



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



TOZ TATLI KARIŞIMLARINDA SÜRDÜRÜLEBİLİR AMBALAJLAMA UYGULAMALARI VE HIZLANDIRILMIŞ RAF ÖMRÜ ÇALIŞMALARI

Yüksek Lisans Tezi

Can TÜRKSEVER

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İzmir
2023

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**TOZ TATLI KARIŞIMLARINDA SÜRDÜRÜLEBİLİR
AMBALAJLAMA UYGULAMALARI VE
HIZLANDIRILMIŞ RAF ÖMRÜ ÇALIŞMALARI**

Can TÜRKSEVER

Danışman: Doç. Dr. Özlem ESMER

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Gıda Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir
2023

Can TÜRKSEVER tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Toz Tatlı Karışımlarında Sürdürülebilir Ambalajlama Uygulamaları ve Hızlandırılmış Raf mr çalışmaları” başlıklı bu alışma E Lisansüstü Eēitim ve ēretim Ynetmeliēi ile E Fen Bilimleri Enstitüsü Eēitim ve ēretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan deēerlendirilerek savunmaya deēer bulunmuş vetarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliēi/oyokluēu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri yeleri:

İmza

Jüri Başkanı	:	
Raportör ye	:	
ye	:	



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Toz Tatlı Karışımlarında Sürdürülebilir Ambalajlama Uygulamaları ve Hızlandırılmış Raf Ömrü Çalışmaları” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

.... / / 20..

İmzası

Adı-Soyadı

Can TÜRKSEVER



ÖZET

TOZ TATLI KARIŞIMLARINDA SÜRDÜRÜLEBİLİR AMBALAJLAMA UYGULAMALARI VE HIZLANDIRILMIŞ RAF ÖMRÜ ÇALIŞMALARI

TÜRKSEVER, Can

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özlem ESMER

Ocak 2023, 74 sayfa

Küresel çapta kısıtlı kaynakların tüketimi ve bu kaynakların tüketiminin çevreye olumsuz etkisine duyulan endişe ve hassasiyet giderek artmaktadır. Buna istinaden sürdürülebilir ambalajlama çalışmalarına olan eğilim de artmaktadır. Ambalajın tüketiminde de en büyük pay gıda ambalajlarında olup bu çalışmaların gıda üzerindeki etkisinin ortaya konulması önemlidir. Dolayısı ile gıdanın hedeflenen raf ömrüne yönelik ambalaj ihtiyacının da optimize edilmesi ve gerekli düzeyde mekanik ve geçirgenlik özelliklere sahip ambalaj malzemelerinin tercih edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, toz puding ambalajlarının mevcutta kullanılan PET (Polietilen Tereftalat)/Al-Folyo(Alüminyum folyo)/LDPE (Düük yoğunluklu polietilen) yerine; metal tüketimi düşük, plastik tüketimi düşük veya geri dönüştürülebilir alternatiflerinin değerlendirilmesi ve hızlandırılmış depolama koşullarındaki raf ömrünün tahminlenmesi amaçlanmıştır. 2 aşamada gerçekleştirilen çalışmanın 1.aşamasında, toz puding karışımının adsorpsiyon izoterminin denge nem içeriği belirlenmiştir. 2.aşamada ise 4 farklı ambalaj malzemesine ambalajlanmış ürünün sabit bağıl nemde sıcaklığa bağlı hızlandırılmış depolama koşullarında kalite değişimleri analiz edilerek, raf ömrünün tahminlenmesi yapılmıştır. Bu amaçla, mevcutta kullanılan ambalaj malzemesine ek olarak farklı nem ve oksijen bariyer özelliğine sahip; PET.AlOx (Alüminyum oksit kaplanmış PET)/LDPE, MPET (Metalize PET)/LDPE ve MBOPP (Metalize çift yönlü gerdirilmiş polipropilen) filmleri kullanılmıştır.

Örnekler, % 90 bağıl nemli ortamda 38°C ve 48°C sıcaklıkta 6 ay süreyle depolanmış ve aylık periyotlar ile kalite parametreleri analiz edilmiştir. Depolama süresi boyunca ürünün; su aktivitesi, nem, renk, camsı geçiş sıcaklığı, higroskopisite ve kekleşme derecesi ve duyuşal özellikleri takip edilmiştir. Puding tozlarının adsorpsiyon özelliği 38 ve 48°C'ta çeşitli doygun

tuz çözeltileri kullanılarak statik-gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Puding tozlarının sorpsiyon davranışları GAB modelinin yanı sıra Iglesias-Chirife, Ferro Fontan, Peleg, Smith ve Kühn gibi empirik modeller ile de uyumlu bulunmuştur. 2.aşamada raf ömrü kritik nem seviyesine göre hesaplanmış ve 38°C’de PET/Al.Folyo/LDPE, PET.AlO_x/LDPE, MPET/LDPE ve MBOPP filmleri ile ambalajlanan ürün gruplarının raf ömürleri sırası ile 7125, 502, 401, 89 gün; 48°C’de ise sırası ile 5150, 363, 290, 41 gün olarak hesaplanmıştır.

Anahtar sözcükler: Sürdürülebilir ambalajlama, hızlandırılmış raf ömrü, toz puding karışımı, metalize film. alüminyum oksit kaplama



ABSTRACT

SUSTAINABLE PACKAGING APPLICATIONS AND ACCELERATED SHELF LIFE STUDIES IN DESSERT POWDER MIX

TÜRKSEVER, Can

MSc in Food Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem ESMER

January 2023, 74 pages

Concern and sensitivity to the consumption of limited resources and the negative impact of the consumption of these resources on the environment are increasing on a global scale. Accordingly, the trend towards sustainable packaging studies is increasing. The largest share in the consumption of packaging is food packaging applications, and it is important to reveal the effect of these studies on food. Therefore, the packaging requirement for the targeted shelf life of the food should be optimized and packaging materials with the required level of mechanical and permeability should be preferred. In this study, instead of the currently used PET (Polyethylene Terephthalate)/Al-Foil (Aluminum foil)/LDPE (Low density polyethylene) powdered pudding mix packages.

In this study, it was aimed to evaluate alternatives with low metal consumption, low plastic consumption or recyclables and to estimate shelf life under accelerated storage conditions. In the first stage of the study, which was carried out in 2 stages, the equilibrium moisture content of the adsorption isotherm of the powder pudding mixture was determined. In the second stage, the shelf life was estimated by analyzing the quality changes of the product packaged in 4 different packaging materials under accelerated storage conditions depending on the temperature at constant relative humidity. For this purpose, in addition to the currently used packaging material, it has different moisture and oxygen barrier properties; PET.AlOx (Aluminum oxide coated PET)/LDPE, MPET (Metalized PET)/LDPE and MBOPP (Metalized bi-oriented polypropylene) films were used.

The samples were stored in a 90 percent relative humidity environment at 38°C and 48°C for 6 months and their quality parameters were analyzed at monthly intervals. During the analysis periods, the product; water activity, humidity, color, glass transition temperature, hygroscopicity and caking degree and sensory properties were followed. The adsorption

properties of pudding powders were determined by static-gravimetric method using various saturated salt solutions at 38 and 48°C. The sorption behaviors of pudding powders were found to be compatible with empirical models such as Iglesias-Chirife, Ferro Fanton, Peleg, Smith and Kühn as well as the GAB model. In the 2nd stage, the shelf life was calculated according to the critical humidity level and the shelf lives of the product groups packaged with PET/Al.Foil/LDPE, PET.AlO_x/LDPE, MPET/LDPE and MBOPP films at 38°C were 7125, 502, 401, 89 days; at 48°C, it was calculated as 5150, 363, 290, 41 days respectively.

Keywords: Sustainable packaging, accelerated shelf life testing, pudding powder mix, metallized film, aluminium oxide coating



ÖNSÖZ

Bu proje Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından Genel Araştırma Projesi (GAP) proje türü kapsamında desteklenmiştir. Çalışmada, toz puding ambalajlanmasında mevcutta kullanılan çok katlı ambalaj malzemesi yerine, ambalaj malzemelerinin sürdürülebilir kalkınmada etkisini daha da olumlu hale getirebilmek adına, katman sayısı düşürülmüş, metal tüketimi düşük ve geri dönüşümü daha kolay ambalaj malzemelerinin toz puding örneklerinde kullanıma uygunluğu araştırılmıştır.

İZMİR

.../.../20..

Adı-Soyadı

Can TÜRKSEVER

İÇİNDEKİLER

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI	III
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
ÖNSÖZ	IX
İÇİNDEKİLER	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XVIII
1.GİRİŞ	1
1.1. Sürdürülebilir Ambalajlama	3
1.1.1. Ambalajların Geri Dönüşümü ve Ambalaj Atıklarının Azaltılması	5
1.1.2. Ambalaj Tasarımı	7
1.2. Çok Katmanlı Ambalajlar	8
1.2.3. Alüminyum/Plastik Kompozit Ambalajlar	10
1.3. Hızlandırılmış Raf Ömrü	13
1.3.1. Hızlandırılmış Raf Ömrü Test Yöntemleri	14
1.3.1.1. Sıcaklık Artışına Bağlı Hızlandırılmış Raf Ömrü Analizleri	14
1.3.1.2. Nem Kazanımına Dayalı Hızlandırılmış Raf Ömrü Analizleri	15
1.3.2. Toz Formdaki Gıda Ürünlerinde Hızlandırılmış Raf Ömrü	19
2. GEREÇ VE YÖNTEM	24
2.1. Materyal	24
2.2. Yöntem	24
2.2.1. 1. Aşama: Puding Karışımının Adsorpsiyon İzotermine Denge Nem İçeriğinin Belirlenmesi	25
2.2.2. 2. Aşama: Ambalajlanmış Ürünün Sabit Bağlı Nemde Sıcaklığa Bağlı Hızlandırılmış Depolama Koşullarının Oluşturulması ile Kalite Değişimlerinin Analiz Edilmesi, Sabit Değerlerin Hesaplanması ve Raf Ömrünün Tahminlenmesi	26
2.2.2.1. Örneklerin Hazırlanması	26

2.2.2.2. Örneklerin Depolanması	27
2.2.2.3. Su Buharı Geçirgenliği Analizi (WVTR)	27
2.2.2.4. Oksijen Geçirgenliği Analizi (OTR)	27
2.2.2.5. Nem Tayini	27
2.2.2.6. Su Aktivitesi (aw) Testi:	27
2.2.2.7. Renk Analizi:	27
2.2.2.8. Higroskopisite ve Kekleşme Derecesi:	28
2.2.2.9. Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg):	28
2.2.2.10. Duyusal Değerlendirme:	28
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
3.1. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Verilerinin Matematiksel Modellenmesi	29
3.2. Ambalajlanmış Ürünün Sabit Bağlı Nemde Sıcaklığa Bağlı Hızlandırılmış Depolama Koşullarının Oluşturulması ile Kalite Değişimlerinin Analiz Edilmesi, Sabit Değerlerin Hesaplanması ve Raf Ömrünün Tahminlenmesi	34
3.2.1. Ambalaj Malzemelerinin OTR ve WVTR Değerleri	34
3.2.2. Nem Gelişimi	35
3.2.3. Su Aktivitesi	38
3.2.4. Higroskopisite	41
3.2.5. Kekleşme	43
3.2.6. Renk analizi	46
3.2.7. Camsı Geçiş Sıcaklığı	49
3.2.8. Duyusal Analiz	52
3.2.9. Raf Ömrünün Belirlenmesi	59
4. SONUÇ	60
KAYNAKLAR DİZİNİ	62
TEŞEKKÜR	74
ÖZGEÇMİŞ	75



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Innventia AB modeli Optimum Ambalaj Tasarımı (Biaek, 2014)	8
Şekil 2. Toz Puding Karışımının 38 °C ve 48 °C'deki Adsorpsiyon İzotermi	30
Şekil 3. Toz Puding Örnekleri İçin (A) 38 °C'de (B) 48 °C'de GAB ve Peleg Modelleri Kullanılarak Hesaplanmış Adsorpsiyon Denge Nem İçerikleri ile Deneysel Verilerin Karşılaştırılması	34
Şekil 4. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Nem Değerlerinin Yüzdelik Değişimi	37
Şekil 5. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Nem Değerlerinin Yüzdelik Değişimi	38
Şekil 6. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca aw Değişimi	40
Şekil 7. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca aw Değişimi	40
Şekil 8. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopi Değerlerindeki Değişim	42
Şekil 9. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C ve %90 RH Koşulunda 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopi Değerlerindeki Değişim	43
Şekil 10. 3. Ay Periyodunda 38°C ve 48 °C'de Kekleşme Derecesi Analizindeki Elek Üstü Örneklerinin Görüntüleri**	44
Şekil 11. 6. Ay Periyodunda 38°C ve 48 °C'de Kekleşme Derecesi Analizindeki Elek Üstü Örneklerinin Görüntüleri **	44
Şekil 12. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerlerindeki Değişim	46
Şekil 13. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerlerindeki Değişim	46
Şekil 16. MBOPP Malzeme ile Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin a) 0.Günde, b) 38 °C/3 Ay, c) 38 °C/6 Ay, d) 48 °C/3 Ay, e) 48 °C/6 Ay Depolama Koşullarındaki DSC Eğrileri	52

Şekil 17. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanlarındaki Değişim	56
Şekil 18. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanlarındaki Değişim	57
Şekil 19. Toz Puding Karışımlarının; (a)Başlangıç (T ₀) Anında (b) 38 °C/%90 RH’da, 6.ay (b) 48 °C/%90 RH’da 6.ay Sonundaki Görselleri	59



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1. Alüminyum Oksit Nanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri	12
Tablo 2. Sorpsiyon İzoterminde Kullanılan Matematiksel Modelleri	18
Tablo 3. Toz Gıdalar Üzerine Yapılan Hızlandırılmış Raf Ömrü Çalışmaları.....	22
Tablo 4. Deneme Planı	25
Tablo 5. Doygun Tuz Çözeltilerinin 38°C ve 48°C'deki Su Aktivite Değerleri (Greenspan, 1977).....	26
Tablo 6. Duyusal Değerlendirme Formu	29
Tablo 7. Toz Puding Karışımı İçin Öngörülen Adsorpsiyon Model Sabitleri ve R^2 , %P Ve %RMSE Değerleri.....	31
Tablo 8. Ambalaj Malzemelerinin Geçirgenlik Değerleri.....	35
Tablo 9. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Yüzdalik Nem Miktarları	36
Tablo 10. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Yüzdalik Nem Miktarları	36
Tablo 11. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca a_w Değerleri	39
Tablo 12. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca a_w Değerleri	39
Tablo 13. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopik Değerleri	41
Tablo 14. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopik Değerleri	42
Tablo 15. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerleri	45
Tablo 16. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerleri	45
Tablo 17. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca L^* , a^* , b^* Değerleri.....	47
Tablo 18. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca L^* , a^* , b^* Değerleri.....	48
Tablo 19. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanları.....	54
Tablo 20. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanları.....	54

Tablo 21. Farklı Ambalaj Materyalleri ile Ambalajlanmış 38°C ve 48°C/%90 RH'da Depolanmış Toz Puding Örneklerinin Tahmini Raf Ömrü	60
--	----





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
μm	Mikrometre
A	Gıda İçin Ölçülen Kalite Faktörü
A_0	Başlangıçtaki A değeri
A_e	Raf ömrünü tamamladığındaki A (kalite indisi) değeri
A_p	Ambalaj materyali yüzey alanı(m^2)
a_w	Su aktivitesi
C	Denklem sabiti
$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık (Santigrat derece)
cc	Santimetre küp
CH_3COOK	Potasyum asetat
dA/dt	Zamana bağlı A'daki değişim
E_a	Aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
E_t	Elekten geçirilen toplam toz gıda miktarı
$E_{\bar{u}}$	Elek üstünde kalan toz gıdanın miktarı
K	Sıcaklık (Kelvin)

k	Sıcaklık ve Su Aktivitesine Bağlı Bozulma Reaksiyon Sabiti
k_0	Sıcaklıktan Bağımsız Hız Sabiti
K_2CO_3	Potasyum karbonat
KCl	Potasyum klorür
KD	Kekleşme derecesi
kg	Kilogram
K_w	Ambalajın su buharı geçirgenliği ($kg / m^2 \cdot gün \cdot Pa$)
L^*	Renk Ölçümünde Parlaklık-Koyuluk Göstergesi
LiCl	Lityum klorür
m	Alınan örneğin ağırlığı
M	Denge Nem içeriği
M_0	Tek tabaka nem içeriği (kuru temel)
$M_{0,5}$	$a_w = 0,5$ olduğundaki nem içeriği (kuru temel)
m^2	Metrekare
mg	Miligram
$Mg(NO_3)_2$	Magnezyum nitrat
$MgCl_2$	Magnezyum klorür

n	Ölçülen kalite faktörü için reaksiyon derecesi
NaBr	Sodyum bromür
NaCl	Sodyum klorür
NH ₃ SO ₄	Amonyum sülfat
P	Yüzde bağıl sapma
P*	Doygun buhar basıncı (Pa)
Q ₁₀	10 °C fark bulunan iki sıcaklıktaki raf ömrü
R	Evrensel Gaz Sabiti (kcal/mol.K)
RH	Ortam bağıl nem fraksiyonu
RMSE	Hata kareleri kökü
R ²	Determinasyon katsayısı
SrCl ₂	Stronsiyum bromür
T	Depolama süresi
T	Sıcaklık
t _s	Raf ömrü
w _d	Ambalaj içindeki ürünün ağırlığı (g)
X _p	Nem fraksiyonu (kg.su/kg kuru katı)

X_{pb} Başlangıç nem fraksiyonu

X_{pc} Kritik nem fraksiyonu

Δa Kırmızılık Değişimi

Δb Sarılık Değişimi

ΔE Renk Açıklığı Değişimi

ν Reaksiyonun hızı

Kısaltmalar

AB Avrupa Birliği

ABD Amerika Birleşik Devletleri

Al.folyo Alüminyum folyo

AlOx Alüminyum oksit

ASTM American Society for Testing and Materials

BET Brunauer-Emmet-Teller

BOPP Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen

DSC Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

GAB Guggenheim-Anderson de Boer

HDPE Yüksek yoğunluklu polietilen

LDPE Düşük yoğunluklu polietilen

MBOPP	Metalize çift yönlü gerdirilmiş polipropilen
MOPP	Metalize tek yönlü gerdirilmiş polipropilen
MPET	Metalize Polietilen terafitalat
OPA	Tek yönlü gerdirilmiş poliamid
OPP	Tek yönlü gerdirilmiş polipropilen
OTR	Oksijen Geçirgenlik Hızı
PA	Poliamid
PAGEV	Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı
PE	Polietilen
PEÇ	Sodyum aljinat ve kitosan bazlı polielektrolitik çok katmanlı film.
PET	Polietilen terafitalat
PLA	Polilaktik asit
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil klorür
SiOx	Silisyum oksit
SPSS	Sosyal Bilimler İstatistik Paketi
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
WVTR	Su buharı geçirgenliği



1.GİRİŞ

Dünyamızın sınırlı kaynaklarına ek olarak, nüfus artışına bağlı insanlığın artan ihtiyaçları, insanlığın gelecek kaygısını artırmaktadır. Son yıllarda farkındalık artmış olsa da bu endişe yeni değildir. 20. yüzyılın başında ortaya çıkan bu farkındalık bizi sürdürülebilirlik ve sürdürülebilir kalkınma tanımlarıyla tanıştırmıştır. Birçok farklı şekilde ifade edilse de Sürdürülebilir Kalkınma'nın en çok kabul gören tanımı Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu'nun 1987 yılında ortaya koyduğu tanımdır. Bu tanıma göre sürdürülebilir kalkınma, bugünün ve geleceğin dünyadaki yaşamın planlanmasıdır. İnsan ve doğa arasında bir denge kurarak, doğal kaynaklara zarar vermeden, kaynakların bilinçli tüketimini sağlayarak gelecek nesillerin ihtiyaçlarının karşılanmasına ve geliştirilmesine olanak sağlayacak bir yoldur. (Robertson, 2009; Atmaca, 2018). Ambalaj ve ambalaj malzemelerinin tasarımında, üretiminde, kullanımında ve bertarafında çevreyi dikkate almanın birçok nedeni vardır. Ambalajlar, toplumlar tarafından atık olarak görülmekte, çevreye olumsuz etki bıraktığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, ambalaj atıklarının bertaraf edilmesi sırasında çevreye yayılan toksik bileşenlerin de canlı yaşamını tehlikeye attığı bilinmektedir (Petkoska vd. 2021). Dolayısı ile uzun vadede, iklim değişikliğine sebep olacağı küresel ısınmada etkili olacağına dair kaygılar giderek artmaktadır. Gelecek nesillerin de bu durumdan son derecede olumsuz etkileneceği düşünülmektedir. Bir diğer neden ise, kısıtlı kaynakların verimli kullanılmaması gelecekte hammadde kıtlığına sebep olması, dolayısı ile kıtlığa bağlı olarak maliyetlerin de giderek artmasıdır (Emblem, 2012).

Uzun süredir var olan bu tip kaygılardan dolayı küresel toplum kuruluşları, kamu kuruluşları çeşitli yasal ve gönüllü yönergeler, sözleşmeler ve yönetmelikler ile endüstriye yön vermektedir. Ambalaj atıklarının toplanması, depolanması, bertarafı ve geri dönüştürülmüş malzemenin kullanım şartları hakkında yönetmelikler yer almaktadır. (European Commission, 2018; Ambalaj Atıkları Kontrolü Yönetmeliği, 2021). Kuruluşların yanında da tüketicilerin de bilinçli ya da bilinçsiz olarak sürdürülebilir ambalajı tercih etme eğiliminde olduğu görülmektedir. Ambalajın tasarımı, renk, genel görünüşü ürünün tercih edilmesinde rol oynamakta, tüketici; “Çevre dostu”, “Geri dönüştürülebilir ambalaj”, “Geri dönüştürülmüş ambalaj”, “Bio-Ambalaj” gibi ifadeler ya da bu tanımlara yönelik tasarımlara son yıllarda daha fazla eğilim göstermektedir (Magnier ve Schoormans, 2015; Martinho vd., 2015; Boz vd., 2020; De Marchi vd., 2020).

Çok katlı ambalaj malzemeleri gerek rijid ambalajlamada gerekse de esnek ambalajlamada malzemenin özelliklerini geliştirmesi amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak esnek ambalajların çok düşük kalınlıkta olması, yığın öz kütlesinin düşük olması gibi sebeplerden dolayı geri dönüşüm proseslerinde teknik zorluklar ortaya

ıkarmakta, ekonomik açıdan verimli olmadığından dolayı bu malzemeler geri dönüşüm firmaları tarafından çok rağbet görmemektedir. Bu nedenle esnek ambalaj malzemelerinin katman sayısının mümkün olduğunca azaltılması, delaminasyon işlemine kolaylaştırmakta ve böylelikle malzeme geri dönüşüme uygun hale gelmektedir. Bunun yanı sıra daha az malzeme kullanımı ile malzemenin üretiminde de çevreye daha az zarar verilmektedir.

Toz gıda ürünleri, düşük nem içeriği ve düşük su aktivitesine sahip olmaları nedeniyle raf ömrü uzun olan gıdalardır. Raf mr boyunca gıdada aroma ve koku kaybı, kristallenme, topaklanma ve akış özelliklerinin kaybı gibi kalite sorunları gıdanın duysal raf ömrünün tükenmesi anlamına gelmektedir. Bu tip gıdaların raf ömrünün ve ürün kalitesinin ambalaj ortamında bulunacak nem ve oksijenden olumsuz etkilenmesi sebebiyle yüksek nem ve oksijen bariyeri özelliği gösteren ambalajlar kullanılmaktadır. Genellikle 3-4 katlı kompozit filmlerin bu özellikleri sağlaması nedeniyle kullanımı yaygındır ve bu ambalajlarda toz gıda ürünlerinin raf ömrü 1-3 yıl arasında değişebilmektedir.

rn formülasyonunda, işleme teknolojisinde ya da ambalaj materyalinde yapılan her değişim için yeni ürüne dair yeni raf ömrü belirleme çalışması yapılması gerekmektedir (Wibowo vd. 2018). Raf mr analizleri genellikle gıdanın kimyasal, tekstürel, enzimatik, mikrobiyal ve yaygın olarak da duysal özelliklerindeki değişimlerin tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu amaçla, raf ömrünün belirlenmesinde kullanılacak kriterlerin doğru belirlenmesi ve üründe en hızlı bozunan veya reaksiyonlar sonucu oluşan istenmeyen bileşenlerin amaca uygun seçilmesi önem taşımaktadır. Raf mr testleri normal depolama koşullarında uzun depolama sürelerine ihtiyaç duyduğundan, gıda sanayii gerekli verilerin elde edilmesi süresini büyük ölçüde azaltan hızlandırılmış test tekniklerinin kullanılmasına odaklanmıştır. Hızlandırılmış raf ömrü testleri gıdanın en kritik özelliklerindeki değişimleri hedeflediği ve depolama koşullarını hızlandırdığı için test süresini kısaltmakta, kinetik modellerin oluşturulması ve raf ömrünün belirlenmesinde kullanılmaktadır. (Doğan ve Aydın, 2020).

Raf ömrünün tahminlenmesi, gıda ürünlerinin taşınması, dağıtımı ve depolanması sırasında meydana gelen değişimlere ait dinamikleri matematiksel olarak tanımlayan ve uygulamalı gıda bilimlerine ait olan bir konu olup, gıdaların kalite kontrol ve risk değerlendirmelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Matematiksel modeller gıda maddelerinde meydana gelen değişimleri tahmin edebilmektedir. Böylelikle, gıdaların bozunmasına neden olabilecek farklı reaksiyonların, özellikle zaman ile olan ilişkilerinin iyi bir şekilde anlaşılması ve modellenmesi, gıdaların raf mrlerinin tahminlenmesinde kullanılacak olan özel yeni yöntemlerin geliştirilmesi açısından önem arz etmektedir.

Toz puding ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan esnek ambalajların katman sayısını azaltmaya yönelik olarak gerçekleştirilmesi planlanan bu tezin, amaçları aşağıda belirtildiği gibidir:

- İki katlı PET.AIOx/LDPE ve MPET/LDPE ile tek katmanlı MBOPP esnek ambalaj malzemelerinin toz puding karışımlarında kullanıma uygunluğunun belirlenmesi ve böylelikle bu malzemelerin toz puding ürünlerinde endüstriyel olarak kullanımının önünün açılmasıyla geri dönüşüme daha uygun ve çevre üzerinde daha az olumsuz etkiye sahip malzemelerin kullanımının sağlanması amaçlanmıştır.
- Toz haldeki puding karışımı raf ömrü uzun bir ürün olduğu için raf ömrü çalışmalarının hem nem hem sıcaklık baz alınarak hızlandırılmış koşullarda gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda da toz puding ürünlerin bozulma reaksiyonu ve bu reaksiyonun derecesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çünkü literatürde toz puding ürünlerine yönelik hızlandırılmış raf ömrü testlerine, bozulma reaksiyonun belirlendiği veya bozulma reaksiyonun derecesinin belirlendiği çalışmaya rastlanmamıştır.
- Gıda sanayiinde, özellikle raf ömrü uzun ürünler için zamandan tasarruf sağlaması nedeniyle oldukça önem arz eden hızlandırılmış raf ömrü testlerinin toz puding ürünlerinde uygulanmasında en uygun modelin belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.1. Sürdürülebilir Ambalajlama

Son yıllarda, özellikle gelişmiş ülkelerde çevre kirliliğine dair kaygıların artması ile ambalajların atık olduğu algısı yerleşmeye başlamış ve ambalaj atıklarının çevresel etkilerine yönelik küresel çapta tüketiciyi bilinçlendirme çalışmaları artmış ve sürdürülebilir kalkınma kavramı önem kazanmıştır. İnsanlığın tüketiminin ve faaliyet düzeyinin öngörülebilir gelecek için de devam ettirilmesi anlamına gelen sürdürülebilir kalkınma kavramıyla, insanlığa ürün ve hizmet sağlayan sistemlerin sürekliliği sağlanabilecektir. Bu kavram dahilinde ambalaj, gıdanın atık haline gelmesini önemli ölçüde azaltarak sürdürülebilir kalkınmaya olumlu etkilerde bulunurken, ambalajın çevreye olan etkisinin daha olumlu hale getirilmesi için ambalaj malzemesinin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Şöyle ki ambalaj malzemeleri tasarlanırken çevreye etkisini azaltmak için ürünle birlikte tasarımının yapılması gerekliliği ambalaj malzemesinin çevreye olan etkisini daha da olumlu hale getirebilmektedir. Sürdürülebilir Ambalajlama Koalisyonuna (2005) göre; ambalajın geri dönüşümü açısından çevreye olan etkisini olumlu kılabilmek adına ambalaj tasarımı, ürünün özelliklerine göre yapılırken mümkün olduğunca kalınlık, ağırlık, katman sayısı gibi faktörler azaltılacak şekilde yapılmalıdır (Robertson, 2009). Avrupa Ambalaj ve Çevre Organizasyonu (Euopen) 'na göre

de ambalajın sürdürülebilir kalkınmaya katkısının daha da olumlu hale getirilebilmesi için ürünle birlikte tasarlanması gerektiğini belirtmektedir (EUROPEN, 2020).

Ambalaj endüstrisi, on yıllar boyunca ambalaj atıklarını azaltmak, fazla ambalaj kullanımının önüne geçmek ve geri dönüştürülebilirliği geliştirmek için yoğun baskı altındadır. Bu algı tam tersi duruma döndürülebilmekte ve ürün olan ambalaj da sürdürülebilirlik kavramını içinde barındırabilmektedir. Bu durumun tersine döndürebilmesi için, sürdürülebilirlik kapsamı altında ambalajlama ve ambalaj da ele alınmaya başlanmıştır. Birkaç kuruluş ve firma sürdürülebilir ambalajlamayı tanımlamışlardır (Lewis vd., 2007; Robertson. 2009). Bu tanımlar, genellikle sürdürülebilir ambalajlamayı anlamını cümle içinde belirtmekten ziyade sürdürülebilir ambalajın nasıl olması gerektiğini belirtmektedirler. En bilinen tanımları tek bir çatı altında toplayacak olursak, Avusturalya menşeli Sürdürülebilir Ambalajlama Birliği ve Amerika Birleşik Devletleri menşeli Sürdürülebilir Ambalajlama Koalisyonu'na göre sürdürülebilir ambalaj;

- Yaşam döngüsü boyunca bireyler ve topluluklar için yararlı, güvenli ve sağlıklı olmalıdır.
- Tatmin edici bir yatırım getirisi elde etmeli, maliyeti düşürebilmeli, performans ve maliyet açısından piyasa kriterlerini karşılamalıdır.
- Temiz üretim teknolojileri ve uygulamaları ile üretilmeli, enerji verimliliğini arttırmalıdır.
- Hava, su emisyonuna ve çevre kirliliğine olumsuz etkisi asgari düzeyde olmalıdır.
- Yenilenebilir veya geri dönüştürülmüş kaynaklar kullanılarak üretilmelidir.
- Yenilenebilir enerji kullanılarak tedarik edilmeli, üretilmeli, taşınmalı ve geri dönüştürülmelidir.
- Biyobozunur, tekrar kullanılabilir ya da geri dönüştürülebilir olmalı, barındırdığı ürün/ambalaj oranı yüksek olmalıdır (Lewis vd., 2007; Robertson. 2009).

Sürdürülebilir gıda ambalajlama çalışmaları, hem endüstride hem de akademide yaygın olarak çalışılmaktadır. Özellikle petrol bazlı plastiklerin çevreye olan olumsuz etkisi gitgide göz önüne serilmektedir (Petkoska vd., 2021). Petrol bazlı plastik malzemelere alternatif biyobozunur malzemelerin kullanımına yönelik çalışmalar ve ambalaj malzemelerinin kullanımının azaltılması, geri dönüştürülebilir ambalaj, geri dönüştürülmüş ambalaj, tekrar kullanılabilir ambalaj gibi gıda ambalajlamada döngüsellğe yönelik çalışmalar son yıllarda popüler hale gelmiştir.

