, magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), iyot (I), potasyum (K), sodyum (Na), bakır (Cu), çinko (Zn), manganez (Mn) ve demir (Fe) gibi elementlerle birlikte B1, B2, B6, C ve E vitaminleri ile çok sayıda yağ asidi tanımlanmıştır (Doğan ve Hayoğlu, 2012). Ayrıca, propolisin yapısında glukoz, fruktoz ve sukroz gibi şekerler, amino asitler ve çeşitli enzimler de mevcuttur (Mehmetoğlu vd., 2017). Propolis çok farklı kimyasal bileşen içermesi, antibakteriyal, antikanser ve antioksidan özelliklerinden dolayı ilaç, kozmetik sanayi, apiterapi merkezlerinde ve gıda sektörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Doğan ve Hayoğlu, 2012).

1.7 Literatürde Yenilebilir Film Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

Ebadi vd. (2019) *Nemipterus japonicus* filetolarının raf ömrünü uzatmak için propolis özütü (PE) ile birleştirilmiş kitosan kaplamalar üretmişlerdir. Ürettikleri yenilebilir filmle kapladıkları filetoların; fizikokimyasal (pH, toplam uçucu bazlar azot (TVB-N), 2-tiyobarbiturik asit reaktif maddeler (TBARS), serbest yağ asidi (FFA), mikrobiyolojik (toplam mezofilik bakteri (TMB) ve toplam psikrotrofik sayım (TPC) ve duyuşal (renk, koku ve tercih) özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda; kitosan+PE numunelerinin, TBARS ve FFA ile değerlendirildiğinde lipit oksidasyonu derecesini azalttığını ve bunun sebebinin kitosan kaplama ile propolis arasındaki sinerjik bir etkinin olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, kitosan+PE kaplamaların uygulanması ile *Nemipterus japonicus* filetolarının TVB-N ve pH değerlerinin, işlenmemiş örneklere kıyasla önemli ölçüde iyileştirdiğini bununla birlikte fileto örneklerinin raf ömrünün yaklaşık olarak 10 gün kadar uzattığını bildirmişlerdir. Kitosan ve PE ile kaplanan filetoların en iyi duyuşal özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç itibari ile kitosan filmlere eklenen PE'nin doğal antibakteriyel ve antioksidan özelliği sebebiyle örneklerde protein ayrışmasını ve lipit oksidasyonunu etkili bir şekilde engelleyebileceğini, depolama sırasında rengin ve duyuşal özelliklerin iyileştirebileceğini tespit etmişlerdir (Ebadi vd., 2019).

Moreno vd. (2020)'nin yaptığı çalışmada Arjantin propolisi etanolik özütü (PEE) kullanarak antifungal özelliklere sahip jelatin bazlı yenilebilir kaplamaların ahududu meyvelerinin raf ömrünü uzatmak için kullanımını araştırmışlardır. İlk olarak, PEE'nin antifungal aktivitesi; *P. digitatum*, *P. expansum*, *P. italicum*, *A. alternata*, *A. carbonarius* ve

B. cinerea gibi farklı mantar patojenlerine karşı test etmişlerdir. Bu patojenler arasında da en güçlü etkiyi *P. digitatum* ve *B. cinerea* üzerinde gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bununla birlikte MİK (minimum inhibe edici konsantrasyon) değerlerini ölçmüş sırasıyla 0,14 ve 0,17 mg/mL olarak bulmuşlardır. PEE'nin jelatin filmlere eklenmesi ile filmlerin mikro yapısal ve su bariyeri özelliklerini pek etkilemediğini ancak mekanik özelliklerinde önemli değişiklikler gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak filmlere PEE'nin eklenmesi soğuk depolama sırasında ahududularda antifungal etkinliği artırdığını, gıda ürünlerinde raf ömrünü uzatmada önemli bir potansiyele sahip olduğunu gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bununla birlikte potansiyel olarak GRAS (Genellikle Güvenli Kabul Edilen) bir yenilebilir kaplama alternatifi olabileceğini bildirmişlerdir (Moreno vd., 2020).

Pérez-Vergara vd. (2020) yaptıkları çalışmalarında manyok nişastası (%2-4 a/h) bazlı yenilebilir filmlerin bariyer ve antimikrobiyal özelliklerini iyileştirmek için balmumu (%0,5-0,9 a/a) ve etanolik propolis özütü (EPE) (%1-4 a/h) ile birleştirilmiş yenilikçi film formülasyonlarını araştırmışlardır. Bu araştırma kapsamında manyok nişastası, balmumu ve EPE içeren filmlerin kalınlık, renk, nem içeriği, çözünürlük (su, asidik ve alkali ortamda), su buharı geçirgenliği ve mikro yapısını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda doğal manyok nişastası bazlı filmlerde; nişasta içeriğindeki artışın, filmlerin daha yüksek kalınlık ve su buharı geçirgenliği değerleri gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, FT-IR analizi, balmumu ve etanol propolis özütü eklenmesinin, nişasta moleküllerinde küçük mikro yapısal değişiklikler meydana getirdiği gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte balmumu konsantrasyonu arttıkça, nem içeriği ve su buharı geçirgenliğinde azalma görüldüğü propolis konsantrasyonunun artması ile de filmlerin parlaklığı azalarak opak ve sarımsı bir renk tonunun oluşmasına neden olduğu ancak EPE'nin *Aspergillus niger*'e karşı antimikrobiyal etkinlik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Sonuç itibari ile manyok nişastası bazlı filmlere balmumu ve propolis dahil edilmesi, yenilebilir filmlerin su buharı bariyerini ve antifungal aktivitesini (*Aspergillus niger*) geliştirerek, özellikle minimal işlenmiş meyve ve sebzelerin kaplamaları için gıda ürünlerinin kalitesini korumak amacıyla biyolojik olarak parçalanabilen çevre dostu bir ambalaj malzemesi olarak kullanılabilceğini bildirmişlerdir (Pérez-Vergara vd., 2020).

Reyes vd. (2021), çalışmalarında; farklı konsantrasyonlarda esansiyel yağlar (0,15-0,30 g EOC / 100 g çözelti ve 0,4-0,80 g BEO/100 g çözelti) ve RPEE (0,8 g RPEE/100 g çözelti) içeren jelatin bazlı filmler üretmişlerdir. Ürettikleri bu filmlerin antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerini, minimum inhibitör konsantrasyonlarını (MIC) ve minimum

bakterisidal konsantrasyonlarını (MBC) değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda jelatin filmlere katılan RPEE ve esansiyel yağların her ikisi de yüksek antioksidan aktivite ve toplam fenol içeriğinde artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bununla birlikte karanfil esansiyel yağı içeren filmlerin en yüksek toplam fenol ve antioksidan aktivite içeriği gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca tüm filmlerin *St. aureus* ve *S. Enteritidis*'e karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. Filmlerin suda çözünürlüğü ve su buharı geçirgenliği değerlendirildiğinde; RPEE ve esansiyel yağların eklenmesiyle azaldığını tespit etmişlerdir. Filmlerin termal özellikleri ve kızılötesi spektrofotometrik spektrumları gibi diğer özelliklerin incelenmesinde ise aktif bileşiklerin eklenmesiyle filmlerde hafif değişiklikler gösterdiğini tespit etmişlerdir. Filmlerin yapısına RPEE ilavesi ile de optik ve UV/görünür ışık bariyer özelliklerinin etkilendiğini ve filmlere kırmızı renk vererek ışığa karşı korumayı artırdığını bu durumda gıdaların lipit oksidasyonuna karşı daha iyi bir koruma sağladığını göstermektedir (Reyes vd., 2021).

Hanapiah vd. (2024) yaptıkları bir çalışmada mısır nişastası (MN) temelli propolis özütü (PE) içeren biyolojik olarak parçalanabilir film üretimi için PE'nin potansiyel kullanımını incelemiştir. Çalışma sonucunda; PE'nin MN'ye dahil edilmesi, filmlerin nem içeriğini %17,20'den %14,39'a düşürürken, çözünürlüğü %17,44'ten %12,14'e önemli ölçüde azalttığını bildirmiştir. Ayrıca, bu biyoplastik filmlerin 14 gün sonunda ağırlık kaybı gösterdiği ve bozunma olduğu, dolayısıyla filmdeki biyolojik olarak parçalanabilir olduğunu bildirmiştir. Son olarak propolis özütünün gıda kaynaklı bakterilerin büyümesini engelleyebileceğini tespit etmiş ve gıda ambalajlarında sürdürülebilir bir alternatif olabileceğini belirtilmişlerdir (Hanapiah vd., 2024).

Biratu vd. (2024) yaptıkları bir çalışmada propolis ve balın; kahve posası pektin temelli yenilebilir film elde etmişlerdir. Elde ettikleri yenilebilir filmlerin antioksidan, antibakteriyel, fizikokimyasal ve yapısal özelliklerini incelemiştir. İnceleme sonucunda propolis ve balın dahil edilmesi ile filmlerin antioksidan ve antibakteriyel aktivitelerini önemli ölçüde iyileştirdiğini bununla birlikte filmlerin iyi derecede su buharı bariyer özellikleri sergilediğini ve 9 gün gibi kısa bir zaman dilimi içinde biyolojik olarak parçalanabilir olduğunu tespit etmişlerdir. Yenilebilir film ambalajlara eklenen propolis ve balın; gıdanın raf ömrünü uzatmak için aktif ambalaj malzemeleri olarak kullanım potansiyeli olduğunu belirtmişlerdir (Biratu vd., 2024).

Ezazi vd. (2024)'nin yaptığı bir çalışmada kitosan (%0-3 a/h) temelli propolis özütü (%0-70 a/h) içeren yenilebilir filmlerle kaplanan yumurtaların fiziko-kimyasal özellikleri

üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışma sonucunda kitosan-propolis özütü içeren yenilebilir filmle kaplanan yumurtaların pH artışını önleyebileceğini, albümin kalitesini koruyabileceğini, su ve ağırlık kaybını önleyebileceğini aynı zamanda yumurta kabuğunun mukavemetini artırabileceğini ve mikrobiyal kontaminasyonu en aza indirebileceğini tespit etmişlerdir (Ezazi vd., 2024).



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasallar ve markaları; karboksimetil selüloz (Sigma), kitosan (ChemCruz), spirulina (Algolina), propolis ekstraktı (Bee'o Up+), etil alkol (Isolab), metanol (Honeywell), DPPH(2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) (Sigma-Aldrich) ve ABTS (2,2 '-Azino-bis (3-etilbenzotiazolin) -6-sülfonik asit) (Sigma-Aldrich). Kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazların marka ve modelleri; manyetik karıştırıcı (Daihan, SMHS-3, Çin), hassas terazi (Sartorius, AZ214, Almanya), çalkalayıcı (DLAB, SK-O330-Pro, Çin), düz ısı pres makinası (FreeSub, P3800, Çin), etüv (NÜVE, EN-120, Türkiye), UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu, UV-1601, Japonya), mikropilaka spektrofotometre (BioTek, Eon, USA), FT-IR (Perkin Elmer, UATR Two, ABD), TGA (Shimadzu, 50, Japonya), SEM (LEO, Evo-40 VPX) ve EDX (LEO, Evo-40 VPX), otomatik refraktometre (Hanon, A630, Çin).

2.3 Çift Katmanlı Farklı Desende Spirulina İçeren Filmlerin Üretimi

2.3.1 Kitosan (CS) ve karboksimetil selüloz (CMC) esaslı yenilebilir filmlerin hazırlanması

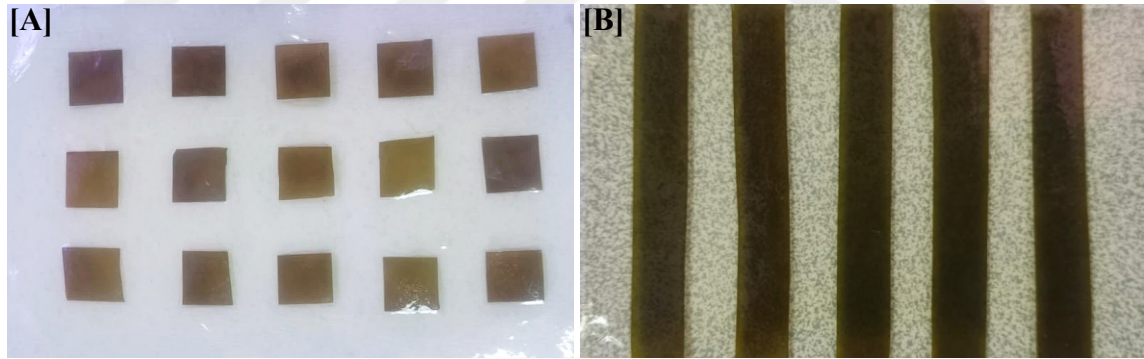
Filmler çözelti dökme (solvent casting) metodu ile üretilmiştir (Siripatrawan ve Vitthayakitti, 2016). Saydam katmanı oluşturan CS filmi için; %2 CS (a/a), %1 asetik asit (h/h) çözeltisi içerisine 10 damla gliserol eklenip 40°C'de 500 rpm'de 6 saat manyetik karıştırıcıda homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Homojen hale gelen çözelti dikdörtgen kalıplara (8x12 cm) dökülüp oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Filmlerin renkli bölümü için; %2 CMC (a/a), %0,5 SP (a/a) ve %1,5-3 ve 6 (a/h) oranında PE içerecek şekilde ayrı ayrı film çözeltisi hazırlanmıştır. Film çözeltisi hazırlanırken ilk olarak %2 CMC (a/a) 500 rpm'de 5 saat karıştırılıp homojen hale geldikten sonra üzerine %0,5 SP (a/a) eklenip homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra ayrı olarak hazırlanan %1,5-3 ve 6 (a/h) oranında PE içeren %30 (h/h) etanol çözeltisi homojen haldeki CMC/SP çözeltisine eklenmiştir ve üzerine 10 damla gliserol eklenip çalkalayıcıda homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır (son hacim %10 etanol çözeltisi içermektedir). Homojen hale gelen film çözeltisi dikdörtgen kalıplara dökülerek oda

sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kontrol filmi için yeşil bölüm PE içermeyecek şekilde aynı konsantrasyon ve yöntemde hazırlanmıştır.

2.3.2 Çift katmanlı ve farklı desende yenilebilir film oluşturulması için filmlerin birleştirilmesi

Hazırlanan kontrol CMC/SP ve CMC/SP/PE filmler iki farklı desende olacak şekilde tasarlandı. İlk tasarım 1x1 cm boyutunda kare şeklinde kesildi. Ardından 8x12 cm boyutundaki CS filmlerin üzerine her kare desenin bir araya olan uzaklığı 1 cm olacak şekilde yerleştirilerek üzerine ikinci katman olan tekrar aynı boyuttaki CS film yerleştirilmiştir. Hazırlanan film düz ısı pres baskı makinesinde 40°C'de 3 dakika preslenerek filmler birleştirilmiştir. İkinci desen tasarımında ise CMC/SP ve CMC/SP/PE filmler 1x8 cm boyutunda şeritler halinde kesildi. 8x12 cm boyutundaki CS filmlerin üzerine 1 cm aralıklarla yerleştirildi daha sonra üzerine ikinci katman olarak tekrar aynı boyuttaki CS film yerleştirildi. Hazırlanan filmler düz ısı pres baskı makinesinde aynı koşullarda preslenerek filmler birleştirilmiştir. Filmlerin desen tasarımında üretimi daha pratik ve kolay olan çizgi desen tasarımı seçilerek devam edilmiştir. Çift katmanlı kare ve çizgi desenli yenilebilir filmlerin nihai hali **Şekil 2.1**'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Hazırlanan çift katmanlı (A) kare ve (B) çizgi desenli yenilebilir film örnekleri.

2.4 Filmlerin Karakterizasyonları

Çift katmanlı çizgi desenli filmlerin ve kontrol grubu olarak PE içermeyen filmlerin formlarının moleküler arası etkileşimleri fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR), yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel bileşimi ise enerji yayımlı X-ışını analizi (EDX) ve termal bozunması termo gravimetrik (TGA) ile karakterize edilmiştir.

2.4.1 FT-IR karakterizasyonu

FT-IR karakterizasyonu çift katmanlı çizgi desenli filmlerin ve kontrol grubu olarak PE içermeyen filmlerin arasındaki moleküler etkileşimler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Perkin Elmer 1600 (FT-IR) cihazı ile karakterize edilmiştir.

