

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA AMBALAJI OLARAK YENİLEBİLİR BİYOKOMPOZİT FİMLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

FATMAGÜL ŞAHİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ İLKNUR KÜÇÜK**

İSTANBUL, 2019

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDA AMBALAJI OLARAK YENİLEBİLİR BİYOKOMPOZİT FİLMLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

FATMAGÜL ŞAHİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ İLKNUR KÜÇÜK**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA AMBALAJI OLARAK YENİLEBİLİR BİYOKOMPOZİT FİLMLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Fatmagül ŞAHİN tarafından hazırlanan tez çalışması 03.01.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi İlknur KÜÇÜK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi İlknur KÜÇÜK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanma sürecinin her aşamasında gerek bilimsel konularda gerekse manevi anlamda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlknur Küçük'e her zaman gösterdiği ilgi, sabır ve güler yüzü için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında verdiği destek için sayın Dr. Haluk Konyalı ve Tekno Kauçuk ailesine teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen aileme, lisans hayatımda başlayan ve tez çalışmam boyunca arkadaşlığını, desteğini ve sevgisini esirgemeyen arkadaşım Gamze Kızıl'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2019

Fatmagül ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	2
1.2 Tezin Amacı	6
1.3 Hipotez	6
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	8
2.1 Yenilebilir Film ve Kaplamalar	8
2.2 Yenilebilir Film Türleri	10
2.2.1 Hidrokolloid Malzemeler	11
2.2.1.1 Protein Esaslı Yenilebilir Filmler	11
2.2.1.2 Polisakkarit Esaslı Yenilebilir Filmler	11
2.2.2 Lipid Esaslı Yenilebilir Filmler	12
2.2.3 Kompozit Esaslı Yenilebilir Filmler	13
2.3 Yenilebilir Film ve Kaplamalarda Kullanılan Yardımcı Maddeler	15
2.3.1 Plastikleştiriciler	15

2.3.2	Katkı Maddeleri	17
2.4	Yenilebilir Filmleri Hazırlama ve Gıdaya Uygulama Yöntemleri	18
2.4.1	Hazırlama Yöntemleri	18
2.4.2	Gıdaya Uygulama Yöntemleri	19
2.5	Yenilebilir Filmlerin Özellikleri	20
2.5.1	Bariyer Özellikleri.....	20
2.5.2	Mekanik Özellikler	23
2.5.3	Çözünürlük.....	24
BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		25
3.1	Film Bileşiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.1.1	Kitosan	25
3.1.2	Kumkuat.....	26
3.1.3	Gliserol.....	28
3.2	Kullanılan Cihazlar.....	29
3.3	Film Hazırlanması.....	29
3.4	Film Karakterizasyonu	30
3.4.1	Film Kalınlığı ve Yoğunluk	30
3.4.2	Nem Miktarı.....	31
3.4.3	Şişme Derecesi ve Çözünürlük.....	31
3.4.4	Su Buharı Geçirgenliği (SBG).....	32
3.4.5	Renk ve Saydamlık Ölçümü	32
3.4.6	Mekanik Test	33
3.4.7	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi.....	34
3.4.8	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi)	34
3.4.9	Termogravimetrik analiz (TG/DTA).....	34
BÖLÜM 4		
BULGULAR.....		35
4.1	Film Yoğunluğu ve Kalınlık	35
4.2	Nem Miktarı, Şişme Derecesi ve Çözünürlük.....	36
4.3	Su Buharı Geçirgenliği (SBG)	37
4.4	Renk ve Saydamlık Ölçümü.....	38
4.5	Mekanik Test.....	39
4.6	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi	41
4.7	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi)	43
4.8	Termogravimetrik Analiz (TG/DTA).....	44
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		47
KAYNAKLAR.....		49
ÖZGEÇMİŞ.....		58

SİMGE LİSTESİ

A	Film yüzey alanı
δ	Film kalınlığı
m	Film ağırlığı
ρ	Film yoğunluğu
L	Açıklık/Koyuluk
a	Kırmızılık/Yeşillik
b	Sarılık/Mavilik
PV_{H_2O}	Su buharı basıncı
w	Ağırlık
v	Hacim

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BN	Bağıl Nem
CH	Kitosan
EB	Elongation at Break
KKE	Kumkuat Kabuğu Ekstraktı
KP	Kumquat Peel
NM	Nem Miktarı
SBG	Su Buharı Geçirgenliği
SBGH	Su Buharı Geçirgenlik Hızı
SÇ	Suda Çözünürlük
ŞD	Şişme Derecesi
TS	Tensile Strength

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Yenilebilir film ve kaplamaların fonksiyonel özellikleri	10
Şekil 2.2 Yenilebilir film ve kaplamaların sınıflandırılması	10
Şekil 2.3 Kompozit film oluşumu	14
Şekil 2.4 Yenilebilir film ve kaplamaların kompozisyonu	15
Şekil 2.5 Çözücü uzaklaştırma yönteminin şematik gösterimi	19
Şekil 2.6 Yenilebilir film ve kaplamaların gıdaya uygulanma yöntemleri	20
Şekil 2.7 Yenilebilir bariyerler tarafından kontrol edilebilen transferler	21
Şekil 2.8 Çekme dayanımı prensibi	23
Şekil 2.9 Kopma anında uzama ve çekme dayanımı grafiği	23
Şekil 3.1 Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı	25
Şekil 3.2 Kumkuat.....	26
Şekil 3.3 Gliserolün kimyasal yapısı.....	28
Şekil 3.4 Filmlerin hazırlanması	30
Şekil 3.5 Su buharı geçirgenlik testi.....	32
Şekil 3.6 Hunter lab renk skalası	33
Şekil 4.1 Hazırlanan film örneklerinin nem, şişme derecesi ve çözünürlük değerleri .	37
Şekil 4.2 Hazırlanan film örneklerinin su buharı geçirgenlik değerleri	38
Şekil 4.3 Hazırlanan film örneklerinin TS(Mpa) ve EB (%) değerleri	41
Şekil 4.4 Hazırlanan film örneklerini FTIR spektrumu	42
Şekil 4.5 Hazırlanan film örneklerinin SEM görüntüleri	44
Şekil 4.6 Hazırlanan film örneklerinin TG sonuçları	45
Şekil 4.7 Hazırlanan film örneklerinin DTG sonuçları	46
Şekil 4.8 Hazırlanan film örneklerinin DTA sonuçları	46

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Biyopolimerler için plastikleştirici türleri	16
Çizelge 2.2 Yenilebilir filmlerde kullanılan katkı maddeleri	17
Çizelge 2.3 Geçirgenlik özellikleriyle ilgili ürün reaksiyonları	21
Çizelge 3.1 Kumkuat meyvesinin besin değeri	27
Çizelge 3.2 Gliserolün özellikleri	28
Çizelge 3.3 Hazırlanan film örneklerinin kodları	30
Çizelge 4.1 Hazırlanan film örneklerinin kalınlık ve yoğunluk değerleri	35
Çizelge 4.2 Hazırlanan film örneklerinin nem miktarı, şişme derecesi ve çözünürlük değerleri.....	37
Çizelge 4.3 Hazırlanan film örneklerinin su buharı geçirgenlik değerleri	38
Çizelge 4.4 Hazırlanan film örneklerinin renk ve saydamlık değerleri	39
Çizelge 4.5 Hazırlanan film örneklerinin TS(Mpa) ve EB (%) değerleri	40

GIDA AMBALAJI OLARAK YENİLEBİLİR BİOKOMPOZİT FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Fatmagül ŞAHİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi İlknur KÜÇÜK

İnsanların temel ihtiyacı olan gıdaların çevresel etkilerden korunması, tüketim ömürlerinin uzaması gibi benzeri amaçlarla kullanılan ve petrol türevli hammaddelerden üretilen gıda ambalajlarının atıklarından oluşan sentetik plastik birikimi çevre için ciddi bir problem haline gelmiştir. Bu nedenle biyolojik olarak parçalanabilen yenilebilir filmlerin ve kaplamaların geliştirilmesine yönelik araştırma çabaları son zamanlarda ağırlık kazanmıştır. Gıda ürünlerinin depolanması, dağıtımı ve pazarlanması sırasında gıdanın korunmasında önemli bir rol oynaması, yenilebilir, düşük maliyetli ve bol olması yenilebilir filmleri biyobozunur olmayan materyallere önemli bir alternatif haline getirmiştir.

Bu çalışmada, insan sağlığı açısından pek çok faydası olduğu bilinen özellikle C vitamini bakımından zengin, kabuğu ile birlikte yenilebilen, turuncgiller ailesinden olan kumkuat meyvesinin kabuk ekstraktının kitosan biyopolimeri ile gıda ambalajı olarak kullanılabilecek özelliklere sahip, yenilebilir ve biyobozunur film olabilme potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikli olarak kitosan (%1-%2 w/v) ve plastikleştirici olarak gliserol (%0,2-%0,8 w/v) çeşitli oranlarda kullanılarak ideal film bileşimi belirlenmiş ve bu bileşime 60 °C' de kurutulmuş kumkuat kabuğundan hazırlanan ekstraktlar çeşitli oranlarda (%5, %10, %20 ve %40) katılmıştır. Hazırlanan filmlerin özellikleri ve kumkuat kabuğu ekstraktının film özelliklerine etkisi nem miktarı, şişme derecesi, suda çözünürlüğü, su buharı geçirgenliği, renk, saydamlık ile karakterize edilmiştir. Ayrıca hazırlanan filmlerin çekme dayanımı ve kopma anında uzamaları belirlenerek mekanik

özellikleri, TG/DTA ile termal özellikleri belirlenmiştir. Hazırlanan filmler FTIR ve SEM analizleri ile yapısal olarak karakterize edilmiştir.

Hazırlanan filmlerin nem miktarının, şişme derecesinin ve çözünürlük değerlerinin sırasıyla (%30,95- %22,05), (%177,96- %24,8) ve (%34,58- %54,47) aralığında değiştiği, film yapısındaki kumkuat kabuğu ekstraktının artmasıyla filmlerin nem miktarının ve şişme derecesinin azaldığı, çözünürlük değerlerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca, hazırlanan filmlerin su buharı geçirgenliği, kalınlık ve yoğunluk değerlerinin sırasıyla ($1,039 \text{ g H}_2\text{O Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ile $0,989 \text{ g H}_2\text{O Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$), (0,0670 mm ile 0,0554mm) ve (0,86 g/cm^3 ile 0,79 g/cm^3) aralığında olduğu görülmüştür. Kumkuat kabuğu ekstraktı oranının, filmlerin su buharı geçirgenliği, kalınlık ve yoğunluk değerleri üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Kumkuat kabuğu ekstraktının film yapısındaki konsantrasyonu artmasıyla, filmlerin daha esnek özellik sergiledikleri ve çekme dayanımının 33,28-13,5 Mpa, kopma anındaki uzamalarının %7,04- %20,57 aralığında değiştiği görülmüştür. Hazırlanan filmlerin L, a ve b renk değerleri sırasıyla (93,7 ile 81,8), (0,31 ile 6,41), (5,45 ile 53,88) aralığında, saydamlık değerlerinin ise %10,45 ile %26,45 aralığında değiştiği görülmüştür. Kumkuat kabuğu ekstraktının film yapısına katılmasıyla rengin daha sarı ve opak bir görünüme sahip olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada, kitosan biyopolimeri ve kumkuat kabuğu ekstraktı kullanılarak yenilebilir özellikte filmler hazırlanmış ve bu filmlerin fiziksel ve yapısal özellikleri karakterize edilmiştir. Hazırlanan filmlerin hali hazırda kullanılan gıda ambalajlarına alternatif olabilecekleri gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, kumkuat, yenilebilir film, biyopolimer, gıda ambalajı

Development of Edible Biocomposite Films as Food Packaging Material

Fatmagül ŞAHİN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. İlknur KÜÇÜK

Synthetic plastic accumulation, which consists of the waste of food packaging prepared from petroleum-derived raw materials used for similar purposes, such as protecting the foods of people's basic needs from environmental impacts and extending their shelf life, has become a serious problem for the environment. For this reason, research efforts intended for developing biodegradable edible films and coatings have recently gained importance. Having played an important role in food preservation during storage of food products, distribution and marketing, edible, abundant and low cost have made edible films an important alternative to non-biodegradable materials.

In this study, the potential of being edible and biodegradable film with properties that can be used as food packaging with chitosan biopolymer of peel extract of kumquat fruit of the family of citrus fruits, especially rich in vitamin C, which is known to have many benefits for human health has been investigated.

For this purpose, the ideal film composition has been determined using chitosan by weight (1% - 2%) and using glycerol (0.2% - 0.8%) as the plasticizer in various ratios and the extracts (5%, 10%, 20% and 40%) prepared from the dried kumquat peel at 60 °C have been added in this composition in various ratios. The properties of the films and the effect of the kumquat peel extract on the film properties have been characterized by the moisture content of the film, the degree of swelling, water solubility, water vapor permeability, color and transparency. In addition, the mechanical properties have been determined with the tensile strength and elongation in terms of breakage of the

prepared films, and thermal properties have been determined with TG / DTA. The prepared films have been characterized by FTIR and SEM analysis as structurally.

It has been observed that the amount of moisture, swelling, and solubility of the films changed between (30,95% - 22,05%), (177,96% - 24,8%) and (34,58% - 54,47%) respectively. It has been observed that the amount of moisture and the degree of swelling of the films decreased and the solubility values increased with the increase of kumquat peel extract. The water vapor permeability, thickness and density values of the films have been as follows: ($1,039 \text{ g H}_2\text{O Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ and $0,989 \text{ g H}_2\text{O Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$), (0,0670 mm and 0,0554 mm) ve ($0,86 \text{ g/cm}^3$ and $0,79 \text{ g/cm}^3$) respectively. It has been determined that the ratio of kumquat bark extract does not cause a significant change on the water vapor permeability, thickness and density values of the films. With the increasing of the concentration of the Kumquat peel extract in the film structure, it has been observed that the films exhibit a more flexible property and the tensile strength at 33,28 - 13,5 MPa has been observed to vary between 7,74% and 20,57%. L, a and b color values of the prepared films are respectively (93,7 and 81,8), (0,31 to 6,41), (5,45 to 53,88), while the transparency values are 10,45% with 26,45% range. It has been determined that the color has a more yellow and opaque appearance with the addition of kumquat peel extract to the film structure.

In this study, edible films have been prepared using chitosan biopolymer and kumquat peel extract and the physical and structural properties of these films have been characterized. Prepared films have been shown to be an alternative to currently used food packaging.

Keywords: Chitosan, kumquat, edible film, biopolymer, food packaging

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde, gıda ambalajı malzemeleri ağırlıklı olarak petrol esaslı, sentetik polimerlerden üretilmektedir. Bu malzemelerden kaynaklı atıkların doğada kendiliğinden bozunmasının uzun sürmesi ekolojik sistemde olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Endüstriyel ölçekte üretilen bu gıda ambalajlarına alternatif olabilecek, gıdaların uzun vadede depolanması sırasında dış etkilere korunmasını sağlayabilecek, gıdanın raf ömrünü uzatabilecek ve tüketicinin satın alma kararında etkili olabilecek çevre dostu, biyobozunur özellikteki filmler üzerine yürütülen araştırmalar son dönemlerde büyük bir ilgi kazanmaktadır.

Yenilebilir filmler ve kaplamalar, yenilebilirlik, biyo-uyumluluk, estetik görünüm, kirlilik oluşturmama, toksik olmama, düşük maliyet ve gazlara karşı bariyer oluşturma özelliği gibi önemli avantajlar sunmaktadır [1].

Doğal bir polisakkarit olan kitosanın, biyobozunurluk ve biyo-uyumluluk özelliklerinin yanı sıra kimyasal olarak kolay modifiye edilebilmesi doğrudan veya dolaylı olarak, eczacılık, ilaç, tarım, gıda, kozmetik, tekstil ve su arıtımı gibi pek çok alanlarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [2, 3]. Ayrıca, iyi film oluşturma ve mekanik özellikleri kitosanı önemli bir yenilebilir film bileşeni yapar ve çeşitli ambalajlama ihtiyaçlarını karşılayabilen saydam filmler oluşturabilmektedirler [4].

Kumkuat, kabuğuyla birlikte tüketilebilen ve turuncgiller ailesinden eliptik şeklinde bir meyvedir [5]. İlk olarak Çin’de yetiştirilen kumkuat, sağlığa faydalarından dolayı dünyada yaygın hale gelmiştir. [6]. Kumkuat geleneksel tıp alanında solunum yolları iltihaplanmasının iyileştirilmesinde, öksürük ve soğuk algınlığı tedavisinde bitkisel ilaç olarak kullanılırlar [7, 8]. Ayrıca kumkuatlar, sahip olduğu yüksek antioksidan aktivitesi

ile birlikte içerdikleri flavonoidler, vitaminler, karotenoidler ve terpenoidler sayesinde, sağlık açısından faydalı ikincil metabolitlerin önemli bir kaynağıdır [9]. Kumkuatın sağlığa faydaları konusunda birçok araştırma yapılmasına rağmen gıda ambalajı malzemesi olarak yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kumkuat kullanımına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, kitosan ve kumkuat kabuğu ekstraktı kullanılarak yenilebilir filmlerin hazırlanması ve kumkuat kabuğu ekstraktının oranının bu filmlerin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, kitosan biyopolimeri ile beraber çeşitli oranlarda kumkuat kabuğu ekstraktı kullanılarak filmler oluşturulmuş ve çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir.

1.1 Literatür Özeti

Jridi ve arkadaşları (2014) çalışmalarında gliserol ile plastikleştirilen kitosanın (karideslerden elde edilen), mürekkep balığı jelatinin ve kompozit filmlerin fizikokimyasal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Sonuçlar, diğer filmlere kıyasla, kitosan filminin daha yüksek gerilme mukavemetine ve daha düşük kopma uzamasına sahip olduğunu göstermiştir. Kompozit filmler, gerilme mukavemeti (TS), kalınlık ve şeffaflık açısından önemli bir fark göstermemiştir. FTIR ve DSC ile değerlendirilen yapısal özellikler her iki polimer arasındaki toplam karışabilirliği göstermiştir. Sonuç olarak, jelatin ve karıştırılması, kitosanın antimikrobiyal özelliklerini veya jelatinin antioksidan etkisini değiştirmeden kompozit filmlerin fiziko-kimyasal performansını arttırdığını saptamışlardır [10].

Boran ve arkadaşları (2017) yaptığı çalışmada endüstriyel atıklardan laboratuvar ölçeğinde üretilen kitosan ve pektinin karışımlarını kullanarak filmleri geliştirmeyi ve karakterize etmeyi amaçlamışlardır. Kitosan ve pektin esaslı filmler, farklı oranlarda döküm yöntemiyle hazırlanmış ve plastikleştirici olarak gliserol ilave edilmiştir. Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda, Kitosan: Pektin oranındaki pektin içeriğinin artması sonucunda filmlerin nem miktarı, suda çözünürlüğü ve şişme derecesi değerlerinin arttığını göstermişlerdir. Su buharı geçirgenliğinin, film formülasyonlarına pektin veya kitosan içeriği eklenmesiyle önemli ölçüde etkilenmediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, hazırlanan filmlerde kitosan içeriğinin artması, çekme dayanımını önemli ölçüde

iyileştirdiğini ve aynı zamanda kopma anında uzamayı da etkilediğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada geliştirilen kitosan ve pektin esaslı filmler, kaplama veya ambalaj malzemeleri gibi gıda ürünlerinde pratik uygulamaları gelecekte mümkün kılacak birçok istenen özelliği ortaya koyduğu sonucuna ulaşmışlardır [11].

Ahmed ve Ikram (2016), yaptıkları çalışmada kitosan ve jelatin esaslı biyobozunur, ambalaj malzemesi olarak kullanılabilir filmler hazırlamışlardır. Işık bariyer özellikleri, su buharı geçirgenliği, nem içeriği (%), toplam çözünürlük maddesi gibi fizikokimyasal özellikleri iyileştirmek için, kitosan ve jelatin esaslı filmleri borik asit ile çapraz bağlanmışlardır. Çapraz bağlanmış filmlerde plastikleştirici olarak polietilen glikol kullanılmıştır. Şeffaflık, X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve optik mikroskopik çalışmaları, sentezlenen filmlerin şeffaf ve homojen olduğunu ve farklı bileşenler arasında iyi uyumluluk gösterdiğini doğrulamışlardır. Bu çalışma ile biyolojik olarak parçalanabilir kitosan ve jelatin esaslı filmlerin ambalaj filmleri olarak kullanılması için güçlü olduğu sonucuna ulaşmışlardır [12].