1.1.1. Ambalajların Geri Dönüşümü ve Ambalaj Atıklarının Azaltılması

2018 yılında Dünya’da ve Avrupa’da plastik malzeme üretimi sırasıyla 359 milyon ton ve 61.8 milyon ton olmakla beraber bu miktar 2017’de Türkiye’de 4,1 milyon tona ulaşmıştır (Plastic Europe, 2020; PAGEV, 2019). Plastiklerin çok büyük bir bölümü tek kullanımlık olarak tasarlanmakta ve hizmet ömürleri kısa olmaktadır. Buna bağlı olarak Dünya’da her yıl tüketici kaynaklı 150 milyon ton, Avrupa’da ise 25 milyon ton plastik atık açığa çıkmaktadır. Üretilen plastik malzemelerin kullanımında en büyük pay ise %39.9 ile ambalajlama uygulamalarında (Plastic Europe, 2020).

Atık plastikler yeni plastik ürünler için kaynaklara dönüştürülebilir, böylece döngüsel bir ekonomi elde etmek için atık önleme ve malzeme geri dönüşümü birleştirilebilir. Örneğin, polikarbonatları geri kazanmak için karışık çözücüler kullanan sıralı bir ekstraksiyon işlemi uygulayarak %95’ten daha yüksek verimler elde edilebilir. Plastiklerin geri dönüştürülmesi, potansiyel çevresel faydaları ve ekonomik kazançları nedeniyle önemli bir ticari faaliyet olarak da benimsenebilir. Ancak 2015 yılına kadar yaklaşık 6300 milyon ton plastik atık üretilmiş, bunun yalnızca %9’u geri dönüştürülüp, %12’si yakılmış ve %79’u doğaya atılmıştır (Plastic Europe, 2020).

Günümüzde atık plastiklerin çoğu depolanmakta veya yakılmakta, bu da zehirli kirleticilerin miktarının artmasına neden olmaktadır. Ortalama küresel geri dönüşüm oranı sadece %18 olarak ifade edilmekte ve özellikle Avrupa, Çin ve ABD’deki geri dönüşüm oranları sırasıyla %30, %25 ve %9 olarak belirtilmektedir (Zhao vd., 2018).Plastics Europe verilerine göre 2011 yılında, tüketici kullanımı sonrası toplanan ambalaj atıklarının geri dönüşümü, atık sahalarında bertaraf edilene oranla eşitlenmiş, sonraki yıllarda ise geri dönüştürülmüş ambalaj atığı bertaraf edilen atığa oranı giderek artış göstermiştir. 2018 yılında toplanan 17.8 milyon ton tüketici sonrası plastik atığın 7.5 milyon tonu geri dönüştürülmüş, 7 milyon tonu enerji geri kazanımında kullanılmış ve 3.3 milyon tonu atık sahasında bertaraf edilmiştir (Plastic Europe, 2020).

Plastiklerde geri dönüşümün genel odağı tek tip ya da karışım haldeki sert (rijit) plastikler olmakta, bunların dışında esnek olan plastik ambalajlar ise genellikle geri dönüştürülemez olarak kabul edilmekte ve enerji geri kazanımında ya da atık depolama alanlarında değerlendirilmektedir. Çok düşük kalınlıkta olması ve yığın öz kütlesinin düşük olmasına bağlı olarak bu malzemeler geleneksel geri dönüşüm hatları açısından teknik sıkıntılara sebep olması ve ekonomik açıdan verimliliğinin az olması nedeniyle geri dönüşüm firmaları tarafından pek kabul görmemektedir (Horodytska vd., 2018). Halbuki esnek ambalajlar, oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır ve bunlar genellikle yakma işlemine tabii tutulmaktadır. Bu nedenle esnek ambalaj malzemelerinin katman sayısının mümkün olduğunca azaltılması delaminasyon

işlemine kolaylaştırmakta ve böylelikle malzeme geri dönüşüme uygun hale gelmektedir. Bunun yanı sıra daha az malzeme kullanımı ile malzemenin üretiminde de çevreye daha az zarar verilmektedir.

Çok katlı ambalaj malzemeleri; çeşitli materyallerin üstün özelliklerini bir araya getirmek ve böylelikle malzemenin şekillenme, yapışma, baskı tutma, koruma ve bariyer özelliklerini geliştirilebilmektir (McKeen, 2017). Çok katmanlı filmlerin çoğu, kullanımından sonra atık haline gelen gıda ürünlerinin ambalajlanması (tek kullanımlık) için tasarlandığından, ambalajlama konusunda AB Direktifi uyarınca geri dönüştürülmelidir. PE, PP, PVC, PS veya PET gibi tek katmanlı filmlerin geri dönüşümü teknik olarak çözülmüştür ve şu anda bu filmleri işleyen birçok şirket bulunmaktadır. Bu atıktan yapılan bu atıklardan tekrar elde edilen hammaddeler (regranulatlar) çeşitli ürünlerin imalatında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, çok katmanlı filmlerin geri dönüşümü, şu anda endüstriyel ölçekte hala yapılmayan önemli bir sorun olarak görülmekte ve bunun birkaç nedeni bulunmaktadır:

- Her katman için kullanılan çok çeşitli malzemeler,
- Çok katmanlı filmler için kullanılan malzemelerin işleme özelliklerinde büyük farklılıklar,
- Çok katmanlı filmin tanımlanması için sistem eksikliği (örn. PA/PE, PS/PE, PVC/PE, PET/LDPE, vb.),
- Bu malzemelerin toplanması için benzer görünür özelliklere sahip (renk, kalınlık, sertlik) diğer folyo malzemelerle depolama ile sonuçlanan sistem çözümlerinin eksikliği,
- Geri dönüştürülmüş çok bileşenli malzemelere dayalı kompozitlerin özellikleri, işlenmesi ve uygulamaları hakkında standart araştırma yapılmaması,
- Çeşitli malzemelerin ekonomik olarak uygulanabilir ayırma sistemlerinin eksikliği (Tartakowski, 2010).

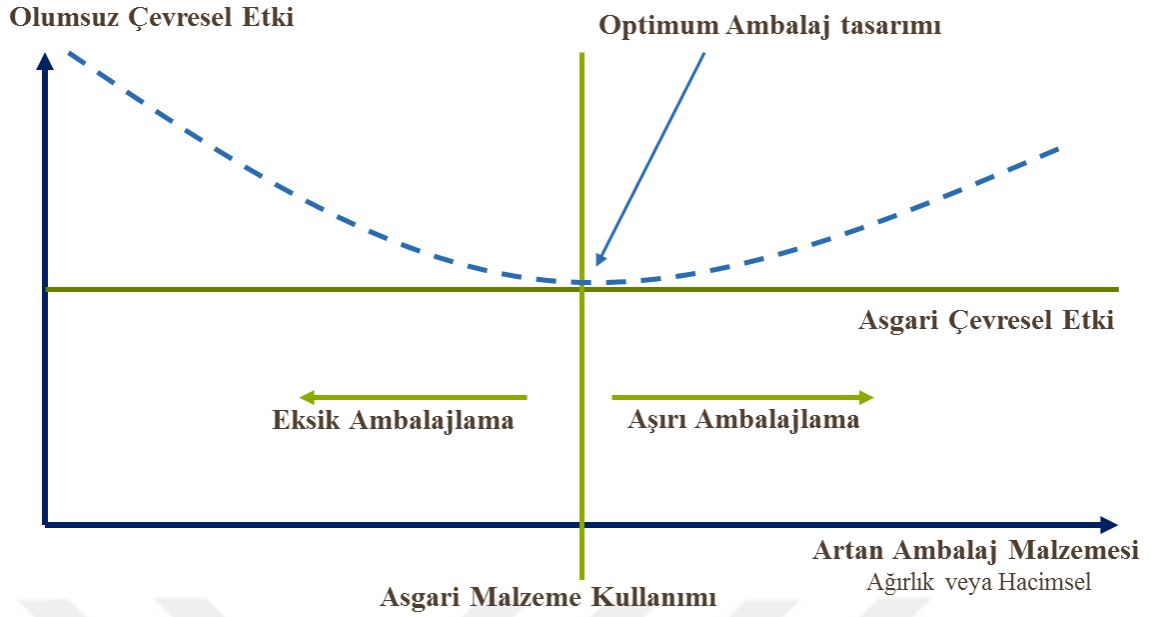
Genel olarak, çok katlı ambalaj malzemelerinin geri dönüştürülmesi için iki yöntem kullanılmaktadır. Genellikle organik çözügenler kullanılarak bileşenlerin çok katlı yapıdan ayrılıp (delaminasyonu), her bileşen ayrı hatlarda geri dönüştürülebilmekte (Fávaro vd., 2013; Cervantes-Reyes vd., 2015) veya çok katlı ambalaj malzemeleri yığın halde eritilerek pelet hale getirilip ikincil bir ürünün üretiminde kullanılabilir (Uehara vd., 2015). Ancak çok katlı malzemelerin geri dönüşümü katmanlar arasında farklı malzemeler bulunması nedeniyle oldukça zordur ve bu tip ambalajların geri dönüşümüne ilişkin teknolojiler geliştirilmiş olsa da bunların endüstriyel ölçekli uygulamalar için hala yeterli olmadığı belirtilmektedir (Horodytska vd., 2018; Tartakowski, 2010). Dolayısı ile bu tip ambalaj atıkları atık depolama alanlarında toplanıp atık yakma işlemine tabii tutulmaktadır (Bayus vd., 2016). Bu yüzden, çok katlı esnek ambalaj malzemelerinde, malzeme kullanım miktarının ve katman sayısının en düşük düzeye

indirgenmesi, ambalajın sürdürülebilir kalkınmaya katkısını daha olumlu hale getirebilmek açısından oldukça önemlidir (Barlow ve Morgan, 2013). Bu varsayımdan yola çıkarak, ambalajlandığı gıdayı koruyabildiği sürece, çok katmanlı malzemelerin katman kalınlıklarının inceltilmesi ya da daha az miktarda kullanılacak alternatif bileşen kullanımı, katman sayısının azaltılması, katmanların kimyasal kompozisyon çeşitliliğinin azaltılması sürdürülebilir ambalajlama kapsamında atılacak olumlu adımlar olarak düşünülebilir.

Ambalaj materyalinin mekaniksel geri dönüşümü açısından konu ele alındığında, yine benzer bir durum söz konusudur ve her bir materyal için ambalaj kombinasyonu içinde kullanılabilecek optimum miktarlar bulunmaktadır. Kullanılmış ambalajları biraraya toplama ve geri dönüştürme işlemi, materyali imal etmek için sarf edilen enerji giderleri ve diğer masrafların azaltılması ya da çevreye verebileceği zararların önüne geçilmesi (yeni bir materyal üretimine gereksinim duymadan) orijinal ambalaja kıyasla toplama, sınıflandırma, temizleme ve yeniden işleme maliyetlerinin daha düşük olduğu, daha az istenmeyen emisyon ve daha düşük enerji gereksinimi olan durumlarda önemli katkılar sağlamaktadır. Ambalaj materyali ne kadar dağılmış ve kontaminasyona açık olursa, materyalin mekaniksel geri dönüştürülebilirliğinin sürdürülebilir olma olasılığı da o kadar düşük olacaktır (Pilz vd., 2010).

1.1.2. Ambalaj Tasarımı

Sadece ambalajlamada kullanılan malzemelere alternatif oluşturarak atıkların azaltılabileceği yaklaşımı sağlıklı olmamaktadır. Bunun yanında malzemenin tasarımı da ambalajlanan gıdaya göre optimize edilebilmektedir. Tüm ambalajlar, işlevlerini minimum düzeyde kaynak kullanarak sağlamalıdır. Bu nedenle üreticiler, farklı yöntem ve konseptler kullanarak ambalajı optimize etmeye karar verirler. Ambalaj optimizasyonunun temel yöntemi ambalaj ağırlığının azaltılmasıdır, ancak gıdanın korunmasını sağlamak amacıyla optimum ambalaj malzemesi miktarı gerektiğinden bu işlem sınırlıdır. Endüstri, kullandığı ambalajların çevresel performansını ilgili tüm yaşam döngüsü aşamaları açısından gözden geçirme ve optimize etme sorumluluğuna sahiptir.



Şekil 1. Innventia AB modeli Optimum Ambalaj Tasarımı (Biaek, 2014)

Buradan yola çıkarak, gıda ambalajlarında ambalaj miktarı azaltılırken, gıdanın tedarik ve tüketici ile olan yaşam döngüsüne olumsuz etki barındırmaması göz önünde bulundurulmalıdır. Yani azaltılan ambalaj materyali, gerekli raf ömrünü hala koruyabilmeli ya da raf ömrü yaşam döngüsünden fazla ise yaşam döngüsü ile dengeli olacak şekilde tasarlanmalıdır.

Her bir ambalajlama sistemi için, o ambalaj kombinasyonu içinde her bir ambalaj materyalinin optimum düzeyde kullanılacak miktarı önem kazanmaktadır. Bunun nedenleri olarak, olması gerektiğinden çok az miktarda kullanılması durumunda çevre üzerinde olumsuz etkileri olabileceği (gıdanın bozulması ve çevreye zarar vermesi), diğer taraftan gerektiğinden fazla kullanılması durumunda da gereksiz yere atık oluşturarak çevreyi kirletebileceği risk unsurları gösterilebilir (Biaek, 2014). Unutulmamalıdır ki, her bir ambalaj materyalinin optimum düzeyde kullanılmaması durumunda sahip olduğu ve yaşam döngüsünün farklı aşamalarında; sera gazları etkisi, su, toprak ve hava kirliliği, minerallerin tamamen tüketilmesi, yeraltı sularının miktarında azalması, gibi çeşitli etkiler gösterebilmektedir.

1.2. Çok Katmanlı Ambalajlar

Çok katlı ambalaj malzemeleri; laminasyon veya kaplama yoluyla birleştirilmiş iki veya daha fazla sayıda plastik, alüminyum veya kağıt esaslı ambalajdan oluşan malzemelerdir. Çok katlı kombinasyon uygulamasında temel amaç, çeşitli materyallerin üstün özelliklerini bir araya getirmek ve böylelikle malzemenin şekillenme, yapışma, baskı tutma, koruma ve bariyer özelliklerini geliştirilebilmektir. Gıda ambalajlamanın yanında da medikal, kozmetik, kimyasal

ve otomotiv ürünlerinin ambalajlanmasında da çok katlı ambalaj malzemelerinden yararlanılmaktadır (Üçüncü, 2011; Mckeen, 2017).

Çok katmanlı ambalajlama, geliştirilmiş koruma ve dayanıklılık açısından daha iyi performansa sahip bir ambalaj geliştirmek amacıyla çeşitli polimerlerin benzersiz işlevlerini birleştiren yeni bir tekniktir (Kaiser vd., 2018). Genel olarak, mevcut çok katmanlı ambalajların çoğu 3 ila 12 katmandan oluşmaktadır. Ancak çok katmanlı gıda ambalajları 3 ila 7 katmandan oluşmaktadır (Butler ve Morris, 2016). Çok katmanlı polimerik ambalajlar, daha ince, daha hafif ambalajların üretilmesini sağlarken, ayrı ayrı polimerlerin fonksiyonel ve bariyer özelliklerinin birleşik avantajı ve kullanılan toplam malzeme miktarında azalma gibi ek işlevler de sunmaktadır. Sadece polimer içeriği %50'nin üzerinde olan ve kağıt içermeyen çok katmanlı ambalajları göz önünde bulundurarak, Ambalaj Piyasası Araştırmaları Derneği (GVM) çok katmanlı ambalaj malzemelerini beş ana kategoriye ayırmaktadır:

- Bariyer katmanı olmayan esnek polimer kompozitler,
- Bariyer katmanlı esnek polimer kompozitler,
- Metal oksit (AlOx veya SiOx) kaplamalı esnek polimer kompozitler,
- Isıyla şekillendirilmiş plastik kompozitler,
- Al folyo içeren plastik kompozitler (Kaiser vd., 2018; Anukiruthika vd., 2020).

Çok katlı ambalaj malzemeleri gerek rijid ambalajlamada gerekse de esnek ambalajlamada malzemenin özelliklerini geliştirmesi amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genellikle torba, poşet şeklindeki esnek ambalaj malzemeleri; hafif, elastikiyeti yüksek ve film halinde olurken, kap, bardak, kutu, şişe şeklindeki rijit ambalaj malzemeleri daha kalın, daha ağır ve esnekliği daha az olan levha halindeki malzemelerdir. Esnek plastik ambalajlama, dünya çapında en hızlı büyüyen ambalaj sektörü olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna sebep olarak diğer ambalaj türlerine kıyasla daha az malzeme kullanımının olması, ambalajın boyut ve ağırlığının nispeten daha düşük olması, daha az nakliye ücreti, alternatif ambalajlamaya kıyasla daha az sera gazları oluşturması, kolay baskı yapılabilir özelliği gibi avantajlı yanlarının bulunması gösterilebilir (Niaounakis, 2019). Nitekim esnek ambalajlama, diğer ambalajlama tiplerine kıyasla en büyük pazar payına (% 39) sahiptir. Tahmini hesaplamalara göre 2019 yılı için esnek ambalaj küresel pazarının 228 milyar dolar olduğu ve bunu takiben yıllık ortalama % 3.3 artış ile 2024 yılında 269 milyar dolara ulaşacağı belirtilmektedir. Bu dönem boyunca esnek ambalaj tüketim hacminin % 4'den daha fazla oranda artarak 29.9 milyon metrik tondan 36.4 milyon metrik tona ulaşacağı belirtilmektedir (Niaounakis, 2019). Esnek ambalaj malzemelerinin üretim hacmi 2017 yılında küresel olarak 27.4 milyon ton olup dünyadaki çok katlı film üretimi bu miktarın yaklaşık % 17'sidir (Singh vd., 2017; Horodytska vd., 2018).

Ticari olarak çok katlı ambalajlar, yüksek bariyer özellik göstermeleri nedeniyle gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle çok katlı ambalajlama sistemi bariyer özellik gösteren katman, baskı ve yapıştırma katmanlarından oluşmaktadır. Çok katlı esnek ambalajlama malzemelerinde gaz bariyeri olarak alüminyum folyo veya metalize plastiğin kullanımı yaygındır (Bayus vd., 2016).

1.2.3. Alüminyum/Plastik Kompozit Ambalajlar

Alüminyum folyo, laminasyon uygulamalarında önemli bir malzeme olmasıyla birlikte, gıda ambalaj uygulamalarında çok geniş bir alan kapsamaktadır. Nem, oksijen, diğer gazlar ve uçucu aroma geçirgenliğine ve ışığın etkisine karşı genellikle herhangi bir plastik malzemeden daha yüksek bariyer işlevi sağlamaktadır. Bu nedenle, yetersiz bariyer özellikleri gıdaların raf ömrü stabilitesini sınırlayıcı faktör olduğu durumlarda çok katmanlı ambalaj uygulamalarında alüminyum folyo kullanılmaktadır. Ambalaj içinde termal işleme uygulamaları için sert, yarı sert ve esnek ambalajlarda alüminyum folyo kullanılması, işlem sırasında hızlı ısıtma ve minimum ısı hasarı sağlayan ambalaj geometrilerinin seçimine olanak tanımaktadır. Gazlara ve su buharına karşı sızdırmazlığı arttırmak için, polimerler metallerle veya çeşitli oksitlerle kaplanmaktadır. Bazı oksitlerle ince bariyer kaplama, şeffaf plastik katmanların üretimini sağlamaktadır. Özellikle PET ve gerdirilmiş polipropilen (OPP) uygun kaplama malzemeleridir. OPP ve PET'in bariyer özellikleri, ince bir film kaplama veya metalik alüminyum (Al), alüminyum oksit (AlOx), silikon oksit (SiOx) veya magnezyum oksit (MgOx) ile önemli ölçüde geliştirilebilmektedir (Lamberti ve Escher, 2007).

Çok katmanlı esnek ambalajların yapımında kullanılan pek çok laminasyon tekniği bulunmaktadır. Alüminyum içeren sınırlı dayanıklılığa sahip çok katmanlı polimerik filmlerin üretimi için tercih edilen yapışkan laminasyon tekniği bunlardan biridir. Başka bir kaplama türü vakumlu kaplamadır ve diğer kaplama teknolojilerinden tamamen farklıdır. Bu tekniğin temel prensibi, buharların hareketli ağ üzerinde birikmesi için kaynak malzemeyi yüksek vakum altında buharlaştırmaktır. Bu tip kaplama çoğunlukla alüminyumun kaynak malzeme olacağı metalize filmlerin üretiminde kullanılmaktadır. Çoğunlukla metalize filmler neme, gazlara, aromaya ve ışığa karşı koruma sağlamaktadır. Ayrıca, şeffaf filmlerin hazırlanması için, kaynak malzeme olarak alüminyum veya silikon oksit yaygın olarak kullanılmaktadır. Alüminyum folyo ile ambalajlamaya; PET/Al/plastik katmanlarından oluşan çok katmanlı ambalaj yapısı örnek verilebilmektedir (Kaiser vd., 2018; Anukiruthika vd., 2020).

Alüminyumun; gaz, sıvı ve ışığa karşı bariyer özelliklerinin iyi olması, geniş aralıkta sıcaklık dayanımının olması gibi sebeplerle ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. 17 µm kalınlıktaki alüminyum folyonun (Al-folyo) nem ve oksijen bariyer özelliği mükemmele yakındır (Emblem, 2012; Bayus vd., 2016). Yaygın olarak 7 µm- 9 µm olarak kullanılan

alüminyum folyonun ışık geçirgenliği ise çok düşüktür. Bütün bu avantajlı görülen özelliklere rağmen olumsuz yanları da bulunmaktadır. Al-folyo esnek ambalajlamada kullanıldığında, kırışıklık dayanımı düşük olduğu için folyo tabakasında mikro çatlaklar oluşabilmekte ve bu durum da bariyer özelliklerini olumsuz etkilemektedir (Decker vd., 2004). Alüminyumun çok katlı ambalaj malzemelerinde kullanım yöntemlerinden bir diğeri de metalizasyon yöntemidir. Metalizasyon yönteminde, alüminyum bir vakum hücresinde buharlaştırılarak, metal buharı soğuk film üzerine kaplanmaktadır. Bu amaç için en uygun plastik, polietilen tereftalat (PET) olmakla birlikte gerdirmiş işlemi uygulanmış olan polipropilen (OPP), poliamid (OPA) gibi filmlere de uygulanabilmektedir. Plastiklerin, alüminyum ile metalizasyonu gerçekleştirildiğinde oksijen, nem ve aroma bariyer özellikleri iyileştirilmekte ve böylece alüminyumun folyo olarak kullanımına alternatif oluşturulmaktadır (Üçüncü, 2011).

Ekonomik ve çevresel etki açısından metalize polimerler alüminyum folyo ile lamine edilmiş olan polimerlere göre daha avantajlı görülmektedir (Decker vd. 2004). Bayus'a göre, çok katlı kombinasyonlarda; metalize polietilenteraftalat (MPET) ve metalize gerdirmiş polipropilen (MOPP)'in alüminyum folyo kullanımına göre, sırasıyla % 52 ve % 71 oranında daha az alüminyum tüketimine ve her iki malzeme için de % 21 daha az fosil tüketimine sebep olduğu ve yenilemeyen enerji tüketiminin % 25-26 oranında azaldığı bildirilmektedir. Bu verilerin alüminyum malzemenin, çok katlı gıda ambalajlarında kullanım formuna karar vermede, performans ve maliyetlerin yanı sıra etkili olacağı belirtilmektedir. Ayrıca MOPP ve MPET'in kullanımının küresel ısınmaya etkileri, alüminyum folyo ile lamine kullanımının küresel ısınmaya etkisinin yaklaşık yarısıdır (Bayus vd.,2016; Bayus vd., 2015).

Alüminyumun çok katlı ambalajlamada kullanımına alternatif diğeri bir yöntem ise plastik filmlerin alüminyum oksit ile kaplanması yöntemidir. Bu yöntemde, plastik filmler vakum altında alüminyum oksit (AlOx) ile kaplanmakta ve bu malzemenin gıdaların ambalajlanmasında kullanımı özellikle son yıllarda büyük ilgi uyandırmaktadır (Struller vd., 2019). Plastiklerin AlOx ile kaplanması ile filmlerin oksijen ve nem bariyer özellikleri önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra bu ambalaj malzemesinin alüminyum içeren ambalajlara göre bir avantajı da ince, saydam ve mikrodalga uygulamalarına uygun olmasıdır (Struller vd., 2014a; Garcia vd., 2018; Al-Tayyar vd., 2019). Struller ve diğeri hem BOPP hem de PET filmlere AlOx kaplanması üzerine çalışmış ve alüminyum oksit kaplamaların, nanometre düzeylerindeki kalınlıklarda bile iyi bariyer özellikler sağlayabileceğini belirtmiştir (Struller vd., 2014a; Struller vd. 2014b ; Struller vd., 2019; Hirvikorpi vd., 2014). Ayrıca metalize malzemelerde baskı, yalnızca metalize edilmiş yüzeye yapılmaktadır. Halbuki, AlOx kaplanmış plastik filmlerde baskı, ambalajın iç yüzeyine de yapılabileceği için MetPET ya da MetOPP alternatiflerine göre avantaj sağlamaktadır.

Uygulamaya göre, 20 ila 200 nanometre düzeyinde uygulanan bu metal oksit kaplamaları, mikrometre düzeyinde uygulanan katmanlarla aynı bariyer özelliğe ulaşılabilmekte ve malzeme tüketiminin azaltılmasına iyi bir alternatif oluşturma potansiyeline sahiptir. Aluminyum oksit kaplamaları nem ve oksijen bariyer özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Öyle ki, PLA'nın 50 nanometrelik Alüminyum oksit kaplanması ile nem hassasiyeti yüksek olan kuru gıdaların ambalajlanmasında bile kullanılabilecek nem bariyer özelliğine sahip film elde edilebileceği çalışmalarda öne sürülmüştür (Hirvikorpi vd, 2010). Tablo 1'de Aluminyum oksit kaplama çalışmalarının geçirgenlik özelliklerine etkisine yer verilmiştir.

Tablo 1. Aluminyum Oksit Nanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri

Film Yapısı	OTR (cm ³ /m ² .gün.bar)	WVTR (g/m ² .gün)	Kaynak
BOPP 18 µm BOPP 18 µm/AlO _x	≈500 0.89 ± 0.01	≈4.5 2.19 ± 0.06	Struller vd., 2014
12 µm PET 12 µm PET/AlO _x	≈120 0.54 ± 0.05	≈40 0.56 ± 0.03	Struller vd., 2014
12 µm PET/AlO _x 12 µm PET PET/AlO _x /ink	1.0–1.5 1.5–8	0.5–1.0 1–3.5	Struller vd., 2019
12 µm PET/AlO _x PET/AlO _x /Adhesive/CPP 40 µm	1.29 ± 0.21 1.34 ± 0.23	0.82 ± 0.11 0.85 ± 0.10	Struller vd., 2019
30 µm PP 30 µm PP/ 50 nm AlO _x	1250 109	* *	Hirvikorpi vd., 2010
25 µm PLA 25 µm PLA/ 50 nm AlO _x	315 32	93 3,3	Hirvikorpi vd., 2010
15g/m ² PE kaplı kağıt 15g/m ² PE kaplı kağıt/50 nm AlO _x	>20.000 818	8,5 4,6	Hirvikorpi vd., 2010
PLA PLA+ 25 nm AlO _x PLA+PEÇ+AlO _x		53 ± 4 33 ± 6 25 ± 9	Hirvikorpi vd., 2011

AlO_x: Aluminyum oksit; PLA: Polilaktik asit; PP: Polipropilen; PE: Polietilen; BOPP: Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen; PEÇ: Sodyum aljinat ve kitosan bazlı polielektrolitik çok katmanlı film.

Çok katlı esnek ambalaj malzemeleri genellikle poşet şeklindeki ambalaj tasarımlarında, toz haldeki gıdalar, taze veya işlenmiş et, süt, meyve-sebze, hububat, unlu mamüller gibi pek çok gıdanın ambalajlanmasında kullanılmaktadır. Toz haldeki gıdaların formlarına uygun tasarımlar olduğu için, bu tür gıdalar poşet şeklinde ambalajlara ambalajlanmakta ve toz haldeki gıdalar çok katlı esnek ambalajların en yaygın olarak kullanıldığı gıdalar arasında bulunmaktadır.

1.3. Hızlandırılmış Raf Ömrü

Raf ömrü, bir ürünün nem, oksijen, ışık, sıcaklık gibi belirli koşullar altında kalitesinde ve kabul edilebilirliğinde kabul edilemeyecek bozulma olmadan, sağlığa zarar vermeyecek biçimde tüketiciye ulaşabilmesi için geçmesi öngörülen teknolojik, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik dayanım süresidir (Gökmen ve Öztan 1995; Jena ve Das, 2012). Raf ömrü analizi ise gıdanın depolanması sürecinde kalitesini ve stabilitesini belirlemede kullanılan standart bir uygulamadır. Ürün kalitesindeki azalmayı takip edebilmek için gıdanın yapısına bağlı olarak bazı kalite indisleri zamanın bir fonksiyonu olarak deneysel olarak takip edilmelidir (Jena ve Das, 2012).

Gıdaların raf ömrü; formülasyon ve işleme parametrelerini içeren ürün özellikleri (iç faktörler), ambalajın özellikleri, dağıtım ve depolama boyunca ürünün maruz kaldığı çevre şartları (dış faktörler) olmak üzere üç temel faktörle kontrol edilir (Labuza, 1982)

Ürünün özelliklerine göre gıdalar; soğutma ya da dondurma sıcaklıklarında muhafaza edilen kolay bozulur gıdalar, hafif koruma yöntemleri uygulanarak çevre şartlarına daha dayanıklı, işleme ve dağıtım sırasında bozulabilen gıdalar olan yarı-bozulur gıdalar ve raf ömrü boyunca oda sıcaklığında saklanan dayanıklı gıdalar olarak gruplandırılabilir. Dayanıklı gıdalar genellikle düşük nem içeriklerinden dolayı mikroorganizmalardan etkilenmezler. İşlenmiş gıda ürünleri ısı sterilizasyona maruz kalırsa (konserve gıdalar), koruyucu içerirse (alkolsüz içecekler), kuru karışım olarak formüle edilirse (kek karışımları) ya da su içeriği azaltılırsa (kuru meyveler ve krakerler) dayanıklı gıda haline gelirler (Dattatreya, 2007).

Raf ömrü çalışması yaparken zamandan tasarruf etmek ve sonuca daha çabuk ulaşmak açısından hızlı bir şekilde raf ömrünü belirlemek oldukça önemlidir. Bu durum özellikle raf ömrü birkaç aydan birkaç yıla kadar olan gıdalar için daha da önem arz etmektedir. Hızlandırılmış raf ömrü testleri gıdanın raf ömrünü etkileyen parametrelerden birinin değerini normal depolama koşullarının üzerine çıkararak bozulmayı hızlandırmak ve bu bozulmadan elde edilen verilerle gerçek raf ömrünü hesaplamaya dayanmaktadır. Başka bir ifadeyle hızlandırılmış raf ömrü testleri, gıdanın bozulma reaksiyonlarını hızlandırmak ve raf ömrü test süresini kısaltmak amacıyla, test edilen ürünün zorlu ortam şartlarına tabi tutulmasıdır. Bu parametreler genellikle ortam sıcaklığı ve/veya nem değeridir. Yüksek sıcaklığın birçok kimyasal reaksiyon üzerindeki etkisi ve depolama sırasında gıdaların üzerindeki olumsuz değişikliklere etkisi yıllardır iyi bilinmektedir. Yani daha yüksek bir sıcaklıkta, herhangi bir olumsuz etki ve dolayısıyla raf ömrü çok daha kısa sürede belirlenebilir (Mizrahi, 2004; Bunkar vd., 2012; Lai ve Paterson, 2020).

