

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



MEKANİK OLARAK AYRILMIŞ TAVUK ETİ PROTEİNLERİNDEN
ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYAL KATKILI YENİLEBİLİR FİLM ÜRETİMİ VE
ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ SUCUKLARDA KULLANIMI

FURKAN TÜRKER SARICAOĞLU

DOKTORA TEZİ

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

MEKANİK OLARAK AYRILMIŞ TAVUK ETİ PROTEİNLERİNDEN
ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYAL KATKILI YENİLEBİLİR FİLM ÜRETİMİ
VE ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ SUCUKLARDA KULLANIMI

FURKAN TÜRKER SARICAOĞLU

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SAMSUN

2018

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Furkan Türker Sarıcaoğlu tarafından hazırlanan “Mekanik Olarak Ayrılmış Tavuk Eti Proteinlerinden Antioksidan ve Antimikrobiyal Katkıları Yenilebilir Film Üretimi ve Isıl İşlem Görmüş Sucuklarda Kullanımı” adlı tez çalışması 15/02/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **Doç. Dr. Sadettin Turhan**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan **Prof. Dr. Kezban CANDOĞAN**
Ankara Üniversitesi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye **Doç. Dr. Sadettin TURHAN**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye **Doç. Dr. Hüseyin GENÇCELEP**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye **Doç. Dr. Kemal YILDIZLI**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye **Doç. Dr. Hüdayi ERCOŞKUN**
Çankırı Karatekin Üniversitesi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2018

Prof. Dr. Bahtiyar Öztürk
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

15/02/2018

İmza

Furkan Türker Sarıcaoğlu

ÖZET

Doktora Tezi

MEKANİK OLARAK AYRILMIŞ TAVUK ETİ PROTEİNLERİNDEN ANTİOKSİDAN VE ANTİMİKROBİYAL KATKILI YENİLEBİLİR FİLM ÜRETİMİ VE ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ SUCUKLARDA KULLANIMI

Furkan Türker Sarıcaoğlu
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Sadettin Turhan

Bu çalışma, 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, mekanik ayrılmış tavuk etinden (MATE) ekstrakte edilen proteinlerin fonksiyonel ve reolojik özellikleri, ikinci aşamada farklı protein ve gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan yenilebilir filmlerin karakterizasyonu, üçüncü aşamada, %1.5 oranında kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarıyla zenginleştirilen filmlerin karakterizasyonu ve son aşamada da en iyi özelliklere sahip filmlerin ısıtma işlem görmüş sucuk dilimlerine uygulanması ve raf ömrüne etkisi incelenmiştir.

MATE proteinleri; en iyi fonksiyonel özellikleri (çözünürlük, emülsiyon ve köpük stabilite ve kapasitesi) pH 12’de göstermiş ve protein çözeltisi 36 °C’de jelleşmeye başlamıştır. MATE proteininden üretilen filmlerin özellikleri üzerine protein ve gliserol konsantrasyonunun etkisi önemli olmuş ($p<0.05$) ve gliserol oranı arttıkça G değeri azalmış, KU, SBG ve OG değerleri artmıştır. Gliserol konsantrasyonunun artması ve protein konsantrasyonunun azalması, filmlerin saydamlığını arttırmış ve %4 protein içeren filmler en iyi özellik göstermiştir. %4 protein, %30, 40 ve 50 gliserol içeren filmlerin görünür porozite, SBG, OG ve DD değerleri gliserol konsantrasyonu ile artmış ($p<0.05$), DK değerleri ve yüzey hidrofobiklikleri azalmıştır. %40 gliserol ile hazırlanan filmler en düşük yüzey pürüzlülüğü göstermiştir. Gliserol oranına bağlı olarak film yüzeyinde gözenekler belirlenmiş, ancak kesit görüntülerinde gözeneklere rastlanmamıştır.

Film yapısına uçucu yağ ilavesi opaklık, L^* ve suda çözünürlük değerlerini arttırmış, b^* değerlerini ise azaltmıştır. Filmlere kekik uçucu yağ ilavesi SBG değerlerini arttırırken, karanfil uçucu yağ azaltmıştır. Uçucu yağ ilavesi, filmlerin G değerlerini kontrole kıyasla azaltmış, ancak KU değerlerini arttırmıştır. En yüksek antioksidan ve antimikrobiyal aktivite kekik (KEY15) ve karanfil yağı (KAY15) katkılı filmlerde belirlenmiş ve bu filmler sucuk dilimlerine uygulanmıştır. KEY15 ve KAY15 ile kaplanan sucukların pH, a^* , a_w , ağırlık kaybı ve TBARS değerleri arasındaki farklılıklar önemli bulunmuş, KEY15 ve KAY15 örnekleri kontrol örneklerine kıyasla TBARS ve mikrobiyolojik yönden daha etkili bulunmuş, buna karşın duyuusal yönden daha az tercih edilmişlerdir. Karanfil uçucu yağ içeren çözelti ile kaplamanın sucuk dilimlerinin fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuusal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği ve bozulmadan 45 gün boyunca muhafaza edebildiği ortaya konulmuştur.

Şubat 2018, 289 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mekanik ayrılmış tavuk eti, yenilebilir film, uçucu yağ, sucuk, soğukta muhafaza



ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION OF ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL EDIBLE FILMS FROM MECHANICALLY DEBONED CHICKEN MEAT PROTEINS AND ITS USAGE IN HEAT TREATED SUCUK

Furkan Turker Saricaoglu

Ondokuz Mayıs University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sadettin Turhan

This study was carried out in 4 stages. Firstly, functional and rheological properties of proteins from mechanically deboned chicken meat (MDCM) were determined; secondly, edible films prepared at different protein and glycerol concentrations was characterized; thirdly, films enriched with 1.5% thyme, rosemary and clove essential oils were characterized, and finally, films with the best properties were applied to heat treated sausage slices and shelf life stability were investigated.

MATE proteins showed the best functional properties (solubility, emulsion and foam stability and capacity) at pH 12 and the protein solution began to gelation at 36 °C. The effect of protein and glycerol concentration on the properties of the films produced from the MATE proteins was significant ($p < 0.05$) and as the glycerol ratio increased, G value decreased, and the KU, SBG and OG values increased. Increasing glycerol and decreasing protein concentration caused to higher transparency of the films and films with 4% proteins had the best properties. The apparent porosity, SBG, OG and DD values of films containing 4% protein, 30%, 40 and 50 glycerol increased with glycerol concentration, and DK values and surface hydrophobicity decreased. Films prepared with 40 glycerol showed the lowest surface roughness. Depending on the glycerol ratio, pores were determined on the film surface, however no porosity was seen in the cross-sectional images.

The addition of essential oils to the film structure increased opacity, L^* and water solubility values and reduced b^* values. Essential oil addition to films increased SBG values, whereas clove decreased. The addition of essential oils reduced the G values of films compared to the control, but increased KU values. The highest antioxidant and antimicrobial activity were determined in films containing thyme (KEY15) and clove oil (KAY15), and these films were applied to sausage slices. The differences between pH, a^* , a_w , weight loss and TBARS values of sausages covered with KEY15 and KAY15 were significant ($p < 0.05$), and KEY15 and KAY15 samples were found to be more effective than controls in terms of TBARS and microbiological results. It has been shown that coating with a solution containing clove essential oil can significantly affect the physical, chemical, microbiological and sensory properties of sausage slices and maintain them for 45 days without deterioration.

February 2018, 289 pages

Keywords: Mechanically deboned chicken meat, edible film, essential oil, sausage, cold storage

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Eğitim kariyerimde önemli bir yere sahip olan, yalnızca akademik çalışmalarında değil, bütün konularda çok değerli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve daima destek olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Sadettin TURHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Gerek mesleki ve gerekse hayati her anlamda yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yol gösteren ve adeta ikinci danışmanım olan değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin GENÇCELEP'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimle ilgili bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, tezimin daha anlaşılır ve güzel olmasına katkı sağlayan başta Doç. Dr. Kemal YILDIZLI hocam olmak üzere, bölümümüzün tüm değerli hocalarına teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi, tecrübe ve emekleriyle maddi ve manevi destek veren kıymetli arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Abdullah KURT'a, Arş. Gör. İlyas ATALAR'a, Öğretim Görevlisi Dr. Osman GÜL'e, Arş. Gör. Ayşegül BEŞİR'e, Dr. Serpil TURAL'a ve Arş. Gör. Halil İbrahim ODABAŞ'a en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın bir kısmını yurt dışında yürütmek üzere 2214-A Doktora Sırası Yurt Dışı Araştırma Bursu kapsamında 1059B141500356 numaralı “*Production of bi-layer edible films from pea protein and starch with continuous casting technique*” konulu projemi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Bilim İnsanı Destekleme Birimi Başkanlığı (BİDEB)'na teşekkür ederim.

Akademik ve sosyal hayatımda desteğini asla esirgemeyen, her koşulda ve durumda yanımda dimdik duran ve varlığını hissettiren, mesleki yoğunluğumdan dolayı bazı zamanlarda kendisini ihmal etmeme rağmen sabreden ve destek olan, beni koşulsuz seven ve her kararında bana saygı duyup güvenen çok değerli eşim Yasemin SARICAOĞLU'na ve çalışmalarım sırasında ihmal ettiğim, ailemizin en küçük bireyi, gülümsemesiyle mesleki ve hayati bütün dertleri unutturan biricik oğlum Ali İmran SARICAOĞLU'na en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ve son olarak, bu aşamaya gelmemde büyük pay sahibi olan, desteklerini her zaman hissettiğim, benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan başta annem ve babam olmak üzere, eşimin de anne ve babasına sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2018, Samsun

Furkan Tüker SARICAOĞLU

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Mekanik Ayrılmış Tavuk Eti	5
2.2 Bitki Uçucu Yağları	7
2.2.1 Biberiye (<i>Rosmarinus officinalis</i>) uçucu yağı.....	9
2.2.2 Kekik (<i>Thymus vulgaris</i>) uçucu yağı	11
2.2.3 Karanfil (<i>Syzygium aromaticum</i>) uçucu yağı.....	13
2.3 Yenilebilir Filmler.....	15
2.4 Yenilebilir Filmlerin Tarihçesi ve Fonksiyonları.....	15
2.5 Yenilebilir Film Üretiminde Kullanılan Ana Malzemeler	20
2.5.1 Protein esaslı yenilebilir filmler	21
2.5.2 Polisakkarit veya gam esaslı yenilebilir filmler	22
2.5.3 Lipit esaslı yenilebilir filmler.....	23
2.5.4 Kompozit (karma) esaslı yenilebilir filmler	24
2.6 Yenilebilir Film Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler	25
2.6.1 Çözücüler	25
2.6.2 Plastikleştiriciler.....	25
2.6.3 Emülgatörler.....	26
2.6.4 Diğer katkı maddeleri.....	26
2.7 Yenilebilir Filmlerin Hazırlama ve Gıdalara Uygulama Teknikleri	28
2.7.1 Hazırlama teknikleri.....	28
2.7.2 Gıdalara uygulama teknikleri.....	29
2.8 Yenilebilir Filmlerin Kullanımını Sınırlayan Faktörler	30
3. LİTERATÜR ÖZETİ	31
3.1 Mekanik Ayrılmış Kanatlı Etleri ile İlgili Çalışmalar.....	31
3.2 Protein Esaslı Yenilebilir Filmlerle İlgili Çalışmalar.....	33
3.3 Uçucu Yağların Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri ile İlgili Çalışmalar	41
3.4 Uçucu Yağlarla Zenginleştirilen Filmlerle İlgili Çalışmalar	45
3.5 Yenilebilir Filmlerin Et ve Ürünlerine Uygulanması ile İlgili Çalışmalar ...	54
4. MATERYAL VE YÖNTEM	71
4.1 Materyaller	71
4.1.1 Mekanik ayrılmış tavuk eti (MATE)	71
4.1.2 Bitkiler	71
4.1.3 Sucuk örnekleri	71
4.2 Yöntemler.....	71
4.2.1 Ekstraksiyon ve üretim yöntemleri	71
4.2.1.1 MATE’lerden protein ekstraksiyonu.....	71
4.2.1.2 Film üretimi.....	72
4.2.1.3 Bitki uçucu yağlarının ekstraksiyonu.....	73

4.2.1.4 Uçucu yağ katkılı filmlerin üretimi	74
4.2.1.5 Sucuk örneklerinin film çözeltisi ile kaplanması	75
4.2.2 Analiz yöntemleri	76
4.2.2.1 MATE, MATE proteinleri ve sucukların pH ve bileşim analizleri	76
pH değeri	76
Su miktarı	76
Protein miktarı	76
Yağ miktarı	76
Kül miktarı	76
4.2.2.2 MATE proteinlerinin sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE) ve fonksiyonel özellikleri	77
Sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE)	77
Su ve yağ bağlama kapasitesi	77
Protein çözünürlüğü	78
Köpük oluşturma özellikleri	79
Emülsiyon oluşturma özellikleri	79
İçsel (intrinsic=limiting) viskozite $[\eta]$	80
Dinamik reolojik özellikler	81
4.2.2.3 Film analizleri	81
Nem miktarı	81
Kalınlık	81
Optik özellikler	82
Suda çözünürlük	82
Su buharı geçirgenliği	83
Oksijen geçirgenliği	83
Mekanik özellikler	83
Su buharı sorpsiyon izotermi	84
4.2.2.4 TOPSIS yöntemi ile filmlerde optimum protein ve gliserol konsantrasyonunun belirlenmesi	85
4.2.3 Optimum filmlerin fiziksel, kimyasal, termal, yüzey ve mikro-yapısal karakterizasyonu	86
4.2.3.1 Fiziksel özellikler	86
Görünür porozitenin belirlenmesi	86
Su buharı geçirgenliği	87
Oksijen geçirgenliği	87
Mekanik özellikler	87
4.2.3.2 Filmlerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi	88
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	88
X ışını kırınımı (X-RD)	88
4.2.3.3 Filmlerin termal özelliklerinin belirlenmesi	88
Termogravimetrik analiz (TGA)	88
4.2.3.4 Filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi	88
Su damlası temas açısı	88
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	89
4.2.3.5 Filmlerin mikro-yapısal özelliklerinin belirlenmesi	89
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	89
4.2.4 Bitki uçucu yağlarında yapılan analizler	89
4.2.4.1 Antioksidan kapasite	89
4.2.4.2 Antimikrobiyal aktivite	90

4.2.5 Uçucu yağ katkılı filmlerin karakterizasyonu	91
4.2.5.1 Antioksidan kapasite	91
4.2.5.2 Antimikrobiyal aktivite	91
4.2.5.3 TOPSIS yöntemi ile ürüne uygulanacak en uygun filmin belirlenmesi	92
4.2.6 Film çözeltisi ile kaplanmış ısıtılmış işlem görmüş sucuklarda depolama süresince yapılan analizler	92
4.2.6.1 pH değeri	92
4.2.6.2 Su aktivitesi (a_w) tayini	92
4.2.6.3 Ağırlık kaybı	92
4.2.6.4 Renk analizi	93
4.2.6.5 Tiyoobarbitürik asit reaktif maddesi (TBARS) sayısı	93
4.2.6.6 Mikrobiyolojik analizler	93
Örneklerin analize hazırlanması	93
Toplam mezofilik (TMAB) ve psikrofilik aerobik bakteri (TPAB) sayısı	93
Koliform bakteri sayısı	94
<i>Staphylococcus aureus</i> sayısı	94
4.2.6.7 Duyusal analizler	94
4.2.7 İstatistiksel analizler	95
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	97
5.1 MATE Proteinlerinin Fonksiyonel Özellikleri	97
5.1.1 MATE, MATE proteinleri ve sucukların bileşim analizleri	97
5.1.2 Sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE)	98
5.1.3 MATE proteinlerinin su ve yağ bağlama kapasiteleri	99
5.1.4 MATE proteinlerinin çözünürlüğü	101
5.1.5 MATE proteinlerinin köpük oluşturma özellikleri	102
5.1.6 MATE proteinlerinin emülsiyon oluşturma özellikleri	105
5.1.7 MATE proteinlerinin içsel (intrinsic) viskoziteleri [η]	108
5.1.8 MATE proteinlerinin dinamik reolojik özellikleri	110
5.2 MATE Protein Filmlerin Özellikleri	112
5.2.1 Nem miktarı	112
5.2.2 Kalınlık	113
5.2.3 Optik özellikler	115
5.2.3.1 Renk	115
5.2.3.2 Opaklık	117
5.2.4 Suda çözünürlük	118
5.2.5 Su buharı geçirgenliği	120
5.2.6 Oksijen geçirgenliği	123
5.2.7 Mekanik özellikler	125
5.2.8 Su buharı sorpsiyon izotermi	130
5.2.9 TOPSIS yöntemi ile filmlerde optimum protein ve gliserol konsantrasyonunun belirlenmesi	134
5.3 En İyi Alternatiflerin Fiziksel, Kimyasal, Termal ve Mikro Yapısal Karakterizasyonu	135
5.3.1 Filmlerin fiziksel özellikleri	135
5.3.1.1 Görünür porozite	135
5.3.1.2 Su buharı geçirgenliği	136
5.3.1.3 Oksijen geçirgenliği	138
5.3.1.4 Mekanik özellikler	140

5.3.2 Filmlerin kimyasal özellikleri	143
5.3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi	143
5.3.2.2 X ışını kırınımı	147
5.3.3 Filmlerin termal özellikleri	149
5.3.3.1 Termogravimetrik analiz (TGA)	149
5.3.4 Filmlerin yüzey özellikleri	153
5.3.4.1 Su damlası temas açısı.....	153
5.3.4.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	158
5.3.5 Filmlerin mikro-yapısal özellikleri	160
5.3.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	160
5.4 Bitki Uçucu Yağlarının Özellikleri	163
5.4.1 Antioksidan kapasite	163
5.4.2 Antimikrobiyal aktivite	165
5.5 Uçucu Yağ Katkılı Filmlerin Karakterizasyonu.....	168
5.5.1 Nem miktarı	169
5.5.2 Kalınlık.....	170
5.5.3 Optik özellikler.....	173
5.5.3.1 Renk	173
5.5.3.2 Opaklık	175
5.5.4 Suda çözünürlük.....	177
5.5.5 Su buharı geçirgenliği	179
5.5.6 Mekanik özellikler	182
5.5.7 Yüzey özellikleri	186
5.5.8 Antioksidan kapasite	189
5.5.9 Antimikrobiyal aktivite	192
5.5.10 Optimum film çözeltisinin belirlenmesi.....	197
5.6 Film Çözeltileri ile Kaplanmış Sucuk Dilimlerinin Özellikleri	198
5.6.1 pH değeri	199
5.6.2 Su aktivitesi (a_w).....	204
5.6.3 Ağırlık kaybı	208
5.6.4 Renk analizi.....	212
5.6.5 Tiyobarbitirik asit reaktif maddeleri (TBARS) sayısı	222
5.6.6 Mikrobiyolojik özellikler	227
5.6.6.1 Toplam mezofilik aerobik bakteri (TMAB) sayısı.....	227
5.6.6.2 Toplam psikrofilik aerobik bakteri (TPAB) sayısı.....	232
5.6.6.3 Koliform bakteri sayısı.....	235
5.6.6.4 <i>Staphylococcus aureus</i> sayısı	236
5.6.7 Duyusal değerlendirme	240
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	247
KAYNAKLAR.....	255
ÖZGEÇMİŞ	285

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

$[\eta]$	İntrinsic (içsel) viskozite
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
μm	Mikrometre
Abs	Absorbans
Atm	Atmosfer basıncı
a_w	Su aktivitesi
C	Çözünen madde konsantrasyonu
CaCl_2	Kalsiyum klorür
cm	Santimetre
CO_2	Karbon dioksit
dak	Dakika
dL	Desilitre
g	Gram
G'	Depolama modülü
G''	Kayıp modülü
h	Saat
HCl	Hidroklorikasit
K_2CO_3	Potasyum karbonat
KAc	Potasyum asetat
KCl	Potasyum klorür
kDa	Kilodalton
kGy	Kilo gray
k_h	Huggings sabiti
KI	Potasyum iyodür
k_k	Kraemer sabiti
KNO_3	Potasyum nitrat
kob	Koloni oluşturan birim
kPa	Kilopascal
L	Litre
m	Metre
M	Molarite
meq	Mili ekivalen
mg	miligram
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Magnezyum nitrat
MgCl_2	Magnezyum klorür
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
N	Newton
Na_2EDTA	Disodyum etilen diamin tetra asetik asit
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
NaCl	Sodyum klorür
Na-laktat	Sodyum laktat
NaOH	Sodyumhidroksit
nm	Nanometre
O_2	Oksijen

Pa	Paskal
R_a	Yüzeyden yükseklik sapmasının mutlak değer ortalaması
rad	Radyan
R_q	Yüsey düzleminden yükseklik sapmasının karekök ortalaması
s	Saniye
v/v	Hacim/hacim oranı
w/v	Ağılık/hacim oranı
w/w	Ağırlık/ağırlık oranı
η_{rel}	Relatif viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
θ	Temas açısı
ρ_g	Gerçek yoğunluk
ρ_y	Yığın yoğunluğu
ϕ	Görünür porozite
ω	Açısal frekans

KISALTMALAR

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ANOVA	Varyans Analizi
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATCC	American type culture collection
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BHA	Bütillenmiş hidroksi anisol
BHT	Bütillenmiş hidroksi toluen
DPPH	2,2-difenil-1-pikrildirazi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EAİ	Emülsiyon aktivite indeksi
EC ₅₀	Tam inhibisyon konsantrasyonunun yarısı
EM	Elastik modül
ESİ	Emülsiyon stabilite indeksi
FRAP	Demir iyonu indirgeyici güç
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
G	Gerilme
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
GRAS	Genellikle güvenilir kabul edilen
HPMC	Hidroksi propil metil selüloz
KAY15	%1.5 oranında karanfil uçucu yağı içeren film
KEY15	%1.5 oranında kekik uçucu yağı içeren film
KİTAM	Karadeniz ileri teknoloji araştırma merkezi
KK	Köpük kapasitesi
KS	Köpük stabilitesi
KU	Kopma uzaması
LAE	Laurik arjinat
MA	Malonaldehit
MATE	Mekanik ayrılmış tavuk eti
MC	Metil selüloz
MDA	Malondialdehit
NRRL	Agricultural research service culture collection
OG	Oksijen geçirgenliği
PCA	Plate count agar

PVA	Poli vinil alkol
PVC	Poli vinil klorit
SBG	Su Buharı Geçirgenliği
SDS-PAGE	Sodyum dodesil sülfat poli akrilamid jel elektroforezi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SH	Sülfidril
SS	Disülfid
TAUM	Teknoloji araştırma ve uygulama merkezi
TBA	Tiyobar bütirik asit
TBARS	Tiyobar bütirik asit reaktif maddeleri
TCA	Trikloro asetik asit
TGA	Termogravimetrik analiz
TMAB	Toplam mezofilik aerobik bakteri
TOPSIS	Çok kriterli karar verme yöntemi
TPAB	Toplam psikrofilik aerobik bakteri
TPTZ	2,4,6-tripiryidyl-s-triazine
TSB	Tryptic soy broth
TSE	Türk standartları enstitüsü
UV	Ultraviyole
XR-D	X ışını kırınımı



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Biberiye (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.) bitkisinin görünümü.....	10
Şekil 2.2 Biberiye (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.) bitkisinden elde edilen uçucu yağların aktif bileşenleri	11
Şekil 2.3 Kekik (<i>Thymus vulgaris</i> L.) bitkisinin görünümü	12
Şekil 2.4 Kekik (<i>Thymus vulgaris</i> L.) bitkisinden elde edilen uçucu yağların aktif bileşenleri.....	12
Şekil 2.5 Karanfil (<i>Syzygium aromaticum</i> L.) baharatının görünümü	13
Şekil 2.6 Karanfil (<i>Syzygium aromaticum</i> L.) baharatından elde edilen uçucu yağlardaki aktif bileşikler	14
Şekil 4.1 Farklı protein ve gliserol oranlarında hazırlanan MATE proteini yenilebilir filmleri	73
Şekil 4.2 Uçucu yağ ekstraksiyonunda kullanılan sudan hafif (a) ve sudan ağır (b) Clevenger tipi hidrodestilasyon düzenekleri.....	74
Şekil 4.3 Film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin yüzeyindeki film çözeltisinin kurutulması için geliştirilen düzenek.....	75
Şekil 4.4 Biuret yöntemiyle çözünür protein analizinde kullanılan sığır serum albümini standart eğrisi.....	78
Şekil 4.5 FRAP yöntemiyle antioksidan kapasitenin hesaplanmasında kullanılan Demir (II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kalibrasyon eğrisi	90
Şekil 5.1. MATE ve protein izolatlarının molekül ağırlığı dağılımları	99
Şekil 5.2. MATE proteinlerinin farklı pH derecelerindeki çözünürlükleri.....	102
Şekil 5.3. MATE proteinlerinin farklı pH derecelerindeki köpük oluşturma özellikleri	104
Şekil 5.4. MATE proteinlerinin farklı pH derecelerindeki emülsiyon oluşturma özellikleri	106
Şekil 5.5. MATE proteinlerinin sulu ortamda seyreltik çözeltilerinden $[\eta]$ değerleri hesaplanmasında kullanılan Huggings ve Kraemer eğrileri	108
Şekil 5.6. MATE proteinlerinin 8 M üre ortamında seyreltik çözeltilerinden $[\eta]$ değerleri hesaplanmasında kullanılan Huggings ve Kraemer eğrileri	109
Şekil 5.7. MATE proteinlerinin frekansa (a) ve sıcaklığa (b) bağlı olarak depolama (G') ve kayıp (G'') modülleriindeki değişim	111

Şekil 5.8. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin sudaki çözünürlük değerleri.	119
Şekil 5.9. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenliği (SBG) değerleri.....	121
Şekil 5.10. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerle muhafaza edilen ayçiçeği yağlarının peroksit sayıları	124
Şekil 5.11. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin gerilme (G) değerleri..	126
Şekil 5.12. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin kopma uzaması (KU) değerleri.....	128
Şekil 5.13. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin mekanik özelliklerinin belirlendiği gerilme-kopma uzaması grafikleri	129
Şekil 5.14. Genel sorpsiyon izotermlerinin gösterimi	130
Şekil 5.15. Farklı konsantrasyonlarda gliserol ve MATE proteini ile hazırlanan filmlerin nem sorpsiyon izotermi.....	131
Şekil 5.16. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin SBG değerleri.....	137
Şekil 5.17. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin OG değerleri.....	139
Şekil 5.18. Farklı gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan MATE protein filmlerin delme kuvveti (DK) ve delme deformasyonu (DD) değerleri.	141
Şekil 5.19. Farklı gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan MATE protein filmlerin DK ve DD değerlerinin hesaplandığı kuvvet-uzama grafikleri	142
Şekil 5.20. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin FT-IR spektrumları	145
Şekil 5.21. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin 1000-1100 cm ⁻¹ dalga boyu aralığındaki FT-IR spektrumlarının ikinci derece türev görüntüleri.....	147
Şekil 5.22. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin XR-D desenleri	148
Şekil 5.23. Farklı gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan MATE proteini filmlerinin termogramları.....	150
Şekil 5.24. Katı yüzey üzerinde sıvı damlasının temas açılarının gösterimi	154

Şekil 5.25. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini film yüzeylerinin su damlası ile temas açıları	155
Şekil 5.26. Hava ile temas eden MATE proteini film yüzeylerinin su damlası temas açısı görüntüleri	156
Şekil 5.27. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin yüzey morfolojileri ve pürüzlülük değerleri	159
Şekil 5.28. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin SEM görüntüleri	161
Şekil 5.29. Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarının <i>E. coli</i> (a), <i>L. monocytogenes</i> (b) ve <i>B. subtilis</i> (c) bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri	167
Şekil 5.30. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin nem miktarları.	169
Şekil 5.31. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin kalınlıkları.	171
Şekil 5.32. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin L^* , a^* ve b^* değerleri.....	173
Şekil 5.33. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin opaklık değerleri.....	175
Şekil 5.34. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin suda çözünürlük değerleri.	178
Şekil 5.35. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin SBG değerleri.....	180
Şekil 5.36. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin G, EM ve KU değerleri.	182
Şekil 5.37. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin gerilme-kopma uzaması grafikleri	184
Şekil 5.38. Uçucu yağlarla zenginleştirilen MATE proteini filmlerinin yüzey morfolojileri ve pürüzlülük değerleri.....	187
Şekil 5.39. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin FRAP ve DPPH değerleri.....	189
Şekil 5.40. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin <i>B. subtilis</i> , <i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> ve <i>L. monocytogenes</i> bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivite değerleri.	193
Şekil 5.41. Kekik ve karanfil uçucu yağ katkılı filmlerin <i>B. subtilis</i> ve <i>E. coli</i> bakterilerine karşı inhibisyon zonları.....	194
Şekil 5.42. Depolamanın 45. gününde sucuk dilimleri.....	198
Şekil 5.43. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince pH değerleri.....	200
Şekil 5.44. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince a_w değerleri.	205
Şekil 5.45. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince ağırlık kayıpları.	209

Şekil 5.46. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince L^* değerleri.	213
Şekil 5.47. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince a^* değerleri.	216
Şekil 5.48. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince b^* değerleri.	219
Şekil 5.49. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince TBARS sayıları.	223
Şekil 5.50. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince TMAB sayıları.	227
Şekil 5.51. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince TPAB sayıları.	233
Şekil 5.52. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince <i>S. aureus</i> sayıları.	236
Şekil 5.53. MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan çiğ sucuk dilimlerinin duyusal değerlendirme sonuçları	241
Şekil 5.54. MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan pişmiş sucuk dilimlerinin duyusal değerlendirme sonuçları	242

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. MATE, MATE proteini ve sucukların pH ve bileşim analizleri	97
Çizelge 5.2. MATE protein izolatlarının su ve yağ bağlama kapasiteleri	100
Çizelge 5.3. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin nem miktarları (%).....	112
Çizelge 5.4. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin kalınlık değerleri (mm)	114
Çizelge 5.5. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin L^* değerleri	115
Çizelge 5.6. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin a^* değerleri	116
Çizelge 5.7. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin b^* değerleri	117
Çizelge 5.8. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin opaklık değerleri	117
Çizelge 5.9. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerle muhafaza edilen ayçiçeği yağının peroksit sayısı (meq O ₂ /kg).	123
Çizelge 5.10. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin GAB modeline ait parametreleri ve R^2 değerleri.	132
Çizelge 5.11. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin TOPSIS yöntemi ile elde edilen en iyi alternatif sıralamaları	134
Çizelge 5.12. Farklı konsantrasyonlarda gliserol ilavesiyle hazırlanan MATE proteini filmlerinin yığın yoğunluğu, gerçek yoğunluğu ve görünür porozite sonuçları.....	136
Çizelge 5.13. Yenilebilir polimer filmlerle sentetik polimer ambalaj malzemelerinin OG değerlerinin karşılaştırması ^a	140
Çizelge 5.14. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin termal bozulma başlangıç sıcaklıkları (°C), ağırlık kayıpları (%) ve kalıntı miktarları (%).....	151
Çizelge 5.15. Bitki uçucu yağlarının ve karışımlarının antioksidan kapasiteleri	164
Çizelge 5.16. Bitki uçucu yağlarının ve karışımlarının antimikrobiyal aktiviteleri	166

- Çizelge 5.17.** Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile hazırlanan MATE proteini filmlerin TOPSIS yöntemiyle elde edilen sıralamaları..... 197
- Çizelge 5.17.** MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimlerinin çiğ haldeki duyusal değerlendirme sonuçları 240
- Çizelge 5.18.** MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimlerinin pişmiş haldeki duyusal değerlendirme sonuçları 241



1. GİRİŞ

Gıdalar insanoğlu tarihinin en eski çağlarından beri işlenmekte ve ambalajlandıktan sonra tüketime sunulmaktadır. Gıdaların taşınması ve depolanmasında kullanılan ambalaj teknolojisinde amaç, üretimden tüketime kadar gıda tedarik zincirinin tüm aşamalarında, ürünü sağlık açısından olumsuz etkilere, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik bozulmaya karşı korumak ve böylece kalitenin sürekliliğini sağlamaktır. Ambalajlama endüstrisinde görülen hızlı gelişime paralel olarak, son yıllarda, sadece bariyer özelliğinden dolayı sınırlı etki gösteren klasik ambalajlama tekniklerinden beklenen korumanın yanında, ek avantajlar sağlayan yeni ambalaj materyalleri ve teknolojileri geliştirilmektedir. Bu teknolojilerden biri de son yıllarda üzerinde fazlaca durulan yenilebilir film ve kaplamalardır. Yenilebilir film ve kaplamalar, gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılan ve gıda ile birlikte tüketilebilen ambalajlar olarak adlandırılmaktadır (Pavlath ve Orts, 2009).

Yenilebilir film ve kaplamalar nem kaybını azaltmak, oksijen, CO₂ ve etilen gibi bazı önemli gazların kontrollü geçişini sağlamak, renk değişimini yavaşlatmak, mekanik ve taşıma özelliklerini iyileştirmek, fiziki koruma sağlamak ya da ticari ambalaj malzemelerine bir alternatif sunmak için değişik gıda maddelerinde kullanılmaktadır (Rocha vd, 2013). Film veya kaplamalar aynı zamanda yüzeyin steril kalmasını sağlarlar ve antimikrobiyal, antioksidan, renklendirici ve baharat gibi gıda katkı maddelerini taşıyıcı olarak görev yaparlar ve böylece gıdaların raf ömrünün uzatılmasında etkili olurlar (Ustunol, 2009). Son yıllarda, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin yenilebilir film yapımında kullanılabilirliği üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu ambalajlar çevre dostu, doğal, dönüşümlü ve biyolojik olarak parçalanabilen özellikte olmalarından dolayı giderek artan bir ilgi görmektedirler (Dangaran vd, 2009).

Mekanik ayrılmış et, elle büyük parça etler ayrıldıktan sonra kemiklerden mekanik yolla ayrılan ettir. Bu şekilde elde edilen ürün, etin türüne göre mekanik ayrılmış tavuk eti, hindi eti, balıketi veya dana eti olarak ifade edilmektedir (Kolsarıcı ve Candoğan, 2002). Mekanik ayrılmış tavuk eti (MATE); tavuk karkası, karkas parçası veya etli kemiklerden, çiğ tavuk etinin kas lifi yapısında kayba veya değişikliğe

yol açan mekanik bir işlem ile ayrılması sonucu elde edilen bir üründür. Ülkemizde 2012 yılında toplamda 121 827 ton MATE üretimi gerçekleştirildiği ve bu değer toplam kanatlı eti üretiminde yaklaşık %6.75'lik bir paya sahip olduğu tahmin edilmektedir. Son yıllarda Dünya'da ve Türkiye'de mekanik ayrılmış etler, et teknolojisinde yaygın olarak kullanılmakta iken; 2013 yılı Mart ayından itibaren yürürlüğe giren Et ve Et Ürünleri Tebliği'ne göre, MATE'lerin tebliğ kapsamındaki ürünlerin üretiminde kullanılması yasaklanmıştır. Bu yasaklama sonucunda önemli protein kaynağı olarak düşünülen MATE'lerin kullanım alanları sınırlandırılmış ve et endüstrisi açısından azımsanmayacak bir atık oluşmuştur (Demiröz, 2013).

Yenilebilir film ve kaplamaların üretiminde yaygın olarak proteinler, polisakkaritler, lipitler ve/veya bunların karışımları kullanılmaktadır (Ustunol, 2009). Lipitler, su buharı geçirgenliğini azaltmak, polisakkaritler gaz geçişini kontrol etmek, proteinler ise film ve kaplamaların mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır (Pavlath ve Orts, 2009). Biyolojik malzemelerin temel yapı taşı olan proteinler, doğada bol bulunmaları ve iyi film oluşturma yeteneklerinden dolayı önemli yenilebilir film kaynağıdır (Arfat vd, 2014a; Rocha vd, 2014). Protein esaslı filmlerin genel olarak mekanik ve optik özellikleri, gaz ve lipit transferine karşı bariyer özellikleri iyi olup, su buharı geçirgenliğine karşı dirençleri zayıftır. Ayrıca, proteinlerin yapısal olarak film üretimine uygun olması, yenilebilir film ve kaplama üretiminde kullanımlarını arttırmaktadır (Zavareze vd, 2014).