Sun ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada inceltirilmiş olgunlaşmamış elma fenollerini ile birleştirilen kitosan filmlerin fiziksel, mekanik ve biyoaktif karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen verilerle olgunlaşmamış elma fenollerini ilavesinin, kitosan filmin kalınlığı, yoğunluğu, şişme derecesi, çözünürlüğü ve opaklığında belirgin bir artışa neden olduğunu ancak filmin su içeriği, su buharı geçirgenliği ve mekanik özelliklerinin azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, kitosan filminin antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri ile belirgin şekilde arttığını göstermişlerdir. Bu çalışmada olgunlaşmamış elma fenollerini ile birleştirilen kitosan filmlerin sentetik malzemelere alternatif olabileceğini ve gıda maddelerinin raf ömürlerinin uzatılmasına katkıda bulunabileceğinin sonucuna varmışlardır [13].

Balti vd. (2017) yaptıkları çalışmada yengeç kitosan ve spirulina ekstraktı esaslı ambalaj filmlerini geliştirme üzerine çalışmışlardır. Farklı seviyelerde spirulina ekstraktı bileşiminin kitosan filmlerin üzerindeki fiziksel (renk, opaklık su buharı ve oksijen geçirgenliği) ve mekanik (çekme dayanımı ve kopma uzamasında) etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlarla spirulina ekstraktının kitosan filmine dahil edilmesinin, filmin mekanik ve bariyer özelliklerinde belirgin bir iyileşme sağladığını

saptamışlardır. Ayrıca, spirulina ekstraktı ile eklenen kitosan filmler önemli bir antioksidan ve antibakteriyel özellik sergilediğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda spirulina ekstraktı ile birleştirilmiş kitosan filmi, bir film olarak aktif kullanılma potansiyeline sahip olduğu belirtmişlerdir. Fakat, bu filmi, gıda ürünlerini korumak için bir ambalaj olarak kullanmadan önce kalitesini ve raf ömrünü uzatmak için daha fazla çalışma yapmayı önermişlerdir [14].

Lou ve arkadaşları (2017) bu çalışmada, kumkuat ekstraktının flavanoid bileşenleri ve antioksidan aktivitesini belirlemeye yönelik çalışmışlardır. Çalışmada, olgun ve olgunlaşmamış, kumkuatın kabuğu ve posası ayrı ayrı incelenmiştir ve ekstraksiyon için çözücü olarak farklı sıcaklıklarda su (80, 90, ve 100 °C), farklı oranlarda etanol ve metanol kullanılmıştır. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlarla, en yüksek fenolik ve flavonoid bileşenler sıcak su ekstraksiyonu ile elde edilmiştir. Ayrıca kumkuat kabuğunda fenolik ve flavonoid içeriği, kumkuatın posasından daha fazla bulunduğunu saptamışlardır [7].

Wang ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada çeşitli turuncgillerin kabuklarındaki flavonoid, karotenoid ve pektin miktarlarını belirlemeye çalışmışlar. Çeşitli turuncgillerin kabukları soyulmuş ve 50 °C 'de kurutulmuştur. Kurutulan kabuklarda yapılan çalışmalar sonucunda, kumkuat kabuğunun flavonoid ve karotenoid miktarları sırasıyla $41,0 \pm 1,37$ ve $0,737 \pm 0,029$ mg/gkuru kabuk bulmuşlardır. Kumkuat kabuğundaki pektin miktarını ise $62,1 \pm 2,36$ mg/gkuru kabuk olarak saptamışlardır [15].

Kalaycıoğlu ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan bu çalışmada zerdeçal ekstraksiyonunun kitosan filmlerinin anti bakteriyel ve fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Zerdeçal içeren kitosan esaslı film, döküm işlemi ile üretilmiş ve sodyum sülfatla çapraz bağlanmıştır. Filmlerin mekanik, optik, termal özellikleri ve suya karşı buhar geçirgenliği araştırılmıştır. Zerdeçalın kitosan filmine eklenmesi, filmin çekme dayanımını önemli ölçüde arttırdığı ve filmin ultraviyole görünür ışık bariyerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca içine zerdeçal konan kitosan filmlerin anti bakteriyel aktivite sergiledikleri belirtilmiştir. Geliştirilmiş antimikrobiyal etkinliğe ve film sertliğine sahip olan zerdeçal içerikli kitosan filmleri gıda ambalajı için umut verici bir uygulama olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır [16].

Mei ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada, su kestanesinden elde edilen nişasta ve kitosan kullanarak oluşturdukları filmlere aynısefa bitkisi ekstraktı, gliserol monolat, nisin ve çam iğnesi esans yağı katılarak antimikrobiyal özelliğinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Oluşturdukları filmleri mekanik ve fiziksel olarak karakterize etmişler ve antimikrobiyal özelliklerini belirlemişlerdir. Antimikrobiyal test için model bakteri olarak E. coli, L. Monocytogenes ve S. Aureus kullanılmıştır. Aynısefa bitkisi ekstraktı katılan filmlerin daha güçlü antimikrobiyal özelliği olduğunu, nisin katılan filmlerde E. coli bakterisine karşı inhibitör etkisi olmadığı fakat diğer bakterilerin üzerinde inhibitör özelliği olduğunu saptamışlardır. S. Aureus ve L. Monocytogenes bakterilerine oranla, E. coli bakterisinin gliserol monolat katılmış filmlere karşı direncinin daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Son olarak çam iğnesi esans yağı katılmış filmlerin bu bakterilere karşı ortalama bir inhibitör özellik sergilediğini belirtmişlerdir [17].

Homez-Jara ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada, polimer konsantrasyonunun (%0,5, %1,0, ve %1,5) ve kurutma sıcaklığının (2 °C, 25 °C ve 40 °C) dökme yöntemi ile hazırlanan kitosan esaslı yenilebilir filmlerin optik, yapısal, bariyer, mekanik, termal ve yüzey özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Düşük kurutma sıcaklıkları kullanılarak hazırlanan filmlerin nem miktarı, çözünürlük, su buharı geçirgenliği ve optik özelliklerinin iyileştiğini saptamışlardır. Ayrıca yüksek kurutma sıcaklığı ve polimer konsantrasyonu kullanıldığında filmlerin çekme dayanımının, şişme derecesinin arttığını belirlemişlerdir [18].

Rodriguez-Nunez ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada, hidrofilik yapıda olan gliserol ve sorbitol plastikleştirici olarak ağırlıkça %20 ile %40 oranlarında kullanılarak dökme yöntemi ile kitosan esaslı yenilebilir filmler hazırlamışlardır. Plastikleştiricilerin hazırlanan filmlerin mekanik, optik, termal, yapısal, morfolojik ve antimikrobiyal özelliklerine etkisi araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar ile ağırlıkça %20 gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerin esnek yapıda olduğu, en iyi mekanik özellik sergilediği belirtilmiş ve sentetik plastiklere alternatif olabileceğini belirtmişlerdir [19].

Kaya ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada Karamut bitkisinin tohum yağı ve meyve ekstraktı katkılı kitosan esaslı yenilebilir film hazırlamışlardır. Hazırlanan filmlerin saydamlık, kalınlık, mekanik, temas açısı, antioksidan ve antimikrobiyal gibi önemli

özelliklerini araştırmışlardır. Karamut bitkisi meyvesinin ekstraktının kırmızı renginden dolayı bu ekstraktla hazırlanan filmlerin kırmızı renkte olduğunu ve Karamut bitkisi tohum yağı ile hazırlanan filmlerin daha iyi antimikrobiyal özellik sergilediklerini göstermişlerdir.

Pranoto ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada çeşitli konsantrasyonlarda sarımsak yağı ve koruyucu olarak potasyum sorbat, nisin katılarak kitosan esaslı yenilebilir film hazırlamışlardır. Hazırlanan filmlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini karakterize etmişlerdir. Ayrıca filmlerin antimikrobiyal etkinliğini beş gıda patojenik bakteriye karşı değerlendirmişlerdir. Kitosan esaslı filmlere eklenen sarımsak yağının, filmlerin antimikrobiyal etkinliğini arttırdığını, mekanik ve fiziksel özellikleri üzerinde çok az etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Genel olarak sarımsak yağının kitosan filme eklenmesi ile filmin gıda kontaminasyonuna fiziksel ve antimikrobiyal bir bariyer olarak davrandığını saptamışlardır [20].

1.2 Tezin Amacı

Dünya’da artan nüfusa karşılık gıda üretilebilecek kaynakların ve üretim alanlarının sınırlı olması üretilen ürünlerin korunmasını önemli hale getirmiştir. Gıdaların korunmasında kullanılan en önemli bileşen olan ambalaj malzemelerinin çoğunlukla petrol türevli bileşenlerden hazırlanması ve doğada uzun süre bozunmadan kalabilmesi önemli bir çevre sorunu oluşturmuş ve alternatif doğa dostu ambalajların geliştirilmesi konusundaki çalışmaları zorunlu hale getirmiştir. Yapılan bu çalışmada gıdaları dış etkilere karşı koruyabilen, raf ömrünü uzatabilen aynı zamanda doğaya zarar vermeyen yenilebilir filmlerin geliştirilmesi hedeflenmiş ve bugüne kadar yapılan birçok çalışmada insan sağlığına faydası olduğu ispatlanan fakat gıda ambalaj malzemesi olarak kullanımı araştırılmayan kumkuatın kabuğundan elde edilen ekstraktın kitosan filmlere katılarak yenilebilir film olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Son yıllardaki hazır gıda tüketim eğilimindeki artış, ambalajlı ürünlerin üretiminin artışına dolayısıyla ambalaj atıklarının da artmasına sebep olmuştur. Günümüzde gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılan, doğada uzun süre bozunamayan petrol esaslı plastikler

ekolojik sistemi etkileyerek büyük bir çevre problemine neden olmuştur. Petrol esaslı bu malzemelerin tersine doğada kendiliğinden bozunabilen, çevre dostu ve gıda kalitesini arttıran malzemelerin gıda ambalajlarında kullanılması büyük önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, insan sağlığına birçok faydası olan, C vitamini içeriği bakımından zengin ve kanser düşmanı kumkuatın kabuk ekstraktının antioksidan özelliğe sahip kitosan esaslı filmlere katılarak, toksik olmayan, çevre dostu ve gıdaların raf ömrünü uzatabilecek gıda ambalajı olarak yenilebilir filmlerin geliştirilmesi araştırılmıştır



2.1 Yenilebilir Film ve Kaplamalar

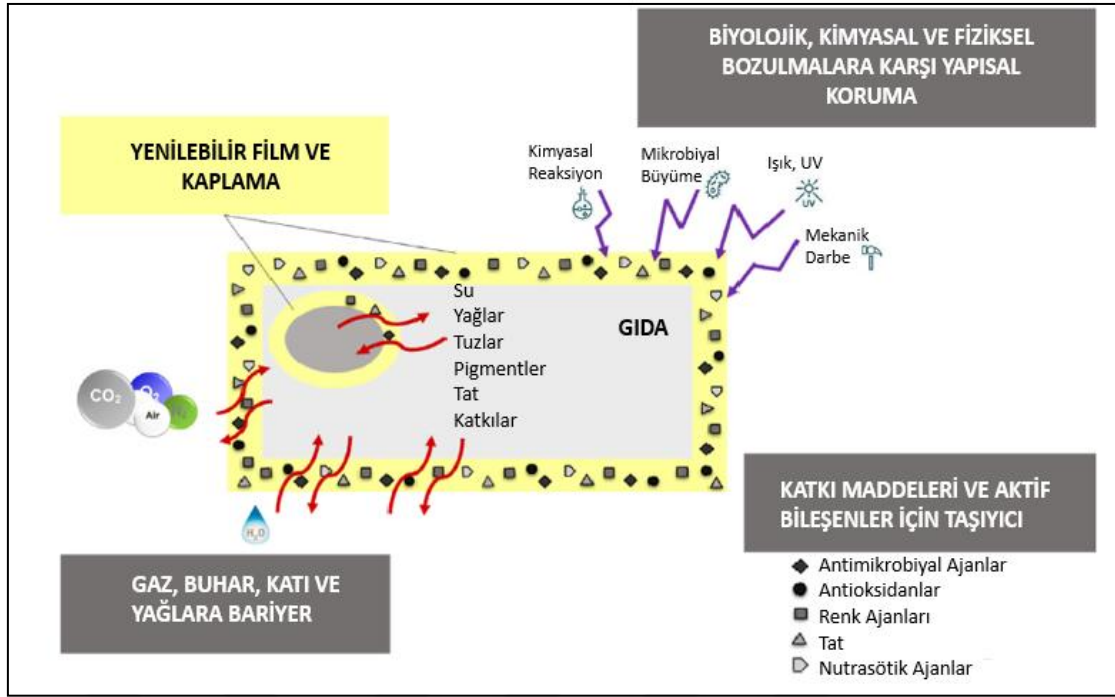
Ambalajlama, gıdaların üretiminden tüketiciye ulaşımına kadar, gıdayı dış etkenlere karşı koruyan, gıda kalitesini arttıran, raf ömrünü uzatan ve gıdanın hijyenini sağlayan vazgeçilmez bir uygulamadır. Ambalaj malzemesi olarak genellikle petrol esaslı, sentetik plastikler kullanılır. Bu malzemelerden üretilen ambalajların çoğunun bir defa kullanılıp doğaya kontrolsüz bir şekilde atılması çevre kirliliğini önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu sebeple hem insan sağlığına hem de doğaya zararı olmayan aynı zamanda gıdanın raf ömrünü uzatabilecek yeni bir ambalaj malzemesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu anlamda yenilebilir filmler sentetik plastiklere alternatif olabilecek en iyi malzemelerdir.

Biyopolimerden üretilen yenilebilir filmler, tüketilebilen, bir gıda üzerine kaplanabilen veya gıda ile çevre ortamı arasında bariyer olarak yerleştirilebilen ince bir tabaka olarak tanımlanırlar [21].

Gıda ürünlerinde yenilebilir filmlerin kullanımı yeni görünmesine rağmen, uzun yıllar önce yenilebilir film ve kaplamalar gıda ürünlerinin kaplanmasında kullanılmıştır. Örneğin, vaks on ikinci ve on üçüncü yüzyıldan beri Çin'de turuncgillerin dehidrasyonunu geciktirmek için kullanılmıştır. On altıncı yüzyıldan beri büzülmeyi önlemek için et kesim yerlerinin yağlarla kaplama uygulamasının kullanımı yenilebilir film ve kaplamalara örnek olarak gösterilebilir. 1930'lardan beri yenilebilir filmlerin ve kaplamaların başka bir önemli uygulaması, meyvelerin, görünümelerini, parlaklıklarını, renklerini iyileştirmek, olgunlaşmalarını daha iyi kontrol etmek ve su kaybını geciktirmek için wax ve yağların sudaki emülsiyonlarının, meyve üzerine püskürterek kullanılmasıdır [22].

Yenilebilir film ve kaplamaların gıda ile birlikte tüketilebilmesi, tüketilmemesi durumunda biyobozunur özelliği ile çevre kirliliğini azaltması gıda ambalajlama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Film ve kaplama yapıcı malzemelerin içine ilave edilebilecek katkı maddeleri sayesinde gıdanın tat, renk ve aroma özellikleri geliştirilebilmekte ve böylece gıdalara tüketicinin zevkine hitap edebilecek duyuşal özellikler kazandırmak mümkün olmaktadır. Ayrıca antimikrobiyal ve antioksidan maddeler için taşıyıcı görevi görmekte, gıda yüzeyine uygulanarak yüzeydeki koruyucu maddelerin, iç kısımlara difüzyon hızını kontrol ederek gıdanın kalitesini bozmadan güvenli bir şekilde uygulanmasını sağlamaktadır. Gıdaların mekanik özelliklerine ve besin değerlerine olumlu katkıda bulunmaktadır. Örneğin peynir altı suyu proteini ile imal edilmiş film/kaplamalar uygulandıkları gıdalardaki besin değeri kayıplarını önlemektedirler. Çeşitli kaplama yöntemleri sayesinde kaplanacak gıdanın boyutuna bakılmaksızın küçükten büyüğe ve istenilen her yüzeyde kaplama imkânı ile her türlü gıda sorunsuzca kaplanabilmektedir [23, 24].

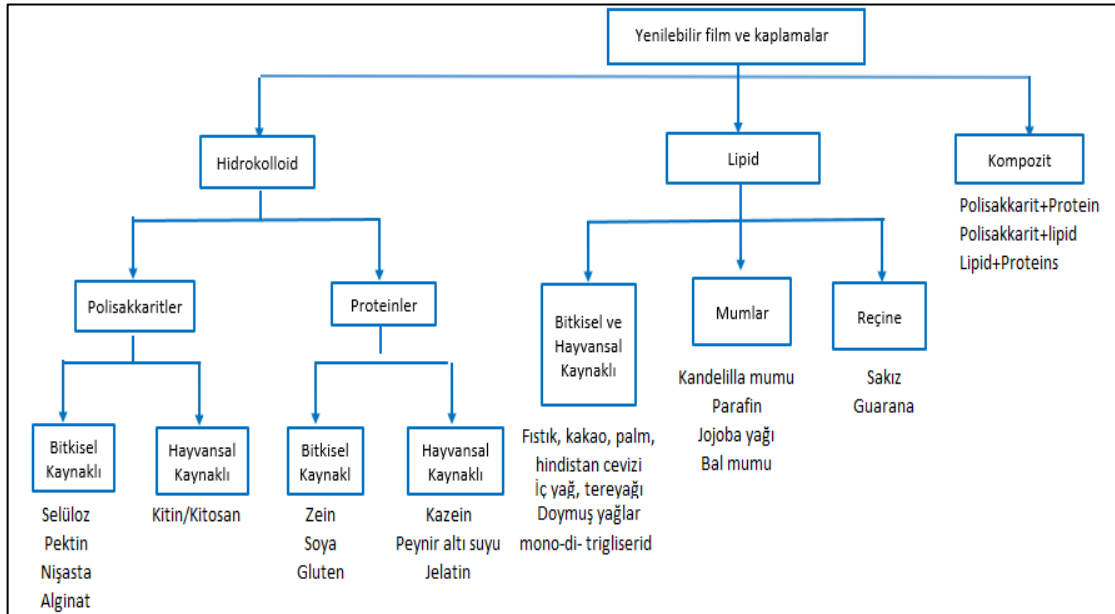
Yenilebilir filmlerin, gıda ambalajı olarak kullanılabilmesi için gıdaların taşınması, depolanması, piyasaya sunulması ve kullanılması sırasında bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özelliklerin başında; tüketimi güvenli, kolay sindirilebilir, biyobozunur olması, toksik ve alerjik olmaması gerekir. Ayrıca gıdaların depolanması ve taşınması sırasında karalı yapıda olmalı, bozulmamalı ve özellikleri değışmemeli, kullanıldıkları süre boyunca gıdayı dış darbelere karşı koruyabilecek özellikte ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Gıda yüzeyine iyi ve homojen bir şekilde yapışması beklenen yenilebilir filmler gıda ile birlikte yekpare bir görünüm oluşturmali, koku, lezzet, tat, görünüm gibi tüketici kabulü için gerekli özellikleri olumsuz etkilememelidir ve besleyici, antioksidan, antimikrobiyal ajanlar ve vitaminler gibi istenen katkı maddeleri için taşıyıcı olarak görev yapmalıdır. Yenilebilir filmler ayrıca, kontaminasyona, haşere zedelenmesi, mikrobik büyümeye ve diğer bozulmalara karşı koruma sağlarken biyokimyasal ve mikrobiyal yüzey kararlılığa sağlamalı, gıda için istenen nem içeriğinin korunması için, gıdanın içine su geçişi ve gıdanın nem kaybını kontrol altında tutmalıdır. Son olarak gıdalardaki uygulama koşulları ve maliyetten dolayı, ekonomik olarak uygun ve kolay üretimi olmalıdır [25]. Yenilebilir film ve kaplamaların bazı fonksiyonel özellikleri Şekil 2.1’de özetlenmiştir.



Şekil 2.1 Yenilebilir film ve kaplamaların fonksiyonel özellikleri [26, 27]

2.2 Yenilebilir Film Türleri

Yenilebilir film ve kaplamalar yapılarını oluşturan ana bileşenlere göre hidrokolloidler, lipidler ve kompozitler olmak üzere Şekil 2.2’ de görüldüğü gibi 3 temel grupta sınıflandırılabilirler [28].