Toz haldeki ürünler gibi raf ömrü uzun olan diğer ürünlerin raf ömrü çalışmalarını gerçekleştirmek uzun raf ömürlerinden dolayı zaman alıcıdır. Bu nedenle bu tür ürünlerin raf ömürleriyle ilgili çalışmalarda istenen sonuca daha kısa sürede ulaşmak açısından hızlandırılmış raf ömrü testlerinin uygulanması önemlidir. Ürünün raf ömrü; gıdanın tipi, işleme teknolojisi ve depolama sıcaklığının yanında ortam denge bağıl nemine de bağlı olmaktadır. Bu ortam şartları genellikle ürünün hassasiyetine bağlı olarak yüksek sıcaklık, yüksek nem ve ışık ile sağlanmaktadır. Nem içeriği düşük olan gıda ürünlerinin bozulmasında etkili olan lipid oksidasyonu, esmerleşme reaksiyonları, topaklanma gibi fiziksel ve kimyasal değişimlerin hızları, ortam sıcaklığı ve ortamın bağıl nemi ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, toz gıdalar üzerine yapılan raf ömrü çalışmalarında, hızlandırılmış depolama koşulları oluşturulurken yüksek bağıl nem ve sıcaklıktan yararlanılmaktadır.

Hızlandırılmış raf ömrü testlerinde 30 °C - 40 °C gibi sıcaklıklar kullanılır. Çünkü 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyonlar, normal koşullarda gerçekleşen reaksiyonları temsil etmez. Nitekim Potter (1978), %90 bağıl nem ve 38 °C gibi yüksek nem ve sıcaklık içeren hızlandırılmış depolama koşullarının, su buharı geçişi ile depolama süresinin ilişkisinin hızlı bir şekilde geliştirilebilmesi için kullanılabileceğini belirtmiştir. Bu konuda, gıda kalitesindeki farklılıkları temsil etmenin yanında raf ömrünün de tahminlenmesi amacıyla çok sayıda model bildirilmiştir (Van Boekel, 2008). Bu modellerin arasında, sıcaklığın raf ömrü ile ilişkilendirildiği, Labuza'nın (1982) öne sürdüğü Arrhenius prensibine dayalı kinetik modelleme öne çıkmaktadır. Böylece sıcaklık-raf ömrü ilişkisi kullanılarak ve kritik nem içeriğinin bilinmesi ile kurutulmuş ürünlerin raf ömrü tahmin edilebilmektedir (Robertson, 2010; Henríquez vd., 2013)

Ambalaj-gıda sisteminde neme duyarlı gıdaların raf ömrünün tahminlenmesinde iki olgu dikkate alınmalıdır. Bunlardan ilki; ambalajdan gerçekleşen su buharı transferi, ikincisi ise ürünün nem absorpsiyonudur (Hernandez ve Giacín, 1998). Su buharı transferi ambalajın su buharı geçirgenliği, ambalajın yüzey alanı gibi özelliklerine ve ortamın sıcaklığı, bağıl nemi gibi depolama koşullarına bağlı olarak gerçekleşirken, gıda tarafından suyun absorpsiyonu da gıdanın sorpsiyon davranışına göre gerçekleşmektedir.

1.3.1. Hızlandırılmış Raf Ömrü Test Yöntemleri

1.3.1.1. Sıcaklık Artışına Bağlı Hızlandırılmış Raf Ömrü Analizleri

Gıdaların bozulma reaksiyonları ve raf ömrü çalışıldığında bozulma hızını etkileyen faktörlerin en önemlilerinden biri sıcaklıktır. Depolama sıcaklığının artması ile reaksiyon hızı da artmakta ve gıdadaki sıcaklığa bağlı değişimler için yaygın olarak Arrhenius eşitliği kullanılmaktadır (Labuza, 1982; Mizrahi, 2004; Doğan ve Aydın, 2020).

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

k: sıcaklık ve su aktivitesine bağlı bozulma reaksiyon sabiti, k_0 : sıcaklıktan bağımsız hız sabiti, E_a : aktivasyon enerjisi (kcal/mol), R: evrensel gaz sabiti (kcal/mol.K), T: Mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Birçok gıda için gıda kalitesindeki kayıplar aşağıdaki matematiksel eşitlik ile temsil edilmektedir.

$$v = \frac{dA}{dt} = k \cdot A^n \quad (2)$$

v: reaksiyonun hızı, A: gıda için ölçülen kalite faktörü, t: depolama süresi, n: ölçülen kalite faktörü için reaksiyon derecesi, dA/dt : zamana bağlı A'daki değişimdir.

Labuza (1982), daha önceki çalışmaları örnek göstererek enzimatik olmayan esmerleşme ve lipid oksidasyonu gibi bazı bozulma modellerinin sıfırıncı dereceden reaksiyonlar olduğunu ifade etmiştir. Sıfırıncı derece reaksiyon modellerine bağlı olarak $n=0$ varsayımı ile bozunma faktörü (3) nolu eşitlikle, n sıfırdan farklı ise (4) nolu eşitlikle gösterilebilmektedir.

$$\pm \frac{dA}{dt} = k \quad (3) \quad \pm \int_{A_0}^{A_e} dA = \int_0^{t_s} k \cdot dt \quad (4)$$

A_e : raf ömrünü tamamladığındaki A (kalite indisi) değeri, A_0 : başlangıçtaki A değeri, t_s : ürünün raf ömrü

10 °C fark bulunan iki sıcaklıktaki raf ömrü ve k sabitinin belirlenmesi ile lineer raf ömrü eğrisi varsayımı yapılarak Q_{10} değeri aşağıdaki denklem ile belirlenebilmektedir

$$Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{t_{sT}}{t_{sT+10}} \quad (5)$$

Yüksek sıcaklıkta elde edilen raf ömrü ve gıdanın Q_{10} değeri hızlandırılmış raf ömrü denkleminde yerine konularak istenilen sıcaklıktaki raf ömrünün tahminlenmesi yapılabilmektedir (Mizrahi, 2004; Labuza, 1982).

1.3.1.2. Nem Kazanımına Dayalı Hızlandırılmış Raf Ömrü Analizleri

Depolama koşulları (sıcaklık ve bağıl nem) ve ürünün kritik nem içeriği arasındaki ilişki kullanılarak, toz ürünün raf ömrü matematiksel olarak tahmin edilebilir. Bu amaçla, ambalaj

materyalinin su buharı geçirgenliği ile sorpsiyon denemelerindeki verilerden elde edilen en uygun sorpsiyon modeli kullanılarak, toz ürünün adsorpladığı neme göre raf ömrü süresi aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmaktadır (Jaya ve Das, 2005; Jena vd., 2012, Muzaffar ve Kumar, 2017).

$$t_s = \frac{W_p}{P^* K_w A_p} \int_{X_{pb}}^{X_{pc}} \frac{dX_p}{R_h - a_w} \quad (6)$$

Ts: raf ömrü, P*: T (°C) sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı (Pa), Wp: ambalaj içindeki ürünün ağırlığı (kg), Rh: depolama ortamının bağıl nemi fraksiyonu, Xp: nem fraksiyonu (kg.su/kg.kuru katı), Xpb: başlangıç nem fraksiyonu, Xpc: kritik nem fraksiyonu, Kw: ambalajın su buharı geçirgenliği (kg /m².gün. Pa), Ap: ambalaj materyali yüzey alanı(m²) ve aw: Xp nem fraksiyonundaki su aktivitesidir.

Nem kazanımına dayalı raf ömrünün belirlendiği çalışmalarda gıdanın başlangıç, kritik ve su aktivitesine bağlı nem fraksiyonlarının belirlenmesi ve ilişkilendirilmesi için sorpsiyon izotermi modellerinden faydalanılır. Gıda maddelerinin dokusu ve karmaşık kompozisyonuna bağlı olarak sorpsiyon davranışının matematiksel öngörülmesi oldukça zordur. Bundan başka yüksek sıcaklıklarda tersinir reaksiyonların meydana gelmesinden dolayı bu sıcaklıklarda deneysel ölçümler gerekmektedir. Gıdaların matematiksel sorpsiyon izotermi çeşitli bileşenlerin birleşik higroskopik özelliklerini gösterdiğinden ve sorpsiyon özellikleri ısıtma veya diğer ön işlemlerle indüklenen fiziksel ve kimyasal interaksyonun bir sonucu olarak değiştiğinden, çeşitli tip gıdalar ve tüm aw aralıkları için sorpsiyon eğrilerini tanımlayan teorik veya empirik tek bir matematiksel model elde etmek çok zordur.

Literatürde gıdaların sorpsiyon karakteristiklerini matematiksel olarak tanımlayan çeşitli eşitlikler verilmektedir. Bu eşitliklerin bazıları sorpsiyon mekanizmasının teorileri temeline dayanırken, diğerleri tamamıyla iki veya üç parametrelili empirik veya yarı empirik eşitliklerdir (Duckworth, 1983; Rizvi, 1986). BET (Brunauer-Emmet-Teller, 1938) denklemi en yaygın olarak kullanılan sorpsiyon modelidir. 0.05-0.45 aw aralığında, çeşitli gıda maddelerinin sorpsiyon izotermine en uygun sonucu veren eşitliktir (Chirife ve Iglesias, 1978; Mazza ve LeMaguer, 1978; Rizvi, 1986). Bu denklem yüzeyde adsorplanan tek tabaka nem değerinin tahminlenmesini sağlar. Birçok gıdanın tek tabaka nem içeriğinin, kurutulmuş gıdanın fiziksel ve kimyasal stabilitesi ile ilişkili olduğu belirtilmektedir. BET eşitliği genellikle aşağıdaki şekilde (Eşitlik 7) ifade edilir.

$$M = \frac{M_0 C a_w}{[(1 - a_w) + (C - 1)(1 - a_w) a_w]} \quad (7)$$

Burada; a_w , su aktivitesi; M , denge nem içeriği (kuru temel); M_0 , tek tabaka nem içeriği (kuru temel); C ise sabit katsayıdır.

Sorpsiyon modelleri arasında çeşitli gıda maddeleri üzerinde başarıyla uygulanan GAB eşitliği ise (Guggenheim-Anderson de Boer), BET teorisi temeline dayanan ancak daha geniş bir a_w aralığında geçerli olan bir modeldir. 3 parametrelili GAB eşitliği, çok tabakalı bölgede suyun farklı özelliklerini dikkate alan çok tabakalı adsorpsiyon modelidir. GAB en yaygın kullanılan izoterm eşitliğidir (Wolf vd., 1984; Van den Berg, 1985). GAB eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir:

$$M = \frac{M_0 C k a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]} \quad (8)$$

GAB eşitliğinde, C ve k sıcaklıkla ilişkili parametrelerdir (Van den Berg, 1985).

Van den Berg (1985) GAB modelinin avantajlarını özetlemiştir. Denklemin bir teorik temele dayanması, hemen tüm gıdalar için 0,9 a_w 'sine kadar sorpsiyon davranışlarını tanımlaması, sadece üç parametrelili basit bir matematik forma sahip olması, parametrelerin sorpsiyon prosesinin fiziksel anlamını içermesi ve sıcaklığın etkisini tanımlaması en önemli avantajlarıdır. Labuza vd. (1985), GAB eşitliğini çeşitli sıcaklıklarda 0,1-0,9 a_w aralığında su sorpsiyon izotermine uygulamışlar ve verilere mükemmel uyduğunu belirtmişlerdir.

Halsey (1948), yüzeyden belirli uzaklıktaki çok moleküllü tabakalardaki yoğunlaşmayı dikkate alan bir eşitlik geliştirmiştir. Bu eşitlik farklı gıda bileşenlerinin 0,1 ile 0,8 a_w aralığında sorpsiyon izotermine tanımlamak için kullanılmaktadır (Rizvi, 1986; Chirife ve Iglesias, 1978). Halsey eşitliğinin nişasta içeren ürünler, etler, kurutulmuş süt ürünleri ve sebzelerin sorpsiyon davranışlarını iyi tanımladığı ifade edilmektedir (Boquet vd., 1978). Iglesias ve Chirife (1976a), Halsey eşitliğini gıdaların su sorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisini dikkate alacak şekilde empirik olarak modifiye etmişlerdir.

Henderson eşitliği empirik bir eşitliktir (Rizvi, 1986). Adsorplanan su miktarı ile a_w 'si arasındaki ilişkiyi gösteren modellerden biridir. Ancak geçerliliği Halsey eşitliğine göre daha düşüktür (Boquet vd., 1978; Lomauro vd., 1985). Boquet vd. (1978) orijinal Henderson eşitliğinin muz, ananas, şeftali gibi taze meyvelerin ve yüksek şeker içerikli soğanların deneysel verilerine uyduğunu bulmuşlardır. Chung-Pfost eşitliği ise nişastalı ürünlerin sorpsiyon davranışını iyi tanımlamaktadır. Ancak yüksek şeker içerikli gıdalarda uygulanabilirliği bulgulanmamıştır. Modifiye Henderson ve Modifiye Chung-Pfost eşitlikleri ise tahılların farklı

sıcaklıklarda sorpsiyon karakteristiklerini tanımlayan standart eşitlikler olarak kullanılmaktadır (ASAE, 1983).

Meyveler gibi yüksek şeker içerikli gıdaların su sorpsiyon izotermelerini tanımlamakta kullanılan en yaygın eşitlik Iglesias ve Chirife eşitliğidir (Lomauro vd.,1985; Rizvi, 1986). Iglesias ve Chirife eşitliği yüksek şeker içerikli 17 farklı taze meyvenin (muz, armut, çilek, kayısı, üzüm, incir gibi) sorpsiyon davranışı üzerinde incelenmiş ve tip 3 izoterme uyan, şekerin çözünmüş formda olduğu yüksek şeker içerikli taze meyvelerde, 0,5 aw'nin üzerinde başarılı sonuçlar verdiği bulgulanmıştır.

Oswin eşitliği tip 2 izoterme uyan sorpsiyon eğrilerine uygulanmaktadır. Genellikle protein ve nişasta içeren gıdaların sorpsiyon davranışının en iyi Oswin eşitliği ile tanımlandığı ifade edilmektedir (Rizvi, 1986; Lomauro vd., 1985). Wang ve Brennan (1991) patateslerin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini tanımlamakta Oswin eşitliğinin en uygun eşitlik olduğunu belirtmişlerdir. 3 parametrelili Chen eşitliği kararlı durum kuruma teorisi temelinde geliştirilmiş ve hububat ürünleri ve tarla ürünlerinin deneysel su sorpsiyon verilerine uygulanmıştır (Rizvi, 1986).

Tablo 2’de GAB ve BET eşitlikleri dışında, toz gıda ürünlerinde sorpsiyon izotermelerini tanımlamakta yaygın olarak kullanılan modeller gösterilmiştir.

Tablo 2. Sorpsiyon İzoterminde Kullanılan Matematiksel Modelleri

Modelin Adı	Eşitlik	
Halsey (Halsey, 1948)	$aw = e^{[-k/M^n]}$	(4)
Iglesias-Chrife (Iglesias ve Chirife, 1976).	$aw = (\ln[M + (M^2 + M_{0,5})^{0,5}] - c)/k$	(5)
Oswin (Oswin, 1946)	$M = k(aw/1 - aw)^n$	(6)
Peleg (Peleg, 1988)	$M = k_1 aw^{n_1} + k_2 aw^{n_2}$	(7)
Smith (Rockland ve Stewart, 2013)	$M = a-b*LN(1-aw)$	(8)
Ferro Fontan (Fontan vd., 1982)	$aw = a/(e^{(b*M^{1-r})})$	(9)

Henderson (Henderson, 1952)	$1-a_w = \exp (-k * M^n)$	(10)
Kühn (Kühn, 1964)	$M = a/\ln a_w + b$	(11)

a, b, c, d, k, r ve n, sorpsiyon izoterm modellerindeki sabitler; a_w , su aktivitesi; M, denge nem içeriği (kuru temel); $M_{0,5}$, $a_w = 0,5$ olduğundaki nem içeriği (kuru temel); ve T, mutlak sıcaklık (K)'dir.

Literatürde, kuru ve orta nemli gıdaların farklı depolama koşullarında (10 °C, 15 °C, 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıklarda ve %50–57, %61–68 ve %75–76 bağıl nemlerde) depolanması sırasında renk, nem içeriği ve su aktivitesindeki değişimlerin kinetik olarak modellenmesine dair raf ömrü çalışmaları bulunmaktadır. Ayrıca, bazı araştırmacılar kuru ve orta nemli gıdalar için depolama süresince gıda katmanları arasındaki nem transferini hızlandırılmış depolama çalışmalarıyla modellemişlerdir (Siripatrawan ve Jantawat, 2008; Roca ve Gagné, 2008; Bourlieu vd., 2008). Bu çalışmalarda gıda katmanları arasındaki nem geçişleri temel alınmıştır. Halbuki yukarıda belirtildiği gibi hızlandırılmış raf ömrü testlerinde depolama ortamındaki ambalaj ve gıda ürünü arasındaki nem etkileşimi dikkate alarak raf ömrü modelleme çalışmaları ambalaj materyalinin seçimi açısından gereklidir.

1.3.2. Toz Formdaki Gıda Ürünlerinde Hızlandırılmış Raf Ömrü

Ülkemizde hızlandırılmış raf ömrü uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır. Altunkanat (2019), kurutulmuş pırasanın raf ömrünü belirlerken 45°C'de hızlandırılmış raf ömrü testi yaptıklarını belirtmiştir. Özçelik (2000), biberiyenin içerdiği antioksidanların fındık püresinin raf ömrüne etkisini belirlemek amacıyla hızlandırılmış raf ömrü testi uygulamış ve farklı sıcaklıklar için oksidatif indüksiyon süresini kalite parametresi olarak kullanmıştır. Hızlandırılmış koşulların raf ömrünün tahminlenmesi için ülkemizde yapılan bir diğer çalışma da Tireki (2017) tarafından, jöle şekerlemeler üzerinde gerçekleştirmiştir. Tireki (2017) gerçekleştirdiği çalışmada, 3 farklı sıcaklıkta, ürünün nem değişimi, su aktivitesi ve duyuşal özelliklerini kritik parametreler olarak belirlemiş ve 15-22 °C'de depolanan ürünlerin raf ömrünün tahminlenmesinde bu parametrelerden yararlanmıştır. Duyuşal tat beğenisine göre 30 °C'de 8 haftalık depolamanın, 15-22 °C'de 52 haftalık depolamaya eşdeğer olduğunu belirtmiştir. Ayrancı (1989)'da yaptığı bir araştırmada Türkiye'deki gıda sanayiinde otuz tanınmış firma arasından sadece çikolata ve şekerleme üzerine bir firmanın hızlandırılmış raf ömrü testi uyguladığını, genel olarak raf ömrü tahminlenmesinin mevcut tecrübeye göre gerçekleştirildiğini belirtmiştir. Gıda sanayiinde hızlandırılmış raf ömrü testlerinin uygulanması ve ürün tarihleme yöntemleri ile ilgili güncel bir araştırmaya rastlanamamıştır.

Dünyada değişik ürünlere yönelik hızlandırılmış raf ömrü çalışmaları yaygın olsa da toz gıdalar üzerinde daha sınırlı sayıda çalışma olduğu belirlenmiştir. Genellikle toz ürünlerin raf ömürleri, nem içeriği ve su aktivitesi, kritik kalite parametreleri ile ilişkilendirilmiş ve yüksek bağıl nem ve sıcaklıktaki ortamlarda depolanarak hızlandırılmış depolama koşulları oluşturulmuştur. Jaya ve Das (2005), mango tozu üzerinde yaptığı raf ömrü belirleme çalışmasında renk değişiminin birinci dereceden kinetik bir reaksiyon olduğunu belirlemiştir ve bu modeli kullanarak raf ömrü tahminlemesini gerçekleştirmiştir. Dattatreya vd. (2007), viallere konulmuş peynir altı suyu tozunun raf ömrü tahminlenmesini, 40,60,80 °C’de sıcaklıklarda üründeki renk değişiminin sıcaklık-süre grafiğinden yararlanarak yapmışlar ve depolama sıcaklığındaki artışın, ürünün esmerleşme reaksiyonunda etkisinin önemli düzeyde olduğunu belirtmiştir. Esmerleşme ve renk değişimi, süt tozu ve yumurta beyazı tozu üzerine yapılan çalışmalarda kritik parametreler arasında yer alırken (Rao vd. 2012; Ho vd., 2019), bal tozunda yapılan bir raf ömrü çalışmasında ise kritik kalite parametresi olan yapışkanlık noktasındaki nem oranı göz önüne alınarak değerlendirilmiştir (Devi vd., 2016).

Hızlandırılmış raf ömrü çalışmalarında, ürünün raf ömrü boyunca gelişimini gözlemlemenin yanında ambalaj uygulamalarının incelendiği çalışmalara da rastlanmıştır. Weishaupt (2020), referans olarak kullanılan Kağıt/PE/Al-folyo/LDPE malzemeye (OTR:< 0.05 cc/m².gün, WVTR: 0.05 g/m².gün) ek olarak kombinasyonları verilmemiş ancak OTR ve WVTR değerleri verilmiş olan (OTR: 1500-0.05-1.5-0.5-0.15-0.05 cc/m².gün ve WVTR: 2.2-0.55-1.4-1.0-0.1-0.03 g/m².gün) altı farklı ambalaj malzemesi ile ambalajlanmış toz bebek mamasının hızlandırılmış raf ömrü analizi ile raf ömrü çalışmasını yapmıştır. Bebek mamalarının ambalajlanmasında oksijen ve nem bariyeri özelliğini sağlamak üzere alüminyumun kullanılmasına istinaden farklı ambalaj malzemelerinin kullanımı bebek mamalarında istenilen raf ömrünü sağlayabilecek mi sorusunun cevabını bulmaya çalışmışlardır. Çalışmanın sonucunda, bebek mamalarında bozulma faktörü olarak belirlenen lipid oksidasyonu açısından ambalaj malzemelerinin hiçbirinde önemli bir artış gözlenmediği ve alüminyum-folyo bazlı referans örneğe kıyasla diğer malzemelerin hangisinin bebek mamasının ambalajlanması açısından daha uygun olduğu çalışmada 9 ay olarak alınan depolama periyodu boyunca belirlenememiş ve çalışmanın daha uzun depolama süresinde gerçekleştirilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Muzaffar ve Kumar (2017) ise demir hindi pulpu tozunun hızlandırılmış raf ömrü çalışmasında ambalaj malzemesi olarak Al-folyo ile lamine edilmiş çok katlı ambalaj malzemesi (WVTR: 6.09×10^{-8} kg/m².gün.Pa) ve 4 katlı Kağıt/LDPE/Al-folyo/LDPE malzeme (WVTR: 4.74×10^{-8} kg/m².gün.Pa) kullanmışlar ve hızlandırılmış raf ömrü şartlarını 40 °C/ % 90 RH olarak uygulamışlar ve GAB modelini uygulayarak ürünün raf ömrünü sırasıyla 53 gün ve 66 gün olarak tahminlemişlerdir.

Devi vd. (2016), bal tozunun hızlandırılmış raf ömrü çalışmasını, 36°C / % 90 RH koşullarında ve çok katlı Al-folyo laminasyonlu poşetlerle ambalajlanarak ve yapışkanlık noktasındaki nem oranından GAB modeli kullanılarak gerçekleştirmiş ve bal tozunun raf ömrünü 222 gün olarak belirlemişlerdir.

Henríquez vd. (2013) ise, biyoaktif bileşenler açısından zengin olan elma kabuğu tozunun ambalajlanmasında raf ömrünü uzatmaya yönelik en uygun ambalaj malzemesinin belirlenmesi amacıyla ticari olarak kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) (OTR: 1900 cc/m2.gün; WVTR: 0.9 g/m2.gün) ve yüksek bariyer özellikte metalize filmler (OTR: < 50 cc/m2.gün ve WVTR: 0.3 g/m2.gün) kullanarak 38° C ve % 90 RH hızlandırılmış raf ömrü analiz koşullarında metalize filmlerin daha uzun bir raf ömrü sağlamada HDPE filmlere göre daha etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Ramachandra ve Rao (2013), aloe vera jeli tozunun hızlandırılmış raf ömrü koşullarında (38° C ve % 90 RH) Al-folyo ile lamine edilmiş LDPE malzeme, BOPP (çift yönlü gerdirilmiş polipropilen) ve PP (polipropilen) olmak üzere üç farklı ambalaj materyali ile ambalajlanmış raf ömrü belirlemesini çalışmışlar ve belirtilen ambalaj malzemelerinde raf ömrünü sırasıyla 51.05, 42.58 ve 33.87 gün olarak belirlemişlerdir.

Jena ve Das (2012), çok katlı Al-folyo ile ambalajlanmış hindistan cevizi tozunun (yağ oranı: % 30) raf ömrünü, nem kazanımı temelinde GAB modelini uygulayarak 38 °C ve % 90 RH’de hızlandırılmış raf ömrü analizi ile 30 gün olarak belirlemişlerdir.

Kumar ve Mishra (2004), 38 °C ve % 90 RH hızlandırılmış depolama koşulları altında, yüksek yoğunluklu polipropilen ve Al-folyo ile lamine edilmiş polietilen poşet olmak üzere iki farklı ambalaj uygulaması ile mango pulpu ve soya ile zenginleştirilmiş yoğurt tozunun dayanıklılığını çalışmışlar ve raf ömrünü her bir malzeme için sırası ile 45 ve 54 gün olarak belirlemişlerdir.

Jaya ve Das (2005), 38 °C’deki yapışkanlık noktası, mango tozunun nem içeriğinin stabil kaldığı maksimum nem içeriği olduğu dikkate alınarak; çok katlı alüminyum folyo ile ambalajlanmış ve 38° C ve % 90 RH’de depolanmış mango tozunun raf ömrünü su aktivitesi-nem oranı ilişkisi için GAB modelini kullanarak 114,68 gün olarak tahminlemişlerdir. Deneysel olarak raf ömrünü 105 gün olarak saptamışlardır.

Toz tatlı karışımları üzerine hızlandırılmış raf ömrü uygulamaları çok kısıtlı olup literatürde sadece inci darısı, süt tozu ve pudra şekerinden oluşan bir hint tatlısı olan toz Kheer karışımı üzerine bir çalışmaya rastlanmıştır (Bunkar vd. 2014) Bu çalışmada; toz tatlı karışımı,

89 mikrometre kalınlığında PE laminasyonlu malzeme ile ambalajlayarak 8, 25, 37 ve 45°C’de hızlandırılmış raf ömrü çalışması yapılmıştır. Toz tatlı karışımının raf ömrü 8°C ve 25°C’de depolama sıcaklığında sırasıyla 396 ve 288 gün olarak belirlemişlerdir.

Yukarıda değinilen çalışmalar da baz alındığında hızlandırılmış raf ömrü testlerinin; yeni geliştirilen bir ürünün raf ömrünün ortaya konulması, farklı proses ve ambalaj uygulamalarının raf ömrüne etkisini belirlemek gibi farklı araştırma sorularına yanıt aramak için etkin olarak kullanıldığı söylenebilir. Toz gıdalar üzerinde yapılan hızlandırılmış raf ömrü çalışmalarında ambalaj uygulamalarının etkisinin araştırılması çok kısıtlıdır. AlOx kaplanmış filmlerin toz gıdaların raf ömrüne etkisini araştıran bir çalışmaya rastlanamamıştır. Literatürde bu tip toz gıdaların ambalajlanmasında kullanılan çok katlı ambalajların, çevresel etkilerini azaltmayı amaçlayan ambalaj çalışmalarına ve toz tatlı karışımları üzerinde hızlandırılmış raf ömrü çalışmasına da rastlanamamıştır..

Tablo 3. Toz Gıdalar Üzerine Yapılan Hızlandırılmış Raf Ömrü Çalışmaları

Ürün	Hızlandırılmış depolama koşulu	Ambalaj malzemesi	İncelenen kalite parametresi	Kaynak
Mango pulpu ve soya sütü ile zenginleştirilmiş yoğurt tozu	38°C/% 90 RH	Çok katlı Al-folyo/LDPE torba; HDPE (Yüksek yoğunluklu polietilen)	Nem, TBA, HMF	Kumar ve Mishra, 2004
Mango tozu	38°C/%90RH	Çok katlı Al-folyo/LDPE torba	Renk, kekleşme derecesi, higroskopisite, yapışma noktası sıcaklığı	Jaya ve Das, 2005
Tatlandırılmış peynir altı suyu tozu	40-60-80 °C	Kapalı vialler	Renk, maillard esmerleşmesi	Dattareya vd. 2007

Hindistan cevizi sütü tozu	38°C/%90RH	Çok katlı Al-folyo/LDPE torba	Lipid oksidasyonu, Nem	Jena ve Das, 2012
Elma kabuğu tozu	38°C/%90RH	HDPE poşet; OPP/arjinin dihidrolaz (ADH) /klorlanmış polietilen (CPE)	Nem,toplam fenolik miktarı	Henríquez vd., 2013
Aloe vera içeren jöle tozu	38°C/%90RH	Çok katlı Al-folyo/LDPE torba	Nem, Renk	Ramachandra ve Rao, 2013
Hintdarısı bazı Kheer tatlısı karışımı	8-25-37-45°C	Çok katlı Al-folyo/LDPE torba	HMF (Hidroksi metil furfural miktarı; TBA (tiyobarbitirik asit) değeri	Bunkar vd., 2014
Bal tozu	36°C/%90RH	Çok katlı Al-Folyo/LDPE	Renk, higroskopisite, nem	Devi vd. 2016
Fonksiyonel buzlu çay tozu	40°C / %75RH	Kapalı vialler	Fenolik bileşen	Beer vd., 2017
Demirhindi pulpu tozu	40°C / %90RH	Al-folyo/LDPE; LDPE/Al-Folyo/LDPE/kağıt	Nem, renk, akışkanlık, asitlik	Muzaffar ve Kumar, 2017
Deve sütü tozu	37°C/%11-22-32RH	Petri kabına konulmuş örnekler HDPE kutulara sıkıca kapatılarak yerleştirilmiş.	Renk, camsı geçiş sıcaklığı, çözünürlük, yağ oksidasyonu	Ho vd., 2019

Keçi sütü bebek maması tozu	37-47-57°C	Cam şişe	Peroksit değeri, Duyusal değerlendirme	Lai ve Paterson., 2020
Bebek maması tozu	38°C %25RH	Kompozit kutu (Kağıt/LDPE/Al-Folyo/LDPE)	Peroksit değeri	Weishaupt, 2020

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan materyaller;

Bileşiminde şeker, nişasta, kakao tozu ve tuz bulunan kakaolu toz puding karışımı, Dr. Oetker Gıda San. ve Tic. A.Ş'nden temin edilmiştir. Puding karışımı; %55 oranında şeker, %30 oranında nişasta, %14,9 oranında yağı azaltılmış kakao tozu ve %0,1 oranında tuz olacak şekilde formülize edilmiştir. Projenin 2.aşamasında kullanılan ve Bak Ambalaj firmasından temin edilen ambalaj malzemeleri aşağıda belirtildiği gibidir.

Örnek kodu	Film Yapısı
PET.AlOx/LDPE	12µm PET.AlOx (AlOx kaplanmış Polietilen tereftalat)/50µm LDPE (Alçak yoğunluklu polietilen)
MPET/LDPE	12µm MetPET (Metalize edilmiş Polietilen tereftalat)/ 50µm LDPE
MBOPP	30µm MetBOPP /Metalize edilmiş çift yönlü gerdirilmiş polipropilen)
K (Kontrol)	12µm PET/9µm Al-Folyo/ 60µm LDPE

2.2. Yöntem

Çalışma 2 temel aşamadan oluşmakta olup, ilk olarak toz pudingin denge nem içeriğinin belirlenmesi için ürünün adsorpsiyon izorteminin belirlenme çalışması gerçekleştirilmiştir. 2 aşama olarak belirtilen ambalaj materyalleri ile hızlandırılmış depolama koşulları sağlanarak depolama süresince örnek grupları gözlemlenmiştir. Deneme planı boyunca sağlanan ortam koşulları ve uygulanan analizler Tablo 4'te yer almaktadır.

Tablo 4. Deneme Planı

Proje aşaması	Ambalaj malzemesi	Ortam koşulları (Sıcaklık, nem, Bağıl nem)	Gerçekleştirilecek analizler
1. Aşama	Yok	38-48°C ; %11-21-32-43-48-53-66-82-90 RH	Su aktivitesi analizi, Nem analizi,
2. Aşama	PET,AlOx/LD PE, MPET/LDPE, MBOPP ve K	38-48°C ; %90RH	Su aktivitesi analizi, Nem analizi, Renk analizi, Camsı geçiş sıcaklığı, Higroskopik analizi, Kekleşme derecesi, Duyusal analiz, Filmlerin WVTR ve OTR analizleri.