Yenilebilir film ve kaplamalarının bir diğer önemli avantajı, oksidatif reaksiyonların başlamasını geciktirmek veya hızlarını yavaşlatmak ve mikrobiyolojik gelişmeyi önlemek amacıyla antioksidan ve antimikrobiyal madde kullanımına uygun olmalarıdır (Robertson, 2012). Son yıllarda gıdaların raf ömrünü uzatmak için yapılan araştırmalar, sentetik koruyucularla benzer etkileri gösteren doğal antioksidan ve antimikrobiyal maddeler üzerine yapılmaktadır. Bu amaçla, bitkisel dokulardan elde edilen uçucu yağlar, yapılarında barındırdıkları fenolik, terpen, triterpen gibi bileşiklerden dolayı antioksidan ve antimikrobiyal özellik sergilemektedirler. Kekik, biberiye ve karanfil bitkilerinden izole edilen uçucu yağların antioksidan ve antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu çeşitli çalışmalarla ispat edilmiştir (Pires vd, 2011; Sarıkuş, 2006).

Son yıllarda tüketicinin besin değeri yüksek, lezzetli ve doğal gıdalara olan talebi, gıda bilimi ve teknolojisini yeni koruma teknolojilerine yönlendirmiştir (Devlieghere vd, 2004). Bu teknolojiler, az işlenmiş ve özellikle yapay katkı

maddelerinden arındırılmış gıda üretimini amaçlamaktadır. Yenilebilir film gibi yeni ambalaj sistemleri, bu teknolojiler içinde araştırmaların yoğunlaştığı uygulamalardan biri olarak dikkat çekmektedir. Bu ambalajlama teknolojisi, gıdayı sadece dış etkilere karşı korumakla kalmayıp, bünyesine katılan antimikrobiyal ve antioksidan özellikteki aktif ajanlarla raf ömründe uzama sağlayan bir yeniliktir ve gıdalarda ve özellikle taze veya işlenmiş et ürünlerinde kullanılmaktadır (Vermeiren vd, 1999).

Hayvansal gıdalar içerisinde büyük öneme sahip olan et ve ürünlerinin muhafaza edilmesindeki zorluklar ve tüketicilerin değişik lezzetlerde yeni ürünler arayışı, et endüstrisini günümüzde yeni muhafaza ve üretim tekniklerine yönlendirmiş ve böylece birçok et ürünü ortaya çıkmıştır. Dünya genelinde yüzden fazla et ürünü üretilmekte ve yaygın olarak tüketilmektedir. Ülkemizde üretilen ve tüketilen et ürünleri oldukça sınırlı kalmış ve geleneksel olarak sadece kavurma, pastırma ve sucuk üretimi gerçekleştirilmekte ve tüketiciler tarafından yaygın bir şekilde tüketilmektedir (Şahin, 2013).

Ülkemizde geleneksel olarak fermentasyon yöntemiyle üretilen sucuk, işlenmiş et ürünleri arasında en yaygın tüketilen hayvansal gıdadır. Geleneksel yöntemler kullanılarak sucuğun üretilmesinde kıyma haline getirilen koyun veya sığır etleri, kuyruk yağı, tuz, şeker, sarımsak ve baharatlarla karıştırılmakta, doğal veya sentetik kılıflara doldurulmakta ve uzun süreli fermentasyon veya kurutma işlemi ile olgunlaştırıldıktan sonra tüketime sunulmaktadır. Sucukların mikrobiyolojik, renk, tat, koku ve yapısal özelliklerini etkileyen kurutma/olgunlaştırma ve fermentasyon işlemlerinin uzun sürmesi, sucuk üretim aşamalarında değişiklik yapılmasına neden olmuş ve ısıtma işlem uygulamaları üretim süreçlerine dahil edilmiştir. Böylece, fermentasyon ve olgunlaştırma aşamalarında sağlanan asitleşme ve kuruma ortadan kaldırılırken, ısıtma işlem uygulamaları ürünlerin mikrobiyolojik yönden stabilite kazanmasını sağlamıştır (Sertdemirci, 2016; Şahin, 2013).

Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği'ne göre ısıtma işlem görmüş sucuk, “büyükbaş ve/veya küçükbaş hayvan etlerinin ve yağlarının veya kanatlı hayvan etleri ve yağlarının kıyılarak lezzet vericiler ile karıştırıldıktan sonra doğal veya yapay kılıflara doldurularak belirli koşullarda fermentasyon ve kurutma işlemleri uygulanarak nem oranı %50'nin altına düşürülmüş, kesit yüzeyi mozaik görünümünde olan ısıtma işlem uygulanmış et ürünü” şeklinde tanımlanmıştır. Ayrıca aynı tebliğe göre kırmızı etten üretilen ısıtma işlem görmüş sucukların 68°C'lik bir iç sıcaklığa erişinceye kadar ısıtma işleme tabi tutulması ve elde edilen ürünlerin pH değerinin 5.6'nın altında,

nem/protein oranının ise 3.6'nın altında olması gerektiği bildirilmiştir (Anonim, 2012).

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte tüketime hazır gıda talebindeki artışa paralel olarak, gıda endüstrisi besin değeri yüksek, güvenli ve raf ömrü uzun ürün üretimine yönelmiş (Ertaş vd, 1991), buna bağlı olarak tüketime hazır dilimlenmiş et ürünlerinin depolama stabilitesinin artırılması için ambalajlama önem kazanmıştır. Genel olarak gıdaların ambalajlanmasında amaç, bozulma etmenlerinden koruyarak ürünü taşımak, pazarlama aracı olarak tüketiciyle iletişime geçmek, ürün bilgileri vasıtasıyla tüketiciye kolay kullanılabilir ve hazırlanabilir ürün sunmaktır (Şahin, 2013).

Son yıllarda giderek artan çevre bilincine bağlı olarak doğal uygulamalarla korunan gıdalara olan talep artmış ve bunun sonucunda yenilebilir kaplamalar hakkında yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Özellikle doğal antimikrobiyal ve antioksidan özellikteki maddeleri içeren, gıda yüzeyinde uzun süreli etkin aktivite sağladığı için mikrobiyal ve kimyasal bozulmaları sınırlandırıcı etkiye sahip olan yenilebilir kaplamalar ortaya çıkmıştır. Bu kaplamaların üretiminde daha çok polisakkarit ve protein kaynaklı polimer maddeler kullanılmaktadır. Kırmızı et, kanatlı etleri ve deniz ürünlerinde mikrobiyal ve oksidatif değişimlerin kontrol altına alınması amacıyla kullanılan yenilebilir ambalaj materyallerinin içeriğindeki aktif bileşikler, gıda yüzeyine doğrudan uygulamalara kıyasla daha fazla koruyucu etki sağladığı tespit edilmiştir (Gennadios vd, 1997). Bu amaçla, antimikrobiyal ve antioksidan özelliğe sahip, baharat ve çeşitli bitkilerin ekstraktları üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Oussalah, 2004). Bitki kökenli uçucu yağlar, aroma vermesi amacıyla gıdalarda uzun süredir kullanılmakta ve özellikle antimikrobiyal içeriğe sahip olması nedeniyle doğal gıda koruyucu maddesi olarak tercih edilmektedir. Bunlar içinde etkin madde olarak timol, karvakrol ve eugenol içeren kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarının doğal antimikrobiyal ve antioksidan ajan olarak gıdalarda kullanımı başarılı sonuçlar vermiştir (Emiroğlu vd, 2010; Oussalah vd, 2006).

Bu çalışmada, MATE proteinlerinin ekstrakte edilerek fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi; farklı protein (%2, 3 ve 4) ve gliserol konsantrasyonlarında (%30, 40 ve 50) yenilebilir filmlerinin üretilmesi ve karakterize edilmesi; en iyi özelliklere sahip filmin farklı uçucu yağlar (kekik, biberiye ve karanfil) ile zenginleştirilmesi ve en uygun film çözeltisinin soğukta depolanan (+4 °C) ısıtılma işlemi görmüş sucuk dilimlerine uygulanarak raf ömrüne etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Mekanik Ayrılmış Tavuk Eti

Kanatlı etleri, hayvansal protein ihtiyacının karşılanması açısından kolay elde edilebilir ve ucuz bir protein kaynağı olmasının yanında, insan beslenmesinde de son derece önemli etkiye sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda kanatlı eti sektöründe hızlı bir büyüme meydana gelmiş ve tüketici ihtiyacı üretim artışına paralel olacak şekilde artış göstermiştir (Karagöz ve Şireli, 2014). Üretim sistemlerinin gelişmesiyle, etleri kemiklerden ayırmak amacıyla makineler kullanılmış ve kemikler üzerinde kalan etler, et endüstrisi açısından önemli bir ürün haline dönüşmüştür. Mekanik ayrılmış kanatlı eti olarak adlandırılan bu etler, Türk Gıda Kodeksi Mekanik Ayrılmış Kanatlı Eti Tebliği'ne göre, kanatlı karkası, karkas parçası veya etli kemiklerden, çiğ kanatlı etinin kas lifi yapısında kayba veya değişikliğe yol açan mekanik bir işlem ile ayrılması sonucunda elde edilen ürün olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2007).

Mekanik işlemlerle etlerin kemiklerden ayrılması ilk defa Japonya'da balık etlerinin kılçıklardan ayrılması amacıyla 1940'lı yıllarda kullanılmış ve bunu takiben 1950'li yıllarda da ABD'de kanatlı eti sektöründe kullanılmaya başlanmıştır (EFSA, 2013). Ülkemizde ise, 2000'li yıllardan sonra yumurtadan kesilmiş anaç tavuk etlerinin boyun, sırt ve göğüs kafesi gibi tek başına tüketimi sınırlı olan düşük değere sahip kısımlarının değerlendirilmesi amacıyla mekanik ayırma işlemine başlanmış ve bu tarihten itibaren mekanik ayrılmış et üretimi başlamıştır (Demirözü, 2013).

Mekanik ayrılmış kanatlı etleri, et endüstrisinde genellikle kıyma halindeki etlerden üretilen sosis, salam gibi emülsiyon tipi ürünlerde ve köfte, hamburger ve tüketime hazır et ürünlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Karagöz ve Şireli, 2014; Kolsarıcı ve Candoğan, 2002). Bu etler, çoğu zaman hijyenik olmayan koşullarda üretilmekte ve üretimde kullanılan cihazlardan ete bulaşmalar olmaktadır. Ayrıca, bu etler ince partikül yapısında olduğundan geniş bir yüzey alanına sahip olmakta, mekanik ayırma işlemi sırasında besin içeriği yönünden zengin hücre sıvısı serbest kalmakta, mekanik işlemler esnasında ürün sıcaklığı ve pH'sı yüksek olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, mekanik ayrılmış kanatlı etlerinin mikrobiyal yollardan bozulma ihtimali yüksektir ve bu etlerin bileşimine katıldığı et ürünlerinin de raf ömrü sınırlı olmaktadır (Karagöz ve Şireli, 2014).

Mekanik ayrılmış kanatlı etleri kullanılarak üretilen et ürünlerinin raf ömrünü uzatmak, ürünlere şekil veya yapı kazandırmak ve ürün kararlılığını arttırmak amacıyla, ısıtım işlemi uygulanmakta, pH ayarlanmakta veya tuz, antioksidan ve polifosfat gibi koruyucu katkıları kullanılmaktadır. Muhafaza amacıyla uygulanan bu tür işlemler ürünlerin kalite ve güvenliğinde yeni sorunları beraberinde getirmekte ve hijyenik koşulları iyi olmayan işletmelerden elde edilen bu etlerin, et ürünlerine katılarak piyasaya sunulması tüketicilerin sağlığı açısından risk oluşturmaktadır. Özellikle sosis, salam ve hamburger gibi tüketime hazır et ürünlerinin bileşimlerinde kullanılması ve bu ürünlerin çocuklar tarafından sıklıkla tüketilmesi, mekanik ayrılmış etlerden kaynaklanacak sağlık risklerini arttırmaktadır (Karagöz ve Şireli, 2014).

Et proteinlerinin büyük çoğunluğunu oluşturan miyofibriller ve sarkoplazmik proteinler, mekanik ayrılmış kanatlı etlerinde de bulunmakta, ancak bu etlerde bulunan sarkoplazmik protein miktarı daha yüksek olmaktadır. Ayrıca, mekanik ayırma işlemi esnasında bu etlere kemik iliğinden ve kemik parçalarından lösin, lisin ve histidin gibi elzem amino asitlerin geçişi de söz konusu olmaktadır. Kemik iliğinin yapısında bulunan hem demir, ayırma işlemi esnasında ete geçmekte ve et rengi beyazdan ziyade kırmızı bir hal almaktadır. Kemik parçalarından kaynaklanan bileşikler, mekanik ayrılmış et yapısına katıldığında etlerin inorganik madde miktarlarını da önemli düzeyde arttırmaktadır (Pereira vd, 2011; Savadkoobi vd, 2013). Kanatlı etleri, nispeten yüksek miktarda doymamış yağ asidi içeriğine ve çok az miktarda tokoferole sahip olduğundan, kararlı bir yapıya sahip değildir ve bu nedenle çabuk lipid oksidasyonuna uğrarlar. Mekanik ayırma işlemi esnasında uygulanan basınç, etlerin havayla temas etmesi ve kemik iliği, hem demir ve yüksek lipid içeriği, bu etlerin lipid oksidasyonuna karşı duyarlılığını arttırmaktadır (Kolsarıcı ve Candoğan, 2002; Pereira vd, 2011; Savadkoobi vd, 2013).

Mekanik ayrılmış kanatlı etlerinin bahsi geçen olumsuz etkileri, bu etlerin ileri işlenmiş et ürünlerinde kullanımını sınırlandırmış ve bu nedenle birçok ülkede bu etlerin kullanımıyla ilgili yasal düzenlemeler yapılmıştır. AB'ye üye ülkelerde mekanik ayrılmış sığır eti kullanımı yasaklanmış, ancak mekanik ayrılmış kanatlı, domuz, tavşan vb. etlerinin ısıtım işlemi görmüş et ürünlerinde kullanımına izin verilmiştir (Demiröz, 2013). Amerika Birleşik Devletleri'nde mekanik ayrılmış kanatlı etlerinin %20 oranında kanatlı ürünlerinin yapısına katılmasında bir sakınca olmadığı ve kullanılabilmesi belirtilmiştir (Karagöz ve Şireli, 2014). Ülkemizde mekanik ayrılmış kanatlı etleri çoğunlukla emülsiyon tipi et ürünlerinin üretiminde

kullanılmış ve bu yolla ürün maliyetleri önemli ölçüde düşürülmüştür. Bu durum marketlerde düşük fiyatla satışa sunulan salam ve sosis gibi et ürünlerinin tüketiminde önemli bir artış sağlamıştır. Başlangıçta yalnızca büyük kapasiteli et işletmelerinin uyguladığı bu yan ürünlerden faydalanma metodu, zamanla küçük ve orta ölçekli işletmeciler tarafından da benimsenmiş ve mekanik ayrılmış kanatlı etlerinin et ürünlerinde kullanımı yaygınlaşmıştır.

Ülkemizde Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından 2012 yılı Aralık ayında yayınlanan ve 2013 yılı Mart ayında yürürlüğe giren 2012/74 numaralı Et ve Et Ürünleri Tebliği'nin 5. maddesinin 2. fıkrasında “Bu Tebliğ kapsamındaki ürünlerin üretiminde mekanik olarak ayrılmış etler kullanılamaz.” ifadesi yer almaktadır (Anonim, 2012). Ülkemizde 2012 yılında 121.827 ton mekanik ayrılmış tavuk eti üretimi gerçekleştirildiği, bu miktarın toplam kanatlı eti üretiminin yaklaşık %6.75'lik kısmını oluşturduğu ve kanatlı eti sektörünü yıllık 100 milyon liranın üzerinde kayba uğrattığı tahmin edilmektedir (Demirözü, 2013). Bu sınırlamalar ve yasaklamalar, fazla miktarda üretimi gerçekleştirilen bu etlerin değerlendirilmesi amacıyla alternatiflerin araştırılmasını son derece önemli hale getirmiştir.

2.2 Bitki Uçucu Yağları

Uçucu yağlar, bitkilerden ya da bitkilerin çeşitli kısımlarından farklı saflaştırma yöntemleri kullanılarak elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan, su buharı ile sürüklenabilen, kolaylıkla kristalleşme özelliğinde olan, uçucu özellikte, keskin kokuya sahip, yağ benzeri karışımlardır. Bitkilerin yapılarında barındırdıkları bu uçucu yağlar, bitkilerin kendine özgü kokularının oluşmasından sorumludurlar. Bitkisel dokulardan çeşitli yöntemler kullanılarak saflaştırılan uçucu yağlar, su ile karışmadıklarından ve su yüzeyinde tabaka oluşturabildiklerinden “yağ” olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, açıkta bırakıldıklarında oda koşullarında buharlaşabildiklerinden “uçucu yağ”, eter gibi uçucu özelliğe sahip olduklarından “eterik yağ” ve güzel kokulu olmaları ve parfüm sanayiinde kullanılmaları nedeniyle “esans” gibi isimlerle de anılmaktadırlar (Bakkali vd, 2008; Cantas, 2014; Çelen, 2006).

Uçucu yağların tarihsel süreci incelendiğinde, yaklaşık M.Ö. 3217 yılında Çin kaynaklarında bitkilerin tedavi edici olarak kullanıldığı, Mısır'da M.Ö. 1550 yılında tıbbi bitkiler konusunda yazılmış kaynaklara rastlandığı görülmektedir (Çelen, 2006).

2000 yıl önce Mısır, Hindistan ve Pers diyarlarında, bitkilerden distilasyon tekniği kullanılarak uçucu yağların elde edildiği bildirilmektedir (Cantaş, 2014). Uçucu yağlar 13. yüzyılda eczacılık alanında kullanılmaya başlanmış ve bu yağlar üzerine araştırmalar çoğalmıştır. İlk kez 19. yüzyılda uçucu yağların antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu saptanmış ve bu tarihten itibaren bitkisel uçucu yağlar üzerine araştırmalar oldukça hız kazanmıştır (Cantaş, 2014; Çelen, 2006).

Gıda üretim süreçlerinde yaşanan teknolojik gelişmelere paralel olarak toplum sağlığı açısından gıda güvenliğinin önemi her geçen gün artmaktadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde, gıda kaynaklı mikrobiyal hastalıklara maruz kalan insan sayısı oldukça fazladır. Bu riskleri azaltmak, insanların güvenilir gıdalara ulaşabilmesini sağlamak ve gıda kaynaklı patojen mikroorganizmaların gelişimini azaltmak amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmektedir (Yuvka, 2014). Gıdaların muhafazası amacıyla çeşitli yapay koruyucu katkıları yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu durum tüketiciler tarafından arzu edilmemekte ve gelişmekte olan toplumlarda insanların doğal ve katkısız gıdalara olan eğilimi artmaktadır. Bitkilerin yapılarında barındırdıkları uçucu yağların antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin olması, bu yağların gıda bileşimlerine oksidasyonu ve mikrobiyal gelişmeyi önleyici amacıyla ilavesini mümkün kılmaktadır.

Uçucu yağlar, yapılarında aktif bileşikler olarak adlandırılan terpenoid (karvakrol, karvone, timol) ve fenil propanoid (sinamaldehit, eugenol, anetol vb.) gibi grupları barındırırlar. Bu aktif bileşiklerin büyük bir çoğunluğunu terpen ve izopren türevleri olan terpenoitler oluşturmakta ve uçucu yağlar mono ve diterpen ve bunların oksijenli türevlerinden oluşmaktadır (Başer, 2006; Yuvka, 2014).

Uçucu yağların antioksidan ve antimikrobiyal etkileri yapılarında barındırdıkları etken maddelerin çeşidine, kimyasal yapısına, miktarına, yetiştiği coğrafi bölgenin iklimine, hasat zamanına ve elde edilme yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Uçucu yağların antioksidan etki mekanizması, yapılarında bulundurdıkları fenol hidroksil gruplarının oksidasyonun ilk basamağında açığa çıkan peroksit radikallerinin oluşumunu azaltmasıyla açıklanmaktadır (Frag vd, 1989). Uçucu yağların yapılarında bulunan terpenoid ve fenil propanoid grupları, Gram (-) ve Gram (+) bakteriler başta olmak üzere birçok mikroorganizma üzerine antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Terpenoid sınıfında olan karvakrol ve thymol ile fenil propanoid sınıfında olan sinamaldehit ve eugenol, birçok patojen bakteri üzerine antimikrobiyal etkiye sahiptir. Terpenoid türevi bileşikler bakteri hücre zarını parçalayarak zarla ilgili materyallerin

hücre dışına çıkmasını sağlarken, fenil propanoid türevleri ise lipofilik özelliklerinden dolayı bakteri duvarını delip hücrenin daha iç kısımlarına ulaşarak mitokondri lipid zarını etkilemektedirler (Helander vd, 1998). Bakteriler hücre büyümesinde kullanacakları enerjiyi, hücre zarlarının veya duvarlarının zarar gören kısımlarını onarmaya harcadıklarından, büyümeleri yavaşlamakta ve ölümleri gerçekleşmektedir (Lambert vd, 2001; Ultee vd, 1999).

Bitkisel dokulardan uçucu yağların elde ediliş yöntemleri, bitkideki uçucu yağ miktarına, uçucu yağların bulunduğu bitki kısımlarına ve uçucu yağların bileşimlerine has özelliklere göre değişik şekillerde gerçekleştirilmektedir (Figueiredo vd, 2008). Bu amaçla en yaygın olarak distilasyon ve ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Distilasyon yöntemi kendi içerisinde su distilasyonu, su ve buhar distilasyonu, buhar distilasyonu, kuru distilasyon ve hidrodistilasyon olmak üzere 5 farklı işlemden oluşmaktadır. Ekstraksiyon yöntemi ise organik, sabit yağ veya süperkritik akışkan gibi farklı sıvıların kullanılması açısından 3 farklı şekilde gerçekleştirilmektedir (Çelen, 2006).

Uçucu yağlar, su buharı ile sürüklenebilme özelliğinde olduklarından genellikle distilasyon yöntemlerinden yararlanılarak elde edilirler. Bu yöntem kolay ve ucuz olup, genellikle karanfil, kekik, biberiye, nane, adaçayı, anason, lavanta, gül vb. gibi bitkilerden uçucu yağ elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bitkilerden uçucu yağların elde edilmesinde en yaygın olarak kullanılan distilasyon şekli, su distilasyonudur. Bu amaçla uçucu yağ elde etmek için kullanılacak olan bitki, saf su ile karıştırılarak bir balona aktarılmakta ve Clevenger distilasyon düzeneği kullanılarak geri soğutucu altında kaynatma işlemine tabi tutulmaktadır. Su buharı ile birlikte hareket eden uçucu yağlar, geri soğutucudan geçerken yoğunlaşmakta ve sudan hafif olduklarından suyun üst kısmında açık sarı veya beyaza yakın renkte toplanmaktadır (Çelen, 2006).

2.2.1 Biberiye (*Rosmarinus officinalis*) uçucu yağı

Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerin sahil kısımlarında yaygın olarak yetişen bu tür, maki florası içinde yer almaktadır. Ülkemizde Mersin ve Adana yöresindeki maki bitkilerinin arasında, orman içi boşluklarda, tarla ve üzüm bağı kenarlarında ve ağaçlandırılmış bölgelerde yayılış göstermektedir. Eski Yunan ve Roma döneminden beri yemeklerde lezzet ve aroma verici olarak ve tıbbi tedavide kullanılan biberiye,

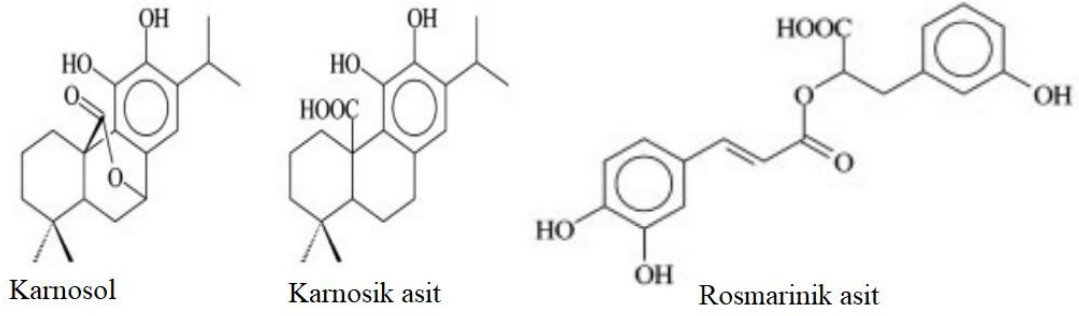
bağlılık sembolü olarak da kullanılmış ve düğünlerde gelin tacı olarak işlenmiştir. Hasta odalarının kötü koku ve havasının temizlenmesi amacıyla yakılmak suretiyle kullanılmış ve terapi etkisi gösterdiği bildirilmiştir (Gargacı, 2014; Kırpık, 2005).

Kuşdili, hasalban, akpüren gibi isimlerle de bilinen ve yurdumuzda doğal olarak yetişen biberiye (*Rosmarinus officinalis*), tıbbi, hoş kokulu ve yemeklerde aroma verici bir bitki türüdür. Şekilden görüldüğü gibi, biberiye bitkisi 50-100 cm boylarında, çalı görünümünde, kış aylarında yapraklarını dökmeyen ve mavi renkli çiçeklere sahip bir bitkidir (Gargacı, 2014; Kırpık, 2005).



Şekil 2.1 Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkisinin görünümü (Anonim, 2017a)

Tıbbi kullanım açısından baktığımızda kabızlık önleyici, sindirim sistemini uyarıcı, safra salgısını arttırıcı ve idrar söktürücü olarak doğrudan biberiye bitkisi kullanılırken, romatizma ağrılarının dindirilmesi amacıyla uçucu yağları kullanılmaktadır. Biberiye yaprakları mutfak kültürümüzde de yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bütün veya ufalanmış halde çorbalarda, güveçlerde, sosis, balık ve tavuk yemeklerinde lezzet verici olarak doğrudan kullanılmakta, uçucu yağları ise yine yemeklerde ve parfümeri ve kozmetik endüstrisinde kullanılmaktadır. Bitki ve bitkiden elde edilen ekstraktlar veya uçucu yağlar, antioksidan ve antimikrobiyal özelliğe sahip olduğundan, lipid oksidasyonunu geciktirme ve mikrobiyal faaliyeti yavaşlatma veya durdurma amacıyla son zamanlarda gıdalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gargacı, 2014; Kırpık, 2005).



Şekil 2.2 Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkisinden elde edilen uçucu yağların aktif bileşenleri (Emir Çoban ve Patır, 2010).

Biberiye uçucu yağının başlıca bileşenleri, %20 1,8 cineol, %20 α -pinen, %18 camphor, %7 kamphen, %5 borneol, %5 mirsen, %3 bornilacetat ve %2 α -terpineol ve iz miktarlarda linalool, limonen ve karyofillen içermektedir (Kırpık, 2005). Biberiye uçucu yağları içerisinde bulunan karnosol, karnosik asit, rosmanol, rosmadial, epirosmanol, isorosmanol, rosmaridifenol, rosmariquinon ve rosmarinik asit gibi 9 farklı fenolik bileşiğin antioksidan ve antimikrobiyal etkiden sorumlu olduğu bildirilmiştir (Basmacıoğlu-Malayoğlu, 2010; Yanishlieva vd, 2006).

2.2.2 Kekik (*Thymus vulgaris*) uçucu yağı

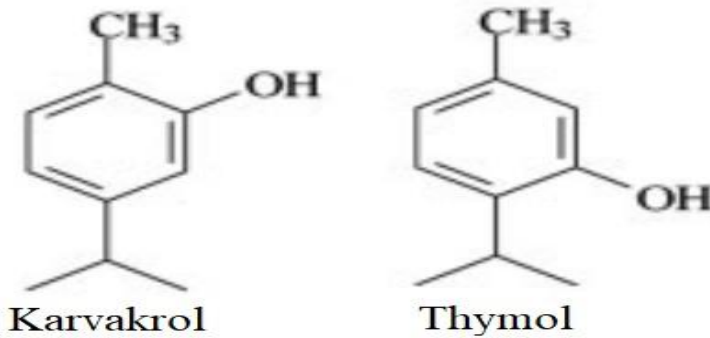
Antik Mısır döneminde ölüleri yıkamak için kullanılan hoş kokulu bitkilere “thm” adı verilmekte ve “thymus” kelimesinin de bu kökenden geldiği düşünülmektedir. Akdeniz iklimine has bir bitki olan kekik, Lamiaceae familyasından *Thymus* cinsini oluşturmakta ve çimenlik tarla, orman kıyıları ve çayırlandaki karınca yuvalarına yakın yerlerde görülen uzun ömürlü bir bitkidir. Ülkemizde en yaygın olarak kullanılan ve ticari olarak üretilen kekik türlerinden uçucu yağ elde edilmekte ve yaygın olarak tüketilmektedir (Doğan, 2013; Emir Çoban ve Patır, 2010).

Ülkemizde kekik olarak bilinen ve bu amaçla kullanılan Lamiaceae familyasına ait pek çok aromatik bitki türü bulunmaktadır. Ancak bu bitki türlerinden elde edilen uçucu yağların bileşiminde en çok karvakrol ve thymol bulunduran bitkiler “kekik” olarak tanımlanmaktadır (Doğan, 2013). Fenol yapısında olan bu bileşikler, kekiğe kendine özgü kokusunu vermekte ve aynı zamanda antioksidan ve antimikrobiyal aktivite kazandırmaktadır. Kekik bitkisinden elde edilen uçucu yağların yaklaşık olarak %78-82’sini bu fenolik bileşikler oluşturmaktadır (Emir Çoban ve Patır, 2010).



Şekil 2.3 Kekik (*Thymus vulgaris* L.) bitkisinin görünümü (Anonim, 2017c)

Uçucu yağların yapısında çok sayıda kimyasal bileşik bulunduğundan, bu yağların antimikrobiyal etki mekanizmaları tek bir bileşiğe atfedilememekte ve mikroorganizma hücrelerinde çok sayıda hedeflerinin olduğu düşünülmektedir (Evren ve Tekgüler, 2011). Bitkilerden elde edilen antimikrobiyal özellikteki maddeler, mikroorganizmaların enzimatik reaksiyonlarını durdurabilmekte, ortamda serbest halde olan besin maddelerinin alınımını engelleyebilmekte ve hücre zarının yapısını değiştirerek çekirdek ve ribozomlarda enzim sentezini engelleyebilmektedir. Timol ve karvakrol, hücre zarına zarar vererek mikroorganizmalar üzerine inhibe edici etki göstermektedir (Lambert vd, 2001).



Şekil 2.4 Kekik (*Thymus vulgaris* L.) bitkisinden elde edilen uçucu yağların aktif bileşenleri (Emir Çoban ve Patır, 2010).

Aromatik ve fenolik bileşikler, sitoplazma zarının yapısını ve fonksiyonunu değiştirerek antimikrobiyal etki sergilemektedirler. Hücre içerisinden ortama potasyum iyonunun akması, mikroorganizma hücresinin zarar gördüğüne işaret eder ve bu olayı genelde sitoplazma içeriğinin dışarı sızması takip eder. Sitoplazma zarının seçici geçirgenliğinin olumsuz etkilenmesi, çoğunlukla mikroorganizmanın ölümüyle

sonuçlanmaktadır. Zar fonksiyon kaybının neden olabileceği diğer olaylar, hücredeki iyon hareketliliği nedeniyle pH ve elektriksel potansiyelin değişmesi, hücre zarındaki yapısal değişiklikler, hücredeki enerji üretim sistemine giren veya enerji üretimi için gerekli substratın kullanımını önleyen enzimlerin inhibisyonu olarak ifade edilmektedir (Evren ve Tekgüler, 2011; Holley ve Patel, 2005; Kotzekidou vd, 2008).

2.2.3 Karanfil (*Syzygium aromaticum*) uçucu yağı

Karanfilin *Syzygium* cinsinden *aromaticum* L. türüne ait olduğu pek çok kaynakta belirtilmektedir. Karanfil ağacı, 10-15 m uzunluğa erişebilen, her mevsim yeşil kalan, tropik iklim koşullarına gereksinim duyan orta büyüklükte bir ağaçtır. Özellikle Endonezya, Zengibar, Madagaskar, Sri Lanka ve Hindistan'ın güney batısında oldukça yaygın olarak yetiştirilmektedir. Şekil 2.5'ten görüldüğü gibi karanfil baharatı, bu ağaçların açmamış çiçek tomurcuklarının elle toplanıp kurutulması yoluyla üretilmektedir. Verimi iyi olan bir ağaçtan yaklaşık 3.5-7 kg arasında kuru baharat elde edilebilmektedir (Attokaran, 2011; Emir Çoban ve Patır, 2010).



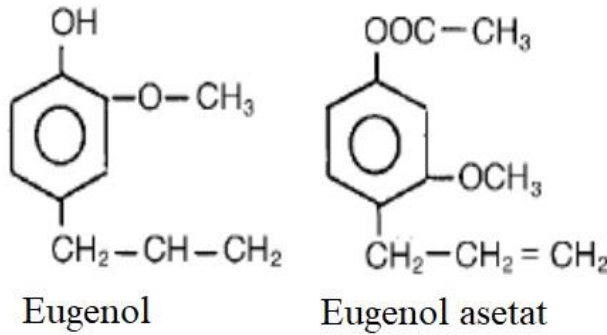
Şekil 2.5 Karanfil (*Syzygium aromaticum* L.) baharatının görünümü (Anonim, 2017b)

Karanfil, antik çağlardan beri önemli bir baharat olarak dikkat çekmektedir. M.Ö. 200 yıllarında Çin sarayına gelen misafirlerin imparatorla görüşmeden önce ağız kokularının giderilmesi amacıyla misafirlere ikram edildiği Çin kaynaklarında yer almaktadır. İlerleyen yıllarda aynı nedenlerle Roma İmparatorluğu'nda ve İngiliz Kraliyet Sarayı'nda da kullanıldığı bildirilmektedir (Attokaran, 2011).

Kurutulmuş karanfil baharat tomurcuğu, karbonhidrat, sabit ve uçucu yağ, rezin, tanen, protein, selüloz, pentozan ve mineral madde içermektedir (Leela ve Sapna, 2008). Karanfil, yakıcı ve acımsı bir lezzete sahip, keskin kokulu ve fenolik yönden

zengin bir baharattır. %15-20 oranında uçucu yağ, %13 oranında tanen ve %10 oranında sabit yağ içeren karanfil baharatı, %6-12 oranında uçucu olmayan eter ekstraktı içermektedir. Fenolik madde açısından en önemli bileşiği eugenol yani 4-allil-2-metoksi fenol oluşturmakta ve bu bileşiğin iyi derecede antiseptik özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Eugenol asetat, β -caryophyllen, linalool ve α -pinen karanfilin yapısında bulunan diğer fenolik bileşiklerin başında gelmektedir (Attokaran, 2011).

Karanfil baharatından elde edilen uçucu yağlar, sudan hafif ve ağır olmak üzere iki farklı fraksiyondan oluşmakta ve uçucu yağın baskın bileşiğini eugenol oluşturmaktadır. İyi kalitedeki bir baharattan yaklaşık olarak %15-16 verimle uçucu yağ elde edilmektedir. Bu yağlar %70-85 oranında eugenol, %15 oranında eugenol asetat ve %5-12 oranında β -caryophyllen bileşiklerinden oluşmaktadır (Çetin, 2014; Leela ve Sapna, 2008). Karanfil tomurcuğu veya baharatından elde edilen uçucu yağlar, renksiz beyaz bir sıvıdan altın sarısı renge kadar değişik tonlarda olabilmekte ve karanfilin tat, koku ve tıbbi aromasını taşıyan bileşikler bolca barındırabilmektedir. Bu uçucu yağların yapısında uçucu özellikte olmayan tanenler yaklaşık %13 oranında, triterpenler yaklaşık %2 oranında, steroller ve flavonoidler iz miktarlarda bulunmaktadır (Çetin, 2014).