Şekil 2.2 Yenilebilir film ve kaplamaların sınıflandırılması [29-31]

2.2.1 Hidrokolloid Malzemeler

Hidrokolloid malzemeler hidroksil grupları içeren poliektrolit olabilen, polisakkarit ve proteinlerden oluşan hidrofilik polimerlerdir. Kullanılan tüm hidrokolloidler, su içinde tamamen veya kısmen çözünürler ve esas olarak, sürekli fazın (sulu faz) viskozitesini arttırmak için jelleştirici madde veya kıvamlaştırıcı olarak kullanılırlar [32].

2.2.1.1 Protein Esaslı Yenilebilir Filmler

Proteinler, bazı filmlerin fiziksel ve fonksiyonel özelliklerini geliştirmek için genellikle plastikleştiriciler veya diğer bileşenlerle bir araya getirilerek kullanılan film oluşturuca biyopolimerlerdir [33]. Protein esaslı filmler, pH'ın değiştirilmesi, çözücünün ve çapraz bağlanmaya neden olan bir elektrolitin eklenmesi veya ısı uygulaması sayesinde polipeptid zincirlerinde oluşan kısmi denatürasyon ile elde edilir [34].

Proteinler yüzlerce amino asit adı verilen küçük yapıların peptid bağları ile bağlanmasıyla oluşurlar ve genellikle lifli ya da globüler olarak bulunurlar. Lifli proteinler suda çözünmez ve hayvan dokularının birincil yapısal maddeleri olarak işlev görürken, globüler proteinler suda çözünebilir ve aynı zamanda asitlerin, bazların veya tuzların sulu çözeltilerinde çözünebilir ve canlı sistemlerde çeşitli işlevler gerçekleştirirler [35, 36].

Protein esaslı yenilebilir filmler farklı pozisyonlarda ve çok sayıda bağ oluşturmak için yüksek potansiyel sunar [37]. Genel olarak, proteinler sahip oldukları yapısal karakteristik özellikleri ile filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini düzenleyebilen ve plastikleştirici veya diğer bileşenlerle kolaylıkla film oluşturabilen biyopolimerlerdir [38]. Protein esaslı filmlerin özellikleri, protein kaynağı, film çözeltisi pH'sı ve çözeltiliye ilave edilen katkı maddeleri, plastikleştiriciler, film kalınlığı, hazırlama koşulları gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [39].

2.2.1.2 Polisakkarit Esaslı Yenilebilir Filmler

Polisakkaritler, birbirine glikosidik bağlarıyla birleştirilen çok sayıda sakkarit birimlerinden oluşur [40]. Polisakkaritlerin yapısında çok sayıda hidroksil grupların ve hidrofilik kısımların bulunmasından dolayı, H bağları film oluşumu ve film özelliklerinde önemli bir rol oynar [41].

Çeşitli polisakkaritler ve türevleri, bol, düşük maliyetli, kullanımı kolay ve iyi film oluşturma özelliklerine sahip oldukları için gıda endüstrisinde yenilebilir ambalaj üretiminde kullanılır. Polisakkarit filmler nişasta, alginat, selüloz eterler, kitosan veya pektinlerden yapılır ve çeşitli filmlere sertlik, kompaktlık, yapışkanlık, jel oluşturma ve yapısal olarak dayanıklılık kararlılık yeteneği kazandırır [42-44].

Polisakkaritlerin fizikokimyasal özellikleri tuz ilavesi, çözücü değişimi, pH değişimleri, hidroksil gruplarının kimyasal modifikasyonu, polisakkaritlerin çapraz bağlanması, polisakkaritlerin hidrolizi, nanoteknoloji ve ısı jelleşme yöntemi kullanılması ile kolayca modifiye edilebilir [41].

Polisakkarit esaslı biyolojik olarak parçalanabilen, yenilebilir filmlerin, O₂ ve CO₂ gibi gazların geçişi için etkili bir bariyer olduğu bilinse de bu malzemeler genellikle hidrofilik yapıda olmasından dolayı zayıf su buharı bariyeri özelliklerine sahiptir [45].

Polisakkarit esaslı yenilebilir film ve kaplamalar, birçok meyve ve sebzenin raf ömrünü uzatmak için ve antimikrobiyal, yumuşatıcı, antioksidan, nutrasötikler gibi birçok katkı maddesinin taşıyıcısı olarak kullanılır [46]. Polisakkarit esaslı filmlerin farklı bir uygulaması et ürünlerinin ambalajlanmasında görülmektedir. Örneğin, Japon et endüstrisinde birkaç yıldır ticari olarak polisakkarit esaslı yenilebilir filmler kullanılmaktadır. Paketli et ürünlerine uygulanan polisakkarit esaslı filmler, tütsü veya buhara tutulduğunda, çözülür ve et yüzeyine entegre olur. Bu şekilde polisakkarit film ile muamele edilen etler, daha yüksek verimli, geliştirilmiş yapı ve daha az nem kaybı sergilemiştir [47].

2.2.2 Lipid Esaslı Yenilebilir Filmler

Lipid kaplamaları gıdaları korumak ve nem kaybını önlemek için çok eski yıllardan beri kullanılmaktadır. Lipid esaslı film ve kaplamaların ilk kullanımı, on ikinci yüzyılda Çin'de limon ve portakal üzerine olduğu bilinmektedir [48].

Lipid esaslı yenilebilir filmlerin ve kaplamaların hidrofobikliğini arttırmak için çok çeşitli bileşikler mevcuttur ve bu şekilde kullanılan hidrofobik maddeler, doğal mumlar (karnauba mumu, kandelilla mumu, pirinç kepeği mumu ve balmumu gibi); petrol esaslı mumlar (parafin ve polietilen mumu gibi); petrol esaslı yağlar, mineral yağlar ve bitkisel

yağlar ve asetogliseritler ve yağlı asitlerdir. Reçineler ayrıca maddelere parlaklık kazandırmak için kullanılır [49].

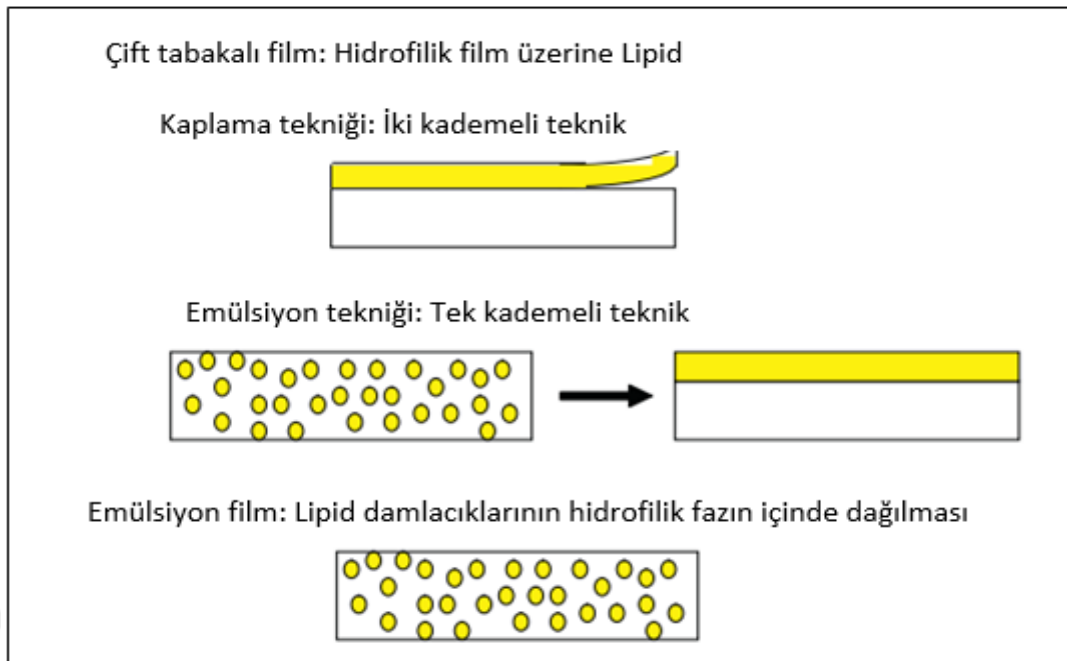
Lipidler, gıda maddesine iyi bariyer özelliği verir fakat sadece lipidleri içeren filmler genellikle daha kırılğan davranış gösterirler [50].

Yenilebilir filmlere ve kaplamalara lipid eklenmesi, daha iyi nem bariyeri sağlamak için yapışkanlığı, hidrofobikliği ve esnekliği iyileştirebilirler. Bu özellikler, taze ve işlenmiş deniz ürünlerinin tazeliğini, aromasını, rengini, hassasiyetini ve mikrobiyolojik kararlılığını artırmaya yardımcı olabilir [51].

2.2.3 Kompozit Esaslı Yenilebilir Filmler

Literatürdeki çoğu araştırma, tek bileşenli filmlere odaklanmıştır. Genel olarak, bir birincil maddeden oluşan filmler ya iyi bariyer ya da iyi mekanik özelliklere sahiptir, fakat her iki özelliğe sahip değildir. Film fonksiyonelliği, farklı özelliklere sahip proteinler, polisakkaritler, lipitler ve sentetik polimerler birleştirilerek filmlerin özellikleri geliştirilebilir [52, 53]. Örneğin, polisakkarit ve proteinlerden kötü nem bariyer performansına, etkili gaz bariyerine ve düşük bağıl nemde orta derecede iyi mekanik özelliklere sahip suya duyarlı filmler elde edilir. Hidrofobik lipidler, nem göçüne karşı etkilidir, ancak bunların mekanik özellikleri, polimerik olmayan yapıları nedeniyle hidrokolloid filmlerinkilerden çok daha düşüktür [41]. Lipidlerin zayıf mekanik mukavemeti, suda çözünabilir proteinler veya polisakkaritler (hidrokolloidler) ilave edilerek geliştirilebilir, buna karşılık lipidler, hidrokolloidlerin yüksek nem geçirgenliğini azaltır [54].

Kompozit filmlerin yapımında iki temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, yenilebilir film üzerine lipid laminasyonu ile çift tabakalı filmlerin üretimi, diğeri de film çözeltisine lipid ilave edilmesine dayanan emülsiyon tekniğidir [55]. Çift tabakalı kompozit filmlerde lipid, polisakkarit veya protein tabakası üzerinde ikinci bir tabaka oluşturur. Emülsiyon kompozit filmlerde, lipid dağılır ve protein veya polisakkaritin destekleyici matrisinde sıkışır. Şekil 2.3' de bu yöntemler gösterilmiştir



Şekil 2.3 Kompozit film oluşumu [56]

Çift tabakalı filmler kaplama tekniği veya emülsiyon tekniği ile oluşturulabilirler. Kaplama tekniği, önceden oluşturulmuş bir polisakkarit veya protein filmi üzerine erimiş veya çözücü bir lipid tabakasının dökülmesini içeren iki aşamalı bir işlemdir. Emülsiyon tekniği, lipitin film oluşturmada önce film oluşturucu çözeltiye dağıtılmasını içeren, tek aşamalı bir işlemdir, sürekli faz emülsiyonu stabilize edemediği ve kurutma sırasında faz ayrışmasının gerçekleşmediği emülsiyondan elde edilen iki tabakalı filmidir.

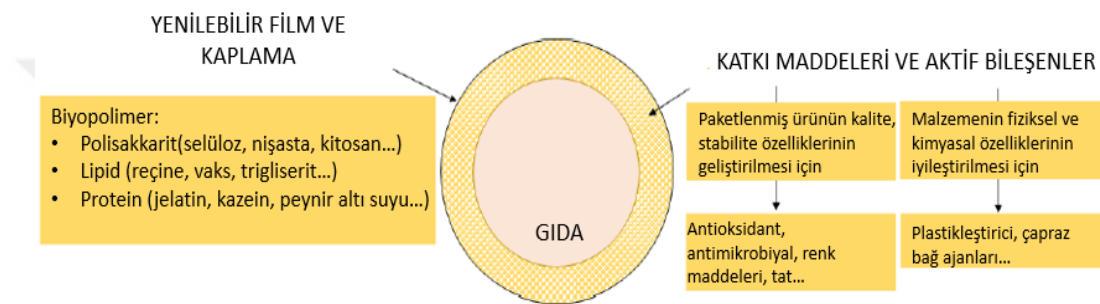
Emülsiyon filmleri sadece emülsiyon tekniğiyle oluşturulabilir. Bu teknikte stabil bir emülsiyon yapmak için lipid polisakkarit ya da protein film çözeltisine dağılması sağlanır. Genel olarak, proteinlerin emülsiyonlaştırıcı karakteri proteinleri bu teknik için uygun hale getirir. Polisakkaritler etkili emülsifiye edici maddeler değildir ve emülsiyon film formasyonu genellikle emülsiyon stabilitesini geliştirmek için bir emülsiyonlaştırıcının eklenmesini gerektirir.

Çift tabakalı ve emülsiyon filmlerin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Birçok çalışma kaplama tekniği ya da emülsiyon tekniği ile hazırlanan çift tabakalı filmlerin özelliklerini araştırmıştır. Genel olarak incelemeler, çift tabakalı filmde sürekli bir hidrofobik fazın mevcudiyetinden dolayı, emülsiyon filmlerine göre su buharı transferine karşı daha etkili engel oluşturduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, kaplama tekniğinin ana dezavantajı, birkaç adım ve çözücülerin kullanılmasını veya erimiş mumların

işlenmesini gerektirmesidir. Emülsiyon filmlerinin hazırlanması, sadece bir döküm ve kurutma aşaması gerektirir ve filmler, çift tabakalı filmlere göre üstün mekanik özelliklere sahiptir [56].

2.3 Yenilebilir Film ve Kaplamalarda Kullanılan Yardımcı Maddeler

Yenilebilir filmlerin fonksiyonel özellikleri film bileşenlerin yapısına ve film kompozisyonuna büyük oranda bağlıdır. Ambalajlanacak gıda ürününe ve ambalajlama yöntemine göre film oluşturucu madde, aktif bileşen ve katkı maddesinin seçimi yapılır [22]. Yenilebilir film ve kaplamaların kompozisyonu Şekil 2.4’ te verilmiştir.



Şekil 2.4 Yenilebilir film ve kaplamaların kompozisyonu [27]

2.3.1 Plastikleştiriciler

Düşük molekül ağırlığına (300 ile 600 arasında) ve yüksek kaynama noktasına sahip olan plastikleştiriciler lineer ve siklik karbon zincirlerinden (14-40 karbon) oluşurlar [57]. Plastikleştiriciler, özellikle polisakkarit ve protein esaslı filmlerin polimer molekülleri arasındaki güçlü etkileşimden dolayı sahip olduğu kırılğan ve sert yapılarını azaltmak için kullanılırlar [58]. Plastikleştiriciler polimerin ana zincirine kimyasal olarak bağlanmadan, polimer zincirleri arasına girerek, moleküller arasındaki etkileşimi azaltırlar ve filme daha esnek ve yumuşak bir yapı kazandırılırlar [58, 59].

Ayrıca plastikleştiricinin eklenmesi, polimerlerin eriyik viskozitesini, elastik modülünü ve camı geçiş sıcaklığını (Tg) düşürür. Küçük moleküler büyüklükteki plastikleştiriciler Tg'yi düşürmede daha verimlidir. Çeşitli higroskopisitesiye sahip plastikleştiriciler filmlerin Tg'sini farklı oranlarda etkiler; örneğin, sorbitol daha az higroskopiktir ve gliserole kıyasla daha az etkili plastikleşme sergiler [56]. Yenilebilir filmlere esneklik özelliği kazandırmak için kullanılan plastikleştirici maddenin miktarı ve cinsi, filmin mekanik özelliklerindeki

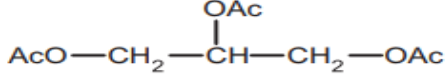
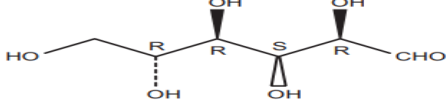
etkilemektedir. Plastikleştirici madde miktarı ve molekül ağırlığı arttıkça filmin bariyer özelliği ve çekme gerilimi de düşmektedir [60].

Monosakkaritler (glukoz), disakkaritler (sukroz), oligosakkaritler, polioller (sorbitol, gliserol, mannitol gibi) gliserol türevleri, polietilen glikol) yenilebilir film üretiminde yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerdir [58, 61]. Biyopolimer için kullanılan bazı plastikleştirici türleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Biyopolimerler için plastikleştirici türleri [56]

Plastikleştirici	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kimyasal Yapısı
Ksilitol	$C_5H_{12}O_5$	152	
Mannitol	$C_6H_{14}O_6$	182	
Propilen glükol	$C_3H_8O_2$	76	
Gliserol	$C_3H_8O_3$	92	
Sorbitol	$C_6H_{14}O_6$	182	
PEG 200	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	200	
Sükroz	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	
PEG 400	$H(OCH_2-CH_2)_8OH$	~400	
Trietilen Glükol	$C_6H_{14}O_4$	150	$HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$
Etilen Glükol	$C_2H_6O_2$	62	$HO-CH_2-CH_2-OH$

Çizelge 2.1 Biyopolimerler için plastikleştirici türleri [56] (devamı)

Plastikleştirici	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kimyasal Yapısı
Triasetin	$C_9H_{14}O_6$	218	
Su	H_2O	18	H_2O
Glukoz	$C_6H_{12}O_6$	180	

2.3.2 Katkı Maddeleri

Yenilebilir film ve kaplamalar; antioksidan ve antimikrobiyal maddeler, emülsüfyerler, esmerleşmeyi önleyici ajanlar, aroma maddeleri, renklendiriciler gibi gıda katkıları ile birleştirilebilirler [55]. Yenilebilir filmlerde kullanılan katkı maddeleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Yenilebilir filmlerde kullanılan katkı maddeleri [25]

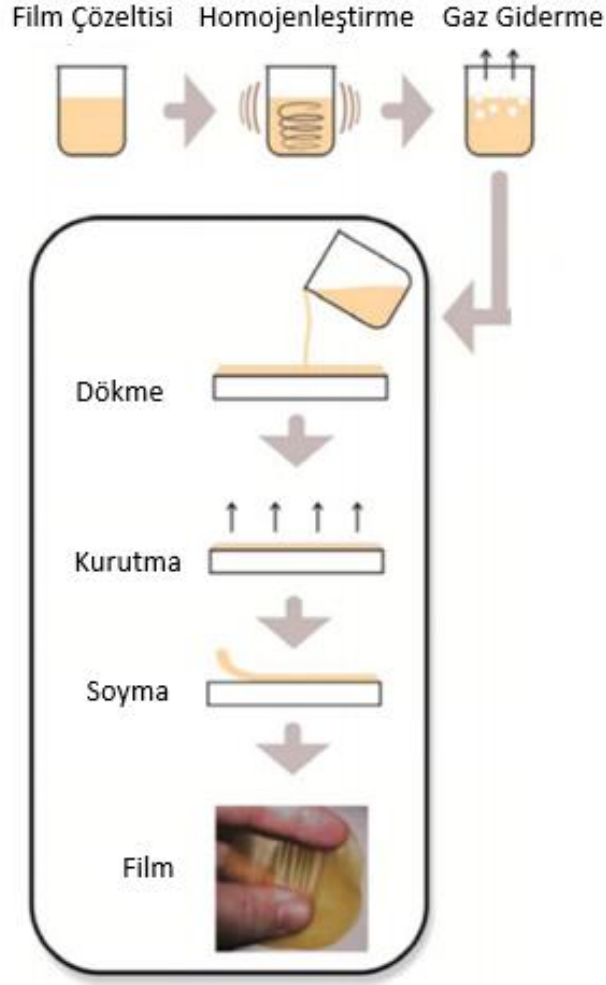
Katkı Maddeleri	Tatlandırıcılar	Yağ esaslı tatlandırıcılar, turunçgiller, nane, uçucu yağlar
	Renklendirici	Pigmentler
	Antimikrobiyal maddeler	Organik asitler (asetik, benzoik, laktik, propiyonik, sorbik) Yağ asidi esterleri (gliseril monolaurat) Poliipeptidler (lizozim, peroksidaz, laktoferrin); Nitritler ve sülfidler, kitosan, bakteriyosinler (nisin, pediocin), parabenler, sodyum klorür.
	Antioksidanlar	Askorbik asit, 4-heksilresorsinol, amino asitler (sistein ve glutatyon), sitrik asit.
	Besinler	E vitamini, kalsiyum, çinko, alüminyum
	Emülsifiyer Maddeler	Lesitinler, mono- ve digliseritler, mono- ve digliserit esterleri, yağ sükroz esterleri, yağlı alkoller, yağ asitleri

Emülsifiyer maddeler birbirine karışmayan iki faz arasındaki yüzey gerilimini azaltarak, birbirine karışmasını sağlayan, iyonik ve makromoleküler yapıda olan stabilizatörlerdir [62]. Yenilebilir film ve kaplamalara, gıda maddelerinin yüzeyindeki mikrobiyal gelişimi engellemek veya geciktirmek için antimikrobiyal maddeler, oksidatif reaksiyonların başlamasını geciktirmek veya hızlarını azaltmak amacıyla antioksidan maddeler eklenmektedir [44].