2.2.1. 1. Aşama: Puding Karışımının Adsorpsiyon İzoterminin Denge Nem İçeriğinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermi standart statik, gravimetrik yöntem kullanılarak 38 ve 48°C sabit sıcaklıkta belirlenmiştir (Wolf ve Spiess, 1983; Labuza, 1984). Örnekler denemeden önce 60 °C’te etüvde 4 h kurutulmuştur. Adsorpsiyon denemeleri, ağız contalı 1 litrelik cam kavanozlar içine yerleştirilmiş su aktivitesi bilinen doygun tuz çözeltileri üzerinde ($0,1 < a_w < 0,9$ aralığında) sabit sıcaklıktaki bir ortamda, Wolf vd. (1985) ve Labuza (1984) tarafından önerildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Örnekler, adsorpsiyon için 0,3g ($\pm 0,001$ g) olmak üzere, darası alınmış cam tartım kaplarına konulduktan sonra cam ayaklar üzerinde doygun tuz çözeltisi içeren kavanozlara yerleştirilmiştir. Her kavanozda her örnek için 2 paralel amacıyla 2 örnek kabı yer almaktadır. Kullanılan 10 farklı doygun tuz çözeltisinin 38 ve 48°C’teki relatif rutubetleri Greenspan (1977) tarafından belirtilen verilerden alınmıştır. Kullanılan doygun tuz çözeltilerinin 38 ve 48 °C’teki su aktivite değerleri Tablo 5’te gösterilmiştir. %50 relatif rutubetten yüksek deneme ortamlarında küf üremesini önlemek amacıyla, her sorpsiyon kavanozuna 5ml toluen içeren kaplar ilave edilmiştir (Labuza, 1984; Wolf vd., 1985; Rapusas vd., 1993). Sorpsiyon kavanozları sıcaklık ($\pm 1^\circ\text{C}$) kontrollü etüve yerleştirilmiş ve adsorpsiyon denemesi 38 ve 48 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneme bir kez daha sabit koşullarda tekrarlanmıştır. Örnekler sabit ağırlığa ($\pm 0,01$ g) ulaşınca kadar bir buçuk ay denge için bekletilmiştir.

Tablo 5. Doygun Tuz Çözeltilerinin 38°C ve 48°C'deki Su Aktivite Değerleri (Greenspan, 1977)

Tuz	a_w (38°C)	a_w (48°C)
LiCl	0.1120	0.1110
CH ₃ COOK	0.2048	0.1880
MgCl ₂	0.3178	0.3076
K ₂ CO ₃	0.4317	0.4317
Mg(NO ₃) ₂	0.4902	0.4604
NaBr	0.5372	0.5134
SrCl ₂	0.6639	0.6280
NaCl	0.7476	0.7447
NH ₃ SO ₄	0.8005	0.7934
KCl	0.8257	0.8142

Sorpsiyon izotermlerinin matematik modellerle ifadesi konusunda yapılan detaylı literatür çalışması, gıdaların sorpsiyon izotermlerinin birden fazla sorpsiyon modeli ile tanımlanabildiğini göstermiştir (Lomauro vd., 1985). En uygun sorpsiyon modelinin seçiminde esas alınan kriterler, modelin deneysel verilere uygunluk derecesi ve önerilen modelin basit olmasıdır. Deneysel verilerin değerlendirilmesinde GAB, BET ve Tablo 2'deki tüm eşitlikler analiz edilmiştir.

Modeldeki parametreler deneysel sorpsiyon verilerinden, hata kareleri toplamını minimize eden non-linear regresyon analizi Matlab 2022a, curve fitting tools kullanılarak saptanmıştır. İncelenen eşitliğin amaca uygunluğunun saptanabilmesi için, ortalama % bağıl sapma (P) ve % hata kareleri kökü (RMSE) değerleri esas alınmış ve aşağıda gösterilmiştir.

$$\%P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|M_{ei} - M_{ci}|}{M_{ei}} \quad (12)$$

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|M_{ei} - M_{ci}|}{M_{ei}} \right)^2} \times 100 \quad (13)$$

2.2.2. 2. Aşama: Ambalajlanmış Ürünün Sabit Bağıl Nemde Sıcaklığa Bağlı Hızlandırılmış Depolama Koşullarının Oluşturulması ile Kalite Değişimlerinin Analiz Edilmesi, Sabit Değerlerin Hesaplanması ve Raf Ömrünün Tahminlenmesi

2.2.2.1. Örneklerin Hazırlanması

Ambalaj firmasından film halinde temin edilen malzemeler PackTech (PCS300P) ısıtılma makinesi ile 150 °C'de 3 saniye süre ile üç kenarı yapıştırılarak 12,5x17cm

ebatlarında poşet haline getirilmiştir. Hazırlanan bu poşetlere, toz puding karışımından 150 gram doldurularak 4. kenarları yapıştırılmıştır. Örnekler 2 tekerrürlü olacak şekilde hazırlanmıştır.

2.2.2.2. Örneklerin Depolanması

Hazırlanan örnekler 38-48°C sıcaklıkta ve %90RH 'da 6 ay süreyle depolanmış ve aşağıda belirtilen analizler minimum 2 paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. %90 RH koşulunu sağlamak için doygun potasyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. Desikatörün 1/5'ine bu çözeltiden konularak, ambalajlanmış örnekler desikatöre yerleştirilmiş ve 38 ve 48°C'de depolanmıştır.

2.2.2.3. Su Buharı Geçirgenliği Analizi (WVTR)

WVTR analizi, ASTM F 1249 (38°C / 90% RH) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Her film örneği 2 paralel olarak analiz edilmiş ve sonuçlar g/m2.gün olarak verilmiştir.

2.2.2.4. Oksijen Geçirgenliği Analizi (OTR)

OTR analizi, ASTM D 3985 (0% RH, 23°C) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Her film örneği 2 paralel olarak analiz edilmiş ve sonuçlar cc/m2.gün-atm olarak verilmiştir.

2.2.2.5. Nem Tayini

Gıdanın nemini belirlemek için bir gram örnek bir etüvde 105°C'de sabit tartıma gelene kadar yarım saatlik ara ile tartım alınmıştır. Yarım saatlik aralıklı tartımlar arasındaki ağırlık farkı 0,05 gramdan az olduğu zaman kurutma sonlandırılmıştır. Her bir örnek için 3'er tekerrür ile çalışılmış ve son tartım ortalamaları ile nem miktarı % cinsinden hesaplanmıştır.

2.2.2.6. Su Aktivitesi (aw) Testi:

Su aktivitesinin belirlenmesi için yaklaşık 2 gram örnek elektronik su aktivitesi tayin cihazının (Testo 400, ABD) haznesine konularak gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için 3 tekrarlı ölçümlenmiştir.

2.2.2.7. Renk Analizi:

Toz gıdaların depolama sırasında renk değişimi, Hunter L*, a* ve b* renk sistemine göre analiz edilmiştir. L*, a* ve b* değerlerinin belirlenmesi için Hunterlab ColorFlex kolorimetresi kullanılmıştır. Her bir örnek için 4 tekrarlı ölçümlenmiştir.

2.2.2.8. Higroskopisite ve Kekleşme Derecesi:

Higroskopi için, 1 g toz örnek 4 cm'lik cam petri kaplarına konulduktan sonra 25°C'de içerisinde %75.3 RH'ı sağlayan olan NaCl çözeltisi içeren desikatöre yerleştirilmiştir. 10 dakikalık aralıklar ile tartım alınarak 90 dakika sonundaki kütle artışı gözlemlenmiştir. Higroskopisite hesaplanmasında aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$Higroskopisite = \frac{Son\ tartım - ilk\ tartım}{örnek\ miktarı} \times 100 - 100 \quad (14)$$

Toz gıda ürünleri topaklandıkça taneler birbirine yapışmakta ve daha büyük yapılar oluşturmaktadır. Topaklanma derecesi yüzde ağırlık olarak gravimetrik yöntemle, Goula ve diğerlerinin (2008) belirttiği şekilde yapılmıştır. Bu amaçla, toz gıda ürünü, 500µm elekten geçirilmiş ve elek üstü miktar tartılmıştır. Kekleşme derecesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$KD = 100 \times \frac{E_{\bar{u}}}{E_t} \quad (15)$$

KD: Kekleşme derecesi (%), E_t : elekten geçirilen toplam toz gıda miktarı, $E_{\bar{u}}$ ise elek üstünde kalan toz gıdanın miktarıdır.

2.2.2.9. Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g):

Ürünlerin camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC Q2000, TA Instruments, ABD) kullanılmıştır. 3 µg örnek 20 µl alüminyum DSC numune kaplarına aktarılıp hermetik olarak kapatılmıştır. Analiz 0-200 °C aralığında olup, 10°C/dakika sıcaklık artış hızı ile analiz edilmiştir. Arındırıcı gaz olarak 20 ml/dak %99.9 saflıkta kuru nitrojen gazı kullanılmıştır.

2.2.2.10. Duyusal Değerlendirme:

Toz puding karışımı örneklerinde duyusal analiz, puanlama testi ile gerçekleştirilmiştir (Altuğ Onoğur ve Elmacı, 2015). Yapılan ön denemelerde ve duyusal analiz için belirlenen 9 kişinin eğitimi için gerçekleştirilen eğitim panelinde toz puding karışımı için kriterler belirlenmiştir ve duyusal panel formu hazırlanmıştır (Tablo 6.) Duyusal analizde, 9 kişi olacak şekilde; toz puding karışımının depolama periyodu boyunca görünüş, koku ve tat olmak üzere kalite özellikleri, skalası 1 ile 5 arasında değişen derecelendirme yöntemi ile 1=çok kötü, 5=çok iyi olacak şekilde kantitatif olarak değerlendirilmiştir. 3 değeri ise ürünün kabul edilebilirliğinde eşik değeri olarak kullanılmıştır.

Tablo 6. Duyusal Değerlendirme Formu

GÖRÜNÜŞ	
Puan	Açıklama
5	Belirgin unsu homojen yapı, küçük kakao tanecikleri, karakteristik toz puding karışımı rengi
4	Unsu homojen yapı, kakao taneciklerinde hafif topaklanma, renkte çok hafif koyulaşma
3	Homojen olmayan yapı, kakao taneciklerinde bölgesel topaklanma, renkte hafif koyulaşma
2	Belirgin heterojen yapı, kakao taneciklerinde hafif taşlaşma, renkte koyulaşma
1	Büyük topaklı görünüş, iri ve taşlaşmış kakao tanecikleri, renkte belirgin koyulaşma
KOKU	
Puan	Açıklama
5	Baskın karakteristik kakao kokusu
4	Kakao kokusunda çok hafif azalma
3	Kakao kokusunda azalma var ve kakao kokusu hala alınıyor
2	Kakao kokusu yok
1	Kakao kokusu yok ve yabancı koku var
TAT	
Puan	Açıklama
5	Karakteristik kakaolu puding tadı
4	Kakaolu puding tadında hafif azalma
3	Kakaolu puding tadında azalma
2	Karakteristik kakaolu puding tadı yok
1	Karakteristik kakaolu puding tadı yok ve yabancı tat algılanıyor

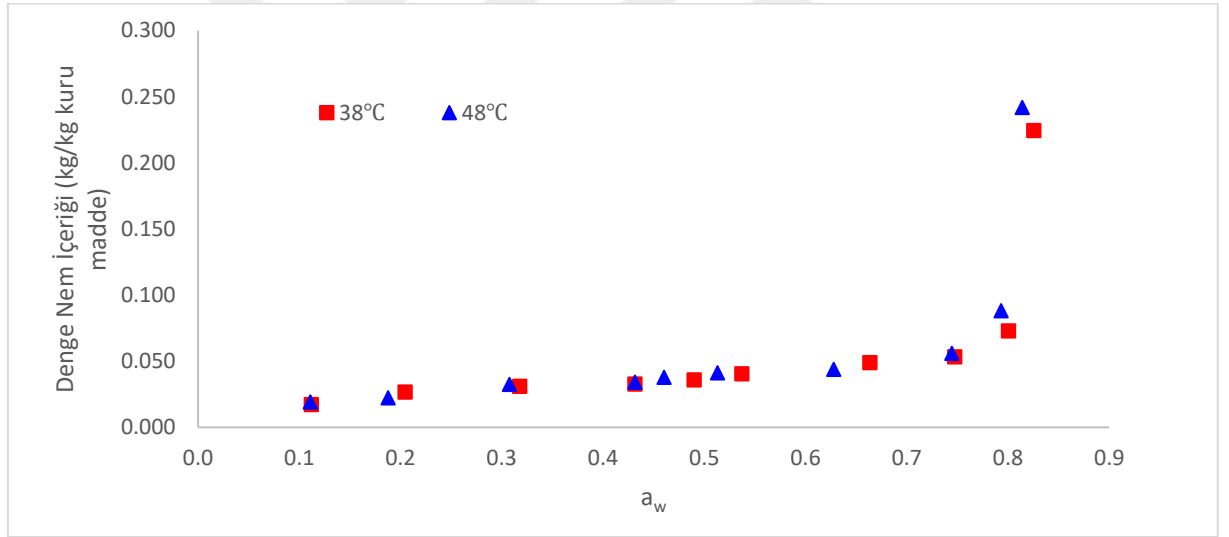
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Verilerinin Matematiksel Modellenmesi

Gıda ürünlerinin nem içeriği, gıdaya uygulanan proseslerin işlem koşullarının ve depolama ve ambalajlama koşullarının belirlenmesinde önemlidir (Gamalı, 2011). Gıdaların nem sorpsiyon izotermi, ortamın su aktivitesi ile sabit sıcaklıkta ve basınçta gıdanın nem içeriği arasındaki ilişkiyi tanımlar (Kaymak-Ertekin ve Gedik, 2004). Denge nem içeriği, ortam bağıl nemi ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Sabit sıcaklıkta farklı bağıl nem ortamında dengeye gelen örneklerin denge nem içerikleri ortamın bağıl nemi arttıkça artmaktadır.

Gıda maddelerinde meydana gelen reaksiyonlarda nem miktarının etkisi, su aktivitesi (a_w) ile ifade edilmekte; bunun sonucu olarak reaksiyonların kontrol edilmesi ve gıdaların stabilitelerinin sağlanması söz konusu olmaktadır (Nelson ve Labuza, 1994). Sorpsiyon izotermi depolama stabilitesinin tahmininde (Al-Rawahi vd., 2013), depolama sırasında ambalaj tipine bağlı olarak gıdanın nem içeriğindeki değişiklikleri ve raf ömrü ve kurutma işlem koşullarını tahmin etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca sorpsiyon izotermi, kullanılarak düşük nem içeriğine sahip toz gıdaların raf ömrünü modelleyerek uzun süreli analizlere gerek kalmadan zamandan ve maliyetten tasarruf sağlanabilir (Koç vd., 2010). Genel olarak, sorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenir ve deneysel veriler literatürde verilen matematiksel modellere uyarlanarak en uygun sorpsiyon modelleri tahminlenir (Tomczak ve Kaminski, 2009).

Puding tozlarının 38 ve 48 °C'teki adsorpsiyon izotermi Şekil 2'de gösterilmiştir. Her a_w değerindeki denge nem içeriği 2 paralel ve 2 tekrarın ortalama değeridir. Her deneysel nokta için standart sapma 0,056 ile 0,637 aralığında saptanmıştır.



Şekil 2. Toz Puding Karışımının 38 °C ve 48 °C'deki Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak, sabit a_w değerinde tüm örneklerin denge nem içeriği azalan sıcaklıkla birlikte azalmıştır. Puding tipi ürünler için bu davranış diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Deshmukh vd., 2020; Ociczek ve Ruszkowska, 2011). Puding tozlarının nem adsorpsiyon izotermi her iki sıcaklık için de düşük su aktivitesi değerlerinde (0,1 ile 0,8 a_w) yavaş bir artış göstermiştir. Su aktivitesi değerinin 0,8'nin üzerine çıkmasıyla birlikte pudring tozlarının denge nem içeriğinde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Su aktivitesi değerinin 0,8 olduğu noktada her iki sıcaklık için, Toz pudring karışımının nem sorpsiyon izotermi bir kıvrılma göstermiştir. Bu kıvrılmanın nedeni, su aktivitesinin artması ile ürün tarafından adsorbe edilen su miktarının artması ve buna bağlı olarak ürünün tuttuğu su hacminde artışın olması ve

izotermin yukarı doğru kıvrılma göstermesidir. Ayrıca, su aktivitesi değerinin 0,8 olduğu nokta her iki sıcaklıkta Toz puding karışımı için kritik sınır olarak kabul edilebilir.

Puding tozlarının iki sıcaklık için de sorpsiyon izotermi küçük miktarlarda suyu daha düşük su aktivitesi değerlerinde, daha yüksek miktarlardaki suyu ise yüksek su aktivitesi seviyelerinde tutmak için karakteristik olan tip III izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Tip III izotermi (J tipi), şekerler ve tuzlar gibi saf kristal katıların veya şeker içeriği yüksek gıdaların sorpsiyon izotermi olarak karşımıza çıkmaktadır (Iglesias ve Chirife, 1976). Nem kazanımı, kristallerin kristal yüzeyindeki emilen suda çözünmeye başladığı noktaya kadar çok düşüktür (Bejar vd., 2012). Bu nokta literatürde saf kristal şekerler için a_w 0,8 olarak belirlenmiştir (Katz ve Labuza, 1981).

Puding tozlarının 38 ve 48 °C’de belirlenen adsorpsiyon verileri GAB, BET ve Tablo 1’de verilen matematiksel eşitliklere fit edilmiş ve non-linear regresyon analizi uygulanmıştır. Non-linear regresyon analiz sonuçları ve hesaplanan %P, %RMSE ve R^2 değerleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Toz Puding Karışımı İçin Öngörülen Adsorpsiyon Model Sabitleri ve R^2 , %P Ve %RMSE Değerleri

Model	Parametre	Sıcaklık (°C)	
		38	48
BET*	M_0	0,020	0,021
	C	48,30	35,85
	P (%)	9,125	4,778
	RMSE (%)	0,255	0,194
	R^2	0,890	0,926
GAB	M_0	0,021	0,022
	C	96,23	36,73
	K	0,880	0,838
	P (%)	4,298	5,158
	RMSE (%)	2,234	2,688
	R^2	0,981	0,985
Halsey	k	0,149	0,169
	n	0,168	0,138
	P (%)	14,72	14,66
	RMSE (%)	0,628	0,629
	R^2	0,912	0,929
Iglesias-Chirife	k	42,91	42,89
	c	-1,717	-1,721
	$M_{0.5}$	0,037	0,040
	P (%)	1,184	1,394
	RMSE (%)	2,591	2,964

	R^2	0,830	0,835
Henderson	k	1,992	1,872
	n	0,087	0,075
	P (%)	14,88	14,77
	RMSE (%)	0,641	0,639
	R^2	0,909	0,927
Oswin	k	0,038	0,039
	n	0,329	0,330
	P (%)	13,22	14,04
	RMSE (%)	5,122	5,713
	R^2	0,916	0,905
Ferro Fanton	a	$7,40 \times 10^6$	$7,90 \times 10^6$
	b	18,66	18,77
	r	0,03	0,026
	P (%)	1,147	1,325
	RMSE (%)	2,589	2,891
	R^2	0,954	0,962
Peleg	k_1	0,060	0,061
	n_1	0,596	0,583
	k_2	$8,87 \times 10^4$	$1,15 \times 10^5$
	n_2	68,71	64,82
	P (%)	5,096	4,671
	RMSE (%)	0,219	0,209
	R^2	0,999	0,999
Smith	a	0,011	0,006
	b	0,038	0,052
	P (%)	4,621	6,069
	RMSE (%)	2,196	2,313
	R^2	0,899	0,898
Kühn	a	-0,020	-0,021
	b	0,008	0,010
	P (%)	5,481	5,035
	RMSE (%)	1,684	2,030
	R^2	0,930	0,925

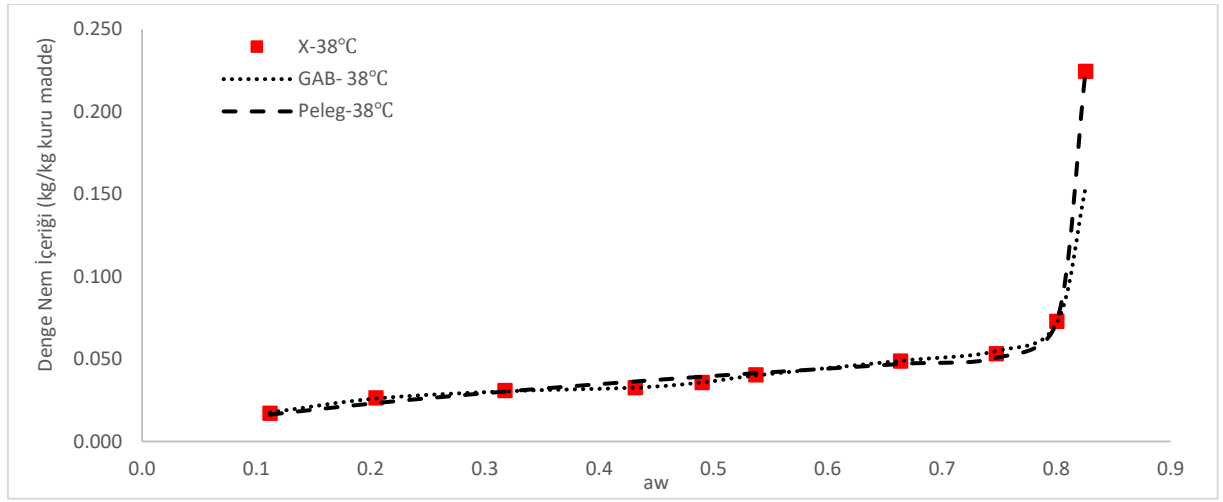
GAB modeli, çok katmanlı adsorpsiyon için Guggenheim Anderson ve deBoer tarafından geliştirilmiştir (Van den Berg ve Bruin, 1981). GAB denklemi üç adet parametreye sahip olup, çoğu gıda için 0 ile 0,95 a_w aralığında deneysel verileri yeterince temsil ettiği belirlenmiştir. GAB modeli, geniş a_w aralığında (0,11-0,90) puding tozları için deneysel veriler ile oldukça iyi bir uyum göstermiştir ($R^2 \geq 0,98$; P ve RMSE < 10). GAB modeli, modelin daha fazla çok yönlülüğe sahip olduğu ek bir serbestlik derecesi olan K değerine sahiptir. K parametresi çoklu tabakalar içindeki moleküller arasında interaksiyonun bir ölçütü olarak kullanılmaktadır (Van den Berg ve Bruin, 1981). K parametresi bire yaklaştığında, çok katmanlı moleküller ile sıvı moleküller arasında neredeyse hiçbir ayrım yoktur ve çoklu tabakaların sıvı fazında su tabakası özelliği gösterdiğini ifade etmektedir. K parametresi puding tozları için 38 ve 48 °C’te sırasıyla

0,880 ve 0,838 olarak hesaplanmıştır. C parametresi puding tozları için 38 ve 48 °C’te sırasıyla 96,23 ve 36,73 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla K parametresi artmış, C parametresi ise sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. C değerinin büyüklüğü, su moleküllerinin tek tabakada güçlü bağlandığının göstergesidir (Atalar, 2019). Lewicki (1997), GAB denkleminin matematiksel analizi sonucunda, belirlenen izoterm tipinin BET karakterizasyonunu karşılaması için K ve C parametrelerinin $0,24 < K \leq 1$, $5,67 < C < \infty$ arasında olması gerektiğini belirtmişlerdir. K ve C parametrelerinin bu aralıklarda hesaplanması, hesaplanan tek tabaka nem içeriği değerlerinin gerçek tek tabaka kapasitesinden nem içeriği değerinden $\pm 15,5$ farklılığın olacağını göstermektedir. Bu değerlerin dışındaki parametreler izoterm tipinin ve tek tabaka nem içeriği değerinin tahmininde hatalara neden olacaktır (Lewicki, 1997). Her iki sıcaklık için puding tozlarının GAB modelinin matematiksel analizinden elde edilen sonuçlar, Lewicki (1997) tarafından önerilen C ve K parametreleri için sınır değerleri içerisindedir. Tek tabaka nem içeriği, M_0 parametresi, gıdanın yüzeyindeki belirli alanlara güçlü bir şekilde adsorbe edilen su miktarıdır. M_0 parametresi, yağ oksidasyonu, enzim aktivitesi, enzimatik olmayan esmerleşme, lezzetin korunumu ve ürün yapısı üzerine doğrudan etkili olduğundan gıda maddesinin fiziksel ve kimyasal stabilitesini tanımlamaya yardımcı olmaktadır. GAB modelinden elde edilen M_0 parametre değerleri 38 ve 48 °C’te sırasıyla 0,021 ve 0,022 kg /kg kuru madde olarak hesaplanmıştır. Ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte M_0 parametre değerleri artmıştır.

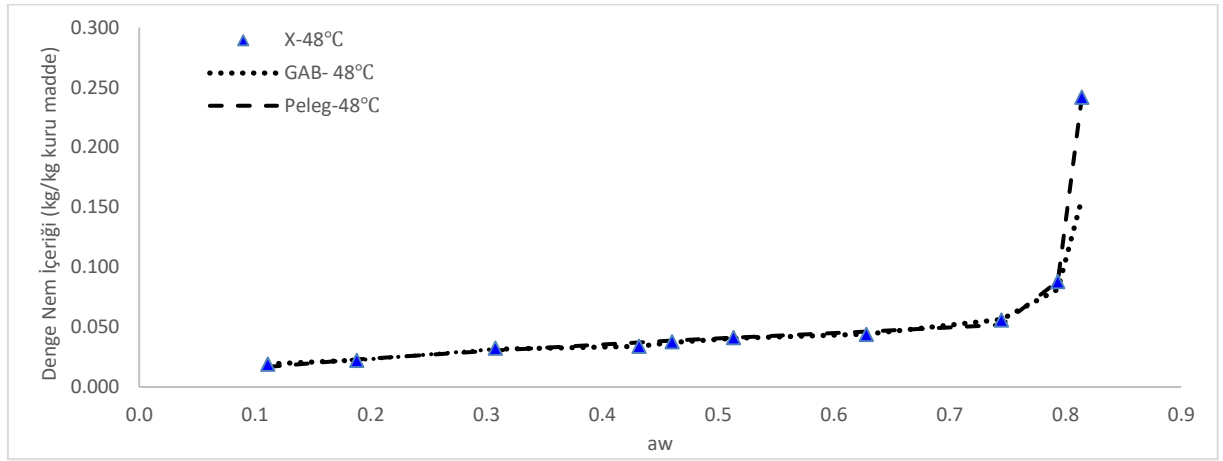
BET eşitliği 0.110-0.500 aralığında denge nem içeriklerini iyi tanımlamaktadır (P ve $RMSE < 10\%$). Chirife ve Iglesias (1978) tarafından da belirtildiği gibi, bu model düşük aw değerleri için geçerlidir. Materyalin sorpsiyon yeteneğinin bir göstergesi olan BET modelinden elde edilen M_0 parametre değerleri 38°C ve 48 °C’de sırasıyla 0,020 ve 0,021 kg /kg kuru madde olarak hesaplanmıştır. Literatürde M_0 değerinin 0.1 kg /kg kuru maddeden düşük olduğu ve bu değer gıda maddeleri için maksimum değer olduğu belirtilmektedir (Labuza vd., 1985). Ayrıca, Tablo 3’ten görüldüğü gibi, Iglesias-Chirife, Ferro Fanton, Peleg, Smith ve Kühn modelleri de deneysel verilere iyi uyum sağlamıştır (P ve $RMSE < 10\%$).

Toz puding örnekleri için 38 °C ve 48 °C’de geniş aw aralığında (0,11-0,9) deneysel veriler ile en iyi uyumu gösteren (P ve $RMSE < 10\%$) GAB ve Peleg modelleri kullanılarak hesaplanmış adsorpsiyon denge nem içerikleri ile deneysel verilerin karşılaştırılması Şekil 3’de gösterilmiştir.

Bir eşitliğin sorpsiyon izotermi tanımlama özelliği incelenen aw aralığı daraltılarak artırılabilir. Sonuçta herhangi bir sorpsiyon modelinin deneysel ürünlere iyi uyumunun sorpsiyon işleminin doğasından çok matematiksel kaliteyi gösterdiğine daima dikkat edilmelidir (Rizvi, 1995).



(a)



(b)

Şekil 3. Toz Puding Örnekleri İçin (A) 38 °C’de (B) 48 °C’de GAB ve Peleg Modelleri Kullanılarak Hesaplanmış Adsorpsiyon Denge Nem İçerikleri ile Deneysel Verilerin Karşılaştırılması

3.2. Ambalajlanmış Ürünün Sabit Bağıl Nemde Sıcaklığa Bağlı Hızlandırılmış Depolama Koşullarının Oluşturulması ile Kalite Değişimlerinin Analiz Edilmesi, Sabit Değerlerin Hesaplanması ve Raf Ömrünün Tahminlenmesi

3.2.1. Ambalaj Malzemelerinin OTR ve WVTR Değerleri

Çalışmada kullanılan film yapılarının geçirgenlik özellikleri Tablo 8’de yer almaktadır. Kontrol grubu örneğinin OTR ve WVTR değerlerinin tüm örnek grupları içerisinde en düşük olduğu (sırası ile 0,026 cc/ m².gün.atm ve 0,049 g/m².gün) görülmektedir. Nitekim, alüminyum folyonun yüksek nem ve oksijen bariyer özelliğe sahip olduğu bilinmekte ve hasarsız bir Alüminyum-Polietilen laminasyonlu filmin hem oksijen hem de su buharı geçirgenlik özelliklerinin 0.1’in altında olması beklenmektedir (Johansson vd., 2021).

Metallize edilmiş ve alüminyum oksit kaplanmış PET bariyer katmanlı filmlerin su buharı geçirgenlikleri ise birbirine yakındır. Ancak kontrol grubuna göre geçirgenlik değerlerinin istatistiksel olarak yüksek olduğu görülse de, bu değerler kontrol grubu örneklerine yakındır. Nitekim Bayus ve diğerlerinin (2016) gerçekleştirdiği çalışmaya göre, 12µmPET/12µmMPET/30µmLDPE kompozit filmin su buharı geçirgenliği 0.264 ± 0.119 g/m².gün olarak tespit edilmiştir. Tablo 1’den de görüldüğü gibi alüminyum oksit kaplanmış PET bazlı filmlerin geçirgenlik özellikleri de yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uygunluk göstermektedir (Hirvikorpi vd.,2014; Struller vd.,2019).

Tek katmanlı metalize BOPP filmin su buharı geçirgenliği PET.AlOx/LDPE, MPET/LDPE ve K örnek grubuna göre 7 ile 50 kat daha yüksektir. Her ne kadar BOPP’nin su buharı geçirgenliği PET ve PE’ne göre düşük olsa da, MBOPP filminin 30 µm kalınlığında olması nedeniyle bu ambalaj malzemesinin en yüksek OTR ve WVTR değerlerine sahip olduğu düşünülmektedir. Nitekim alüminyum ile metalize edilmiş filmin, metalize edilmemiş BOPP filme göre su buharı ve oksijen geçirgenliğinde sırayla %75 ve %98.7 oranında azalma olduğu belirtilmiştir (Üçüncü, 2011).

35-39 mikrometre kalınlığındaki çift katmanlı BOPP/MBOPP filmin 0,31 g/m².gün su buharı geçirgenlik değerine sahip olduğu (Júnior vd., 2018; Verde vd., 2022) düşünülürse nem hassasiyetinin yüksek olan gıda ürünlerinde tek katmanlı BOPP yerine ilgili yapının tercih edilmesi önerilebilir. Sürdürülebilir ambalajlama kapsamında, tek-katlı MBOPP ve BOPP/MBOPP lamine edilmiş filmin yaşam döngüsü ile kullanılan gıdanın nem geçirgenlik ihtiyacı kıyaslanarak malzeme seçimi yapılabilir.