Şekil 2.6 Karanfil (*Syzygium aromaticum* L.) baharatından elde edilen uçucu yağlardaki aktif bileşikler (Emir Çoban ve Patır, 2010).

Karanfil gıda, parfümeri ve eczacılık alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılmakta ve uçucu yağları parfümlerde, diş macunu ve nefes tazeleyici gibi ağız bakım ürünlerinde, mobilya cilalarında, ağrı kesici ilaçlarda, koku keseleri ve tütsülerde kullanılmaktadır (Alma vd, 2007). En önemli kullanım alanı ise ilaç hazırlamada, parfümeri ve kozmetik alanlarında, sabun kokularının verilmesinde, et ve ürünlerine aroma kazandırılmasında yaygın olarak kullanılan eugenol üretimidir (Çetin, 2014).

Karanfil uçucu yağı, antibakteriyel, antifungal ve antioksidan özelliklere sahip olmanın yanı sıra, böceklerle mücadele amacıyla da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Uçucu yağın yapısında oldukça yüksek konsantrasyonda bulunan eugenol biyolojik ve antimikrobiyal aktivitelerden sorumludur. Karanfil uçucu yağının çeşitli bakterilere karşı öldürücü veya gelişmelerini önleyici etkiye sahip olduğu birçok çalışmada ortaya konmuştur (De vd, 1999; Dorman vd, 2000; Gul vd, 2018; Hamed vd, 2012; Mytle vd, 2006). Ayrıca, ticari antioksidan maddeler ile karşılaştırıldığında, karanfil uçucu yağının oldukça yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu bildirilmektedir (Dorman vd, 2000; Leela ve Sapna, 2008).

2.3 Yenilebilir Filmler

Gıda maddelerinin raf ömrünü uzatmak için çeşitli gıdaların yüzeylerini sarma ya da yüzeylerinde bir tabaka oluşturma amacıyla kullanılan ve gıda maddesi ile birlikte yenilebilen herhangi bir malzeme “yenilebilir film” olarak adlandırılmaktadır. Yenilebilir filmler gıda maddesinden nem kaybını önleyerek, oksijen, CO₂ ve etilen gibi bazı önemli gazların kontrollü salınımını veya seçici geçirgenliğini sağlamak ve böylece ürünün muhafaza süresini arttırmaktadır. Filmler aynı zamanda yüzeyin steril kalmasını sağlamak ve yüzeyden önemli bileşenlerin kaybını da önlemektedirler. Gıdalara uygulanan filmlerin kalınlıkları genellikle 0.3 mm’den daha azdır (Pavlath ve Orts, 2009).

2.4 Yenilebilir Filmlerin Tarihçesi ve Fonksiyonları

Birçok meyvenin üzerinde bulunan parafin gibi yenilebilir filmler, estetik amaçlar doğrultusunda parlak bir meyve yüzeyi oluşturmak ve üründen nem kaybını önlemek için yüzyıllardan beri kullanılmaktadır. Bu uygulamalar, film oluşturma mekanizmasının anlaşılmasından çok daha önce kullanılmaya başlanmış ve halen günümüzde de kullanılmaktadır. Yenilebilir filmler, son 50 yıldır gıda uygulamalarında yer almaktadır. Yenilebilir filmlerin tarihsel süreci incelendiğinde, gizli bilgilerin yazıldığı kâğıt şeklindeki maddelerin yenilebilir formda olduğu ve böylece mesajı taşıyan kişinin yakalanması durumunda belgeyi yiyerek yok etmesinin mümkün olabileceği görülmektedir (Pavlath ve Orts, 2009).

Yenilebilir film uygulamaları ilk olarak 12. yüzyılda Güney Çin’de üretilen turunçgillerin imparatora gönderilmek üzere erimiş mumla kaplanması şeklinde ortaya

çıkmiştir. Avrupa’da bu işlem “domuz yağı sürme- larding” adı verilen bir işlemle yapılmaktaydı ve kullanılan kaplayıcılar mum veya yağ olarak belirlenmekteydi. Bu türdeki bir muhafaza su kaybını önlerken, sıkı, kalın tabakalar gaz alış-verişine engel olmakta ve düşük kaliteli ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Daha sonra 15. yüzyılda, Yuba adı verilen bir yenilebilir film, kaynatılmış soya sütünün yüzeyinden elde edilmiş ve Japonya’da gıda kalitesini korumada ve görünüşü iyileştirmede kullanılmıştır. Meyvelerin yüzeyinden nem kaybını azaltmak amacıyla yağ ile kaplama yöntemi İngiltere’de 16. yüzyılda uygulanmıştır (Baysal ve İçier, 2012). 19. yüzyılda Amerika’da çeşitli et ürünlerinin jelatinden üretilen yenilebilir filmlerle korunabildiği, yayınlanan bir patentle ortaya konmuştur. Günümüzde buzdolabında bekletme, kontrollü veya modifiye atmosfer ve vakum paketlenme ve UV veya gama ışınları ile sterilizasyon gibi yöntemler ve bu yöntemlerin kombinasyonları, gıda maddelerini korumada kullanılmaktadır. Ancak bu etkin muhafaza tekniklerine rağmen, birçok gıda maddesi için yenilebilir filmlerle kaplama, gıdaların kalitesini ve güvenliğini devam ettirmelerinde en az maliyetli yöntem olarak dikkat çekmektedir (Pavlath ve Orts, 2009).

1967 yılına kadar yenilebilir filmlerin çok az ticari kullanıma sahip olduğu ve meyve yüzeylerinin mum tabakalarla kaplanması şeklinde sınırlı kaldığı bilinmektedir. Geçen yıllar boyunca, yenilebilir filmler ve bunların gıdalara uygulanmasıyla alakalı önemli bir iş büyümesi görülmüştür. Örneğin, 1986’da bu ürünlerin üretimini gerçekleştiren şirket sayısı 10 kadarken, 1996’da bu sayı 600 civarına çıkmıştır. Günümüzde yenilebilir film kullanımı, çok çeşitli gıdaların kalitesini korumak için hızlı bir şekilde büyümekte ve yıllık getirisi 100 milyon doları aşan bir sektör haline gelmektedir (Pavlath ve Orts, 2009).

Gıdaların birçoğu direkt olarak doğadan gelmekte ve hasat edilir edilmez yenmektedir. Ancak, gelişen taşıma ve dağıtım sistemleri, depolama ihtiyaçları, süpermarket ve ambar şeklindeki depoların sayısının artması ile birlikte, gıdalar artık bağda, üretildikleri ortamlarda veya üretim yerlerine yakın yerlerde tüketilememektedir. Bu nedenle gıda maddelerinin tüketicilere ulaşması zaman almakta, ürünün toplanması, depolanması ve taşınması gibi tüketiciye ulaştırma işlemleri boyunca ürünler su kaybetmekte, bozulmakta ve görünüş, aroma ve besinsel değerlerinde kayıplar meydana gelmektedir. Eğer özel bir koruma sağlanmamışsa, saatler veya günler içerisinde üründe fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik bozulmalar gerçekleşmektedir (Pavlath ve Orts, 2009).

Yenilebilir film ve kaplamalar bazı fonksiyonel özelliklere ve belirli spesifikliğe sahip olmalıdır. Aslında, bu tür ambalajlar ilk olarak kütle transferine karşı seçici olmak zorundadır, ancak bazı durumlarda aktif özellik göstermeleri ya da hem aktif hem de seçici özellik göstermeleri gerekmektedir. Çoğu durumda filmlerin su bariyeri etkinliği, taze veya donmuş ürünlerin yüzeylerindeki kurumayı geciktirmek için istenmektedir. Ancak, toz gıdalarda topaklaşmaya ya da kuru gıdalarda gevrekliğin kaybolmasına neden olan su absorpsiyonu da kaplama uygulamaları ile geciktirilmelidir. Özellikle oksijen gibi gazların geçişinin kontrolü, meyve ve sebzelerde olgunlaşmanın kontrolünü kolaylaştırmakta, oksijene duyarlı ürünlerde lipid oksidasyonunu önemli derecede azaltmakta ve çoklu doymamış yağ asitlerinin acılaşmasını geciktirmektedir. Depolama boyunca ürünün sahip olduğu aromanın korunması için organik gazların geçişi de kontrol altında tutulmakta ve gıdalara toksik ya da kötü aromaya neden olan çözücü nüfuzu da önlenmektedir. Yenilebilir film ve kaplamaların bir diğer önemli uygulamaları, ürünün farklı bileşenleri arasındaki kütle transferini kontrol etmek için karışım halindeki gıdalarda kullanımıdır. Bir pastadaki su hareketini azaltmak buna örnek olarak verilebilir. Gıdalarda serbest radikal oluşumu gibi olaylara neden olan normal veya UV ışıkların etkisi, kaplamalar yardımıyla azaltılabilmektedir (Debeaufort vd, 1998).

Gıdaların ışığa maruz kalmasıyla meydana gelen değişimleri önlemek için yenilebilir filmlere renk pigmentleri ya da ışık emiciler ilave edilebilmektedir. Yenilebilir filmler gıdaların mekanik özelliklerini geliştirerek taşınmalarını ve elle tutulmalarını kolaylaştırmaktadır. Gıdaların renk, parlaklık, saydamlık, pürüzlülük ve yapışkanlık gibi duyuşal özellikleri de bu tür uygulamalar ile geliştirilmektedir. Yenilebilir film ve kaplamalar aynı zamanda gıdaların dağılmasına engel olmakta ve gıdalara aşırı katkıların veya bileşenlerin katılmasını da önlemektedir (Debeaufort vd, 1998).

Fonksiyonel etkinlik büyük ölçüde bileşenlerin doğasına, film kompozisyonuna ve yapısına bağlıdır. Film oluşturma maddelerinin ve/veya aktif katkıların seçimi, uygulama yönteminin ve gıda maddesinin çeşidine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, reçineler, mumlar veya bazı çözünmez proteinler gibi lipidler veya hidrofobik maddeler, nem transferini geciktirmek için en etkili bariyerler olarak tercih edilmektedir. Bunların aksine, polisakkaritler ve proteinler gibi suda çözünebilen hidrokollidler, su geçişine karşı zayıf etkinlik gösterirken, gaz geçişine karşı iyi bariyer özellik sergilemektedirler. Hidrokolloidler, lipidler ve hidrofobik

maddelere kıyasla yenilebilir filmlere daha yüksek mekanik dayanıklılık kazandırmaktadırlar. Her maddenin kendine has özelliğinden dolayı kompozit film üretimi yaygın olarak yapılmakta ve bu amaçla hidrokolloidler, lipitler ve proteinler değişik oranlarda karıştırılarak kullanılmaktadır (Debeaufort vd, 1998).

Yenilebilir ambalaj maddeleri gıda endüstrisinde kullanılması durumunda bazı önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar;

- ✓ Gıda maddesi ile birlikte tüketilebilmeleri
- ✓ Gıda ile birlikte tüketilmediği durumlarda sentetik ambalaj maddelerine kıyasla çevre dostu olmaları
- ✓ Çeşitli aroma, renklendirici ve tatlandırıcı maddeleri taşıyabilmeleri nedeniyle gıdaların duyuşal özelliklerini geliştirmeleri
- ✓ Gıdaların besleyici değerini arttırmaları
- ✓ Küçük parça halinde olan ve tek başına paketlenemeyen gıdaların ambalajlanmasında kullanılabilmeleri
- ✓ Gıda içerisinde çözünmüş halde bulunan maddelerin gıdaların tabakaları arasında geçişini önlemeleri
- ✓ Biyolojik olarak aktif özelliklere sahip antioksidan ve antimikrobiyal maddeleri taşıyarak bu maddelerin gıdalara kontrollü salınımlarını sağlayabilmeleri

şeklinde sıralanabilir (Robertson, 2012).

Yenilebilir filmlerin gıda maddelerine uygulanabilmesi ve tüketiciler açısından her hangi bir sorun teşkil etmemesi açısından bazı niteliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu nitelikler;

- ✓ Toksik, alerjik ve sindirilemeyen bileşenler içermemeleri
- ✓ Taşıma, toplama ve sunum boyunca yapısal olarak dayanıklı olmaları
- ✓ Gıdaların yüzeylerine iyi bir şekilde tutunma özelliğinde olmaları
- ✓ Gıda maddesinin içerisinde dış ortama veya dış ortamdan gıda maddesine nem geçişini kontrol edici özelliğe sahip olmaları
- ✓ Aşırı olgunlaşmaya neden olan aerobik ve anaerobik reaksiyonlardaki gazların dengesini sağlamak için yarı geçirgen özelliğe sahip olmaları
- ✓ Tüketiciler tarafından gıdaların tercih edilmesini etkileyebilecek tat, aroma, besinsel ve duyuşal özellikler üzerine olumsuz etkiye sahip olmamaları

- ✓ Kontaminasyon, böcek zararları, mikrop çoğalması ve diğer çürüme tiplerine karşı biyokimyasal ve mikrobiyolojik açıdan dayanıklı olmaları
- ✓ Ürünün estetik ve duyuşal özelliklerini geliştirici ya da devam ettirici özellikte olmaları
- ✓ Aroma, koku, renk, besleyici maddeler ve vitamin gibi insan sağlığı açısından önemli bileşikleri taşıyıcı özellikte olmaları
- ✓ Kolay bir şekilde üretilebilir ve ekonomik olarak uygulanabilir olmaları

olarak ifade edilmektedir (Pavlath ve Orts, 2009).

Çevre bilincinin gelişmesiyle, tüketicinin doğal, dönüşümlü ve biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj materyallerine olan talebi, ambalaj endüstrisini doğal ve dönüşümlü ambalaj materyalleri geliştirmeye yöneltmiştir. Biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj materyalleri, genel olarak oksidatif ve fiziksel strese karşı bariyer özellik göstermeleri ve antimikrobiyal ve antioksidan maddeleri taşıyabilmeleri nedeniyle, bu ambalajlardan üretilen yenilebilir filmlerin et ve ürünlerinde kullanımı son yıllarda oldukça ilgi görmektedir (Cutter ve Siragusa, 1997).

Herhangi bir muhafaza yöntemi uygulanmadığında besin içeriği açısından son derece zengin bir profile sahip olan et ve ürünlerinin raf ömrü kısadır. Taze etin gerek raf ömrünü uzatmak ve gerekse değişik özelliklerde yeni bir ürün elde etmek amacıyla farklı teknolojiler uzun süreden beri araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Ambalajlama teknolojisinde yeni arayışlardan biri, yenilebilir ambalajlar adı verilen, tarımsal kökenli, doğal ve biyolojik olarak geri dönüşümlü maddelerden yapıldıkları için çevreyi kirletmeyen ve çevrenin korunmasına katkıda bulunan ambalajlardır (Debeaufort vd, 1998; Devlieghere vd, 2004; Kodal, 2008). Et ve ürünlerinde yenilebilir ambalajlar gibi yeni teknolojilerin araştırılmasının ve kullanımının nedenleri şu şekilde sıralanabilir (Gennadios vd, 1997):

- ✓ Taze veya dondurulmuş etlerin depolama boyunca nem kaybetmeleri üründe tekstür, aroma ve renk değişikliklerine neden olurken, aynı zamanda satış ağırlığının da azalmasına neden olmaktadır. Nem bariyer özelliği iyi olan yenilebilir kaplamalar et ve ürünlerinde depolama boyunca meydana gelen bu kaybı gidermede kullanılabilir. Örneğin; vakum ambalaj ile kaplanmış bir et örneğinde, vakum açıldığında ürün neminin %3-5 oranında kaybolduğu belirlenmiştir. Vakum ambalajdan önce uygulanan yenilebilir bir kaplama bu nem kaybını önleyerek önemli bir ekonomik kazanç sağlamaktadır.

- ✓ Taze et veya kanatlı etleri dilimleri perakende olarak plastik tepsilere yerleştirildiğinde, ürünün sahip olduğu su, damlama ile azalmakta ve tüketici açısından istenmeyen bir görüntü ortaya çıkmaktadır. Yenilebilir kaplamalar suyu bünyede tutabilir, damlamayı önleyebilir, ürünün pazarlanabilme kabiliyetini geliştirir ve plastik tepsilerin altına su tutucu altlıkların konulmasını gerektirmeyebilir.
- ✓ Etlerde miyogloblin oksidasyonunun neden olduğu kahverengileşme ve lipid oksidasyonunun neden olduğu acılaştırmanın hızı, düşük oksijen geçirgenliğine sahip olan yenilebilir kaplamalar kullanılarak azaltılabilir, ancak tamamen anaerobik şartlar oluşturulamaz.
- ✓ Uygulamadan hemen önce ısıtılan yenilebilir kaplama çözeltileri, bozulma etkeni ve patojen mikroorganizma yükünü azaltabilir ve ürün yüzeyinde bulunan proteolitik aktiviteye sahip enzimleri kısmen inaktif edebilir.
- ✓ Yenilebilir kaplamalar ile üründen aroma kaybı ve ürünün başka bir üründen koku alması engellenebilir.
- ✓ Yenilebilir kaplamalar, antioksidan ve antimikrobiyal maddeleri taşıyıcı ajan olarak kullanılarak, ürünlerin hem oksidasyon açısından ve hem de mikroorganizma yükü açısından stabil kalmasını sağlayabilir.
- ✓ Et ve ürünlerine uygulanan kaplamalar, kızartma esnasında yağ emilimini azaltabileceği için son ürünlerin besinsel değerinde bir iyileşme meydana getirebilir.

Bu maddeler açıkça göstermektedir ki; yenilebilir kaplamalar kırmızı et ve kanatlı etlerinin kalitesini büyük ölçüde geliştirmektedir. Ayrıca, kırmızı et ve kanatlı et endüstrisi, jelatin, kan proteinleri, tüy keratini gibi kendi ürün artıklarını veya yan ürünlerini yenilebilir kaplama üretiminde kullanarak bu maddeleri değerlendirme olanağı bulabilmektedir (Gennadios vd, 1997).

2.5 Yenilebilir Film Üretiminde Kullanılan Ana Malzemeler

Günlük besinlerimizin içerisinde bulunan karbonhidrat, protein ve lipidler gibi temel bileşenler yenilebilir film hazırlama amacıyla kullanılabilir. Lipitler su geçişini azaltmak için, polisakkaritler oksijen ve diğer gaz geçişlerini kontrol etmek için ve proteinler de filmlere mekanik olarak sağlamlık kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu malzemeler kendi başlarına veya birbirlerinin belirli oranda

karışımları şeklinde de film oluşturmak için kullanılabilmekte ve gıdanın aromasını olumsuz şekilde etkilememektedir. Birçok gıda için yenilebilir film hazırlamada en temel amaç, üretilen filmlerin gıdaların kendi doğasında meydana gelen çeşitli gaz ve sıvıların geçişini aynı hızda sürdürebilmeleri için gerekli fiziksel ve kimyasal şartları sağlamaktır. Film hazırlamada kullanılan üç temel bileşenin (karbonhidrat, protein ve lipid) kimyasal yapısı farklılık göstermekte ve bundan dolayı her bir bileşenin film özellikleri üzerine etkisi oldukça farklı olmaktadır (Pavlath ve Orts, 2009).

2.5.1 Protein esaslı yenilebilir filmler

Çeşitli tarımsal kaynaklardan elde edilen proteinlerden üretilen yenilebilir film ve kaplamalar üzerine çalışmalar son 20 yıldan fazla süredir yapılmaktadır. Son yıllarda bu konular üzerine olan ilginin artması, petro-kimyasal kaynaklı polimerik ve plastik malzemelerin yerine yenilenebilir kaynakların kullanılmasından ileri gelmektedir. Bu hedef doğrultusunda film ve kaplamalar soya proteini, mısır zeini ve buğday glütenu gibi bitkisel kaynaklı ve kazein, peynir altı suyu, kollajen, keratin ve yumurta albümini gibi hayvansal kaynaklı proteinlerden üretilmektedir. Bu proteinlerin bahsedilen amaçlar doğrultusunda kullanılması, tarımsal ürünlere yeni bir yaklaşım kazandırmış ve tarımsal ürün atıklarının değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Böylece, tarımsal atıkların değerlendirilmesiyle de ekonomik yönden çeşitli faydalar sağlamak mümkün olmuştur (Danagaran vd, 2009).

Protein kaynaklı yenilebilir film ve kaplamalar, hidrofilik yüzeylere iyi tutunurlar, oksijen ve karbon dioksit gibi gazların geçişine karşı iyi bir bariyer sağlarlar, ancak su geçişine karşı zayıf bir direnç gösterirler (Cutter, 2006). Proteinlerin hidrofilik özelliklere sahip olması, bu maddelerden üretilen filmlerin mekanik ve bariyer özelliklerini sınırlandırmaktadır (Robertson, 2012). Film üretimi amacıyla kullanılacak olan protein çeşidi belirlenirken, proteinlerin fonksiyonel özellikleri, GRAS (Generally Recognized As Safe- Genel olarak güvenilir kabul edilen) olmaları ve bazı insanlar üzerine alerjik etkisinin olmamasına dikkat edilmelidir (Pavlath ve Orts, 2009). Protein kaynağı, protein çözeltisinin pH'sı, kullanılan plastikleştirici madde, film kalınlığı, hazırlama koşulları ve film çözeltisine ilave edilen diğer katkı maddeleri gibi faktörler, protein esaslı filmlerin özelliklerini etkilemektedir. Aynı zamanda, protein esaslı yenilebilir filmler gıdalara

uygulandığında, gıdaların besleyici değerinin artmasına da yol açmaktadır (Dursun ve Erkan, 2009; Tural vd, 2017).

2.5.2 Polisakkarit veya gam esaslı yenilebilir filmler

Polisakkaritler ve gamlar, yüksek molekül ağırlığına sahip suda çözünebilir hidrokolloidler olarak tanımlanmaktadır. Suda çok iyi çözünürler ve sulu çözeltilerinde kuvvetli hidrojen bağları oluştururlar. Molekül dizilimleri ve boyutlarından dolayı, kaymaya maruz kaldıklarında hem polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları, hem de moleküller arası sürtünmenin bir sonucu olarak, sıvı çözeltileri kalınlaşma veya jel oluşturma yeteneğine sahip olmaktadır. Gamlar, polimer ile çözücü arasındaki hidrojen bağları dizilimi boyunca suda çözünebilme özelliğindedir. Çözelti içerisinde polimer zincirleri kendilerini düzenli bir yapıya sokacak şekilde yeniden düzenlenebilir ve buna moleküller içi hidrojen bağları ile güçlendirilmiş veya zenginleştirilmiş misel adı verilir. Misel yapısı suyu tutar ve bağlar, moleküller içi birleşmenin varlığına bağlı olarak su ya kalınlaşır ya da jel haline dönüşür (Nieto, 2009).

Gam çözeltisi bir yüzeye döküldüğünde ve kurutulduğunda, plastiklik, gerilme kuvveti, berraklık ve çözünürlük gibi kendine has özelliklere sahip bir film oluşturabilir. Miseller kurutma boyunca kendi yapısal özelliklerini koruduklarından gamlar film oluşturma yeteneği kazanmış olur. Çeşitli gamlardan yapılan filmlerin özellikleri, gam molekülleri arasında değişiklik gösteren polimer zincirleri arasındaki moleküller içi hidrojen bağlarının varlığından etkilenmektedir. Gamların kendi özelliklerini etkileyen yapısal farklılıklar, molekül ağırlıklarının yanı sıra, dallanmanın varlığı veya yokluğu, elektrik yükü ve şeker birimleri ile yer değiştirme gibi özellikleri içermektedir. Genel kabul görmüş kurala göre, lineer, yüksek molekül ağırlıklı ve iyonik olamayan polisakkarit gamlar sağlam film oluşturmaktadır. Agar ve metil selüloz film oluşturuğu polisakkaritlere iyi birer örnektir. Bunların haricinde, fazla miktarda dallanmış polisakkaritler, anyonik yüklü olsun veya olmasın zayıf filmler oluşturmaktadır (Nieto, 2009).

Su ile etkileşim göstererek çözünen gamların bir diğeri adı da “hidrokolloidler”dir. Hidrokolloidler, 2000 ile 2 milyon arasında değişen yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerdir. Gam polimerleri ya bir şeker içeren lineer yapı şeklinde ya da ikili şeker içeren lineer yapı şeklindedir. Polisakkaritler aynı zamanda

monosakkarit birimlerine çeşitli kimyasal grupların bağlanmasına bağlı olarak yüksüz, negatif ya da pozitif yüklü de olabilirler. Polisakkaritlerin bütün bu yapısal özellikleri çözünürlüklerine, diğer bileşenlerle etkileşim gösterebilmelerine, kalınlaşmalarına, jel oluşturmalarına, emülsiyon oluşturabilme özelliklerine ve sonuç olarak film oluşturma yeteneklerine katkı sağlamaktadır (Nieto, 2009).

Çeşitli gamlar arasında lineer ve yüksüz polisakkaritlerden oluşanlar en iyi ve en sağlam film oluşturma özelliğine sahiptir. Lineer ve yüksüz yapılarından dolayı polimer zincirleri daha güçlü filmler oluşturmak için moleküller içi hidrojen bağları ile birleşebilir. Ancak yine de hangi gam olduğu fark etmeksizin önemli olan ilk koşul, gamların sıcak veya soğuk suda çözünebilir olmasıdır. Çözündükten sonra polimer zinciri yeniden şekillenerek film oluşumunu sağlayan moleküller içi bağların oluşmasına yol açmaktadır (Nieto, 2009).

2.5.3 Lipit esaslı yenilebilir filmler

Lipitler gibi hidrofobik maddelerden elde edilen yenilebilir filmler, gıdaların özellikle nem hareketlerini sınırlandırmak için üretilmekte ve gıdalara uygulanmaktadır. Bu hidrofobik maddeler apolar olmalarından dolayı su buharı geçişine karşı etkili bariyer özelliği göstermektedirler. Yenilebilir ambalaj üretiminde çok fazla sayıda biyolojik malzemeler kullanılabilir. Hangi hammaddenin kullanılacağına karar verme, çoğunlukla hedef uygulamaya bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Meyve ve sebzelerde kullanılan kaplamalar genellikle kurumayı önlemek içindir ve bu amaçla kullanılacak olan hammadde mumlardır. Kakao yağları ve kakao kaynaklı ürünler genellikle pastacılık ve bisküvi endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu filmler pizzalarda ve hamurlarda nem kaybını önlemek için kullanılmakta ve gevrek ürünler ile kuru tahıl ürünlerinde su ve aromanın kaybını önlemektedirler (Debeaufort vd, 1998; Debeaufort ve Voilley, 2009).

Çoğu gıda kaynaklı laklar ve parlaticılar aktif maddeler için koruyucu tabaka olarak ilaç sanayiinde, yüzey görünümünü iyileştirmek ve yapışkanlığı azaltmak için de gıda sanayiinde kullanılmaktadır. Gıda katkı tedarikçilerinin birçoğu bunların kaplama maddesi olarak kullanılabileceğini vurgulamaktadır. Emülgatörler ve yüzey aktif maddeler balıklarda ya da et ürünlerinde nem ve gaz geçişini önlemek için bariyer olarak kullanılabilir. Bu maddeler aynı zamanda film materyallerine ilave

edilip, gıda ile kaplama materyali arasındaki etkileşimi arttırmak amacıyla da kullanılmaktadır (Debeaufort ve Voilley, 2009).

2.5.4 Kompozit (karma) esaslı yenilebilir filmler

Genellikle tek bir hammaddeden üretilen filmler ya iyi bir bariyer özellik ya da iyi bir mekanik direnç göstermekte, ancak bu iki özelliği aynı anda bünyesinde bulunduramamaktadır. Protein ve polisakkarit kaynaklı filmler, oksijen geçişine karşı oldukça iyi direnç gösterirken, hidrofilik olduklarından su buharı geçişine karşı dirençleri çok zayıftır. Lipit kaynaklı filmler, iyi bir nem bariyeri sağlar, ancak bu filmlerin yüzeyinde gözenekler ve çatlaklar gibi olumsuzluklar bulunabilmektedir. Yüzeylere tutunmaları oldukça zayıf, homojen değil ve uygulandıkları gıda ürünlerinde mumsu bir tada neden olmaktadır. Bu olumsuzlukların giderilmesi ve istenen özellikte film oluşturabilmek için farklı materyallerin belirli oranlarda karışımları sıklıkla kullanılmaktadır. Emülsiyon ya da çift tabakalı filmler kompozit filmlere örnek olarak gösterilebilir (Gennadios vd, 1997).

Lipitler; protein ve karbonhidrat esaslı polimerlerle birleştirilerek kullanılabilir. Uygulamaları, ya hidrokolloid film oluşturucu çözeltiler içerisine lipit veya proteinlerin ilave edilmesi ile ya da önceden oluşturulmuş hidrokolloit film tabakası üzerine lipit veya protein katmanının tutturulması şeklinde yapılmaktadır. Şeker kristalleri, lifler ve proteinler gibi lipit olmayan bileşiklerin ya da partiküllerin, yağ materyalleri içerisine dağıtıcı faz olarak ilavesi, çikolatalarda olduğu gibi yağ dağılımını sınırlandırmaktadır. Bu kompozit filmler, hem bariyer hem de mekanik özellikleri sağlamak için filmlerin her bir bileşenin fonksiyonel özelliklerini taşımaktadır. Çift tabakalı filmlerin su bariyeri etkinlikleri genellikle saf lipitlerden elde edilen filmlerle aynıdır ve emülsiyon şeklinde üretilenlerden daha yüksektir. Ancak, film nemli bir faz ile direkt temas içinde olduğunda hidrokolloit tabaka hidrofilik olduğundan suyu çekme eğiliminde olacaktır. Dökme ve kurutma gibi ilave film oluşturma adımları çift tabakalı filmlerin hızlı bir şekilde ticari olarak kullanılmalarını sınırlandırmaktadır (Debeaufort vd, 1998; Debeaufort ve Voilley, 2009).

Kompozit film oluşturmak için en fazla kullanılan madde selüloz eterdir, ancak bunun haricinde aljinat, kitosan, nişasta, pektin ve karagenan gibi karbonhidrat esaslı polimerler de kullanılmaktadır. Bu maddeler genellikle stearik veya palmitik asit,

bal mumu, asitlendirilmiş monogliseritler ve lesitin ile karıştırılarak kullanılmaktadır (Debeaufort vd, 1998; Debeaufort ve Voilley, 2009).

2.6 Yenilebilir Film Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler

Yenilebilir filmlerin üretiminde çeşitli çözücüler, plastikleştiriciler, emülgatörler, antimikrobiyal ve antioksidan aktivite sergileyen ajanlar ve çeşitli nano malzemeler yardımcı madde olarak kullanılmaktadır (Robertson, 2012).

2.6.1 Çözücüler

Su ve etanol, yenilebilir film ve kaplama üretiminde kullanılan en yaygın çözücülerdir. Ancak, bir gıda maddesi için uygulanacak film ya da kaplama maddesi tarımsal bir proteinden yapılacaksa, diğer organik çözücüler de kullanılabilir. Örneğin, zein proteininden elde edilen filmlerde çözücü olarak etanol veya aseton kullanılmaktadır. Çözücü olarak etanol kullanıldığında elde edilen filmler, aseton kullanılarak hazırlanan filmlere kıyasla daha iyi gerilme kuvveti göstermektedir. Aynı zamanda etanolle hazırlanan filmler orta ve yüksek nemli ortamlarda daha iyi davranış göstermektedir. Depo ortamının nispi nem miktarı %5'den %90'a çıktığında, etanol ile hazırlanan zein filmlerinin gerilme kuvvetinin %75 oranında azaldığı bildirilmektedir. Buna karşın, aseton ile hazırlanan zein filmlerinin gerilme kuvvetinde ise sadece %15 azalma görüldüğü belirtilmektedir. Bu sonuçlar çözücü seçiminin film oluşumu ve üretilen filmlerin özellikleri üzerine ne derece etkili olduğunu göstermektedir (Pavlath ve Orts, 2009).

2.6.2 Plastikleştiriciler

Yenilebilir filmlerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla film çözeltilerine ilave edilebilen düşük molekül ağırlıklı bileşiklere “plastikleştiriciler” adı verilmektedir. Yenilebilir film üretiminde yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler gliserol, propilen glikol, sorbitol ve sükrozdan oluşan poliollerdir. Yaygın olmasa da yağ asitleri de plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. En etkili plastikleştirici sudur. Bir plastikleştiricinin etkinliği boyut, şekil ve protein yapısıyla uyumluluk göstermesi gibi faktörlere bağlıdır. Film üretiminde kullanılacak plastikleştiricinin katı veya sıvı halde olması, elde edilecek filmlerin esnekliğini ve geçirgenliğini etkileyebilmektedir.

Katı plastikleştiriciler anti plastikleştirici etkiye sahip olabilir ve geçirgenliği iyileştirirken esnekliği azaltabilirler (Pavlath ve Orts, 2009).

Film çözeltilerine ilave edilen plastikleştiriciler, moleküller arası çekim kuvvetini azaltmakta, polimer zincirleri arasındaki hareketliliği arttırmakta ve böylece filmlerin mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Protein esaslı filmlerin yapısına plastikleştirici ilavesi, filmlerin çok daha sağlam bir yapı kazanmasına yol açarken, plastikleştirici kullanılmadan hazırlanan protein filmler aşırı kırılgan olmaktadır. Plastikleştiriciler, filmlerin mekanik özelliklerini iyileştirirken, diğer yandan su buharı ve gaz geçirgenliklerini önemli ölçüde arttırmaktadır (Dursun ve Erkan, 2009; Pavlath ve Orts, 2009).

2.6.3 Emülgatörler

Emülgatör özelliğine sahip maddeler özellikle kompozit filmlerin üretiminde lipit fazın dağılımını sağlamak, polimerlerin film oluşturma etkinliğini arttırmak ve yüzeyde parlak bir görüntü sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Film üretiminde en yaygın olarak kullanılan emülgatörler, asetilenmiş monogliserit, lesitin, gliserol monopalmitat, tween 60, tween 80, sodyum lauril sülfat ve sorbitan monostearattır. Ayrıca, emülgatör özelliği gösteren ve amfilik karaktere sahip olan proteinler de film üretiminde emülgatör amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Robertson, 2012).

2.6.4 Diğer katkı maddeleri

Yenilebilir film ve kaplamalar, gıdaların kalitesini, raf ömrünü, güvenliğini ve fonksiyonelliğini geliştirmek için üretilen ve gelecek vadeden sistemlerdir. Bireysel olarak yenilebilir filmler, gıda kaplama materyalleri ve aktif bileşiklerin taşıyıcısı olarak kullanılabilirler. Aynı zamanda, gıda içerisindeki heterojen yapıdaki bileşiklerin birbirinden ayrılması için de kullanılmaktadır. Yenilebilir filmler, esmerleşmeyi önleyici ajanlar, antimikrobiyal maddeler, aroma maddeleri, renklendiriciler ve diğer fonksiyonel maddeler gibi gıda katkıları ile birleştirilerek kullanılabilir. Bir gıda maddesinin duyu özellikleri, gıdanın aroma ajanı ilaveli bir yenilebilir film ile kaplanması yoluyla iyileştirilebilmekte ve böylece gıda kalitesi ve kullanımı geliştirilebilmektedir. Yenilebilir filmlerin aktif bileşiklerle birleştirilmesi, bu maddelerin uygulandığı gıdaların tüketici sağlığı üzerine olan etkisini de geliştirmektedir. Örneğin, probiyotik organizmaların yenilebilir filmlere

uygulanması, insan sağığına faydalı yeni ürünlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle yenilebilir ambalajlar gıdaların kalitesini ve işlevselliğini geliştiren aktif bileşikler ve aroma ajanlarının taşınmasında önem arz etmektedir (Pavlath ve Orts, 2009; Robertson, 2012).