2.4 Yenilebilir Filmleri Hazırlama ve Gıdaya Uygulama Yöntemleri

2.4.1 Hazırlama Yöntemleri

Yenilebilir filmlerin hazırlanması için çözücü uzaklaştırma, ısıtarak jelleştirme, eriyiğin katılaştırılması gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Çözücü uzaklaştırma yöntemi genellikle hidrokolloid filmlerin üretiminde kullanılır ve bu yöntemde polimer molekülleri arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimler ile stabilize edilen sürekli bir yapı oluşturulur. Çözücü uzaklaştırma yönteminde öncelikli olarak film çözeltisindeki makromoleküller plastikleştirici, çapraz bağ ajanları vb. katkı maddeleri içeren su, etanol ve asetik asit gibi çözücülerde çözündürülür. Bu çözelti ince bir tabaka halinde bir yüzeye dökülür ve kurutulduktan sonra yüzeyden soyularak yenilebilir film elde edilir [63]. Çözücü uzaklaştırma yöntemi Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Peynir altı suyu proteini, kazein, soya proteini, buğday glütenu gibi bazı protein esaslı filmlerin hazırlanmasında kullanılan ısı jelleştirme denatürasyon, jelleşme veya çökeltmeyi içeren bir yöntemdir. Bu yöntemde proteinin jelleşmesi ve pıhtılaşması için çözelti önce ısıtılır ve ardından hızla soğutulularak katılaşması sağlanır [64]. Genellikle lipid esaslı filmlerin hazırlanmasında kullanılan eriyiğin katılaştırılması yönteminde lipid erime noktası üzerine kadar ısıtılır homojen hale getirilir ve bir yüzey üzerine dökülür. Katılaşma için soğutma işlemi uygulanır [65].



Şekil 2.5 Çözücü uzaklaştırma yönteminin şematik gösterimi [66]

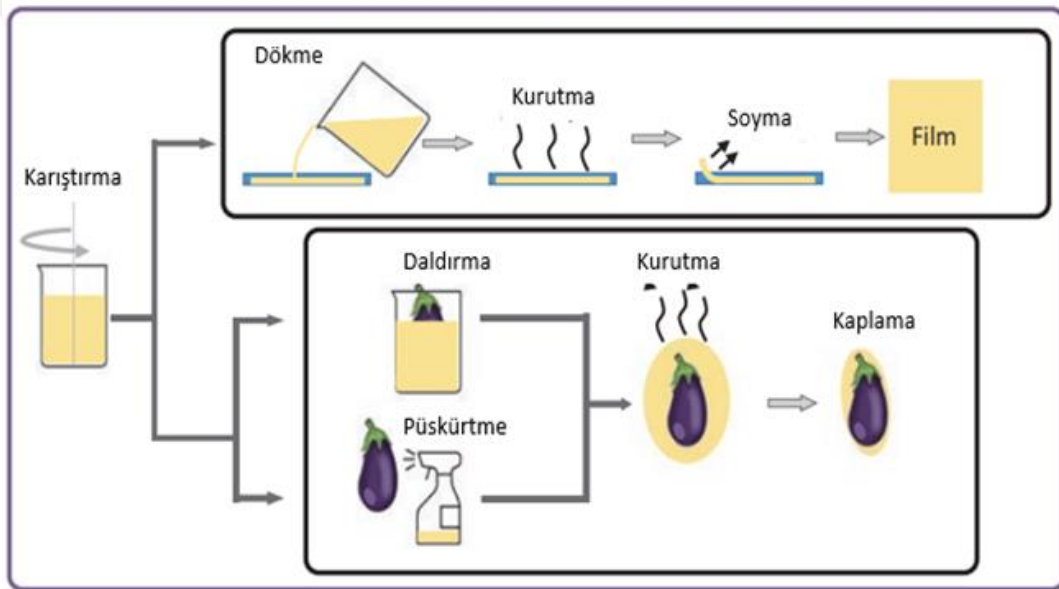
2.4.2 Gıdaya Uygulama Yöntemleri

Yenilebilir film ve kaplamaların gıdalara uygulanmasında kullanılan üç temel yöntem, dökme, daldırma, püskürtmedir ve Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Daldırma yöntemi meyve, sebze ve et ürünleri için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde kaplanacak olan gıda direkt olarak kaplama formülasyonlarına (sulu ortamda) daldırılır, çıkarılır ve hava ile kurutmaya bırakılır, böylece kaplanacak olan gıda üzerinde ince bir zar film oluşur [67]. Gıda endüstrisinde, püskürtme ile kaplama, genellikle film çözeltisi çok viskoz olmadığında kullanılan bir yöntemdir [42]. Daha ince, düzgün ve homojen film oluşturulmasında tercih edilmektedir. Sosla kaplanacak olan pizza tabanları gibi, sadece tek yüzeyinde koruma sağlanacak maddeler için uygun bir yöntemdir [23].

Dökme yöntemi, daha çok hidrokolloid formundaki yenilebilir filmler için kullanılan yöntemdir. Yenilebilir film malzemelerinin su, su-etanol çözeltisi ya da dispersiyonları

uygun bir madde üzerine dökülür ve daha sonra kurutulur [42]. Dökme yöntemi; düzgün bir yüzey üzerine, film oluşturacak çözeltinin istenilen kalınlıkta dökülmesi, yayılması ve kurutulması ile film oluşturma yöntemidir. Filmin yapısı; çözelti bileşimi, film döküm kalınlığı ve kurutma koşullarına bağlıdır [55].

Gıda endüstrisinde düşük viskoziteleri kaplama çözeltileri için geleneksel bir yöntem olan püskürtme yöntemi ile kaplama, daha ince, düzgün ve homojen film oluşturulmasında tercih edilmektedir. Kaplamanın kalitesi püskürtme tabancası ve enjektör sıcaklığına, hava ve sıvı akış hızına, polimer çözeltisinin ve havanın nemine bağlıdır. Ayrıca, kuruma süresi, kurutma sıcaklığı ve yöntemi, polimer filmlerin oluşabilmesi için gerekli olan diğer etkenlerdir [68].



Şekil 2.6 Yenilebilir film ve kaplamaların gıdaya uygulanma yöntemleri [69]

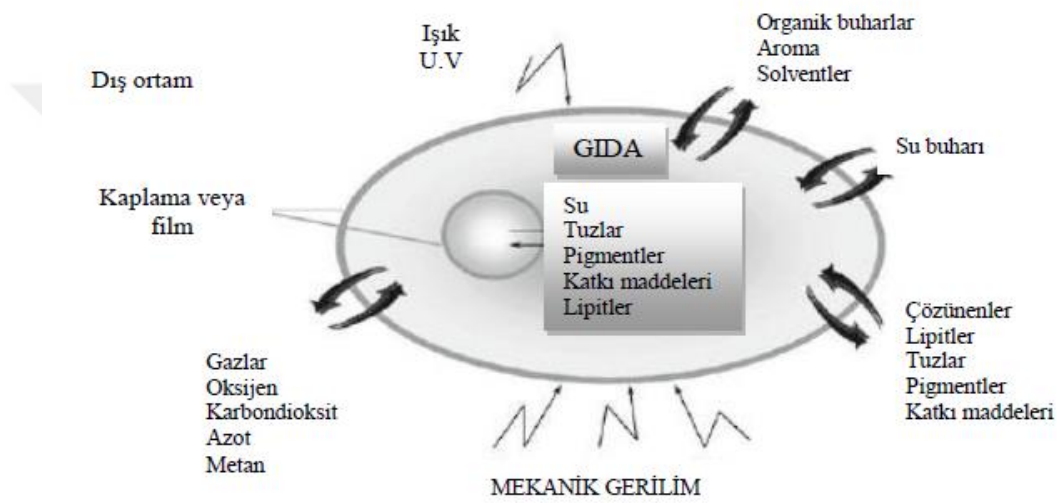
2.5 Yenilebilir Filmlerin Özellikleri

2.5.1 Bariyer Özellikleri

Yenilebilir film ve kaplamaların temel önemi, gıda veya ilaçlara kalite ve raf ömründe artışla sonuçlanan, nem, oksijen, lezzet, aroma, renk veya yağ bariyeri sağlama konusundaki potansiyellerine dayanmaktadır. Böylece, yenilebilir filmlerin bu maddeleri geçirgenliği ilgi çekmektedir. Filmlerin bariyer özellikleri, yenilebilir filmlerin gıdayı çevreden koruma yeteneğini belirler. Yenilebilir bariyerler tarafından kontrol edilebilen transferler Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Geçirgenlik, geçen bileşenin filmin iki yüzeyi

arasındaki konsantrasyon farklılığına bağlı oluşan itici güç ile ne kadar dağıldığının bir ölçüsü ve filme nüfuz eden bileşen oranını tanımlayan bir kararlı-hal özelliğidir. Böylece geçirgenlik filmin iki yüzeyine bitişik fazlar arasında kısmi basınç veya konsantrasyon farklılığı olarak tanımlanabilir (Eşitlik 2.1) [70]. Geçirgenlik özelliklerinin etki ettiği ürün reaksiyonları Çizelge 2.3’ de gösterilmiştir.

$$\text{Geçirgenlik} = \frac{\left(\frac{\text{Kararlı hal durumunda birim}}{\text{zamanda filmde geçen oran}} \right) (\text{Fim kalınlığı})}{(\text{Fim alanı}) \left(\frac{\text{Geçen bileşenin konsantrasyonu veya}}{\text{film boyunca kısmi basınç farklılığı}} \right)} \quad (2.1)$$



Şekil 2.7 Yenilebilir bariyerler tarafından kontrol edilebilen transferler [70]

Çizelge 2.3 Geçirgenlik özellikleriyle ilgili ürün reaksiyonları [71]

Alma/Gereğinden fazla alma	Geçirgenlik türü	Verme/Eksik alma
Yumuşama/Gevreklik kaybı Topaklama/akabilirlik Erime Kristallenme Kimyasal reaksiyonlar Enzimatik reaksiyonlar Mikrobiyolojik reaksiyonlar	Su buharı	Kuruma Setleşme Ufalanma Yağ emülsiyonlarında su kaybı Dondurulmuş ürünlerde don yanığı Sıvılarda konsantrasyon değişiklikleri Mikrobiyolojik reaksiyonlar
Oksidasyon Aerobik mikroorganizma gelişiminin hızlanması Kimyasal reaksiyonlar/yağ oksidasyonu	Oksijen	Redoks potansiyelinin değişmesi Aerobik mikroorganizma gelişiminin durması/ Kusurlu olgunlaşma Ürün dayanıklılığının uzaması Renk kusurları

Çizelge 2.3 Geçirgenlik özellikleriyle ilgili ürün reaksiyonları [71] (devamı)

Alma/Gereğinden fazla alma	Geçirgenlik türü	Verme/Eksik alma
Mikroorganizma gelişiminin baskılanması Ürün dayanıklılığının baskılanması	Karbondiyoksit	Mikroorganizma gelişiminin kolaylaşması Ürün dayanıklılığının kısılması Amabalajda kısmi gaz basınçlarında değişiklik
Oksidatif tepkimelerin başlamasını ve hızlanmasını teşvik Protein değişiklikleri Tat kusurları	Işık	
Yabancı kokuları çekme Enzimatik etkileşimlerle ürüne özgü aromada olumsuz değişiklikler	Aroma/Koku	Tipik aromanın kaybı

Su, tekstürel bozulmalar, kimyasal ve enzimatik reaksiyonlar için çözücü ya da taşıyıcı olarak davranır. Gıdaların raf ömürlerinin belirlenmesi için su buharı geçirgenliği özelliğinin bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenliği üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve yaygın olarak kullanılan plastik filmlere göre kıyaslanmıştır. Lipid içerikli filmler haricinde yenilebilir filmlerin çoğu ticari olarak kullanılan yaygın plastik filmlere göre genellikle yüksek su buharı geçirgenliği göstermektedirler. Hidrofilik yapılarından dolayı polisakkarit içeren filmler sınırlı su buharı bariyer özelliği göstermektedirler ancak arzu edilen modifiye atmosfer koşullarını anaerobik koşullar oluşmadan sağlayabilmektedir.

Su buharı geçirgenliği Fick'in difüzyon yasası ve Henry eşitliği ile kontrol edilmektedir. Bu eşitlik denklem 2.2'de gösterilmiştir.

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{K A (p_1 - p_2)}{X} = \frac{K A \Delta p}{X} \quad (2.2)$$

Burada $dW/d\theta$; bir günde kazanılan ya da kaybedilen suyun oranını, A; alanı, p_1 ve p_2 ; filmin iki yüzü arasındaki suyun buhar basıncını, (Δp) ise; $p_1 - p_2$ 'yi ifade etmektedir. K/X oranı aynı zamanda filmin su buharı geçirgenlik oranı olarak da ifade edilmektedir [71].

2.5.2 Mekanik Özellikler

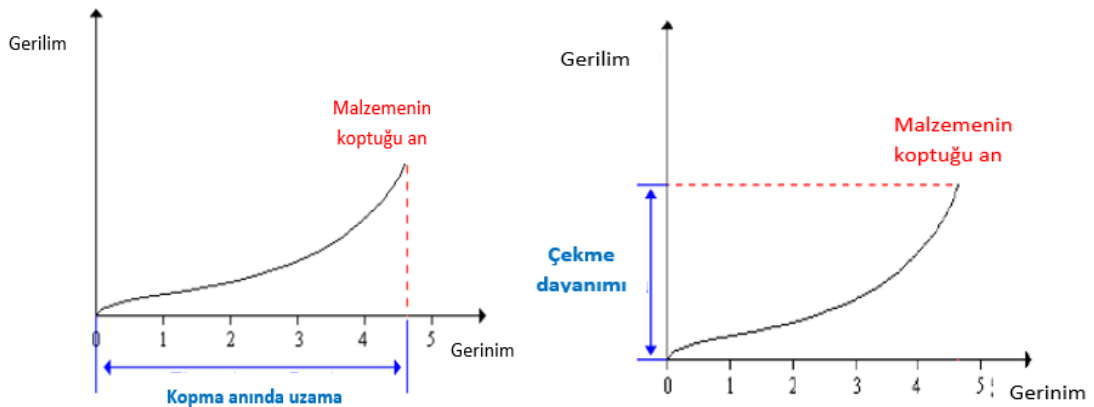
Mekanik özellikler, yenilebilir filmlerle kaplanmış gıdaların taşınması, işlenmesi ve depolanması sırasında yeterli mekanik mukavemet ve bütünlüğe sahip olmasını sağlamak için önemlidir. Gıdaları çevresel etkilerden korumak için filmin, kırılmaya ve aşınmaya karşı dayanıklı, olası deformasyonlara karşı sağlam ve esnek olması gerekmektedir. Yenilenebilir filmlerin ve kaplamaların kalitesinin araştırılmasında kullanılan en önemli mekanik özellikler, çekme dayanımı (TS, Tensile Strength) ve kopma anında uzama yüzdesi (% EB, Elongation at Break) dir.

Çekme dayanımı bir malzemeyi kırmak için gerekli olan strestir ve filmin ne kadar güçlü olduğunun göstergesidir. Bir malzemenin kopuncaya kadar dayanabileceği en yüksek gerilme olan çekme dayanımı birim alandaki kuvvet olarak tanımlanır.



Şekil 2.8 Çekme dayanımı prensibi [73]

Kopma anında uzama malzemenin uzunluğundaki değişimin bir ölçüsüdür ve malzemenin dayanıklılığının, esnekliğinin bir göstergesidir. Kopma anında uzama orijinal uzunluk başına yer değiştirme uzunluğu olarak tanımlanır. Çekme dayanımı, kopma anında uzama grafikleri Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da gösterilmiştir [73].



Şekil 2.9 Kopma anında uzama ve çekme dayanımı grafiği [73]

2.5.3 Çözünürlük

Filmin suda çözünürlüğü önemli özelliklerden birisidir. Bazı uygulamalarda ürün bütünlüğünün korunması açısından filmin suda çözünmez bir yapıda olması istenirken, bazı uygulamalarda da ürünün tüketim öncesinde çözünür olması istenmektedir. Uygulamalarda yardımcı olması açısından filmin suda çözünürlüğü hakkında bilgi alınması uygulamalara yardımcı olacaktır. Çapraz bağlar polimerler arasında oluşturmak yoluyla çözünürlük önemli derecede azaltılabilmektedir [72].

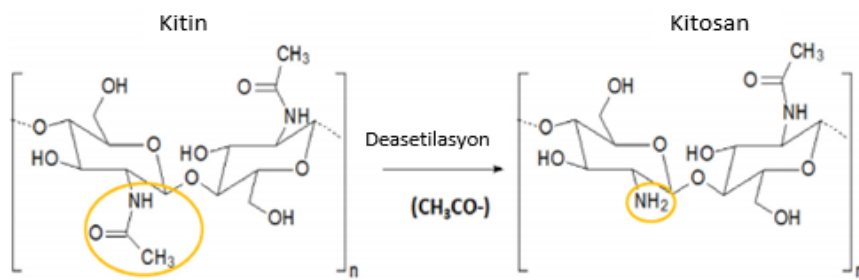


DENEYSEL ÇALIŞMALAR**3.1 Film Bileşiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kitosan, kumkuat kabuğu ekstraktı ve gliserol ana film bileşenleri olarak, %5' lik asetik asit (VWR Chemicals) çözeltisi kitosanı çözmek için kullanılmıştır.

3.1.1 Kitosan

Kitosan, β - (1-4) -2-asetamido-D-glukoz ve β - (1-4) -2-amino-D-glukoz monomerlerinden oluşan bir kopolimerdir ve kitinin deasetilasyonu ile elde edilir. İki monomer arasındaki oran deasetilasyon derecesi ile ilişkilidir [1, 74]. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı [75]

Kitosan, biyoyumluluk, biyo-bozunabilirlik, antioksidan, antimikrobiyal, anti kanser ve toksik olmayan özelliklerinin yanı sıra deniz kabukları gibi atık maddelerden üretilebilecek ucuz bir malzeme olmasından dolayı en çok kullanılan biyopolimerlerden biridir [76].

Kitosan çoğunlukla deasetilasyon derecesi ve moleküler ağırlıkları ile karakterize edilir, bu parametreler çözünürlük, hidrofiliklik, kristallik ve biyobozunurluk gibi kitosanın pek çok fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini etkiler [77].

Kitosanın deasetilasyon derecesi genellikle, doğal polimerin yani kitosanın alkali ile işlenmesiyle kontrol edilir. Sıcaklık ve asetilasyon işleminin zamanı arttıkça yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan elde edilir. Kitosanın molekül ağırlığı ise kitosanın kaynağına (karides, yengeç, mantar vb.) bağlıdır ve deasetilasyon işleminin arttırılmasıyla daha düşük molekül ağırlığına sahip kitosanlar elde edilir [78].

Kitosan katyonik yapısı sayesinde pH<6 ortamında bazı çözeltilerde (seyreltik asetik ve formik asit, vb.) kolayca çözünebilmektedir. Kitosanın çözünürlüğünün temel belirleyicisi deasetilasyon derecesidir [79].

Diğer biyo-esaslı malzemelere kıyasla, kitosan mineraller ya da vitaminler gibi fonksiyonel maddeleri dahil edebilme ve antibakteriyel aktiviteye sahip olma avantajına sahiptir. Bu nitelikler göz önüne alındığında, kitosan filmler, çeşitli gıdaların kalite korunması için bir ambalaj malzemesi olarak ambalaj uygulamalarında, ilaç salınımı, cilt yaralanmaları, ağır metal Emilimi, tekstil endüstrisi ve su arıtımı gibi birçok alanda kullanılmıştır [80, 81].