Tablo 8. Ambalaj Malzemelerinin Geçirgenlik Değerleri

Ambalaj malzemesi	OTR (cc/ m ² .gün.atm)	WVTR (g/m ² .gün)
K	0,026 ^a ± 0,002	0,049 ^a ± 0.053
MPET/LDPE	0,335 ^a ± 0,134	0.356 ^b ± 0.035
PET.AlOx/LDPE	0,130 ^a ± 0,00	0.320 ^{ab} ± 0.09
MBOPP	12,190 ^b ± 1,965	2.523 ^c ± 0.283

* a, b, c,: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).

3.2.2. Nem Gelişimi

Örneklerin her iki depolama koşulundaki %nem değerlerindeki değişim Tablo 9-10’da ve Şekil 4 ve 5’de görülmektedir. Her iki depolama koşulunda da örneklerin nem miktarlarında depolama süresi boyunca hafif düzeyde değişimler olmuştur. 0.güne göre her iki depolama koşulunda da nem içeriklerindeki artış en fazla 1.ayda olmuştur. 38 °C/%90 RH koşulunda depolamada, 0.günde %2.32 olan nem %’leri K, MPET/LDPE, PET.AlOx/LDPE ve MBOPP için sırayla 3.05, 3.09, 3.41 ve 4.17 olarak belirlenmiştir. 48 °C/%90 RH koşulunda depolamada

ise ilk koşula göre biraz daha yüksek %nem değerleri tespit edilmiş ve K, MPET/LDPE, PET.AIOx/LDPE ve MBOPP için sırayla 3.96,3.85, 3,69 ve 4.89 olarak belirlenmiştir.

Depolamanın ilerleyen aylarında ise her iki depolama koşulunda da, bazı periyotlarda hafif dalgalanmalar olsa da % nemin genel olarak artma eğilimde olduğu gözlenmiş ve depolamanın 6. ayında K, MPET/LDPE, PET.AIOx/LDPE ve MBOPP için 38 °C/%90 RH koşulunda sırayla 2.85, 4.10, 3.85 ve 5.34 %nem değerleri tespit edilmiştir. Depolamanın 6. ayında 48 °C/%90 RH koşulunda ise %nem değerleri K, MPET/LDPE, PET.AIOx/LDPE ve MBOPP için sırayla 3.63, 4.88, 4.66 ve 5.65 olmuştur. Depolama süresi boyunca %nem değerlerindeki değişimler her iki depolama koşulunda da istatistiksel olarak önemli olmuştur ($p>0.05$). Sonuç olarak %90 gibi yüksek bir RH’de tüm ambalaj malzemeleri için nem içeriğindeki değişim çok düşük olmuştur ve beklenildiği gibi bir yükselme görülmemiştir. 1. Aşama sonuçlarından ürünün %80’in üzerindeki bağıl nemli ortamlarda, yüksek düzeyde nem çekme özelliği gösteriyor olmasına rağmen, kullanılan ambalaj malzemelerinin yüksek bağıl nemli ortamda dahi nem çekme açısından koruyuculuk özelliği gösterdiği sonucuna varılmıştır. Genel olarak her iki depolama koşulunda da 6 aylık depolama sonucunda elde edilen sonuçlar, ambalaj malzemelerinin WVTR değerleri ile de uyum halindedir ve en yüksek WVTR değerine sahip olan MBOPP, her iki depolama koşulunda da en yüksek %nem değerlerine ulaşmıştır.

Tablo 9. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Yüzdolik Nem Miktarları

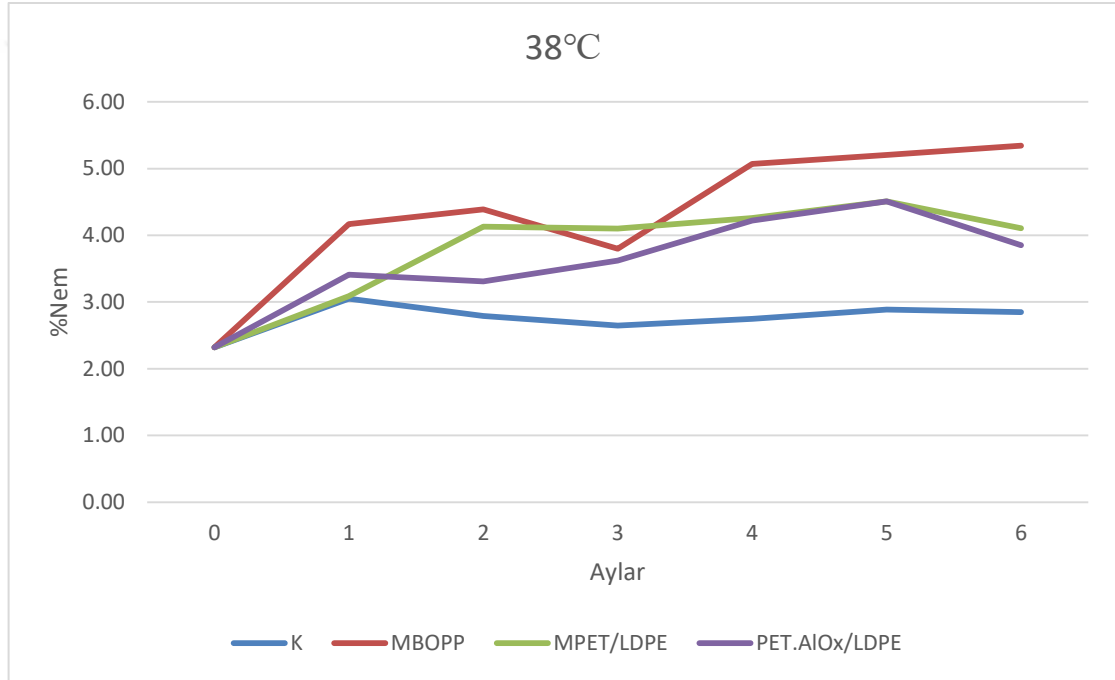
Analiz					
Periyodu	K	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE	MBOPP	
0.gün	2.32 ^{aA} ± 0,09	2.32 ^{aA} ± 0,09	2.32 ^{aA} ± 0,09	2.32 ^{aA} ± 0,09	
1.ay	3,05 ^{aA} ± 0,57	3,09 ^{aB} ± 0.49	3,41 ^{abB} ± 0.07	4,17 ^{cC} ± 0.38	
38°C 2.ay	2,79 ^{aA} ± 0,53	4,13 ^{bC} ± 0.35	3,31 ^{abB} ± 0.70	4,39 ^{bC} ± 0.26	
3.ay	2,65 ^{aA} ± 0,08	4,10 ^{cC} ± 0.13	3,62 ^{bB} ± 0.09	3,8 ^{bcB} ± 0.16	
4.ay	2,75 ^{aA} ± 0,16	4,26 ^{bC} ± 0.24	4,22 ^{bCD} ± 0.17	5,07 ^{cD} ± 0.34	
5.ay	2,88 ^{aA} ± 0,18	4,51 ^{bC} ± 0.04	4,51 ^{bD} ± 0.1	5,21 ^{cD} ± 0.09	
6.ay	2,85 ^{aA} ± 0,11	4,10 ^{bC} ± 0.22	3.85 ^{bBC} ± 0.29	5,34 ^{cD} ± 0.32	

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir ($p<0.05$). A, B,C,D: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

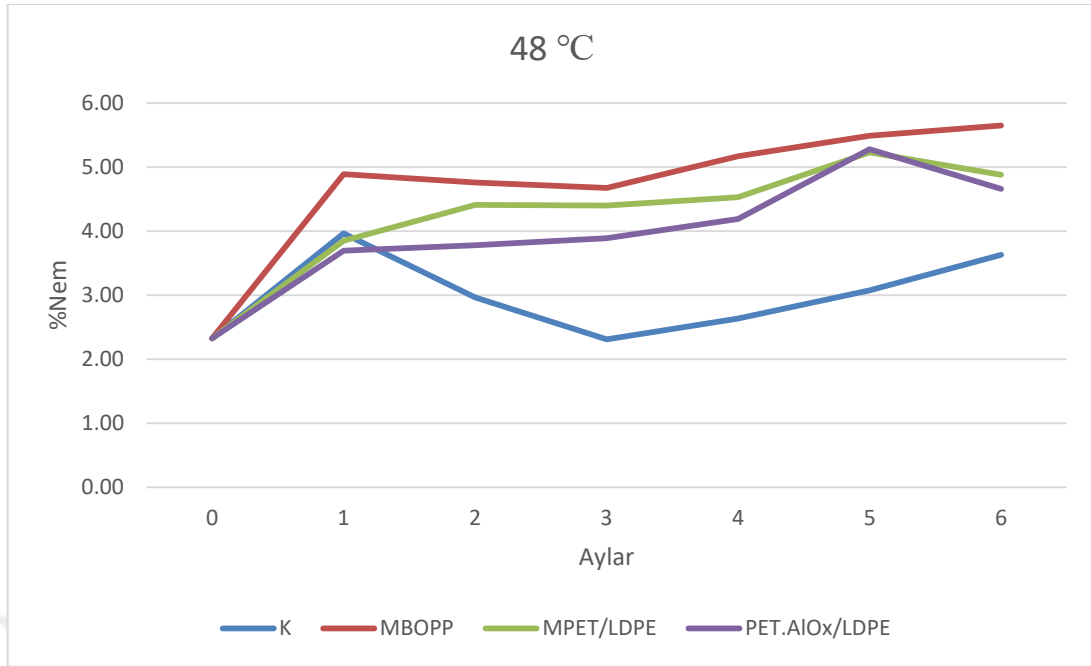
Tablo 10. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Yüzdolik Nem Miktarları

	Analiz Periyodu	K	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE	MBOPP
48°C	0.gün	2.32 ^{aA} ± 0,09	2.32 ^{aA} ± 0,09	2.32 ^{aA} ± 0,09	2.32 ^{aA} ± 0,09
	1.ay	3,96 ^{aD} ± 0,08	3.85 ^{aB} ± 0.11	3.69 ^{aB} ± 0.70	4,89 ^{aB} ± 1.07
	2.ay	2,96 ^{aBC} ± 0,95	4,41 ^{abC} ± 0.36	3.78 ^{abB} ± 0.5	4,76 ^{bB} ± 0.23
	3.ay	2,31 ^{aA} ± 0.19	4.40 ^{bcC} ± 0.16	3.89 ^{bB} ± 0.12	4,68 ^{cB} ± 0.22
	4.ay	2.64 ^{aBC} ± 0.14	4.53 ^{bcCD} ± 0.11	4.19 ^{bcBC} ± 0.19	5.17 ^{cC} ± 0.07
	5.ay	3.07 ^{aBC} ± 0.06	5.23 ^{bd} ± 0.20	5.28 ^{bd} ± 0.09	5.49 ^{bc} ± 0.24
	6.ay	3,63 ^{aCD} ± 0.04	4.88 ^{bcD} ± 0.22	4.66 ^{bc} ± 0.29	5.65 ^{cC} ± 0.30

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C,D: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).



Şekil 4. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Nem Değerlerinin Yüzdelik Değişimi



Şekil 5. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Nem Değerlerinin Yüzdelik Değişimi

3.2.3. Su Aktivitesi

Tablo 11 ve 12’de ve Şekil 6 ve 7’de örneklerin 6 aylık depolama süresince su aktivitesi değerlerindeki değişimler görülmektedir. 2. Aydan itibaren, hem 38 °C’de hem de 48 °C’de uygulanan hızlandırılmış depolama koşullarında diğer örnek gruplarına göre kontrol grubunun su aktivitesi anlamlı düzeyde farklılıklar gözlemlenmiştir ($p>0,05$).

1.aşama sonuçlarından elde edilen verilere göre her iki sıcaklık için de denge nem içeriğinde yavaş bir artış gözlenmiştir. Su aktivitesi değerinin 0.80’nin üzerine çıkmasıyla nem içeriğinde belirgin bir artış olmuştur. Depolama süresince a_w ve % nem değerleri sorpsiyon izotermiyle uyumlu bir davranış göstermiştir. a_w değerleri depolama süresi boyunca kritik a_w değeri olan 0.80’in altında kalmış ve bu nedenle nem içeriği değerleri de %6’yı geçmemiştir. Nem %’leri ve a_w değerleri 1.aşamadan elde edilen sonuçlara uygundur. Beklenildiği üzere K örneğinin a_w değerleri, her iki depolama koşulunda da en düşük çıkmış ve diğer malzemelerin a_w değerleri ise WVTR değerleriyle uyumlu olarak depolama süresi boyunca artış eğiliminde olmuş ve hiçbir örnekte kritik su aktivitesi değeri aşılmamıştır. Başka bir deyişle, K örneğine alternatif olarak kullanılan diğer ambalaj malzemeleri kakaolu toz pudingin ambalajlanmasına uygun olduğu söylenebilir. Hazır toz puding (Ocieczek ve Ruszkowska, 2012), toz milkshake (Shiby vd., 2021) ve pirinç bazlı bir tür tatlı olan Palada Payasam karışımı (Jose vd., 2022) gibi benzer ürünlerde de 0,65-0,70 a_w aralığında denge nem içeriği %5 civarındadır. Elde edilen sonuçlar da bu verileri destekleyici niteliktedir ve benzer sonuçlar bu çalışmada da gözlemlenmiştir.

Tablo 11. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca aw Değerleri

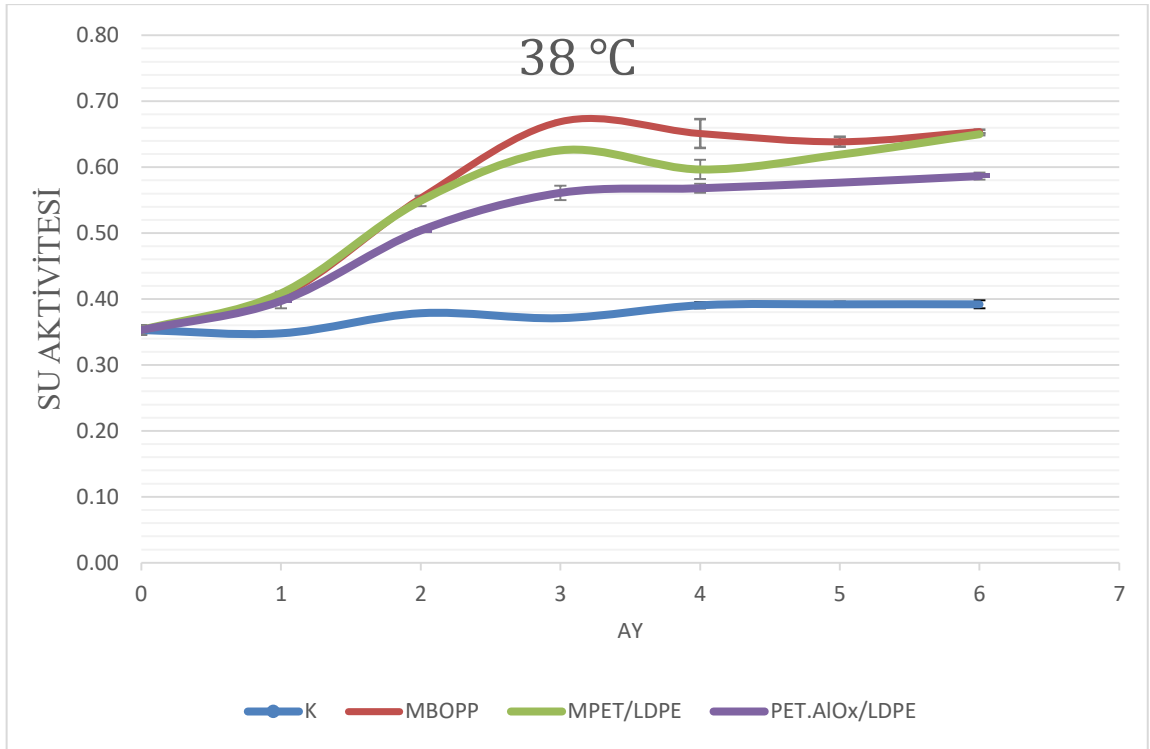
Analiz				
Periyodu	K	MPET/LDPE	PET.AIO _x /LDPE	MBOPP
0.gün	0.35 ^{aAB} ±0.007	0.35 ^{aA} ±0.007	0.35 ^{aA} ±0.007	0.35 ^{aA} ±0.007
1.ay	0.35 ^{aAB} ± 0.003	0.41 ^{aB} ±0.003	0.40 ^{aB} ±0.011	0.40 ^{aB} ±0.001
2.ay	0.38 ^{aBC} ± 0.001	0.55 ^{cC} ±0.008	0.50 ^{bC} ±0.002	0.55 ^{cC} ±0.003
3.ay	0.37 ^{aABC} ± 0.003	0.63 ^{dE} ±0.003	0.56 ^{bD} ±0.011	0.67 ^{cD} ±0.001
4.ay	0.39 ^{aC} ± 0.005	0.60 ^{cD} ±0.015	0.57 ^{bDE} ±0.007	0.65 ^{cD} ±0.022
5.ay	0.39 ^{aC} ± 0.004	0.62 ^{cDE} ±0.001	0.58 ^{bDE} ±0.001	0.64 ^{cD} ±0.008
6.ay	0.39 ^{aC} ± 0.006	0.65 ^{cF} ±0.002	0.59 ^{bDE} ±0.006	0.65 ^{cD} ±0.003

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C,D,E,F: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).

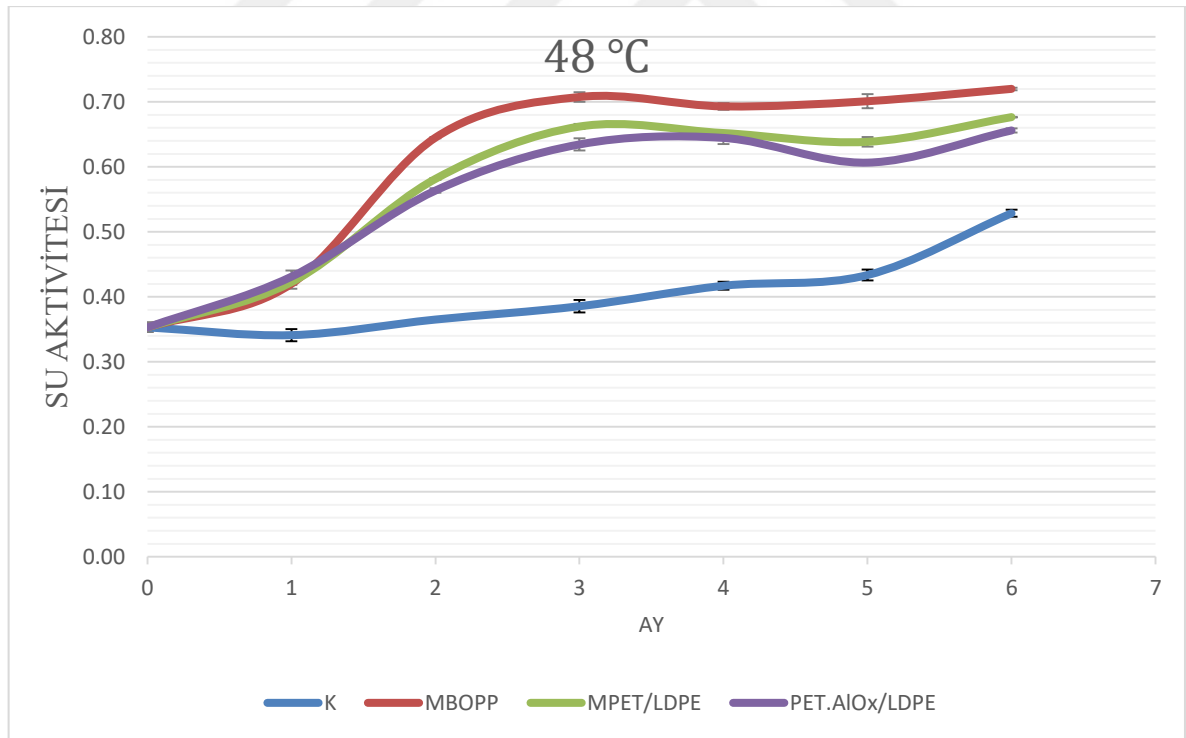
Tablo 12. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca aw Değerleri

Analiz				
Periyodu	K	MPET/LDPE	PET.AIO _x /LDPE	MBOPP
0.gün	0.35 ^{aAB} ±0.007	0.35 ^{aA} ±0.007	0.35 ^{aA} ±0.007	0.35 ^{aA} ±0.007
1.ay	0.34 ^{aA} ± 0.010	0.42 ^{bB} ±0.004	0.43 ^{bB} ±0.010	0.42 ^{bB} ±0.008
2.ay	0.37 ^{aBC} ± 0.002	0.58 ^{cC} ±0.002	0.56 ^{bC} ±0.003	0.65 ^{dC} ±0.001
3.ay	0.39 ^{aC} ± 0.010	0.66 ^{cEF} ±0.004	0.63 ^{bE} ±0.010	0.71 ^{dDE} ±0.008
4.ay	0.42 ^{aD} ± 0.006	0.65 ^{cDE} ±0.001	0.64 ^{bE} ±0.010	0.69 ^{dD} ±0.025
5.ay	0.43 ^{aD} ± 0.009	0.64 ^{cD} ±0.008	0.61 ^{bD} ±0.001	0.70 ^{dDE} ±0.011
6.ay	0.53 ^{aE} ± 0.006	0.68 ^{cF} ±0.001	0.66 ^{bE} ±0.003	0.72 ^{dE} ±0.002

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C,D,E,F: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).



Şekil 6. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca aw Değişimi



Şekil 7. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca aw Değişimi

3.2.4. Higroskopisi

Tablo 13-14 ve Şekil 8-9'da örnek gruplarının, 6 aylık depolama süresi boyunca 90 dakika sonundaki higroskopisite değerleri görülmektedir. Her iki depolama koşulunda da depolama süresi boyunca örneklerin higroskopisi değerlerinde istatistiksel olarak önemli farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir ($p<0.05$).

Bu farklılığın 38 °C depolama koşulunda, K örnekleri için 5.aydan itibaren, PET.AIOx/LDPE ve MPET/LDPE örneklerinde 3.aydan itibaren, MBOPP örneklerinde ise ilk 3 aylık depolama süresince önemli olduğu belirlenmiştir. Örneğin nem içeriğinin düşük olması higroskopisi değerinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Tablo 13. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopisi Değerleri

Higroskopisite (%)				
38°C				
Süre (ay)	K	PET.AIOx/LDPE	MBOPP	MPET/LDPE
0.gün	1.651 ^{aA} ±0.241	1.651 ^{aA} ±0.241	1.651 ^{aB} ±0.241	1.651 ^{aA} ±0.241
1	1.803 ^{aA} ±0.085	1.927 ^{aA} ±0.089	1.926 ^{aA} ±0.153	1.574 ^{aA} ±0.085
2	2.033 ^{aA} ±0.382	0.779 ^{bB} ±0.036	0.970 ^{bC} ±0.180	1.449 ^{bA} ±0.261
3	1.685 ^{aA} ±0.300	0.418 ^{bBC} ±0.213	0.260 ^{bD} ±0.161	0.619 ^{bB} ±0.273
4	1.861 ^{aA} ±0.748	0.546 ^{aBC} ±0.367	0.175 ^{aD} ±0.220	0.730 ^{aB} ±0.188
5	0.450 ^{aB} ±0.141	0.255 ^{aC} ±0.021	0.115 ^{aD} ±0.021	0.230 ^{aB} ±0.268
6	0.600 ^{aB} ±0.141	0.500 ^{aBC} ±0.028	0.260 ^{aD} ±0.014	0.380 ^{aB} ±0.269

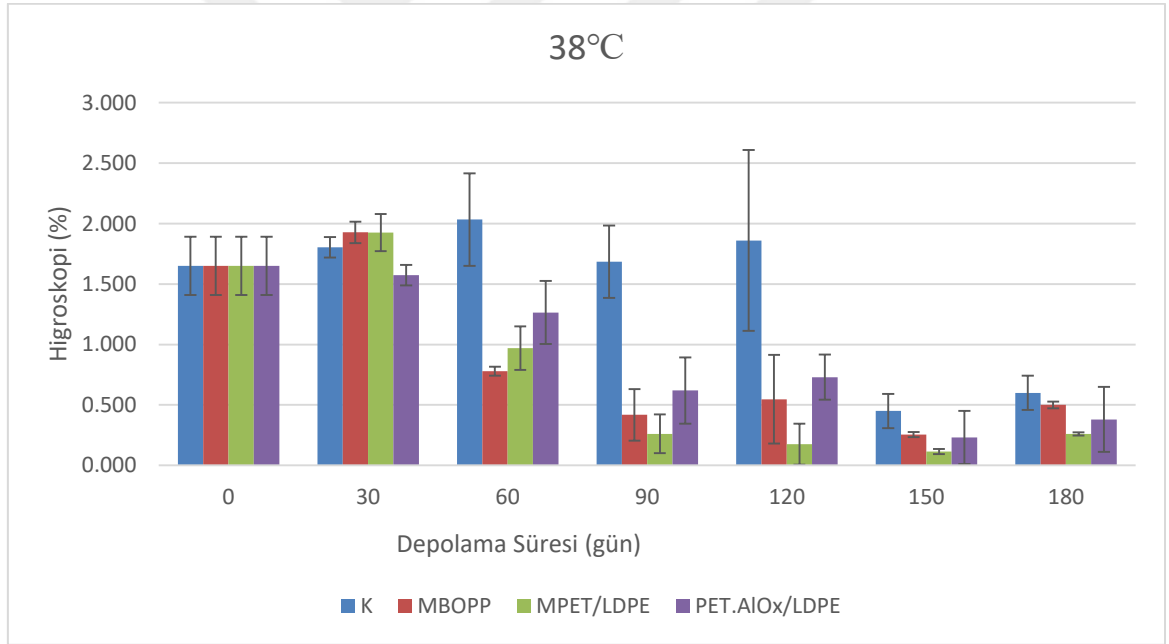
* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir ($p<0.05$). A, B,C,D: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

Bu sonuçlar örneklerin depolama süresi boyunca nem değerleriyle uyumludur. 48 C'deki depolama koşulunda ise, tüm örneklerde depolama süresi boyunca nem içeriklerinde dalgalanmalar olmuş ve bu dalgalanmalar higroskopisi değerlerinde de benzer bir şekilde görülmüştür. Ambalaj malzemelerinin WVTR değerleri ile ters orantılı olarak, her iki depolama koşulunda da, K örneğinde en yüksek higroskopisi değerleri elde edilirken MBOPP örneğinde ise en düşük higroskopisi değerleri tespit edilmiştir.

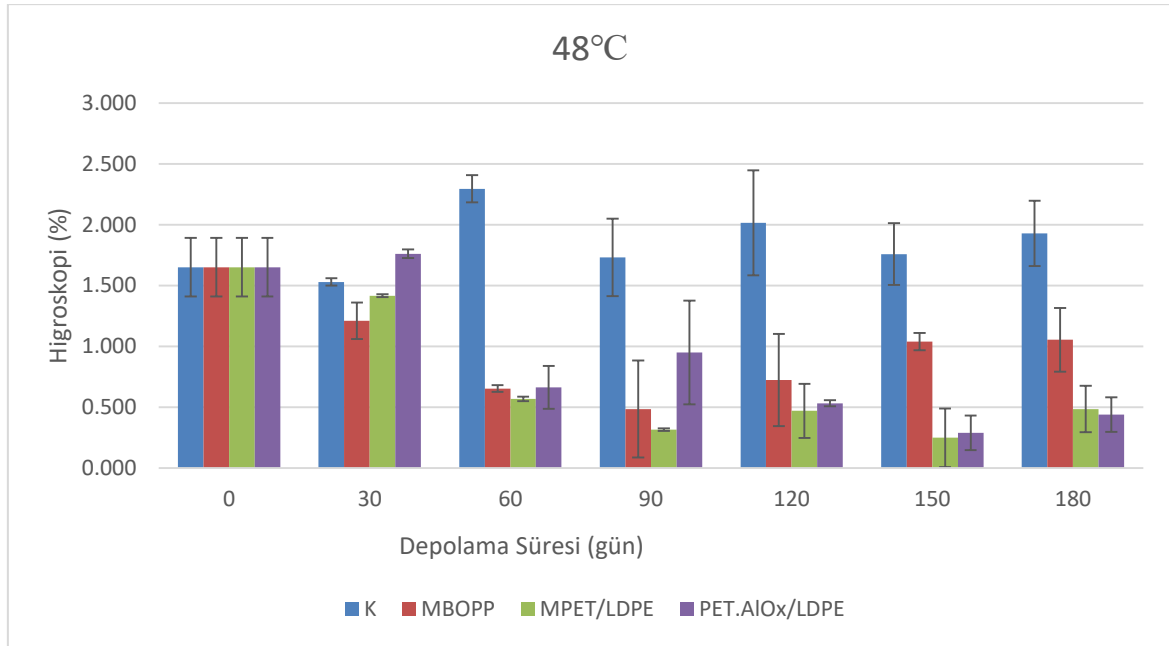
Tablo 14. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopisite Değerleri

Higroskopisite (%)				
48°C				
Süre (ay)	K	PET.AIOx/LDPE	MBOPP	MPET/LDPE
0.gün	1.651 ^{aAB} ±0.241	1.651 ^{aA} ±0.241	1.651 ^{aA} ±0.241	1.651 ^{aA} ±0.241
1	1.530 ^{abB} ±0.029	1.211 ^{bAB} ±0.150	1.417 ^{bA} ±0.012	1.762 ^{aA} ±0.036
2	2.295 ^{aA} ±0.111	0.654 ^{bBC} ±0.029	0.568 ^{bB} ±0.018	0.664 ^{bBC} ±0.177
3	1.730 ^{aAB} ±0.318	0.485 ^{abC} ±0.399	0.317 ^{bB} ±0.011	0.951 ^{abB} ±0.426
4	2.016 ^{aAB} ±0.431	0.724 ^{bBC} ±0.380	0.471 ^{bB} ±0.222	0.532 ^{bBC} ±0.025
5	1.758 ^{aAB} ±0.254	1.089 ^{abAB} ±0.070	0.250 ^{cB} ±0.240	0.290 ^{bcC} ±0.141
6	1.930 ^{aAB} ±0.269	1.054 ^{abAB} ±0.262	0.485 ^{bB} ±0.191	0.440 ^{bcC} ±0.141

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).



Şekil 8. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopisite Değerlerindeki Değişim

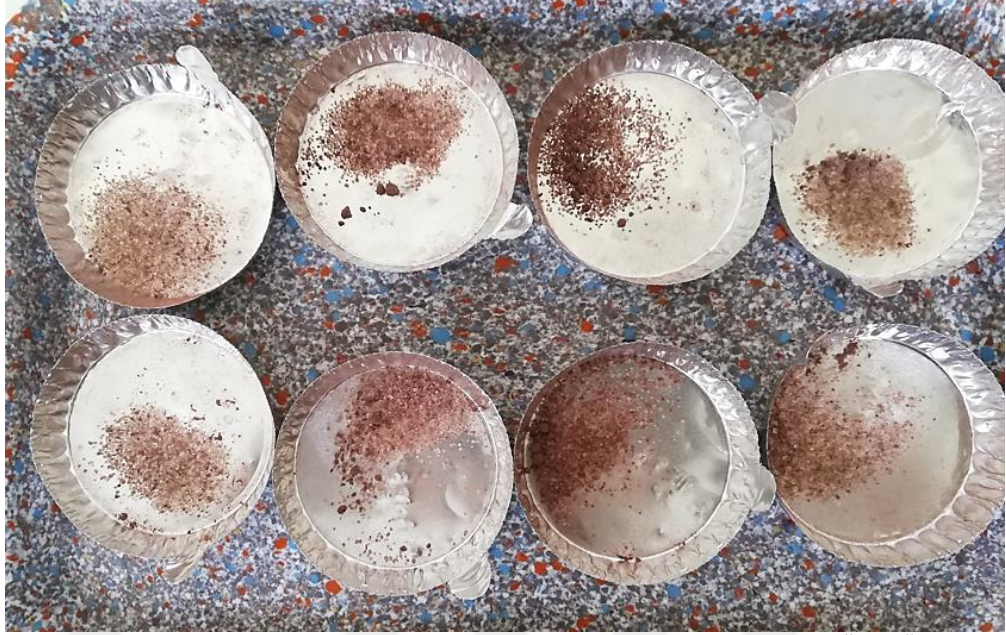


Şekil 9. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C ve %90 RH Koşulunda 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Higroskopi Değerlerindeki Değişim

3.2.5. Kekleşme

Tablo 15-16’da ve Şekil 10-11’de ambalaj gruplarına göre depolama süresi boyunca kekleşme derecesindeki değişim görülmektedir. 38°C’de depolama süresi boyunca tüm örnek gruplarında kekleşme derecelerinde artış olurken, yalnızca MBOPP örneğinde bu artışın istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). 48 °C’de ise 6 aylık depolama süresi boyunca yine tüm örnek gruplarında kekleşme derecelerinde artış olmuş ve bu artışın tüm örnek grupları için istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p<0.05$). Bunun yanı sıra, her iki depolama koşulu için de her ne kadar örnekler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar gözlenmese de, depolama süresi boyunca kekleşme derecesindeki artış en düşük K örneğinde olmuştur.