Kırmızı et ve kanatlı etlerinin yüzeyinde gelişen mikroorganizmaların gelişmesini önleyerek bu gıdaların raf ömrünü uzatmak ve daha güvenli hale getirmek için yenilebilir filmlerin yapısına antimikrobiyal maddeler ilave edilebilmektedir. Antimikrobiyal filmlerin temel avantajı, gıda yüzeyinde işlemeden sonra bulaşabilecek mikroorganizmaları antimikrobiyal ajanın gıda içerisine difüze olması ile inhibe edebilmesidir. Tüketime hazır gıdaların kalitesi, güvenliği ve raf ömrü, gıdanın yüzeyinde bulunan bozulma etkeni ve patojen mikroorganizmalar tarafından etkilenmektedir. Mikrobiyolojik bozulmaların yaklaşık olarak 2/3'ü, ürünün işlenmesi sırasında değil, işleme sonrası taşıma ve ambalajlama sırasında meydana gelmektedir (Pavlath ve Orts, 2009; Ustunol, 2009).

Yenilebilir filmlerde yaygın olarak kullanılan bazı koruyucular ve antimikrobiyal maddeler benzoat, propiyonat, sorbat, paraben, asitlendirici ajanlar (asetik ve laktik asit), kütleme ajanları (tuz, sodyum nitrit), bakteriyosinler ve doğal koruyuculardan (doğal yağlar, lizozim, sıvı duman, uçucu yağlar) oluşmaktadır (Ustunol, 2009).

Doğal koruyuculardan olan uçucu yağlar üzerine olan araştırmaların sayısı oldukça fazladır. Uçucu yağların antimikrobiyal özellikleri yüz yıllardan beri bilinmesine rağmen, tüketicilerin doğal katkı maddelerine olan ilgisinin artmasından dolayı kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Uçucu yağlar, baharatların ve bitkilerin koku, aroma ve tadından sorumludur. Bu bileşikler antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin yanı sıra, ürünün tadını, aromasını ve kokusunu modifiye etmek için yenilebilir filmlere ilave edilmektedir. Etanolde çözünebilen bu bileşikler içeren film ve kaplamalar hem Gram (+), hem de Gram (–) bakterilere karşı gelişmeyi önleyici etki göstermektedir. Melek otu, anason, havuç, kakule, tarçın, karanfil, kişniş, dereotu, rezene, çemen, sarımsak, Hindistan cevizi, güvey otu, maydanoz, biberiye, adaçayı ve kekik uçucu yağlarının küflerin yanı sıra, bozulma etmeni ve patojen bakterilerin gelişmesini önleyici etkileri araştırılmıştır (Pavlath ve Orts, 2009).

Yenilebilir filmlerin oksijen bariyer özellikleri antioksidan kullanım miktarını sınırlandırmasına rağmen, yağ miktarı yüksek olan ürünlerde ve özellikle kırmızı et ve kanatlı etlerinde daha fazla koruma sağlayabilmek için yapıya ilave

edilebilmektedirler. Bu amaçla çeşitli doğal ve sentetik antioksidan maddeler kullanılmakta ve bu alanda çalışmalar devam etmektedir (Robertson, 2012).

2.7 Yenilebilir Filmlerin Hazırlama ve Gıdalara Uygulama Teknikleri

Yenilebilir filmlerin hazırlanmasında ve gıda ürünlerine uygulanmasında çeşitli yöntemler kullanılmakta ve üretilecek olan filmlerin özelliklerine göre bu uygulama yöntemleri değişiklik göstermektedir.

2.7.1 Hazırlama teknikleri

Yenilebilir filmlerin hazırlanmasında çözücü uzaklaştırma, ısıtarak jelleştirme ve eriyiğin katılaştırılması gibi çeşitli yöntemlerden yararlanılmaktadır. Biyopolimer esaslı yenilebilir filmlerin üretiminde yaygın olarak çözücü uzaklaştırma tekniği kullanılmaktadır. Bu üretim sürecinde sürekli bir yapı oluşturulmakta ve bu yapı, polimer molekülleri arasında kimyasal ve fiziksel etkileşimler ile kararlı hale getirilmektedir. Film oluşturucu çözeltideki makro moleküller su, etanol ya da asetik asit gibi çözücülerde çözündürülmekte ve bu sıvıların içerisine jelleştirici, çapraz bağ yapıcı ve eriyen maddeler ilave edilmektedir. Daha sonra bu çözelti ince bir tabaka halinde bir yüzey üzerine dökülmekte ve kurutulduktan sonra yüzeyden soyularak ayrılmak suretiyle yenilebilir film elde edilmektedir (Pavlath ve Orts, 2009).

Bazı protein filmlerinin (serum proteini, kazein, soya, buğday glütenu) hazırlanmasında proteinlerin jelleşmesi ve pıhtılaşması için çözelti ısıl işleme tabi tutulmakta ve hemen sonrasında soğutulmaktadır. Proteinlerin yapısındaki moleküller arası ve moleküller içi disülfid (-SS) bağları ısıl işlemin etkisiyle ayrılır ve protein denatürasyonu boyunca sülfidril (-SH) gruplarına indirgenir. Film oluşturucu çözelti döküldüğünde -SH bağları polipeptit zincirine bağlanmak için yeniden şekillenir ve böylece film yapısı oluşmuş olur. Lipit esaslı filmlerin üretiminde ise, önce lipit çözeltisi ısıl işlem etkisiyle eritilir ve daha sonra bir yüzey üzerine yayılarak katılaşması sağlanır ve böylece lipit esaslı yenilebilir filmler oluşturulmuş olur (Dangaran vd, 2009; Debeaufort ve Voilley, 2009).

2.7.2 Gıdalara uygulama teknikleri

Yenilebilir filmler ya şeffaf ya da opak görünümde olmakta, ancak gıda uygulamalarında genellikle ürün rengini olduğu gibi yansıtabilen şeffaf filmler tercih edilmektedir. Yenilebilir filmlerin gıdalara uygulanması şu dört yolla gerçekleştirilmektedir:

- ✓ Ürünü film bileşenlerini içeren çözelti içine daldırmak
- ✓ Ürünü çözelti ile boyamak
- ✓ Ürüne çözeltiyi püskürtmek
- ✓ Önce filmi oluşturup, sonra ürüne uygulamak

Bu yöntemlerin ilk üçünde film doğrudan gıda yüzeyini sarmakta ve açıkta bir kısım kalmamaktadır (Pavlath ve Orts, 2009).

Bir filmin uygulanmasının en basit yolu kaplanacak gıdayı doğrudan çözeltiye daldırmaktır. Gıda maddesinin film çözeltisine daldırılması, fazla kaplama materyalinin gıda yüzeyinden akıtılması, sonrasında kaplamanın kurutulması ve katılaştırılması şeklinde uygulanmaktadır. Bu yöntem düzgün olmayan yüzeylerin homojen bir şekilde kaplanması, kaplama materyalinin fazlasının uzaklaştırılması ve yüzeysel olarak kurutulma olanağı gibi avantajlara sahiptir. Büyük hacimli gıdaların kaplanmasına uygun olmamakla beraber, et, balık ve tavuk etlerinin, meyve ve sebzelerin kaplanmasında önerilmektedir (Polat, 2007).

Homojen ve ince bir tabaka elde edilmek isteniyorsa veya bir ürünün belli bir yeri kaplanacaksa boyama metodu kullanılabilir. Boyama metodunda, sıvı formdaki kaplama solüsyonu fırça yardımıyla boyama yapılarak kaplanmak istenen ürünün üzerine sürülür ve kısmi bir kurutma işlemi ardından ürün kaplanmış olur (Polat, 2007).

Püskürtme yöntemiyle gıda yüzeylerine yenilebilir filmlerin uygulanması daldırma yöntemine göre daha ince, düzgün ve tek düze film oluşturmaktadır. Bu yöntem, sadece bir yüzeyinin kaplanması istenen gıdalar için elverişli olup, kaplanmış gıda yüzeyinde ikinci bir film tabakası oluşturmak için de kullanılabilir (McHugh ve Avena-Bustillos, 2012; Polat, 2007).

Önce filmin oluşturulup daha sonra ürüne uygulandığı kaplama yönteminde, film çözeltisi düzgün bir yüzey üzerine istenilen kalınlıkta dökülüp, yayıldıktan sonra

kurutulmaktadır. Bu yöntem, püskürtme ve daldırma yöntemlerine yardımcı olarak kullanılmaktadır. Direkt olarak uygulandığı endüstride görülmemektedir (Polat, 2007).

2.8 Yenilebilir Filmlerin Kullanımını Sınırlayan Faktörler

Raf ömrü kısa olan gıda maddelerinde yenilebilir filmlerin kullanımı, maliyet, uygulanabilirlik, filmlerin mekanik, optik ve gaz bariyer özellikleri, filmlerin mikroorganizmalara karşı gösterdikleri direnç ve duyuşal özelliklerine bağı olarak değışmektedir (Falguera vd, 2011).

Sentetik ambalaj malzemeleriyle yenilebilir filmler kıyaslandığında, filmlerin daha düşük fiziksel ve kimyasal dirence sahip olması, madde geğışlerine karşı daha az direnç göstermeleri ve bu nedenlerle uygulanacak gıda maddesi yelpazesinin oldukça dar olması bu teknolojinin en önemli dezavantajlarıdır. Ayrıca, bu teknolojinin yeni ve tüketiciler tarafından yeteri kadar tanınmamış olması bu ambalajların uygulanmasını kısıtlayan diğeri bir faktördür. Yenilebilir filmler, zayıf mekanik ve gaz bariyeri özelliğine sahip olduğundan, ikinci bir ambalaj malzemesi ile kullanılmak zorundadır ve bu durum üreticiler için ikinci bir ambalaj maliyeti anlamına gelmektedir (Işık vd, 2013).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Artan dünya nüfusuna bağlı olarak çevre kirliliğinin de artması ve bu artışta ambalaj malzemelerinin büyük bir paya sahip olması, ambalaj endüstrisini yeni uygulamalara yönlendirmiştir. Biyolojik olarak bozulabilen malzemelerden yenilebilir film üretimi, uzun bir süredir araştırma konusu olarak ilgi görmekte ve bu konuda çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Protein esaslı yenilebilir filmlerin üretimi, antioksidan ve antimikrobiyal özelliğe sahip katkılarla zenginleştirilmeleri ve çeşitli et ürünlerine uygulamaları ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların birçoğu yeni olamamakla birlikte, tüketicilerin yüksek kalitede ürüne ulaşma isteği, çevre kirliliğinin azaltılabileceği düşüncesi ve yeni pazar oluşumu nedeniyle yenilebilir filmler üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda oldukça artmıştır. Bu kısımda mekanik ayrılmış tavuk etleri, protein esaslı yenilebilir filmler, uçucu yağların antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri, uçucu yağ katkılı filmlerin üretimi ve özellikleri ve uçucu yağ katkılı filmlerin et ve ürünlerinde uygulanması üzerine yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

3.1 Mekanik Ayrılmış Kanatlı Etleri ile İlgili Çalışmalar

Türk Gıda Kodeksi Mekanik Olarak Ayrılmış Kanatlı Eti Tebliği'ne göre mekanik ayrılmış kanatlı eti; kanatlı karkası, karkas parçası veya etli kemiklerden, çiğ kanatlı etinin kas lifi yapısında kayba veya değişikliğe yol açan mekanik bir işlem ile ayrılması sonucunda elde edilen ürün olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2007). Gelişmekte olan toplumlarda tüketiciler, hızlı tüketim alışkanlığı kazandığından tüketime hazır gıdalara olan talep artış göstermektedir. Bu nedenle kemiksiz et satın alımına yönelimin artması, et endüstrisini daha hızlı kemik ayırma proseslerine yönlendirmiş ve bu amaçla mekanik ayırma düzenekleri geliştirilmiştir. İlk olarak balık kılçıklarının ayrılmasında mekanik ayırma sistemleri kullanılmaya başlanmış ve daha sonra kırmızı et ve kanatlı eti endüstrisinde de kullanım yaygınlaşmıştır.

Tüketicilerin bütün kanatlı eti satın alma yerine kemiksiz kanatlı et parçalarını satın alma isteği, bütün ve parça kemikli etlerin satılmasını zorlaştırmıştır. Kanatlı endüstrisinde mekanik ayırma işlemleri ilk olarak yumurta verimi azalan veya yumurta üretimi sonlanan tavuklarda kullanılmış ve bu tavuk etlerini kemiklerinden ayırmak için gerekli işçi maliyetinin yüksek olması mekanik ayırma sistemlerinin gelişmesine

vesile olmuştur. Tüketici talebinin artması ve mekanik ayırma düzeneklerinin verimliliği, kanatlı etlerinin kemiklerinden ayrılmasında kullanımını arttırmıştır. ABD’de yılda 182 milyon tondan daha fazla mekanik ayrılmış kanatlı eti üretildiği bildirilmektedir (Ockerman ve Hansen, 1999).

Mekanik ayrılmış kanatlı etleri, elle ayırma yöntemlerine kıyasla daha fazla kemik iliği, kemik tozları ve daha az bağ doku içermektedir. Mekanik olarak etlerin kemiklerden ayrılması, yağ, kül ve kalsiyum içeriğinin artmasına ve nem ile protein içeriğinin azalmasına yol açmaktadır. Ayrıca, mekanik olarak ayrılmış kanatlı etlerinin bileşimleri hayvanın yaşı, kemik/et oranı, kesme yöntemi, deri miktarı, mekanik ayırıcıların basınç ve diğer ayarları tarafından etkilenmektedir. Mekanik ayrılmış tavuk etlerinin boyun kısımları deri ile birlikte analiz edildiğinde %34 kuru madde, %21.8 yağ, %11.5 protein, %0.70 kül ve %0.03 kalsiyum içerdiği bildirilmiştir. Mekanik olarak ayrılmış tavuk sırt etlerinin deri ile birlikte analiz edilmesi sonucunda etlerin %65.5 neme, %20.20 yağa, %13.7 proteine, %0.6 küle ve %0.04 kalsiyuma sahip olduğu belirlenmiştir (Ockerman ve Hansen, 1999).

Savadkoohi vd (2013) mekanik ayrılmış tavuk etlerinin boyun kısımlarını analiz etmişler ve protein, kül, nem ve yağ miktarlarını sırasıyla %12.87, %1.01, %73.52 ve %7.35 olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar ayrıca bu etlerin su tutma kapasitelerini 2.05 g su/g protein ve emülsiyon kapasitelerini de 107.22 mL yağ/2.5 g örnek olarak bildirmişlerdir. Mekanik ayrılmış tavuk etleriyle üretilen sosis emülsiyonlarının zayıf jel özelliği sergilediği, mekanik ayrılmış sırt etlerinin daha yüksek su tutma ve emülsiyon kapasitesine sahip olduğu ve sırt etlerinden üretilen pişmiş emülsiyonların daha yüksek sertlik ve tutunabilirlik değeri sergilediği belirlenmiştir.

Mekanik ve elle ayrılmış tavuk, hindi ve domuz etlerinin yağ asidi kompozisyonu ve toplam yağ içeriğini kıyaslayan Püssa vd (2009), mekanik ayrılmış etlerin daha yüksek yağ içerdiğini saptamışlardır. Araştırmacılar, mekanik ayrılmış tavuk etlerinin elle ayrılmış tavuk etlerine kıyasla daha yüksek doymuş ve tekli doymamış yağ asidi, buna karşın daha düşük çoklu doymamış yağ asidi içeriğine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Pariza salamı üretiminde sığır eti yerine mekanik ayrılmış tavuk eti kullanım potansiyelinin incelendiği bir başka çalışmada, kırmızı et yerine %30 oranında mekanik ayrılmış tavuk eti ilavesinin salamların duyuusal özellikleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığı bildirilmiştir. Ayrıca, örneklerin tekstür ve renk gibi fiziksel

özelliklerinin de mekanik ayrılmış tavuk eti ilavesiyle önemli değişmediği belirlenmiştir (Raphaelides vd, 1998).

Elle kemiklerinden ayrılmış bütün tavuk etlerinin %69.70 nem, %20.85 protein, %8.90 yağ, %0.98 kül ve %1.60 kollajen içerdiği, buna karşın mekanik ayrılmış bütün tavuk etlerinin %69.85 nem, %20.45 protein, %9.15 yağ, %1.25 kül ve %3.45 kollajen içerdiği saptanmıştır. Aynı çalışmada elle ayrılan etlerin 5.3 mg/100 g demir, 193.5 mg/100 g sodyum, 2.70 mg/100 g alüminyum, 547.5 mg/100 g potasyum ve 16.75 mg/100 g kalsiyum içeriğine sahip olduğu bildirilirken, mekanik ayrılmış etlerin mineral içeriği sırasıyla 5.5, 227, 3.85, 363 ve 162.5 mg/100 g olarak belirlenmiştir (Al-Najdawi ve Abdullah, 2002).

Daros vd (2005), mekanik ayrılmış tavuk etlerinin %64.3 nem, %0.85 kül, %22.65 yağ ve %12.20 protein içeriğine sahip olduğunu belirlemişler ve bu etlerin %60 oranına kadar ısıtılma işlem görmüş sucuk benzeri ürünlere ilavesinin ürünlerin sertlik değerlerini geliştirdiğini bildirmişlerdir.

3.2 Protein Esaslı Yenilebilir Filmlerle İlgili Çalışmalar

Çeşitli tarımsal proteinlerden elde edilen yenilebilir filmler üzerine araştırma ve geliştirme çalışmaları son 20 yıldan fazla süredir yapılmaktadır. Son yıllarda bu konular üzerine olan ilginin artması, petrol kaynaklı polimer ve plastik malzemelerin yerine yenilenebilir kaynakların kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu isteği karşılamak için yenilebilir filmler kazein, peynir altı suyu, soya proteini, mısır zeini, kollajen, buğday glütenu, tüy keratini ve yumurta albümini gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir. Bu proteinler tarımsal ürünlere yeni bir yaklaşım kazandırmış ve tarımsal ürün atıklarının da değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Bu sayede atık değerlendirmeden ekonomik olarak faydalanmak mümkün olmuştur (Dangaran vd, 2009; Pavlath ve Orts, 2009).

Protein kaynaklı yenilebilir filmler, hidrofilik yüzeylere iyi tutunurlar, oksijen ve karbon dioksit gibi gazların geçişine karşı iyi bir bariyer sağlarlar, ancak su geçişine karşı zayıf bir direnç gösterirler (Cutter, 2006). Film ve kaplamalar hem hayvansal hem de bitkisel kökenli proteinlerden yapılabilir. Hayvansal proteinler kazein, serum proteinleri, et proteinleri, yumurta albümini ve tüy keratininden oluşurken, bitkisel proteinler esas olarak buğday proteini, soya proteini ve mısır zeininden oluşmaktadır (Dangaran vd, 2009).

Aydt vd (1991) buğday ve mısır proteinlerinden ürettikleri filmlerin kalınlık, gerilme, kopma uzaması ve su buharı geçirgenliği (SBG) gibi özelliklerini incelemişlerdir. Filmlerin kalınlıkları buğday proteininden üretilenler için 0.140 mm, mısır proteininden üretilenler için ise 0.089 mm olarak belirlenmiştir. Buğday proteininden üretilen filmlere ait gerilme değerleri (1.8 MPa), mısır proteini filmlerinden (0.4 MPa) daha yüksek bulunmuştur. Buğday proteini filmlerine ait kopma uzaması değeri %25 olarak belirlenirken, mısır proteini filmlerinin kopma uzaması değerleri çok düşük olduğundan tespit edilememiştir. Filmlerin SBG değerleri buğday ve mısır proteini için sırasıyla 69.7×10^{-12} mol.m/m².s.Pa ve 22.6×10^{-12} mol.m/m².s.Pa olarak belirlenmiş ve sentetik ambalaj malzemelerinin SBG değerlerinden yüksek oldukları bildirilmiştir.

Sodyum kazeinat filmlerin SBG değerleri üzerine pH, kalsiyum çapraz bağlama ve lipid ilavesinin etkisini araştıran Avena-Bustillos ve Krochta (1993), pH'nın 4.6'ya ayarlanması, kalsiyum ile çapraz bağlama ve bu ikisinin birlikte olan etkisi filmlerin SBG değerlerini sırasıyla %36, %42 ve %43 oranında azalttığını belirlemişlerdir. Film yapısına balmumu ilave edildiğinde ise SBG değerinin sodyum kazeinat filmine kıyasla %90 oranında azaldığı bildirilmiştir.

Farklı pH değerlerinde (6, 8, 10 ve 12) üretilen soya proteini filmlerinin SBG değerleri sırasıyla 3.04, 1.90, 2.54 ve 1.79×10^{-9} g.m/m².s.Pa olarak, oksijen geçirgenlikleri sırasıyla 2.30, 1.33, 0.97 ve 0.83×10^{-18} mol.m/m².s.Pa olarak bildirilmiştir. Aynı çalışmada, filmlerin gerilme değerleri 3.13 ile 5.23 MPa arasında değişirken, kopma uzaması değerleri %66.54 ile 90.27 arasında değişim göstermiştir. Araştırmacılar, alkali derecelerde üretilen filmlerin daha yüksek kopma uzaması sergilediğini, ancak SBG, oksijen geçirgenliği ve gerilme değerlerindeki değişimin önemli olmadığını saptamışlardır (Brandenburg vd, 1993).

Gennadios vd (1993) mısır zeini, buğday glütenu ve buğday glütenu/soya proteini ile ürettikleri filmlerin oksijen geçirgenliklerini sırasıyla 1.8-11.2, 0.9-6.1 ve $0.6-3.8 \times 10^{-18}$ mol.m/m².s.Pa arasında belirlemişlerdir. Buğday glütenu ile üretilen filmler mısır zeini ile üretilen filmlerden daha düşük oksijen geçirgenliğine sahip olmuş ve bu durum araştırmacılar tarafından glüten yapısında bulunan düşük molekül ağırlıklı gliadin ve yüksek molekül ağırlıklı glütenin varlığı ile ilişkilendirilmiştir. En düşük oksijen geçirgenliği buğday glütenu/soya proteini karışımı filmlerinden elde edilmiş ve bu durum farklı protein molekülleri arasındaki çapraz bağlanma ile açıklanmıştır.

Süt proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin mekanik ve su buharı bariyer özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, laktozsuz süt proteinlerinden üretilen filmlerin gerilme ve kopma uzaması değerleri sırasıyla 10 MPa ve %5.2 olarak belirlenmiştir. Laktoz içeren 3 farklı ticari süt proteinleri ile üretilen filmlerin gerilme değerlerinin 5.1 ile 9.1 MPa arasında değişim gösterdiği, kopma uzamalarının ise %12.2 ile 33.3 arasında olduğu saptanmıştır. Laktozsuz süt proteinleriyle üretilen filmlerin SBG değeri 70.3 g.mm/m².gün.kPa olarak belirlenmiş, laktoz içeren süt proteinlerinden üretilen filmlerin SBG değerleri ise 80.1-81.0 g.mm/m².gün.kPa arasında belirlenmiştir (Maynes ve Krochta, 1994).

McHugh vd (1994) serum proteinlerinden üretilen filmlerin SBG değerleri üzerine ısı uygulaması, protein konsantrasyonu ve pH değerinin etkilerini inceledikleri bir başka çalışmada, ısı uygulamasının filmlerin SBG değerleri üzerine önemli etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Protein konsantrasyonunun %8'den %12'ye çıkması, filmlerin SBG değerlerini 2.71 g.mm/m².s.kPa seviyesinden 3.48 g.mm/m².s.kPa seviyesine çıkarmıştır. pH değerinin 6'ya ayarlanmasıyla elde edilen filmlerin SBG değeri, pH değerinin 7 ve 9'a ayarlanmasıyla elde edilen filmlerden daha yüksek olmuş ve bu durum tiol-disülfid bağlarının pH 6'da oluşmamasıyla açıklanmıştır.

Süt proteinlerinden sodyum kazeinat, kalsiyum kazeinat, potasyum kazeinat, serum protein izolatu ve konsantresi kullanılarak yenilebilir filmler hazırlanmış ve filmlerin mekanik özellikleri ile SBG değerleri incelenmiştir. Filmlerin SBG değerleri sırasıyla 12.9, 7.91, 12.57, 10.64 ve 12.12 g.mm/m².s.kPa olarak belirlenmiştir. Mekanik özelliklerden gerilme kuvveti, serum proteini izolatu ile üretilen filmlerde en yüksek (5.94 MPa) olurken, potasyum kazeinat ile hazırlanan filmlerde en düşük (2.97 MPa) olmuştur. Ayrıca, filmlerin kopma uzaması değerleri de %1.45 ile 42.80 arasında değişim göstermiş ve en yüksek kopma uzaması değeri potasyum kazeinat ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir (Banerjee ve Chen, 1995).

Cuq vd (1995), *Sardina pilchardus* balığından kas proteinlerini izole etmişler ve gliserol yardımıyla (35 g/100 g kuru madde) yenilebilir film üretmişlerdir. Bu filmlerin 17.1 MPa gerilme ve %22.7 kopma uzaması değerlerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Kas proteinlerinden üretilen filmlerin SBG değerlerini 3.91×10^{-12} mol.m/m².s.Pa olarak belirlemişler ve birçok protein esaslı filmlerden daha düşük SBG değeri sergilediklerini rapor etmişlerdir.

Serum proteini izolatu ve β -laktoglobulin proteinleri ile farklı gliserol konsantrasyonlarında (%15, 30 ve 40) hazırlanan yenilebilir filmlerin kalınlıkları 0.127-0.138 mm arasında belirlenmiştir. β -laktoglobulin ile hazırlanan filmlerin SBG değerleri serum proteini ile hazırlanan filmlerden daha düşük olduğu ve gliserol konsantrasyonu arttıkça tüm filmlerin SBG değerlerinin de arttığı bildirilmiştir. Serum proteini ile hazırlanan filmlerin oksijene karşı bariyer özelliği, β -laktoglobulin ile hazırlanan filmlerden daha iyi bulunmuştur (Maté ve Krochta, 1996).

Protein miktarı üzerinden %20, 30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ve %10 konsantrasyonda bezelye proteini içerecek şekilde hazırlanan filmlerinin gerilme değerleri 0.69 ile 7.32 MPa aralığında değişim göstermiş ve en düşük değer %50 gliserol ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir. Gliserol konsantrasyonunun azalması filmlerin gerilme değerlerini arttırırken, kopma uzaması değerlerini azaltmış ve en yüksek kopma uzaması miktarı %40 gliserol ile hazırlanan filmlerde tespit edilmiştir. Aynı çalışmada filmlerin SBG değerleri 4.10-7.42 g.mm/m².s.kPa arasında belirlenmiş ve gliserol konsantrasyonunun artması, filmlerin SBG değerlerini arttırmıştır (Choi ve Han, 2001).

Oreochromis niloticus balığından izole edilen kas proteinleri ile hazırlanan yenilebilir filmlerin SBG değerleri, renk ve saydamlık ve mekanik özelliklerinin belirlendiği bir çalışmada, gliserol konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması SBG değerlerini arttırdığı bildirilmiştir. Filmlerin renk ve saydamlık değerlerinin, artan gliserol konsantrasyonu ile azaldığı, buna karşın kopma uzaması değerlerinin ise gliserol moleküllerinin plastikleştirici etkisinden dolayı arttığı saptanmıştır (Paschoalick vd, 2003).

Priacanthus marcracanthus ve *Lutjanus vitta* balıklarının derilerinden elde edilen jelatin ile hazırlanan filmlerin çeşitli özellikleri üzerine plastikleştirici etkisinin incelendiği bir çalışmada, aynı plastikleştirici konsantrasyonunda gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerin kopma uzaması değerlerinin en yüksek olduğu bildirilmiştir. Etilen glikol kullanılarak plastikleştirilen jelatin filmlerin en yüksek gerilme değerine sahip olduğu, plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça da gerilme değerinin azaldığı belirlenmiştir. Araştırmacılar, plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça filmlerin ışıık geçirgenliğinin, kopma uzamasının ve SBG değerlerinin arttığını, ancak gerilme ve sarılık değerinin azaldığını tespit etmişlerdir (Jongjareonrak vd, 2006).

Avena-Bustillos vd (2006), Alaska morina balığı ve somon derisinden jelatin izole ederek yenilebilir film üretmişler ve bu filmlerin SBG değerlerini ticari

jelatinlerle hazırladıkları filmlerle kıyaslamışlardır. Soğuk suda yaşayan balıkların derisinden izole edilen jelatinlerle hazırlanan yenilebilir filmlerin ortalama 0.932 g.mm/m².kPa SBG değerine sahip olduğu, diğer memeli canlılardan izole edilen jelatinlerle hazırlanan filmlerin ise 1.309-1.884 g.mm/m².kPa arasında SBG değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Soğuk suda yaşayan balıklardan izole edilen jelatinle hazırlanan filmlerin daha düşük SBG değerine sahip olması, bu jelatinlerin daha yüksek hidrofobikliğe sahip olmasından ve memeli jelatinine kıyasla daha az prolin ve hidroksi prolin içermesinden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Kılıç balığı (*Makaira mazara*) proteinlerinden farklı pH derecelerinde hazırlanan yenilebilir filmlerin özelliklerini inceleyen Hamaguchi vd (2007), asit ve alkali pH'larda film oluşturma çözeltisindeki protein miktarının arttığını bildirmişlerdir. Asit ve alkali pH derecelerinde filmlerin gerilme değerleri oldukça yüksek belirlenmiş ve en düşük gerilme değeri 1.64 MPa ile pH 7'de saptanmıştır. Filmlerin kopma uzaması değerleri ise pH 1'de en düşük olmuş ve pH değerinin artması kopma uzamasını arttırmıştır. Filmlerin SBG değerleri ise 1.47 ile 1.63×10⁻¹⁰ g/mm.s.Pa arasında değişim göstermiştir.

Dondurulmuş Kocagöz balığının (*Priacanthus tayenus*) proteinlerinden farklı pH değerlerinde yenilebilir filmler üretilmiş ve bu filmlerin gerilme, kopma uzaması, kalınlık, SBG, renk ve saydamlık değerleri incelenmiştir. Film çözeltisine ilave edilen protein miktarının %1'den %2 seviyesine çıkması, filmlerin gerilme ve kopma uzaması değerlerini arttırmış, SBG değerlerini ise azaltmıştır. Film çözeltisinin pH'sı 3'ten 11'e çıkarıldığında, %1 ve %2 protein içeren filmlerin gerilme değerleri sırasıyla 3.31 MPa'dan 3.21 MPa'a ve 3.89 MPa'dan 3.59 MPa'a düştüğü bildirilmiştir. pH'nın alkali değerlere çıkarılması, filmlerin kopma uzaması değerlerini azaltmış ve bu durum proteinler arasında güçlü bir elektrostatik etkileşimin oluşması ile ilişkilendirilmiştir. Aynı protein konsantrasyonu kullanıldığında pH değerinin 3 seviyesinden 11'e çıkarılması filmlerin SBG değerlerini ve kalınlıklarını önemli derecede etkilemediği, ancak protein konsantrasyonunun artması ile SBG değerlerinin ve kalınlıklarının önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Hem protein konsantrasyonu, hem de pH değerinin artması filmlerin *L** ve *b** değerlerini önemli etkilerken, *a** değerleri ve saydamlığı sadece protein konsantrasyonunun artması etkilemiştir (Chinabhark vd, 2007).

%2 ve %3 oranında domuz plazma proteini ve protein miktarı üzerinden %50, 60 ve 70 oranlarında gliserol ile hazırlanan filmlerin çeşitli özellikleri incelenmiş ve

%3 protein ve %60 gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerin en yüksek gerilme değerine sahip olduğu bildirilmiştir. Gliserol konsantrasyonunun %70'e çıkması aynı filmin en yüksek kopma uzaması değerine sahip olmasına yol açmış ve filmlerin SBG değerlerinin ve saydamlıklarının protein ve gliserol konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilendiği saptanmıştır. pH 3 ve 10'da hazırlanan filmlerde sıcaklık değişikliği filmlerin gerilme değerini etkilememiş, ancak bu pH değerlerinde sıcaklığın artması kopma uzaması ve SBG değerlerini arttırmıştır (Nuthong vd, 2009b).

Farklı kaynaklardan elde edilen jelatinlerle üretilen yenilebilir filmlerin mekanik ve oksijen geçirgenliği özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, sığır ve domuz jelatinleri ile sıcak ve soğuk suda yaşayan balıkların derilerinden izole edilen jelatinler kullanılmıştır. Sığır ve domuz kaynaklı jelatinle üretilen filmler, balık kaynaklı jelatinle üretilen filmlerden daha yüksek gerilme ve kopma uzaması değerine sahip olmuştur. Balık jelatini kaynaklı filmler oksijene karşı etkili bariyer özellik sergilerken, sığır ve domuz jelatininden üretilen filmler oldukça zayıf bariyer özelliğe sahip olmuştur. Araştırmacılar, jelatin esaslı filmlerde gözlenen bu farklılığı, jelatinin amino asit kompozisyonu ve sarmal yapısı ile ilişkilendirmişlerdir (Avena-Bustillos vd, 2011).

Kalamar (*Todarodes pacificus*) gövdesinden elde edilen kas proteinleri pH 7'de %0.5 veya %1 oranında tuz çözeltilerinde çözündürüldükten sonra film oluşturulmuş ve filmlerin çeşitli özellikleri incelenmiştir. Sodyum sitrat tuz çözeltisinde proteinlerin çözündürülmesi ile gerilme değeri en yüksek film elde edilmiş ve sodyum asetat tuzu en düşük gerilme değerinin elde edilmesine yol açmıştır. Kopma uzaması açısından üretilen filmler incelendiğinde, en düşük kopma uzaması NaCl çözeltisi ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir. En yüksek SBG değeri %1 NaCl çözeltisi ile hazırlanan filmlerde belirlenirken, en düşük değer sodyum asetat, sodyum benzoat ve sodyum tartarat tuz çözeltileri ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir (Leerahawong vd, 2011a).

Prodpran vd (2012), Kocagöz balığından (*Priacanthus tayenus*) kas proteinlerini izole etmişler ve çeşitli fenolik bileşiklerle zenginleştirilen yenilebilir filmler üretmişlerdir. Film yapısına fenolik bileşiklerin ilavesiyle filmlerin mekanik özelliklerinin geliştiği, buna karşın kopma uzaması değerlerinin azaldığı bildirilmiştir. Araştırmacılar bu durumun fenolik bileşikler ile protein molekülleri arasındaki çapraz bağlanma etkileşiminden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Fenolik bileşiklerle filmlerin zenginleştirilmesi, film rengini ve saydamlığı önemli ölçüde etkilemiş ve filmler UV ışığa karşı etkili bir bariyer özellik göstermiştir. Balık kas proteinlerinden

elde edilen filmlerin fenolik bileşiklerle zenginleştirilmesiyle lipid oksidasyonuna duyarlı ürünlerin ambalajlanabileceği ve böylece gıdaların raf ömrünün uzatılabileceği rapor edilmiştir.

Arjantin hamsisinden izole edilen proteinlerden üretilen filmler üzerine farklı sıcaklık (74, 82 ve 90 °C), gliserol (%30, 35 ve 40) ve protein (%3, 3.5 ve 4) oranlarının etkisini inceleyen Rocha vd (2013), filmlerin kalınlık, SBG, saydamlık ve ΔE değerlerinin bu değişkenlerden etkilenmediğini bildirmişlerdir. Düşük sıcaklık, gliserol ve protein konsantrasyonu kullanılarak hazırlanan filmlerin en düşük çözünürlük ve kopma uzaması sergilediği, buna karşın en yüksek gerilme değerine sahip olduğu belirtilmiştir. Düşük sıcaklık uygulamaları ile üretilen filmlerin daha homojen bir yüzey görüntüsüne sahip olduğu, filmlere yapılan DSC analizi ile 62.2 °C'de endotermik bir pik belirlendiği bildirilmiştir.