2.4.2 SEM karakterizasyonu

Çift katmanlı çizgi desenli filmlerin ve kontrol grubu olarak PE içermeyen filmlerin morfolojik yapısı ve yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Elektriksel iletkenliği arttırmak ve görüntünün net olması için ölçüm öncesi film örneklerinin yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. Filmlerin SEM görüntüleri, vakum altında 20.00 kV'lık çalışma voltajında, farklı çalışma mesafelerinde ve beş farklı büyütme (150 X, 500 X, 1.00 KX, 10.00 KX ve 20.00 KX) oranında elde edilmiştir.

2.4.3 EDX karakterizasyonu

Çift katmanlı çizgi desenli filmlerin ve kontrol grubu olarak PE içermeyen filmlerin elementel bileşimi EDX ile gerçekleştirilmiştir. Farklı desen ve formülasyonlarda hazırlanan filmlerin yapısındaki spirulina ve propolis ekstraktına dair elementel bileşimler bu yöntemle açıkça gözlenmiştir.

2.4.4 TGA karakterizasyonu

Saf kitosan, CMC, spirulina, propolis ve yenilebilir filmlerin termal stabiliteleri termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yaklaşık 5 mg film örneği alüminyum pan içerisine tartılmış ve $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ oranında azot gazı altında $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Boş bir alüminyum pan ise referans olarak kullanılmıştır.

2.5 Filmlerin kalınlık ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan filmlerin kalınlığı bir dijital mikrometre ile 25 farklı bölgeden ölçülmüştür. Filmlerin gerilme mukavemeti (MPa) ve uzama yüzdesi (% , mm) bilgisayar kontrollü MTS marka üniversal mekanik test cihazı ile belirlenmiştir.

2.6 Filmlerin şişme derecesi (ŞD) ve suda çözünürlük (SÇ) özelliklerinin belirlenmesi

Filmlerin şişme derecesi ve suda çözünürlük özellikleri gravimetrik yöntemle göre belirlenmiştir. SD ve SÇ değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (El Mouzahim vd., 2023).

$$\text{ŞD (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

$$\text{SÇ (\%)} = \frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100$$

Burada; W1 kuru filmlerin ağırlığını ifade ederken W2, şişmiş filmlerin ağırlığını ifade etmektedir. W3 ise şişmiş filmlerin 100°C’de tekrar kurutulduktan sonraki ağırlığını ifade etmektedir.

2.7 Geçirgenlik ve Opaklık

Filmlerin ışık geçirgenliği, 200-800 nm dalga boyu aralığında bir UV-Vis spektrofotometresi (UV-1601, Shimadzu, Japonya) kullanılarak izlenmiştir. Ek olarak, opaklık aşağıdaki denklem kullanılarak 600 nm dalga boyunda hesaplanmıştır.

$$\text{Opaklık (mm}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Abs}}{t}$$

Burada, Abs; 600 nm'deki absorbansı, t ise filmlerin kalınlığını ifade etmektedir (mm).

2.8 Antioksidan Analizi

Farklı desen ve formülasyonlarda PE içeren çift katmanlı yenilebilir filmlerin antioksidan aktivitesi DPPH• ve ABTS^{•+} yöntemleri kullanılarak tayin edilmiştir.

DPPH• yöntemi ile antioksidan analizi:

Yenilebilir filmlerin antioksidan aktivitesi El Mouzahim vd.’nin DPPH• yönteminin modifiye edilmiş hali ile analiz edilmiştir (El Mouzahim vd., 2023). Bu kapsamda filmler 10 mg tartılıp tüplere eklenmiştir üzerine 2 mL 0.3 mM DPPH çözeltisi eklenip 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanan örnekler mikropialakalara 300 µL eklenip mikropialaka spektrofometrede 517 nm’de ölçümü yapılmıştır. Ölçümlerde metanollü DPPH• çözeltisi kontrol, saf metanol kör olarak alınmıştır. Sonuçlar aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{DPPH (\%)} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100$$

Burada A₁ kontrol örneğin absorbansını, A₂ örneğin absorbansını ifade etmektedir.

ABTS yöntemi ile antioksidan analizi:

Yenilebilir filmlerin antioksidan aktivitesi Yu vd.'nin ABTS^{•+} yöntemi modifiye edilerek analiz edilmiştir (Yu vd., 2013). Hazırlanan ABTS^{•+} çözeltisi 0.700 absorbans değerine kadar etanol ile seyreltilmiştir. Yenilebilir filmler 10 mg tartılıp tüplere eklenmiştir üzerine 2 mL 0.7 mM ABTS^{•+} çözeltisi eklenip 15 dakika karanlıkta bekletildikten sonra mikropalakalara 300 µL eklenip mikropalaka spektrofometrede 734 nm’de ölçümü yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{ABTS (\%)} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100$$

Burada A₁ kontrol örneğin absorbansını, A₂ örneğin absorbansını ifade etmektedir.

2.9 Antimikrobiyal Analizi

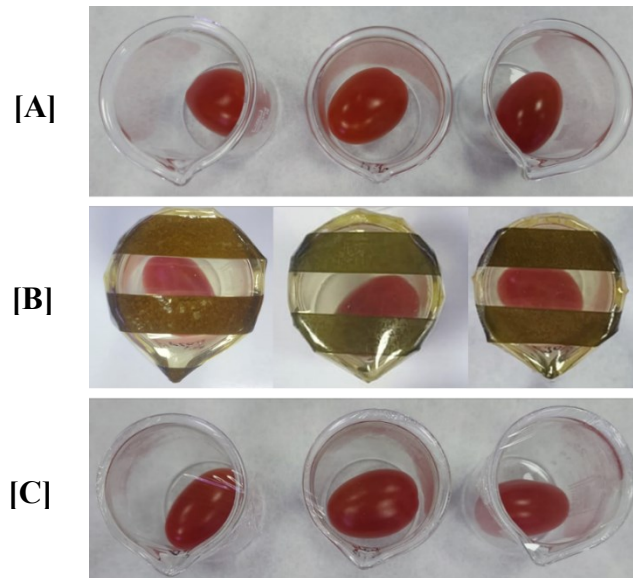
Farklı desen ve formülasyonlarda PE içeren filmlerin antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon yöntemine göre analiz edilmiştir (Ulu vd., 2022). Bu kapsamda gram negatif bakteri olarak *Escherichia coli*, gram pozitif bakteri olarak *Staphylococcus aureus* ve maya olarak *Candida Albicans* çeşidi kullanılarak analizler gerçekleştirilmiş ve zon çapları belirlenmiştir.

Öncelikle aşağıda belirtilen iki bakteri türü (*Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) 50 mL Nutrient Broth (NB) ortamında ve bir maya türü (*Candida albicans* ATCC 90028) ise 50 mL Sabouraud Dekstroz Broth (SDB) ortamında 37 °C’ de 150 rpm’de çalkalamalı inkübatörde 24 saat boyunca üretilerek sıvı bakteri ve sıvı maya kültürleri hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen sıvı bakteri kültürlerine daldırılarak steril eküvyon çubuğuyla alınan sıvı bakteri kültürlerinin steril Nutrient Agar (NA) ortamlarına, sıvı maya kültürlerine daldırılarak steril eküvyon çubuğuyla alınan sıvı maya kültürlerinin de steril Sabouraud Dekstroz Agar (SDA) ortamlarına aseptik koşullarda ayrı ayrı zikzak şeklinde ekimleri yapılmıştır. Bu işlemlerin ardından 0.5 cm çapında hazırlanmış FK, FS, F15, F30 VE F60 kodlu diskler steril pensler aracılığıyla önceden bakteri (*E. coli* ve *S. aureus*) ve maya (*C. albicans*) ekimi yapılmış NA ve SDA plaklarının orta bölgelerine dörder tekrarlı olacak şekilde ayrı ayrı yerleştirilmiştir. Buna göre; antibakteriyel ve antifungal etkinin saptanmasında disk difüzyon metodu kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan toplam 72 petri kabı tek kullanımlık özellikte olup, çapları yaklaşık 8.8 cm’dir.

Bu işlemlerin ardından hem iki farklı türde bakteri inoküle edilen ve ardından disklerin yerleştirildiği NA plakları hem de maya inoküle edilen ve ardından disklerin yerleştirildiği SDA plakları 37 °C’de statik inkübatörde 24 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Test edilen sürede (24 saat) inkübasyonun ardından NA ve SDA plaklarının ortalarına yerleştirilen ve örnek içeren disklerin test edilen iki bakteri ve bir maya türü üzerinde inhibisyona neden olup olmadığı incelenmiş ve çalışılan tüm disklerin katı ortamda iki bakteri ve bir maya türü üzerinde inhibisyona neden olduğu saptanmıştır. Bu saptamadan sonra milimetrik bir cetvel aracılığıyla tüm NA ve SDA plaklarında oluşan inhibisyon zonları ölçülerek elde edilen inhibisyon zon çapları kaydedilmiştir. İnhibisyon zon çaplarının ölçümüne ilaveten yapılan çalışmanın sonuçlarının fotoğrafları da çekilmiştir.

2.10 Yenilebilir Çift Katmanlı Filmlerin Kiraz Domateslerine Uygulanması

Yerel bir marketten satın alınan kiraz domatesleri (*Solanum lycopersicum var. cerasiforme*) sap ve çöplerinden ayıklama, yıkama ve ortam sıcaklığında kurutma gibi tüketime hazır hale getirme işlemleri uygulandıktan sonra beher içerisine bırakılmıştır. Beherlerin üzerine ideal özellikleri sergileyen film ile üzeri kapatılmıştır. Kapatıldıktan sonra her beher 21 gün boyunca oda sıcaklığında (~25°C) muhafaza edilmiştir. Beher içerisindeki kiraz domatesleri her gün fotoğraflanıp tartımı alınmıştır. Çalışmada karşılaştırma amaçlı olarak filmle kaplanmamış kontrol örneği ve ticari streç filmle kaplanmış örneklerde hazırlanmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Yenilebilir çift katmanlı filmlerin gıda uygulama fotoğrafları. (A) kontrol, (B) F30 film ve (C) ticari streç film örneklerini göstermektedir.

2.11 Kiraz Domateslerine Uygulanan Analizler

Kontrol (kaplamasız) ve filmle kaplanan kiraz domatesi örneklerine ağırlık kaybı, pH, titre edilebilir asitlik miktarı ve suda çözünür kuru madde miktarı (SÇKM) analizleri yapılmıştır.

2.11.1 Ağırlık kaybı

Kiraz domateslerin ağırlık kaybı gravimetrik olarak ölçülmüş ve ağırlık kaybı % olarak aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Kumari vd., 2024).

$$\text{Ağırlık Kaybı (\%)} = \frac{W_i - W_t}{W_i} \times 100$$

Burada; W_i depolama başlangıcındaki ağırlığı (g), W_t ise belirtilen gündeki ağırlığı (g) ifade etmektedir.

2.11.2 Titre edilebilir asitlik miktarı (TA), pH ve SÇKM

Kiraz domateslerin titre edilebilir asitlik miktarı Kumari vd. (2024)' nin yöntemi modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kiraz domatesleri homojenizatörden geçirilmiş daha sonra sanrtifüj edildikten sonra berrak sıvı alınmıştır. Elde edilen sıvıdan 1 mL alınıp üzerine 24 mL saf su eklenip üzerine 3 damla fenol ftalein damlatılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu karışım 0.1 N NaOH çözeltisi ile kalıcı açık pembe renk oluşumu gerçekleşene kadar titrasyon işlemi yapılmıştır. Örneklerin TA değeri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Kumari vd, 2024).

$$\text{TA (\%)} = \frac{V_t}{V_m} \times N \times M_{eq} \times 100$$

Burada; V_t titrasyonda haracanan NaOH miktarı (mL), N titrasyonda kullanılan NaOH çözeltisinin normalitesi, M_{eq} 1 mL NaOH'in eşdeğer asit miktarını ve V_m ise titre edilen gerçek örnek mikraını ifade etmektedir.

Kiraz domateslerden elde edilen berrak sıvıya pH metrenin probu daldırılarak pH ölçümleri yapılmıştır.

Kiraz domateslerin SÇKM miktarı dijital refraktometre (Hanon A670/A630) kullanılarak ölçülmüş ve değerler % olarak verilmiştir.

2.12 İstatistiksel Analiz

Yapılan çalışmada istatistiksel analizler GraphPad Prism 8.4.2 programı “One Way Anova” testi ile tespit edilmiş olup p değeri $p < 0.05$ olan sonuçlar anlamlı olarak kabul edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir.



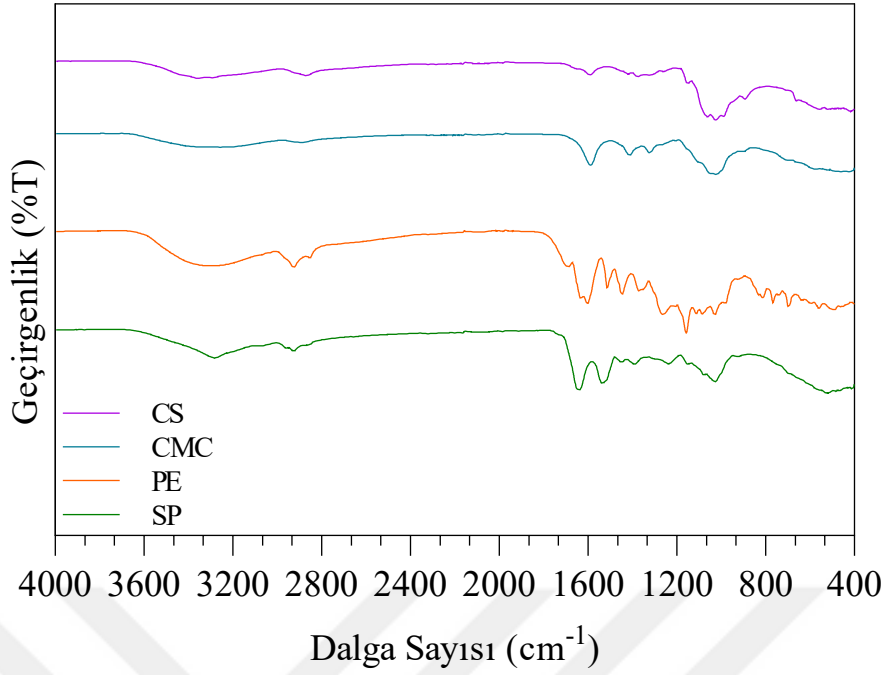
3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 Filmlerin Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR analizi

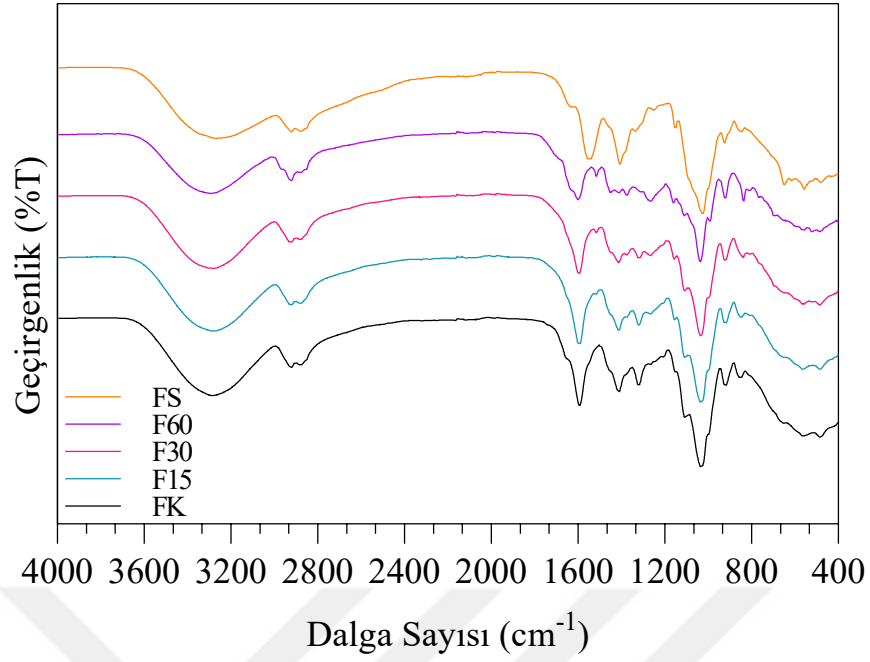
Bir maddenin; molekül yapısı, tanecik yapısı ve varlığının tayininde aynı zamanda da organik katmanlarının belirlenmesinde FT-IR analizi kullanılmaktadır (Baer ve Thevuthasan, 2010; Çokaylıgil, 2013). Bir başka deyişle FT-IR farklı maddeler arasında toplam karışabilirliği göstermektedir (Şahin, 2019).

Hammaddelerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında (**Şekil 3.1**); kitosan (CS)'nin FT-IR spektrumunda $3400-3282\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki pik -OH bağı ve N-H simetrik gerilme titreşimini gösterirken, $2932-2872\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülen pik ise CH_2 ve CH_3 gerilme titreşimini göstermektedir. $1676-1546\text{ cm}^{-1}$ pikleri (C=O) amid I ve II bağlarını göstermektedir. 1598 cm^{-1} piki N-H bükülme titreşimini ve 1028 cm^{-1} piki ise O-H bükülme titreşimini göstermektedir (Ulu vd., 2020; Ulu vd., 2022; Muraleedaran ve Mujeeb 2015). CMC'nin FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3276 cm^{-1} piki O-H gerilme titreşimini, 2890 cm^{-1} piki $-\text{CH}_2$ grubundan C-H gerilme titreşimini, 1594 cm^{-1} piki C-O asimetrik titreşimlerini, $1420-1326\text{ cm}^{-1}$ piki alkil gruplarının simetrik gerilme titreşimlerini ve $1024-906\text{ cm}^{-1}$ pikinin C-O-C gerilme titreşimlerini göstermektedir (Ulu vd. 2022; de Mello Sousa vd. 2023). Propolis ekstraktının (PE) FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3330 cm^{-1} piki PE'nin fenolik bileşiklerinin O-H gruplarını gösterirken; $2930-2850\text{ cm}^{-1}$ pikleri sırasıyla CH_2 'nin asimetrik ve simetrik gerilmesini göstermektedir. $1640-1604\text{ cm}^{-1}$ pikleri flavonoidler ve amino asitler nedeniyle C=C gruplarının ve/veya C=O gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1450 cm^{-1} piki C-H aromatik gerilmeyi göstermektedir. 1030 cm^{-1} piki ise C-O germe titreşimini göstermektedir (De Carli vd., 2022; Hajinezhad vd., 2022; Svečnjak vd., 2020; Suriyatem vd., 2018). Spirulina (SP)'nin FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3284 cm^{-1} piki O-H ve N-H grubunu, 2926 cm^{-1} piki C-H gerilme titreşimini, 1648 cm^{-1} piki NH_2 bükülmesini, 1540 cm^{-1} piki C=C gerilmesini ve 1030 cm^{-1} pikinin ise C-H simetrik gerilmesini göstermektedir (Çelekli vd., 2010; Dotto vd., 2013).



Şekil 3.1: Saf CS, saf CMC, PE ve SP hammaddelerinin FT-IR spektrumu.

Filmlerin FT-IR spektrumları (**Şekil 3.2**) incelendiğinde PE içermeyen kontrol filmi ve PE içeren filmlerde CS ve CMC'den gelen karakteristik pikler burada da kendini göstermiştir. Örneğin $3330-3316\text{ cm}^{-1}$ pikindeki -OH ve N-H simetrik gerilme titreşimini gösterirken, $1590-1410\text{ cm}^{-1}$ piki amid I (C=O) ve amid II (N-H) bağlarını göstermektedir. Filmlerde ekstra PE'den kaynaklı piklerde görülmüştür. Bu piklere bakıldığında; PE içeren (F15, F30 ve F60) filmlerin 2930 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} ve 1266 cm^{-1} piklerinin PE konsantrasyonunun artmasıyla şiddetinin de arttığı görülmektedir. Bu duruma ek olarak filmlerde SP'den gelen pikler görülmemiştir bunun sebebinin CS ve CMC konsantrasyonunun fazla olması ve SP konsantrasyonunun düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

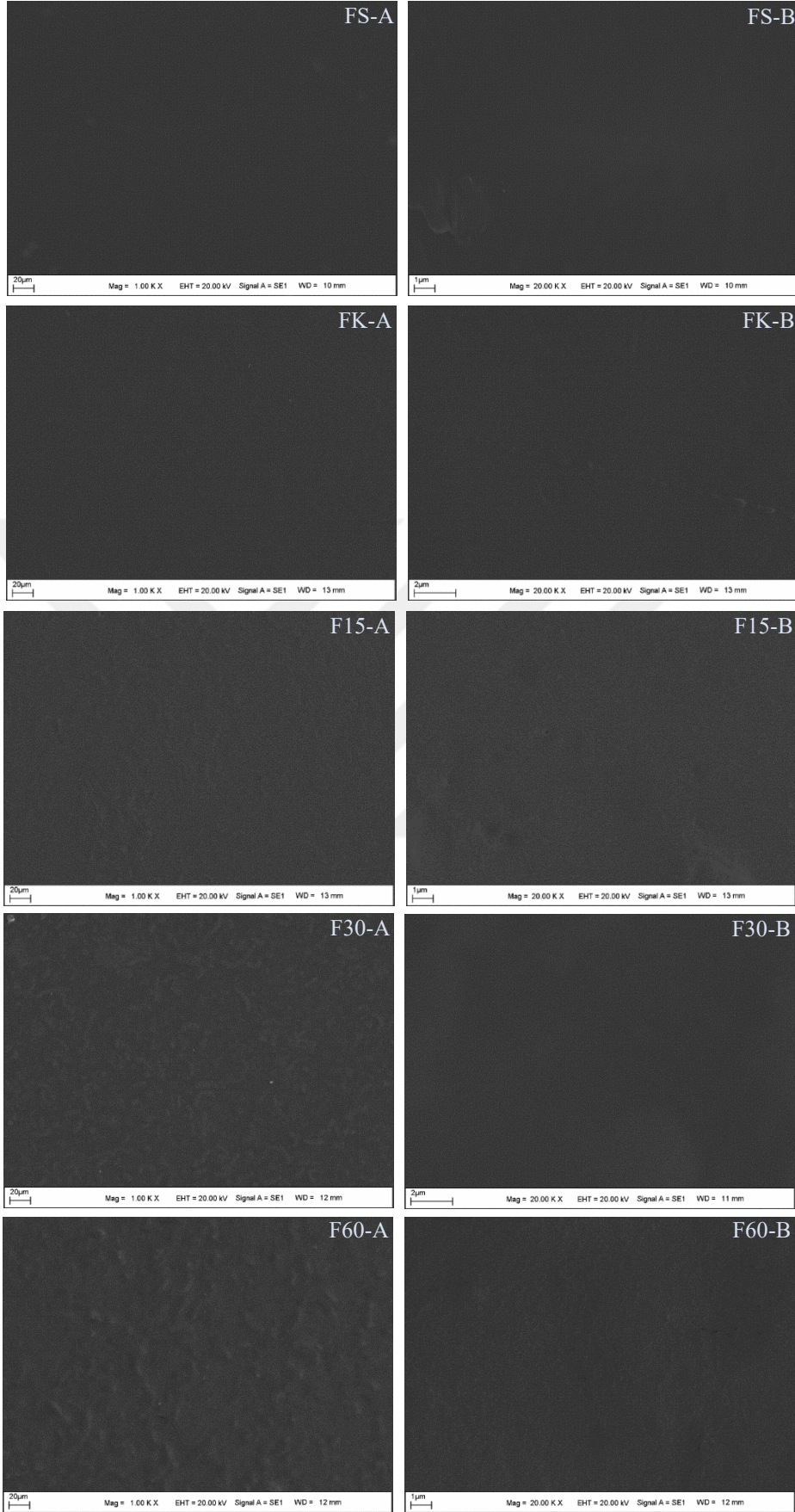


Şekil 3.2: FK, FS, F15, F30 ve F60 filmlerinin FT-IR spektrumu.

3.1.2 SEM analizi

SEM analizi filmlerin yüzey morfolojisini karakterize etmek için yapılmaktadır. SEM analizi ile film yüzeyindeki pürüzlülüğün ve filme katılan maddelerin yüzeyde meydana getirdiği değişimler incelenebilmektedir. Film yüzeyindeki pürüzlü yapının değişmesi filmin geçirgenlik özelliğini etkilediği için önemlidir (Memiş, 2017).

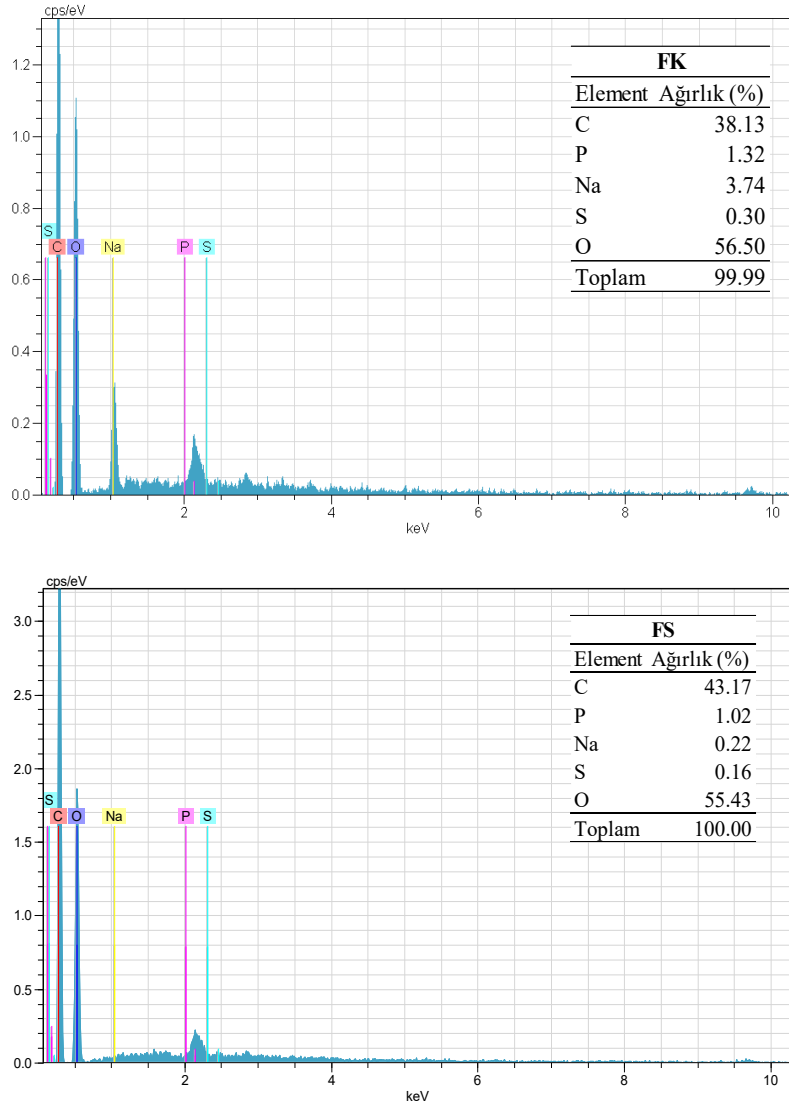
Çalışma kapsamında; PE içermeyen kontrol filmlerin (FK), PE içeren filmlerin (F15, F30 ve F60) ve SP/ PE içermeyen CS'den oluşan saydam filmlerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile belirlenmiştir. Analiz sonucunda elde edilen görüntüler **Şekil 3.3**'de gösterilmektedir. SEM analizi sonucunda, FS filminde yapının homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. FK kontrol filminde yapıya katılan SP'den kaynaklı olarak yüzey morfolojisinde minimal düzeyde bir değişim gözlemlenmiştir. FK kontrol filmine kıyasla farklı oranlarda PE (%1,5, 3 ve 6) içeren filmlerin; PE konsantrasyonunun artması ile filmlerin yüzey morfolojisinde değişimler görülmüştür.



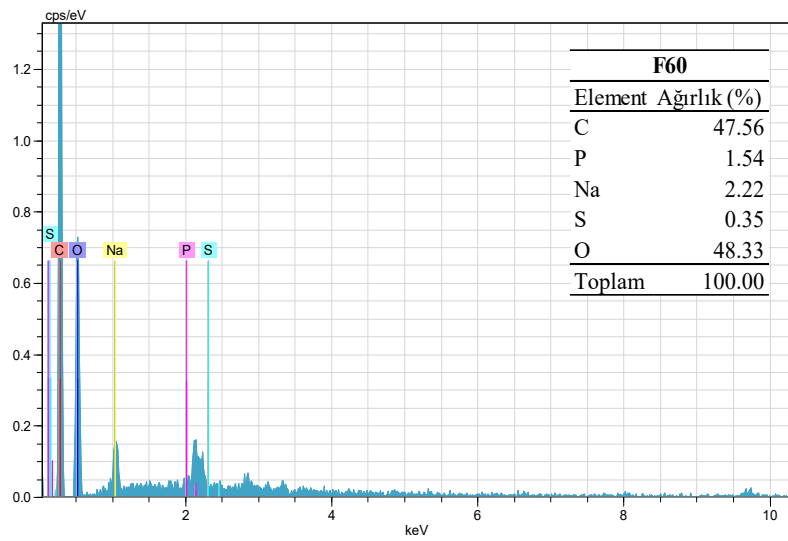
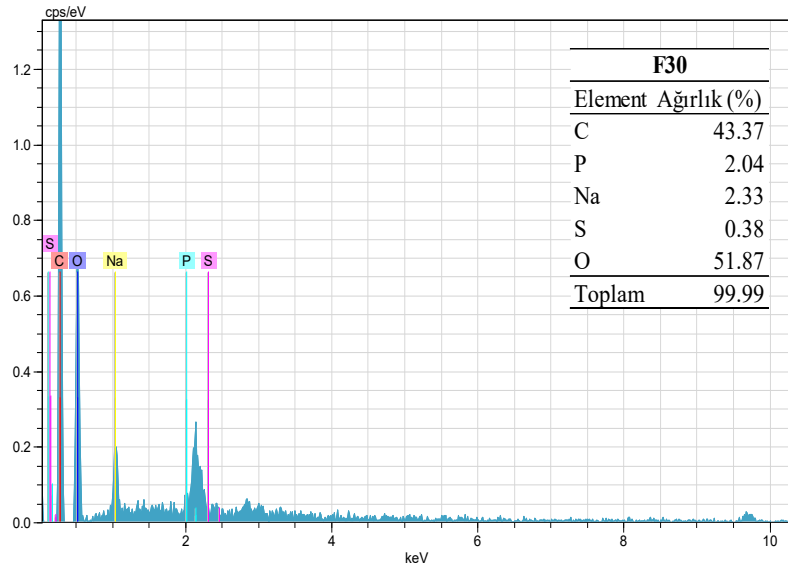
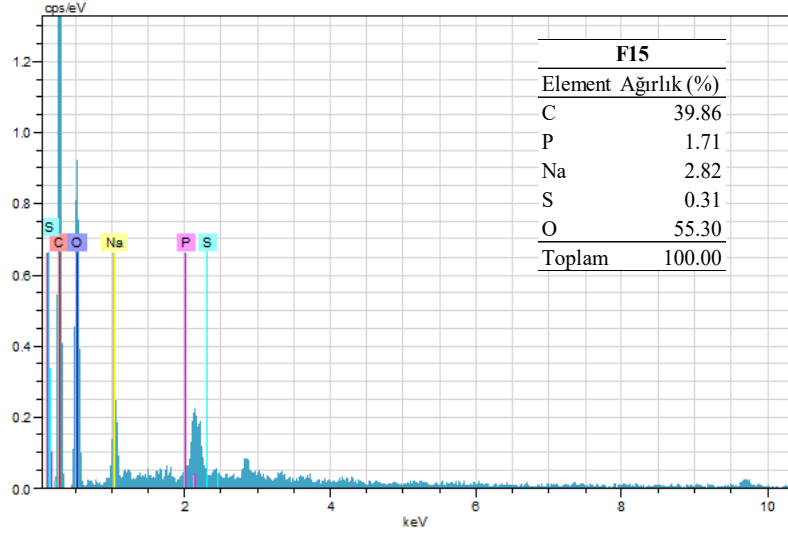
Şekil 3.3: Filmlerin SEM görüntüleri (FS: FS-A, FS-B; FK: FK-A-FK-B; F15: F15-A, F15-B; F30: F30-A, F30-B; F60: F60-A, F60-B).

3.1.3 EDX analizi

Hazırlanan FK, FS, F15, F30 ve F60 filmlerin elementel bileşimi Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’ de gösterildiği gibi EDX ile belirlenmiştir. Tüm filmlerde C (karbon), P (fosfor), Na (sodyum), S (kükürt) ve O (oksijen) pikleri görülmüştür. FK kontrol filmine (Şekil 3.4) kıyasla PE içeren F15, F30 ve F60 (Şekil 3.5) filmlerinde PE konsantrasyonu arttıkça C ve S oranında artış görülmekteyken P miktarında; en yüksek PE konsantrasyonuna sahip F60 filmi hariç diğer filmlerde P oranı artmıştır. Bununla birlikte tüm PE içeren filmlerde PE konsantrasyonu arttıkça Na ve O miktarında ise azalma görülmüştür.