Diğer 3 örnek arasında ise, MPET/LDPE örneklerinin kekleşme derecesinin PET.AlOx/LDPE ve MBOPP örneğine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Örnekler arasındaki istatistiksel farklılığın bulunmamasının, örneklerin standart sapmalarının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun nedeni ise toz puding örneğinin bileşiminde bulunan şeker kristallerinden dolayı analiz edilen örneğin homojen olarak alınamaması ve bu durumun elek üstünde kalan miktarı direkt etkilemesi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 10. 3. Ay Periyodunda 38°C ve 48 °C'de Kekleşme Derecesi Analizindeki Elek Üstü Örneklerinin Görüntüleri**

*Üst sıradaki görseller 38, Alt sıradaki görseller 48°C sıcaklıklarda depolanmış örnek görselleridir

**Soldan sağa örnek grupları sırası ile; K, MBOPP, MPET/LDPE, PET.AIOx/LDPE görselleridir.



Şekil 11. 6. Ay Periyodunda 38°C ve 48 °C'de Kekleşme Derecesi Analizindeki Elek Üstü Örneklerinin Görüntüleri **

*Üst sıradaki görseller 38, Alt sıradaki görseller 48°C sıcaklıklarda depolanmış örnek görselleridir

**Soldan sağa örnek grupları sırası ile; K, MBOPP, MPET/LDPE, PET.AIOx/LDPE görselleridir.

Bunun yanı sıra, depolama süresince her iki depolama koşulunda da 5 aydan sonra ürünlerin kekleşme derecelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu farklılık depolamanın son aylarında ürünün nem içeriğinin artması ile artan topaklanma oranından ileri gelmektedir. Bu

durumun toz puding karışımında yer alan şeker kristallerinin nem alması ile benzer oranda elek üstünde kalmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Tablo 15. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerleri

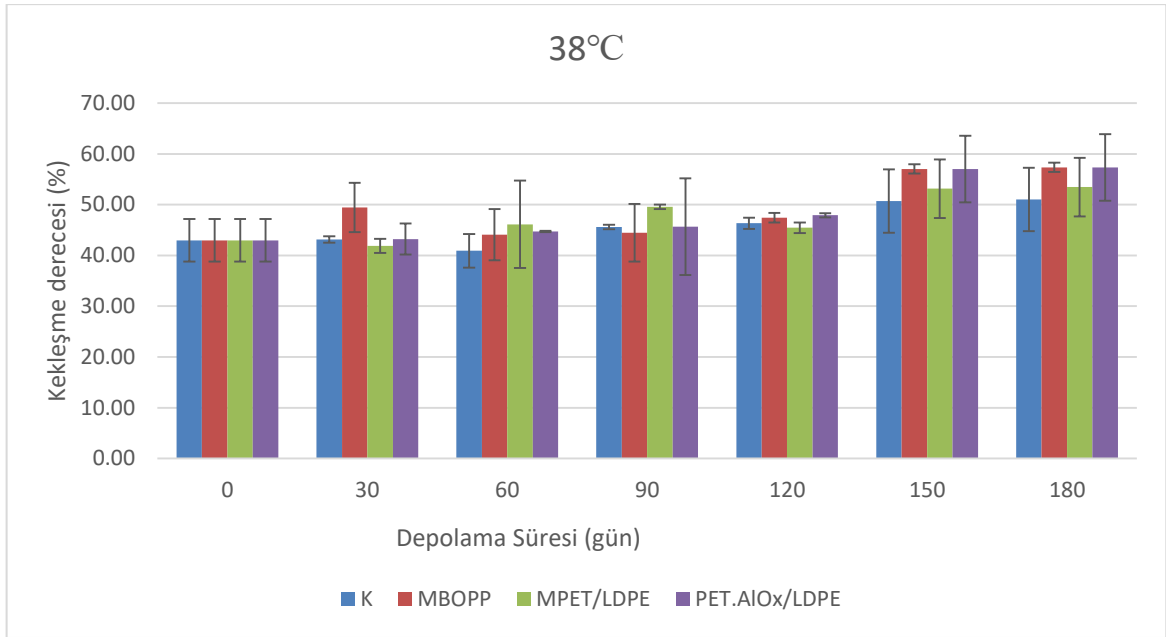
Kekleşme Derecesi (%)				
38°C				
Süre (ay)	K	MBOPP	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE
0.gün	42.98 ^{aA} ± 4.21	42.98 ^{aA} ± 4.21	42.98 ^{aA} ± 4.21	42.98 ^{aA} ± 4.21
1	43.16 ^{aA} ± 0.63	49.44 ^{aAB} ± 4.84	41.87 ^{aA} ± 1.38	43.21 ^{aA} ± 3.06
2	40.91 ^{aA} ± 3.3	44.08 ^{aA} ± 5.04	46.13 ^{aA} ± 8.58	44.70 ^{aA} ± 0.12
3	45.59 ^{aA} ± 0.42	44.47 ^{aA} ± 5.66	49.58 ^{aA} ± 0.45	45.65 ^{aA} ± 9.53
4	46.34 ^{aA} ± 1.10	47.43 ^{aAB} ± 0.96	45.45 ^{aA} ± 1.03	47.90 ^{aA} ± 0.43
5	50.69 ^{aA} ± 6.22	57.03 ^{aB} ± 0.91	53.15 ^{aA} ± 5.77	57.03 ^{aA} ± 6.56
6	51.02 ^{aA} ± 6.25	57.33 ^{aB} ± 0.91	53.46 ^{aA} ± 5.77	57.33 ^{aA} ± 6.56

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).

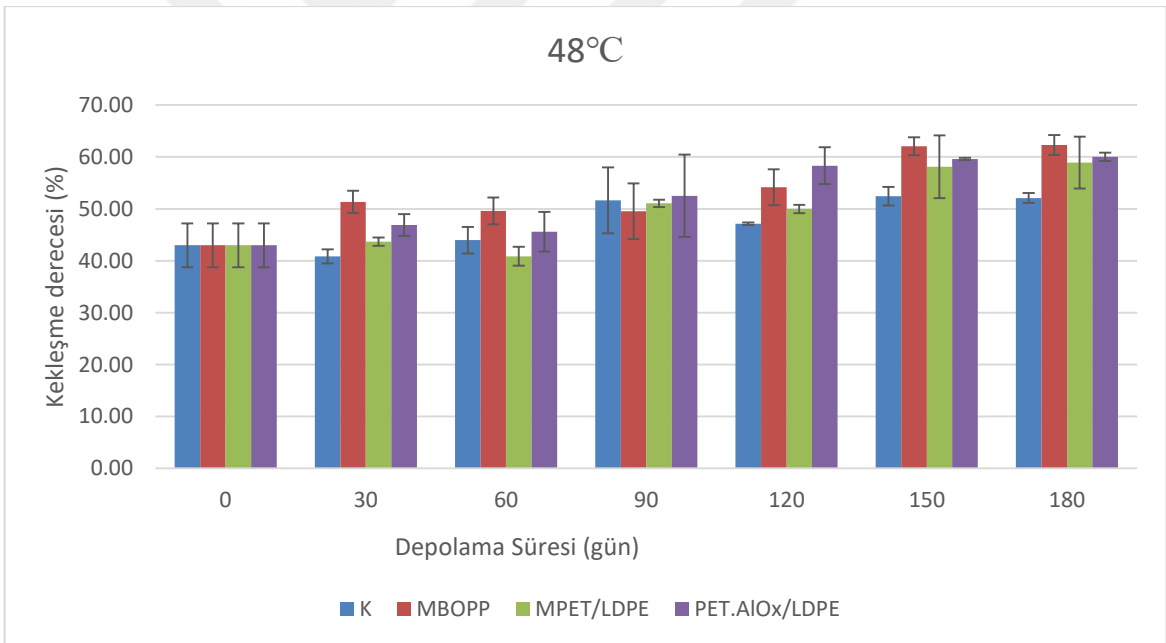
Tablo 16. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerleri

Kekleşme Derecesi (%)				
48°C				
Süre (ay)	K	MBOPP	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE
0.gün	42.98 ^{aA} ± 4.21	42.98 ^{aA} ± 4.21	42.98 ^{aAB} ± 4.21	42.98 ^{aA} ± 4.21
1	40.86 ^{bAB} ± 1.36	51.36 ^{aA} ± 2.11	43.69 ^{bAB} ± 0.81	46.90 ^{abA} ± 2.08
2	43.97 ^{aABC} ± 2.55	49.61 ^{aA} ± 2.58	40.88 ^{aA} ± 1.83	45.58 ^{aA} ± 3.82
3	51.65 ^{aBC} ± 6.36	49.55 ^{aA} ± 5.39	51.06 ^{aBC} ± 0.72	52.53 ^{aAB} ± 7.92
4	47.13 ^{aBC} ± 0.26	54.17 ^{aA} ± 3.46	49.99 ^{aBC} ± 0.80	58.32 ^{aB} ± 3.57
5	52.46 ^{aBC} ± 1.80	62.05 ^{aB} ± 1.74	58.12 ^{aC} ± 6.03	59.61 ^{aB} ± 0.22
6	52.09 ^{aBC} ± 0.95	62.33 ^{aB} ± 1.91	58.91 ^{aC} ± 4.99	60.01 ^{aB} ± 0.80

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).



Şekil 12. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerlerindeki Değişim



Şekil 13. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C ve %90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Kekleşme Değerlerindeki Değişim

3.2.6. Renk analizi

Tablo 17 ve 18’de farklı ambalaj gruplarındaki örnek gruplarının zamana bağlı değişimi L^* , a^* , b^* skalası ile gösterilmektedir. Tablodan da incelendiği gibi, 6 aylık hızlandırılmış depolama periyodunun sonunda 38°C’de örnek gruplarının parlaklık değerleri hem depolama süresine göre hem de ambalaj gruplarına göre farklılık göstermemiştir. 48°C’deki depolama periyodunun sonunda ise MBOPP ve MPET/LDPE örnekleri K ve PET.AIOx/LDPE’a göre

parlaklığı azdır. Bu fark etkili olarak görülmemekte, parlaklıklarının ürünlerin depolama süresi sonundaki nem içeriği ile ters orantılı gelişim gösterdiği düşünülmektedir. 38 °C/%90 depolama süreci boyunca nem değerinin 1. ile 4. ay aralığında K grubu hariç parlaklık değerleri başlangıç ve depolama süreci sonundaki periyotlarına kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Örneklerin bu aylardaki ani nem artışının bu duruma sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

Tablo 17. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca L*, a*, b* Değerleri

	Analiz Periyodu	Ambalaj Malzemesi			
		K	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE	MBOPP
L*	0.gün	45.22 ^{aA} ±0.01	45.22 ^{aAB} ±0.01	45.22 ^{aA} ±0.01	45.22 ^{aA} ±0.01
	1.ay	45.26 ^{aA} ±0.41	44.86 ^{abB} ±0.27	44.54 ^{bcB} ±0.03	44.06 ^{cB} ±0.43
	2.ay	45.28 ^{aA} ±0.05	45.33 ^{aAB} ±0.02	44.80 ^{bB} ±0.03	44.57 ^{cB} ±0.03
	3.ay	45.40 ^{aA} ±0.29	45.58 ^{aA} ±0.26	45.47 ^{aA} ±0.52	45.28 ^{aA} ±0.17
	4.ay	45.74 ^{aA} ±2.09	44.01 ^{bC} ±0.27	44.07 ^{bC} ±0.03	44.06 ^{bB} ±0.33
	5.ay	43.87 ^{bB} ±0.42	44.99 ^{aB} ±0.21	45.55 ^{aA} ±0.24	45.21 ^{aA} ±0.49
	6.ay	45.66 ^{aA} ±0.35	45.53 ^{aA} ±0.67	45.52 ^{aA} ±0.27	45.43 ^{aA} ±0.43
a*	0.gün	10.22 ^{aB} ±0.06	10.22 ^{aBC} ±0.06	10.22 ^{aB} ±0.06	10.22 ^{aD} ±0.06
	1.ay	10.87 ^{aAB} ±0.06	10.03 ^{aC} ±0.09	10.32 ^{aB} ±0.46	10.28 ^{aD} ±0.08
	2.ay	10.71 ^{aAB} ±0.04	10.69 ^{aB} ±0.12	10.41 ^{cB} ±0.01	10.56 ^{bC} ±0.05
	3.ay	10.44 ^{bB} ±0.08	11.18 ^{aA} ±0.11	10.96 ^{aA} ±0.17	11.01 ^{aAB} ±0.15
	4.ay	11.28 ^{aA} ±0.71	11.10 ^{aA} ±0.03	10.96 ^{aA} ±0.04	11.08 ^{aAB} ±0.04
	5.ay	10.84 ^{aAB} ±0.18	11.02 ^{aAB} ±0.16	11.08 ^{aA} ±0.08	10.87 ^{aB} ±0.16
	6.ay	11.03 ^{bAB} ±0.05	11.19 ^{aA} ±0.07	11.10 ^{abA} ±0.07	11.14 ^{abA} ±0.06
b*	0.gün	12.09 ^{aBC} ±0.01	12.09 ^{aE} ±0.01	12.09 ^{aCD} ±0.01	12.09 ^{aD} ±0.01
	1.ay	11.61 ^{aC} ±0.14	11.62 ^{aE} ±0.24	11.81 ^{aD} ±0.35	12.08 ^{aD} ±0.18
	2.ay	11.64 ^{cC} ±0.08	12.52 ^{aD} ±0.04	12.29 ^{bC} ±0.01	12.50 ^{aC} ±0.04
	3.ay	12.50 ^{cB} ±0.02	13.03 ^{abBC} ±0.18	12.87 ^{bB} ±0.01	13.19 ^{aB} ±0.17
	4.ay	13.62 ^{aA} ±0.78	13.39 ^{aAB} ±0.22	12.93 ^{aB} ±0.07	13.37 ^{aAB} ±0.07
	5.ay	13.36 ^{aA} ±0.21	12.88 ^{bCD} ±0.10	13.56 ^{aA} ±0.19	13.40 ^{aAB} ±0.19
	6.ay	13.24 ^{dAB} ±0.03	13.72 ^{aA} ±0.05	13.44 ^{cA} ±0.03	13.58 ^{bA} ±0.07

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C,D,E: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).

L*, a*, b* skalasının incelenmesinden ambalaj grubu ve süreye bağlı dikkat çeken bir parametre ise b* değerindeki değişimdir. Bu değişim hem 38 hem de 48 °C/%90 RH ortamında

depolama süresi arttıkça b* değerinde genel bir artış görülmektedir. 6 aylık depolama süresinin sonunda 38 °C’de kontrol grubunun b değeri en düşükken MBOPP grubu en yüksektir. Oksijen bariyer özelliği en yüksek olan K hem depolama süresi boyunca hem de ambalaj grupları arasında bu değişimi en iyi koruyan ambalaj olduğu gözlemlenmiştir. Renk skalasının + yönde sarıya doğru artış göstermesi genel örnek gruplarında da gözlemlenmiştir. 48 °C’de de benzer bir durum gözlemlenmekte ve b* değeri 38 °C depolama koşuluna göre daha yüksek değerler görülmektedir. Benzer bir durum a* değerindeki 6. ay sonundaki depolama gelişimde de gözlemlenmiştir. Ancak depolama süresi ve örnek gruplarındaki farklılık açısından b* değeri kadar tutarlılık gözlemlenmemiştir.

Tablo 18. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca L*, a*, b* Değerleri

Analiz	Periyodu	Ambalaj Malzemesi			
		K	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE	MBOPP
L*	0.gün	45.22 ^{aB} ±0.01	45.22 ^{aB} ±0.01	45.22 ^{aA} ±0.01	45.22 ^{aAB} ±0.01
	1.ay	44.57 ^{aC} ±0.18	44.81 ^{aB} ±0.32	44.48 ^{aB} ±0.09	44.58 ^{aBC} ±0.06
	2.ay	45.79 ^{aA} ±0.04	45.04 ^{cB} ±0.01	45.50 ^{bA} ±0.03	44.83 ^{dBC} ±0.03
	3.ay	45.45 ^{cA} ±0.23	46.44 ^{aA} ±0.26	45.91 ^{abA} ±0.39	45.73 ^{abA} ±0.60
	4.ay	43.28 ^{bE} ±0.15	43.26 ^{bC} ±0.03	43.02 ^{bC} ±0.46	44.17 ^{aC} ±0.04
	5.ay	44.19 ^{bD} ±0.34	45.34 ^{aB} ±0.60	46.03 ^{aA} ±0.29	45.30 ^{aAB} ±0.38
	6.ay	45.07 ^{aB} ±0.25	43.98 ^{bC} ±0.19	45.29 ^{aA} ±0.21	44.27 ^{bC} ±0.38
a*	0.gün	10.22 ^{aD} ±0.06	10.22 ^{aF} ±0.06	10.22 ^{aC} ±0.06	10.22 ^{aB} ±0.06
	1.ay	10.11 ^{cDE} ±0.02	10.64 ^{aD} ±0.05	10.44 ^{bB} ±0.11	10.29 ^{bB} ±0.04
	2.ay	10.09 ^{cE} ±0.04	10.78 ^{bBC} ±0.01	10.77 ^{bAB} ±0.01	10.98 ^{aA} ±0.04
	3.ay	10.68 ^{bAB} ±0.12	11.12 ^{aA} ±0.11	11.01 ^{aA} ±0.11	10.98 ^{aA} ±0.09
	4.ay	10.51 ^{cBC} ±0.07	10.85 ^{bB} ±0.04	10.94 ^{abA} ±0.06	11.04 ^{aA} ±0.04
	5.ay	10.93 ^{aA} ±0.20	10.70 ^{aCD} ±0.03	10.76 ^{aAB} ±0.27	11.00 ^{aA} ±0.10
	6.ay	10.36 ^{bCD} ±0.08	10.50 ^{E^b} ±0.05	11.02 ^{aA} ±0.08	10.99 ^{aA} ±0.05
b*	0.gün	12.09 ^{aCD} ±0.01	12.09 ^{aE} ±0.01	12.09 ^{aD} ±0.01	12.09 ^{aF} ±0.01
	1.ay	11.91 ^{bD} ±0.06	12.41 ^{aD} ±0.09	12.22 ^{aD} ±0.09	12.01 ^{bF} ±0.11
	2.ay	11.97 ^{dD} ±0.08	12.52 ^{cCD} ±0.04	12.74 ^{bC} ±0.01	13.26 ^{aE} ±0.04
	3.ay	12.78 ^{bC} ±0.09	13.58 ^{aA} ±0.22	13.02 ^{bC} ±0.22	13.57 ^{aD} ±0.05
	4.ay	12.67 ^{bC} ±0.04	12.67 ^{bC} ±0.05	13.72 ^{aB} ±0.10	13.89 ^{aC} ±0.07
	5.ay	13.49 ^{bA} ±0.18	12.68 ^{cC} ±0.09	14.02 ^{aAB} ±0.07	14.10 ^{aB} ±0.04
	6.ay	13.08 ^{bB} ±0.13	13.13 ^{bB} ±0.07	14.27 ^{aA} ±0.13	14.29 ^{aA} ±0.06

* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir ($p<0.05$). A, B,C,D,E,F: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir ($p<0.05$).

3.2.7. Camsı Geçiş Sıcaklığı

WVTR değeri en yüksek olan ve örnekler arasında depolama süresi boyunca en çok nem çekmiş olan MBOPP malzeme için 0. gün ve her iki depolama koşulunda 3.ay ve 6.aydaki DSC grafikleri Şekil 14’de görülmektedir. Örneklerin hiç birisinde her iki depolama koşulunda ve depolama süresi boyunca, camsı geçiş sıcaklığında bir değişme olmamıştır. DSC grafiğinde, 18 °C ve 100 °C civarında iki camsı geçiş sıcaklığı olduğu görülmektedir. İlk camsı geçiş sıcaklığının kakaolu toz puding yüksek miktarda yer alan şekere ait olduğu düşünülmektedir. Nitekim, Ruiz-Cabrera ve Schmidt (2015) gerçekleştirdikleri çalışmada $18,13 \pm 0,322$ °C’de belirledikleri camsı geçiş sıcaklığının %95 katı fraksiyona sahip saf sakaroza ait olduğunu belirtmişlerdir. Örnek gruplarındaki nem değişimi arttıkça camsı geçiş sıcaklığının düşmesi beklenmektedir. Bu çalışmadaki depolama boyuncaki nem fraksiyon değişimi örnek gruplarında gözlemlenmiş olmasına rağmen camsı geçiş sıcaklığının değişimini etkileyecek ölçüde nem artışı gözlemlenmemiştir. Puding karışımındaki şekerin, katı madde fraksiyonunu azaltacak ölçüde nem artışı gözlemlenmesi ile camsı geçiş sıcaklığında azalma beklenebilir. Tüm örnek grupları ve analiz periyotlarında 17 °C derecenin üstünde camsı geçiş sıcaklıkları görülmektedir. Bu da tüm örnek gruplarındaki şeker kristallerinin neme dayalı fiziksel farklılık gösterecek kadar bozunmadığını desteklemektedir. Ruiz-Cabrera ve Schmidt’in (2015), elde ettiği diğer bir sonuç ise şeker kristalinin monomer oranına göre camsı geçiş sıcaklıkları farklılık göstermektedir. Frukoz ve glukoz oranı %50/50 ve %33/67 oranında olan şeker karışımının camsı geçiş sıcaklıkları sırası ile 19,3 ve 19 °C’dir. Bu çalışmadaki puding karışımındaki şekerin yapısına en uyumlu sıcaklık değerleridir. Dolayısı ile puding karışımının Tg eğrisinin ana eğrisinin bileşiminde ağırlıkça en çok bulunan şekerden kaynaklandığı görülmektedir.

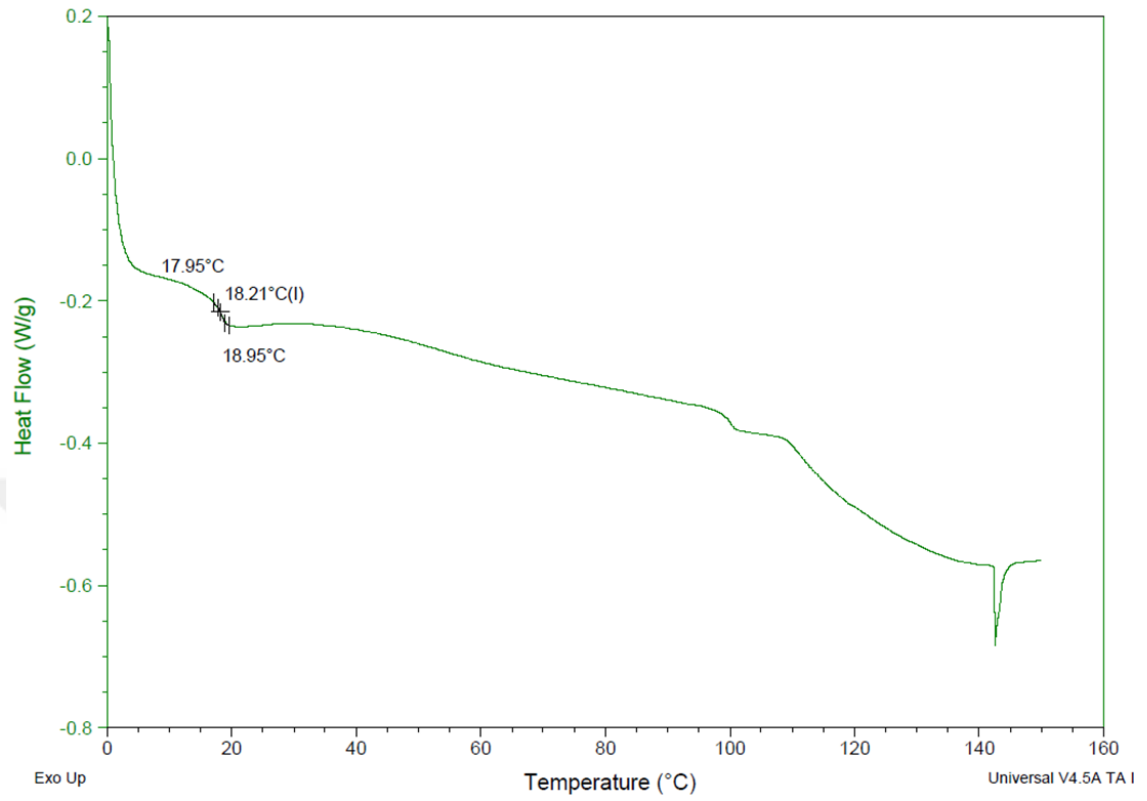
a)

DSC

File: C:\...ıcan türksever DSC\T0.001

Run Date: 12-May-2022 14:36

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



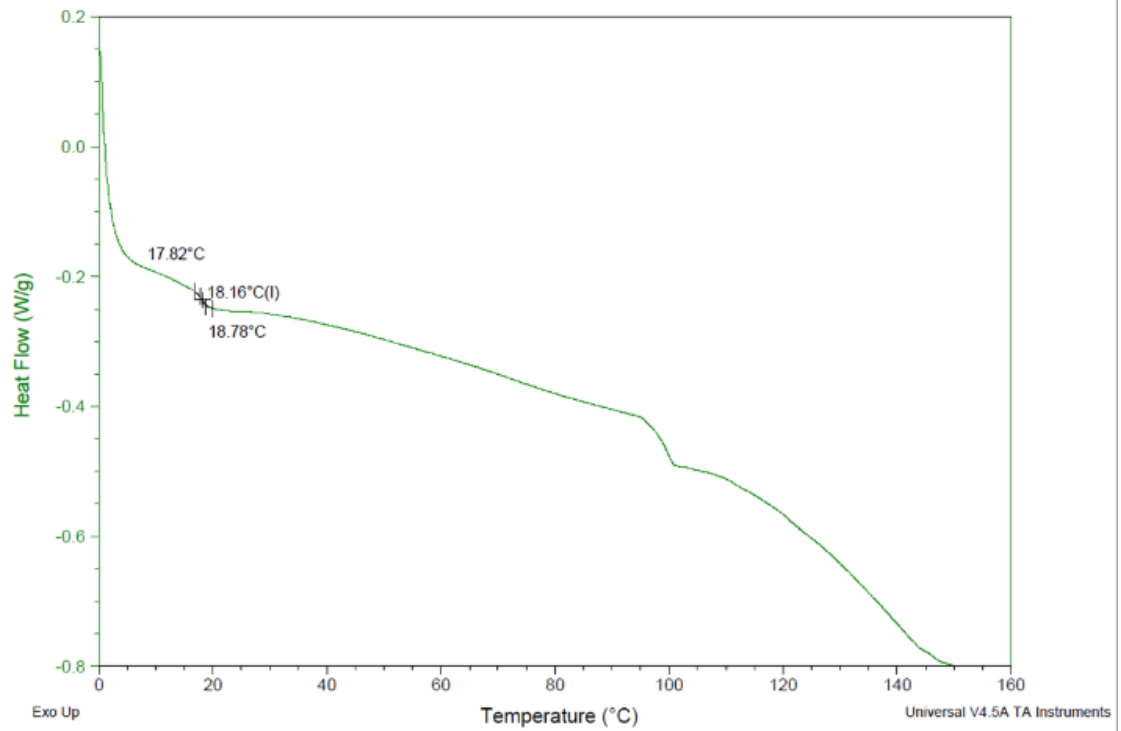
b)

DSC

File: C:\...ıcan türksever DSC\B3-38-2.001

Run Date: 21-Apr-2022 16:33

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



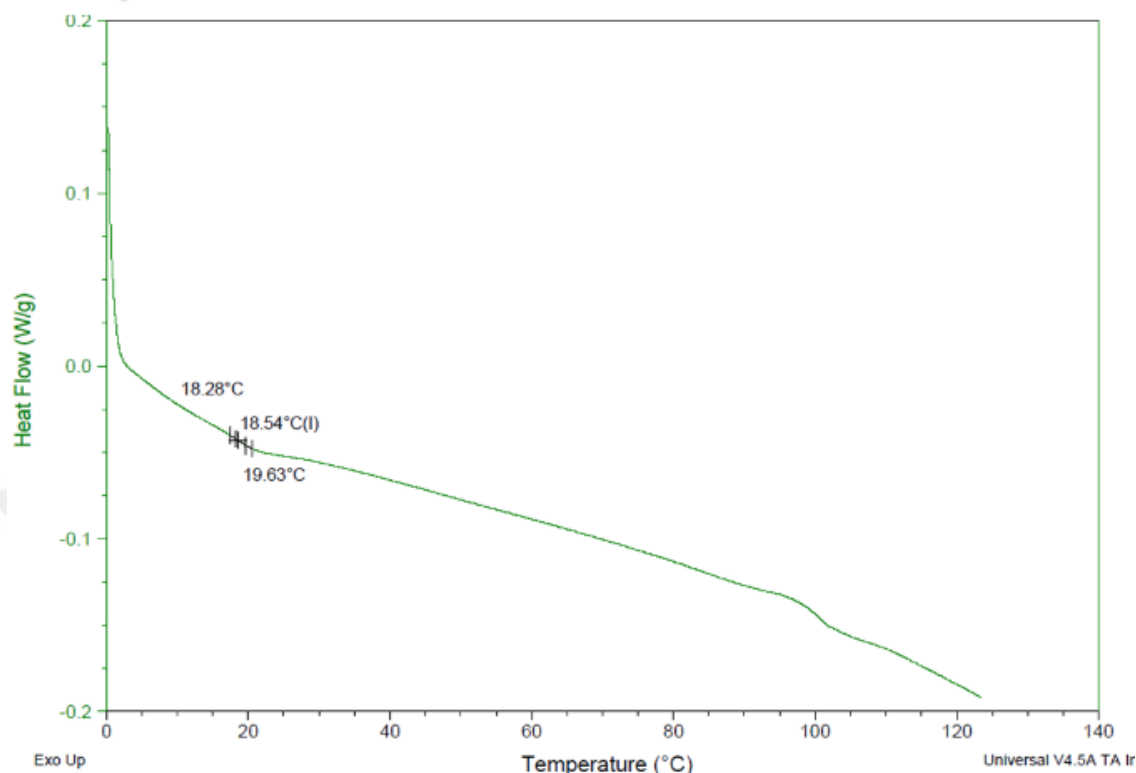
c)