Balık proteini izolatu, balık deri jelatini ve bunların farklı oranlarda karışımlarıyla (10/2, 8/2, 6/4, 5/5 ve 0/10) %30 ve %50 oranlarında gliserol kullanılarak pH 3 ve pH 11'de hazırlanan filmlerin gerilme, kopma uzaması, SBG, çözünürlük, renk ve saydamlık gibi özellikleri belirlenmiştir. Gliserol konsantrasyonu arttıkça aynı pH değerlerindeki gerilme değerleri azalmış, kopma uzaması, SBG ve çözünürlük değerleri artmış ve renk ve saydamlık değerleri önemli ölçüde etkilenmemiştir. Balık protein izolatu ile hazırlanan filmler balık deri jelatininden hazırlanan filmlere kıyasla daha düşük gerilme ve kopma uzamasına sahip olmuş, ancak daha yüksek SBG değeri sergilemiştir. Karışım halinde hazırlanan filmlerin yapısındaki balık deri jelatini miktarı arttıkça filmlerin gerilme ve kopma uzaması değerleri artmış, ancak SBG değerleri azalmıştır. Ayrıca, karışım filmlerindeki balık deri jelatini miktarının artması, filmlerin daha yüksek çözünürlük, L^* ve a^* değerlerine ve daha düşük b^* değerlerine sahip olmasına yol açtığı bildirilmiştir. pH 11'de hazırlanan karışım filmlerin saydamlıkları pH 3'te hazırlanan karışım filmlerinden daha düşük olmuştur. Araştırmacılar, alkali pH derecelerinde hazırlanan filmlerin termal açıdan daha kararlı olduğunu, karışım filmlerinde hidrojen bağlarının baskın olduğunu ve filmlerin mikro yapılarında her hangi bir faz ayrımının gözlenmediğini bildirmişlerdir (Arfat vd, 2014a).

Zavareze vd (2014) *Micropogonias furnieri* balığının kas ve atıklarından izole ettikleri proteinler ile yenilebilir film üretmişler ve bu filmlerin mekanik, bariyer ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, %3, 4 ve 5 oranlarında protein içerecek şekilde film çözeltileri hazırlamışlar ve plastikleştirici ajan olarak %30

oranında gliserol kullanmışlardır. Atık proteinlerden üretilen filmlerin, kas proteinlerinden üretilen filmlerden daha yüksek çözünürlük ve opaklık sergilediği bildirilmiştir. Protein konsantrasyonu arttıkça filmlerin gerilme değerlerinin arttığı, ancak kopma uzaması değerlerinin azaldığı belirlenmiş ve genelde atık proteinlerinden üretilen filmlerin daha yüksek gerilme ve kopma uzaması değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir. %3, 4 ve 5 oranlarında kas proteinleri ile hazırlanan filmlerin SBG değerleri sırasıyla 2.25, 2.26 ve 4.10 g.mm/m².gün.kPa olarak, aynı konsantrasyonlarda atık proteinleri ile hazırlanan filmlerde ise sırasıyla 2.50, 2.87 ve 3.26 g.mm/m².gün.kPa olarak belirlenmiştir.

Kanola proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin mekanik, optik ve SBG değerleri üzerine protein ve gliserol konsantrasyonunun etkisini araştıran Chang ve Nickerson (2015), gliserol konsantrasyonu arttıkça %5 ve 7.5 oranlarında protein içeren filmlerin gerilme ve delme kuvveti değerlerinin azaldığını, buna karşın kopma ve delme uzaması değerlerinin arttığını bildirmişlerdir. Protein konsantrasyonu arttıkça filmlerin gerilme ve delme mukavemetleri ile SBG değerlerinin arttığı, buna karşın saydamlıklarının azaldığı belirlenmiştir. Gliserol konsantrasyonunun artması filmlerin daha şeffaf olmasına ve su buharına karşı daha zayıf bariyer özelliği göstermesine neden olmuştur. Bu durum araştırmacılar tarafından, gliserol moleküllerinin plastikleştirici etkisine ve hidrofilik özelliğine bağlanmıştır.

Jelatin hidrolizatlarının balık kas proteini esaslı filmlerin plastikleştirilmesi amacıyla kullanıldığı bir başka çalışmada, film yapısına %30, 40, 50 ve 60 oranlarında %95 hidrolize edilmiş jelatin ilave edilmiş ve aynı oranlarda ilave edilen gliserol ile karşılaştırılmıştır. Gliserol ve hidrolizat oranı arttıkça filmlerin gerilme değerleri azalırken, SBG değerleri artmıştır. Bu durumun, gliserol ve jelatin hidrolizatının film matrisi içerisindeki serbest hacmi arttırmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Gliserol miktarı arttıkça filmlerin kopma uzaması değerleri artmış, ancak hidrolizat miktarının artmasına bağlı olarak kopma uzaması değerleri azalmıştır. Gliserol ve hidrolizat oranındaki artış filmlerin L^* değerlerini önemli düzeyde etkilemezken, a^* , b^* ve saydamlık değerlerini önemli düzeyde etkilemiştir (Nuanmano vd, 2015).

%3, 6 ve 9 oranlarında susam proteini kullanılarak farklı pH (9, 11 ve 12) değerlerinde, farklı sıcaklıklarda (70, 80 ve 90 °C) ve farklı gliserol oranlarında (%10, 30 ve 50) hazırlanan filmlerin gerilme değerleri 0.47-3.03 MPa arasında, SBG değerleri $0.90-1.62 \times 10^{-11}$ g.m/m².gün.Pa arasında ve film çözünürlükleri %51.06-87.00 arasında belirlenmiştir. Yanıt yüzey yöntemine göre yapılan optimizasyon

sonucunda araştırıcılar, optimum film oluşturma çözeltisini %9 protein, pH 12, sıcaklık 90 °C ve %10 gliserol olacak şekilde belirlemişler ve optimum filmin gerilme değerini 2.77 MPa, SBG değerini 1.20×10^{-11} g.m/m².gün.Pa ve çözünürlüğünü %51.86 olarak bildirmişlerdir (Sharma ve Singh, 2016).

Tural ve Turhan (2017c), hamsi atık proteinlerinden ürettikleri filmlerin çeşitli özellikleri üzerine protein ve gliserol konsantrasyonunun etkisini incelemişler ve çok kriterli karar verme yöntemlerinden (TOPSIS) yararlanarak en iyi protein ve gliserol konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Protein konsantrasyonu arttıkça filmlerin kalınlık, kırmızılık, SBG ve çözünürlük değerlerinin arttığı, ancak L^* ve b^* değerlerinin azaldığı belirtilmiştir. Gliserol oranının artmasıyla filmlerin kopma uzamasının, L^* ve b^* değerlerinin arttığı, buna karşın gerilme değerinin azaldığı belirlenmiştir. Filmlerin saydamlıkları gliserol konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiş, protein oranı %3'ten %5'e çıktığında ise önemli azalma sergilemiştir. Araştırıcılar, %4 protein ve %40 gliserol ile hazırlanan film çözeltilerinin mekanik, bariyer, renk ve saydamlık özellikleri aısından en iyi filmi oluşturduğunu rapor etmişlerdir.

3.3 Uçucu Yağların Antioksidan ve Antimikrobiyal Özellikleri ile İlgili Çalışmalar

Uçucu yağlar, bitkilerden ve bitkilerin çeşitli kısımlarından farklı saflaştırma yöntemleri kullanılarak elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan, su buharı ile sürüklenebilen, oda sıcaklığında buharlaşabilen ve keskin kokuya sahip yağ benzeri karışımlar olarak tanımlanmaktadır. Yapılarında aktif bileşikler olarak adlandırılan karvakrol, carvone ve thymol gibi terpenoidler ve sinamaldehit, eugenol ve anethol gibi fenil propanoidler barındırırlar. Bu aktif bileşiklerin büyük bir çoğunluğunu terpen ve izopren türevleri olan terpenoitler oluşturmakta ve uçucu yağlar mono ve diterpen ve bunların oksijenli türevlerinden oluşmaktadır (Başer, 2006; Yuvka, 2014).

Uçucu yağların antioksidan ve antimikrobiyal etkileri yapılarında barındırdıkları etken maddelerin çeşidine, kimyasal yapısına, miktarına, yetiştiği coğrafi bölgenin iklimine, hasat zamanına ve elde edilme yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Uçucu yağların yapısında bulunan fenil hidroksil grupları, oksidasyonun ilk aşamasında oluşan peroksit radikallerinin meydana gelmesini geciktirmekte ve böylece antioksidan özellik göstermektedirler (Farag vd, 1989). Karvakrol ve thymol gibi terpenoidler ve sinamaldehit ve eugenol gibi fenil propanoidler, uçucu yağlarda

fazla miktarda bulunmakta ve bu bileşikler uçucu yağların çeşitli gram (-) ve gram (+) bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite sergilemesinden sorumlu olmaktadır. Terpenoidler, bakteri hücre zarına zarar vererek zarın seçici geçirgen özelliğinin kaybolmasına yol açmakta ve bakteri hücrelerinin ölmesine neden olmaktadır. Fenil propanoidler ise lipofilik karakterlerinden dolayı hücre duvarını delmekte, hücrenin iç kısımlarına ilerleyerek mitokondrinin lipit zarına zarar vermekte ve hücrenin enerji sistemini bozarak hücre ölümüne yol açmaktadır (Helander vd, 1998). Bakteri hücreleri, büyüme ve çoğalma amacıyla kullanmaları gereken enerjilerini hücre zarlarını veya yapısı bozulan hücre organellerini onarmak için kullanacağından, hücre çoğalması durmakta, büyüme yavaşlamakta ve sonunda ölüm gerçekleşmektedir (Lambert vd, 2001; Ultee vd, 1999).

Toksikolojik çalışmaların birçoğu, sentetik antioksidan ve antimikrobiyal katkı maddelerinin kanser hücrelerinin gelişmesini hızlandırdığından, sentetik koruyucu içeren gıdalar yerine doğal koruyucularla muhafaza edilen gıdalar tüketiciler tarafından daha fazla tercih edilmektedir (Önenç ve Açıkgöz, 2005). Gıdalarda lezzet ve aroma verici olarak yaygın şekilde kullanılan baharatlar, yapılarında barındırdıkları uçucu yağlardan dolayı oldukça iyi antioksidan ve antimikrobiyal aktivite sergileyebilmektedir. Baharatlardan izole edilen uçucu yağlar, gıda maddelerini lipit oksidasyonundan ve mikrobiyal bozulmalardan koruyabilmekte ve böylece hem gıdaların raf ömrü uzatılmakta, hem de tüketiciler açısından doğal koruyucu içeren gıdaların tüketilmesi söz konusu olmaktadır.

Dorman vd (2000) karabiber, karanfil, sardunya, melisa, Hindistan cevizi, biberiye ve kekik uçucu yağlarının antioksidan kapasitelerini ABTS yöntemini esas alarak sentetik antioksidanlardan olan BHA, BHT, pyrogallol ve α - tokoferol ile kıyaslamışlardır. Sentetik antioksidanlara ait sonuçları sırasıyla 68.69, 36.31, 68.27 ve 30.71 mmol/L trolox eşdeğeri olarak belirlemişlerdir. Uçucu yağlara ait sonuçlar ise sırasıyla 25.36, 69.05, 5.84, 0.28, 5.0, 61.55 ve 43.39 mmol/L trolox eşdeğeri olarak belirlenmiş ve araştırmacılar, karanfil, kekik ve biberiye yağlarının sentetik antioksidanlar kadar yüksek kapasiteye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Ülkemizin farklı bölgelerinden toplanan *Thymus cilicicus*, *T. canoviridis*, *T. comptus* ve *T. revolutus* türlerinin uçucu yağları ekstrakte edilmiş ve *E. coli* ATCC 25292, *L. monocytogenes* ATCC 7644, *P. aeruginosa* ATCC 27853 ve *S. aureus* ATCC 6538 bakterilerine karşı inhibisyon etkileri disk difüzyon tekniği ile belirlenmiştir. Bitki uçucu yağlarının antimikrobiyal aktiviteleri 8-11 mm arasında

değişmiş, bitki türlerine bağlı olarak önemli değişim göstermemiş ve en düşük inhibisyon çapı *L. monocytogenes* bakterisine karşı belirlenmiştir (Çelen, 2006).

Adaçayı (*Salvia officinalis*) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis*) bitkilerinden elde edilen uçucu yağların antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerini inceleyen Bozin vd (2007), yağların antioksidan kapasitelerini DPPH yöntemine göre belirlemişler ve sonucu EC₅₀ değeri üzerinden sırasıyla 1.78 ve 3.82 µg/mL olarak bildirmişlerdir. %20 konsantrasyonunda biberiye uçucu yağı içeren çözeltilerin *E. coli*, *Salmonella enteritidis*, *S. aureus* ve *B. subtilis* bakterilerine karşı inhibisyon çapları sırasıyla 19.8, 26.6, 17.2 ve 20.2 mm olarak belirlenirken, aynı şartlardaki adaçayı uçucu yağına ait sonuçlar 20.2, 16.6, 24.0 ve 41.4 mm olarak belirlenmiştir.

Kimyon (*Cuminum cyminum*) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis*) uçucu yağlarının antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerini belirleyen Gachkar vd (2007), *E. coli*, *S. aureus* ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı kimyon uçucu yağının inhibisyon çapını sırasıyla 13, 10 ve 17.67 mm olarak belirlemişlerdir. Biberiye uçucu yağının ise aynı bakterilere karşı sırasıyla 16.67, 8.33 ve 16 mm inhibisyon çapına sahip olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar, biberiye uçucu yağının kimyon uçucu yağından daha yüksek %DPPH inhibisyonu sergilediğini ortaya koymuşlardır.

Anason (*Pimpinella anisum*), biberiye (*Rosmarinus officinalis*), defne (*Laurus nobilis*), karanfil (*Syzygium aromaticum*), kekik (*Oreganum onites*) ve kimyon (*Cuminum cyminum*) bitkilerinden buhar damıtma yöntemiyle uçucu yağların elde edildiği bir çalışmada, karanfil ve kekik uçucu yağlarının sırasıyla %98.32 ve %70.67 DPPH inhibisyonu sergilediği belirlenmiştir. Araştırmacılar bu durumu, bu yağların yapısında bulunan eugenol ve karvakrol içeriği ile ilişkilendirmişlerdir. Araştırma sonucunda, bitki uçucu yağlarının antioksidan kapasiteleri arasındaki sıralamanın karanfil>kekik>defne>biberiye>kimyon>anason şeklinde olduğu bildirilmiştir (Basmacıoğlu-Malayoğlu vd, 2011).

Karanfil uçucu yağı ile hazırlanan emülsiyonların antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerini belirleyen Hamed vd (2012), emülsiyon yapısına ilave edilen karanfil yağı arttıkça %DPPH inhibisyonunun arttığını bildirmişlerdir. *S. aureus*, *E. coli* O157:H7, *B. cereus*, *P. aeruginosa* ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı karanfil uçucu yağının inhibisyon çapı sırasıyla 27, 24, 15, 18 ve 20 mm olarak belirlenmiş ve %0.9 oranında uçucu yağ ile hazırlanan emülsiyonların inhibisyon çapları sırasıyla 11.8, 8.0, 7.6, 11.3 ve 9.6 mm olarak tespit edilmiştir.

Soğuk presle üretilen karanfil (*Syzygium aromaticum*) yağının yağ asidi profili, tokol içeriği, antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesinin belirlendiği bir çalışmada, toplam yağ asitlerinin %80'ini linoleik ve oleik asidin oluşturduğu, doymuş yağlardan ise palmitik ve stearik asidin baskın olduğu bildirilmiştir. α - ve γ - tokoferol ile δ - tokotrienol içeriği yönünden karanfil yağının zengin olduğu belirlenmiştir. Karanfil uçucu yağı zeytinyağından daha yüksek %DPPH inhibisyonu göstererek daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olmuştur. *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* ve *B. subtilis* gibi gıda kaynaklı patojen bakterilere karşı karanfil yağının minimum öldürücü konsantrasyonları sırasıyla 17, 25, 22 ve 26 mL/L besi yeri olarak belirlenmiştir (Assiri ve Hassanien, 2013).

Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti'nde doğal olarak yetişen *Thymus* ve *Origanum* cinslerine ait uçucu yağların *E. coli* ATCC 25922, *S. aureus* ATCC 25923, *B. cereus* ATCC 10876, *P. aeruginosa* ATCC 27853 gibi bakterilere ve *Candida albicans* ATCC 90028 gibi mayaya karşı antimikrobiyal aktiviteleri Cantaş (2014) tarafından incelenmiştir. Araştırmacı, bakterilerin inhibisyon çaplarını 6.33 ile 81.66 mm arasında belirlemiş ve bitkilerin yetiştiği bölgelere bağlı olarak antimikrobiyal aktivitelerinin değişiklik gösterdiğini bildirmiştir. Antimikrobiyal aktivite sonuçlarına göre, uçucu yağların en az aktivite gösterdiği mikroorganizma *Pseudomonas aeruginosa* olurken, en fazla aktivitenin *Candida albicans*'a karşı olduğu belirlenmiştir.

Assiri vd (2016) soğuk presle ürettikleri kekik (*Thymus vulgaris* L.) yağlarının yağ asidi profili, fenolik içeriği, antioksidan kapasitesi ve gıdalarda bozulmalara neden olan ve hastalık etmeni bakterilere karşı aktivitelerini incelemişlerdir. Kekik yağındaki en baskın yağ asitlerinin linoleik, oleik, stearik ve palmitik asit olduğu ve kekik yağının 7.3 mg/g gallik asit toplam fenol içeriğine sahip olduğu bildirilmiştir. DPPH yöntemiyle kekik yağının antioksidan kapasitesi belirlenmiş ve %65 DPPH inhibisyonu sağlamıştır. Kekik yağının antimikrobiyal aktivitesi *Salmonella enteritidis*, *S. aureus*, *E. coli* ve *L. monocytogenes* gibi patojen bakterilere karşı disk difüzyon tekniği kullanılarak belirlenmiş ve sırasıyla 13, 30, 25 ve 20 mm olarak tespit edilmiştir.

Karanfil uçucu yağının *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *E. coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı inhibisyon çapının belirlendiği bir başka çalışmada, araştırmacılar sonuçları sırasıyla 21, 18, 19 ve 17 mm olarak bildirmişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre, karanfil uçucu yağının gram (-) ve gram (+) bakterilere

karşı benzer etkiyi gösterdiği ve karanfil uçucu yağının iyi bir antimikrobiyal ajan olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Shahroom vd, 2016)

Karanfil, biberiye ve adaçayı uçucu yağlarının antioksidan özellikleri DPPH analizi ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar BHT'nin antioksidan kapasitesiyle kıyaslanmıştır. Uçucu yağların 200 µg/mL konsantrasyonda çözeltileri hazırlanmış ve %DPPH inhibisyonları sırasıyla %100, %20.25 ve %15.38 olarak belirlenmiştir. Aynı konsantrasyonda hazırlanan BHT'nin antioksidan kapasitesi karanfille aynı sonucu göstermiştir. Aynı çalışmada soya yağının muhafaza süresi üzerine antioksidan ilavesinin etkisi belirlenmiş ve karanfil uçucu yağı katkılı soya yağının en düşük peroksit ve TBA sayısına sahip olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar, sıvı yağların muhafazasında kullanılan sentetik antioksidanlar yerine doğal olan karanfil, biberiye veya adaçayı uçucu yağlarının kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Ghadermazi vd, 2017).

Bölümümüzde yapılan bir çalışmada Tural ve Turhan (2017a) kekik, biberiye ve defne uçucu yağlarının ve bunların 1/1 oranında karışımlarının antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerini araştırmışlardır. Antioksidan kapasite analizleri DPPH ve FRAP yöntemleri esas alınarak, antimikrobiyal aktivite ise *S. aureus*, *E. coli* O157: H7 ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı disk difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kekik uçucu yağının bakterilere karşı inhibisyon çapları sırasıyla 39.33, 28.0 ve 30.67 mm olarak belirlenmiş ve diğer uçucu yağlardan daha fazla antimikrobiyal aktivite sergilediği bildirilmiştir. Uçucu yağ karışımlarının bakterilere karşı sinerjik bir antimikrobiyal etkisinin söz konusu olmadığı belirlenmiştir. Uçucu yağ ve karışımlarının FRAP değerleri 3.67 ile 40.30 mg/mL arasında değişim göstermiş ve en yüksek aktiviteyi defne uçucu yağı sergilemiştir. %DPPH inhibisyonu açısından ise en düşük etki biberiye uçucu yağında (%21.31) belirlenirken, en yüksek etki kekik ve defne uçucu yağı karışımında (%89.48) gözlemlenmiştir. Araştırmacılar, bu uçucu yağların gıda endüstrisinde doğal antimikrobiyal ve antioksidan ajan olarak kullanım potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

3.4 Uçucu Yağlarla Zenginleştirilen Filmlerle İlgili Çalışmalar

Gıdaların raf ömrünün geliştirilmesi amacıyla kullanılan sentetik koruyucuların toksik etkiye sahip olması ve tüketicilerin doğal yöntemlerle korunan gıdalara olan ilgilerinin artması nedeniyle doğal kaynaklardan elde edilen antioksidan ve antimikrobiyal

maddeler ile ilgili çalışmalar son dönemlerde oldukça artmıştır. Bitkilerin çeşitli kısımlarından elde edilen uçucu yağların yenilebilir filmlerde kullanımı, filmlere antioksidan ve antimikrobiyal etkinlik kazandırmanın yanı sıra, uçucu yağ içeriğinde bulunan fenol yapısındaki bileşikler filmlerin fonksiyonel özelliklerini de geliştirebilmektedir. Bu etki, uçucu yağ yapısında bulunan hidroksil gruplar ile proteinler arasındaki etkileşimden ileri gelmekte, çeşitli çapraz bağlanma reaksiyonları meydana gelmekte ve böylece filmlerin mekanik ve bariyer özellikleri değişebilmektedir (Nie vd, 2015).

Pranoto vd (2005b) aljinat esaslı filmleri %0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 oranında sarımsak uçucu yağı ile zenginleştirmiş ve filmlerin *E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* ve *B. cereus* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkilerini incelemişlerdir. Araştırıcılar, *E. coli* ve *S. typhimurium* bakterilerine karşı tüm filmlerin antimikrobiyal aktivite sergilemediğini, *S. aureus* bakterisine karşı %0.2, 0.3 ve 0.4 oranlarında uçucu yağ içeren filmlerin sırasıyla 20.13, 40.67 ve 46.58 mm inhibisyon çapı gösterdiğini bildirmişlerdir. Uçucu yağ içermeyen filmlerin tüm bakterilere karşı antimikrobiyal etki göstermediği ve *B. cereus* bakterisine karşı tüm uçucu yağ konsantrasyonlarında antimikrobiyal aktivite gözlemlendiği rapor edilmiştir. Kontrol filmlerinin gerilme değerleri 66.12 MPa olarak belirlenirken, uçucu yağ ilavesinin gerilme değerlerini 38.67 MPa seviyelerine kadar düşürdüğü bildirilmiştir. %0, 0.1, 0.2 ve 0.3 oranlarında uçucu yağ içeren filmlerin SBG değerleri benzerlik göstermiş, ancak yağ oranının %0.4'e çıkması SBG değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır.

Keklik otu (*Origanum minutiflorum*), biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ve sarımsaktan (*Allium sativum* L.) ekstrakte edilen uçucu yağlar, %1, 2, 3 ve 4 oranlarında serum proteini esaslı filmlerin yapısına ilave edilmişlerdir. Elde edilen filmlerin *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enteritidis*, *E. coli* O157:H7, *L. monocytogenes* ve *Lactobacillus plantarum* bakterilerine karşı disk difüzyon yöntemi kullanılarak inhibisyon çapları belirlenmiştir. %1 oranında uçucu yağ içeren filmlerde tüm bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gözlenmemiş, ancak %2 oranında keklik otu uçucu yağı katkılı filmler bakterilere karşı sırasıyla 18.99, 33.65, 30.28, 29.61 ve 9.30 mm² inhibisyon alanı göstermiştir. Tüm konsantrasyonlarda, biberiye uçucu yağı ile hazırlanan filmler ile %1 ve 2 oranlarında sarımsak uçucu yağını içeren filmler bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite sergilememiştir. Keklik otu uçucu yağı oranının artması, filmlerin tüm bakterilere karşı inhibisyon alanlarının artmasına

neden olmuştur. Araştırmacılar, %3 ve %4 oranında sarımsak uçucu yağı ile hazırlanan filmlerde de antimikrobiyal aktivite belirlemişlerdir (Seydim ve Sarikus, 2006).

Pektin ve elma püresi karışımından üretilen filmlerin yapısına %0.05, 0.075 ve 0.1 oranında kekik, limon ve tarçın uçucu yağları ilave edilmiş ve filmlerin mekanik, bariyer ve *E. coli* O157:H7 bakterisine karşı antimikrobiyal aktivitesi belirlenmiştir. Uçucu yağ ilave edilmeden hazırlanan filmlerin gerilme, kopma uzaması, SBG ve oksijen geçirgenliği değerleri sırasıyla 0.64 MPa, %25.4, 7.04 g.mm/m².s.kPa ve 22.64 cm³.µm/m².gün.kPa olarak belirlenmiştir. Film yapısına uçucu yağ ilavesi filmlerin SBG değerleri üzerine önemli bir etkide göstermemiş, ancak oksijen geçirgenliklerini önemli ölçüde arttırmıştır. Tarçın uçucu yağı ilaveli filmlerin gerilme değerleri diğer filmlerden daha yüksek olmuş ve bu durum ilave edilen uçucu yağ bileşiklerinin polaritesi ile ilişkilendirilmiştir. Uçucu yağ ilavesi tüm filmlerin kopma uzaması değerlerini arttırmış ve bu durum uçucu yağların plastikleştirici etkisi ile açıklanmıştır (Rojas-Graü vd, 2006).

Aljinat ve elma püresi karışımı esaslı filmlerin yapısına %0.1 oranında kekik uçucu yağı ve karvakrol, %0.5 oranında limon uçucu yağı ve sitral ve %0.5 oranında tarçın uçucu yağı ve sinamaldehit ilave eden Rojas-Graü vd (2007), filmlerin mekanik, bariyer ve *E. coli* O157:H7 bakterisine karşı antimikrobiyal aktivitesini incelemişlerdir. Araştırmacılar, film yapısına bitki uçucu yağı ilavesinin SBG ve oksijen geçirgenliği değerleri üzerine etkili olmadığını, ancak gerilme değerlerini azalttığını bildirmişlerdir. Yağ ilave edilmeden hazırlanan kontrol filmlerinin kopma uzaması %51.06 iken, film yapısına yağ ilavesi bu değeri arttırarak %55.50-58.33 arasına çıkarmıştır. Bu durum, uçucu yağların plastikleştirici etkisiyle açıklanmıştır. Karvakrol içeren filmler *E. coli* O157:H7 bakterisine karşı en yüksek antimikrobiyal aktiviteyi göstermiş ve antimikrobiyal aktivite sırası karvakrol>kekik yağı>sitral>limon yağı>sinamaldehit>tarçın yağı şeklinde belirlenmiştir.

Mercanköşk (*Oreganum heracleoticum*) ve kekik (*Thymus vulgaris*) uçucu yağları %0, 1, 2, 3, 4 ve 5 oranlarında soya proteini filmlerinin yapısına ilave edilmiş ve filmlerin *E. coli* Tip 1, *E. coli* O157:H7, *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *L. plantarum* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon tekniği ile belirlenmiştir. Film yapısına ilave edilen uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça bakterilere karşı sergilenen antimikrobiyal aktivitenin de arttığı bildirilmiştir. Genelde *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* Tip 1 bakterilerine karşı kekik uçucu yağı daha yüksek antimikrobiyal aktivite sergilerken, *E. coli* O157:H7 ve *L. plantarum* bakterilerine

karşı mercanköşk uçucu yağı katkılı filmler daha yüksek aktivite göstermiştir (Karagöz, 2007).

Antimikrobiyal ajan olarak %1 üzüm çekirdeği özü, 10.000 IU/g nisin ve %0.16 EDTA ile zenginleştirilen soya proteini filmlerinin fiziksel ve antimikrobiyal özelliklerini inceleyen Sivarooban vd (2008), üzüm çekirdeği özü ilaveli filmlerin kalınlık, delme kuvveti ve gerilme değerlerinin diğer filmlerden önemli ölçüde yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Film yapısına üzüm çekirdeği özü ilave edildiğinde filmlerin daha koyu bir renk aldığı ve L^* değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bütün antimikrobiyal ajanların birlikte kullanılması ile hazırlanan filmlerin *L. monocytogenes* popülasyonunu 2.9 log, *E. coli* O157:H7 popülasyonunu 1.8 log ve *Salmonella typhimurium* popülasyonunu ise 0.6 log düzeyinde azalttığı tespit edilmiştir.

%0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik, karanfil ve tarçın uçucu yağlarını içeren kitosan esaslı filmlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra, *L. monocytogenes*, *S. aureus*, *Salmonella enteritidis* ve *P. aeruginosa* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri de belirlenmiştir. Kekik uçucu yağı içeren filmlerin, test edilen tüm bakterilere karşı karanfil ve tarçın uçucu yağı ile hazırlanan filmlerden daha yüksek inhibisyon alanına sahip olduğu bildirilmiştir. Kekik ve karanfil uçucu yağının film yapısına ilavesi, filmlerin nem içeriklerini (%17.80-28.38), sudaki çözünürlüklerini (%25.97-30.62), su buharı transfer hızını (0.00233-0.00571 g/m².s) ve kopma uzaması değerlerini (%25.31-42.70) arttırdığı tespit edilmiştir. Filmlere tarçın uçucu yağı ilavesinin gerilme değerlerini arttırdığı ve nem miktarı ile suda çözünürlüğü azalttığı saptanmıştır (Hosseini vd, 2009).

Sorbitol ile plastikleştirilen serum proteini izolatu filmlerine %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında keklik otu (*Origanum vulgare*) uçucu yağı ilave eden Zinoviadou vd (2009), filmlerin SBG değerlerini 8.5-11.0 g.mm/m².s.kPa arasında belirlemişler ve önemli değişim sergilemediğini bildirmişlerdir. Artan su aktivitesine karşın filmlerin denge nem içeriklerinin 0.64 su aktivitesi değerine kadar önemli düzeyde artmadığı, ancak bu a_w değerinden daha yüksek değerlere çıkıldığında önemli düzeyde nem kazanarak denge nem içeriklerinin arttığı belirlenmiştir. Araştırmacılar, filmlerin nem sorpsiyon izotermelerini BET ve GAB modellerine göre hesaplamışlar ve uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin tek tabaka nem içeriklerinin kısmen azaldığını bildirmişlerdir. Uçucu yağ içermeyen kontrol filmlerinin gerilme ve kopma uzaması değerleri sırasıyla 12 MPa ve %5.7 olarak belirlenmiş ve uçucu yağ ilavesinin gerilme değerlerini

azalttığı tespit edilmiştir. Diğer yandan, %0.5 ve 1 oranlarında uçucu yağ ilavesi filmlerin kopma uzaması değerlerini arttırmış ve bu durum film yapısının uçucu yağ ilavesiyle heterojen bir yapıya sahip olması ile ilişkilendirilmiştir.

Atarés vd (2010a) tarçın ve zencefil uçucu yağları ile sodyum kazeinat filmleri hazırlamışlar ve uçucu yağ ilavesi ile filmlerin mekanik özelliklerinin önemli düzeyde etkilenmediğini belirlemişlerdir. Film yapısına uçucu yağ ilavesinin SBG değerlerini kısmen azalttığı ve tarçın uçucu yağı ilavesiyle filmlerin optik özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği bildirilmiştir. Zencefil uçucu yağı ile hazırlanan filmlerin mikroskop görüntüleri, pürüzlü bir yüzey oluştuğunu, lipid damlacıklarının kümeleştiğini ve filmlerin yüzey parlaklığının azaldığını ortaya koymuştur. Ayrıca, tarçın uçucu yağı katkılı filmlerin daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu ve böylece bu filmlerin lipid oksidasyonuna duyarlı ürünlerde oksidasyonu geciktirici olarak kullanılabileceği araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Kitosan esaslı filmlere %0.5, 1, 2 ve 3 oranlarında bergamot (*Citrus bergamia*) uçucu yağı ilave edilerek hazırlanan filmlerin SBG değerleri, uçucu yağ içermeyen kontrol filmlerinde 124×10^{-11} g/m.s.Pa olarak belirlenirken, uçucu yağ içeren filmlerde sırasıyla 130.2, 86, 92 ve 65×10^{-11} g/m.s.Pa olarak belirlenmiştir. Film yapısına ilave edilen uçucu yağ oranı arttıkça gerilme ve kopma uzaması değerlerinin sırasıyla %80.53 ve %92.27 oranında azaldığı ve bu azalmaların istatistiksel olarak önemli olduğu bildirilmiştir. Bergamot uçucu yağı ile zenginleştirilen kitosan esaslı filmlerin narenciye meyvelerinde çürümeye neden olan *Penicillium italicum* küfüne karşı antifungal etkileri incelenmiş ve uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça küf gelişmesinin de azaldığı bildirilmiştir. En yüksek uçucu yağ konsantrasyonunda küf gelişimi 5 gün süreyle tamamen engellenmiş ve depolama süresince kontrole kıyasla 2 log azaldığı belirlenmiştir (Sánchez-González vd, 2010).

Farklı konsantrasyonlarda bergamot, limon ve çay ağacı uçucu yağları ile hazırlanan kitosan ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) filmlerinin *L. monocytogenes*, *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı inhibisyon etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada, filmlerin tümü bakterilere karşı etkili antimikrobiyal aktivite sergilemiştir. Çay ağacı uçucu yağı ile hazırlanan kitosan ve HPMC filmleri *E. coli* gelişimini tamamen inhibe ederken, çay uçucu yağı ilaveli HPMC filmleri *L. monocytogenes* gelişimini ve bergamot uçucu yağı ilaveli HPMC filmleri de *S. aureus* gelişimini inhibe etmiştir (Sánchez-González vd, 2011).

Thymus capitatus uçucu yağı ile hazırlanan patates nişastası filmlerin mekanik, bariyer ve antimikrobiyal özelliklerini belirleyen Ehivet vd (2011), %2.5 oranında nişasta içeren filmlerin en yüksek gerilme değerine sahip olduğunu ve %40 oranında sorbitol ile plastikleştirilen filmlerin en düşük SBG değeri sergilediğini bildirmişlerdir. *Salmonella enteritidis*, *E. coli* O157:H7 ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri, uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça artış göstermiş ve *Salmonella enteritidis* ve *E. coli* O157:H7 bakterilerine karşı belirlenen inhibisyon çapı, *L. monocytogenes* bakterisine karşı belirlenen çaptan daha yüksek bulunmuştur. En yüksek inhibisyon alanı 18.43 mm² ile *S. enteritidis* bakterisine karşı %2 oranında uçucu yağ ile hazırlanan nişasta filmlerinde belirlenmiştir.

Merluccius capensis balığından izole edilen proteinlerle hazırlanan filmlerin yapısına protein miktarı üzerinden 0.025, 0.05, 0.1 ve 0.25 mL kekik uçucu yağı ilave edilmiş ve filmlerin mekanik, bariyer, optik ve antioksidan özellikleri belirlenmiştir. Film yapısına ilave edilen uçucu yağ miktarı arttıkça kalınlık ve SBG değerlerinin azaldığı, optik özelliklerin ve mekanik özelliklerden delme kuvveti ve gerilme değerlerinin önemli düzeyde değişmediği bildirilmiştir. Uçucu yağ içermeyen kontrol filmlerinin delme deformasyonu %54.56 olarak belirlenmiş ve 0.025, 0.05, 0.1 ve 0.25 mL/g protein uçucu yağ içeren filmlerin bu değerleri sırasıyla %115.41, %99.63, %93.78 ve %87.87 olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, uçucu yağ içermeyen kontrol filmlerinde çok düşük miktarda antioksidan kapasite belirlemişler ve bu durumu protein yapısında bulunan serbest sülfidril gruplarına sahip triptofan, metionin ve tyrosin amino asitleri ile ilişkilendirmişlerdir. Film yapısına uçucu yağ ilavesi filmlerin antioksidan kapasitelerini arttırmış ve en yüksek antioksidan aktivite 0.25 mL yağ/g protein içeren filmlerde belirlenmiştir (Pires vd, 2011).