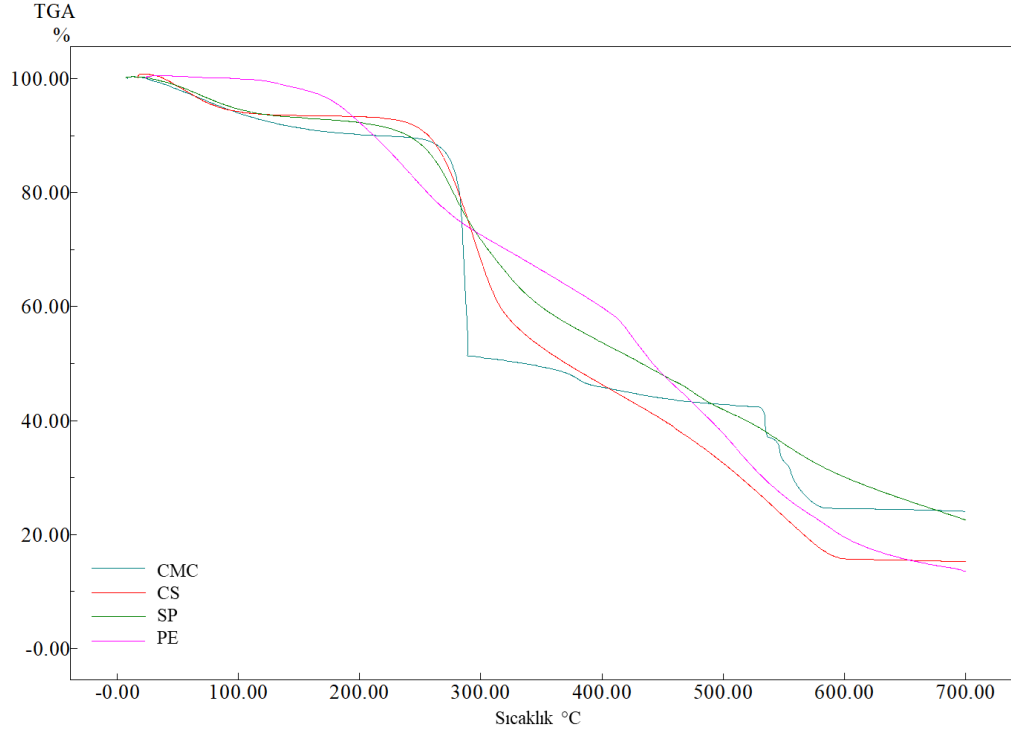
Şekil 3.4: FK (kontrol) ve FS (saydam) filmlerinin EDX karakterizasyonu.



Şekil 3.5: F15, F30 ve F60 filmlerinin EDX karakterizasyonu.

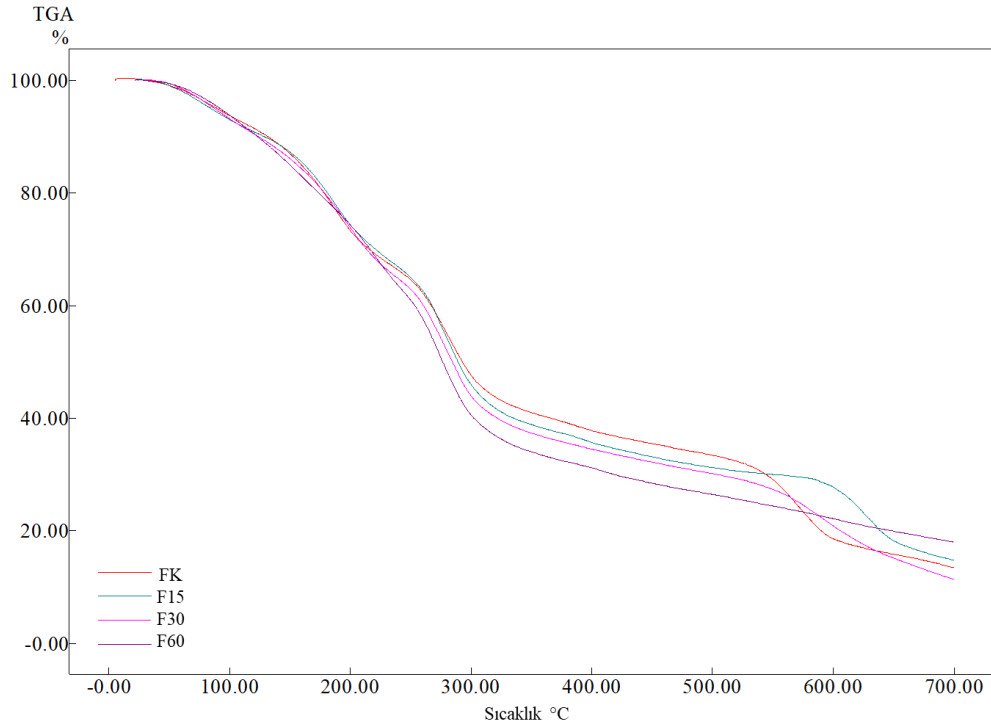
3.1.4 TGA analizi

Film üretiminde kullanılan CMS, CS, SP ve PE hammaddelerinin TGA termogramları Şekil 3.6'da görülmektedir. Saf CMC'nin termogramına bakıldığında üç aşamalı kütle kaybı görülmektedir. İlk kütle kaybı 35-100 °C arasında olup CMC'nin yapısında bulunan serbest suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı 258-295 °C arasında görülmektedir. Bu da CMC zincirlerinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Son olarak 519 ile 562 °C arasında birçok bozunma adımı görülmekle birlikte en yüksek kütle kaybını 562 °C göstermiştir. Bu durum piroliz reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Saf kitosanın termogramına bakıldığında üç aşamalı kütle kaybı gözlenmiştir. İlk kütle kaybı 40 ile 100 °C arasında olup kitosanın yapısında bulunan serbest veya bağlı suyun uzaklaşmasından kaynaklanmadır. İkinci kütle kaybı 245 ile 320 °C arasında olup CS'nin yapısının denatürasyonunu göstermektedir. Üçüncü aşama ise 320-595 °C arasında görülmüştür bu da CS'nin pirolizini göstermektedir. Spirulinanın termogramına baktığımızda 35 ile 100 °C aralığında gerçekleşen I. aşamadaki kütle kaybı nemin ve hafif uçucu maddelerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 226 ile 595 °C aralığında gerçekleşen II. aşamadaki kütle kaybı SP'nin yapısında bulunan karbonhidrat ve proteinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. PE'nin termogramı incelendiğinde 24 ile 127 °C'de başlayan ilk kütle kaybı su ve etanolun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 127 °C'den 700 °C'ye kadar olan ikinci kütle kaybı PE'nin yapısının pirolizinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.6: Film üretiminde kullanılan CS, CMC, SP ve PE'ye ait TGA termogramları.

FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin TGA termogramları **Şekil 3.7**'de görülmektedir. Filmlerin tümünde üç aşamalı kütle kaybı gerçekleşmiştir. İlk kütle kaybı FK kontrol filmi için; 46 – 101 °C, F15 filmi için; 46-129 °C, F30 filmi için; 49-128 °C ve F60 filmi için; 51-125 °C olarak bulunmuştur. İkinci kütle kaybı FK kontrol filmi için; 212-300 °C, F15 filmi için; 227-335 °C, F30 filmi için; 258-396 °C ve F60 filmi için; 303-405 °C arasındadır. Üçüncü kütle kaybına bakıldığında FK kontrol filmi için; 500-599 °C, F15 filmi için; 515-577 °C, F30 filmi için; 521-600 °C ve F60 filmi için; 405-627 °C arasında olduğu belirlenmiştir. Filmlerin termogramlarına bakıldığında filmlerin yapısına katılan PE'nin etkisi ile bozunma sıcaklığında artış gözlenmiştir.



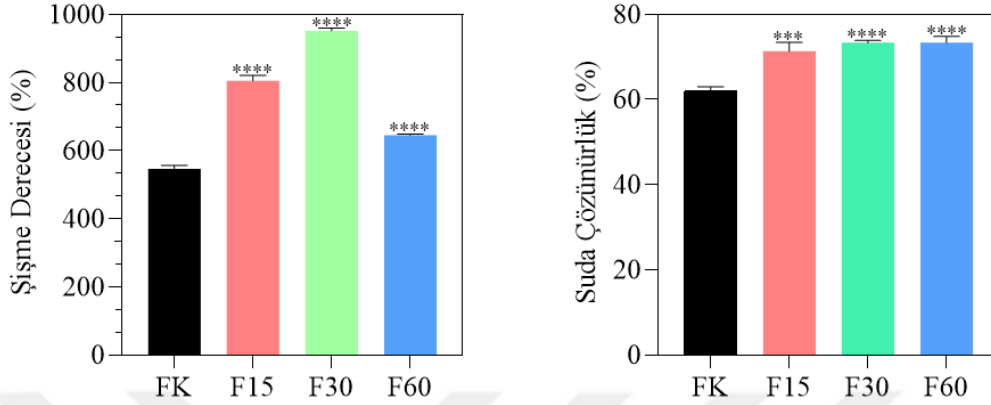
Şekil 3.7: FK, F15, F30 ve F60 filmlerine ait TGA termogramları.

3.2 Şişme Derecesi ve Suda Çözünürlük Analizi

Bir maddenin yüzde suda çözünürlüğü, o maddenin belirli bir miktar su içerisinde çözünme oranını ifade eder. Suda çözünürlüğün düşük olması veya suya karşı direncin yüksek olması, gıdaların bozulmasına karşı dayanıklılığını artırarak raf ömrünü uzattığı bilinmektedir. Bu nedenle, film materyallerinde yüksek suda çözünürlük genellikle arzu edilmeyen bir özelliktir. Ancak bu filmlerin önemli bir özelliği de biyobozunur olmalarıdır. Suda çözünürlüğün artması, biyobozunabilirliği hızlandırıcı bir etken olarak rol oynayabilir. Dolayısıyla, suda yüksek çözünürlük, film materyalleri açısından hem avantaj hem de dezavantaj olarak değerlendirilebilir (Bourtoom ve Chinnan, 2008).

Çalışma sonucunda filmlerin şişme derecesi distile suda 30 dakika bekletilerek belirlenmiştir. Sonuçlar **Şekil 3.8**'de görüldüğü üzere kontrol filme göre en yüksek konsantrasyonda PE içeren F60 örneği hariç diğer örneklerde (F15 ve F30) PE konsantrasyonu arttıkça şişme derecesinin arttığı tespit edilmiş olup bu artış istatistiksel olarak da anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). Filmlerin suda çözünürlük oranlarına bakıldığında **Şekil 3.8**'de görüldüğü gibi FK filmi için %62; F15 %71,3; F30 %73,3 ve F60 %73,3 olarak tespit edilmiş olup kontrol filme kıyasla tüm PE içeren filmlerde PE konsantrasyonunun

artması ile suda çözünürlük oranında istatistiksel olarak anlamlı bir artış olmamıştır ($p > 0.05$). PE tamamen suda çözünür bir yapıya sahip değildir çünkü PE'nin içerisinde bulunan mumlar ve yağ asitleri gibi bazı bileşenlerin bulunması suda çözünürlüğü etkilemektedir.



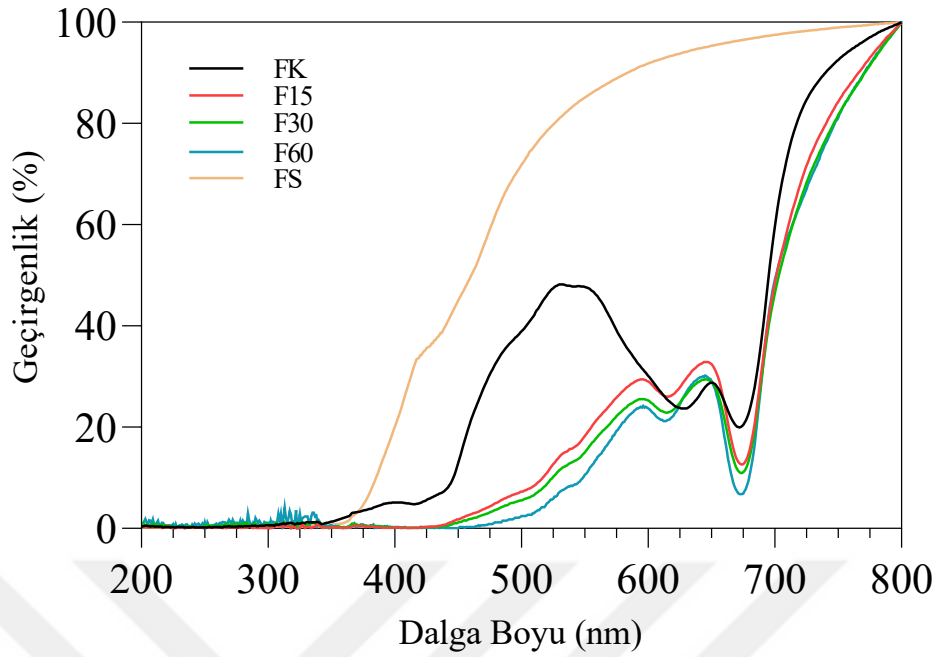
Şekil 3.8: FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin şişme derecesi ve suda çözünürlük oranı.

Sütun üzerinde farklı sayıda [*] ile belirtilen veriler FK kontrol örneğine kıyasla önemli ölçüde anlamlıdır ($p < 0.05$).

3.3 Geçirgenlik ve Opaklık Analizi

Filmlerin geçirgenlik analizi ışığı ne kadar düzeyde geçirip geçirmediğinin belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır. Çoğu gıdada ışık maruziyeti sebebiyle bozulmalar meydana gelmekte bu durumda gıdanın raf ömrünü olumsuz yönde etkilemektedir. (Go'Mez-Guille'Na vd., 2007).

Filmlerin optik geçirgenlik özellikleri **Şekil 3.9**'da verilmiştir. Filmlerin çizgi desenindeki transparan bölgeyi ifade eden FS 200-360 nm arasındaki ışınları geçirmediği 360 nm'den sonraki UV görünür bölgedeki ışınları geçirdiği gözlenmiştir. PE içermeyen FK kontrol filmi 200-370 nm arasındaki mor ötesi ışınları geçirmediği görülmüştür. Aynı zamanda FK filmin içerisinde bulunan SP'nin etkisi ile FS'ye kıyasla 400 ile 700 nm arası ışınları daha düşük oranda geçirdiği görülmüştür. Çizgi desenli filmlerin renkli kısmını ifade eden %1,5-3-6 oranında PE içeren sırası ile F15, F30 ve F60 filmlerinin 200 ile yaklaşık olarak 475 nm arasındaki ışınları geçirmediği gözlemlenmiştir. Çizgi desenli filmlerin renkli kısımları, kontrol filmle kıyaslandığında yapıya PE'nin katkılanması ile filmlerin ışığa karşı bariyer oluşturma özelliği oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.9: FK, F15, F30, F60 ve FS filmlerinin geçirgenlik grafiği.

Opaklık değeri, filmlerin şeffaflık derecesini belirleyen bir parametre olup, opaklık değeri arttıkça film şeffaflığı azalır (Rostamzad vd., 2016; Şahin, 2023). Bu parametre, biyobozunur filmlerin estetik görünümünü doğrudan etkileyen önemli bir özelliştir (Yaylı, 2017; Rodrigues vd., 2020; Şahin, 2023). Gıdaların güneş ışınlarından ve buna bağlı oksidasyon süreçlerinden korunması amacıyla yüksek opaklık değerine sahip biyobozunur filmler tercih edilirken, düşük opaklık değerine sahip biyobozunur filmler, gıdanın görsel kalitesini ön plana çıkarmak için kullanılmaktadır (Zeng vd., 2021; Ertürk, 2022; Şahin, 2023).

Filmlerin opaklık değeri **Tablo 3.1**'de verilmiştir. Filmlerin saydam ve renkli kısımları optik geçirgenlik analizinde olduğu gibi ayrı ayrı olarak ölçüldü. Analiz sonuçları incelendiğinde en düşük opaklık değeri transparan bölgeyi ifade eden FS filminde; $0.163 \pm 0.003 \text{ mm}^{-1}$ değerinde bulunmuştur. En yüksek opaklık değeri ise F30 filminde; $1.843 \pm 0.003 \text{ mm}^{-1}$ değerinde bulunmuştur. Kontrol filme kıyasla FS ve F30 filmlerindeki sonuçlar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). FK, F15, F30 ve F60 filmleri arasındaki opaklık değerindeki farklılıklar ise istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$).