DSC

File: C:\...can türksever DSC\B3-48-2.001

Run Date: 21-Apr-2022 17:12

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



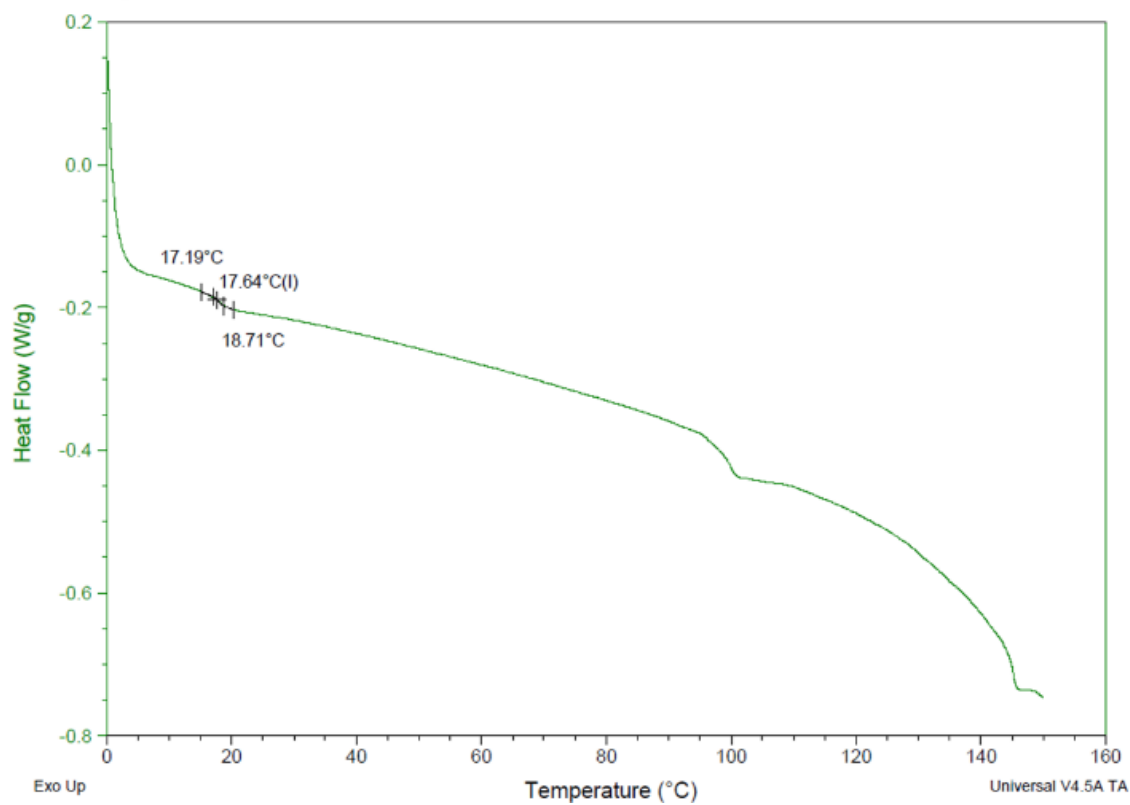
d)

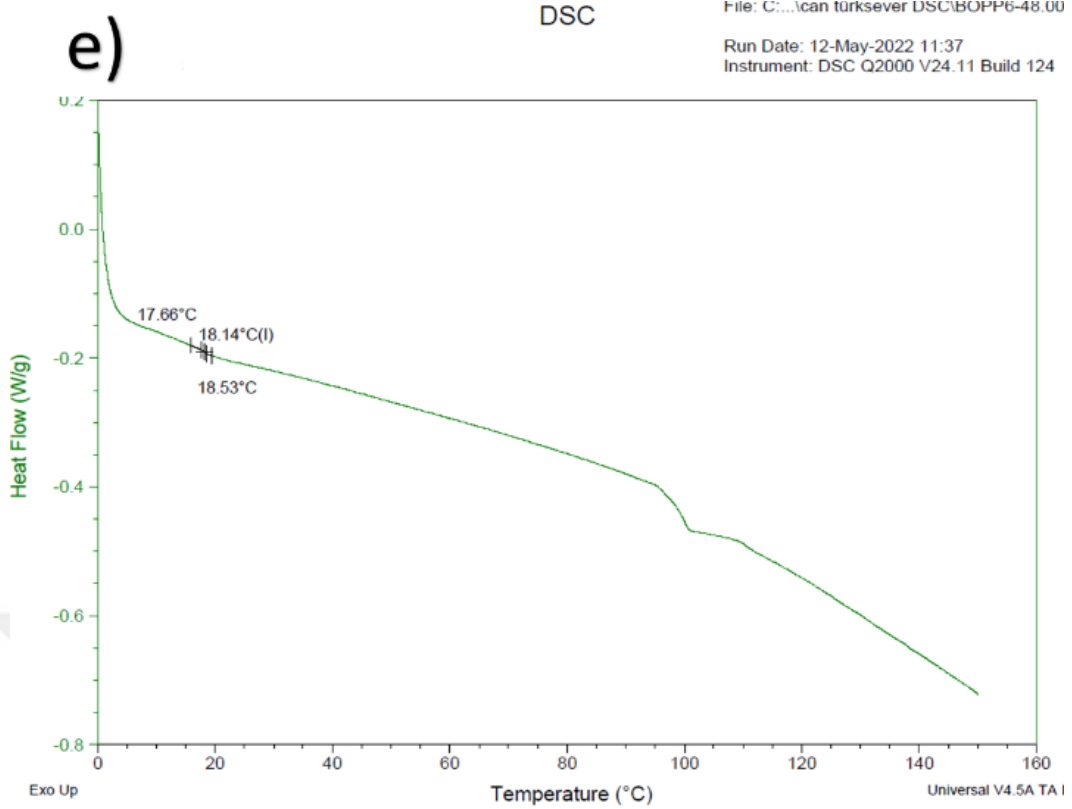
DSC

File: C:\...can türksever DSC\MB-38-2.001

Run Date: 12-May-2022 14:08

Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124





Şekil 14. MBOPP Malzeme ile Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin a) 0.Günde, b) 38 °C/3 Ay, c) 38 °C/6 Ay, d) 48 °C/3 Ay, e) 48 °C/6 Ay Depolama Koşullarındaki DSC Eğrileri

Grafik üzerinde 90 °C ile 100 °C arasında başka bir yapısal gevşeme eğrisi daha görülmektedir. Nişasta, toz puding formülasyonunda yüksek oranda yer alan bir diğer bileşendir. Liu ve diğerleri (2009), mısır nişastasının camısı geçiş sıcaklığının içerdiği nem oranına göre değişimini gözlemlenmişlerdir. Çalışmaya göre; sırası ile %13.3, %11,6 ve % 8,7 nem oranına sahip mısır nişastaların camısı geçiş sıcaklıkları 59.22 °C, 61.36 °C ve 67.34 °C'dir. Başka bir çalışmada ise manyok kökünden elde edilen nişasta ile çalışılmış, %9 nem içeriğine sahip manyok nişastasının 80 °C civarında camısı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenmiştir (Pérez vd., 2022). Nem içeriğinin azalması ile camısı geçiş sıcaklığı arttığı bilinmekte ve düşük nem içeriğine sahip olan nişastanın camısı geçiş sıcaklıklarının 80-100 °C'lere kadar ulaşabilmektedir (Chung vd., 2002). Dolayısı ile bu çalışmada elde edilen 90 °C ile 100 °C arasında yer alan eğrinin ürün bileşiminde nişasta ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

3.2.8. Duyusal Analiz

Örneklerin her iki depolama koşulundaki duyusal değerlendirme puanları Tablo 19 ve 20'de, Şekil 15 ve 16'de görülmektedir. Görünüş olarak kakaolu pudingdeki unsu homojen yapı, kakao taneciklerinde topaklanma ve renkte koyulaşmanın incelendiği görünüş analizinde, her iki depolama koşulunda, kullanılan tüm ambalaj malzemelerinde görünüş puanlarının depolama süresi boyunca düştüğü görülmektedir. Ambalaj malzemeleri arasında da farklılıklar

olsa da, depolama süresi boyunca örneklerin hiç birisinde duyuşsal analiz için eşik değeri olan 3'ün altına düşmemiştir. Tüm depolama süresi boyunca K örneğinin görünüş puanları diğeri 3 malzemeden daha yüksek olsa da, diğeri 3 örneğin de kabul edilebilir olduğı belirlenmiştir. Şekil 17'den de görüldüğü gibi, 38 °C/%90 RH depolama koşulunda, depolama süresinin sonunda topaklanma açısından örnekler arasında önemli bir farklılık gözlenmezken, 48 °C/%90 RH depolama koşulunda K örneğine kıyasla diğeri 3 örnekte hafif düzeyde topaklanma gözlenmiştir. 38 °C/%90 RH depolama koşulunda, depolama süresinin sonunda şeker kristalleri K örneğinde çok net bir şekilde görülürken, diğeri 3 örnekte görünür şeker kristallerinde azalma olduğı belirlenmiştir. 48 °C/%90 depolama koşulunda ise, K örneğinde görünür şeker kristallerinde hafif düzeyde azalma olduğı, diğeri 3 örnekte şeker kristallerinin görünür bir şekilde olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar örneklerin nem içerikleri ile de uyum halindedir. K örneklerinin her iki depolama koşulunda da nem içerikleri diğeri 3 örneğe göre düşük çıkmıştır. Örneklerin nem içeriklerindeki artış şeker kristallerinin görünürlüğünü etkilemiş ve şeker kristallerinin toz pudıng tanecikleriyle kaplanmasına neden olmuştur. Tüm örneklerin renklerinin ise her iki koşulda da depolama süresi sonunda hafif düzeyde koyulaşma eğiliminde olduğı belirlenmiştir.

Karakteristik pudıng kokusundaki azalmanın analiz edildiğı koku analizinde, depolama süresi boyunca her iki depolama koşulunda da hafif azalmalar olduğı tespit edilmiş, ancak örnekler arasında belirgin farklılıklar olmamıştır. Tablo 5'den de görüldüğü üzere tüm ambalaj malzemelerinin OTR değerlerinin çok düşük olduğı söylenebilir. Bu nedenle her iki depolama koşulunda da örneklerin koku puanları arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık olmamıştır ($p>0.05$). Genel olarak kokusal değışim katakteristik pudıng kokusunun azalması ile ilişkilendirilmiş, yabancı veya istenmeyen kokuya rastlanmamıştır.

Depolama periyodu boyunca pudıng karışımları tat açısından ambalaj grupları arasında fark gözlemlenlenmemiştir. Tüm örnek grupları analiz periyotları boyunca kontrol grubu ile aynı tat karakteristiklerine sahip olduğı gözlemlenmiştir. Pudıng karışımlarındaki dilde hissedilen bitterlik, kakao tadı ve tatlılık benzer düzeyde hissedilmiş, örnek grupları arasında anlamlı bir fark görülmemiştir. Bunun sebebi ürün bileşenleri itibari ile protein denatürasyonu, lipid oksidasyonu gibi kimyasal bozunmayı tetikleyerek tat faktörünü negatif etkileyecek içeriğe sahip olmamasının sebep olduğı düşünülmektedir. 38 ve 48 °C/%90 RH'daki ortam koşullarında da ürünlerin tat gelişimi benzer olup depolama sıcaklığının tat gelişiminde etkisi görülmemiştir. Her 2 sıcaklıkta da 6 aylık depolama süresince yabancı tat oluşmamış, radikal düzeyde tat yoksunluğu hissedilmemiştir. Ancak, depolama süresi boyunca tüm örnek gruplarında 3. aydan itibaren başlangıca göre tat puanlarında azalma görülmektedir. Bu duruma, aroma algısının koku ile bütünleştirildiğı ve tat üzerindeki değeriendirmelerin kokudan

bağımsız olarak değerlendirilmemesinin etkisi olduğu düşünülmektedir. Nitekim kokunun zamana bağlı gelişimi ile paralellik göstermesi bu varsayımı destekler niteliktedir.

Tablo 19. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanları

Duyusal özellik	Depolama periyodu	K	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE	MBOPP
Görünüş	0	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00
	1	4,7 ^{aAB} ±0.46	4,5 ^{aAB} ±0.67	4,8 ^{aA} ±0.40	4,3 ^{aB} ±0.46
	3	4,4 ^{aBC} ±0.49	4,4 ^{aB} ±0.66	4,2 ^{aB} ±0.60	4 ^{aB} ±0.77
	6	4,1 ^{aC} ±0.30	3,7 ^{abC} ±0.64	3,7 ^{abC} ±0.64	3,5 ^{bC} ±0.50
Koku	0	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00
	1	4,8 ^{aA} ±0.40	4,5 ^{aB} ±0.67	4,6 ^{aA} ±0.66	4,5 ^{aB} ±0.67
	3	4,4 ^{aB} ±0.49	4,0 ^{aC} ±0.63	4,1 ^{aB} ±0.54	3,9 ^{aC} ±0.30
	6	4,0 ^{aC} ±0.63	3,6 ^{abC} ±0.49	3,7 ^{abB} ±0.46	3,5 ^{bC} ±0.50
Tat	0	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00
	1	4,8 ^{aA} ±0.40	4,6 ^{aA} ±0.49	4,7 ^{aA} ±0.46	4,5 ^{aB} ±0.50
	3	4,3 ^{aB} ±0.46	4,0 ^{aB} ±0.45	4,0 ^{aB} ±0.45	3,9 ^{aC} ±0.54
	6	4,2 ^{aB} ±0.40	4,0 ^{aB} ±0.63	3,9 ^{aB} ±0.70	3,7 ^{aC} ±0.64

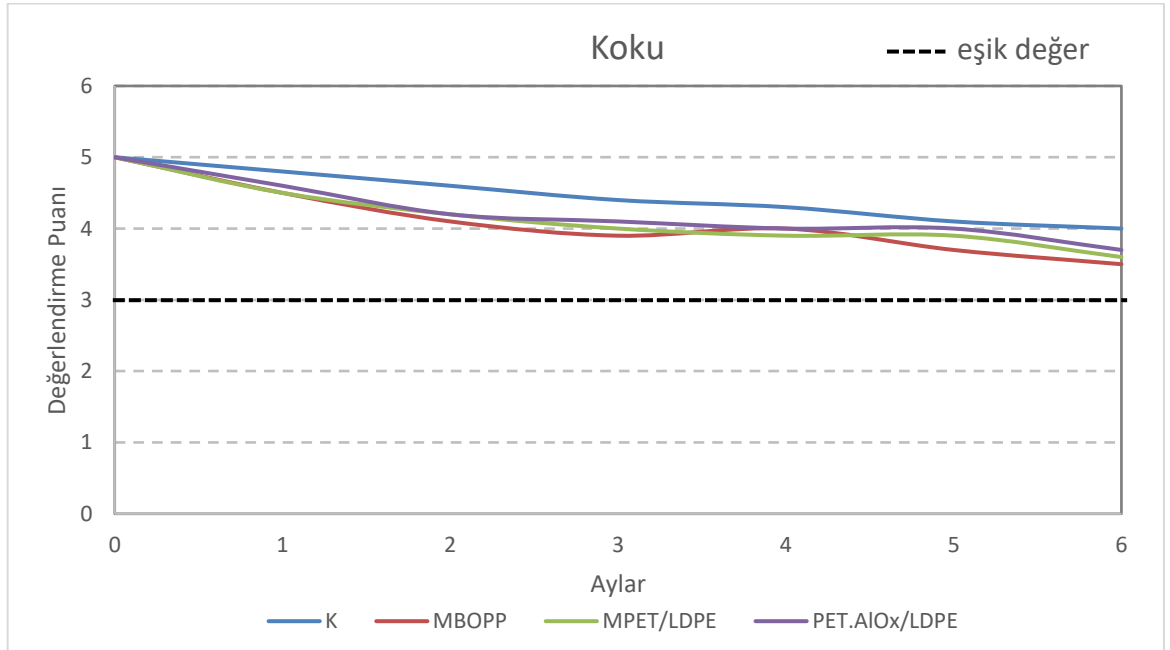
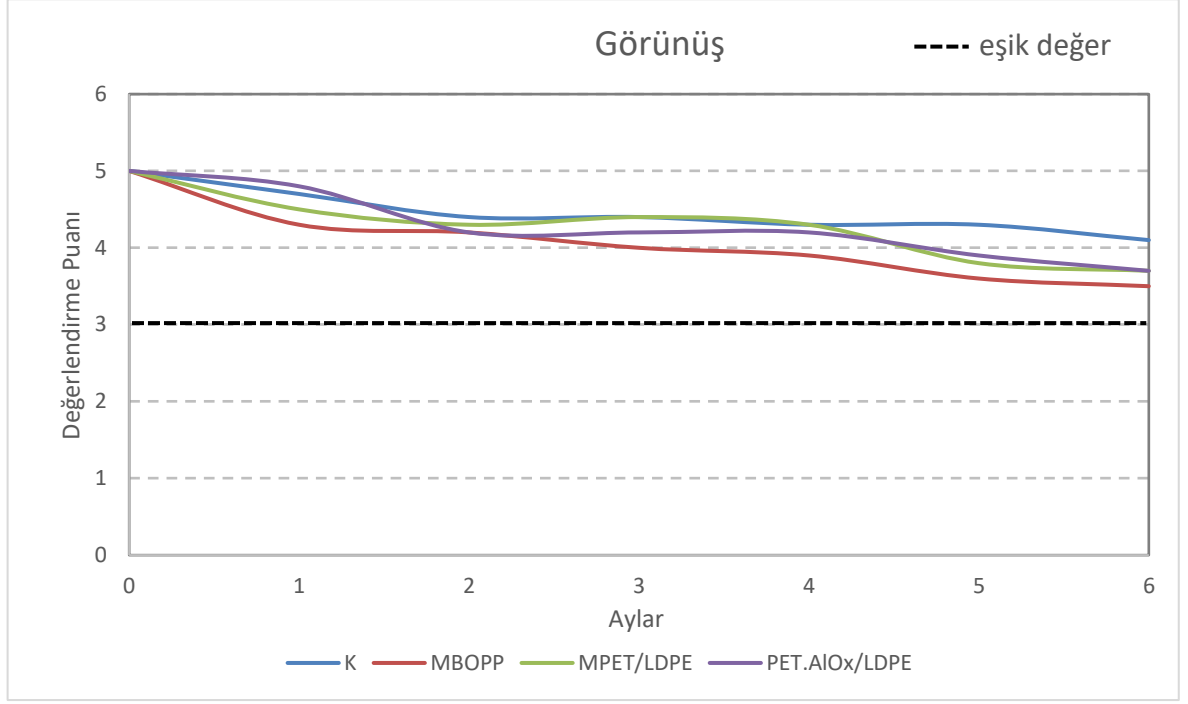
* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).

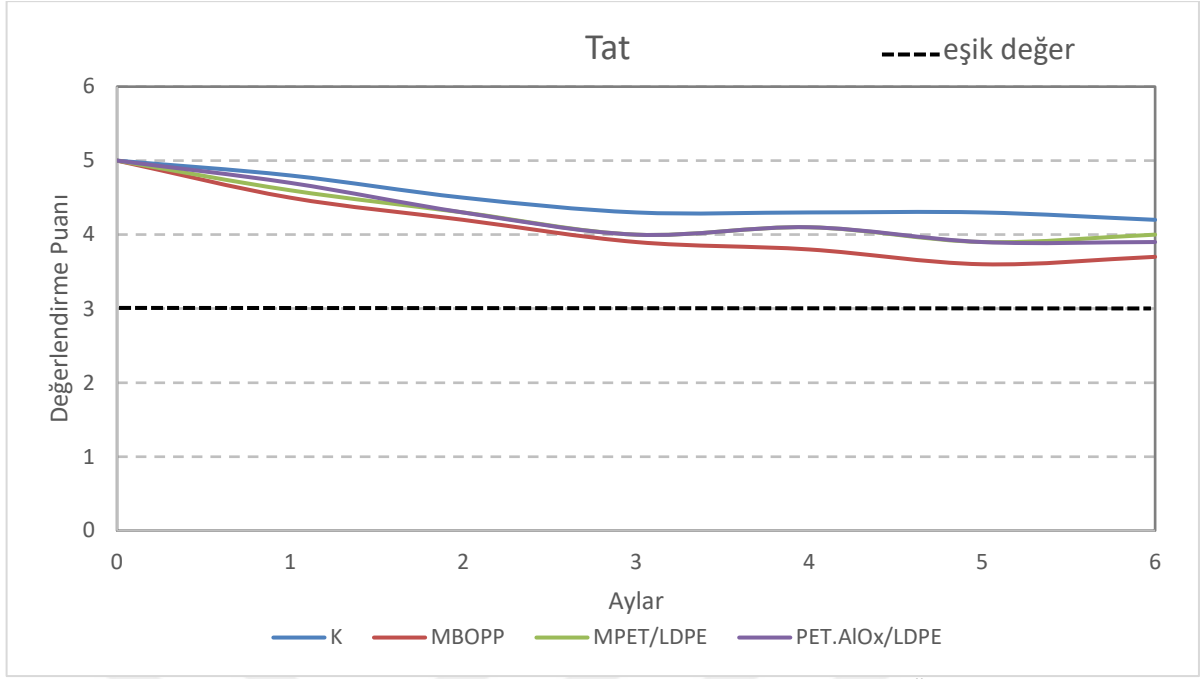
Tablo 20. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanları

Duyusal özellik	Depolama periyodu	K	MPET/LDPE	PET.AIOx/LDPE	MBOPP
Görünüş	0	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00
	1	4,8 ^{aA} ±0.42	4,4 ^{aAB} ±0.71	4,8 ^{aA} ±0.42	4,5 ^{aA} ±0.52
	3	4,3 ^{aB} ±0.48	4 ^{aB} ±0.82	3,9 ^{aB} ±0.74	3,7 ^{aB} ±0.94
	6	3,9 ^{aC} ±0.57	3,2 ^{bC} ±0.79	3,2 ^{bC} ±0.63	3,1 ^{bC} ±0.74
Koku	0	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00
	1	4,8 ^{aA} ±0.42	4,3 ^{aA} ±0.71	4,8 ^{aA} ±0.42	4,3 ^{aB} ±0.84
	3	4,3 ^{aB} ±0.48	3,8 ^{bB} ±0.48	3,8 ^{bB} ±0.42	3,7 ^{bC} ±0.79
	6	4,3 ^{aB} ±0.48	3,5 ^{bB} ±0.52	3,6 ^{bB} ±0.52	3,4 ^{bC} ±0.52

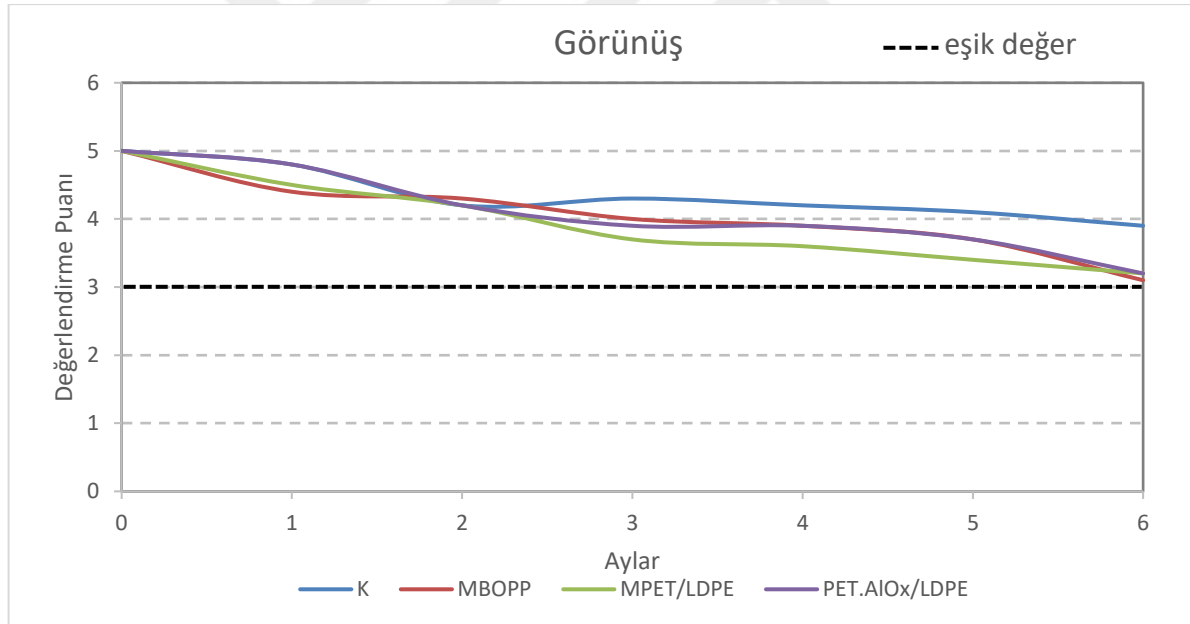
Tat	0	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00	5,0 ^{aA} ±0.00
	1	4,5 ^{aB} ±0.71	4,5 ^{aAB} ±0.71	4,6 ^{aB} ±0.52	4,2 ^{aB} ±0.63
	3	4,2 ^{aB} ±0.42	3,9 ^{aB} ±0.74	4,1 ^{aC} ±0.32	4,0 ^{aB} ±0.82
	6	4,1 ^{aB} ±0.32	3,9 ^{aB} ±0.57	4,0 ^{aC} ±0.37	4,0 ^{aB} ±0.48

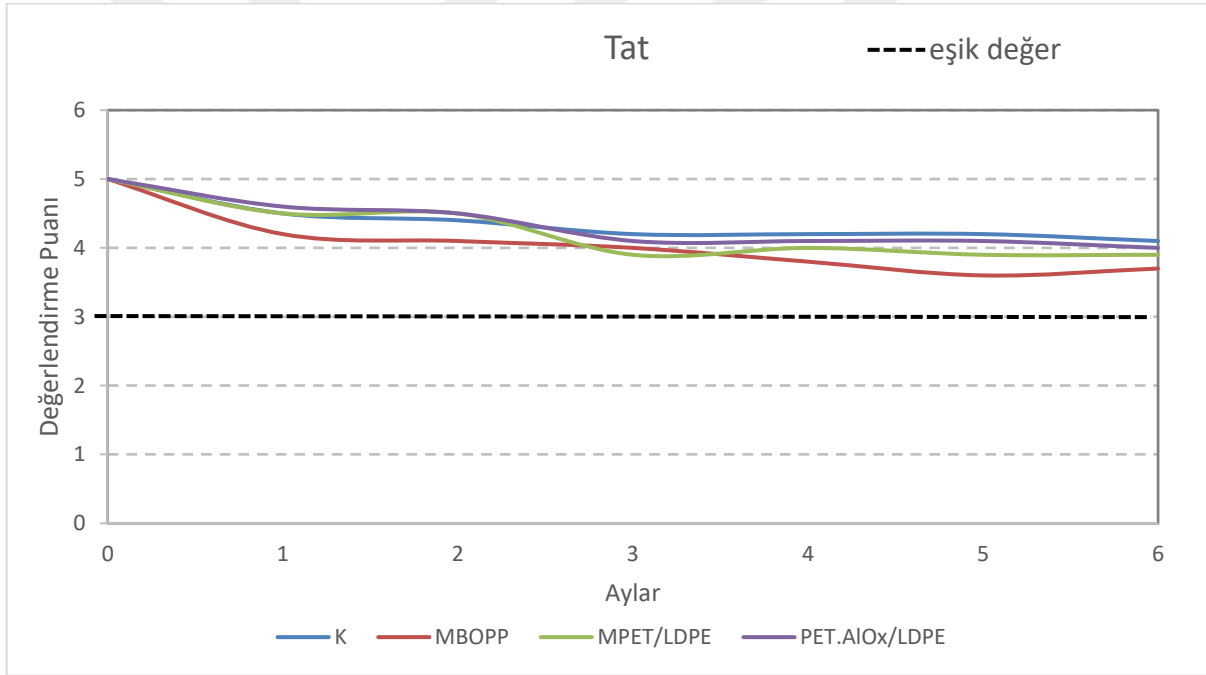
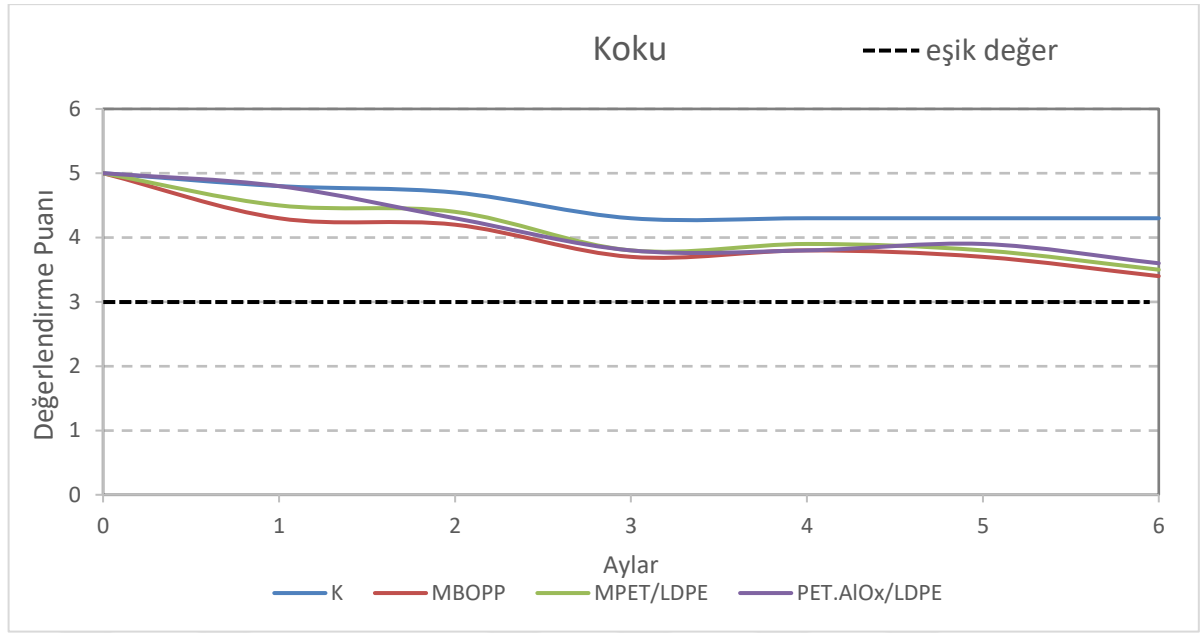
* a, b, c,: Aynı satırdaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05). A, B,C: Aynı sütundaki farklı harfler istatistiksel olarak anlamlı farklılığı göstermektedir (p<0.05).