3.1.2 Kumkuat

Kamkat ya da kumkuat (*Fortunella Margarita Swingle*), Orta Çin'e özgü Rutaceae familyasına ait turunçgiller meyvelerinin en küçüğüdür [82]. Çoğu turunçgillerden farklı olarak, kumkuat meyveleri kabuğu ile birlikte yenebilir [83]. Kumkuat Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Kumkuat

Son derece besleyici olan kumkuatlar, çeşitli vitaminler, mineraller, amino asitler, nişasta olmayan polisakkaritler, uçucu yağlar, limonoidler, flavonoidler, karotenoid vb. maddeleri içerir [8, 84]. Kumkuatın besin değerleri Çizelge 3.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Kumkuat meyvesinin besin değeri [85]

İçerik	Birim	Miktar / 100 g kumkuat
Su	g	80,85
Enerji	kcal	71
Protein	g	1,88
Toplam Yağ	g	0,86
Karbonhidrat	g	15,9
Lif İçeriği	g	6,5
Toplam Şeker	g	9,36
Kolesterol	mg	0
Mineral İçeriği		
Kalsiyum, Ca	mg	62
Demir, Fe	mg	0,86
Magnezyum, Mg	mg	20
Fosfor, P	mg	19
Potasyum, K	mg	186
Sodyum, Na	mg	10
Çinko, Zn	mg	0,17
Vitamin İçeriği		
Vitamin C	mg	43,9
Vitamin A	µg	15
Vitamin E	mg	0,15
Diğer		
Kafein	mg	0

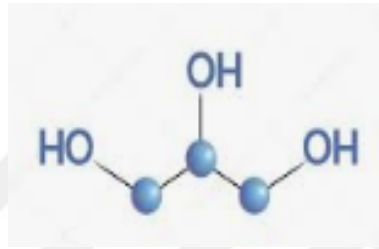
Kumkuat uzun süredir bitkisel ilaç olarak soğuk algınlığı ve öksürüklerde kullanılır. Bununla birlikte kumkuatlar alkol zehirlenmesini azaltma ve antidepresan olarak kullanılır [86, 87].

Kumkuat kabukları ile ilgili yapılan çalışmalar, kabukların potansiyel olarak biyoaktif polifenollerin zengin bir kaynağı olduğunu gösterir [88].

Kumkuat ekstraktı ile ilgili yapılan bazı çalışmalarda fenolik ve flavonoid bileşiklerin en yüksek içeriği sıcak su ekstraksiyonu ile elde edildiği görülmüştür. Kumkuatlardaki ana ekstrakte edilebilir fenolik bileşikler, yaklaşık %90 C-glikozit ve %10 O-glikozit flavonoidler olmak üzere çözünür konjuge flavonoidlerdir [7].

3.1.3 Gliserol

Gliserin olarak da bilinen gliserol renksiz, kokusuz, hidroskobik, tatlı ve viskoz bir sıvıdır. Yapısında üç alkolik hidroksil grubu (-OH) bulunduran bir şeker alkolüdür. Bu gruplar gliserolün suda çözünmesini sağlarlar [89].



Şekil 3.3 Gliserolün kimyasal yapısı

Gliserol, hidrofilik bir plastikleştiricidir. Gliserolün kimyasal yapısı Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Gliserol biyopolimer içeriğine göre doğru seviyede eklendiğinde moleküller arası kuvvetleri azaltabilir ve polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırabilir. Gliserol eklenmesi yenilebilir filmlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan bir işlemdir [90]. Gliserolün bazı özellikleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Gliserolün özellikleri [89]

Kimyasal formülü	C ₃ H ₈ O ₃
Molekül ağırlığı	92,09 g/mol
Yoğunluğu	1,261 g/cm ³
Erime noktası	18 °C
Kaynama noktası	290 °C
Suda çözünürlüğü	Var
Esmerleşme reaksiyonu	Yok

3.2 Kullanılan Cihazlar

- Kalınlık Ölçer, Fowler IP54
- Manyetik Karıştırıcı, MR Hei-Standard MS300HS
- Etüv, ACUTEK PCD-E 300 Serials
- Santrifüj Cihazı, NF 615
- Hassas Terazî, AND GR-200
- Kopma-Uzama Test Cihazı, Zwick/ Roell
- Renk Tayin Cihazı, Minolta
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Bruker Tensor 27
- TG/DTA, SII Nanotechnology – SII6000 Exstar TG/DTA 6300
- SEM, Zeiss EVO® LS 10

3.3 Film Hazırlanması

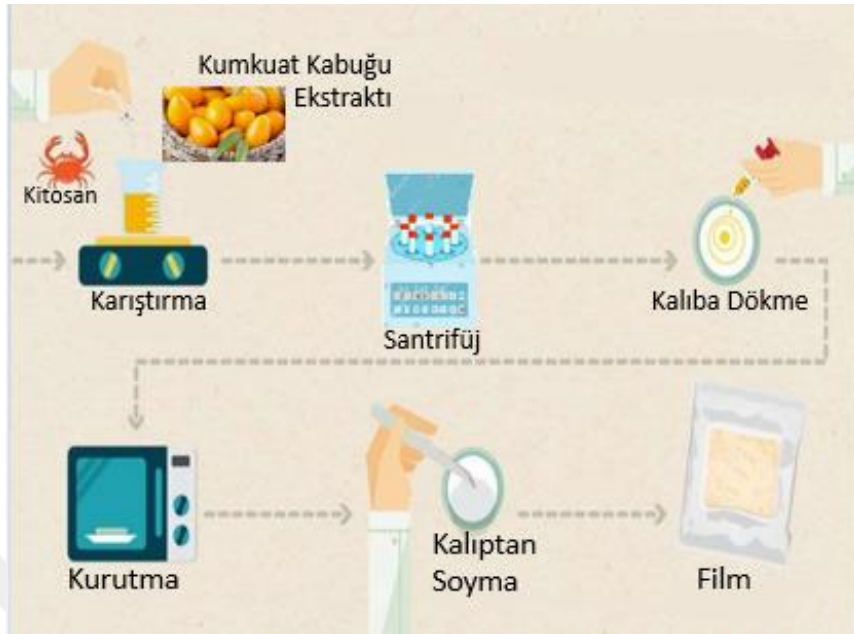
Yenilebilir filmler, kitosan biyopolimeri ve kumkuat kabuğundan elde edilen ekstraktlar kullanılarak çözücü uzaklaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır.

Lokal marketten alınan kumkuatlar kabuğu soyulduktan sonra 60°C’ de etüvde 2 gün kurutulmuş ve öğütücü ile toz haline getirilmiştir. 4 g toz haldeki kumkuat kabuğu 600 rpm hızında ve 80°C ‘de 3 saat boyunca 50 ml saf su ile ekstrakte edilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, naylon ile filtre edilen ekstrakt film bileşimine ilave edilmiştir.

Ana film bileşimini belirlemek üzere kitosan biyopolimeri (ağ. %1 ve %2) ve gliserol plastikleştiricisi (ağ. %0,2-0,8) çeşitli oranlarda kullanılarak filmler hazırlanmış, filmlerin fiziksel özellikleri ve görünüşleri değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda istenen film bileşiminin %2 kitosan ve %0,8 gliserol oranında sağlandığı belirlenmiş ve daha sonraki tüm çalışmalarda bu oran sabit tutularak denemeler gerçekleştirilmiştir.

Film bileşimi, ağırlıkça %2 kitosan ve %0,8 gliserol karıştırılarak hazırlanan çözeltinin kumkuat kabuğu ekstraktı ile çeşitlendirilmiştir. Kumkuat kabuğu ekstraktının çeşitli oranlarda (%5, %10, %20 ve %40) kullanılmasıyla hazırlanan yenilebilir film çözeltileri santrifüj cihazında 20 dk. boyunca homojenize edilmiş ve petri kabına dökülerek oda

sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Hazırlanan film örneklerinin kodları Çizelge 3.3’ de özetlenmiş ve şematik olarak Şekil 3.4’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Filmlerin hazırlanması [91]

Çizelge 3.3 Hazırlanan film örneklerinin kodları

Kod	CH2	CH2KP5	CH2KP10	CH2KP20	CH2KP40
Kitosan (g/100 ml AA (%5) çözeltisi)	2	2	2	2	2
Kumkuat Kabuğu Ekstraktı (g)	-	5	10	20	40

3.4 Film Karakterizasyonu

Hazırlanan filmlerin fiziksel özellikleri (kalınlık, yoğunluk, nem içeriği, suda çözünürlük, şişme derecesi, renk, opaklık, su buharı geçirgenliği), mekanik özellikleri (çekme dayanımı ve kopma anında uzama), termal özellikleri (TGA), yüzey morfolojisi ve yapısal özellikleri (FTIR, SEM) karakterize edilmiştir.

3.4.1 Film Kalınlığı ve Yoğunluk

Filmlerin kalınlıkları dijital mikrometre (Fowler IP54) kullanılarak belirlenmiştir. Film örneğinin rastgele 5 farklı yerinden ölçüm yapılmış ve ölçülen değerlerin ortalaması hesaplanmıştır.

Film yoğunluğu denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır [92].

$$\rho = \frac{m}{A \times \delta} \quad (3.1)$$

Denklem 3.1'de, A: film yüzey alanı (cm²), δ : film kalınlığı (cm), m: film ağırlığı (g), ρ : film yoğunluğu (g/cm³) dır.

3.4.2 Nem Miktarı

Oda sıcaklığında bulunan filminden 2 cm x 2 cm ölçülerinde kesilerek hazırlanan örnekler 110°C'de 1 saat boyunca etüvde bekletilerek sabit tartıma getirilen cam kaplar içine yerleştirilmiş ve ilk ağırlıkları ıslak ağırlık olarak belirlenmiştir. Örnekler 24 saat boyunca 105 °C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Film örnekleri desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, kuru film ağırlıklarını elde etmek için cam kaplar ile birlikte tekrar tartılmıştır. Filmlerin nem miktarı (NM), denklem 3.2'ye göre belirlenmiştir [93].

$$NM (\%) = \left[\frac{\text{Islak ağırlık} - \text{Kuru ağırlık}}{\text{Islak ağırlık}} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.3 Şişme Derecesi ve Çözünürlük

2x2cm ölçülerinde kesilen film örneklerinin ilk ağırlığı (Wi) belirlendikten sonra saf suya batırılmıştır. 24 saat saf suda bırakıldıktan sonra filmlerin fazla suyu dikkatli bir şekilde uzaklaştırılmış ve ağırlığı (Ws) tekrar ölçülmüştür. Şişme derecesi denklem 3.3' e göre hesaplanmıştır.

$$SD (\%) = \left[\frac{W_s - W_i}{W_s} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

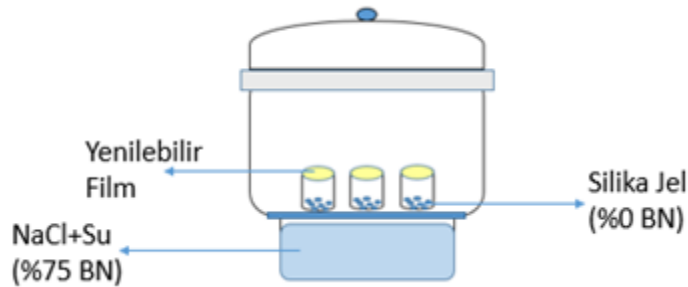
Şişme derecesi belirlendikten sonra film örnekleri 105 °C'de 24 saat boyunca etüvde bırakılmış ve son kuru ağırlığı (Ws2) ölçülmüştür. Filmlerin sudaki çözünürlüğü denklem 3.4' e göre belirlenmiştir [94].

$$SÇ (\%) = \left[\frac{W_i - W_{s2}}{W_i} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

3.4.4 Su Buharı Geçirgenliği (SBG)

ASTM E96-00 (ASTM, 2004) test metodu modifiye edilerek hazırlanan filmlerin su buharı geçirgenliği belirlenmiş ve Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Desikatörde oda sıcaklığında saklanan dairesel açık alanı 0,035 m² olan bir geçirgenlik hücresinin üzeri film örneği ile kaplanmıştır. Film boyunca %75 bağıl nem değişimini sabitlemek için, %0 bağıl neme sahip susuz silika geçirgenlik hücresinin içine yerleştirilirken, desikatör doymuş NaCl çözeltisi ile doldurularak ortamın bağıl nemi %75 olarak sabitlenmiştir. Hücresinin içindeki bağıl nem dış ortamdaki daha düşük tutularak geçirgenlik hücresinin kazandığı ağırlık ile su buharı geçişi belirlenmiştir. Film ile kapatılan ve silika içeren geçirgenlik hücreleri NaCl içeren desikatör içerisinde 1 saat bekletilerek kararlı hale ulaşması sağlanmıştır. Daha sonra 1 saat aralıklarla geçirgenlik hücrelerinin ağırlıkları ölçülmüştür. Geçirgenlik hücrelerinin ağırlık değişimlerinin zamana karşı grafiği çizilmiştir ve çizilen eğrinin eğimi ($\Delta m/\Delta t$, g H₂O s⁻¹) doğrusal regresyon ile belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (SBGH) bulunan eğrinin eğiminin, geçirgenlik hücresinin alanına (A, m²) bölünerek hesaplanmıştır. Su buharı geçirgenliği ise (g H₂O Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻¹) denklem 3.5’ e göre hesaplanmıştır [95].

$$SBG = \frac{SBGH}{P V^{H_2O} (BNNaCl - BN_{silika})} \times \delta \quad (3.5)$$

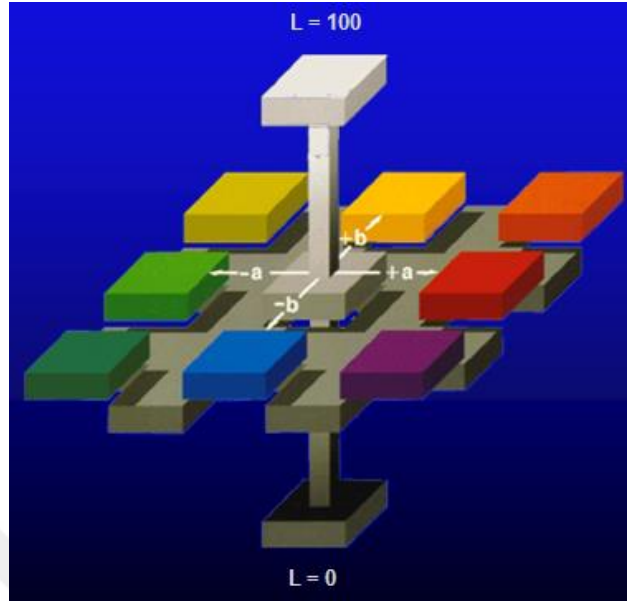


Şekil 3.5 Su buharı geçirgenlik testi

3.4.5 Renk ve Saydamlık Ölçümü

Renk ölçüm cihazı (CR-300 Minolta Chromameter, Minolta Camera Co., Osaka, Japan) kullanılarak hazırlanan filmlerin renk değerleri Şekil 3.6’da gösterilen Hunter lab ölçeğine göre belirlenmiştir. Hunter lab renk ölçeğinde L = 0 (siyah), L = 100 (beyaz); -a (yeşil) + a

(kırmızı); $-b$ (mavi) + b (sarı) renk değerleri kullanılmıştır. Her bir film örneğinde 5 farklı pozisyondan ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır [96].



Şekil 3.6 Hunter lab renk skalası [97]

Renk ölçüm cihazı (CR-300 Minolta Chromameter, Minolta Camera Co., Osaka, Japan) kullanılarak hazırlanan filmlerin saydırlık değeri C.I.E metoduna göre Y, x, y parametreleri kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin saydırlık (Y) değeri, her bir filmin hem beyaz zemin ($Y_{beyaz\ zemin}$) hem de siyah zemin ($Y_{siyah\ zemin}$) üzerindeki saydırlık değeri arasındaki ilişkiden yola çıkarak ve denklem 3.6' ya göre hesaplanmıştır [98].

$$\text{Saydırlık (\%)} = \left[\frac{Y_{siyah\ zemin}}{Y_{beyaz\ zemin}} \right] \times 100 \quad (3.6)$$

3.4.6 Mekanik Test

Zwick Roell (Germany) üniversal test cihazı kullanılarak filmlerin çekme dayanımı (TS, tensile strength) ve kopma anındaki uzama (%EB, elongation at break) değeri belirlenmiştir. Film örnekleri 1x5 cm ölçülerinde kesilmiş, kalınlık değeri Fowler IP54 marka mikrometre kullanılarak ölçülmüştür. İki çene arasındaki başlangıç mesafesi 25 mm, yük hücresi 2kN olarak ayarlanmış ve filmler 5 mm/dk hızında gerilmiştir. TestXpert yazılımı kullanılarak, her bir film örneğinden 3 ölçüm yapılarak TS ve EB değeri hesaplanmış ve bulunan değeri ortalaması alınmıştır.

3.4.7 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

A Bruker Tensor 27 marka Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi kullanılarak hazırlanan filmlerin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Ölçüm, $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve oda sıcaklığında tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir [19].

3.4.8 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi)

Taramalı elektron mikroskobu (Zeiss EVO® LS 10) kullanılarak hazırlanan film numunelerinin yüzey morfolojileri tespit edilmiştir. Film örnekleri önce vakum altında altın ile kaplanmış ve 10 kV'luk bir hızlanma voltajı kullanılarak incelenmiştir.

3.4.9 Termogravimetrik analiz (TG/DTA)

SII6000 Exstar TG/DTA 6300 test cihazı kullanılarak film örneklerinin termal davranışları incelenmiştir. Film örneklerinin testi $20-600\text{ °C}$ sıcaklığı arasında 20 °C/dk ısıtma hızında ve nitrojen akışı altında yürütülmüştür. Ağırlık kayıpları sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir.

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1 Film Yoğunluğu ve Kalınlık

Kalınlık, filmlerin çekme dayanımı, kopma anındaki uzama ve su buharı geçirgenliği gibi özelliklerini etkilediğinden, yenilebilir filmlerin ambalaj malzemeleri olarak kullanımının belirlenmesinde önemli bir rol oynar [99].

Kitosan ve kumkuat kabuğu ekstraktı (KKE) esaslı filmlerin kalınlık ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Hazırlanan filmlerin kalınlık değerlerinin 0,0554 ve 0,0670 mm, yoğunluk değerlerinin 0,79 ve 0,86 g/cm³ arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, film yapısındaki KKE konsantrasyonunun filmin kalınlığına ve yoğunluğuna bir etkisi olmadığını göstermektedir. Filmlerin kalınlıklarıyla birlikte, yoğunluklarının da değişmemesi kumkuat kabuğu ekstraktının kitosan filmine homojen olarak dağıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.1 Hazırlanan film örneklerinin kalınlık ve yoğunluk değerleri

	CH2	CH2KP5	CH2KP10	CH2KP20	CH2KP40
Yoğunluk (g/cm ³)	0,86±0,13	0,79±0,02	0,86±0,07	0,78±0,06	0,79±0,03
Kalınlık (mm)	0,067±0,001	0,0554±0,004	0,0612±0,003	0,0632±0,004	0,0554±0,002

4.2 Nem Miktarı, Şişme Derecesi ve Çözünürlük

Ambalaj filmleri, paketlenmiş ürünün nem seviyelerini muhafaza etmelidir. Bu nedenle, filmlerin nem içeriğinin belirlenmesi, gıda ambalaj uygulamaları için önemlidir [100]. Hazırlanan filmlerin nem miktarları (NM) Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1' de verilmektedir.

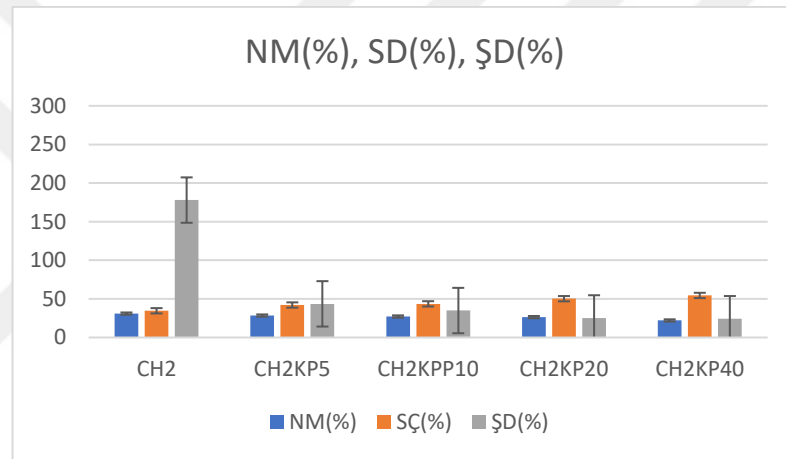
Saf kitosan ve KKE katkılı kitosan esaslı filmlerin nem miktarları %30,95 ile %22,5 arasında değiştiği görülmektedir. Kumkuat kabuğu ekstraktı içermeyen saf kitosan filminin en yüksek nem içeriğinin olması, su molekülleri ile kitosanın fonksiyonel grupları (-OH, -NH₂) arasında hidrojen bağları ile daha güçlü etkileşime girmesi yani kitosanın hidrofilik bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir [101]. Hazırlanan filmlerde KKE konsantrasyonunun artmasıyla ile filmlerin nem miktarının azalması, kitosan ile KKE arasındaki etkileşimlerin, kitosanın hidroksil gruplarının (-OH, -NH₂) su molekülleri ile hidrojen bağları kurmasını sınırlandırmasıyla açıklanabilir [102]. Benzer bir durum, Kadam ve ark, [103] tarafından yapılan çalışmada *Lepidium sativum* tohumu polifenolik ekstraktı katkılı kitosan esaslı filmleri için gözlemlenmiştir.