Tablo 3.1: FS, FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin opaklık değerleri.

Filmler	Opaklık (mm ⁻¹)
FS	0.163 ± 0.003****
FK	1.709 ± 0.008
F15	1.690 ± 0.004
F30	1.843 ± 0.003****
F60	1.722 ± 0.005

Değerler ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.
Aynı stunda [****] ile belirtilen veriler FK kontrol
rneğine kıyasla önemli lde anlamlıdır (p<0.05).

3.4 Kalınlık zellikleri

Filmlerin homojen yapıda olup olmadığının tespit edilmesi için kalınlık analizi yapılmaktadır. Aynı zamanda filmlerin kalınlık derecesi ambalajların kullanım alanındaki çeşitliliğinin tespit edilmesi için de önemli bir faktördür. Filmin kalınlığının artması ile filmin içindeki ürünü dışarıya karşı koruma niteliği artarken, esneklik niteliğini kaybedebilir (Silva vd., 2019).

Filmler ift katmanlı ve çizgi desenli olarak üretildiğinden renkli olan (FK, F15 F30 ve F60) kısımlar ile saydam (FS) kısımlar ayrı ayrı olacak şekilde 25 farklı noktadan ölçmeleri yapılmıştır. **Tablo 3.2**'de de görüldüğü üzere film kalınlıkları 0.304 ile 0.356 mm arasında değişmekte olup; kontrol filme kıyasla filmlerin renkli olan kısımlarında PE konsantrasyonu arttıkça kalınlık değeri de artmıştır. Bununla birlikte filmlerin saydam bölümü en düşük kalınlık değerini göstermiştir. Kontrol filme kıyasla FS, F15, F30 ve F60 filmleri arasında fark istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur (p<0.05).

Tablo 3.2: FS, FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin kalınlık değerleri.

Filmler	Kalınlık (mm)
FK	0.304 ± 0.009****
FS	0.232 ± 0.007****
F15	0.317 ± 0.022*
F30	0.325 ± 0.016***
F60	0.356 ± 0.026****

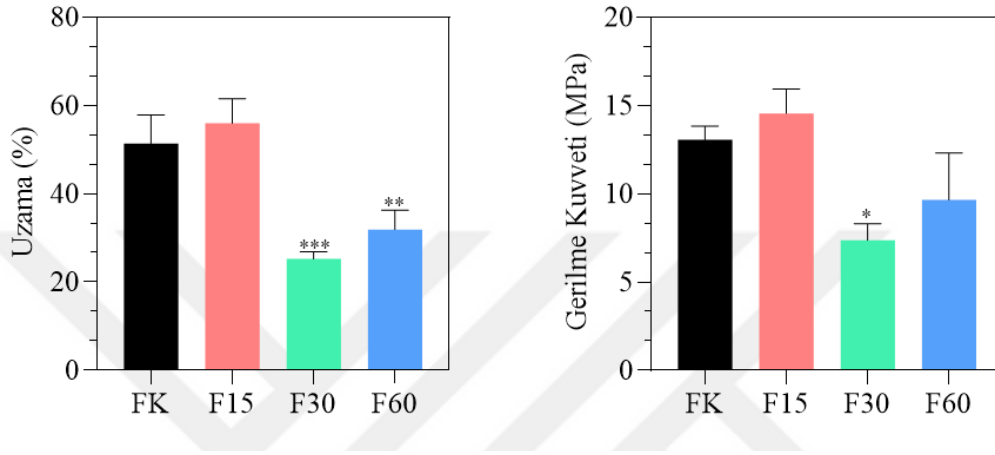
Değerler ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sştunda farklı sayıda [*] ile belirtilen veriler FK kontrol örneğine kıyasla önemli ölçüde anlamlıdır (p<0.05).

3.5 Mekanik Özellikleri

Gerilme kuvveti (çekme dayanımı) ve kopma anındaki uzama katsayısı filmlerin mekanik özellikleri hakkında bilgi verir. Gıdanın korunması ve gıdanın zarar görmemesi için paketleme materyalinin mekanik özellikleri iyi olmalıdır. Uzama katsayısı kopma anındaki uzamayı gösterir ve filmin elastikiyetiyle alakalıdır. Gerilme kuvveti ise filmin direncini ifade eder (Liu vd., 2020).

FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin mekanik özellikleri **Şekil 3.10**'da verildiği gibidir. Kontrol filme kıyasla filmin yapısına farklı oranlarda PE eklenmesi filmin mekanik özelliklerini etkilediği görülmüştür. Filmlerin % uzama değerleri **Şekil 3.10**'da da görüldüğü üzere %3 PE içeren F30 örneğinde en düşük değeri gösterirken %1,5 PE içeren F15 örneğinde ise en yüksek değeri göstermiştir. Kontrol filme kıyasla F15, F30 ve F60 filmlerinin sonuçları istatistiksel olarak da anlamlı bulunmuştur (p<0.05). PE içeren filmler kendi aralarında kıyaslandığında PE oranının artması ile % uzama değerinin düştüğü görülmekle birlikte %3 (F30) ve %6 (F60) oranında PE içeren filmlerin % uzama değerlerinde anlamlı bir fark görülmemiştir (p>0.05). Gerilme kuvvetine bakıldığında %1,5 PE içeren filmin kontrole kıyasla 13.05 MPa'dan 15.32 MPa'ya yükseldiği ve PE konsantrasyonunun artmasıyla bu değerin düştüğü görülmüştür. Ayrıca PE içeren filmler kendi aralarında kıyaslandığında PE konsantrasyonu arttıkça gerilme kuvvetinin düştüğü görülmüştür. Bununla birlikte %3 (F30) ve %6 (F60) oranında PE içeren filmlerin % uzama değerlerinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemiştir (p> 0.05).

Filmlerin mekanik özellikleri filmin yapısının kristallığına bağlıdır. Propolis gibi polifenolce zengin malzemelerin filmlerin yapısına katılması kullanılan filmin temelini oluşturan maddenin matrisindeki düzenli kristal yapı oluşumunu kesintiye uğratabileceği, moleküller arası hidrojen bağı zayıflatabileceği, polimer-polimer zincir etkileşimlerini engelleyebileceği ve filmler içinde esnek alanlar sağlayabileceği ve dolayısıyla mekanik özelliklerin azalmasına neden olabileceği bildirilmiştir (Sun vd., 2017).

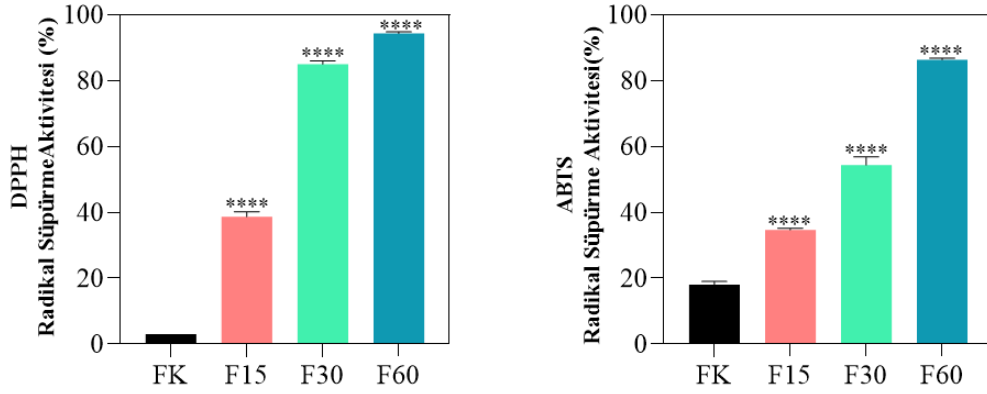


Şekil 3.10: FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin mekanik özellikleri.

Sütun üzerinde farklı sayıda [*] ile belirtilen veriler FK kontrol örneğine kıyasla önemli ölçüde anlamlıdır ($p < 0.05$).

3.6 Antioksidan Aktivite Analizi

Filmlerin antioksidan aktivite değerleri için DPPH ve ABTS serbest radikal süpürme aktivitesi testi ile belirlenmiştir. Her iki yöntem için de 10 mg film örneği kullanılmıştır. Filmlerin DPPH ve ABTS sonuçları **Şekil 3.11**'de görüldüğü üzere kontrol filmi; %3 DPPH ve %18 ABTS, F15 filmi; %39 DPPH ve %35 ABTS; F30 filmi %85 DPPH ve %54 ABTS son olarak F60 filmi ise %94 DPPH ve %86 ABTS radikal süpürme aktivitesi göstermiştir. PE konsantrasyonunun artması ile DPPH ve ABTS radikal süpürme aktivitesinde artış olduğu tespit edilmiştir. Bu artış istatistiksel olarak da anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$).



Şekil 3.11: FK, F15, F30 ve F60 filmlerinin antioksidan analiz sonuçları.
[****] FK kontrol örneğe kıyasla $p < 0.0001$ 'dir.

3.7 Antimikrobiyal Analizi

Farklı oranlarda PE içeren spirulina katkılı (F15, F30, F60) çizgi desenli çift katmanlı yenilebilir film örneklerinin renkli bölümü ile saydam (FS) bölümü ayrı olacak şekilde; *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon yöntemi ile test edildi. **Tablo 3.3**'de görüldüğü üzere film örneklerinin hepsi *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı antimikrobiyal etkinlik göstermiştir (**Şekil 3.12**). Film örneklerinin antimikrobiyal etkinliği *E. coli*'ye karşı FK kontrol filme kıyasla inhibisyon bölgesi zon çapları FK60 örneği hariç F15 ve F30 örneklerinde PE konsantrasyonunun artması ile zon çaplarının arttığı ama bu artmanın istatistiksel olarak anlamlı bir oranda olmadığı gözlemlenmiştir ($p > 0.05$). *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı PE konsantrasyonu artıkça antimikrobiyal aktivitenin arttığı ama bu artmanın istatistiksel olarak anlamlı bir oranda olmadığı gözlemlenmiştir ($p > 0.05$). Bununla birlikte çift katmanlı ve desenli filmin SP ve PE içermeyen saydam kısmında (FS); *E. Coli*'de 7.50 ± 0.58 , *S. aureus*' da 9.00 ± 0.00 ve *C. albicans*'da ise 8.75 ± 0.50 mm zon çapı görülmüştür.

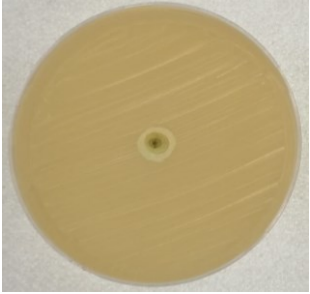
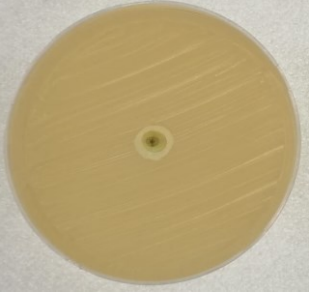
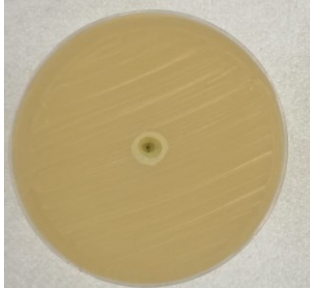
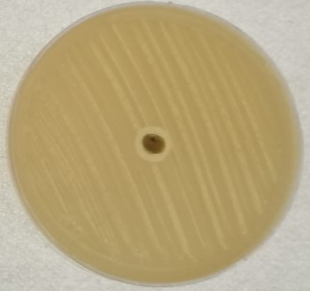
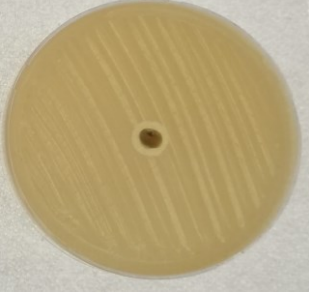
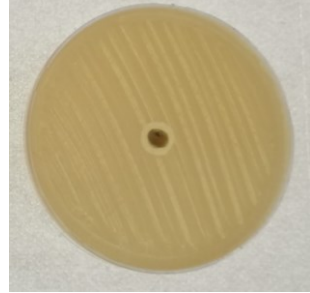

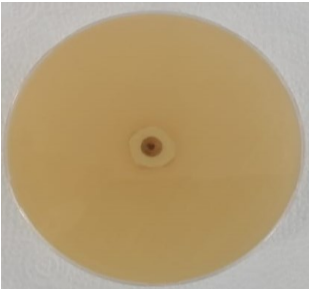
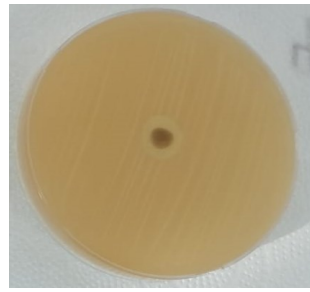

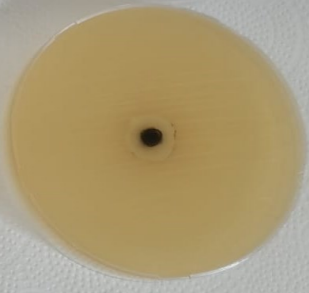
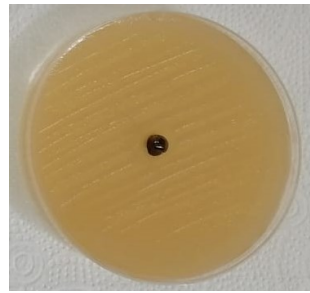
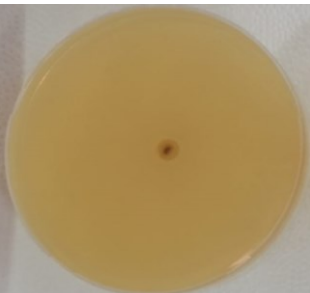


Tablo 3.3: FK, F15, F30, F60 ve FS filmlerinin antimikrobiyal sonuçları

Filmler	Test edilen mikroorganizmalar ve inhibisyon zon çapı (mm)		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
FK	10.00 ± 0.82	10.75 ± 0.50	10.25 ± 0.50
F15	10.75 ± 0.96	11.25 ± 0.50	11.00 ± 0.82***
F30	12.75 ± 0.50	13.75 ± 0.50	12.25 ± 0.96
F60	11.75 ± 0.50	14.00 ± 0.50	12.75 ± 0.50
FS	7.50 ± 0.58	9.00 ± 0.00	8.75 ± 0.50***

Değerler ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

[***] ile belirtilen veriler FK kontrol örneğine kıyasla önemli ölçüde anlamlıdır (p<0.05).



Filmler	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
FK			
F15			
F30			
F60			
FS			

Şekil 3.12: FK, F15, F30, F60 ve FS filmlerinde test edilen mikroorganizmalar ve inhibisyon zon çaplarının fotoğrafları.

3.8 Kiraz Domatesleri ile İlgili Bulgular

3.8.1 Ağırlık kaybı















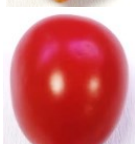









21 günlük muhafaza sonucunda en yüksek ağırlık kaybı %15,56 ile filmle kaplanmamış kontrol örneğinde, en düşük ağırlık kaybı ise %12,62 ile ticari filmle kaplanan örneklerde tespit edilmiştir. Bununla birlikte ticari filmle arasında çok bir fark olmaksızın F30 filmi ile kaplanan örneklerde ise ağırlık kaybı %13,12 olarak tespit edilmiştir (**Tablo 3.4**).

21 günlük muhafaza süresince kiraz domatesi örneklerinin dış görünüşleri incelendiğinde, 3.günde kaplamasız kontrol örneğinin kabuk yüzeyinde bozulmalar gerçekleşmiş ve bu bozulma 7. günden itibaren daha da belirginleşerek kabuk yüzeyindeki bozulma artmıştır. Kabuk yüzeyindeki bozulma ticari filmle kaplı olan örneklerde 6.gün başlamıştır. F30 filmi ile kaplanan örneklerde ise kabuk yüzeyinde bozulma görülmemiştir (**Şekil 3.13**). 17. günde F30 filmi ile kaplanan örnekte de kabuk yüzeyinde bozulma görülmüş 21.günde kabuk yüzeyindeki bozulma daha da belirgin hale gelmiştir.

Tablo 3.4: Filmle kaplanmış ve kaplanmamış kiraz domatesi örneklerinin ağırlık kaybı.