Şekil 15. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 38 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanlarındaki Değişim

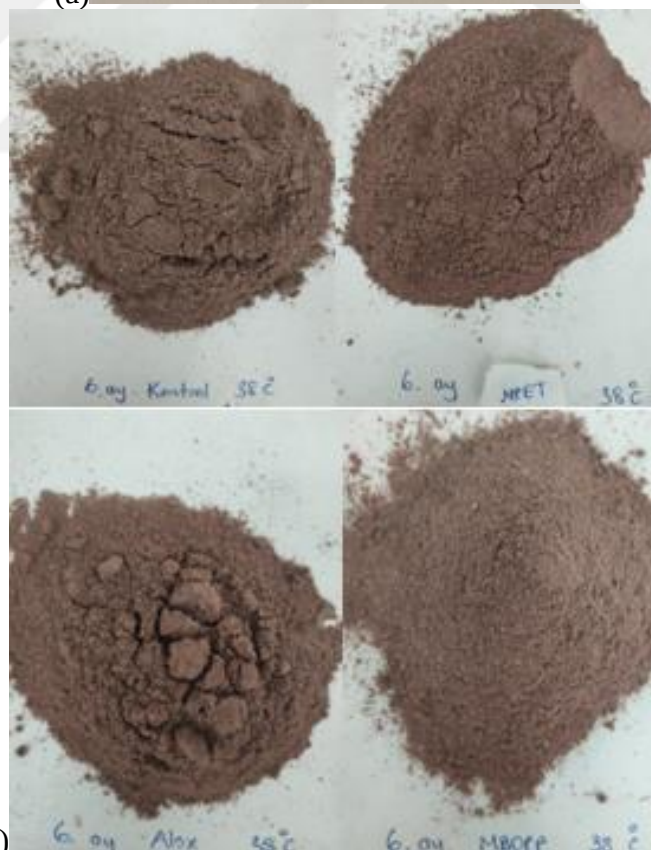




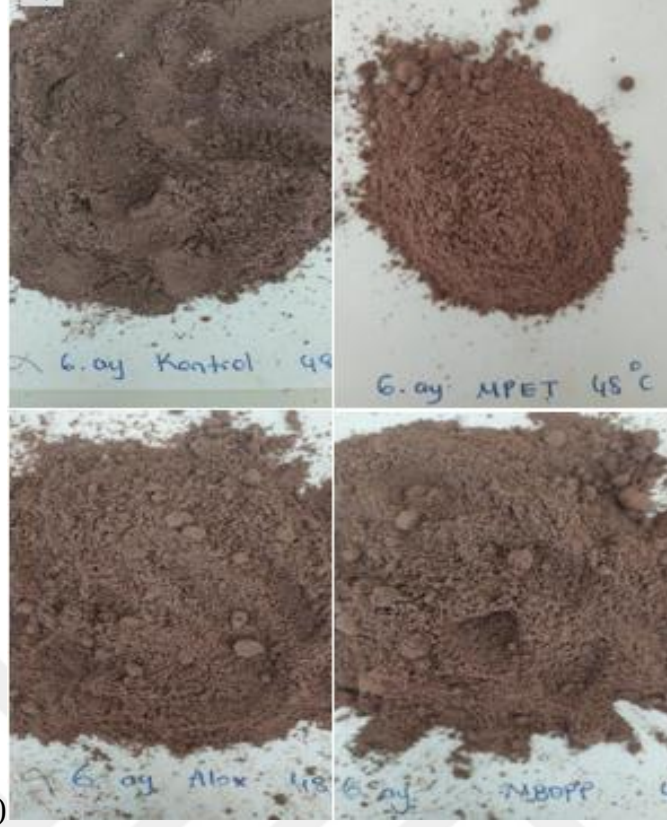
Şekil 16. Farklı Ambalaj Malzemeleriyle Ambalajlanmış Kakaolu Toz Puding Örneklerinin 48 °C/%90 RH Koşullarında 6 Ay Depolama Süresi Boyunca Duyusal Analiz Puanlarındaki Değişim



(a)



(b)



Şekil 17. Toz Puding Karışımlarının; (a)Başlangıç (To) Anında (b) 38 °C/%90 RH’da, 6.ay (b) 48 °C/%90 RH’da 6.ay Sonundaki Görselleri

3.2.9. Raf Ömrünün Belirlenmesi

Ambalajlanmış örneklerin nem içeriklerindeki değişime bağlı olarak raf ömrü süreleri; depolama sıcaklığı ve bağıl nem, ürünün sorpsiyon özellikleri, depolama atmosferine bağlı su aktivitesi gradyanları ve ambalaj malzemesinin su buharı geçirgenliği gibi birçok faktöre bağlıdır (Hernandez ve Giacın, 1998). Farklı ambalaj malzemeleriyle ambalajlanmış ve 38 ve 48°C/ %90RH’da depolanmış toz puding örneklerinin raf ömrü süreleri, ambalaj materyalinin su buharı geçirgenliği değeri ve GAB denkleminde elde edilen sonuçlar kullanılarak Eşitlik 6’dan tahminlenmiştir. Nem içeriğindeki değişim; çevresel koşullar, ambalajın tepe boşluğundaki su aktivitesi değeri ve ambalaj malzemesinin su buharı geçirgenliği ile ilişkilidir (Hernandez ve Giacın, 1998).

Puding tozlarının depolama başlangıç nem içeriği değeri %2,32’dir. Bu çalışmada kritik su aktivitesi değeri 0.8 olarak belirlenmiş ve bu değer ile ilişkili olan kritik nem içeriği değeri GAB modelinden elde edilen parametreler kullanılarak hesaplanmıştır. Kritik su aktivitesi değeri aşıldığında Toz puding karışımının hızlı bir şekilde nem aldığı, nem sorpsiyon izotermelerinden belirlenmiştir. Her bir ambalaj materyali için farklı sıcaklık koşullarında raf ömrü süreleri tahminlenmiş ve Tablo 21’de verilmiştir. Her iki sıcaklık için ambalaj materyalinin su buharı geçirgenliği düştükçe puding tozlarının raf ömrü süreleri artmıştır. En

uzun raf ömrü, kontrol ambalajında elde edilmiştir ki depolama süresince kontrol grubu en düşük nem içeriği ve su aktivitesi değerlerine sahiptir. Yüksek su buharı geçirgenliği nedeniyle, her iki sıcaklık için en kısa raf ömrü MBOPP ile ambalajlanmış toz puding örneğinde 38 °C ve 48 °C’de sırası ile 89 ve 41 gün olarak belirlenmiştir. PET.AlOx/LDPE kodlu ambalaj materyali ile ambalajlanan toz puding örneklerinin raf ömürleri 38 ve 48°C için sırasıyla 502 ve 363 gün olarak belirlenmiştir. MPET/LDPE kodlu ambalaj materyali ile ambalajlanan toz puding örneklerinin tahmini raf ömürleri ise PET.AlOx/LDPE’a göre daha düşüktür ve raf ömürleri 38 ve 48°C için sırasıyla 402 ve 290 gün olarak tahminlenmiştir.

Tablo 21. Farklı Ambalaj Materyalleri ile Ambalajlanmış 38°C ve 48°C/%90 RH’da Depolanmış Toz Puding Örneklerinin Tahmini Raf Ömrü

	K	PET.AlOx/LD PE	MPET/LDPE	MBOPP
k (g/m ² *gün*Pa)	2,82E-06	4,00E-05	5,04E-05	3,50E-04
Raf ömrü (gün) 38 °C	7125,54	502,35	401,88	89,32
Raf ömrü (gün) 48 °C	5150,21	363,09	290,47	41,50

4. SONUÇ

Küresel çapta sürdürülebilir uygulamaların geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Sürdürülebilir ambalajlama üzerinde yapılan çalışmalar genellikle ambalaj materyali üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmalar sürdürülürken, ambalaj tüketiminde büyük yer kaplayan gıdaların üzerindeki işlevselliğinin belirlenmesine yönelik çalışmalar da artmalıdır. Çünkü gıdanın ihtiyacına göre tasarlanamadığı takdirde, gıda atıklarında raf ömrüne bağlı hem ambalaj hem de gıda atığının oluşması sürdürülebilirlik kavramı üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Özellikle çok katlı esnek ambalaj malzemelerindeki geri dönüşüm prosesindeki zorluklar göz önüne alınırsa ihtiyacı karşılayacak ambalaj materyalinin belirlenmesinin önemi bir adım daha ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada, mikrobiyal ve kimyasal bozunmalara karşı dayanıklı, raf ömrü uzun olan puding karışımı seçilmiştir. Özellikle endüstriyel olarak benzer ürün gruplarına yönelik üretim yapan firmaların bu çalışmaları gerçek zamanlı raf ömrünü teyit ederek ilerlediği göz önüne alınırsa, süreç zorlu ve ağır işlemektedir. Bu sebeple bu çalışma, toz puding karışımı ve benzer gıdaların sürdürülebilir ambalaj çalışmalarının yürütülebilmesine ışık tutabilecek niteliktedir.

Çalışma üzerinde her ne kadar esnek ambalajlardaki kaynak tüketimin azaltılmasına yönelse de OPP/MOPP, MOPP/OPP gibi %100 geri dönüştürülebilir yapıların değerlendirilebilmesi de aynı süreç ile yapılabilecektir. Toz puding karışımlarının raf ömrünün nem bariyeri ile doğrudan ilişkilendirilebildiği bu çalışmada ortaya konulmuştur. 38°C hızlandırılmış depolama koşullarında dahi Alüminyum oksit kaplanmış çift katlı malzemede 500 günlük bir raf ömrü elde edilebilmektedir. Bu tip gıdaların yaşam döngüsünü tamamlama süreci – nihai kullanıcı tarafından tüketim sürecinin belirlenmesi dahil- dikkate alınarak düşük yağ ve protein içeriği düşük tatlı gruplarında 3 katmanlı bir ambalaj yapısına gerek duyulmayacağı ortaya konulmuştur. Tek katlı MBOPP ambalaj malzemesi de, geri dönüştürülebilir olsa dahi malzemenin bariyer özellikleri, sirkülasyon hızı düşük olan, buna bağlı olarak uzun süre muhafaza edilmek istenen gıdalar için uygun görünmemektedir. Ancak; kek kabartıcı, vanilin tozu gibi daha stabil ve hızlı yaşam döngüsüne sahip ürünlerin ambalajlanmasında geri dönüştürülebilir ambalaj alternatifi olarak gösterilebilir.

Sorpsiyon bazlı raf ömrü modeli hızlandırılmış depolamaya daha doğru bir reaksiyon vermiş olup, raf ömrü boyunca gerçekleştirilen kalite parametrelerine yönelik analizler ile tutarlılık göstermiştir. Bunun yanında Q_{10} gibi sıcaklık farkına bağlı kalite değişimi hesaplamaya yönelik paralel sonuçları ortaya çıkarmamıştır. Bunun sebebi ise puding karışımının çok düşük yağ ve protein içermesi sebebi ile biyokimyasal bozunma reaksiyonlarına karşı dayanıklı olmasıdır. Ancak toz formdaki sos karışımları, çorba karışımları, süz tozu barındıran formülasyonlar veya bebek mamaları gibi ürünlerde ilgili ortam koşulları ile somut bir gözlem elde edilebilir. Sürdürülebilir ambalajlama denemeleri kapsamında da bu tip çalışmaların hem akademik hem de endüstriyel açıdan literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Al-Tayyar, N. A., Youssef, A. M., Al-hindi, R. 2019. “Antimicrobial Food Packaging Based on Sustainable Bio-based materials for Reducing Foodborne Pathogens”, A Review. Food Chemistry, 125915.

Altunkanat, H. 2019. ”Farklı kurutma ön işlemleri ve yöntemlerinin pırasanın (allium porrum l.) fizikokimyasal ve duyuşal özellikleri üzerine etkisi” Master's thesis, Namık Kemal Üniversitesi.

Ambalaj Atıkları Kontrolü Yönetmeliğı, 2021, Resmî Gazete. 26 Haziran 2021

An, D. S., Lee, J. H., Lee, D. S. 2018. ”Water vapor and oxygen barrier estimation in designing a single-serve package of powdered infant formula for required shelf life”, Journal of Food Process Engineering, 41(1).

Anukiruthika, T., Sethupathy, P., Wilson, A., Kashampur, K., Moses, J.A., Anandharamakrishnan, C. 2020. Multilayer Packaging: Advances In Preparation Techniques And Emerging Food Applications (pp. 1156 - 1186). Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety, 19 (3). <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12556>

ASTM E96-93, 1993, Standard test methods for water-vapor transmission of materials. Annual book of ASTM standards, Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

Atalar, İ. 2019. Effect of agglomeration process on the moisture sorption isotherms and thermodynamics properties of yoghurt powder. GIDA-Journal of Food, 44(5), 837-848.

Atmaca, M. 2018. Sürdürülebilir ambalaj tasarımına sahip ürünlerin tüketici tarafından talep edilme eğilimi: Zeytinyağı ambalajı üzerinden değerlendirme, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

Ayrancı, G.1995. ”Türkiye’de Gıda Ürünlerinde “Açık Tarihleme” Uygulaması”, GIDA, 14(3)

Barlow, C. Y. Morgan, D. C. 2013. “Polymer film packaging for food: An environmental assessment. Resources”, Conservation and Recycling, 78, 74-80.

Bayus J., Ge, C., Thorn, B. 2016. ”A preliminary environmental assessment of foil and metallized film centered laminates”, Resources, Conservation and Recycling, 115, 31–41.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bayus, J., Thorn, B., Ge, C.** 2015. "Environmental analysis of aluminum-based high barrier flexible packaging alternatives", IIE Annual Conference and Expo 2015, 688–693.
- Bejar, A. K., Mihoubi, N. B., Kechaou, N.** 2012. Moisture sorption isotherms—Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, 132(4), 1728-1735.
- Bhandari, B. R., Datta, N., Howes, T.** 1997. "Problems associated with spray drying of sugar-rich foods" *Drying technology*, 15(2), 671-684.
- Biaek, J.**, 2014. Packaging optimization in supply chain. In *International Forum on Agri-Food Logistics IIInd Domestic Scientific Conference AGROLOGISTYKA 2014*, p. 16.
- Boquet, R., Chirife, J., Iglesias, H. A.** 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: II. Evaluation of various two-parameter models. *International Journal of Food Science & Technology*, 13(4), 319-327.
- Bourlieu, C., Guillard, V., Powell, H., Valles-Pamies, B., Guilbert, S., Gontard, N.** 2008. Modelling and control of moisture transfers in high, intermediate and low aw composite food. *Food chemistry*, 106(4), 1350-1358.
- Boz, Z., Korhonen, V. and Koelsch Sand, C.**, 2020. "Consumer considerations for the implementation of sustainable packaging: A review". *Sustainability*, 12(6), p.2192
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.** 1938. "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Bunkar, D. S., Jha, A., Mahajan, A., Unnikrishnan, V. S.** 2014. "Kinetics of changes in shelf life parameters during storage of pearl millet based kheer mix and development of a shelf life prediction model", *Journal of food science and technology*, 51(12), 3740-3748.
- Cervantes-Reyes, A., Núñez-Pineda, A., Barrera-Díaz, C., Varela-Guerrero, V., Martínez-Barrera, G., Cuevas-Yañez, E.** 2015. "Solvent effect in the polyethylene recovery from multilayer postconsumer aseptic packaging", *Waste management*, 38, 61-64.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chung, D. S., Pfost, H. B.** 1967. "Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products Part I: Heat and free energy changes of adsorption and desorption", Transactions of the ASAE, 10(4), 549-0551.
- Chung, H. J., Lee, E. J., Lim, S. T.** 2002. Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches. Carbohydrate Polymers, 48(3), 287-298
- Dattatreya, A., Etzel, M. R., Rankin, S. A.** 2007. "Kinetics of browning during accelerated storage of sweet whey powder and prediction of its shelf life", International Dairy Journal, 17(2), 177–182.
- De Marchi, E., Pigliafreddo, S., Banterle, A., Parolini, M. and Cavaliere, A.,** 2020. "Plastic packaging goes sustainable: An analysis of consumer preferences for plastic water bottles". Environmental Science & Policy, 114, pp.305-311.
- Decker, W., Roy, D., Voght, C., Roy, C., Dabbert, P.** 2004. Metallized Polymer Films as Replacement for Aluminum Foil in Packaging Applications. In Proceedings Of The Annual Technical Conference-Society Of Vacuum Coaters, p. 594).
- Deshmukh, G. P., Ravindra, M. R., Jose, N., Wasnik, P. G., Dhotre, A. V.** 2020. Moisture sorption behavior and thermodynamic properties of dry-crystallized Palada payasam (rice flakes milk pudding) mix determined using the dynamic vapor sorption method. Journal of Food Processing and Preservation, 44(10), e14819.
- Devi, K. D., Paul, S. K., Sahu, J. K.** 2016. "Study of sorption behavior, shelf life and colour kinetics of vacuum puffed honey powder at accelerated storage conditions", Journal of Food Science and Technology, 53(5), 2334–2341.
- Doğan İ., Aydın, R.** 2020. "Gıdalarda Hızlandırılmış Raf Ömrü Testleri", Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi-C Yaşam Bilimleri Ve Biyoteknoloji, 9(1), 109-124.
- Duckworth, R. B.** 1983. Future needs in water sorption in food stuffs. In Jowitt (Ed.), Physical Properties of Foods (pp. 96–102). London: Applied Science.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

EC (European Commission). 2018. "Directive (EU) 2018/852 of the european parliament and of the council amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste of 30 May 2018", Official Journal of the European Union, 150, 141-154.

Emblem, H.J., 2012. Packaging and environmental sustainability. In Packaging Technology. Woodhead Publishing. pp. 65-86.

EUROPEAN, 2020, <https://european-packaging.eu/sustainability/packaging-environment.html> (Erişim tarihi: 18.05.2020)

Fávaro, S. L., A. R. Freitas, T. A. Ganzerli, A. G. B. Pereira, A. L. Cardozo, O. Baron, E. C. Muniz, E. M. Girotto, E. Radovanovic. 2013."PET and Aluminum Recycling from Multilayer Food Packaging Using Supercritical Ethanol", The Journal of Supercritical Fluids, 75:138–43.

Fontan, C. F., Chirife, J., Sancho, E., Iglesias, H. A. 1982. "Analysis of a model for water sorption phenomena in foods", Journal of Food Science, 47(5), 1590-1594.

Garcia, C. V., Shin, G. H., Kim, J. T. 2018. "Metal oxide-based nanocomposites in food packaging: Applications, migration, and regulations", Trends in Food Science & Technology, 82, 21–31.

Gökmen, V., Öztan, A. 1995. "Gıdaların raf ömrünü etkileyen faktörler ve raf ömrünün belirlenmesi", Gıda, 20(5).

Goula, A. M., Adamopoulos, K. G. 2008. "Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. powder properties", Drying Technology, 26(6), 726–737.

Greenspan, L. 1977. "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions", Journal of research of the national bureau of standards, 81(1), 89-96.

Halsey, G. 1948. "Physical adsorption on non-uniform surfaces", The Journal of chemical physics, 16(10), 931-937.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Henderson, S. M.** 1952. "A basic concept of equilibrium moisture", Agricultural engineering, 33, 29-32.
- Henríquez, C., Córdova, A., Lutz, M., Saavedra, J.** 2013. "Storage stability test of apple peel powder using two packaging materials: High-density polyethylene and metalized films of high barrier" Industrial Crops and Products, 45, 121-127
- Hernandez, R. J., Giacin, J. R.** (1998). Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package-product systems. Food storage stability, 269-330.
- Hirvikorpi, T., Laine, R., Vähä-Nissi, M., Kilpi, V., Salo, E., Li, W.M., Lindfors, S., Vartiainen, J., Kenttä, E., Nikkola, J. and Harlin, A.,** 2014. Barrier properties of plastic films coated with an Al₂O₃ layer by roll-to-roll atomic layer deposition. Thin Solid Films, 550, pp.164-169.
- Hirvikorpi, T., Vähä-Nissi, M., Harlin, A., Salomäki, M., Areva, S., Korhonen, J.T. and Karppinen, M.,** 2011. Enhanced water vapor barrier properties for biopolymer films by polyelectrolyte multilayer and atomic layer deposited Al₂O₃ double-coating. Applied Surface Science, 257(22), pp.9451-9454.
- Hirvikorpi, T., Vähä-Nissi, M., Mustonen, T., Iiskola, E. and Karppinen, M.,** 2010. Atomic layer deposited aluminum oxide barrier coatings for packaging materials. Thin Solid Films, 518(10), pp.2654-2658.
- Ho, T. M., Chan, S., Yago, A. J. E., Shravya, R., Bhandari, B. R., Bansal, N.** 2019. "Changes in physicochemical properties of spray-dried camel milk powder over accelerated storage" Food Chemistry, 295, 224–233.
- Horodytska, O., Valdés, F. J., Fullana, A.** 2018. "Plastic flexible films waste management–A state of art review", Waste management, 77, 413-425p.4
- Iglesias, H. A., Chirife, J.** 1978. "An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products", Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 11(1), 12-15.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jaya, S., Das, H.** 2005. "Accelerated storage, shelf life and color of mango powder", Journal of Food Processing and Preservation, 29(1), 45-62.
- Jena, S., H. Das.** 2012."Shelf Life Prediction of Aluminum Foil Laminated Polyethylene Packed Vacuum Dried Coconut Milk Powder", Journal of Food Engineering, 108(1):135–42.
- Johansson, P., Lahti, J., & Kuusipalo, J.** 2021. Influence of Pinholes on Water Vapor and Oxygen Permeation of Packaging Foil and Films. Journal of Applied Packaging Research, 13(2), 4.
- Jose, N., Ravindra, M. R., Deshmukh, G. P., Rao, K. J.** 2022. Sorption and thermodynamic properties of dry crystallized Palada payasam mix prepared using manual and mechanical stirring. Journal of Food Science and Technology, 59(3), 1075-1086.
- Júnior, L. M., Ito, D., Ribeiro, S. M. L., da Silva, M. G., Alves, R. M. V.** 2018. Stability of β -carotene rich sweet potato chips packed in different packaging systems. LWT, 92, 442-450.
- Kaiser, K., Schmid, M., & Schlummer, M.** 2018. Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review. Recycling, 3(1). <https://doi.org/10.3390/recycling3010001>
- Katz, E. E., Labuza, T. P.** 1981. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. Journal of Food Science, 46(2), 403-409.
- Koç, B., Yilmazer, M. S., Balkır, P., Ertekin, F. K.** 2010. Moisture sorption isotherms and storage stability of spray-dried yogurt powder. Drying Technology, 28(6), 816-822.
- Kumar, P., Mishra, H. N.** 2004. "Storage stability of mango soy fortified yoghurt powder in two different packaging materials: HDPP and ALP", Journal of Food Engineering, 65(4), 569-576
- Labuza, T.P.,** 1982. "Shelf-life dating of foods", Food & Nutrition Press, Inc..s.47
- Labuza, T. P.** 1984. "Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use", American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lai, P. H., Paterson, A. H. J. 2020. "Mathematical approach to lipid oxidation of goat infant formula powder", International Dairy Journal, 104747.

Lamberti, M., Escher, F. 2007. Aluminium Foil as a Food Packaging Material in Comparison with Other Materials, Food Reviews International, 23:4, (407-433).
<https://doi.org/10.1080/87559120701593830>

Lewicki, P. P. 1997. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. International journal of food science & technology, 32(6), 553-557.

Lewis, H., Fitzpatrick, L., Verghese, K., Sonneveld, K., Jordon, R. Alliance, S.P., 2007. Sustainable packaging redefined. Melbourne, Australia: Sustainable Packaging Alliance.

Lomauro, C. J., Bakshi, A. S., Labuza, T. P. 1985. "Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I. Fruit, vegetable and meat products", Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 18(2), 111-117.

Liu, P., Yu, L., Liu, H., Chen, L., Li, L. 2009. Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC. Carbohydrate polymers, 77(2), 250-253.

Magnier, L. Schoormans, J., 2015. "Consumer reactions to sustainable packaging: The interplay of visual appearance, verbal claim and environmental concern". Journal of Environmental Psychology, 44, pp.53-62.

Martinho, G., Pires, A., Portela, G. and Fonseca, M., 2015. "Factors affecting consumers' choices concerning sustainable packaging during product purchase and recycling". Resources, Conservation and Recycling, 103, pp.58-68.

Mazza, G., LeMaguer, M. 1978. Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa* L.). Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 11(4), 189-193.

McKeen, L. W. 2017. Markets and Applications for Films, Containers, and Membranes. Permeability Properties of Plastics and Elastomers, 61-82.

Mizrahi, S., 2004. "Accelerated shelf-life tests", Understanding and measuring the shelf-life of food, pp.318-339.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Muzaffar, K., Kumar, P.** 2017. "Quality assessment and shelf life prediction of spray dried tamarind pulp powder in accelerated environment using two different packaging materials", *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(1), 265-271.
- Niaounakis, M.** 2019. *Recycling of Flexible Plastic Packaging*. William Andrew. Oxford. s395.
- Ocieczek, A., Ruszkowska, M.** 2011. Kinetics and statics of water vapour of pudding powders as their storage stability factors. *Milchwissenschaft*, 66(4), 401-405.
- Ocieczek, A., Ruszkowska, A. M.** 2012. Selected physico-mechanical properties of instant puddings. *Milchwissenschaft-Milk Science International*, 67(2), 185.
- Oswin, C. R.** 1946. "The kinetics of package life. III. The isotherm", *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65(12), 419-421.
- Özçelik, B.** 2000. "Biberiye (rosmarinus Officinalis) Antioksidanlarının Fındık Füresinin Raf Ömrünü Uzatmadaki Etkinliği", Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- PAGEV.** "Dünya biyoplastik üretimi 2020 yılında 15 milyon tona çıkacak". <https://www.pagev.org/dunya-biyoplastik-uretimi-2020-yilinda-15-milyon-tona-cikacak> Son erişim tarihi: 08 Kasım 2019.
- Peleg, M.** 1988. "An empirical model for the description of moisture sorption curves", *Journal of Food science*, 53(4), 1216-1217.
- Pérez, A., De Sousa, A., López, J. V., Laredo, E., Newman, D., Sandoval, A. J., Müller, A. J.** 2022. Thermal and mechanical characteristics of a glassy food model based on cassava starch. *Applied Food Research*, 2(2), 100231.
- Petkoska, A.T., Daniloski, D., D'Cunha, N.M., Naumovski, N. Broach, A.T.** 2021. Edible packaging: Sustainable solutions and novel trends in food packaging. *Food Research International*, 140, p.109981.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pilz, H., Brandt, B., & Fehringer, R. 2010. The impact of plastics on life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions in europe, summary report, june 2010. Vienna: PlasticEurope. <https://www.plasticseurope.org/application/files/9015/1310/4686/september-2010-the-impact-of-plastic.pdf> (accessed on 12 April 2020).

Plastic Europe. 2020. Plastics – the Facts 2020 An analysis of European plastics production, demand and waste data <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020> , October 2021

Ramachandra, C. T., Rao, P. S. 2013. “Shelf life and colour change kinetics of Aloe vera gel powder under accelerated storage in three different packaging materials”, Journal of food science and technology, 50(4), 747-754.

Rao, Q., Rocca-Smith, J. R., Schoenfuss, T. C., Labuza, T. P. 2012. ”Accelerated shelf-life testing of quality loss for a commercial hydrolysed hen egg white powder”, Food Chemistry, 135(2), 464–472.

Rapusas, R. S., Driscoll, R. H., Buckle, K. A. 1993. “Moisture desorption characteristics of raw onion slices”, Food Australia, 45(6), 278-284.

Rizvi, S. S. H., Mulvaney, S. J., Sokhey, A. S. 1995. The combined application of supercritical fluid and extrusion technology. Trends in Food Science & Technology, 6(7), 232-240.

Rizvi, S. S. I. I. 1986. Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration pp. 133-214. Engineering Properties of Foods (eds. H. A. Rao and S. S. H. Rizvi). Marcel Dekker Inc. New York-Basel, 400.

Robertson, G. L. 2016. ”Packaging and Food and Beverage Shelf Life”, The Stability and Shelf Life of Food, 77–106.

Robertson, G.L., 2009. ”Sustainable food packaging, in: Handbook of Waste Management and Co-Product Recovery in Food Processing”, Elsevier Inc., pp. 221–254.

Roca, J. C., Gagné, M. 2008. Understanding e-learning continuance intention in the workplace: A self-determination theory perspective. Computers in human behavior, 24(4), 1585-1604.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ruiz-Cabrera, M. A., Schmidt, S. J.** 2015. Determination of glass transition temperatures during cooling and heating of low-moisture amorphous sugar mixtures. *Journal of food engineering*, 146, 36-43.
- Shiby, V. K., Karthik, S., Priyamvada, T., Chandra Pandey, M.** 2021. Water vapour sorption thermodynamic properties and stability of spray dried avocado milkshake powder. *Indian Journal of Dairy Science*, 74(3).
- Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., Fraternali, F.** 2017. "Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications", *Composites Part B: Engineering*, 115, 409-422p.
- Siripatrawan, U., Jantawat, P.** 2008. A novel method for shelf life prediction of a packaged moisture sensitive snack using multilayer perceptron neural network. *Expert Systems with Applications*, 34(2), 1562-1567.
- Spiess, W. E. L., Wolf, W. R.** 1983. "Results of the COST 90 project on water activity", *Physical properties of Foods*, R. Jowitt. vd. (Eds.), London, Applied Science Publishers pp: 5-91.
- Struller, C. F., Kelly, P. J., Copeland, N. J.** 2014a. "Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications", *Surface and Coatings Technology*, 241, 130–137.
- Struller, C. F., Kelly, P. J., Copeland, N. J., Tobin, V., Assender, H. E., Holliday, C. W., Read, S. J.** 2014b. "Aluminium oxide barrier films on polymeric web and their conversion for packaging applications", *Thin Solid Films*, 553, 153–156.
- Struller, C., Kelly, P., Copeland, N.** 2019. "Conversion of aluminium oxide coated films for food packaging applications—From a single layer material to a complete pouch", *Food Packaging and Shelf Life*, 20, 100309.
- Tartakowski, Z.** 2010. "Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products", *Resources, Conservation and Recycling*, 55(2), 167–170p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tireki, S.** 2017. "Investigation of sensory and instrumental methods to predict shelf-life of jelly gums", Doctoral dissertation, Middle East Technical University.
- Tomczak, E., & Kaminski, W.** 2009. Description of water sorption isotherms of natural and degradable polymers using BET and DA equations. *Drying Technology*, 27(12), 1286-1291.
- Uehara, G. A., França, M. P., Canevarolo Junior, S. V.** 2015. "Recycling assessment of multilayer flexible packaging films using design of experiments", *Polímeros*, 25(4), 371-381.
- Üçüncü, M.** 2011. *Gıda Ambalajlama Teknolojisi*, İstanbul: Ambalaj Sanayicileri Derneği pp.1-877.
- Wang, N., Brennan, J. G.** 1991. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14(4), 269-287.
- Weishaupt, E.** 2020. "Decreasing barrier while maintaining shelf-life for highly sensitive products-A more recyclable and sustainable packaging for infant formula", (Master Thesis)
- Wibowo, S., Buvé, C., Hendrickx, M., Van Loey, A., Grauwet, T.** 2018. "Integrated science-based approach to study quality changes of shelf-stable food products during storage: A proof of concept on orange and mango juices." *Trends in Food Science & Technology*, 73, 76-86.
- Wolf, W., Spiess, W. E. L., Jung, G.** 1985. Standardization of isotherm measurements (COST-project 90 and 90 bis). In *Properties of water in foods* (pp. 661-679). Springer, Dordrecht.
- Van Boekel, M. A.** 2008. Kinetic modeling of food quality: a critical review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7(1), 144-158.
- Van den Berg, C., Bruin, S.** 1981. *Water activity and its relation in food systems: Theoretical aspects*.
- Van den Berg, C.** 1985. "Development of BET-like models for sorption of water on foods, theory and relevance", In *Properties of water in foods* (pp. 119-131). Springer, Dordrecht.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Verde, A. B., Alvim, I. D., Luccas, V., Júnior, L. M., Alves, R. M. V. (2022). The influence of formulation and packaging material on the rheological properties of milk chocolate. *Applied Food Research*, 2(2), 100199.

Zhao, Y. B., Lv, X. D., Ni, H. G. 2018. Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere*, 209, 707-720.



TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince kıymetli görüşlerinden yararlandığım ve yakın ilgisini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Özlem KIZILIRMAK ESMER ve Dr. Öğr. Üyesi Banu KOÇ'a, gerekli materyallerin sağlanmasında ve araştırma imkanlarının paylaşılmasında destek veren Dr. Oetker Gıda San. ve Tic. A.Ş ve Bak Ambalaj Sanayi ve Ticaret A.Ş. çalışanlarına, teşekkürü bir borç bilirim. Son olarak maddi manevi her zaman yanımda olan, beni motive eden annem, babam ve abime teşekkür ederim.

.... / / 20..

İmzası

Adı-Soyadı

Can TÜRKSEVER

ÖZGEÇMİŞ

Eğitim

<u>Derece</u>	<u>Eğitim Birimi</u>	<u>Mezuniyet Tarihi</u>
Yüksek Lisans	Ege Üniversitesi / FBE	Devam
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi / Gıda Mühendisliği	2017

İş Deneyimi

Görev	Yer	Tarih
Arge Mühendisi	Abalıoğlu Lezita A.Ş	2021 - Devam
Stok Kontrol Uzmanı	Doğadan Gıda Sanayi A.Ş	2018
Üretim Destek Görevlisi	Doğadan Gıda Sanayi A.Ş	2017

Yayınlar

B. E. ELÇİK, C. TÜRKSEVER, S. K. BAYRAM. 2021, December. Sarımsak Tozu Ve Muskat Tozu İle Zenginleştirilmiş Aljinat Bazlı Yenilebilir Kaplamanın Derisiz Piliç Bagetin Kalitesi Ve Raf Ömrü Üzerine Etkisi. 4. Ulusal Üniversite Sanayi İşbirliği Ar-Ge ve İnovasyon Kongresi (p.6).

TÜRKSEVER, C., & ESMER, Ö. K. 2021, September. FOOD PACKAGING TRENDS WITHIN SUSTAINABLE DEVELOPMENT. In 31st International Scientific-Expert Conference of Agriculture and Food Industry (p. 87).

Esmer, Ö. K., Koçak, E., Şahiner, A., Türksever, C., Akın, P., Acar, A., & Adman, N. D. 2021. The microperforated packaging design and evaluation of shelf life of fresh-sliced mushrooms. Slovak Journal of Food Sciences, 15.