Şişme derecesi ve çözünürlük filmin suya karşı direncini etkileyen dolayısıyla gıdaların depolanması sırasında gıdanın kalitesini etkileyen iki önemli parametredir [19, 104]. Hazırlanan filmlerin şişme dereceleri Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1' de verilmektedir. Hazırlanan filmlerin şişme derecelerinin (ŞD) 177,96 %- 24,8 % aralığında değiştiği ve kumkuat kabuğu ekstraktı ilave edilmeden hazırlanan saf kitosan filminin 177,96 % şişme derecesi ile en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum kitosanın yapısındaki karboksilik grup gibi hidrofilik yapıların su molekülleri ile kolayca bağ yapabilmesi ile açıklanabilir [105]. Hazırlanan filmlerde KKE konsantrasyonunun artması ile filmlerin şişme derecesinde görülen azalma, kumkuat kabuğu ekstraktının içerisinde bulunan polifenol ile kitosan arasında oluşan etkileşim sonucunda daha az serbest hacim oluşması ve kitosan ile su arasındaki hidrojen bağların sınırlandırılmasıyla açıklanabilir [106].

Saf kitosan ve KKE katkılı kitosan filmlerin çözünürlük değerlerinin 34,58 ve 54,47% arasında değiştiği Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1'de görülmektedir. Saf kitosan filminin 34,58% ile en düşük çözünürlük değerine sahip olduğu görülmüştür. KKE katkılı filmlerin çözünürlük değerlerinin artması, kitosan ile KKE arasında oluşan etkileşimin hidrofobik yapıda olmamasıyla açıklanabilir [19].

Çizelge 4.2 Hazırlanan film örneklerinin nem miktarı, şişme derecesi ve çözünürlük değerleri

	NM (%)	SÇ (%)	ŞD (%)
CH2	30,95 ±0,88	34,58 ±0,15	177,96 ±2,55
CH2KP5	28,43 ±0,64	42,06 ±0,60	43,57 ±1,46
CH2KP10	27,18 ±0,59	43,55 ±0,97	34,9 ±2,08
CH2KP20	26,39 ±0,34	50,25 ±0,77	25,31 ±2,94
CH2KP40	22,05 ±0,95	54,47 ±0,94	24,28 ±7,31



Şekil 4.1 Hazırlanan film örneklerinin nem, şişme derecesi ve çözünürlük değerleri

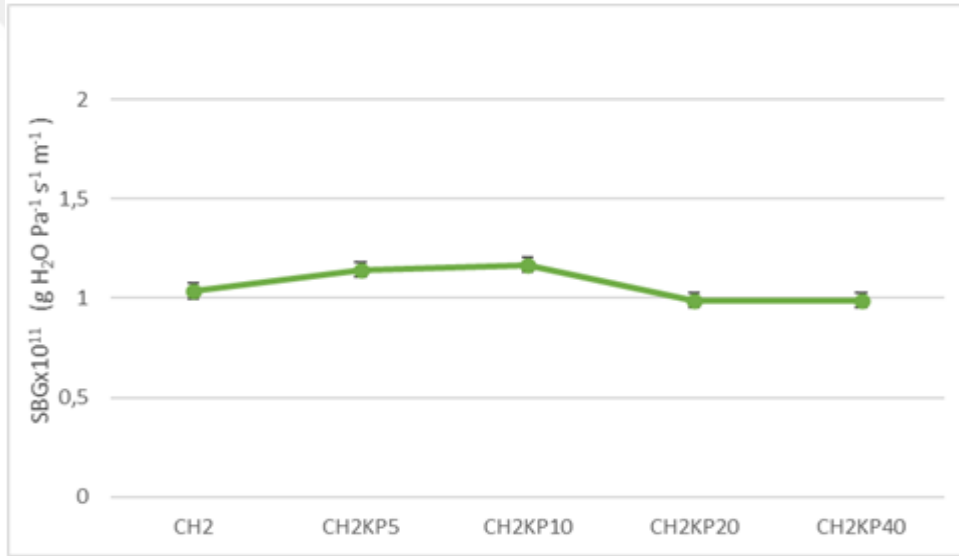
4.3 Su Buharı Geçirgenliği (SBG)

SBG, paketlenen gıdanın çevreye su transferini kontrol eden önemli bir ölçüttür. Yenilebilir film ile paketlenen gıdanın dehidrasyonunun önlenmesi için yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenliğinin mümkün olduğunca düşük olması önemlidir [107].

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2' de verilen değerlerde görüldüğü gibi filmlerin yapısına katılan kumkuat kabuğu ekstraktı filmlerin su buharı geçirgenliğini çok değiştirmemektedir. Bu sonuçlar filmlerin kalınlık ve yoğunluk değerlerinin değişmemesi ile ilişkilendirilmektedir. Filmlerin kalınlık ve yoğunluk değerlerinin değişmemesi sonucunda su buharı geçirgenliğinin değişmemesi beklenen bir durumdur.

Çizelge 4.3 Hazırlanan film örneklerinin su buharı geçirgenlik değerleri

Kod	SBGx10 ¹¹ (g H ₂ O Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻¹)
CH2	1,036 ±0,297
CH2KP5	1,143 ±0,767
CH2KP10	1,169 ±0,413
CH2KP20	0,989 ±0,208
CH2KP40	0,989 ±0,157



Şekil 4.2 Hazırlanan film örneklerinin su buharı geçirgenlik değerleri

4.4 Renk ve Saydamlık Ölçümü

Filmlerde renk, paketlenmiş ürünün tüketici tarafından kabul edilebilirliğini doğrudan olumlu yönde etkileyen önemli bir özelliktir [108]. Saf kitosan ve KKE katkılı kitosan filmlerin Hunter lab renk parametreleri (L, a, b) Çizelge 4.4' de gösterilmiştir. KKE katkılı kitosan esaslı filmlerde L (açıklık/koyuluk) değerinin azaldığı, a ve b değerinin arttığı görülmüştür. Bu durum KKE katkılı filmlerin saf kitosan filminden daha koyu, daha kırmızı ve sarıda olduğunu belirtir.

Film numunelerinin renk gibi saydamlık özellikleri de paketlenmiş gıdaların tüketiciler tarafından kabul edilmesini genellikle olumlu yönde etkiler. Bozulma tepkimelerini önlemek için ışık bariyerli gıda ambalaj filmlerinin üretilmesi arzu edilirken, diğer taraftan ambalaj içindeki gıda ürünlerini gösteren şeffaf filmlerin elde edilmesi için artan bir talep vardır [109].

KKE katkılı kitosan esaslı filmlerinin saydamlık değerleri, saf kitosan filmine göre önemli ölçüde arttığı Çizelge 4.4 'te görülmüştür. Saydamlık değerlerinin tanımına göre, saydamlık değerlerinin düşük olması, filmlerin daha saydam olduğunu gösterir [110]. Bu durumda en düşük saydamlık değerine sahip saf kitosan esaslı film (%10,45) tüm film örnekleri arasında en saydam olanıdır.

Çizelge 4.4 Hazırlanan film örneklerinin renk ve saydamlık değerleri

	L	a	b	Saydamlık (%)
CH2	93,2 ±0,33	0,31 ±0,16	5,45 ±0,42	10,45 ±0,49
CH2KP5	90,5 ±1,25	1,08 ±0,23	16,3 ±1,72	13,22 ±0,40
CH2KP10	86,84 ±0,97	1,25 ±0,25	31,52 ±0,35	16,45 ±0,28
CH2KP20	84,62 ±0,90	3,26 ±1,32	44,67 ±2,36	20,39 ±0,76
CH2KP40	81,8 ±0,95	6,46 ±0,40	53,88 ±0,81	26,14 ±1,37

4.5 Mekanik Test

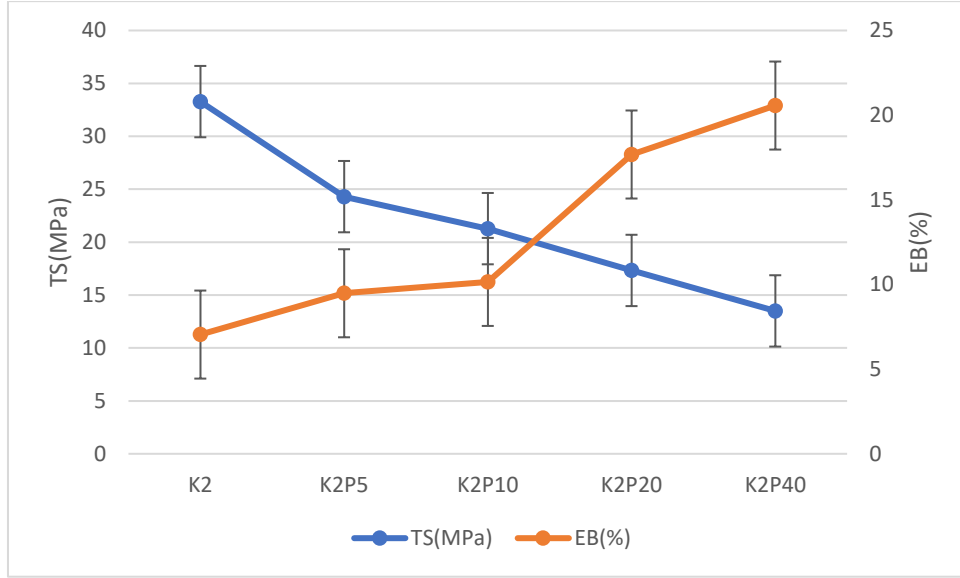
Filmlerin, gıda bütünlüğünün sağlanabilmesi ve paketlenmiş gıdaya ufak zarar verebilecek dış etkilere korunabilmesi açısından iyi mekanik özelliklere sahip olması

önemlidir. Çekme dayanımı (TS) ve kopma anındaki uzama (EB) filmin mekanik özelliğini yansıtan iki temel göstergedir. Çekme dayanımı, bir malzemenin kopmaya başlayana kadar çekme dayanımı altında direnme kabiliyetidir. Kopmada anında uzama ise bir filmin gerilme yeteneğini temsil eder [111, 112].

Filmlerin TS (Mpa) ve EB (%) değerleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Saf kitosan filminin TS değeri 33,28Mpa olarak belirlenmiş ve benzer değer Baron ve arkadaşları [11] tarafından yapılan çalışmada bulunmuştur. Kumkuat kabuğu ekstraktı ilave edilmeden hazırlanan saf kitosan filminin EB değeri 7,04% olarak belirlenmiş ve benzer değer Escarcega-Galaz ve arkadaşları [113] tarafından çalışmada bulunmuştur. Hazırlanan filmlerde KKE konsantrasyonunun artmasıyla TS değerinin azaldığı EB değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar KKE katkılı kitosan esaslı filmlerin, saf kitosan filmlere oranla daha esnek yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu davranış KKE içeriğindeki pektinin filmlerde plastikleştirici gibi davranması sonucunda oluştuğu söylenebilir [11]. Plastikleştiriciler kitosan zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri azaltır, film yapısının sertliğini yumuşatır ve polimer hareketliliğini artırır, böylece TS'yi azaltır ve EB gerginliğini artırır [112].

Çizelge 4.5 Hazırlanan film örneklerinin TS(Mpa) ve EB (%) değerleri

Film Kodları	TS (Mpa)	EB (%)
CH2	33,28 ±3,00	7,04 ±1,58
CH2KP5	24,3 ±4,56	9,48 ±4,37
CH2KP10	21,28 ±4,44	10,15 ±2,01
CH2KP20	17,33 ±4,17	17,68 ±4,85
CH2KP40	13,5 ±1,71	20,57 ±2,95

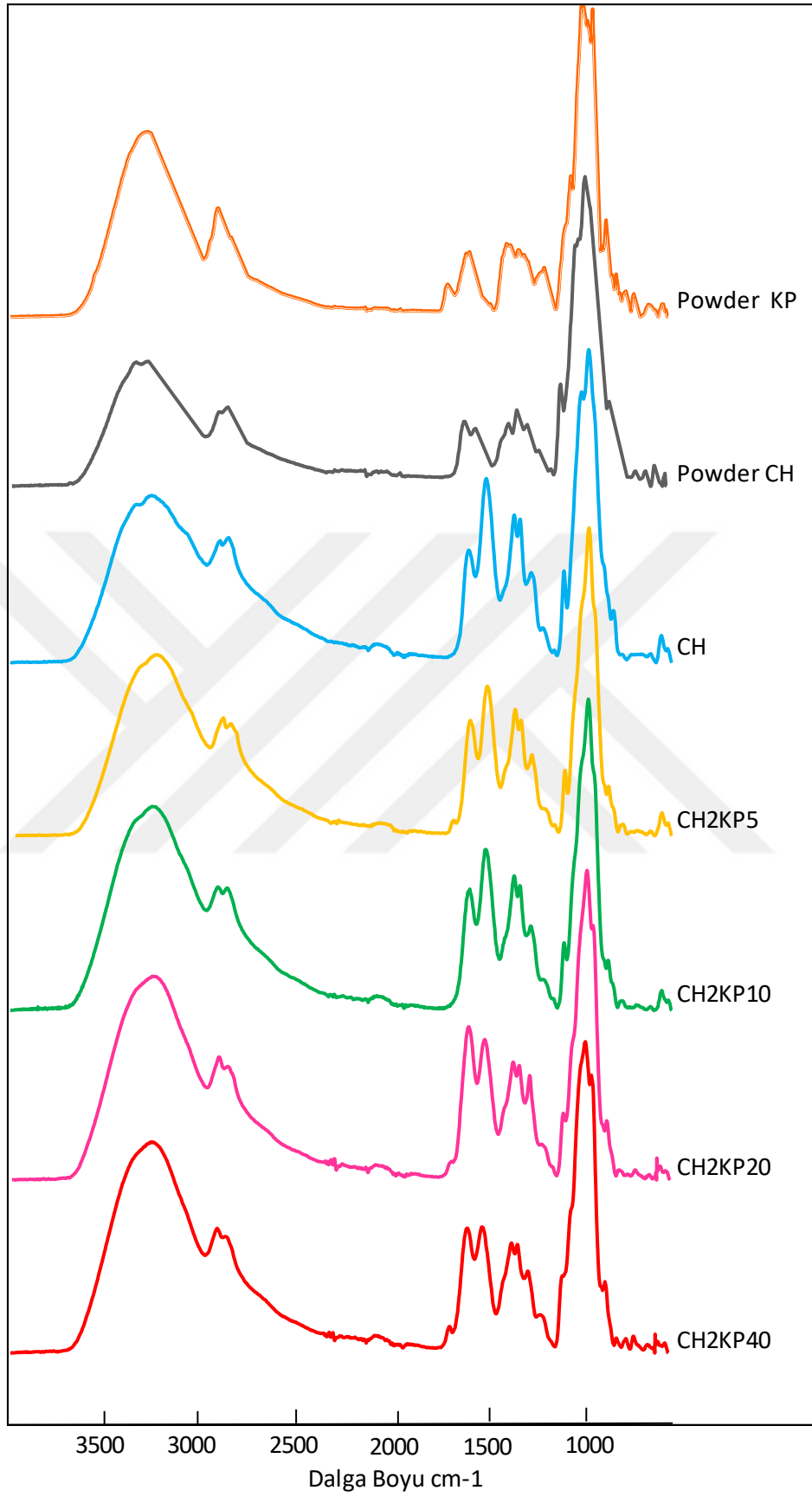


Şekil 4.3 Hazırlanan film örneklerinin TS(Mpa) ve EB (%) değerleri

4.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Saf kitosan ve KKE katkılı kitosan esaslı filmlerin FTIR analizi yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.4’de gösterilmektedir. Kitosan filme ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 3200-3400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenen pikler N-H ve O-H gerilim titreşim bantlarını, 2580-2950 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenen zayıf pikler C-H gerilim titreşim bantları göstermektedir. 1639 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} ve 1407 cm^{-1} dalga sayısındaki gözlemlenen pikler C=O gerilmesi (Amid 1), N-H eğilmesini ve C-N (Amid 3) gerilmesini göstermektedir [18, 114].

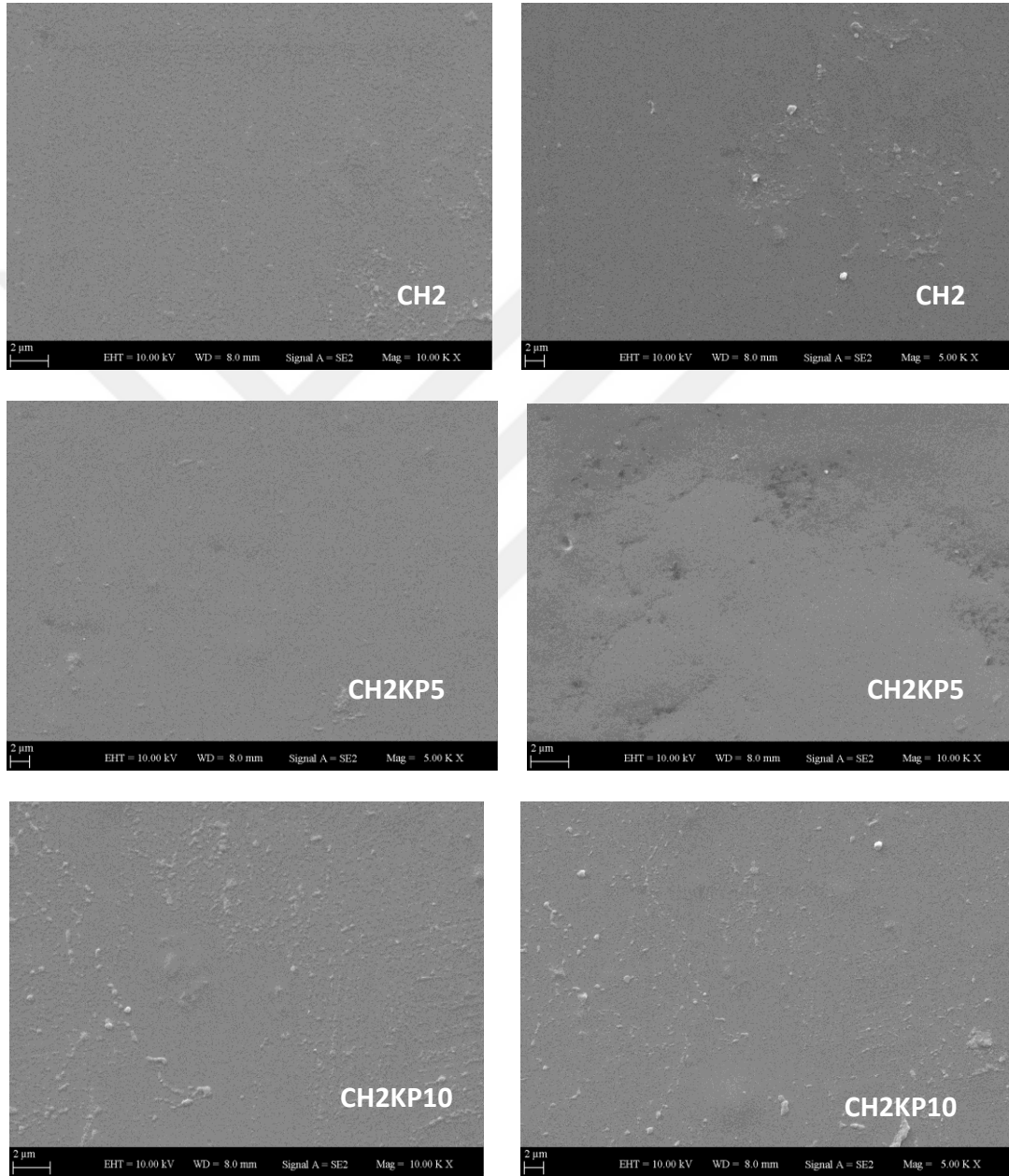
KKE katkılı kitosan filmlerin FTIR analizi incelendiğinde, karakteristik piklerin yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu durumun kitosan ile KKE arasındaki etkileşimden dolayı olabileceği düşünülmektedir [14].