Serum proteinleri ile hazırlanan filmlerin yapısına %0.5 ile %9 arasında değişen oranlarda çeşitli uçucu yağlar (keklik otu, karanfil, çay ağacı, kişniş, dağ kekiği, defne, biberiye ve adaçayı) ilave edilmiş ve gram pozitif (*L. innocua* ve *S. aureus*) ve gram negatif (*S. enteritidis* ve *Pseudomona fragi*) bakterilere karşı inhibisyon alanları belirlenmiştir. Mikroorganizmalara karşı en fazla direnç gösteren filmler, yapılarında keklik otu ve karanfil uçucu yağı barındıran filmler olarak belirlenmiş ve diğer filmlerin %5'ten daha yüksek konsantrasyonda uçucu yağ içerdiğinde antimikrobiyal aktivite sergilediği bildirilmiştir. Keklik otu ve karanfil uçucu yağı haricindeki yağları içeren filmler, yüksek uçucu yağ konsantrasyonlarında bile *S. aureus* ve *S. enteritidis* bakterilerine karşı inhibe edici etki sergilememiştir (Fernández-Pan vd, 2012).

Moradi vd (2012), %0.5 ve 1 oranlarında yabani İran kekiği (*Zataria multiflora*) uçucu yağı, %1 oranında üzüm çekirdeği ekstraktı ve her ikisinin karışımını kullanarak kitosan esaslı filmler üretmişler ve bu filmlerin mekanik, optik, fiziksel ve antioksidan özelliklerini belirlemişlerdir. Film yapısına biyo-aktif bileşiklerin ilave edilmesi, filmlerin kalınlıklarını önemli düzeyde etkilemezken, gerilme ve kopma uzaması değerlerini önemli ölçüde azalttığı saptanmıştır. Uçucu yağ ilavesinin film yüzeylerinin su damlası temas açılarını kontrol filmine kıyasla arttırdığı, ancak üzüm çekirdeği ekstraktı ilaveli filmlerde bu değerlerin önemli değişmediği belirlenmiştir. Filmlerin su içerisine atılmasıyla belirlenen kabarma indeksi, kontrol filmlerinde %29 olarak belirlenirken, biyo-aktif bileşiklerle zenginleştirilen filmlerde %51 ile %521 arasında değişim göstermiştir. Kekik yağı ve üzüm çekirdeği ekstraktının birlikte kullanıldığı filmler gri renkte görülürken, kontrol filmleri ve kekik uçucu yağı içeren filmler sarı renkte görülmüştür. Filmlerin toplam fenol içerikleri üzüm çekirdeği ekstraktı içeren örneklerde oldukça yüksek bulunmuş ve en yüksek %DPPH aktivitesi, %1 kekik uçucu yağı ve %1 üzüm çekirdeği ekstraktı karışımı ile hazırlanan filmlerde tespit edilmiştir.

Protein miktarı üzerinden %25, 50 ve 100 oranlarında zencefil, zerdeçal ve havlıcan uçucu yağları ile hazırlanan balık deri jelatini esaslı filmlerin çeşitli özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmada, uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin gerilme ve L^* değerlerinin azaldığı, ancak kopma uzaması değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Uçucu yağ miktarı arttıkça filmlerin SBG değerlerinin azaldığı ve bu durumun uçucu yağların sahip olduğu hidrofobik özellikten kaynaklandığı bildirilmiştir. Filmlerde yapılan FT-IR analizi, uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin 2877, 2922 ve 1732 cm^{-1} dalga boylarında gösterdiği pik şiddetlerinin arttığını ve bundan dolayı filmlerin daha hidrofobik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin sıcaklığa bağlı olan kütsel değişimlerinin azaldığı belirlenmiştir. Film kesitlerinden alınan mikroskop görüntüleri, %50'den daha fazla uçucu yağ kullanılması durumunda çift katlı film yapısının oluştuğunu ortaya koymuştur. Zerdeçal ve havlıcan uçucu yağları ile hazırlanan filmler, zencefil uçucu yağı içeren filmlerden daha yüksek DPPH ve ABTS radikal giderme etkisi sergilediği tespit edilmiştir (Tongnuanchan vd, 2013).

Serum proteini konsantrisi ile hazırlanan filmlerin yapısına %0.8 ve 1.5 oranlarında tarçın uçucu yağı ilave eden Bahram vd (2014), filmlerin SBG ve suda çözünürlük değerlerinin kontrol filmine kıyasla sırasıyla %38.03 ve %29.4 oranında

azaldığını belirlemişlerdir. Film yüzeylerinin su damlası temas açıları kontrol örneklerinde 30.16° olarak belirlenirken, %0.8 ve 1.5 oranlarında uçucu yağ ilave edilen filmlerde sırasıyla 36.76° ve 57.20° olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, su damlası temas açılarının uçucu yağ oranına bağlı olarak artmasını, filmlerin hidrofobik özelliklerinin artması ile ilişkilendirmişlerdir. Kontrol filmleri 0.82 MPa gerilme ve %36.58 kopma uzaması değerlerine sahip olurken, %0.8 ve 1.5 oranlarında uçucu yağ içeren filmler sırasıyla 0.54 ve 0.56 MPa gerilme değerine ve %26.36 ve %34.9 kopma uzaması değerine sahip olmuştur. Uçucu yağ içermeyen filmlerin *Bacillus subtilis*, *Lactobacillus lactis*, *L. monocytogenes* ve *E. coli* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivite sergilemediği, uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin antimikrobiyal aktivitelerinin arttığını bildirilmiştir.

Arjantin hamsisi (*Engraulis anchoita*) protein izolatu ile hazırlanan filmlere %0, 0.5, 0.75 ve 1.5 oranlarında sorbik ve benzoik asit ilave edilen bir başka çalışmada, filmlerin fiziksel, mekanik ve antimikrobiyal özellikleri (*E. coli* O157:H7, *L. monocytogenes*, *S. enteritidis* ve *S. aureus*) belirlenmiştir. Sorbik ve benzoik asit oranının %0.5'ten %1.5'e çıkarılması filmlerin gerilme değerlerini azaltmış, ancak kopma uzaması, renk farklılığı, opaklık, su buharı geçirgenliği ve suda çözünürlük gibi özellikleri arttırmıştır. Organik asit içeren filmlerin yüzey görüntülerinde mikro gözenekler belirlendiği ve bu nedenle filmlerin mekanik ve SBG özelliklerinin olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Kontrol filmleri antimikrobiyal aktiviteye sahip olmazken, %1.5 oranında sorbik ve benzoik asit içeren filmler *E. coli* O157:H7, *L. monocytogenes* ve *S. enteritidis* bakterilerine karşı en yüksek inhibisyon etkisi sergilemiş, ancak *S. aureus* bakterisine karşı etkili olmamıştır. Fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilen antimikrobiyal özelliğe sahip filmlerin çeşitli ürünlerin raf ömrünü uzatabileceği araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Rocha vd, 2014).

Lee vd (2015b) tavukyağından izole ettikleri proteinlerden %5 protein ve %40 plastikleştirici (gliserol, sorbitol ve karışımları) kullanarak filmler hazırlamışlar ve sorbitol oranı arttıkça filmlerin gerilme ve kopma uzaması değerlerinin arttığını, SBG değerlerinin azaldığını ve en iyi filmin 3/2 gliserol/sorbitol karışımından elde edildiğini belirlemişlerdir. Elde edilen en iyi filme antioksidan ve antimikrobiyal aktivite kazandırmak amacıyla %1 oranında mercanköşk, kişniş ve karanfil uçucu yağı ilave edilerek filmler hazırlanmıştır. Film yapısına ilave edilen uçucu yağ türü, filmlerin mekanik özelliklerini etkilemiş ve en iyi fiziksel özellik sergileyen film, karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmler olarak tespit edilmiştir. Uçucu yağ içermeyen

kontrol filmi 3.49×10^{-9} g.m/m².s.Pa SBG değerine sahip olurken, mercanköşk, kişniş ve karanfil uçucu yağı içeren filmler sırasıyla 2.59, 2.71 ve 2.93×10^{-9} g.m/m².s.Pa SBG değerine sahip olmuştur. Kontrol filmlerinin *E. coli* O157:H7, *S. enteritidis*, *L. monocytogenes* ve *S. aureus* bakterilerine karşı inhibe edici etkileri gözlenmezken, karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmlerin bu bakterilere karşı sırasıyla 13.49, 13.55, 14.55 ve 16.61 mm inhibisyon çapı sergilediği belirlenmiştir.

Badem ve ceviz yağları (%0.5 ve 1 oranlarında) kullanılarak hazırlanan serum proteini filmlerinin optik (renk ve saydamlık), mekanik (gerilme ve kopma uzaması), bariyer (su buharı, oksijen ve karbondioksit), yüzey (su damlası temas açısı) ve mikroyapısal özellikleri Galus ve Kadzińska (2016) tarafından belirlenmiştir. Film yapısına ilave edilen yağ oranı arttıkça lipidlerin partikül boyutlarının azaldığı ve bu durumun filmlerin mekanik özelliklerinin azalmasına yol açtığı bildirilmiştir. Yağ ilaveli filmlerin heterojen bir mikro yapıya sahip olduğu ve bundan dolayı filmlerin opaklık değerlerinin kontrol filmlerine kıyasla arttığı belirlenmiştir. Hidrofobik özelliğe sahip yağların film yapısına ilavesi, SBG değerini ve su damlası temas açısını azalttığı, oksijen ve karbondioksit geçirgenliğini ise arttırdığı saptanmıştır. Araştırmacılar, badem yağının daha güçlü plastikleştirici etkiye sahip olduğunu ve serum proteini esaslı filmlerin modifikasyonunda daha etkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

Bölümümüzde gerçekleştirilen bir çalışmada Tural ve Turhan (2017b) %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik uçucu yağı ilaveli hamsi atık proteini filmlerinin fiziksel, mekanik, bariyer ve antioksidan özelliklerini incelemişlerdir. Uçucu yağ ilaveli filmlerin kontrol filmlerine kıyasla daha yüksek kopma uzaması, SBG değeri ve oksijen geçirgenliğine sahip olduğu, buna karşın daha düşük çözünürlük ve gerilme değeri sergilediği bildirilmiştir. Film yapısına kekik uçucu yağı ilave edildiğinde filmlerin saydamlığı azalmış, ancak sadece %1.5 oranında uçucu yağ ilave edildiğinde bu azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Uçucu yağ ilaveli filmlerin heterojen bir yüzey yapısına ve düzgün kesit görüntüsüne sahip olduğu, kontrol filmine kıyasla daha düşük camsı geçiş sıcaklığı sergilediği bildirilmiştir. Film yapısına ilave edilen uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin DPPH ve FRAP yöntemleri esas alınarak belirlenen antioksidan kapasitelerinin artış gösterdiği saptanmıştır.

%4 fındık proteini ve %3 karanfil uçucu yağı kullanılarak hazırlanan film çözeltilerine farklı süre (2, 4 ve 6 dak.) ve şiddetlerde (%50, 75 ve 100 amplitude) ultrason uygulanan bir çalışmada, film çözeltilerinin partikül boyutları nano boyuta

indirilmiş ve bu çözeltilerden elde edilen filmlerin çeşitli özellikleri belirlenmiştir. Ultrason uygulama süresi ve şiddeti arttıkça filmlerin kalınlık, suda çözünürlük ve saydamlıklarının arttığı ve bu durumun film çözeltisindeki partikül boyutunun azalmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Filmlerin mekanik özelliklerinden gerilme değeri, ultrason uygulamasına bağlı olarak artış gösterirken, kopma uzaması değerleri azalma eğiliminde olmuştur. Film yapısına karanfil uçucu yağı ilavesi, *L. monocytogenes*, *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivite kazandırmış ve ultrason uygulaması ile bu özelliğin geliştiği tespit edilmiştir. Bu durumun antioksidan kapasite sonuçlarında da benzer olduğu ve ultrason uygulaması ile film çözeltilerinin partikül boyutlarındaki azalmanın, antimikrobiyal ve antioksidan aktivitelerin gelişmesine neden olduğu bildirilmiştir (Gul vd, 2018).

3.5 Yenilebilir Filmlerin Et ve Ürünlerine Uygulanması ile İlgili Çalışmalar

Taze etlerin ambalajlanmasında genellikle su buharı geçirgenliği düşük, bununla birlikte oksijen ve karbondioksit geçirgenliği yüksek ambalajlar tercih edilmektedir. Yüksek gaz geçirgenliğine sahip materyallerle ambalajlama, üründe mikrobiyal gelişim için elverişli bir ortam sağlamakta, eğer vakum ambalaj uygulanmamışsa, soğuk muhafazada aerobik psikrotrof bakteriler baskın hale gelmektedir. Psikrotrof bakteriler içerisinde, etlerin bozulmasında etkili olanlar *Pseudomonas* cinsi bakterilerdir. Vakum ambalaj ve oksijen geçirgenliği düşük ambalaj materyalleri *Pseudomonas* gelişimini inhibe edebilmekte, ancak fakültatif anaerob olan laktik asit bakterilerinin gelişimini engelleyememektedir. Bu nedenle, taze etlerin depolama süresince bozulmayı geciktirerek korunması amacıyla geliştirilmekte olan modern ambalaj teknolojileri önem taşımaktadır (Karagöz, 2007; Quintavalla ve Vicini, 2002).

Son yıllarda, geleneksel olarak bir gıda ambalaj materyalinden beklenen korumanın yanında, ek avantajlar sağlayan çeşitli ambalaj materyalleri ve teknolojileri üzerinde çalışılmaktadır. Sadece bariyer özelliğinden dolayı basit bir koruma sağlayan klasik ambalajlama tekniklerine ek olarak günümüzde daha kaliteli ve güvenli gıda temini için istenen fonksiyonları karşılamada etkili “aktif ambalajlama” ya da “interaktif ambalajlama” teknolojileri giderek önem kazanmaktadır (Karagöz, 2007).

Lazarus vd (1976), Ca-aljinat ile kaplanan kuzu karkaslarında mikrobiyal kaliteyi inceledikleri bir çalışmada, aljinat ile kaplanmış kuzu karkasında soğukta 7

gün depolamadan sonra yüzeydeki toplam mikrobiyal sayının plastik esaslı ambalajlamaya kıyasla önemli derecede azaldığını belirlemişlerdir. Aljinat kaplamaların, taze biftek dilimi, pirzola, derili tavuk butu ve kuzu karkaslarında nem kaybını azaltarak sululuk özelliklerini iyileştirdiğini bildirmişlerdir.

Cutter ve Siragusa (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, sterilize edilmiş yağsız ve yağlı sığır kas dokuları *Brochothrix thermosphacta* ile aşılınmış ve daha sonra 4 farklı gruba (kontrol, 100 µg/ml nisin uygulanmış, kalsiyum aljinat ile kaplanmış ve 100 µg/ml nisin içeren kalsiyum aljinat ile kaplanmış) ayrılmışlardır. Buzdolabı şartlarında 0, 7 ve 14 günlük depolama sürelerinde *Brochothrix thermosphacta* popülasyonu incelenmiş ve 0. günde kontrol grubu ve aljinat jeli ile kaplanan örneklerin mikroorganizma sayıları 3.24 ve 3.17 log kob/g olarak belirlenmiştir. Nisin ile muamele edilen örneklerde aynı gün 2.80 log kob/g düzeyinde canlılık tespit edilirken, aljinat jeline ilave edilen nisin ile kaplanan örneklerde canlılık 1.30 log kob/g'dan daha düşük olmuştur. 7. günde nisin içeren jel ile kaplanan örneklerdeki *Brochothrix thermosphacta* popülasyonu 6.56 log kob/g olarak belirlenirken, kaplanmamış, nisin ilave edilmiş ve kalsiyum aljinat ile kaplanmış örneklerde sırasıyla 7.18, 6.92 ve 7.04 log kob/g olarak bulunmuştur. 14. günde, bütün örneklerdeki popülasyonun 7 log kob/g'dan daha büyük olduğu bildirilmiştir.

Jambon, pastırma ve Bologna tipi sosis gibi işlenmiş et ürünlerinde yüzeydeki bakteriyel bozulmaları önlemek için asetik asit, propiyonik asit, laurik asit ve sinamaldehit ile zenginleştirilen kitosan esaslı antimikrobiyal film uygulamalarının araştırıldığı bir çalışmada, laktik asit bakterilerinin antimikrobiyal ajanlardan çok fazla etkilenmediği, buna karşın *Enterobacteriaceae* üyelerinin gelişmesinin geciktirildiği tespit edilmiştir. En iyi etki, sinamaldehit ile hazırlanan filmlerle kaplanmış kuru Bologna tipi sosislere tespit edilmiş ve bunun nedeni kurutma işleminin antimikrobiyal ajanın salınımını geciktirmesiyle açıklanmıştır (Ouattara vd, 2000).

Wu vd (2000) yapmış oldukları bir çalışmada, buğday glütenu, soya proteini, karragenan ve kitosan ile hazırlanan yenilebilir filmleri, pişmiş köftelerin nem kaybını ve lipit oksidasyonunu önlemek için kullanmışlardır. Buzdolabında 3 günlük bir depolama sonunda kaplanmamış kontrol örnekleri ile kaplanmış örnekler arasında nem kaybı açısından önemli bir farklılık belirlenmemiştir. Ayrıca kaplanan tüm örneklerin nem kaybı değerleri polivinil klorit (PVC) filmlerle kaplanan örneklerle aynı düzeyde bulunmuştur. Buğday glütenu, soya proteini ve karragenan filmi ile ambalajlanan örneklerin TBA değerleri ve hekzanal miktarları, kaplanmamış örneklerden önemli

düzeyde düşük olmuştur. Lipit oksidasyonunun kontrolünde buğday glütenu, soya proteini ve kitosan filmlerin etkili olmadığı bildirilmiştir.

Farklı şekillerde hazırlanan nişasta, aljinat ve tokoferol karışımı yenilebilir filmlerle kaplanmış pişmiş sığır eti köftelerinin 4 °C’de depolama boyunca kalitelerini inceleyen Wu vd (2001), köftelerin ağırlık ve nem kayıplarını, TBA ve hekzanal oluşum miktarlarını belirlemişlerdir. Nişasta-aljinat karışımı filmler ile kaplanan köfteler nem kaybının kontrol edilmesinde oldukça etkili olurken, lipit oksidasyonunun kontrolünde etkili olmamıştır. Tokoferol içeren filmler ise, tokoferol içermeyen filmlerle kıyaslandığında oksidasyonu önemli derecede geciktirmiştir. Ancak, yenilebilir filmlerle kaplanan örneklerden elde edilen sonuçlar, polyester torbalarda vakum ambalajlanmış örneklerden daha yüksek oksidasyon ve nem kaybı göstermiştir.

Antimikrobiyal (p-aminobenzoik asit ve/veya sorbik asit) katkılı serum proteini esaslı filmlerle kaplanan Bologna ve fermente sosisler, üç önemli patojen (*L. monocytogenes*, *E. coli* O157:H7 ve *S. enterica*) ile inoküle edilmiş ve buzdolabı şartlarında 21 gün süreyle depolanmışlardır. Depolama sonunda antimikrobiyal ajan içeren filmlerle kaplanan örnekler, kontrol örneklerine göre üç patojen açısından sırasıyla 3.4, 3.6 ve 3.1 log düzeyinde azalma sergilemiştir. Örneklerin mezofilik aerobik bakteri, laktik asit bakterisi, maya ve küf sayıları antimikrobiyal ajan içermeyen film ile kaplanan örneklerde ve kaplanmamış kontrol örneklerinde benzer sonuçlar gösterirken, antimikrobiyal ajan içeren filmlerle kaplanan örneklerde diğer kontrol gruplarından daha az olduğu bildirilmiştir (Cagri vd, 2002).

Nisin ve/veya kalsiyum propiyonat içeren zein yenilebilir filmleri ile kaplanan tüketime hazır tavuk etlerinin buzdolabı şartlarında yüzeyinde bulunabilecek *L. monocytogenes*’i kontrol etmek için Janes vd (2002) tarafından yapılan çalışmada, nisin içeren zein yenilebilir filmlerin tüketime hazır tavuk etlerinde *L. monocytogenes* gelişiminin önlenemediği belirtilmiştir. 4 °C’de 16 gün depolamadan sonra kontrol örneklerinde 6.8 log kob/g olan *L. monocytogenes* sayısı, zein-etanol-nisin ve zein-etanol-nisin-kalsiyum propiyonat karışımları kullanılarak hazırlanan filmlerle kaplanan örneklerde 4.5-5.0 log kob/g düzeyine kadar düşürülebilmektedir.

Hindi sosislerinde *Listeria monocytogenes*’in gelişmesini önlemek için laurik asit ve nisinin soya esaslı filmlerde kullanımını araştıran Dawson vd (2002), kontrol filmleri ile kaplanan sosislerin buzdolabı şartlarında *L. monocytogenes* miktarını 21 günde 0.5 log arttırdığını bildirmişlerdir. Buna karşın nisin, laurik asit ve nisin ile

laurik asit karışımını içeren filmlerle kaplanan sosislerde 21 günlük depolama sonucunda canlılığın 10^6 'dan 10^5 seviyesine kadar düştüğünü bildirmişlerdir.

Cagri vd (2003) serum proteini izolatlarından, kollajenden ve doğal kılıflardan elde etmiş oldukları kaplama materyallerine antimikrobiyal etkinlik kazandırma amacıyla p-aminobenzoik asit ilave etmişler ve bu filmleri sosislere uygulayarak *Listeria monocytogenes* gelişimini önlemeyi amaçlamışlardır. Serum proteini izolatu ve %1 düzeyinde antimikrobiyal ajan kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin 10^3 kob/g düzeyinde *L. monocytogenes* ile aşılamanın sosis örneklerine uygulanması ve buzdolabında 42 günlük depolanması sonucunda, örneklerde *L. monocytogenes* popülasyonunun değişmediği, buna karşın antimikrobiyal ajan içermeyen serum protein izolatu, kollajen ve doğal kılıflarla kaplanan örneklerde 2.5 log düzeyinde bir artış meydana geldiği bildirilmiştir. %1 düzeyinde antimikrobiyal ajan içeren serum protein izolatu filmleri ile kaplanan örneklerde yapılan mezofilik aerobik bakteri, laktik asit bakterisi, maya ve küf sayımı sonuçları, diğer kılıflarla kaplanan örneklerden 1 ila 3 log arasında daha düşük olduğu bildirilmiştir.

%1 oranında güvey otu ve kırmızıbiber uçucu yağı ile bu ikisinin karışımı (1/1) kullanılarak hazırlanan süt proteini esaslı filmler, sığır eti dilimlerinde patojen bakterilerin gelişimini kontrol etmek ve 4°C'de örneklerin raf ömrünü uzatmak için uygulanmıştır. Kırmızıbiber uçucu yağı içeren filmler daha yüksek antioksidan aktivite göstermesine rağmen, güvey otu uçucu yağı içeren filmlerle kaplanan ürünler lipid oksidasyonu yönünden daha stabil olduğu belirlenmiştir. 10^3 kob/cm² düzeyinde *E. coli* O157:H7 ve *Pseudomonas* türleri ile aşılamanın et dilimleri filmle kaplandıktan sonra, güvey otu yağının her iki bakteriye karşı daha etkili olduğu belirlenmiştir. Filmle kaplanmayan örneklerle kıyasla güvey otu uçucu yağı ile kaplanan örneklerde *Pseudomonas* türlerinde depolama sonunda 0.95 log düzeyinde bir azalma olduğu gözlemlenirken, *E. coli* O157:H7 seviyesinde 1.12 log düzeyinde azalma gözlemlenmiştir (Oussalah, 2004).

Zivanovic vd (2005), *E. coli* O157:H7 ve *L. monocytogenes* ile inoküle edilen Bologna dilimleri arasına anason, fesleğen, kişniş ve kekik uçucu yağı ilaveli kitosan filmlerini yerleştirmişler ve tüm filmlerin antimikrobiyal aktivite sergilediğini belirlemişlerdir. Ancak, uçucu yağ içeren filmler kıyaslandığında, her iki patojene karşı en güçlü inhibisyon etkisini kekik uçucu yağı içeren filmlerin gösterdiği bildirilmiştir. 2×10^6 kob/mL bakteri inoküle edilmiş Bologna dilimleri %2 kekik uçucu yağı içeren kitosan filmleriyle kaplanmış ve 10 °C'de 5 gün depolandıktan sonra *L.*

monocytogenes sayısının 1.25×10^2 kob/mL düzeyine, *E. coli* O157:H7 sayısının ise 2.51×10^2 kob/mL düzeyine düştüğü tespit edilmiştir.

Tavuk göğüs etlerinin kızartılması esnasında kaplama maddelerinin etkinliğini belirlemek amacıyla yapılan bir başka çalışmada, değişik oranlarda (%0, 1 ve 2.5) metil selüloz (MC) çözeltileri hazırlanmış ve tavuk göğüs etleri bu çözeltilere daldırılarak kaplanmıştır. Kaplanmış örnekler 190 °C’de kızartma işlemine tabi tutulmuştur. %1 ve %2.5 oranında MC kullanılarak hazırlanan filmlerle kaplanan örneklerin kaplamaya tutunma değerleri kontrol örneklerinden yüksek çıktığı belirlenmiş ve bunun nedeni metil selülozun bağlanma yeteneği ve viskozitesi ile ilişkilendirilmiştir. %2.5 oranında hazırlanan çözeltiye daldırılan örneklerin daha az kızartma kaybı gösterdiği belirlenmiştir (Maskat vd, 2005).

Güney Afrika’nın geleneksel bir ürünü olan sığır eti biltongu, 10^6 - 10^7 kob/g düzeyinde *Staphylococcus aureus* ile aşılandıktan sonra kazein ve serum proteini karışımından elde edilen kompozit filmlerle kaplanmıştır. Kontrol örnekleri üzerine aşılama yapılmaksızın saf su püskürtülmüş ve kaplama işleminden sonra her iki örnek grubuna da 4 kGy düzeyinde ışınlama işlemi uygulanmıştır. Işınlamanın ve kaplamanın etkinliğini belirlemek amacıyla *Staphylococcus aureus* sayısı, aerobik bakteri sayısı, maya ve küf sayısı belirlenmiştir. Işınlama tüm örneklerde mikrobiyal yükü önemli derecede azaltıcı etki göstermiş, buna karşın yenilebilir filmler ile kaplanmış örneklere yüksek nem içeriğinden dolayı önemli bir etki göstermediği belirlenmiştir (Nortje vd, 2006).

Hindi sosislerinde *Listeria monocytogenes* gelişimini durdurmak amacıyla soya protein filmlerine ilave edilen üzüm çekirdeği ekstraktı, yeşil çay ekstraktı ve nisin veya bunların belirli oranlardaki karışımlarının etkinliğinin belirlendiği bir çalışmada, sosis örnekleri 10^6 kob/g düzeyinde aşılandıktan sonra film oluşturuç çözelti içerisine daldırılarak kaplanmıştır. Kontrol amacıyla hazırlanan örnekler, antimikrobiyal ajan içermeyen film çözeltilerine daldırılarak hazırlanmış ve daha sonra tüm örnekler 4 veya 10 °C’de 28 gün boyunca depolanmıştır. 28 günlük depolama sonunda *L. monocytogenes* popülasyonunun (7.1 log kob/g), nisin ile birlikte %1 düzeyinde üzüm çekirdeği veya yeşil çay ekstraktından herhangi biri kullanıldığında 2 log’dan daha fazla azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, hem nisin, hem de doğal ekstraktları içeren yenilebilir film kaplamaların tüketime hazır et ürünlerinde *L.*

monocytogenes gelişimini ve bulaşmasını kontrol edebilmek için kullanılabileceği bildirilmiştir (Theivendran vd, 2006).

Yeşil çay yaprağı ekstraktı içeren pektin kaynaklı yenilebilir filmlerin ışınlanmış domuz eti köftelerinin kalitesi üzerine etkisinin araştırıldığı bir başka çalışmada, 10 °C’de 14 gün depolanan pişmiş köftelere fiziko-kimyasal, mikrobiyolojik ve duyu analizler uygulanmıştır. Pişmiş örnekler, kaplanmamış, pektin filmle kaplanmış ve %0.5 yeşil çay ekstraktı içeren pektin filmle kaplanmış olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır. Örnekler kaplandıktan sonra 0 ve 3 kGy dozunda ışınlamaya tabi tutulmuştur. Vakum paketlenmiş kontrol grubuna kıyasla yenilebilir filmlerle kaplanan köftelerde lipit oksidasyonu önemli ölçüde azalmış ve serbest radikal göçü artmıştır. Kaplanmış köfte örneklerinin kaplanmamış örneklerden daha yüksek düzeyde nem içeriğine sahip olduğu, toplam aerobik bakteri sayısının ışınlamanın yanı sıra kaplama işleminden de önemli derecede etkilendiği bildirilmiştir (Kang vd, 2007).

%2.5 mısır ve %5 zeytin yağı içeren pektin filmleri ile %2.5 mısır ve zeytin yağı içeren jelatin/sodyum aljinat kompozit filmlerinin sosis üretiminde kullanıldığı bir başka çalışmada, pektin ile elde edilen filmlerin ticari üretime daha uygun olduğu belirlenmiştir. Kompozit filmle kaplanan örneklerdeki nem kaybının, pektin ile kaplanan örneklerden daha düşük olduğu bildirilmiştir. Depolama boyunca tüm örneklerde lipit oksidasyonu ilerlemesine rağmen, kompozit filmle üretilen sosislerde daha düşük oksijen geçirgenliği gözlemlenmiştir (Liu vd, 2007).

L. monocytogenes’in tüketime hazır kızartılmış sığır etlerinde inhibisyonu için kitosan filmlerin kullanıldığı çalışmada, çözücü olarak farklı oranlarda asetik asit ve laktik asit kullanılmış ve pişmiş etler 6.50 log kob/g’dan daha yüksek düzeyde aşılındıktan sonra film çözeltisine daldırılarak kaplanmıştır. Buzdolabı koşullarında depolanan örneklerde 0, 7, 14, 21 ve 28. günlerde bakteri sayımı yapılmıştır. Depolamanın 14 ve 28. günlerinde kitosanla kaplanan örnekler kaplanmayan örneklerden önemli derecede farklılık göstermiştir. Asetik asit kullanılarak hazırlanan film çözeltisi, laktik asit kullanılandan daha etkili bulunmuştur. Sonuç olarak, tüketime hazır gıdaların yüzeyinde *L. monocytogenes*’in inhibe edilebilmesi için kitosan kaplamaların kullanılabileceği önerilmiştir (Beverly vd, 2008).

Kateşinlerle zenginleştirilen deniz yosunu (*Gelidium corneum*) yenilebilir filmlerinin buzdolabında depolanan sosislerde antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, kateşin ilavesinin filmlerin gerilme kuvveti ve su buharı geçirgenliğini arttırdığı bildirilmiştir. *E. coli* O157:H7 ve *L.*

monocytogenes türleri ile aşılamanın sosis örnekleri daha sonra yenilebilir filmlerle kaplanarak buzdolabında depolanmış ve filmle kaplanan örneklerde bu bakteriler açısından kontrol örneklerine kıyasla önemli bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca, kateşin ilave edilmiş filmlerle kaplanan sosislerde oksidasyonun daha geç meydana geldiği bildirilmiştir (Ku vd, 2008).

Domuz bifteklerinde *Listeria monocytogenes*'in kontrolü için antimikrobiyal ajan ilave edilmiş kitosan kaplamaların kullanımının incelendiği bir çalışmada, kitosan filmlerinin *L. monocytogenes* gelişimi üzerine olan etkisi önce sıvı besi yeri ortamında denenmiştir. Sıvı besi yerinde kitosan filmleri, gelişimi sınırlandırmaya rağmen, bifteklerde aynı etkiyi göstermemiştir. Bu nedenle film çözeltisi içerisine farklı oranlarda nisin, sodyum laktat, sodyum diasetat, potasyum sorbat ve sodyum benzoat gibi antimikrobiyal maddeler ilave edilmiş ve bu çözelti içerisine önceden *L. monocytogenes* ile aşılanmış biftekler daldırılmıştır. Daha sonra film oluşumu için kurutulan örnekler oda sıcaklığında 10 gün boyunca depolanmıştır. Antimikrobiyal ajan ilave edilmiş kitosan filmlerin *L. monocytogenes* gelişimini sınırlandırdığı veya yavaşlattığı belirlenmiştir. Sodyum laktat içeren filmle kaplanan biftekler, en güçlü antimikrobiyal aktivite göstermiş ve bu etkinlik 4°C'de 12 haftalık depolama ile belirlenmiştir. Depolama sonunda örneklerdeki *L. monocytogenes* miktarı başlangıçtaki aşılama miktarından daha düşük olmuştur (Mu vd, 2008).

Nisin ilave edilmiş selüloz yenilebilir filmler, *L. monocytogenes* inhibisyonu için vakum ambalajlanmış sosislere uygulanmıştır. Düşük miktarda (625 IU/ml) nisin içeren selüloz filmlerle kaplanan sosis örnekleri, kontrol örnekleri ile kıyaslandığında buzdolabında 14 günlük depolama sonunda önemli bir farklılık göstermemiştir. Buna karşın, yüksek miktarda (2500 IU/ml) nisin ile hazırlanan selüloz filmler ile kaplanan sosislerde *L. monocytogenes* sayıları yaklaşık olarak 2 log düzeyinde azalma göstermiştir. Sosislerde yapılan toplam aerobik mikroorganizma sayımları, her iki filmle kaplanan örneklerde de benzer sonuç göstermiş ve 14 günlük buzdolabında depolama sonunda yaklaşık olarak 3.3 log düzeyinde azalma sağlamıştır. Bu sonuçlara dayanarak, selülozdan üretilen filmlere antimikrobiyal madde ilave edilmesinin et ürünlerinin raf ömrünü uzatabileceği bildirilmiştir (Nguyen vd, 2008).

Dondurulmuş domuz etlerinin kalitesini geliştirmek için yenilebilir filmlerle kaplanması üzerine yapılan çalışmada, kaplama maddesi olarak sodyum aljinat ve CaCl₂ kullanılmış ve en uygun oranları belirlemek için denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda %3 sodyum aljinat ve %7 CaCl₂ ile hazırlanan filmlerin en iyi

sonuçları verdiği bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bu filmlerle kaplanan örneklerin çözünme kaybı, kesme kuvveti ve TBA sayısının azaldığı, toplam ve sarkoplazmik proteinlerin çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, sodyum aljinat filmlerle kaplanan donmuş domuz etlerinin kalitesinin korunabileceğini göstermiştir (Yu vd, 2008).

Derin yağda kızartma boyunca tavuk nuggetlerinin su tutma davranışlarını geliştirmek ve yağ alımlarını azaltmak için Martelli vd (2008) tarafından yapılan çalışmada, metil selüloz ve kassava nişastası kullanılarak kızartma işleminden önce kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Film oluşturmak için farklı miktarlarda plastikleştirici olarak gliserol kullanılan çalışmada, plastikleştirici miktarının su tutma üzerine önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Kassava nişastası ve %25 gliserol kullanılarak hazırlanan kaplamaların, nugget örneklerinin yağ alımını ve son ürün yağ miktarını önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. Kaplanmış örnekler kontrol örnekleri ile kıyaslandığında daha koyu ve daha parlak sarı renge sahip olduğu bildirilmiştir. Kaplandıktan sonra kızartma işlemine tabi tutulan örneklerin sertlik değerleri azaldığından, kesme kuvveti kontrol örneklerinden daha düşük belirlenmiştir.

Güvey otu uçucu yağı ile zenginleştirilen serum protein izolatı filmlerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin ve taze ette bozulmaya neden olan mikroorganizmalara karşı etkinliklerinin belirlendiği bir çalışmada, %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında uçucu yağ kullanılmıştır. Buzdolabında depolama boyunca etlerde toplam renk değişiminde ve renk doygunluğunda çok az farklılık tespit edilmiştir. Mikrobiyolojik açıdan bakıldığında ise, toplam bakteri ve *Pseudomonas* sayıları %1.5 oranında uçucu yağ kullanımı ile önemli derecede azaltılmış, laktik asit bakterilerinin gelişmesi ise tamamen durdurulmuştur. Bu sonuçlara dayanarak araştırmacılar, taze etin raf ömrünü uzatmak amacıyla güvey otu uçucu yağı ve serum proteini izolatları kullanılarak üretilen filmlerin oldukça etkili olabileceğini belirtmişlerdir (Zinoviadou vd, 2009).