Gün / Örnekler	Ağırlık Kaybı (%)		
	Kontrol	F30	Ticari (Streç) Film
1	1.32 ± 0.2307	0.92 ± 0.1014	0.86 ± 0.0536
3	3.55 ± 0.6055	2.62 ± 0.2729	2.46 ± 0.1362
6	5.83 ± 0.9401	4.49 ± 0.5464	4.30 ± 0.2257
9	8.00 ± 1.2518	6.42 ± 0.9261	6.08 ± 0.2906
12	9.71 ± 1.5118	7.91 ± 1.2418	7.70 ± 0.5931
15	11.67 ± 1.8431	9.61 ± 1.6463	9.29 ± 0.5764
18	13.64 ± 2.1335	11.39 ± 2.043	11.11 ± 0.7355
21	15.56 ± 2.3766	13.12 ± 2.3481	12.62 ± 0.8438

Değerler ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir.

Gün/Örnek	Kontrol	F30	Ticari (Streç) Film
0			
3			
6			
9			
12			
15			
18			
21			

Şekil 3.13: Ortam sıcaklığında muhafaza edilen kaplamasız kontrol ve filmle kaplanmış (F30 ve ticari streç film) kiraz domatesi örneklerinin 21 günlük depolama süresi boyunca dış görünümündeki değişikliklerinin fotografik sonuçları.

3.8.2 Titre edilebilir asitlik miktarı (TA), pH ve SÇKM

Kiraz domateslerin titre edilebilir asitlik miktarı incelendiğinde **Tablo 3.5'**de de görüldüğü üzere kaplanmamış kontrol, F30 ve ticari filmle kaplanmış kiraz domatesi örneklerinin titre edilebilir sonuçları sırası ile 0.3280 ± 0.0273 , 0.3240 ± 0.0360 ve 0.3344

± 0.0406 olarak tespit edilmiş olup değerler arasında farklılık olmadığı görülmüştür ve bu fark istatistiksel olarak da anlamlı bulunmamıştır ($p>0.05$).

Tablo 3.5: Ortam sıcaklığında muhafaza edilen kiraz domateslerinin kaplamasız kontrol ve filmle kaplanmış (F30 ve ticari streç film) örneklerinde TA, pH ve SÇKM değerleri.

Örnekler	TA	pH	SÇKM
Kontrol	0.328 ± 0.0273	4.47 ± 0.0613	5.4 ± 0.5916
F30	0.338 ± 0.0627	4.49 ± 0.0785	5.1 ± 0.6928
Ticari	0.358 ± 0.0314	4.39 ± 0.0685	5.1 ± 0.6191

Değerler ortalama \pm standart sapma olarak verilmiştir.

Kiraz domatesi örneklerinin pH değerleri incelendiğinde **Tablo 3.5**'de görüldüğü üzere kaplamasız kontrol, F30 ve ticari filmle kaplanan örneklerde sırası ile 4.47 ± 0.0613 , 4.49 ± 0.0785 ve 4.39 ± 0.0685 pH olarak tespit edilmiştir.

Meyve ve sebzelerde bulunan şekerler ile çözünür minerallerin toplamını ifade eden suda çözünür kuru madde miktarı, bu ürünlerin tat ve doku özellikleri üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Lezzet algısının temel belirleyicilerinden biri olan SÇKM, aynı zamanda meyve ve sebzelerin genel tüketici kabulü açısından da kritik bir parametredir. Bu nedenle, SÇKM düzeyi, taze tarımsal ürünlerin kalitesinin değerlendirilmesinde temel bir gösterge olarak kabul edilmektedir (Sharma vd., 2022; Kumari vd., 2024).

Örneklerin SÇKM değerleri incelendiğinde en yüksek brix değeri $5,4 \pm 0.5852$ olarak kontrol örneğinde tespit edilmiştir. En düşük değer ise $5,0 \pm 0.5679$ olarak F30 ve ticari filmle kaplanan örneklerde aynı oranda tespit edilmiştir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gıdaların besleyici özelliklerini kaybetmeden taze olarak tüketilebilmesi, kullanılan ambalajın doğru seçilmesine bağlıdır. Ambalajın işlevselliği kadar, üretiminde kullanılan hammaddelerin de çevreye zarar vermemesi ve doğada çözünebilecek nitelikte olması büyük önem taşımaktadır. Biyobozunur ambalajların üretiminde tercih edilen biyoplastikler, yenilebilir karbon kaynaklarından veya biyolojik kökenli polimerlerden elde edilmekte olup, uygun koşullar altında CO₂ (karbondioksit), su ve biyokütleyle dönüşerek doğada ayrışabilmektedir. Bu amaçla tez çalışmasında doğal kaynaklardan spirulina ve propolis ekstraktı içeren CMC ve CS biyopolimer temelli çift katmanlı çizgi desenli yenilebilir filmler üretilmiştir. Üretilen yenilebilir filmlerin yapısına spirulina katılarak filmlerin ışığa karşı bariyer özelliği oluşturma özelliği sağlanmıştır. Bununla birlikte yenilebilir filmlere katılan diğer doğal kaynak olarak PE eklenmesi ile de filmlerin antimikrobiyal özellik kazanması sağlanmıştır.

Filmlerin FT-IR spektrumları (**Şekil 3.2**) incelendiğinde PE içermeyen kontrol filmi ve PE içeren filmlerde CS ve CMC'den gelen karakteristik pikler burada da kendini göstermiştir. FT-IR spektrumunda görülen 3330-3316 cm⁻¹ pikindeki -OH ve N-H simetrik gerilme titreşimleri Hajinezhad vd.'nin yaptığı çalışma ile doğrulanmıştır (Hajinezhad vd., 2019). Başka bir spektrumda görülen 1590-1410 cm⁻¹ piki amid I (C=O) gerilmesi ve amid II (N-H) bükülmesi De Carli vd.'nin yaptığı çalışması ile doğrulanmıştır. Filmlerde ekstra PE'den kaynaklı piklerde görülmüştür (De Carli vd., 2022). Bu piklere bakıldığında; PE içeren (F15, F30 ve F60) filmlerin 2930 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹ ve 1266 cm⁻¹ piklerinin PE konsantrasyonunun artmasıyla şiddetinin de arttığı görülmektedir. Bu duruma ek olarak filmlerde SP gelen pikler görülmemiştir bunun sebebinin CS ve CMC konsantrasyonunun fazla olması ve SP konsantrasyonunun düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yenilebilir çift katmanlı filmlerin SEM analizi; filmlerin renkli olan kısımlarından PE içermeyen kontrol filmler (FK), PE içeren filmler (F15, F30 ve F60) ve SP/ PE içermeyen sadece CS'den oluşan saydam (FS) filmlerin yüzey morfolojileri ayrı ayrı incelenmiştir. Analiz sonucunda elde edilen görüntüler **Şekil 3.3**'de gösterilmektedir. SEM ile elde edilen görüntüler incelendiğinde, FS filmi homojen bir yapı göstermiştir. FK kontrol filmine kıyasla farklı oranlarda PE (%1,5-3 ve 6) içeren filmler ise PE konsantrasyonunun artması ile filmlerin yüzey morfolojisinde minimal düzeyde değişimler görülmüştür. De Carli vd.'lerinin (2022) kitosan bazlı PE içeren filmlerle ilgili yaptığı çalışmasında da benzer durum gözlenmiştir (De Carli vd., 2022).

Filmlerin elementel bileşimi **Şekil 3.4** ve **Şekil 3.5**' de incelendiğinde tüm filmlerde C (karbon), P (fosfor), Na (sodyum), S (kükürt) ve O (oksijen) pikleri görülmüştür. FK kontrol filmine (**Şekil 3.4**) kıyasla PE içeren F15, F30 ve F60 (**Şekil 3.5**) filmlerinde PE konsantrasyonunun artması ile C ve S oranında artış görülmüştür. Bununla birlikte tüm PE içeren filmlerde PE konsantrasyonu arttıkça Na ve O miktarında ise azalma görülmüştür. Film örnekleri arasındaki küçük değişiklikler homojen bir filmin üretildiğini göstermektedir. PE içeren filmlerde C konsantrasyonunda gözlenen artış, PE bileşiminin yüksek miktarda fenolik bileşikler ve reçineler içermesiyle ilişkilendirilmiştir (Ramos vd., 2024).

Yenilebilir çift katmanlı filmlerin termal karakterizasyonu TGA ile belirlenmiştir. TGA sonuçları incelendiğinde **Şekil 3.7**'de görüldüğü üzere filmlerin tümünde üç aşamalı kütle kaybı gerçekleşmiştir. İlk kütle kaybı yaklaşık tüm filmlerde 46-130 °C arasında görülmüştür. Buradaki kütle kaybı filmlerin yapısına katkılanan maddelerdeki (CS, CMC, SP ve PE) serbest veya bağlı suyun, SP ve PE'deki uçucu maddelerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kaybı tüm filmlerde yaklaşık olarak 212-405 °C arasında görülmüştür. Buradaki kütle kaybında CS ve CMC'nin zincir yapısının bozulması, SP'nin yapısında bulunan karbonhidrat ve proteinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü kütle kaybına bakıldığında ise yine tüm filmlerde yaklaşık 405-627 °C arasında görülmüştür ve bu aralıktaki bozulmanın filmlerin pirolizinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak filmlerin termogramlarına bakıldığında filmlerin yapısına katkılanan PE'nin etkisi ile bozunma sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. Filmlerin termal kararlılığı, kristal yapılarıyla bağlantılı olduğundan, filmlerin yapısına katkılanan PE konsantrasyonunun artması ile daha yüksek kristallik seviyelerine yol açmış olabilir ve bu da kristalin yapısını bozmak için daha fazla enerji ihtiyacına sebep olmuştur. Benzer şekilde De Carli vd. (2022), PE içeren kitosan bazlı biyobozunur filmlerle ilgili yaptığı çalışmada bildirilen TGA sonuçları, termal kararlılığın film matrisine PE eklenmesiyle artan bir eğilim gösterdiğini bildirmişlerdir (De Carli vd., 2022).

Filmlerin şişme derecesi incelendiğinde; %953 değeri ile en yüksek şişme derecesi %3 PE içeren F30 filmde tespit edilmiştir. En düşük şişme derecesi ise %645 değeri ile %6 PE içeren F60 filmde tespit edilmiştir. Literatüre bakıldığında propolis özütü içeren, pirinç nişastası/karboksimetil kitosan temelli aktif filmlerin PE oranının %0'dan %10'a çıktığında kademeli olarak şişme oranının %3764'ten %211'e düştüğünü bildirmiştir (Suriyatem vd., 2018). Literatürde yapılan bir çalışmada CMC temelli filmlerin yaklaşık ~%449 oranında şişme derecesine ulaştığı bildirilmiştir (Sousa vd., 2023). Yaptığımız

çalışma literatürle benzer sonuçlar göstermiştir. Filmlerin suda çözünürlük oranlarına bakıldığında ise **Şekil 3.8**'de görüldüğü gibi FK filmi için %62; F15 %71,33; F30 %73,3 ve F60 %73,3 olarak tespit edilmiş olup kontrol filme kıyasla tüm PE içeren filmlerde PE konsantrasyonunun artması ile suda çözünürlük oranında anlamlı bir artış olmamıştır. Literatüre bakıldığında biyo-atıklar kullanarak kitosan bazlı biyobozunur aktif filmlere PE eklenmesi ile suda çözünürlük değerinde azalma olduğu bildirilmiştir (De Carli vd., 2022).

Yenilebilir çift katmanlı filmlerin optik geçirgenlik özellikleri **Şekil 3.9**'da verilmiştir. Çizgi desenli filmlerin renkli kısımları, kontrol filmle kıyaslandığında yapıya PE'nin katkılanması ile filmlerin ışığa karşı bariyer oluşturma özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada farklı oranlarda PE içeren pektin bazlı film örneklerinde UV ışık bölgesindeki düşük geçirgenlik değerlerinin PE eklenmesiyle daha da düşürüldüğünü bildirmiştir (Júnior vd., 2022). Başka bir çalışmada da filmlerin yapısına PE'nin dahil edilmesi ile filmlerin UV/görünür bölgedeki ışığa karşı bariyerini arttırdığı bildirilmiştir (Reyes vd., 2021). Yenilebilir çift katmanlı filmlerin opaklık değeri, optik geçirgenlik analizindeki gibi filmlerin saydam ve renkli kısımları ayrı ayrı olacak ölçüldü. Analiz sonuçları incelendiğinde en düşük opaklık değeri $0.163 \pm 0.003 \text{ mm}^{-1}$ değeri ile transparan bölgeyi ifade eden FS filmde tespit edilmiştir. En büyük opaklık değeri ise $1.843 \pm 0.003 \text{ mm}^{-1}$ değeri ile F30 filmde tespit edilmiştir. Bununla birlikte FK, F15, F30 ve F60 filmleri arasındaki opaklık değerindeki farklılıklar istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($p > 0.05$). Filmlere spirulina ve propolis ekstraktının eklenmesi ile opaklık değerinde artış gözlenmiştir. De Farias vd. (2021) yaptığı çalışmasında manyok nişastası temelli propolis ekstraktı (PE) içeren filmlere PE eklenmesinin filmlerin opaklığını etkilemediğini bildirmiştir (De Farias vd., 2021). Luo vd. (2021) yaptıkları bir çalışmada gıda ambalajlamada kullanılması üzerine kitosan temelli farklı konsantrasyonlarda spirulina (%0,5 ve %1) içeren film geliştirmişlerdir. Çalışma sonucunda filmlerin yapısına spirulina eklenmesi ile opaklık değerinin arttığını bildirmiştir (Luo vd., 2021).

Filmlerin kalınlık değerleri incelendiğinde; **Tablo 3.1**'de de görüldüğü üzere film kalınlıkları 0.304 ile 0.356 mm arasında değişmekte olup; kontrol filme (FK) kıyasla filmlerin renkli olan kısımlarında PE konsantrasyonu arttıkça kalınlık değerinin arttığı bununla birlikte filmlerin saydam bölümünün en düşük kalınlık değerini gösterdiği tespit edilmiştir.

Yenilebilir çift katmanlı filmlerin mekanik özellikleri için gerilme kuvveti ve uzama değerleri ölçülmüştür. Filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde filmin yapısına farklı

oranlarda PE eklenmesi filmlerin mekanik özelliklerini etkilediği görülmüştür. Filmlerin % uzama değerleri **Şekil 3.10**'da da görüldüğü üzere %3 PE içeren F30 örneğinde en düşük değeri gösterirken %1,5 PE içeren F15 örneğinde ise en yüksek değeri gösterdiği tespit edilmiştir. Gerilme kuvvetine bakıldığında %1,5 PE içeren filmin kontrole kıyasla 13.05 MPa'dan 15.32 MPa'ya yükseldiği ve PE konsantrasyonunun artmasıyla bu değer düşüğü görülmüştür. Ayrıca PE içeren filmler kendi aralarında kıyaslandığında PE konsantrasyonu arttıkça gerilme kuvvetinin düşüğü görülmüştür. Suriyatem vd. (2018) propolis özütü içeren pirinç nişastası/karboksimetil kitosandan aktif filmler geliştirdiği çalışmasında benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür (Suriyatem vd., 2018).

DPPH ve ABTS serbest radikal süpürme aktivite sonuçları **Şekil 3.11**'de görüldüğü üzere kontrol filmine kıyasla en yüksek DPPH değerini %94 oranında F60 filmi göstermiştir. Aynı şekilde ABTS sonuçlarında da en yüksek değeri %86 oranı ile F60 filmi göstermiştir. PE konsantrasyonunun artması ile DPPH ve ABTS radikal süpürme aktivitesinde artış olduğu tespit edilmiştir. De Carli vd.'nin polifenol propolis ekstraktı (PE) ile zenginleştirilmiş biyo-atıklar kullanarak kitosan bazlı biyobozunur aktif filmlerin üretimi üzerine yaptıkları çalışmasında filmlerin antioksidan aktivitesini DPPH ve ABTS radikal süpürme aktivitesi ile test etmiş ve benzer şekilde sonuçlar elde etmişlerdir (De Carli vd., 2022). Aynı şekilde Júnior vd.'nin pektin bazlı yeşil propolis ekstraktı içeren yenilebilir film üzerine yaptıkları çalışmasında da benzer sonuçlar elde etmişlerdir (Júnior vd., 2022).