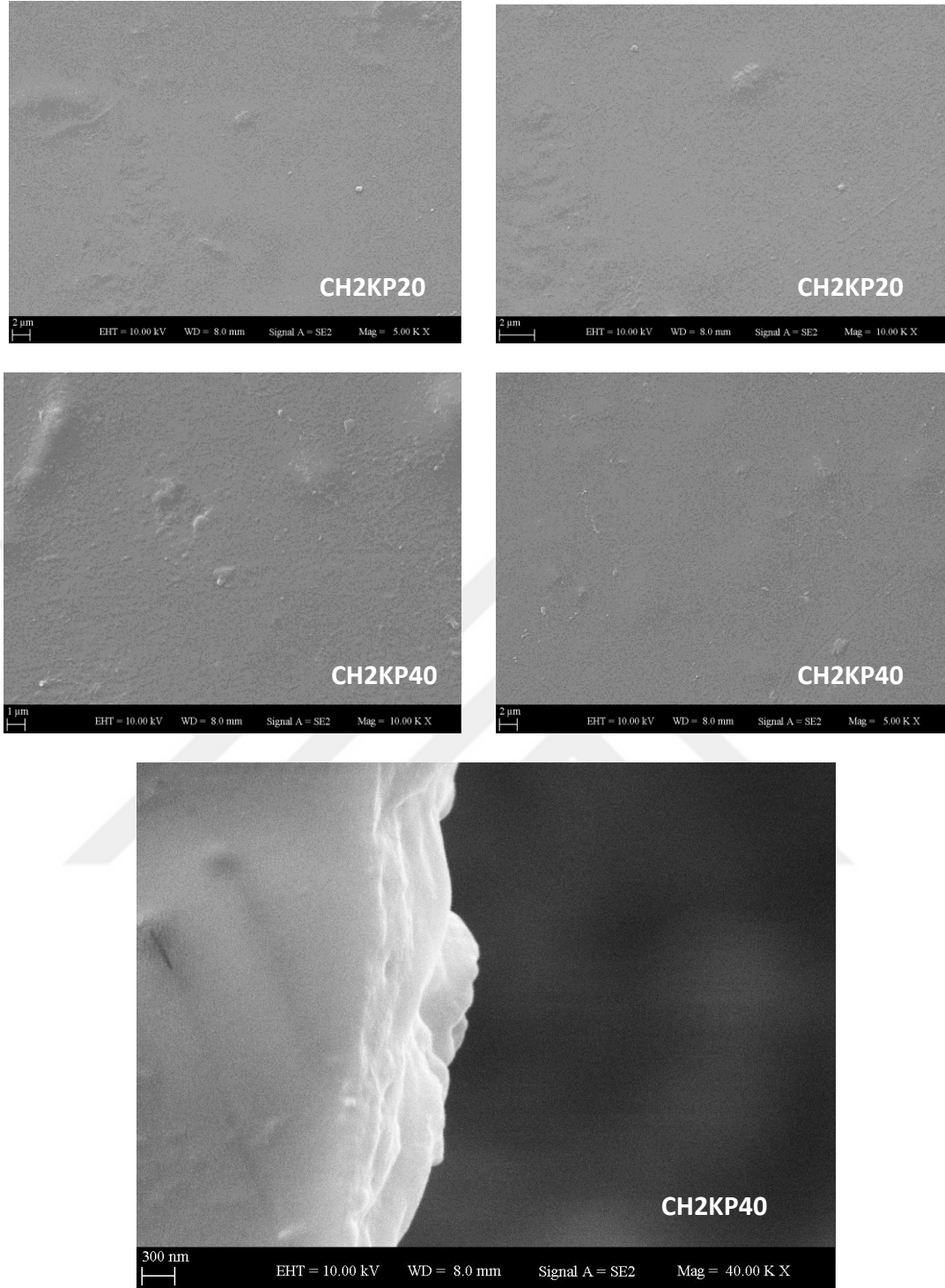


Şekil 4.4 Hazırlanan film örneklerini FTIR spektrumu

4.7 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi)

Saf kitosan ve KKE katkılı kitosan esaslı filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Hazırlanan filmlerin arasında bir fark olmadığı, filmlerin düzgün ve tekdüze halde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar KKE’nın kitosan filme homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir [13].



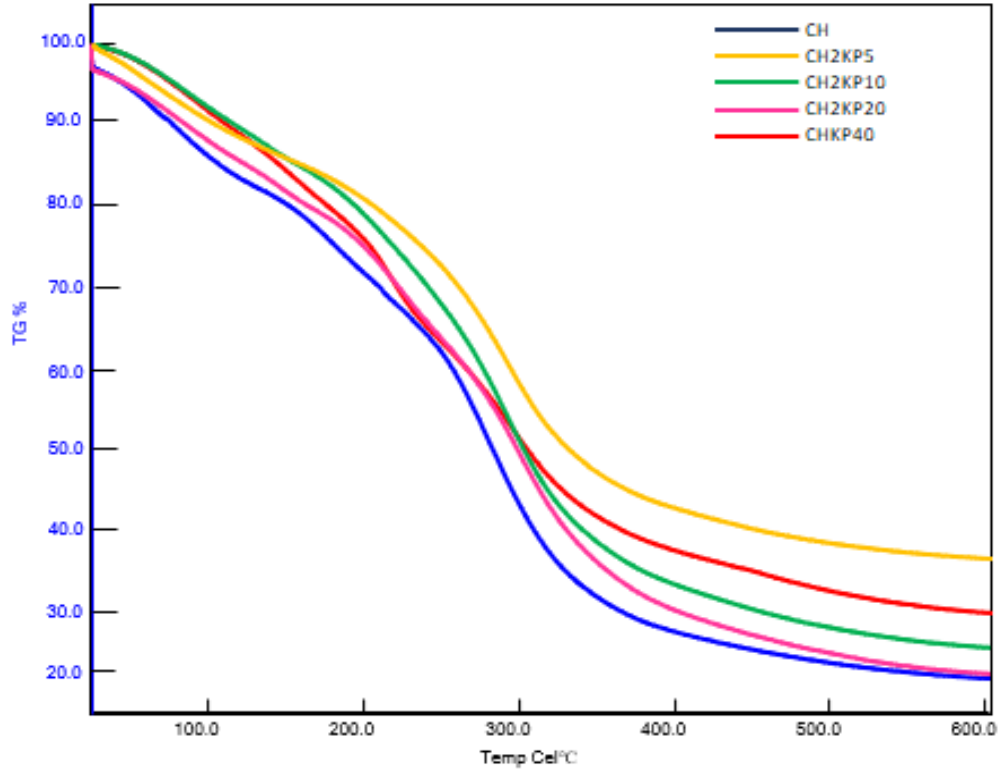


Şekil 4.5 Hazırlanan film örneklerinin SEM görüntüleri

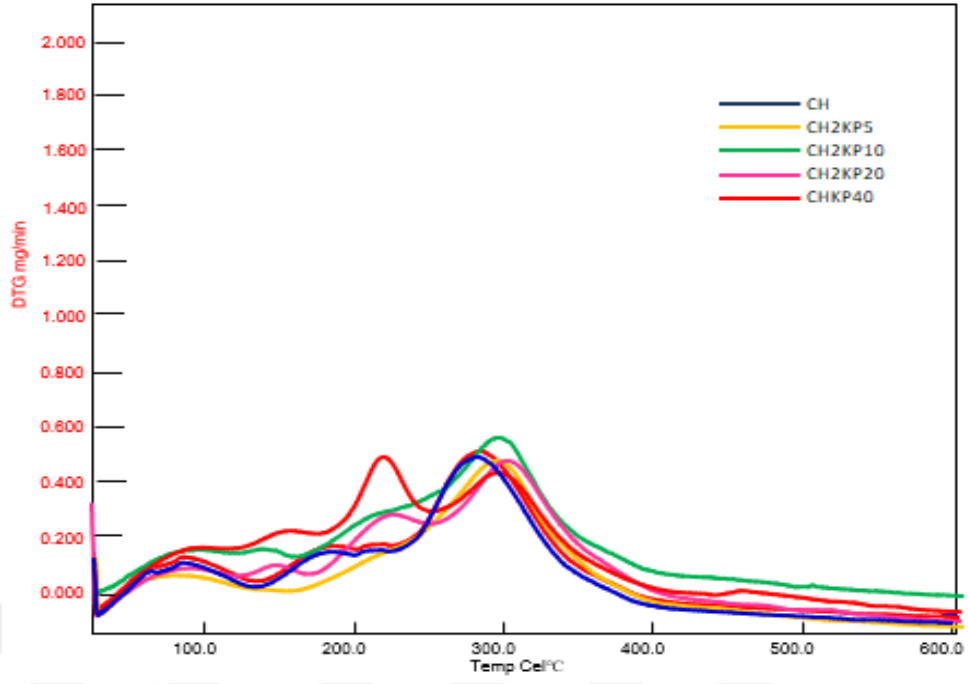
4.8 Termogravimetrik Analiz (TG/DTA)

Kumkuat kabuğu ekstraktı katkılı ve saf kitosan filminin termal davranışı Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Hazırlanan filmlerde görülen ilk kütle kaybı suyun buharlaşması ile ilişkilendirilmektedir. Kumkuat kabuğu ekstrakt oranı arttıkça hazırlanan filmlerde ilk

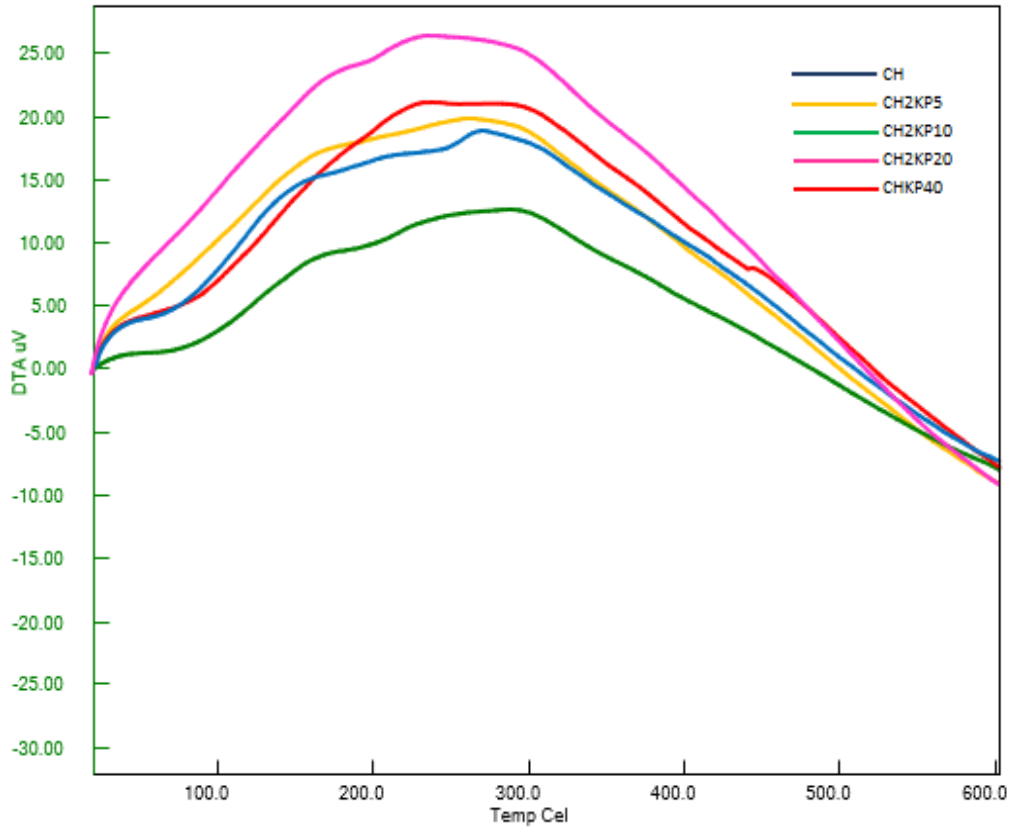
kütle kaybının azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar kumkuat kabuğu ekstrakt katkı filmlerin daha az su içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Sonraki kütle kayıpları ise gliserolün, kitosanın polimerik yapısının ve KKE'nin bozulması ile ilişkilendirilir. Kumkuat kabuğu ekstrakt katkı filmlerde termal stabilitenin değişmediği görülmektedir. Şekil 4.7'de termal stabilitenin değişmediği daha net görülürken, Şekil 4.8'de ise endotermik pikler görülmektedir.



Şekil 4.6 Hazırlanan film örneklerinin TG sonuçları



Şekil 4.7 Hazırlanan film örneklerinin DTG sonuçları



Şekil 4.8 Hazırlanan film örneklerinin DTA sonuçları

SONUÇ VE ÖNERİLER

Gıda ambalajlamada kullanılmak üzere sentetik plastiklere alternatif olması hedeflenen kitosan esaslı yenilebilir filmler çeşitli oranlarda (%5, %10, %20, %40) kumkuat kabuğu ekstraktının ana yapıya eklenmesi ile hazırlanmıştır.

Hazırlanan filmlerin kalınlık 0,0554- 0,0670 mm, yoğunlukları 0,79-0,86 g/cm³, su buharı geçirgenliği 1,169-0,989x 10¹¹ g H₂O Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻¹ değerleri arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin yapısına kumkuat kabuğu ekstraktı katılmasıyla filmlerin su buharı geçirgenliğinin, kalınlık ve yoğunluk değerlerinin çok değişmediği görülmüştür.

Saf kitosan ve kumkuat kabuğu ekstraktı ilave edilerek hazırlanan filmlerin nem miktarlarının %30,95 ve %22,05, şişme derecelerinin %34,58 ve %54,47, çözünürlük değerlerinin %177,96 ve %24,28 arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin yapısına kumkuat kabuğu ekstraktının katılmasıyla ve kumkuat kabuğu ekstraktının oranının artmasıyla nem miktarlarının ve şişme derecelerinin azaldığı, çözünürlük değerlerinin arttığı görülmüştür.

Film yapısına kumkuat kabuğu ekstraktının ilave edilmesiyle ve film yapısındaki kumkuat kabuğu ekstraktının artmasıyla çekme dayanımın 33,28 Mpa değerinden 13,5 Mpa değerine düştüğü, kopma anında uzamanın %7,04 değerinden %20,57 değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca kumkuat kabuğu ekstraktı katkılı filmlerin saf kitosan esaslı filmlere oranla daha koyu ve sarımsı bir renkte olduğu gözlemlenmiş, saydamlık değerinin artarak daha opak bir görüntüye sahip olduğu görülmüştür.

FTIR analizi ile hazırlanan filmlerde kumkuat kabuğu ekstraktının yapıya katıldığı, SEM görüntüleri ile bu ekstraktın filme homojen olarak dağıldığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada kumkuat ekstraktı ile hazırlanan filmlerin sergilediği nem miktarı, şişme derecesi, daha esnek ve iyi mekanik özellikleri ile mevcut gıda ambalajlarına alternatif olabileceği görülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Elsabee, M.Z. ve Abdou, E.S., (2013). "Chitosan Based Edible Films And Coatings: a Review", *Materials Science and Engineering C*,33(4):1819-1841.
- [2] Niamsa, N., Baimark, Y., (2009). "Preparation and Characterization of Highly Flexible Chitosan Films for Use as Food Packaging", *American Journal of Food*, 4(4): 162-169.
- [3] Kaya, M., Khadem, S., Çakmak, Y.S., Mujtaba, M., Ilk, S., Akyuz, L., Salaberria, A.M., Labidi, J., Abdulqadira, A.H., Deligoz, E., (2018). "Antioxidative and Antimicrobial Edible Chitosan Films Blended With Stem, Leaf And Seed Extracts of Pistacia Terebinthus For Active Food Packaging", *RSC Advances*, 8:3941-3950.
- [4] Singh, T.P., Chatli, M.K., Sahoo, J., (2015). "Development of Chitosan Based Edible Films: Process Optimization Using Response Surface Methodology", *Journal of Food Science and Technology*, 52(5):2530-43.
- [5] Lou, S.N. ve Ho, C.T., (2017). "Phenolic Compounds and Biological Activities of Small-Size Citrus: Kumquat and Calamondin", *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(1):162-175.
- [6] Zeng, H., Miao, S., Zhang, Y., Lin, S., Jian, Y., Tian, Y., Zheng, B., (2016). "Isolation, Preliminary Structural Characterization And Hypolipidemic Effect of Polysaccharide Fractions from Fortunella Margarita (Lour.) Swingle", *Food Hydrocolloids*, 52:126-136.
- [7] Lou, S.N., Lai, Y.C., Hsu, Y.S., Ho, C.T., (2016). "Phenolic Content, Antioxidant Activity and Effective Compounds of Kumquat Extracted by Different Solvents", *Food Chemistry*, 197:1-6.
- [8] Zeng, H., Zhang, Y., Zhao, Y., Tian, Y., Miao, S., Zheng, B., (2015). "Extraction Optimization, Structure and Antioxidant Activities of Fortunella Margarita Swingle Polysaccharides", *International Journal of Biological Macromolecules*, 74:232-42.
- [9] Palma, A. ve S. D'Aquino, (2018). "Kumquat— Fortunella japonica in Exotic Fruits", Academic Press, Sassari, Italy.
- [10] Jridi, M., Hajji, S., Ayed, B.H., Lassoued, I., Mbarek, A., Kammoun, M., Souissi, N., Nasri, M., (2014). "Physical, Structural, Antioxidant and Antimicrobial

- Properties of Gelatin-Chitosan Composite Edible Films", *International Journal of Biological Macromolecules*, 67:373-9.
- [11] Baron, D.R., Perez, L.L., Salcedo, M.J., Sobral, P., (2017) "Production and Characterization of Films Based on Blends of Chitosan from Blue Crab (*Callinectes Sapidus*) Waste and Pectin From Orange (*Citrus Sinensis* Osbeck)", *International Journal of Biological Macromolecules*, 98: 676–683.
 - [12] Ahmed, S. ve Ikram, S., (2016). "Chitosan and Gelatin Based Biodegradable Packaging Films with UV-Light Protection", *Journal of Photochemistry & Photobiology Biology*, 163:115–124.
 - [13] 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.
 - [14] Balti R., Massé A., Brosu, N., Rabaoui, L., Yacoubi, L., Sayari, N., Mansour, M., (2017). "Development and Characterization of Bioactive Edible Films From spider Crab (*Maja Crispata*) Chitosan Incorporated with *Spirulina* extract", *International Journal of Biological Macromolecules*, 105:1464–1472.
 - [15] Wang, Y.C., Chuang, Y.C., Hsu, H.W., (2008). "The Flavonoid, Carotenoid and Pectin Content In Peels of Citrus Cultivated in Taiwan", *Food Chemistry*, 106:277-284.
 - [16] Kalaycıoğlu, A., Torlak, E., Evingür, G., Özen, İ., Erim, B., (2017). "Antimicrobial and Physical Properties of Chitosan Films Incorporated with Turmeric Extract", *International Journal of Biological Macromolecules*, 101:882–888.
 - [17] Mei, J., Yuan, Y., Guo, Q., Wu, Y., Li, Y., Yu, H., (2013). "Characterization and Antimicrobial Properties of Water Chestnut Starch-Chitosan Edible Films", *International Journal of Biological Macromolecules*, 61:169-74.
 - [18] Homez-Jara, A., Daza, L.D., Aguirre, D.M., Muñoz, J.A., Solanilla, J.F., Váquiro, H.A., (2018). "Characterization of Chitosan Edible Films Obtained with Various Polymer Concentrations and Drying Temperatures", *International Journal of Biological Macromolecules*, 113:1233-1240.
 - [19] Rodríguez-Núñez, J.R., Madera-Santana, T.J., Sánchez-Machado, D.I., López-Cervantes, J., Valdez, H.Z., (2013). "Chitosan/Hydrophilic Plasticizer-Based Films: Preparation, Physicochemical and Antimicrobial Properties", *Journal of Polymers and the Environment*, 22:41-51.
 - [20] Pranoto, Y., Rakshit, S.K., Salokhe, V.M., (2005). "Enhancing Antimicrobial Activity of Chitosan Films by Incorporating Garlic Oil, Potassium Sorbate and Nisin", *LWT - Food Science and Technology*, 38:859- 865.
 - [21] Mohammadi, R., Mohammadifar, M.A., Rouhi, M., Kariminejeda, M., Mortazavian, A.M., Sadeghi, E., Hasanvand, S., (2017). "Physico-Mechanical and Structural Properties of Eggshell Membrane gelatin- Chitosan Blend Edible Films", *International Journal of Biological Macromolecules*, 107:406-41.