Kırmızı et ve kanatlı etlerinde gıda kaynaklı patojenleri inaktive etmek için bitki antimikrobiyallerinin kullanıldığı yenilebilir elma filmleri ile ilgili yapılan bir çalışmada, *Salmonella enterica*, *E. coli* O157:H7 ve *Listeria monocytogenes* türlerine karşı antimikrobiyal aktivite belirlenmiştir. Bu türlerle 10^6 ve 10^7 kob/g seviyesinde aşıl原因 ürünler daha sonra 3 farklı oranda (%0.5, 1.5 ve 3) sinamaldehit ve karvakrol içeren filmlerle ambalajlanmış ve 23 ve 4 °C’de 3 gün bekletmeden sonra örnekler alınıp mikroorganizma sayıları tespit edilmiştir. Hem *S. enterica* ve hem de *E. coli* O157:H7’ye karşı en yüksek aktivite, 23 °C’de bekletilen %3 antimikrobiyal madde

içeren filmlerle kaplanan tavuk göğüs etlerinde belirlenmiştir. 4 °C’de bekletilen ve sinamaldehit içeren filmlerle kaplanan örnekler, aynı şartlarda karvakrol ile kaplanan örneklerden daha yüksek antimikrobiyal aktivite göstermiştir. *L. monocytogenes* ile aşılaman jambon örneklerinde ise, karvakrol içeren filmlerin daha üstün antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Genel olarak 23 °C’de tespit edilen *L. monocytogenes* inaktivasyonu, 4 °C’de tespit edilenden daha yüksek olmuştur. Ayrıca ilave edilen antimikrobiyal maddeler filmlerin fiziksel özellikleri üzerine çok az etki göstermiştir. Sonuç olarak bu patojen mikroorganizmaların kontrol edilebilmesinde antimikrobiyal ajanları içeren yenilebilir filmlerin kullanılabileceği araştırmacılar tarafından önerilmiştir (Ravishankar vd, 2009).

Bufalo eti köftelerinin raf ömrünü uzatmak için farklı oranlarda (%0, 2, 4 ve 6) hazırlanan aljinat filmlerin kullanıldığı bir çalışmada, kaplanan örnekler polietilen torbalar içerisinde buzdolabı şartlarında depolanmıştır. Kaplanan köfteler kontrol örnekleri ile kıyaslandığında daha düşük seviyelerde kesme kuvveti, TBA sayısı, tirozin değeri, toplam bakteri sayısı, psikrofilik bakteri sayısı, maya ve küf sayısı gösterdiği bildirilmiştir. Depolama boyunca tüm test sonuçları artış göstermesine rağmen, kaplanan örnekler kaplanmayan örneklerden daha düşük seviyelerde kalmıştır. %2 aljinat filmi ile kaplanan köftelerin duysal açıdan en yüksek kabul edilebilirliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Chidanandaiah vd, 2009).

Greyfurt tohumu veya yeşil çay ekstraktı ile agar içeren deniz yosunu ve jelatin kompozit filmlerinin fiziksel özelliklerinin ve domuz bifteklerine uygulanmasının incelendiği bir çalışmada, ekstrakt içeren filmlerin gerilme kuvveti ve su buharı geçirgenliği kontrol filmlerine kıyasla daha yüksek olmuştur. Antimikrobiyal maddelerin miktarı arttıkça *E. coli* O157:H7 ve *L. monocytogenes* gelişimi önemli ölçüde azalmıştır. 10⁶ kob/g düzeyinde domuz bifteklerine aşılaman bu patojen türlerde, greyfurt ekstraktı içeren filmle kaplanan örneklerde 0.69-1.11 log düzeyinde, yeşil çay ekstraktı ile kaplanan örneklerde 1.05-1.14 log düzeyinde bir azalma tespit edilmiştir. 10 günlük depolama sonunda yeşil çay ekstraktı içeren filmle kaplanan örneklerde TBA sayısı 1.87 mg MDA/kg düzeyinde iken, greyfurt ekstraktı içeren film ve kontrol filmi ile kaplanan örneklerde sırasıyla 2.08 ve 2.46 mg MDA/kg düzeyinde olmuştur (Hong vd, 2009).

Gliserol içeren sodyum kazeinat filmlerinin pişmiş hindi göğüs etlerinde oksidasyon üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada, örnekler 22, 42 ve 58µm kalınlığında filmlerle kaplanmış ve buzdolabında depolanarak 1, 2, 3 ve 4. günlerde

oksidasyon analizlerine tabi tutulmuştur. Kaplanmamış örneklerin TBA ve hekzanal değerleri (sırasıyla yaklaşık 6 mg MDA/kg ve 8 mg hekzanal/kg), kaplanmış örneklerden (3 mg MDA/kg ve 3 mg hekzanal/kg) daha yüksek olarak belirlenmiştir. Duyusal değerlendirme sonuçları da kaplanmamış örneklerin daha fazla acılaştığını, buna karşın kaplanmış örneklerin daha yüksek kabul edilebilirliğe sahip olduğunu göstermiştir (Caprioli vd, 2009).

Jelatinle kaplanmış domuz fileto etlerinin buzdolabı şartlarında oksidatif dayanıklılığını belirlemeye çalışan Herring vd (2010), %0, %10 ve %20 oranında jelatin sıvı çözeltisi ile örnekleri kaplamışlardır. TBA sayısı, hem demir içeriği, metmiyoglobin miktarı ve renk değişikliği kaplama yapılan örneklerde önemli derecede farklılık göstermiş ve böylece kontrol örneklerine göre kalite özelliklerini daha uzun süre korumuşlardır. Depolama boyunca %10 ile %20 jelatin içeren çözelti ile kaplanan örnekler arasında önemli bir farklılık olmadığı saptanmıştır.

Biyolojik olarak parçalanabilir polivinil alkol (PVA)-nişasta filmlerinin, antioksidan ve antimikrobiyal ilavesinden sonra ambalaj olarak kullanılabilirliğini araştıran Wu vd (2010), PVA-nişasta kompozit filmlere yeşil çaydan elde edilen kateşinleri ilave etmişlerdir. Kateşinlerin artan miktarlarda ilave edilmesiyle gerilme direnci ve uzamanın azaldığı belirlenmiştir. 1000 ppm düzeyinde kateşin ilavesinin, aerobik mikroorganizmaların gelişimini durdurduğu model çalışmayla belirlenmiştir. Model çalışmadan elde edilen sonuçları doğrulamak amacıyla, buzdolabı şartlarında çiğ dana etlerine uygulama yapılmış ve 1000 ppm seviyesinde ilave edilen kateşinlerin etkili bir antimikrobiyal ve antioksidan aktivite gösterdiği bildirilmiştir.

Antimikrobiyal madde (Na-laktat ve ϵ -polilisin) içeren serum protein izolatlarından elde edilen filmlerin taze etlerde bozulma etkeni mikroorganizmalara karşı etkinliklerinin incelendiği bir çalışmada, etlerde toplam bakteri sayısı belirlenerek filmlerin antimikrobiyal aktivite etkinlikleri değerlendirilmiş ve ϵ -polilisin içeren filmlerin toplam bakteri sayılarını önemli derecede azalttığı bildirilmiştir. Aynı zamanda bu antimikrobiyal madde ile oluşturulan filmler, etlerde laktik asit bakterilerinin gelişimini de tamamen durdurmuştur (Zinoviadou vd, 2010).

Lim vd (2010) sosislerin ambalajlanmasında agar içeren deniz yosununa karvakrol ilave ederek hazırladıkları yenilebilir filmleri kullanmışlardır. Film çözeltisine karvakrol ilavesi su buharı geçirgenliğini önemli ölçüde azaltmış, buna karşın gerilme kuvveti ile uzama miktarını arttırmıştır. Besi yeri ortamında karvakrol miktarının arttırılması ile *E. coli* O157:H7 ve *L. monocytogenes* gelişiminin azaldığı

bildirilmiştir. Hazırlanan filmlerin sosislere uygulanması ile depolama boyunca mikrobiyal gelişim ve lipit oksidasyonu önemli derecede azalmış ve böylece raf ömrü uzatılabilmektedir.

Taze kırmızı et dilimlerinin raf ömrünü uzatmak amacıyla düşük yoğunluklu polietilen ile birleştirilen kitosan filmlerinin konu edildiği bir başka çalışmada, kitosan antimikrobiyal madde olarak kullanılmış ve aktivitesinin belirlenmesi amacıyla, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* ve *Salmonella enteritidis* gibi patojen bakterilerden yararlanılmıştır. Etlere uygulamada ise, et rengi ve etin mikrobiyal yükü göz önüne alınarak raf ömrü değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, film yapısına ilave edilen kitosan konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak patojen türlerin gelişmesinde inaktivasyon sağlanmıştır. Etlere uygulandıklarında ise, buzdolabı şartlarında yüzeydeki mikrobiyal yük azaltılamazken, et dilimlerinin kırmızı rengi önemli derecede korunmuştur (Park vd, 2010).

Çeşitli sentetik antimikrobiyal maddeler kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin ev tipi haşlanmış hindi eti ve hindi dilimlerine uygulanması üzerine yapılan bir araştırmada, örnekler 3 log kob/g düzeyinde *Listeria monocytogenes* ile aşılandıktan sonra kaplanmış. Daha sonra örnekler 22 °C’de 7 gün depolanmıştır. Kaplayıcı madde olarak aljinat, karragenan, pektin, ksantan gam ve nişasta veya bunların karışımları kullanılmıştır. Haşlanmış ve işlenmiş hindi etlerinde kaplamaların etkinlikleri benzer sonuçlar göstermiştir. Haşlanmış hindi etlerinin kaplanmamış olan kontrol örneğinde 7 gün sonunda *L. monocytogenes* sayısı 7.9 log kob/g düzeyinde iken, nisin/sodyum laktat veya sodyum laktat/sodyum diasetat antimikrobiyal ajan içeren filmlerle kaplanan örneklerde bu sayı 3.0-4.9 log kob/g düzeyinde olmuştur. İşlenmiş hindi etlerinde kaplanmamış örneklerde *L. monocytogenes* sayısı 6.5 log kob/g düzeyinde iken, nisin/sodyum diasetat veya nisin/sodyum laktat içeren filmlerle kaplanan örneklerde 7 gün sonunda 1.5-1.7 log kob/g düzeyinde olmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında seçilen antimikrobiyal ajanlar aljinat film çözeltilerine ilave edilmiş ve elde edilen filmler 3 log kob/g düzeyinde aşılana ev tipi haşlanmış hindilere ve işlenmiş hindi ürünlerine uygulanarak 4 °C’de 8 hafta depolanmışlardır. Sodyum laktat/potasyum sorbat içeren aljinat filmleri *L. monocytogenes* gelişimini yavaşlatmış ve ev tipi haşlanmış örneklerde son sayıyı 4.3 log kob/g düzeyine yükseltirken, işlenmiş hindi etlerinde 6.5 log kob/g düzeyine yükseltmiştir. Bu etlerin kaplanmamış olan örneklerinde ise son sayı sırasıyla 9.9 log kob/g ve 7.9 log kob/g düzeyinde olmuştur. Bu çalışma, aljinat kaynaklı antimikrobiyal filmlerin tüketime hazır kanatlı

etlerinde soğuk şartlarda depolama boyunca güvenliği ve kaliteyi geliştirici olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Juck vd, 2010).

Farklı oranlarda (%1, 2, 3, 4 ve 5) keklik otu ve kekik uçucu yağları ile zenginleştirilen soya proteini filmlerinin sığır eti köftelerine uygulanması, *Pseudomonas* türleri ile koliform bakterilerde önemli derecede azalmaya neden olurken, *Staphylococcus* türleri ile laktik asit ve toplam bakteri sayıları üzerine önemli bir etki göstermemiştir. Ayrıca bu yağlarla üretilen filmlerin *E. coli*, *E. coli* O157:H7, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Lactobacillus plantarum* gibi bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteleri de belirlenmiştir. *E. coli*, *E. coli* O157:H7 ve *Staphylococcus aureus* gelişimi filmlerle önlenirken, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Lactobacillus plantarum* gelişimi önlenememiştir (Emiroğlu vd, 2010).

Lactobacillus sakei tarafından üretilen bir bakteriyosin olan sakacin A'nın doğrudan veya bir film kaplama ile hindi göğüs etlerine uygulanması üzerine yapılan bir çalışmada, 10^5 kob/cm² düzeyinde *L. monocytogenes* inoküle edilen hindi etleri, 50 mg/mL düzeyinde sakacin A ile doğrudan muamele edilmiş veya 1 mg/mL sakacin A içeren pullulan filmlerle kaplanarak buzdolabında 3 hafta depolanmıştır. Sakacin A ile doğrudan karıştırılan örneklerin *L. monocytogenes* sayıları depolama sonunda 2 log düzeyinde azalma gösterirken, sakacin A içeren pullulan film ile kaplanan örneklerde 3 log düzeyinde azalma göstermiştir (Trinetta vd, 2010).

Tavuk göğüs etlerinin yağda kızartılması esnasında yağ çekmesini sınırlandırmak amacıyla serum proteini çözeltilerini kullanan Dragich ve Krochta (2010), kaplanmış örnekleri 160 °C'de 5 dakika kızartma işlemine tabi tutmuşlardır. Serum proteini filmleri ile kaplanan tavuk göğüs etlerinin kuru madde üzerinden %30.67 daha az yağ çektiği bildirilmiştir.

Domuz etinden üretilen hamburger köftelerine kitosan–ayçiçeği yağı karışımı ile hazırlanan filmlerin uygulandığı bir çalışmada, sadece kitosanla kaplanan köftelerin soğuk depolama süresince, daha yüksek metmiyoglobin içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayçiçeği yağı ile kitosan karışımı kullanılarak kaplanan köfteler saf kitosan filmleri ile kaplanana kıyasla daha düşük metmiyoglobin değeri göstermiştir. Depolama boyunca kitosan filmleri ile kaplanan örneklerin mikroorganizma yükünde de azalma tespit edilmiştir (Vargas vd, 2011).

Soğutucu şartlarda depolanan kızarmış hindi etlerinde *Listeria monocytogenes* kontrolü için birlikte kullanılan dondurma, donmuş muhafaza ve yenilebilir antimikrobiyal kaplama etkinliği üzerine yapılan bir çalışmada, farklı polisakkarit

(nişasta, kitosan, aljinat ve pektin) filmlerine antimikrobiyal ajan olarak sodyum laktat ve sodyum diasetat ilave edilmiştir. Pektin filmlere ilave edilen antimikrobiyal katkıları, ticari ambalajlardan daha yüksek düzeyde antilisteryal aktivite göstermiştir. Ayrıca hindi etlerine 10^5 kob/mL düzeyinde *L. monocytogenes* inoküle edilerek buzdolabı koşullarında 8 hafta süreyle depolanmış ve antimikrobiyal ajan içeren filmlerle kaplanmış örneklerde 1.1 log kob/cm² mikroorganizma olduğu belirlenmiştir (Jiang vd, 2011).

Kısmen saflaştırılmış lisozim ve Na₂EDTA ile zenginleştirilen zein yenilebilir filmlerinin sığır eti köftelerine uygulandığı bir çalışmada, filmlerle kaplanan örneklerin buzdolabı şartlarında 5 günlük depolanması sonrasında toplam bakteri ve toplam koliform bakteri sayılarının kaplanmamış örneklerden önemli derecede düşük olduğu belirlenmiştir. Lisozim ve Na₂EDTA veya sadece Na₂EDTA ile zenginleştirilen filmler, köftelerin oksidatif stabilitelerini depolama boyunca önemli derecede arttırmış ve buna bağlı olarak da kırmızılık değerleri kaplanmamış örneklerden yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak lisozim ve Na₂EDTA ile zenginleştirilen zein filmlerinin buzdolabı şartlarında depolanan et ürünlerinin raf ömrünü uzatabileceği belirtilmiştir (Unalan vd, 2011).

Tavuk göğüs etlerine antimikrobiyal katkılı elma yenilebilir filmlerinin uygulamasını araştıran Mild vd (2011), %0.5, 1.5 ve 3 oranlarında karvakrol ve sinamaldehit maddelerini kullanmışlar ve 4 ve 23 °C'lik depolarda 72 saat boyunca depolanan örneklerde *Campylobacter jejuni* inaktivasyonunu incelemişlerdir. Filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri ilave edilen ajanların miktarına ve depolama sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. %3 düzeyinde sinamaldehit içeren filmlerle kaplanan örneklerin 23 °C'de 72 saat depolanmasının ardından *C. jejuni* sayısının tespit edilebilir değerlerin altında olduğu, %1.5 ve 3 sinamaldehit içeren filmlerle kaplanan örneklerin 4 °C'de 72 saat depolanması sonunda sırasıyla 0.2-2.5 log ve 1.8-6.0 log düzeyinde azalma olduğu belirlenmiştir.

Karvakrol ve sinamaldehit ile zenginleştirilen elma, havuç ve ebegümeci gibi kaynaklardan elde edilen pektin esaslı filmler, jambon ve Bologna tipi sosislerde *Listeria monocytogenes* gelişimini sınırlandırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla örnekler *L. monocytogenes* ile aşılandıktan sonra 30 dak. kurutulmuş ve çeşitli konsantrasyonlarda antimikrobiyal ajan içeren filmlerle sarılarak 4 °C'de 0, 3 ve 7 gün süreyle depolanmıştır. Karvakrol içeren filmlerin sinamaldehit içerenlerden daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiği bildirilmiştir. %3 karvakrol içeren filmlerle sarılan

jambon ve sosis örnekleri ile kontrol örnekleri karşılaştırıldığında, 0, 3 ve 7. günlerde sırasıyla 1-3 log, 2-3 log ve 2-3 log düzeyinde bir azalma gösterdikleri belirlenmiştir. 7. günde %3 sinamaldehit içeren filmlerle kaplanan jambon ve sosis örnekleri *L. monocytogenes* sayısında sırasıyla 0.5-1.5 log ve 0.5-1.0 log azalma göstermiştir. Elmadan elde edilen pektin ile hazırlanan yenilebilir filmlerin, diğer materyallerden elde edilenlere kıyasla daha etkili antimikrobiyal aktivite gösterdiği saptanmıştır. %3 karvakrol içeren elma pektini ile hazırlanan filmlerle sarılan jambonlar 0. günde 3 log düzeyinde azalma göstermiş ve bu değer diğer materyallerden elde edilen değerlerden 1-2 log daha fazla olduğu bildirilmiştir. Ayrıca filmlerin jambon üzerinde daha etkili sonuçlar gösterdiği de belirlenmiştir (Ravishankar vd, 2012).

Et ve et ürünlerinin soğuk depolamasında kullanılan kitosan kaynaklı kaplamaların özelliklerini ve antibakteriyel aktivitelerini araştıran Baranenko vd (2013) kaplayıcı materyal olarak jelatin, nişasta, buğday lifleri, sodyum aljinat veya guar gam kullanmışlardır. Kaplamalar dana ve tavşan etlerine, haşlanmış sosis, tütsülenmiş sosis ve tütsülenmiş-haşlanmış domuz etlerine uygulanmıştır. Kaplamaların et örneklerinin doğal lezzet özelliklerini değiştirmediği, kaplanan örneklerin kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında toplam mikroorganizma sayısını azalttığı belirlenmiştir. %2 kitosan ve organik asit çözeltisi ile %2 jelatin çözeltisinin 1/1 oranında karışımından elde edilen yenilebilir filmlerin et ve ürünleri için güçlü bir bakteriyostatik etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Vakum ve koruyucu kaplamaların kombine uygulaması bütün örneklerde mikroflora üzerine çok etkili olmadığı belirlenmiştir. Sonuç olarak araştırmacılar, geliştirdikleri kitosan esaslı yenilebilir kaplamaların, et ve ürünlerinin raf ömrünü artırmak ve mikrobiyal güvenlik parametrelerini geliştirmek için kullanılabilir olduğunu vurgulamışlardır.

Antimikrobiyal bileşik olarak %1.5 veya %10 etil-Na-dodekanoil-L-arjinat (LAE) içeren kitosan filmlerin taze tavuk etlerine uygulandığı bir çalışmada, LAE içeren kitosan filmlerin görünür partiküller içermeksizin, şeffaf ve homojen görünüme sahip olduğu, kitosan ve kitosan-LAE filmler arasında hiçbir görsel farklılıkların belirlenemediği bildirilmiştir. Tavuk göğüs filetoları üzerindeki uygulamalar için mezofiller, psikrofiller, *Pseudomonas* türleri, koliform, laktik asit bakterileri, hidrojen sülfür üreten bakteriler, maya ve küflere karşı filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri, depolamanın 2., 6. ve 8. günlerinde değerlendirilmiştir. Filmlerin, katı ve sıvı ortam içinde bakteri, maya ve küflere karşı antimikrobiyal etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. %5 LAE içeren filmler 1.78-5.81 log düzeyinde, kitosan filmler ise 0.47-2.96 log

düzeyinde azalma göstermiştir. Sonuçlar, kitosan esaslı filmlere LAE ilave edilmesi ile taze tavuk etlerinin stabilitesini geliştirebilir olduğunu ortaya koymuştur (Higueras vd, 2013).

0-3 °C arasında depolanan tüketime hazır et ürünlerinin (tavuk köfteleri, tavuk kebabı ve koyun eti kebabı) raf ömrü üzerine kitosan kaplamaların etkisini araştıran Kanatt vd (2013), 14 gün boyunca depoladıkları örnekleri mikrobiyolojik, kimyasal ve duyuşal yönden incelemiştir. Kitosan ile kaplanmış örnekler, kaplanmamış örneklerle kıyasla daha uzun bir raf ömrü göstermiş, kitosan kaplamalar fekal koliformları yok etmiş ve aynı zamanda *Staphylococcus* sayısını azaltmıştır. Kitosanla kaplanan örneklerde duyuşal açıdan önemli bir farklılık tespit edilememiştir.

Song vd (2013) greyfurt çekirdeği ekstraktı içeren ayçiçeği tohum proteini/kırmızı alg kompozit filmler hazırlamışlar ve bu filmlerle tütülenmiş ördek etlerini kaplamışlardır. Ördek etlerine kaplama işlemi uygulanmadan önce yaklaşık olarak 3 log kob/g düzeyinde *L. monocytogenes* aşılınmış ve 12 günlük depolama sonunda, kontrol örnekleri ile %1.2 greyfurt çekirdeği ekstraktı içeren filmlerle kaplanmış örnekler kıyaslandığında, kaplanmış ördek etlerinde *L. monocytogenes* popülasyonunun 1.31 log azalma gösterdiği bildirilmiştir. Sonuç olarak, bu filmlerin antimikrobiyal gıda ambalajlama malzemesi olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Tavuk göğüs etlerinin kalitesini ve raf ömrünü geliştirmek amacıyla serum protein izolatlarından elde edilen yenilebilir filmler kekik ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilmiş ve tavuk göğüs etlerine uygulanmıştır. Yenilebilir filmlerin antimikrobiyal etkinlikleri içerdikleri uçucu yağ miktarından, türünden ve analiz edilen mikroorganizma grubundan etkilenmiştir. 20 g/kg düzeyinde kekik uçucu yağı içeren filmlerle kaplanan örneklerin raf ömrünün kontrol grubuna göre iki kat daha uzun olduğu, çoğu mikroorganizma grubunun tüketim için kabul edilebilir sınır değerlerin altında kaldığı bildirilmiştir. Bu uçucu yağların ürünlere direkt olarak katılması yerine yenilebilir filmlerle ürünlere uygulanmasının daha etkili sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Pan vd, 2014).

Frankfurter türü sosislere antioksidan özelliğe sahip betalain ilaveli ve ilavesiz muz nişastası esaslı filmler uygulanmış ve kaplanmamış sosisler kontrol amacıyla kullanılmıştır. Tüm örnekler 4 °C'de 20 gün süreyle depolanmış ve 5 günlük aralıklarla renk, ağırlık kaybı, pH, lipid oksidasyonu ve tekstürel özellikler yönünden incelenmiştir. Kaplanmamış kontrol örneklerinin *L** değerleri depolama başlangıcında 52.11 olarak belirlenmiş ve 20. günün sonunda bu değer %26.75 azaldığı

bildirilmiştir. Betalain içermeyen nişasta filmleriyle kaplanan sosislerde bu azalma %15.91 olarak belirlenirken, betalain içeren filmlerle kaplanan örneklerde %12.42 olarak tespit edilmiştir. Kaplama işlemi örneklerin a^* değerleri üzerine önemli etki göstermezken, b^* değerlerinde önemli bir azalma belirlenmiştir. Kaplanmamış ve betalain içermeyen filmlerle kaplanan örneklerin ağırlık kayıpları 20. gün sonunda sırasıyla %55.38 ve 55.06 olarak belirlenirken, betalain içeren filmlerle kaplanan örneklere ait ağırlık kaybı sonuçları %53.46 olmuştur. Filmle kaplanan örneklerin depolama süresince pH değerleri kaplanmamış örneklerden önemli farklılık göstermiş ve kaplanmamış örneklerde 20. gün sonunda pH yaklaşık 4.5 seviyesine düşmüştür. Kaplanmamış örneklerin TBARS değerleri, kaplanmış örneklerden önemli ölçüde yüksek bulunmuş ve film yapısına ilave edilen antioksidan özellikteki betalainler, ürünlerdeki lipit oksidasyonunu geciktirmiştir. Nişasta esaslı filmlerle kaplanan örnekler, kaplanmamış örneklere kıyasla tekstürel özelliklerini daha uzun süre koruyabilmiştir (Zamudio-Flores vd, 2015).

Pişmiş haldeki sucuk benzeri ürünlerin karanfil uçucu yağı içeren kitosan esaslı filmlerle kaplandığı bir başka çalışmada, buzdolabı koşullarında 25 gün süreyle depolanan ürünlerin kalitesi ve raf ömrü belirlenmiştir. Sucuklar, kaplanmamış, %2 kitosan çözeltisi ile kaplanmış ve %1.5 karanfil uçucu yağı içeren kitosan çözeltisi ile kaplanmış olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır. Tüm örnek gruplarında depolama süresince toplam bakteri sayıları, L^* değerleri, peroksit sayıları ve TBARS değerleri artarken, a^* ve b^* değerleri ile pH ve duyusal değerlendirme puanları azalmıştır. Ancak araştırmacılar, bu değişimlerin karanfil uçucu yağı ilaveli kitosan filmlerle kaplanan örneklerde daha yavaş gerçekleştiğini, kontrol örneklerinin raf ömrünün 14 gün olduğunu ve buna karşın filmle kaplanan örneklerin raf ömürlerinin ise 20 güne kadar uzayabildiğini bildirmişlerdir (Lekjing, 2016).

Catarino vd (2017), geleneksel Portekiz sucuklarının (*painhos* and *alheiras*) raf ömürlerini uzatmak amacıyla *Origanum virens* bitkisinden elde ettikleri uçucu yağlarla zenginleştirilen serum protein filmlerini kullanmışlardır. Sucukların filmlerle kaplanması nem ve tekstürel özellikler üzerine çok az etkili olurken, *painhos* sucuklarında asitlik ve renk stabilitesi üzerine oldukça etkili olmuş, *alheiras* sucuklarında ise lipit oksidasyonu açısından önemli azalma tespit edilmiştir. Toplam canlı bakteri sayısı uçucu yağ katkılı filmlerle kaplanmış *painhos* ve *alheiras* sucuklarında sırasıyla 20 ve 15 günlük depolama süresince kabul edilir sınır değerin (6.95 log kob/g) üzerine çıkmamıştır. Ayrıca, örneklerde yapılan duyusal

değerlendirme sonuçlarına göre, uçucu yağ katkılı filmlerle kaplanan örneklerin genel kabul edilebilirlikleri yüksek bulunmuştur. Araştırmacılar, *Origanum virens* bitkisinden elde edilen uçucu yağların işlenmiş et ürünlerinin raf ömrünü geliştirmede etkili bir şekilde kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Şahin vd (2017) kitosanla kapladıkları sucuk dilimlerini içlerinde oksijen süpürücü (OS) bulunan veya bulunmayan modifiye atmosfer paketlerde buzdolabında 3 ay süreyle muhafaza etmişler ve depolama süresince örnekleri mikrobiyolojik ve renk yönünden incelemişlerdir. Kitosanla kaplanan ve kaplanmayan örnekler ikişerli gruplara ayrılarak modifiye atmosfer ambalajlarda muhafaza edilmiştir. Birinci grup sadece kitosanla kaplanan; ikinci grup, kitosan ve OS içeren; üçüncü grup, sadece modifiye atmosfer koşullarında paketlenen ve dördüncü grup, OS içeren modifiye atmosfer koşullarında paketlenen örneklerden oluşturulmuştur. Örneklerin kitosan ile kaplanması depolama süresince toplam mezofilik ve psikrofilik aerobik bakteri sayısını 2-3 log düzeyinde, *Staphylococcus* sayısını ise 1.5-2 log düzeyinde azalttığı ve örnek grupları arasında önemli farklılık olduğu belirlenmiştir. Depolama sonunda kitosanla kaplanan örnekler en düşük L^* değerine sahip olurken, ambalaj içerisine OS yerleştirilen örneklerde a^* değeri yüksek ve b^* değeri daha düşük bulunmuştur. Araştırmacılar, kitosanla birlikte OS kullanılarak modifiye atmosfer koşullarında ambalajlanan sucuk dilimlerinin mikrobiyal ve renk stabilitesinin etkili bir şekilde sağlandığını bildirmişlerdir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyaller

4.1.1 Mekanik ayrılmış tavuk eti (MATE)

Araştırmada hammadde olarak kullanılan kıyılmış ve dondurulmuş formdaki mekanik ayrılmış tavuk etleri (MATE) Samsun'da faaliyet gösteren Köytür Piliç A.Ş'den temin edilmiş ve soğuk zincir içerisinde Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarına getirilmiştir. Laboratuvara getirilen örnekler çözündürüldükten sonra buzdolabı poşetlerine yaklaşık 1 kg olacak şekilde doldurulmuş ve protein ekstraksiyonuna kadar -18 °C'deki derin dondurucuda (Bosch GSV24VW31N, Türkiye) muhafaza edilmiştir.

4.1.2 Bitkiler

Araştırmada uçucu yağ elde etmek amacıyla kullanılan kekik (*Thymus vulgaris* L.), biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ve karanfil (*Syzygium aromaticum* L.) bitkileri Samsun piyasasından temin edilmiştir. Bitkiler, uçucu yağlarının ekstraksiyonuna kadar Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarında serin oda koşullarında muhafaza edilmiştir.

4.1.3 Sucuk örnekleri

Araştırmada kullanılan ısıtılmış işlem görmüş sucuklar Çamlıdağ A.Ş (Samsun)'den temin edilmiştir. Sığır etinden günlük üretilen sucuklar işletmede dilimlendikten (~1.60 mm) sonra plastik kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilerek bölüm laboratuvarına getirilmiş ve kaplama uygulama materyali olarak kullanılmıştır.

4.2 Yöntemler

4.2.1 Ekstraksiyon ve üretim yöntemleri

4.2.1.1 MATE'lerden protein ekstraksiyonu

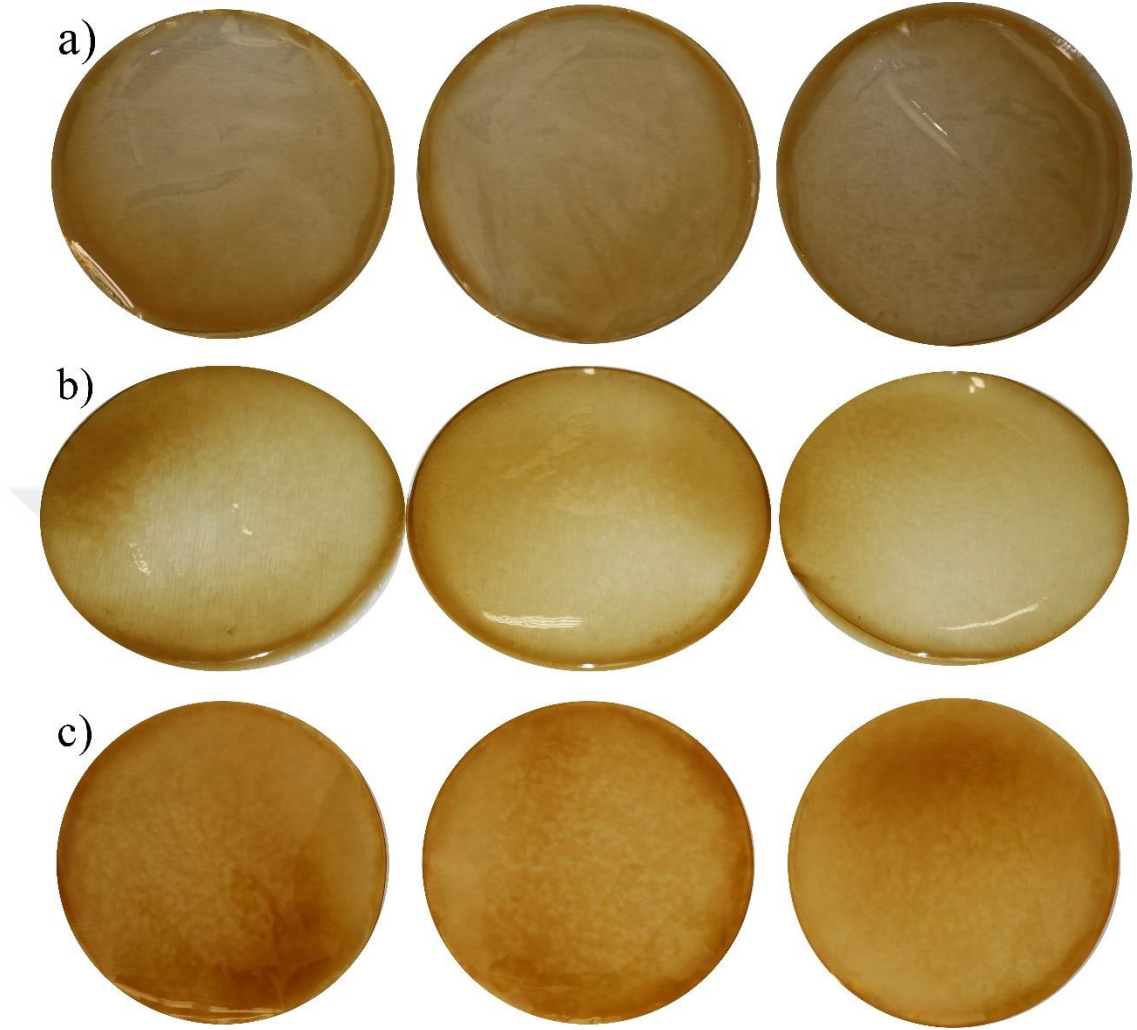
Derin dondurucudan çıkarılan MATE'ler bir gece buzdolabı koşullarında çözündürülmüş ve dietil eter ile 1/1 (w/v) oranında karıştırılarak etlerdeki yağlar

uzaklaştırılmıştır. Yağı uzaklaştırılan etlerden proteinlerin ekstraksiyonu birkaç modifikasyonla birlikte Hrynets vd (2011)'e göre yapılmıştır. Bu amaçla, 1 kısım MATE 9 kısım saf su ile (w/v) bir karıştırıcı (Waring-80011 S, USA) yardımıyla 2 dakika süreyle homojenize edilmiş ve proteinlerin çözünmesi için karışımın pH'sı 5 M NaOH ile 12'ye ayarlanarak 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda (MTOPS, HS15-03P model, Kore) karıştırılmıştır. Proteinler çözündürüldükten sonra, karışım 9000 devir/dak. ve +4 °C'de 30 dak. süreyle santrifüj (Nüve, NF800R model, Türkiye) edilmiş ve üç faza (lipit, çözünür protein ve çözünmez proteinler) ayrılmıştır. Çözünür proteinler toplanarak 5 M HCl ile pH'sı 4.70'e ayarlanmış ve çökmeleri sağlanmıştır. Çöken kısım tekrar 9000 devir/dak. ve +4 °C'de 15 dak. santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonucunda üstte kalan faz atılarak kalan kısım toplanmış ve 35 °C'de 24 saat süreyle fanlı etüvde (JSR, JSOF-50 model, Kore) kurutulmuştur. Kurutulan MATE proteinleri sırasıyla Waring blender ve kahve öğütücüde (Sinbo, SCM-2934 model, Türkiye) parçalanarak 212 µm çaplı elekten geçirilmiştir. Elde edilen protein tozlarındaki yağın uzaklaştırılması için soxhelet yağ ekstraksiyon düzeneğinde örnekler dietil eter yardımıyla 6-8 saat süreyle ekstraksiyona tabi tutulmuş ve yağsız protein tozları kullanılıncaya kadar cam kavanozlarda buzdolabında muhafaza edilmiştir.