Filmlerin antimikrobiyal sonuçları saydam ve renkli olan kısımları ayrı ayrı olacak şekilde değerlendirilmiştir. **Tablo 3.3**'de görüldüğü üzere film örneklerinin hepsi *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı antimikrobiyal etkinlik göstermiştir. Film örneklerinin antimikrobiyal etkinliği *E. coli*'ye karşı FK kontrol filme kıyasla inhibisyon bölgesi zon çapı 12.75 ± 0.50 mm ile en yüksek değeri F30 örneğinde tespit edilmiştir. FK60 örneği hariç F15 ve F30 örneklerinde PE konsantrasyonunun artması ile zon çaplarının arttığı ama bu artmanın istatistiksel ($p > 0.05$) olarak anlamlı bir oranda olmadığı gözlemlenmiştir. *S. aureus* ve *C. albicans*'a karşı FK kontrol filme kıyasla inhibisyon bölgesi zon çapı sırası ile 14.00 ± 0.50 ve 12.75 ± 0.50 mm ile en yüksek değeri F60 örneğinde tespit edilmiştir. PE konsantrasyonu arttıkça antimikrobiyal aktivitenin arttığı ama bu artmanın istatistiksel ($p > 0.05$) olarak anlamlı bir oranda olmadığı gözlemlenmiştir. Abdulkhani vd. (2017) yaptıkları bir çalışmada selüloz nanofiber /polilaktik asit kompozit filmleri üretmiş ve bu filmleri farklı konsantrasyonda etanolik propolis ekstraktı (EPE) ile kaplamışlardır. Çalışma sonucunda EPE konsantrasyonunun artması ile antimikrobiyal aktivitenin arttığını fakat *E.*

coli ve *S. enterica* gibi Gram-negatif bakteriler üzerinde önemli bir etkinin meydana gelmediğini gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, çalışmada, bakteriler arasında en duyarlı olan bakterinin *B. cereus* olduğunu bildirmişlerdir (Abdulkhani vd. 2017). Suriyatem vd. (2018)'nin propolis özütü içeren yenilebilir filmler üzerine yaptığı çalışmasında da tüm filmlerde *E. coli* için inhibisyon zon bölgesi gözlemlenmemiştir. Ve bu çalışma, aktif filmlerin Gram pozitif bakterileri (*S. aureus* ve *B. cereus*) inhibe ettiğini, ancak Gram negatif bakterileri (*E. coli*) inhibe etmediğini, bunun da bakteri hücre duvarındaki yapısal farklılıklardan kaynaklanabileceğini bildirmiştir (Suriyatem vd., 2018).

Yenilebilir çift katmanlı filmlerin gıda uygulamasında, ağırlık kaybı için filmlerin içerisinde istenilen en iyi özelliği gösteren F30 filmi seçilerek analiz gerçekleştirilmiştir. 21 günlük muhafaza sonrasındaki ağırlık kaybı sonuçları incelendiğinde **Tablo 3.4**'de görüldüğü üzere en yüksek ağırlık kaybı kontrol örneğinde $15,56 \pm 2.3766$, en düşük ağırlık kaybı ise $12,62 \pm 0.8438$ ile ticari streç filmde tespit edilmiştir. Kontrol örneğe kıyasla F30 filmi $13,12 \pm 2.3481$ ile daha düşük bir değer göstermiştir. Literatürde poli (vinil poli (nişasta bazlı kahve ekstraktı içeren antimikrobiyal biyoaktif kompozit filmler üzerine yapılan bir çalışmada 30 günlük depolama sonucunda filme sarılı domatesler yaklaşık %6 oranında ağırlık kaybı gösterirken kontrol domates örnekleri ise yaklaşık %9 oranında ağırlık kaybı gösterdiğini bildirilmiştir (Ounkaew vd., 2022).

Kiraz domateslerin 21 günlük muhafaza sonrası titre edilebilir asitlik miktarı ve pH sonuçları incelendiğinde; kaplanmamış kontrol, F30 ve ticari filmle kaplanmış kiraz domatesi örneklerinin titre edilebilir asitlik miktarında düşüş tespit edilmiş olup değerler arasında farklılık olmadığı görülmüştür. Khatri vd.'nin (2020) kitosan bazlı aloe vera jeli içeren yenilebilir film üzerine yaptığı çalışmada domates örneklerinin titre edilebilir asitlik değerlerinde benzer değişimler gözlemlemişlerdir (Khatri vd., 2020). Kiraz domatesi örneklerin pH sonuçlarına bakıldığında düşük pH değerini ticari streç filmle kaplanan örnekte 4,39 olarak tespit edilmiş olup F30 filmi ile kaplanan örnekte ise 4,39 olarak tespit edilmiştir. Kiraz domateslerde ticari kabul edilebilirlik açısından uygun pH aralığı 4,0 – 4,5 olarak bildirilmektedir (Aragüez vd., 2020; Riahi vd., 2023; Kumari vd., 2024). Kiraz domatesi örneklerinin 21 günlük muhafaza süresince SÇKM değerlerinde ise muhafaza öncesi değerlere kıyasla artış gözlenmiştir. Bu artış ağırlık (su) kaybına bağlı olarak kuru madde miktarındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Khatri vd. (2020)'nin yaptığı bir çalışma da 2 haftalık depolama sonrasında domateslerin SÇKM miktarının arttığını gözlemlemişlerdir (Khatri vd., 2020). Fagundes vd. (2015)'nin kiraz domateslerinin hasat

sonrası kalitesini korumak için hidrokspipol metilselüloz-balmumu yenilebilir kaplamalar üzerine yaptığı çalışmasında da benzer sonuçlar tespit edildiği görülmüştür (Fagundes vd., 2015).

Tez kapsamında, çift katmanlı çizgi desenine sahip antimikrobiyal özellik taşıyan yenilebilir filmler geliştirilmiştir. Bu filmler, çözelti dökme yöntemiyle hazırlanan iki ayrı film tabakası arasına şerit formunda renkli film parçaları yerleştirilerek, ısı pres baskı makinesi yardımıyla birleştirilmiş ve böylece çift katmanlı yapıda üretilmiştir. Literatürde bu üretim yöntemine dair bir çalışmaya rastlanmamış olup, bu yöntem yenilebilir film üretiminde özgün ve yeni bir yaklaşım sunmaktadır.



KAYNAKLAR

- Abdulkhani, A., Hosseinzadeh, J., Ashori, A., & Esmaeeli, H. (2017).** Evaluation of the antibacterial activity of cellulose nanofibers/poly(lactic acid) composites coated with ethanolic extract of propolis. *Polymer Composites*, 38(1), 13-19.
- Aktar, S., Cebe, A.S. (2010).** Alglerin genel özellikleri, kullanım alanları ve eczacılıktaki önemi. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 39(3), 237–264.
- Altan, A. (2003).** Özel Gıdalar Teknolojisi, Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ofset Matbaası, Adana, 242s.
- Aragüez, L., Colombo, A., Borneo, R., Aguirre, A. (2020).** “Active packaging from triticale flour films for prolonging storage life of cherry tomato” *Food Packag. Shelf Life* 25, 100520.
- Arik Kibar, E. A., & Us, F. (2017).** Starch–cellulose ether films: microstructure and water resistance. *Journal of Food Process Engineering*, 40(2), e12382.
- Arslan, S., & Erbaş, M. (2014).** Selüloz ve Selüloz Türevi Diyet Liflerin Özellikleri ve Fırın Ürünlerinde Kullanım İmkanları. *Gıda/The Journal Of Food*, 39(4).
- Asghar A., Anjum F. M., Butt MS, Tariq M. W., Hussain S. (2007).** Rheological and storage effect of hydrophilic gums on the quality of frozen dough pizza. *Food Sci Technol Res*, 13, 96-102.
- Asghari, A., Fazilati, M., Latifi, A. M., Salavati, H., & Choopani, A. (2016).** A review on antioxidant properties of Spirulina. *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 3(1), 345-351.
- Avramescu, S. M., Butean, C., Popa, C. V., Ortan, A., Moraru, I. & Temocico, G. (2020).** Edible and functionalized films/coatings–performances and perspectives, *Coatings*, (10), 1-45.
- Baer, D. R. ve Thevuthasan, S. (2010).** Characterization of thin films and coatings, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 749-864.
- Bener, Ö. (1995).** Ambalajlı Gıda Maddeleri ve Tüketici Açısından Önemi, Standart, Mayıs.
- Biratu, G., Woldemariam, H. W. & Gonfa, G. (2024).** Development of active edible films from coffee pulp pectin, propolis, and honey with improved mechanical, functional, antioxidant, and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 8, 100557.
- Borges, J. G., & De Carvalho, R. A. (2015).** Orally disintegrating films containing propolis: properties and release profile. *Journal of pharmaceutical sciences*, 104(4), 1431-1439.
- Borowitzka, M. A. (1992).** Vitamins and fine chemicals from micro-algae, In: Borowitzka, M. A., Borowitzka, L.J. (Eds). *Micro-Algal Biotechnology*. Cambridge University Pres. UK. 158-195 p.
- Bourtoom, T. (2008).** Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal* 15(3), 237-248.
- Bozdemir Ö. A. (2001).** Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) Çekirdeği Polimerinden Yapılan Yenilebilir Filmlerin Film Özelliklerine Plastikleştirici Etkisinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı.

- Budak, B. & Sarıkaya, S. B. Ö. (2022).** Spirulina: Properties, Benefits and Health-Nutrition Relationship. *Gümüşhane Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 11(4), 1654-1662.
- Bulut E. N. (2021).** Yenilebilir Film ile Kaplamanın Kekin Fonksiyonel, Duyusal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Castaldo, S. & Capasso, F. (2002).** Propolis, an old remedy used in modern medicine. *Fitoterapia*, 73, S1-S6.
- Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez J. A. & Vázquez M. (2017).** Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review. *Food Hydrocoll* 68:136–148.
- Cha, D. S. & Chinnan, M. S. (2004).** Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 44(4), 223-237.
- Çağrı, A., Ustunol, Z., Ryser, E.T. (2001).** Antimicrobial, Mechanical and Moisture Barrier Properties of Low pH Whey Protein-based Edible Films Containing p-Aminobenzoic or Sorbic Acids. *J. of Food Science*, 66(6): 865-870.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. & Bozkurt, H. (2009).** Modeling of biomass production by *Spirulina platensis* as function of phosphate concentrations and pH regimes, *Bioresource technology*. 100, 3625-3629.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. & Bozkurt, H. (2010).** An eco-friendly process: predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), 123-129.
- Çokaylıgil, Z. (2013).** Portakal kabuklarından biyobozunur nanokompozit film üretilmesi ve gıda ambalajı olarak değerlendirilmesi (Doktora Tezi), Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- De Carli, C., Aylanc, V., Mouffok, K. M., Santamaria-Echart, A., Barreiro, F., Tomás, A., Pereira, C., Rodrigues, P. & Falcão, S. I. (2022).** Production of chitosan-based biodegradable active films using bio-waste enriched with polyphenol propolis extract envisaging food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 213, 486-497.
- De Farias, P. M., de Vasconcelos, L. B., da Silva Ferreira, M. E., Alves Filho, E. G., De Freitas, V. A. & Tapia-Blácido, D. R. (2021).** Nopal cladode as a novel reinforcing and antioxidant agent for starch-based films: A comparison with lignin and propolis extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 614-626.
- De Mello Sousa, J. P. L., Oliveira, R. N., Santos, A. M. N., Gamallo, O. D., Araújo, L. S., Middea, A., Cid, Y. P. & Castro, R. N. (2023).** Superabsorbent biodegradable CMC membranes loaded with propolis: Peppas-Sahlin kinetics release. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 33(2), 0-0.
- Debeaufort, F., Gallo, J.A.Q. & Voilley, A. (1998).** Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review, *Critical Reviewers in Food Science* 38(4), 299-313.
- Dhanapal, A., Sasikala, P., Rajamani, L., Kavitha, V., Yazhini, G. & Banu, M. S. (2012).** Edible flms from polysaccharides. *Food Sci Qual Manag* 3:9.

- Dilber, F., Dilber, A. & Karakaya, M. (2012).** Gıdalarda Ambalajın Önemi ve Tüketicilerin Satın Alma Davranışlarına Etkisi (Karaman İli Örneği). Gümüşhane Üniversitesi İletişim Fakültesi Elektronik Dergisi, 1(3).
- Doğan, N. & Hayoğlu, İ. (2012).** Propolis ve Kullanım Alanları. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 16(3), 39-48.
- Dotto, G. L., Vieira, M. L. G., Esquerdo, V. M. & Pinto, L. D. A. (2013).** Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 30, 13-21.
- Dursun, S. ve Erkan, N. (2009).** Yenilebilir Protein Filmler ve Su Ürünlerinde Kullanımı, Journal of FisheriesSciences.com, 3(4): 352-373 pp.
- Ebadi, Z., Khodanazary, A., Hosseini, S. M. & Zanguee, N. (2019).** The shelf life extension of refrigerated *Nemipterus japonicus* fillets by chitosan coating incorporated with propolis extract. International Journal of Biological Macromolecules, 139, 94-102.
- El Mouzahim, M., Eddarai, E. M., Eladaoui, S., Guenbour, A., Bellaouchou, A., Zarrouk, A. & Boussen, R. (2023).** Food packaging composite film based on chitosan, natural kaolinite clay, and Ficus. carica leaves extract for fresh-cut apple slices preservation. International Journal of Biological Macromolecules, 233, 123430.
- Ertürk, N. (2022).** Çavdar unu esaslı doğal antioksidan katkılı biyofilm üretim ve karakterizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi), Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ezazi, A., Javadi, A., Jafarizadeh-Malmiri, H. & Mirzaei, H. (2021).** Development of a chitosan-propolis extract edible coating formulation based on physico-chemical attributes of hens' eggs: Optimization and characteristics edible coating of egg using chitosan and propolis. Food Bioscience, 40, 100894.
- Fagundes, C., Palou, L., Monteiro, A. R., & Pérez-Gago, M. B. (2015).** Hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings formulated with antifungal food additives to reduce alternaria black spot and maintain postharvest quality of cold-stored cherry tomatoes. *Scientia Horticulturae*, 193, 249-257.
- Falguera, V., Quintero, J. P., Jimenez, A., Aldemar Munoz, J. & Ibarz, A. (2011).** "Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use" Trends in Food Science and Technology, 22, 292-303.
- Fox, D. R. (1996).** Spirulina: Production and Potential, 232 p., Edisud-France.
- Gómez-Caravaca, A. M., Gómez-Romero, M., Arráez-Román, D., Segura-Carretero, A. & Fernández-Gutiérrez, A. (2006).** Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 41(4), 1220-1234.
- Graikou, K., Popova, M., Gortzi, O., Bankova, V., Chinou, I. (2016).** Characterization and biological evaluation of selected Mediterranean propolis samples. Is it a new type? LWT, 65, 261-267.
- Guilbert, S. 1986.** Technology and application of edible protective films. In Mathlouthi, M. (Ed.), Food packaging and preservation, p. 371–394. London, UK: Elsevier Applied Science.

- Gupta, D., Lall, A., Kumar, S., Patil, T. D. & Gaikwad, K. K. (2024).** Plant based edible films and coatings for food packaging applications: Recent advances, applications, and trends. *Sustainable Food Technology*.
- Güler, Ç., Türkoğlu, Z., Salık, M. A., Türkmen, Ö. & Arslaner, A. (2021).** Fonksiyonel Bir Gıda Katkısı Olarak *Spirulina platensis*. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 52(3), 351-360.
- Hajinezhad, S., Razavizadeh, B. M. & Niazmand, R. (2020).** Study of antimicrobial and physicochemical properties of LDPE/propolis extruded films. *Polymer Bulletin*, 77, 4335-4353.
- Hajinezhad, S., Razavizadeh, B. M. & Niazmand, R. (2020).** Study of antimicrobial and physicochemical properties of LDPE/propolis extruded films. *Polymer Bulletin*, 77, 4335-4353.
- Hammam, A. R. (2019).** Technological, applications, and characteristics of edible films and coatings: A review. *SN Applied Sciences*, 1, 1-11.
- Han, J. H. (2014).** Chapter 9- Edible films and coatings: a review. In: Han JH (ed) *Food science and technology*, 2nd edn. Academic Press, San Diego, pp 213–255.
- Han, J. W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J. P. & Yang, X. T. (2018).** Food packaging: A comprehensive review and future trends. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(4), 860-877.
- Hanapiah, N. A. M., Salleh, S. N. A. S., Johari, W. L. W., Adzahan, N. M., Halimoon, N. & Osman, N. H. (2024).** Biodegradable films incorporating Malaysian stingless bee propolis: Development, characterization, and potential for food packaging. *Applied Food Research*, 4(2), 100594.
- Hashemi, S. S., Mohammadi, A. A., Rajabi, S. S., Sanati, P., Rafati, A., Kian, M. & Zarei, Z. (2023).** Preparation and evaluation of a polycaprolactone/chitosan/propolis fibrous nanocomposite scaffold as a tissue engineering skin substitute. *BioImpacts: BI*, 13(4), 275.
- Ibrahim, A. A., Adel, A. M., Abd El-Wahab, Z. H. & Al-Shemy M. T. (2011).** Utilization of carboxymethyl cellulose based on bean hulls as chelating agent: synthesis, characterization and biological activity. *Carbohydr Polym*, 83, 94-115.
- Júnior, L. M., de Ávila Gonçalves, S., da Silva, R. G., Martins, J. T., Vicente, A. A., Alves, R. M. V., & Vieira, R. P. (2022).** Effect of green propolis extract on functional properties of active pectin-based films. *Food Hydrocolloids*, 131, 107746.
- Kalkan, S. (2014).** Farklı Antimikrobiyel Maddeler İçeren Yenilebilir Film Kaplamaların Macar Salamında Kullanım Olanakları ve *Listeria innocua* İnaktivasyonu Üzerine Etkileri (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Kester, J. J. and Fennema, O. R. (1986).** Edible films and coatings. A review. *Food Technology*, 40 (12): 47-59.
- Khalily, R. (2019).** Propolis Ekstraktı ile Zenginleştirilmiş Yenilebilir Filmlerin Alabalık Filetosu Kalitesi Üzerine Etkileri (Yüksek Lisans Tezi). Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hayvansal Üretim ve Teknolojileri Anabilim Dalı, Niğde.