- [22] Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J.A., Voilley, A. (1998). "Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38:299-313.
- [23] Oğuzhan Yıldız, P., Yangilar, F., (2016). "Yenilebilir Film ve Kaplamaların Gıda Endüstrisinde Kullanımı", *BEU Journal of Science*, 5:27-35.
- [24] Durupınar, Ü., (2015). Keçiboynuzu Çekirdeği Bazlı Kaplamaların Lokumun Raf Ömrünü Uzatmada Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [25] Erkmén O. ve Barazi, A.O., (2018). "General Characteristics of Edible Films", *Journal of Food Biotechnology Research*, 2:1-4.
- [26] Salgado, P.R., Ortiz, C., M., Musso, Y., S., Di Giorgio, L., Mauri, A., N., (2015). "Edible Films and Coatings Containing Bioactives" *Current Opinion in Food Science*, 5: 86-92.
- [27] Valdés, A., Ramos, M.; Beltrán, A.; Jiménez, A.; Garrigós, M.C., (2017). "State of The Art of Antimicrobial Edible Coatings for Food Packaging Applications", *Coatings*, 7: 1-23
- [28] Falguera, V., Quintero, J.P., Jiménez, A., Muñoz, J.A., Ibarz, A., (2011). "Edible Films and Coatings: Structures, Active Functions and Trends in Their Use", *Trends in Food Science & Technology*, 22:292-303.
- [29] Mellinas, C., Valdés, A., Ramos, M., Burgos, N., del Garrigós, M.C. Jiménez, A., (2016). "Active Edible Films Current State and Future Trends", *Journal of Applied Polymer Science*, 133: 1-15.
- [30] Poonia, A., (2017). "Antimicrobial Edible Films and Coatings for Fruits and Vegetables", in *Exploring the Nutrition and Health Benefits of Functional Foods*, Banaras Hindu University, India.
- [31] Srinivasa, P.C. ve Tharanathan, R.N., (2007). "Chitin/Chitosan Safe, Ecofriendly Packaging Materials with Multiple Potential Uses", *Food Reviews International*, 23:53-72.
- [32] O. Skurtys, C. Acevedo, F. Pedreschi, J. Enronoe, F. Osorio, J.M. Aguilera, (2010). *Food Hydrocolloid Edible Films and Coatings*, Nova Science Publishers, Inc., Santiago, Chile.
- [33] Chiralt, A., Martínez, C.G., Vargas, M., Atares, L., (2018). *Edible films and coatings from proteins. Proteins in Food Processing*, Second Edition, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Valencia, Spain.
- [34] Rhim, J.W. ve P.K. Ng, (2007). "Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4):411-33.
- [35] Hassan, B., Chatha, S.A.S., Hussain, A.I., Zia, K.M., Akhtar, N., (2018). "Recent Advances on Polysaccharides, Lipids and Protein Based Edible Films and Coatings: A Review", *International Journal of Biological Macromolecules*, 109:1095-1107.

- [36] Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Walter, P., (2002). *Molecular Biology of the Cell*. Fourth Edition, New York, Garland Science.
- [37] Wittaya, T., Protein-Based Edible Films: Characteristics and Improvement of Properties, in *Structure and Function of Food Engineering*, New York.
- [38] Zhang, C., Wang, Z., Li, Y., Yang, Y., Ju, X., He, R., (2019). "The Preparation and Physiochemical Characterization of Rapeseed Protein Hydrolysate-Chitosan Composite Films", *Food Chemistry*, 272:694-701.
- [39] Benjakul, S., Artharn, A., Prodpran, T., (2008). "Properties of Protein-Based Film From Round Scad (*Decapterus Maruadsi*) Muscle as Influenced By Fish Quality", *LWT - Food Science and Technology*, 41(5):753-763.
- [40] Zheng, Y., Monty, J., Linhardt, R.J., (2015). "Polysaccharide-Based Nanocomposites and Their Applications", *Carbohydrate Research*, 405:23-32.
- [41] Janjarasskul, T. ve Krochta, J.M., (2010). "Edible Packaging Materials", *Annual Review of Food Science and Technology*, 1:415-48.
- [42] Dhanapal, A., Sasikala, P., Rajamani, L., Kavitha, V., Yazhini, G., Banu, M.S., (2012). "Edible Films From Polysaccharides", *Food Science and Quality Management*, 3: 2224-6088.
- [43] Torlak, E., (2009). Doğal Antimikrobiyal Maddeler İle Hazırlanan Yenilebilir ve Kaplanmış Plastik Filmlerin Gıda Kaynaklı Bazı Patojenlere Etkileri, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [44] Tural, S., (2016). Hamsi Atıklarından Antimikrobiyal ve Antioksidan Katkılı Yenilebilir Film Üretimi ve Hamsi Filetolarında Kullanımı, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [45] Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J.A., Vázquez, M., (2017). "Polysaccharide-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review", *Food Hydrocolloids*, 68:136-148.
- [46] Valdés, A., Burgos, N., Jiménez, A., Garrigós, M.C., (2015). "Natural Pectin Polysaccharides as Edible Coatings", *Coatings*, 5(4):865-886.
- [47] Cutter, C.N., (2006). "Opportunities for Bio-Based Packaging Technologies To Improve The Quality And Safety of Fresh and Further Processed Muscle Foods", *Meat Science*, 74:131-42.
- [48] Galus, S. ve Kadzińska, J., (2015). "Food Applications of Emulsion-Based Edible Films and Coatings", *Trends in Food Science & Technology*, 45:273-283.
- [49] Rhim, J.W. ve Shellhammer, T.H., (2005). Lipid-based edible films and coatings, *Innovations in Food Packaging*, 21:362-383.
- [50] Aydin, F., Kahve, H.I., Ardic, M., (2017). "Lipid Based Edible Films", *Journal of Scientific and Engineering Research*, 4:86-92.
- [51] Dehghani, S., Hosseini, S.V., Regenstein, J.M., (2018). "Edible Films and Coatings in Seafood Preservation: A Review", *Food Chemistry*, 240:505-513.

- [52] Cha, D.S., Chinnan, M.S., (2004). "Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44: 223-37.
- [53] Wang, L., Auty, M.A.E., Kerry, J.P., (2010). "Physical Assessment of Composite Biodegradable Films Manufactured Using Whey Protein Isolate, Gelatin and Sodium Alginate", *Journal of Food Engineering*, 96:199-207.
- [54] Arnon-Rips, H. ve Poverenov, E., (2018). "Improving Food Products' Quality and Storability By Using Layer By Layer Edible Coatings", *Trends in Food Science & Technology*, 75:81-92.
- [55] Tural, S., Sarıcaoğlu, F.T., Turhan, S., (2017). "Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri, Uygulama Yöntemleri, Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları", *Akademik Gıda*, 15:84-94.
- [56] Han, J.H., (2005). *Innovations in Food Packaging*, 1st Edition, Elsevier Academic Press, California.
- [57] Vieira, M.G.A., Da Silva, M.A., Dos Santos, L.O., Beppu, M.M., (2011). "Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review", *European Polymer Journal*, 47:254-263.
- [58] Espitia, P.J.P., Du, W.X., Avena-Bustillos, R.J.D., Soares, F.F.R., McHugh, T.H., (2014). "Edible Films From Pectin: Physical-Mechanical and Antimicrobial Properties- A Review", *Food Hydrocolloids*, 35:287-296.
- [59] Mkandawire, M., Aryee, A.N.A., (2018). "Resurfacing and Modernization of Edible Packaging Material Technology", *Current Opinion in Food Science*, 19:104-112.
- [60] Doğangün Bahtimur, E., (2018). *Limon Kabuklarından Antimikrobiyal Özellikli Yenilebilir Film Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- [61] Shulga, O., Chernaya, A., Arsenieva, L., (2016). "Influence of Organic Plasticizers on Sensory, Physical-Mechanical Properties and Chemical Changes of Biodegradable Films", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(84):36-42.
- [62] Grumezescu, A.M. ve Holban, A.M., (2018). *Food Packaging and Preservation*, 1st Edition, Academic Press.
- [63] Çağrı, A., Ustunol, Z., Ryser, R.T., (2004). "Antimicrobial Edible Films and Coatings", *Journal of Food Protection*, 67: 833-848.
- [64] Huber, K.C. ve Embuscado, M.E., (2009). *Edible Films and Coatings for Food Applications*, NY Springer Science.
- [65] Garcia, M.P.M., Carmen Gómez-Guillén, M., Elvira López-Caballero, M., Barbosa-Cánovas, G.V., (2016). *Edible Films and Coatings: Fundamentals and Applications*. First Edition, CRC Press, Florida.
- [66] Otoni, C.G., Avena-Bustillos, R.J., Azeredo, H. M. C., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L.H.C., McHugh, T.H., (2017). "Recent Advances on Edible Films

Based on Fruits and Vegetables-A Review", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5): 1151-1169.

- [67] Tharanathan, R.N., (2003). "Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future", *Trends in Food Science & Technology*, 14:71-78.
- [68] Tufan, M., (2017). Ayçiçeği Sapından Yenilebilir Cmc Film Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [69] Gutiérrez, T.J., (2018). *Polymers for Food Applications*, Springer, Switzerland.
- [70] Özkılıç, B., (2012). Bitkisel Proteinlerden Yenilebilir Film Elde Edilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [71] Akşehir, K., (2013). Ak Dut (*Morus Alba*) ve Kara Dut (*Morus Nigra*) Meyvelerinden Elde Edilen Yenilebilir Filmlerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [72] Gökkaya, B., (2004). Development And Characterization of Some Composite (Wpi, Spi and Cmc Based) Edible Films, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- [73] Bulut, M.O. ve Elibüyük, U. (2017). "Yengeç Kitininden Kitosan Üretimi", *Erzincan Üniversitesi Erzincan University Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10:213-219.
- [74] Muxika, A., Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., de la Caba, K. (2017). "Chitosan as A Bioactive Polymer: Processing, Properties and Applications", *International Journal of Biological Macromolecules*, 105:1358-1368.
- [75] Akyuz, L., Kaya, M., Koc, B., Mujtaba, M., İlk S., Labidi, J., Salaberria, A.M., Cakmak Y.S., Yildiz, A., (2017). "Diatomite as A Novel Composite Ingredient for Chitosan Film with Enhanced Physicochemical Properties", *International Journal of Biological Macromolecules*, 105:1401-1411.
- [76] El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., Lahsini, A., (2018). "Extraction, Chemical Modification and Characterization of Chitin and Chitosan", *International Journal of Biological Macromolecule*, 120:1181-1189.
- [77] Yuan, Y., Chesnutt, B.M., Haggard, W.O., Bumgardner, J.D., (2011). "Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures", *Materials (Basel)*, 4:1399-1416.
- [78] Özdemir, A., (2014). "Kitin, Kitosanın Fonksiyonel Özellikleri ve Kullanım Alanları", *Türkiye Kimya Derneği*, 44: 104-117.
- [79] Dutta, P.K., Tripathia, S., Mehrotra, G.K., Dutta, J., (2009). "Perspectives for Chitosan Based Antimicrobial Films in Food Applications", *Food Chemistry*, 114:1173-1182.
- [80] Dos Santos, Z.M., Caroni, A.L., Pereira, M.R., da Silva, D.R., Fonseca, J.L., (2009). "Determination of Deacetylation Degree of Chitosan: A Comparison Between

- Conductometric Titration and CHN Elemental Analysis", *Carbohydrate Research*, 344: 2591-2595.
- [81] Peng, L.W., Sheu, M.J., Lin, L.Y., Wu, C.T., Chiang, H.M., Lin, W.H., Lee, M.C., Chen, H.C., (2013). "Effect of Heat Treatments on The Essential Oils of Kumquat (*Fortunella Margarita* Swingle)", *Food Chemistry*, 136:532-537.
 - [82] Barreca, D., Bellocco, E., Caristi, C., Leuzzi, U., Gattuso, G., (2011). "Kumquat (*Fortunella Japonica* Swingle) Juice: Flavonoid Distribution and Antioxidant Properties", *Food Research International*, 44:2190-2197.
 - [83] Chen, W., Liu, Y., Jiao, B., (2016). "Dissipation Behavior of Five Organophosphorus Pesticides in Kumquat Sample During Honeyed Kumquat Candied Fruit Processing", *Food Control*, 66:87-92.
 - [84] United States Department of Agricultural Research Service, National Nutrient Database for Standard Reference Legacy Release, USDA Food Composition Databases, <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/>, 20 Kasım 2018.
 - [85] Choi, H.S., (2005). "Characteristic Odor Components of Kumquat (*Fortunella japonica* Swingle) Peel Oil", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53:1642-1647.
 - [86] Liu, Y., Liu, Y., Liu, Y., Liu, H., Shang, Y., (2018). "Evaluating Effects of Ellagic Acid on The Quality of Kumquat Fruits During Storage", *Scientia Horticulturae*, 227:244-254.
 - [87] Sadek, E.S., Makris, D.P., Kefalas, P., (2009). "Polyphenolic Composition and Antioxidant Characteristics of Kumquat (*Fortunella Margarita*) Peel Fractions", *Plant Foods for Human Nutrition*, 64:297-302.
 - [88] 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, Afyon.
 - [89] Jouki, M., Hazaei, N., Ghasemlou, M., Hadinezhad, M., (2013). "Effect of Glycerol Concentration on Edible Film Production From Cress Seed Carbohydrate Gum", *Carbohydrate Polymers*, 96(1):39-46.
 - [90] Siripatrawan, U., Harte, B.R., (2010). "Physical Properties and Antioxidant Activity of An Active Film From Chitosan Incorporated with Green Tea Extract" *Food Hydrocolloids*, 24:770-775.
 - [91] Dehnad, D., Emam-Djome, Z., Mirzaei, H., Jafari, S.M., Dadash, S., (2014). "Optimization of Physical and Mechanical Properties for Chitosan-Nanocellulose Biocomposites", *Carbohydrate Polymers*, 105:222-228.
 - [92] Alves, V.D., Ferreira, A.R., Costa, N., Freitas, F., Reis, M.A.M., Coelho, I.M. (2011). "Characterization of Biodegradable Films From The Extracellular Polysaccharide Produced By *Pseudomonas Oleovorans* Grown on Glycerol Byproduct", *Carbohydrate Polymers*, 83:1582-1590.
 - [93] Musso, Y.S., Salgado, P.R., Mauri, A.N., (2017). "Smart Edible Films Based on Gelatin and Curcumin", *Food Hydrocolloids*, 66:8-15.

- [94] Gennadiou, A., Weller, C.L., Testin, R.F. (1993). "Modification of Physical and Barrier Properties of Edible Wheat Gluten-Based Films", *Cereal Chemistry*, 70:426-429.
- [95] Jha, S.N., (2010). *Colour Measurements and Modeling*, in *Nondestructive Evaluation of Food Quality*, Punjab, India.
- [96] Do A. Sobral, P.J., dos Santos, J.S., García, F.T., (2005). "Effect of Protein and Plasticizer Concentrations in Film Forming Solutions on Physical Properties of Edible Films Based on Muscle Proteins of A Thai Tilapia", *Journal of Food Engineering*, 70:93-100.
- [97] Arham, R., Mulyati, M.T., Metusalach, M., Salengke, S., (2016). "Physical and Mechanical Properties of Agar Based Edible Film With Glycerol Plasticizer", *International Food Research Journal*, 23:1669-1675.
- [98] Leceta, I., Guerrero, P., de la Caba, K. (2013). "Functional Properties of Chitosan-Based Films", *Carbohydrate Polymers*, 93:339-46.
- [99] Wang, X., Xie, Y., Ge, H., Chen, L., Wang, J., Zhang, S., Guo, Y., Li, Z., Feng, X., (2018). "Physical Properties and Antioxidant Capacity of Chitosan/Epigallocatechin-3-Gallate Films Reinforced With Nano-Bacterial Cellulose". *Carbohydrate Polymers*, 179:207-220.
- [100] Wang, L., Dong, Y., Men, H., Tong, J., Zhou, J., (2013). "Preparation and Characterization of Active Films Based on Chitosan Incorporated Tea Polyphenols", *Food Hydrocolloids*, 32:35-41.
- [101] Kadam, D. ve Lele, S.S., (2018). "Cross-Linking Effect of Polyphenolic Extracts of *Lepidium Sativum* Seedcake on Physicochemical Properties of Chitosan Films". *International Journal of Biological Macromolecules*, 114:1240-1247.
- [102] Rui, L., Xie, M., Hu, B., Zhou, L., Yin, D., Zeng, X., (2017). "A Comparative Study on Chitosan/Gelatin Composite Films With Conjugated or Incorporated Gallic Acid", *Carbohydrate Polymers*, 173:473-481.
- [103] Souza, V.G.L., Fernando, A.L., Pires, J.R.A., Rodrigues, P.F., Lopes, A.A.S., Fernandes, F.M.B., (2017). "Physical Properties of Chitosan Films Incorporated With Natural Antioxidants", *Industrial Crops and Products*, 107: 565-572.
- [104] Mayachiew, P., Devahastin, S., (2010). "Effects of Drying Methods and Conditions on Release Characteristics of Edible Chitosan Films Enriched With Indian Gooseberry Extract", *Food Chemistry*, 118(3): 594-601.
- [105] Salama, H.E., Abdel Aziz, M.S., Sabaa, M.W., (2018). "Novel Biodegradable and Antibacterial Edible Films Based on Alginate and Chitosan Biguanidine Hydrochloride", *International Journal of Biological Macromolecule*, 116:443-450.
- [106] Galus, S., (2018). "Functional Properties of Soy Protein Isolate Edible Films as Affected By Rapeseed Oil Concentration", *Food Hydrocolloids*, 85:233-241.

- [107] Sogut, E., Seydim, A.C., (2018). "Development of Chitosan and Polycaprolactone Based Active Bilayer Films Enhanced With Nanocellulose and Grape Seed Extract", *Carbohydrate Polymers*, 195:180-188.
- [108] Wang, W., Zhang, K., Li, C., Cheng, S., Zhou, J., Wu, Z., (2018). "A Novel Biodegradable Film From Edible Mushroom (*F. Velutipes*) By Product: Microstructure, Mechanical and Barrier Properties Associated With The Fiber Morphology", *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 47: 153-160.
- [109] Ansorena, M.R., Marcovich, N.E., Pereda, M., (2018). *Food Biopackaging Based on Chitosan*, Handbook of Ecomaterials, Springer International Publishing, Mar del Plata, Argentin.
- [110] Cerqueira, M.A., Souza, B.W.S., Teixeira, J.A., Vicente, A.A., (2012). "Effect of Glycerol and Corn Oil on Physicochemical Properties of Polysaccharide Films – A Comparative Study", *Food Hydrocolloids*, 27:175-184.
- [111] Escarcega-Galaz, A.A., Sánchez-Machado D.I., López-Cervantes J., Sanches-Silva A., Madera-Santana T.J., Paseiro-Losada P., (2018). "Mechanical, Structural and Physical Aspects of Chitosan-Based Films as Antimicrobial Dressings", *International Journal of Biological Macromolecules*, 116: 472-481.
- [112] Li, j., (2008). *Characterization and Performance Improvement of Chitosan Films as*, University of Tennessee, Doctoral Dissertation, Knoxville, Tennessee, ABD.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatmagül ŞAHİN
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.03.1989, Düzce
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : fatmagulsahin@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2015

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017-Halen	Tekno Kauçuk	Üretim Mühendisi
2016-2017	Trelleborg	Proses Mühendisi
2015-2016	Gentuğ Tekstil	Ar-Ge Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Sahin, F., Hut, G.N., Küçük, İ., ve Doymaz, İ., (2018). “Edible Films Based on Chitosan:Preparation and Physico-Chemical Evaluation”, 4th International Conference on New Trends in Chemistry, ICNTC, MAY 11-13 2018, St Petersburg, Rusya.
2. Sahin, F. Ve Küçük, İ., (2018). “Preparation and Characterization of Chitosan Based Edible Food Packaging Films Incorporated with Kumquat Peel Extract”, International Conference on Engineering Technologies, ICENTE'18, 26-28 October 2018, Konya-Turkey