- Khatri, D., Panigrahi, J., Prajapati, A., & Bariya, H. (2020).** Attributes of Aloe vera gel and chitosan treatments on the quality and biochemical traits of post-harvest tomatoes. *Scientia Horticulturae*, 259, 108837.
- Koçyiğit, H. N. (2024).** Kiraz Sapı ve Ceviz İçi Perdesi Ekstraktları ile Katkılandırılmış Kitosan Bazlı Aktif Gıda Ambalaj Filmi Üretimi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı, İstanbul.
- Kozlu, A. (2020).** Ayva Çekirdeği Müsilajının Yenilebilir Film Kaplaması Olarak Bazı Meyvelere Uygulanması ve Depolama Süresince Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı İzmir.
- Kukrety, A., Singh, R. K., Singh, P. & Ray, S. S. (2018).** Comprehension on the synthesis of carboxymethylcellulose (CMC) utilizing various cellulose rich waste biomass resources. *Waste and biomass valorization*, 9, 1587-1595.
- Kumar, L., Ramakanth, D., Akhila, K. & Gaikwad, K. K. (2022).** Edible films and coatings for food packaging applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-26.
- Kumar, S., Ye, F., Dobretsov, S., Dutta, J. (2019).** Chitosan Nanocomposite Coatings For Food, Paints, and Water Treatment Applications. *Appl. Sci.* 9, 2409.
- Kumari, S. V. G., Pakshirajan, K., & Pugazhenthii, G. (2024).** Application of active and environment-friendly poly (3-hydroxybutyrate) /grapeseed oil/MgO nanocomposite packaging for prolonging the shelf-life of cherry tomatoes (*Solanum lycopersicum L. var. cerasiforme*). *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 41, 101681.
- Kumkapu, M. & Yeşilçubuk, N. Ş. (2023).** Sürdürülebilir Gıda, Gıda Takviyesi ve Gıda Katkı Maddesi Üretiminde Alglerin Önemi. *Akademik Gıda*, 21(2), 187-197.
- Kurtuluş, G. & Vardar, F. (2020).** Kitosanın özellikleri, uygulama alanları, bitki sistemlerine etkileri. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 32(3), 258-269.
- Li, C., Tao, J., Zhang, H. (2017).** Peach gum polysaccharides-based edible coatings extend shelf life of cherry tomatoes. *3 Biotech* 7.
- Luo, A., Hu, B., Feng, J., Lv, J. & Xie, S. (2021).** Preparation, and physicochemical and biological evaluation of chitosan-*Arthrospira platensis* polysaccharide active films for food packaging. *Journal of Food Science*, 86(3), 987-995.
- Ma, X, Chang, P. R, Yu, J. (2008).** Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/ microcrystalline cellulose composites. *Carbohydr Polym* 72:369–375.
- Macit, O. (2023).** Sinnamealdehyt İlave Edilerek Karboksümetil Selüloz / Sodyum Aljinat Film Üretilmesi ve Badem Ezmesi Muhafazasında Kullanılması (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Aydın Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gıda Mühendisliği Programı.
- Maraşlı, S. (2022).** Düşük Yoğunluklu Marshmelowlarda Havalandırma ve Stabilizasyon Ajanı Olarak Kullanılan Sığır Jelatinine Yerine *Spirulina Platensis* Kullanılması. Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.

- Matuska M., Lenart A. & Lazarides H. N. (2006).** On the use of edible coating to monitor osmotic dehydration kinetics for minimal solids uptake. *Journal of Food Engineering*, 72: 85-91.
- Mehmetoğlu, S., Tarakçı, Z., Demirkol, M., Çakıcı, N. & Güney, F. (2017).** Gıda katkı maddesi olarak propolis. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 9(1), 32-39.
- Moreno, M. A., Vallejo, A. M., Ballester, A. R., Zampini, C., Isla, M. I., López-Rubio, A. & Fabra, M. J. (2020).** Antifungal edible coatings containing Argentinian propolis extract and their application in raspberries. *Food Hydrocolloids*, 107, 105973.
- Muraleedaran, K. & Mujeeb, V. A. (2015).** Applications of chitosan powder with in situ synthesized nano ZnO particles as an antimicrobial agent. *International journal of biological macromolecules*, 77, 266-272.
- Ounkaew, A., Kasemsiri, P., Pongsa, U., Hiziroglu, S., Pasuwan, P., Boonlai, Y., & Theerakulpisut, S. (2022).** Multiple response optimization of poly (vinyl alcohol) /starch based bioactive composite films for antimicrobial packaging applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-16.
- Özmert Ergin, S. (2015).** Kiraz ve Kayısı Ağacı Reçinelerinin Yenilebilir Film Özelliklerinin İncelenmesi ve Gıda Kaplamasında Kullanımları (Doktora Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin/Gıda Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Afyon Kocatepe.
- Öztürk, R. (2024).** Balmumu ve Propolis İçeren Aljinat Bazlı Yenilebilir Film Üretimi ve Bu Filmlerin Bazı Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Van.
- Pérez-Vergara, L. D., Cifuentes, M. T., Franco, A. P., Pérez-Cervera, C. E. & Andrade-Pizarro, R. D. (2020).** Development and characterization of edible films based on native cassava starch, beeswax, and propolis. *NFS Journal*, 21, 39-49.
- Prakoso, F. A. H., Indiarto, R. & Utama, G. L. (2023).** Edible Film Casting Techniques and Materials and Their Utilization for Meat-Based Product Packaging. *Polymers*, 15(13), 2800.
- Priya, K., Thirunavookarasu, N. & Chidanand, D. V. (2023).** Recent advances in edible coating of food products and its legislations: A review. *Journal of Agriculture and Food Research*, 12, 100623.
- Rahman, S., Hasan S., Nitai S. A., Nam S., Karmakar K. A., Ahsan S., Shiddiky J. A. M. & Ahmed B. M. (2021).** Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. *Polymers*, cilt 13, ss. 1345.
- Ramos, S. D. P., Bernardo, L. R., Bürck, M., Líbero, L. O., Assis, M. & Braga, A. R. C. (2024).** Propolis Extract: Weaving Antioxidant Power into Polymeric Composites Through Electrospinning. *Polymers*, 16(22), 3230.
- Reyes, L. M., Landgraf, M. & Sobral, P. J. D. A. (2021).** Gelatin-based films activated with red propolis ethanolic extract and essential oils. *Food packaging and shelf life*, 27, 100607.
- Riahi, Z., Hong, S.J., Rhim, J.W., Shin, G.H., Kim, J.T. (2023).** High-performance multifunctional gelatin-based films engineered with metal-organic

frameworks for active food packaging applications. *Food Hydrocolloids* 144, 108984.

- Ribeiro, A. M., Estevinho, B. N. & Rocha, F. (2021).** Preparation and incorporation of functional ingredients in edible films and coatings. *Food and Bioprocess Technology*, 14, 209-231.
- Rinaudo, M. (2006).** Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 7: 603-632 pp.
- Rodrigues, M., Á., V., Bertolo, M., R., V., Marangon, C., A., Martins, V., D., C., A. & de Guzzi Plepis, A., M. (2020).** Chitosan and Gelatin Materials Incorporated with Phenolic Extracts of Grape Seed and Jaboticaba Peel: Rheological, Physicochemical, Antioxidant, Antimicrobial and Barrier Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 769-779.
- Rostamzad, H., Paighambari, S. Y., Shabanpour, B., Ojagh, S. M. & Mousavi S.M (2016).** Improvement of fish protein film with nanoclay and transglutaminase for food packaging. *Food Packaging* 10.1016/j.fpsl.2015.10.001 and *Shelf Life*, 7: 1-7.
- Schuh V., Allard, K., Herrmann, K., Gibis M., Kohlus, R. & Weiss J. (2013).** Impact of carboxymethyl cellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) on functional characteristics of emulsified sausages. *Meat Sci*, 93(2), 240-247.
- Sharma, S., Perera, K.Y., Pradhan, D., Duffy, B., Jaiswal, A.K., Jaiswal, S. (2022).** Active packaging film based on poly lactide-poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends incorporated with tannic acid and gallic acid for the prolonged shelf life of cherry tomato. *Coatings* 12 (12), 1902. <https://doi.org/10.3390/coatings12121902>.
- Shit, S. C. & Shah, P. M. (2014).** Edible Polymers: Challenges and Opportunities, *Journal of Polymers*, 2014, 1:14 pp.
- Silici, S. (2015).** Propolis üzerine ön klinik araştırmalar. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 31(3), 185-191.
- Sousa, J. P. L. D. M., Oliveira, R. N., Santos, A. M. N., Gamallo, O. D., Araújo, L. S., Middea, A. & Castro, R. N. (2023).** Superabsorbent biodegradable CMC membranes loaded with propolis: Peppas-Sahlin kinetics release. *Polímeros*, 33(2), e20230010.
- Suhag, R., Kumar, N., Petkoska, A. T. & Upadhyay, A. (2020).** Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. *Food Research International*, 136, 109582.
- Sun, L., Sun, J., Chen, L., Niu, P., Yang, X. & Guo, Y. (2017).** Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 163, 81-91.
- Suput, D. Z., Lazic, V. L., Popovic, S. Z. & Hromis, N. M. (2015).** Edible films and coatings – sources, properties and application. *Food and Feed Research*, 42: 11-22 pp.
- Suriyatem, R., Auras, R. A., Rachtanapun, C. & Rachtanapun, P. (2018).** Biodegradable rice starch/carboxymethyl chitosan films with added propolis extract for potential use as active food packaging. *Polymers*, 10(9), 954.

- Svečnjak, L., Marijanović, Z., Okińczyc, P., Marek Kuś, P. & Jerković, I. (2020).** Mediterranean propolis from the adriatic sea islands as a source of natural antioxidants: Comprehensive chemical biodiversity determined by GC-MS, FTIR-ATR, UHPLC-DAD-QqTOF-MS, DPPH and FRAP assay. *Antioxidants*, 9(4), 337.
- Şahin, F. (2019).** Gıda Ambalajı Olarak Yenilebilir Biyokompozit Filmlerin Geliştirilmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şahin, M. (2023).** Fındık kabuğu atıklarının kitosan bazlı gıda ambalaj filmlerinde kullanımı (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Çorum.
- Tavakoli, S., Liang, S., Tan, Y., Liu, Y., Gao, S., Zhao, Y., Hong, H. & Luo, Y. (2023).** The potential application of a novel biodegradable film activated with co-encapsulated epsilon-poly-l-lysine and *Spirulina platensis* extract for fish fillets preservation. *Food Packaging and Shelf Life*, 39, 101158.
- Temiz, H. & Yeşilsu, A. F. (2006).** Bitkisel protein kaynaklı yenilebilir film ve kaplamalar. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*. 2: 41-50.
- Tural, S., Sarıcaoğlu, F. T. & Turhan, S. (2017).** Yenilebilir film ve kaplamalar: Üretimleri, uygulama yöntemleri, fonksiyonları ve kaslı gıdalarda kullanımları. *Akademik Gıda*, 15(1), 84-94.
- Ulu, A., Alpaslan, M., Gultek, A. & Ates, B. (2022).** Eco-friendly chitosan/ κ -carrageenan membranes reinforced with activated bentonite for adsorption of methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, 278, 125611.
- Ulu, A., Birhanlı, E., Köytepe, S. & Ateş, B. (2020).** Chitosan/polypropylene glycol hydrogel composite film designed with TiO₂ nanoparticles: A promising scaffold of biomedical applications. *International journal of biological macromolecules*, 163, 529-540.
- Yaman, T. (2013).** Nohut Nişastası Bazlı Yenilebilir Film ile Kaplanmış Nar Tanelerinin Kalite Değerlendirilmesi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yaylı, D. (2017).** Mekanik Olarak Ayrılmış Kanatlı Eti Proteinlerinden Üretilen Yenilebilir Filmlerin Mekanik, Optik ve Su Buharı Bariyer Özellikleri Üzerine Transglutaminaz İlavesinin Etkisi (Yüksek Lisans Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun.
- Yıldız., P. & Yanglar, F. (2014).** Gıda Endüstrisinde Kitosanın Kullanımı, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30(3):198-206 s.
- Yılmaz, H. K. & Duru, M. D. (2011).** Sianobakteri *Spirulina platensis*' in besin kimyası ve mikrobiyolojisi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (1), 31-43.
- Yılmaz, H. K., Dikbaş, M. D. & Bilgüven, M. (2016).** Siyanobakterilerden elde edilen pigment maddeleri ve kullanım alanları. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 30(1), 139-155.
- Yu, S. H., Hsieh, H. Y., Pang, J. C., Tang, D. W., Shih, C. M., Tsai, M. L., Tsai, Y. C. & Mi, F. L. (2013).** Active films from water-soluble chitosan/cellulose

composites incorporating releasable caffeic acid for inhibition of lipid oxidation in fish oil emulsions. *Food Hydrocolloids*, 32(1), 9-19.

Zeng, J., Ren, X., Zhu, S. & Gao, Y. (2021). Fabrication and Characterization of an Economical Active Packaging Film Based on Chitosan Incorporated with Pomegranate Peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 192, 1160-1168.



ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı-Soyadı : Emine Büşra KAPLAN

EĞİTİM BİLGİLERİ:

- **Lisans** : Korkut Ata Üniversitesi\ Kadirli Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu\ Gıda Teknolojisi Bölümü (2019)
- **Lisans** : Korkut Ata Üniversitesi\ Mühendislik Fakültesi\ Gıda Mühendisliği Bölümü (2019)
- **Yüksek Lisans** : İnönü Üniversitesi\ Fen Bilimleri Enstitüsü\ Kimya Bölümü\ Biyokimya Bilim Dalı (Tezli Yüksek Lisans) (2025)

ÇALIŞMA ALANLARI:

- Biyokimya
- Gıda Ambalajlama
- Antioksidan
- Antimikrobiyal
- Manyetik Nanopartikül
- Elektrosinning

KONGRELER:

1. Gıda Mühendisliği 9. Öğrenci Kongresi\ Katılımcı (2018)
2. Gıda Mühendisliği 10. Öğrenci Kongresi\ Poster Sunumu (2019)
3. 5th Eurasia Biochemical Approaches & Technologies Congress (EBAT)\ Kısa Sözlü Sunum, (02-05 Kasım 2023)

BİLDİRİLER ve MAKALELER:

1. **Kaplan, E., B.,** Dik, G., Bakar, B., Ulu, A., Ateş, B. (2023). Production of eco-friendly biodegradable food packaging based on carboxymethyl cellulose containing spirulina and hyaluronic acid, Özet Bildiri, 5th Eurasia Biochemical Approaches & Technologies Congress (EBAT), 02- 05 Kasım 2023.
2. Dik, G., **Kaplan, E., B.,** Ulu, A., Bayri, N., Ates, B., & Atalay, S. (2025). Synthesis, characterization, crystallization kinetics of amorphous $Fe_{74.5}Zr_{8.5}B_{17}$ magnetic nanoparticles, and magnetoelectric properties of $Fe_{74.5}Zr_{8.5}B_{17}/BaTiO_3$ composite. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 36(2), 141.

BURSLAR

1. 123M414, Manyetoelektrik Nanoparçacıkların Üretimi, Yanık Yarası ve Ağrısı Tedavilerine Yönelik İn Vitro ve İn Vivo Uygulamaları, Burslu, Yürürlükte, MAG- Mühendislik Araştırma Destek Grubu, 1001-Araştırma, ARDEB, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 25.10.2023-30.11.2024, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 01.10.2023-01.04.2026.