4.2.1.2 Film üretimi

MATE proteinlerinden film üretimi, Gómez-Estaca vd (2014) tarafından önerilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. %2, 3 ve 4 protein içerecek şekilde film çözeltileri hazırlamak amacıyla sırasıyla 2.78, 4.17 ve 5.56 g MATE proteini tartılmış ve damıtık su ile çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan protein çözeltileri 1 dak. süreyle 14000 devir/dak. da homojen (IKA- T25 model, Staufen, Almanya) hale getirilmiştir. Karışımların pH'sı 5 M NaOH ile 11.5'e ayarlanmış ve protein miktarları üzerinden karışımlara %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ilave edilmiştir. Daha sonra film çözeltileri 90 °C'deki manyetik karıştırıcılı su banyosunda (Velp Scientific, GDE SA30400209 model, İtalya) 1 saat süreyle bekletilmiş ve çözünmeyen kısımların uzaklaştırılması amacıyla 5000 devir/dak. da 10 dak. süreyle santrifüj edilmiştir. Elde edilen film çözeltileri 15 cm çaplı plastik petri kutularına 55 mL olacak şekilde dökülmüş ve 40 °C'deki fanlı etüvde bir gece kurutulmuştur. Kurutulmuş filmler petri kutularından çıkarılarak oda sıcaklığındaki %53 nispi nem

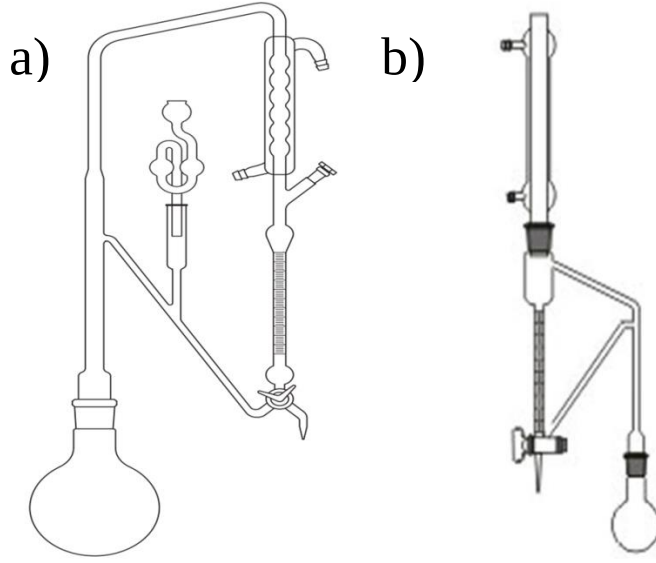
içeriğine sahip doymuş magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2$) içeren desikatörde 3 gün bekletildikten sonra analiz edilmiştir. Tüm filmler 3 tekerrürlü olarak üretilmiştir.



Şekil 4.1 Farklı protein ve gliserol oranlarında hazırlanan MATE proteini yenilebilir filmleri (a: %2 protein+%30, 40 ve 50 gliserol; b: %3 protein+%30, 40 ve 50 gliserol; c: %4 protein+%30, 40 ve 50 gliserol)

4.2.1.3 Bitki uçucu yağlarının ekstraksiyonu

Kekik ve biberiye uçucu yağlarının ekstraksiyonu için sudan hafif tipte Clevenger hidrodestilasyon düzeneği (Şekil 4.2a) kullanılmıştır. Bu amaçla 1 L'lik cam balon içerisine öğütülmüş formdaki kekik ve biberiyeden 50 g tartılmış ve 500 mL saf su ile geri soğutucu altında 4 saat süreyle kaynatılmıştır. Elde edilen uçucu yağlar, susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile suyu alındıktan sonra kullanılıncaya kadar amber şişelerde buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Şekil 4.2 Uçucu yağ ekstraksiyonunda kullanılan sudan hafif (a) ve sudan ağır (b) Clevenger tipi hidrodestilasyon düzenekleri

Karanfil uçucu yağı sudan daha ağır olduğu için ekstraksiyon amacıyla sudan ağır tipteki Clevenger hidrodestilasyon düzeneği (Şekil 4.2b) kullanılmış ve bu amaçla 2 L'lik bir erlen içerisinde 100 g karanfil ile 1 L saf su karıştırılmıştır. Karışım geri soğutucu altında 6 saat süreyle kaynatılmış ve elde edilen yağ-su karışımı ayırma hunisine alınarak ayrışması sağlanmıştır. Altta toplanan karanfil uçucu yağı amber şişelere alınarak kullanılıncaya kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

4.2.1.4 Uçucu yağ katkıli filmlerin üretimi

Kekik, biberiye ve karanfil bitkisinden elde edilen uçucu yağlar, önce %0.05'lik tween 80 ile 1/1 (v/v) oranında karıştırılmış ve optimum karakteristik özellikleri sağlayan film çözeltisine (%4 protein ve %40 gliserol) %1.5 oranında ilave edilmiştir. Uçucu yağların ilave edildiği film çözeltisi 5 dak. süreyle 12000 devir/dak. da homojenize edilmiş ve oluşan köpüğün giderilmesi amacıyla 2 saat vakumlu etüvde bekletilmiştir. Köpüğü uzaklaştırılan emülsiyon 15 cm çapındaki petri kutularına 55 mL olacak şekilde dökülerek 40 °C'deki etüvde gece boyunca (16 saat) kurutulmuştur. Kurutulmuş filmler petri kutularından çıkarılarak oda sıcaklığındaki %53 nispi nem içeriğine sahip desikatörde 3 gün bekletildikten sonra analiz edilmiştir.

4.2.1.5 Sucuk örneklerinin film çözeltisi ile kaplanması

Dilimlenmiş sucuk örneklerinin film çözeltisi ile kaplanmasında Chamanara vd (2013) tarafından önerilen yöntemden yararlanılmıştır. Bu amaçla yaklaşık 1.60 mm kalınlığında dilimlenmiş sucuk örnekleri 500 g'lık miktarlarda 4 gruba ayrılmış ve 1. grup herhangi bir işleme tabi tutulmadan (Kontrol 1), 2. grup uçucu yağ içermeyen film çözeltisi (%4 protein ve %40 gliserol) ile kaplandıktan sonra (Kontrol 2), 3. grup %1.5 kekik uçucu yağı içeren film çözeltisine (KEY15) daldırıldıktan sonra ve 4. grup %1.5 karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisine (KAY15) daldırıldıktan sonra paketlenmiştir. Sucuk örneklerinin film çözeltisi ile kaplanması 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta sucuk dilimleri kaplama çözeltisine 3 kez daldırılmış ve 30 saniye süreyle bekletilmiştir. Çözeltiden çıkarılan örnekler damlama kesilene kadar bekletildikten sonra tekrar 3 kez çözeltiye daldırılmıştır. Film çözeltisi ile kaplanan örnekler Şekil 4.3'te gösterilen düzeneğe kurutulduktan sonra her bir ambalajda 250 g olacak şekilde polietilen şeffaf sızdırmaz kaplarda paketlenmiş ve +4 °C'deki buzdolabı koşullarında depolanmıştır. Deneme 2 tekrarlı olacak şekilde yürütülmüştür.



Şekil 4.3 Film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin yüzeyindeki film çözeltisinin kurutulması için geliştirilen düzeneğin

4.2.2 Analiz yöntemleri

4.2.2.1 MATE, MATE proteinleri ve sucukların pH ve bileşim analizleri

pH değeri

MATE ve hammadde sucukların pH değerleri, 25 °C’de pH 4.01, 7.00 ve 10.0 tampon çözeltileri ile ayarlanmış dijital pH-metre (Cyberscan PC 510, Singapore) ile doğrudan ölçülmüştür.

Su miktarı

MATE, MATE proteinleri ve hammadde sucukların su miktarları, porselen krozelere tartılan yaklaşık 5 g örneğin etüvde (Nüve, FN500 model, Türkiye) 105 °C’de sabit ağırlığa ulaşınca kadar tutulması sonucu meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır (AOAC, 2000).

Protein miktarı

Kjeldahl yöntemi esas alınarak geliştirilmiş Kjeltac azot tayin düzeneğinde MATE, MATE proteinleri ve hammadde sucukların % azot miktarları belirlenmiş ve bu değerlerin 6.25 faktörüyle çarpılması sonucu % protein miktarları hesaplanmıştır (AOAC, 2000).

Yağ miktarı

Yağ miktarı, yaklaşık 5 g örneğin Soxhelet ekstraksiyon düzeneğinde susuz dietil eter yardımıyla ekstrakte edilmesi, eterin buharlaştırılması, eter ekstraktının kurutulması ve soğutulduktan sonra tartılmasıyla % olarak hesaplanmıştır (AOAC, 2000).

Kül miktarı

Kül miktarları, suyu uçurularak su miktarı belirlenmiş örneklerin 550 °C’de esmer lekeler kalmayınca kadar yakılmasıyla meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır (AOAC, 2000).

4.2.2.2 MATE proteinlerinin sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE) ve fonksiyonel özellikleri

Sodyum dodesil sülfat poli akrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE)

MATE ve proteinlerinin SDS-PAGE analizleri Laemmli (1970) tarafından önerilen yöntemle göre %12 ayırma ve %5 yığılma jelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MATE ve proteinleri ayrı ayrı hazırlanarak jellere tatbik edilmiş ve örnekler enjekte edildikten sonra hücrelere 5 µL bromfenol mavisi ilave edilerek jeller elektroforez tankına yerleştirilmiştir. Tank içi, tampon çözeltisi ile doldurulduktan sonra elektroforez ünitesi (Cleaver Scientific, OmniPAGE CVS10 model, Warwickshire, UK) doğru akım ünitesine (Cleaver Scientific, CS-300V model, Warwickshire, UK) bağlanarak elektroforez işlemine başlanmıştır. Örnekler yığılma jelinden ayırma jeline ininceye kadar (yaklaşık 30 dak.) 70 voltluk akım uygulanmış, daha sonra akım 110 volta çıkarılarak izleme boyası (bromfenol mavisi) jelin alt kısmına inince akım kesilmiştir. Jeller, %0.1 Coomassie brilliant mavisi, %40'lık metanol ve %7'lik asetik asit içeren boyama çözeltisinde 1 gece bekletilmiş, daha sonra 4-5 saat süreyle %40 metanol ve %7 asetik asit içeren boya giderici çözeltide tutulmuştur. Ayrılan protein bantları, molekül ağırlıkları bilinen standart protein bantları (Precision Plus Protein Standards, Biorad Lab., CA, USA) ile karşılaştırılarak tanımlanmıştır.

Su ve yağ bağlama kapasitesi

MATE proteinlerinin su ve yağ bağlama kapasiteleri Ogunwolu vd (2009) tarafından önerilen yöntemle belirlenmiştir.

Su bağlama kapasitesini belirlemek amacıyla yaklaşık 100 mg protein örneği darası bilinen bir tüp içerisine tartılmış ve üzerine 1 mL saf su ilave edilerek karıştırılmıştır. Daha sonra tüp içeriği 25 °C'de 1800 devir/dak. hızda 20 dak. süreyle santrifüj edilmiştir. Üstte kalan kısım uzaklaştırıldıktan sonra tüpler 45° eğik açıyla 10 dak. bekletilmiş ve tartılarak aradaki ağırlık farkından bağlanan su miktarı hesaplanmıştır. Su bağlama kapasitesi ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{Su bağlama kapasitesi} = \frac{\text{Bağlanan su miktarı}}{\text{Protein miktarı}} \quad (4.1)$$

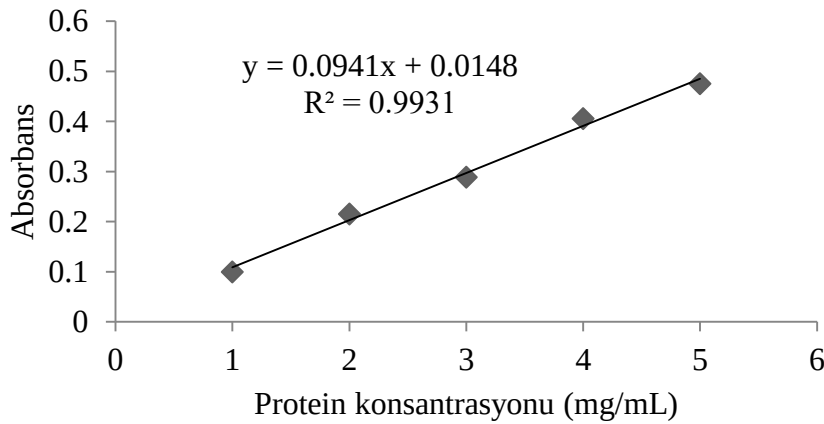
Yağ bağlama kapasitesinin belirlenmesi amacıyla 100 mg protein örneği tüp içerisine tartıldıktan sonra üzerine 1 mL ayçiçeği yağı ilave edilmiş ve tüp içeriği oda

sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra tüp 25 °C'de 13600 devir/dak. hızda 10 dak. süreyle santrifüj edilerek üstte kalan faz uzaklaştırılmıştır. Tüpler 45° eğik açıyla 20 dak. süreyle bekletilmiş ve tartılarak aradaki ağırlık farkından bağlanan yağ miktarı hesaplanmıştır. Yağ bağlama kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{Yağ bağlama kapasitesi} = \frac{\text{Bağlanan yağ miktarı}}{\text{Protein miktarı}} \quad (4.2)$$

Protein çözünürlüğü

Bu amaçla 200 mg protein, 100 mL'lik bir beher içerisine tartılmış ve üzerine 20 mL saf su ilave edilerek çözeltilerin pH'sı 0.1 ve 5 M HCl veya 0.1 ve 5 M NaOH ile 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'ye ayarlanmıştır. Daha sonra çözeltiler oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırılmış ve santrifüj tüplerine aktararak 7500 devir/dak. hızında 15 dak. santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında üstte kalan fazda Biuret metodu kullanılarak protein analizi yapılmış ve sonuçlar g/100 mL olarak ifade edilmiştir (Robinson ve Hogden, 1940). Bu amaçla üstte kalan fazdan 1 mL alınmış ve üzerine 1 mL Biuret çözeltisi ilave edilerek karışımın absorbansı 500 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis model, ABD) okunmuştur. Protein miktarının hesaplanmasında Şekil 4.3'te gösterilen sığır serum albümini standart eğrisinden yararlanılmıştır (Klompong vd, 2007).



Şekil 4.4 Biuret yöntemiyle çözünür protein analizinde kullanılan sığır serum albümini standart eğrisi

Köpük oluşturma özellikleri

MATE proteinlerinin köpük kapasitesi (KK) ve köpük stabilitesinin (KS) belirlenmesi amacıyla 250 mg örnek alınmış ve üzerine 25 mL saf su ilave edilip pH'sı 0.1 ve 5 M HCl veya 0.1 ve 5 M NaOH ile 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'ye ayarlanarak karışım 100 mL'lik bir ölçü silindirine aktarılmıştır. Karışım 3 dak. süreyle 14000 devir/dak. da ultr-turrax ile homojenize edilmiş ve homojenizasyondan hemen sonraki hacmi ile 30 dakika sonraki hacmi kaydedilerek köpük kapasitesi ve stabilitesi aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır (Ogunwolu vd, 2009).

$$\%KK = \frac{(V_s - V_0)}{(V_0)} \quad (4.3)$$

$$\%KS = \frac{(V_s - V_0)}{(V_0)} \quad (4.4)$$

Eşitliklerde KK= köpük kapasitesini (%), V_s = homojenizasyon sonrası hacmi (mL), V_0 = homejenizasyon öncesi hacmi (mL) ve KS= köpük stabilitesini (%) ifade etmektedir.

Emülsiyon oluşturma özellikleri

MATE proteinlerinin emülsiyon aktivitesi (EA) ve emülsiyon stabilitesi (ES) Pearce ve Kinsella (1978) tarafından geliştirilen yöntemle göre yapılmıştır. Bu amaçla 300 mg protein örneği 30 mL saf su ile karıştırılmış ve daha sonra bu karışımın üzerine 10 mL mısırözü yağı ilave edilmiştir. Karışımın pH'sı 0.1 ve 5 M HCl veya 0.1 ve 5 M NaOH ile 2, 4, 6, 8, 10 ve 12' ye ayarlanarak 20000 devir/dak. da 1 dak. süreyle homojenize edilmiştir. Emülsiyon oluştuktan hemen sonra ve 10 dakika sonra 50 µL emülsiyon örneği bir tüp içerisine alınarak üzerine 5 mL %0.1'lik sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisi ilave edilmiş ve bu karışımın 500 nm dalga boyundaki absorbanısı, spektrofotometrede ölçülerek emülsiyon aktivitesi ve stabilitesi sonuçlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$\text{Emülsiyon aktivitesi (EA)} = \frac{2 \times 2.303 \times A_0}{0.25 \times \text{örnek miktarı (g)}} \quad (4.5)$$

$$\text{Emülsiyon stabilitesi (ES)} = \frac{A_{10} \times \Delta t}{\Delta A} \quad (4.6)$$

Bu formüllerdeki A_0 : emülsiyon oluştuktan hemen sonraki absorbans değerini, A_{10} : emülsiyon oluştuktan 10 dakika sonraki absorbans değerini, Δt :10 dakika ve ΔA : başlangıç ve 10 dakika sonraki absorbans değeri arasındaki farkı ifade etmektedir.

İçsel (intrinsic=limiting) viskozite $[\eta]$

MATE proteinlerinin içsel viskozitelerinin belirlenmesinde 2° konik açılı ve 35 mm çaplı, konik-düzlem geometriye sahip HAAKE Mars III (Almanya) reometre cihazı kullanılmıştır. Örneklerin ölçümleri 25 ± 0.1 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Analiz için protein konsantrasyonu 7.5 g/dL olacak şekilde saf su ile stok çözelti hazırlanmıştır. Stok protein çözeltisinin pH'sı 5 M NaOH ile 11.5'e ayarlanmış, fiziksel ve kimyasal bağları uyarmak için 90 °C'de 1 saat ısıtılmasına tabi tutulmuştur. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş çözünmeyen maddeleri uzaklaştırmak amacıyla 7000 devir/dak. hızında 10 dak. santrifüj edilmiştir. Stok çözelti 7.5 g/dL konsantrasyondan 4.5 g/dL konsantrasyona kadar adım adım seyreltilerek spesifik viskoziteler (η_{sp}) belirlenmiştir.

Kovalent olmayan bağların protein yapısına etkilerinin incelenmesi amacıyla 7.5 g/dL konsantrasyonda olacak şekilde protein çözeltisi 8 M üre ile ısıtılmasına tabi tutulmaksızın hazırlanmış ve 7.5 g/dL konsantrasyondan 4.5 g/dL konsantrasyona kadar 8 M üre ile adım adım seyreltmeler yapılarak spesifik viskoziteler (η_{sp}) belirlenmiştir. Bu seyreltmelerle elde edilen değişimin sıfır konsantrasyona ekstrapolasyonu yapılmıştır. Ekstrapolasyon ekseninin lineer olabilmesi için spesifik viskozitenin 0.2 ile 1 arasında değişen konsantrasyonları kullanılmıştır (Vardhanabhuti ve Foegeding, 1999). Elde edilen viskozite değerlerinden spesifik (η_{sp}) ve relatif viskoziteler (η_{rel}) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (4.7)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_{rel} - 1 \quad (4.8)$$

Bu eşitliklerde η_{rel} :relatif viskoziteyi; η_{sp} : spesifik viskoziteyi ve η_s :çözücü viskozitesini ifade etmektedir. Proteinlerin içsel viskozitelerinin belirlenmesinde Huggings ve Kraemer denklemleri kullanılmıştır (Huggins, 1942; Kraemer, 1938):

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (4.9)$$

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + k_K [\eta]^2 C \quad (4.10)$$

Bu denklemlerde k_H ve k_K sırasıyla Huggings ve Kraemer sabitlerini, C çözünen madde konsantrasyonunu ve $[\eta]$ içsel viskoziteyi ifade etmektedir.

Dinamik reolojik özellikler

MATE proteinlerinin dinamik reolojik özelliklerinin belirlenmesinde 2° konik açılı ve 35 mm çaplı, konik-düzlem geometriye sahip HAAKE Mars III (Almanya) reometre cihazı kullanılmıştır. Örneklerin ölçümleri 20±0.1 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla saf su ile %10 konsantrasyonda protein çözeltisi hazırlanmış ve çözelti pH'sı 5 M NaOH ile 12'ye ayarlanmıştır. Çözeltinin lineer viskoelastik bölgesinin belirlenmesi için 0.01-10 Pa aralığında ve 0.681 rad/sn sabit frekansta stres tarama analizi yapılmıştır. Daha sonra örneklerde 0.2 Pa sabit basınçta (lineer viskoelastik bölgede) 0.681-46.42 rad/sn aralığında frekans tarama analizi yapılmıştır.

Protein çözeltisi, sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen jelleşmeyi belirlemek amacıyla aynı koşullarda sıcaklık tarama testine tabi tutulmuştur. Örnekler 10 °C/dak. ısıtma hızında 10 °C'den 90 °C'ye kadar ısıtılmış ve analiz sırasında örneğin kurumasını önlemek için silikon yağı ile muhafaza sağlanmıştır.

4.2.2.3 Film analizleri

Nem miktarı

Nem miktarı film örneklerinin 105 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulması sonucu meydana gelen ağırlık kaybından % olarak hesaplanmıştır (AOAC, 2000).

Kalınlık

Filmlerin kalınlıkları 0.001 mm hassasiyete sahip dijital mikrometre (Insize digital outside micrometer, 3101-25A model, Çin) kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla her tekerrürden seçilen 3 filmin 15 farklı noktasında ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

Optik özellikler

Filmlerde optik özelliklerden renk ve saydamlık değerleri ölçülmüştür. Film örneklerinin renk değerleri Hunter L^* (açıklık-koyuluk, 100:beyaz, 0:siyah), a^* [+kırmızı (+100), -:yeşil (-80), 0:gri] ve b^* [+sarı (+70), -:mavi (-80), 0:gri] renk sistemine göre CR 300, Minolta (Japonya) cihazı ile tespit edilmiştir. Bu amaçla her tekerrürden seçilen 3 filmin 5 farklı noktasından ölçüm yapılarak ortalamaları alınmıştır.

Filmlerin optik özelliklerinden ışık geçirgenliği Kurt ve Kahyaoglu (2014) tarafından önerilen yönteme göre belirlenmiştir. Opaklık için filmlerin 600 nm dalga boyundaki absorbans değerleri spektrofotometre ile ölçülmüştür. Bu amaçla filmler dikdörtgen (2 x 1 cm) şeklinde kesilerek test hücrelerine yerleştirilmiş ve boş hücre referans olarak kullanılmıştır. Işık geçirgenliği aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir:

$$\text{Opaklık} = \frac{\text{Abs}_{600}}{x} \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte Abs_{600} ; 600 nm'deki absorbansı, x ise film kalınlığını (mm) ifade etmektedir. Tüm ölçümler her tekerrürde 3 paralelli olarak yapılmıştır.

Suda çözünürlük

Filmlerin suda çözünürlüklerinin belirlenmesi amacıyla 300 mg civarında film örneği %0.01 (w/v) sodyum azid içeren 50 mL saf suya atılmış ve gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra karışım, çözünmeyen kısımların uzaklaştırılması için 3000 devir/dak. hızda 10 dak. süreyle santrifüj edilmiş ve üstte kalan faz, darası bilinen kavanozlara filtre kağıdından süzülerek 105 °C'de 1 gece süreyle kurutulmuştur. Kavanozda kalan madde miktarı tartılarak belirlenmiş ve filmlerin sudaki çözünürlükleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Pelissari vd, 2013):

$$S = \frac{W_s}{W_f} \times 100 \quad (4.12)$$

Bu eşitlikte S : film çözünürlüğünü (%); W_s : kavanozda kalan kısmın ağırlığını (g) ve W_f : film örneklerinin başlangıç kuru madde miktarlarını (g) ifade etmektedir.

Su buharı geçirgenliği

Filmlerin su buharı geçirgenliği 25 °C’de gravimetrik olarak ASTM E96-80 (1981) yönetiminde bazı değişiklikler yapılarak belirlenmiştir. Bu amaçla 10 mL’lik cam deney tüplerine (iç çap=14 mm) 1 g civarında silika jel tartılmış ve tüpler 105 °C’de %0 nispi nem düzeyine kadar kurutulmuştur. Tüplerin ağzı film örnekleri ile kapatıldıktan sonra saf su içeren desikatöre (%98±2 nispi nem) yerleştirilmiş ve tüp ağırlıkları analitik terazi yardımıyla 8 saat boyunca 1 saat aralıklarla tartılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla SBG değerleri hesaplanmıştır:

$$SBG = \frac{w}{t} \times \frac{\chi}{\Delta P \times A} \quad (4.13)$$

Burada; w/t: zamana bağlı ağırlık değişimini (g/saat), χ : film kalınlığını (mm), A: film yüzey alanını (m²), ΔP : basınç farkını (kPa) göstermektedir. ΔP aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\Delta P = S \times (R_1 - R_2) \quad (4.14)$$

Burada; S: 25 °C’deki suyun doymuş buhar basıncını (3.168 kPa), R₁: desikatör ortamının bağıl nemini (%100) ve R₂: tüpün iç kısmının bağıl nemini (%0) ifade etmektedir.

Oksijen geçirgenliği

%2, 3 ve 4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan filmlerin oksijen geçirgenlikleri (OG) peroksit sayısı analizi esas alınarak modifiye edilmiş yöntemle belirlenmiştir (Kurt ve Kahyaoglu, 2014). Bu amaçla 25 mL’lik cam tüp içerisine 10 mL ayçiçeği yağı konulmuş ve tüpün ağzı yenilebilir filmle hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Ağzı kapatılan cam tüpler karanlık ortamda 60 °C’de 12 gün bekletilmiş ve tüp içindeki yağın peroksit sayısı belirlenerek elde edilen veriler OG değeri olarak kullanılmıştır.

Mekanik özellikler

%2, 3 ve 4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan filmlerin gerilme (G) ve kopma uzaması (KU) gibi mekanik özellikleri TA-XT Plus Texture Analyser cihazı (TA-XT32, Stable Micro System, Godalming, İngiltere) kullanılarak Pires vd (2013) tarafından önerilen yöntemle göre belirlenmiştir. G ve KU değerlerinin belirlenmesi amacıyla film örnekleri 20 x 40 mm olacak şekilde kesilmiş

ve %53 nemli desikatörlerde 3 gün bekletilmiştir. Kesilmiş film örnekleri sabit ve hareketli problara sabitlenmiş ve 2 mm/s çekme hızıyla test edilmiştir. Kopma anında filme uygulanan maksimum kuvvet ve kopma uzaması miktarı test cihazına bağlı bilgisayar programı ile kaydedilmiştir. G değeri, kopma anında filme uygulanan maksimum kuvvetin yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanırken, KU değeri filmlerin uzunluğundaki değişimin başlangıç uzunluklarına oranlanmasıyla % olarak hesaplanmıştır. Uçucu yağ katkılı filmlerde, elde edilen gerilme-uzama grafiğinden elastik modülü (EM) hesaplanmıştır. Tüm ölçümler her tekerrürdeki bir örnek için 5 tekrarlı olacak şekilde yapılmış ve ortalamaları alınmıştır.

Su buharı sorpsiyon izotermi

%2, 3 ve 4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan filmlerin nem adsorpsiyon izotermi gravimetrik yöntemle belirlenmiştir (Kaya ve Kahyaoglu, 2007). Bu amaçla NaOH, KAc, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, KI, KCl, KNO₃ ve NaCl tuzlarının doymuş çözeltileri hazırlanmıştır. Doymuş tuz çözeltilerinin su aktivite değeri Aqualab 4TE (ABD) model su aktivitesi cihazıyla ölçülmüştür. Her bir kavanoza tripod yerleştirilmiş ve üzerlerine alüminyum folyo içerisine 1.5×2 cm² yüzey alanında kesilmiş filmler yerleştirilmiştir. Yaklaşık 200 mg %0 nem içeriğine sahip film örnekleri tartılmış ve her kavanoza iki örnek yerleştirilmiştir. Kavanozlar oda sıcaklığında tutulmuş ve film örneklerinin ağırlıkları 0.0001g duyarlılıktaki analitik terazi ile sabit ağırlığa ulaşınca kadar tartılmıştır. Filmler on altı günde sabit ağırlığa gelmiştir. Nem çekmiş filmlerde kuru madde analizi 105 °C etüvde 24 saat bekletilerek yapılmış ve denge nem değeri kazanılan ağırlık miktarına bağlı olarak belirlenmiştir.

Denge nem içeriği verilerinin su aktivitesine (a_w) karşı grafiğe işlenmesi ile su buharı sorpsiyon izotermi hesaplanmış ve bu amaçla aşağıdaki Guggenheim, Anderson ve De Boer (GAB) modeli kullanılmıştır:

$$X_w = \frac{c \times k \times M_0 \times a_w}{\left[(1 - k \times a_w)(1 - k \times a_w + c \times k \times a_w) \right]} \quad (4.15)$$

Bu eşitlikteki X_w, a_w, M₀, c ve k değerleri sırasıyla denge nem miktarını (g su/100 g kuru madde), su aktivitesini, tek tabaka nem içeriğini (g su/100 g kuru madde) ve model sabit katsayılarını ifade etmektedir (Kaya ve Kahyaoglu, 2007).

4.2.2.4 TOPSIS yöntemi ile filmlerde optimum protein ve gliserol konsantrasyonunun belirlenmesi

MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerde optimum protein ve gliserol konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla Çok Kriterli Karar Verme (TOPSIS) yöntemi uygulanmış ve karar verme kriteri olarak filmlerin ışık geçirgenliği, SBG, çözünürlük, OG, G ve KU değerlerinden yararlanılmıştır. Bu yöntem altı aşamadan oluşmaktadır (Öztürk vd, 2014; Wang vd, 2014).

Birinci aşamada karar matrisi, aşağıdaki eşitlik yardımıyla normalize edilmiştir:

$$\chi_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sqrt{\sum_{k=1}^m a_{kj}^2}} \quad k = 1, 2, 3, \dots, i, \dots, k \quad i = 1, 2, \dots \quad (4.16)$$

Bu eşitlikte χ_{ij} normalize edilmiş değeri, a_{ij} ise kriterin gerçek değerini göstermektedir.

İkinci aşamada normalize karar matrisi aşağıdaki eşitlikle oluşturulmuştur:

$$v_{ij} = \chi_{ij} \times w_{ij} \quad (4.17)$$

Bu eşitlikte v_{ij} ağırlıklı normalize değeri, w_{ij} ise her bir kriterin katsayısını ifade etmektedir. Karar matrisinde katsayılar saydamlık için 0.10, G için 0.20, KU için 0.20, OG için 0.15, SBG için 0.20 ve çözünürlük için 0.15 olarak alınmış ve bu katsayılar filmlerin daha sonraki aşamada kullanılacağı ürün dikkate alınarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada aşağıdaki eşitlikler yardımıyla pozitif ve negatif ideal çözümler belirlenmiştir. SBG, OP ve çözünürlük değerleri negatif, diğer parametreler ise pozitif kriter olarak değerlendirilmiştir.

$$A^+ = \{v_1^+, v_2^+, v_3^+, \dots, v_n^+\} \quad (\text{maksimum değerler}) \quad (4.18)$$

$$A^- = \{v_1^-, v_2^-, v_3^-, \dots, v_n^-\} \quad (\text{minimum değerler}) \quad (4.19)$$

Dördüncü aşamada aşağıdaki eşitlikler yardımıyla pozitif ve negatif ideal çözümlerden her bir alternatifin uzaklığı hesaplanmıştır.

$$d_i^+ = \sqrt{(v_{ij} - v_{ij}^+)^2} \quad (4.20)$$

$$d_i^- = \sqrt{(v_{ij} - v_{ij}^-)^2} \quad (4.21)$$

Bu eşitliklerdeki d_i^+ ve d_i^- sırasıyla pozitif ve negatif ideal çözümden alternatifin uzaklığını ifade etmektedir.

Beşinci aşamada aşağıdaki eşitlik yardımıyla her bir alternatif için yakınlık katsayısı (C değeri) hesaplanmıştır.

$$C = \frac{d_i^-}{d_i^+ + d_i^-} \quad (4.22)$$

Son olarak, C değeri esas alınarak alternatiflerin sıralaması yapılmış, en yüksek C değerine sahip 3 film en iyi alternatif olarak belirlenmiş ve bir sonraki aşamada bu filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

4.2.3 Optimum filmlerin fiziksel, kimyasal, termal, yüzey ve mikro-yapısal karakterizasyonu

4.2.3.1 Fiziksel özellikler

Görünür porozitenin belirlenmesi

Filmlerde görünür porozite (ϕ) de Moura vd (2011) ve Daudt vd (2016) tarafından önerilen yöntemler esas alınarak belirlenmiştir. Bu amaçla film örnekleri 11 numaralı mantar delici (15.50 mm çapta) ile kesilerek %0 nem içeren desikatör içerisinde 1 hafta süreyle bekletilmiş ve filmlerin ağırlıkları hacmine (yüzey alanı x film kalınlığı) bölünerek yığın yoğunlukları (ρ_y) belirlenmiştir. Yığın yoğunluğunun hesaplanmasında her bir film örneğinden 6 farklı ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır.

Gerçek yoğunluğun (ρ_g) hesaplanması, gaz yer değiştirme yöntemi esas alınarak gaz piknometresi (Micrometrics Instrument Co., AccPyc II 1340 model, Georgia, ABD) yardımıyla belirlenmiştir. Bu amaçla film örnekleri küçük parçacıklara ayrılmış ve %0 nemli desikatörde 1 hafta bekletilerek ölçümleri yapılmıştır. Film parçacıkları, piknometre silindirinin %80'ini dolduracak şekilde sıkıca bastırılmış ve silindir içerisine helyum gazı gönderilerek örneklerin yer değiştirme esasına dayalı yoğunlukları cihaz tarafından belirlenmiştir. Yığın ve gerçek yoğunluk verileri kullanılarak film örneklerinin porozitesi aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir:

$$\phi = 1 - \frac{\rho_y}{\rho_g} \quad (4.23)$$

Bu eşitlikteki ϕ : poroziteyi, ρ_y : yığın yoğunluğunu (g/cm^3) ve ρ_g : gerçek yoğunluğu (g/cm^3) ifade etmektedir. Analizler Western Regional Research Center, Healthy Processed Foods laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Su buharı geçirgenliği

Optimum filmlerde su buharı geçirgenliği yukarıda belirtilen yöntem esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

Oksijen geçirgenliği

%4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan yenilebilir film örneklerinin OG değerleri ise, %55 nem ortamında %100 oksijen geçirgenliğine sahip Coulox detektör kullanılarak Avena-Bustillos vd (2011) tarafından önerilen yönteme göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Ox-Tran 2/20 (Modern Controls Inc., Minnesota, ABD) modüler sisteme sahip ASTM D3985 standart metodu kullanarak film boyunca oksijen geçiş hızını hesaplayan cihazdan yararlanılmıştır. Film örnekleri 50 mm çaplı bir saat camı yardımıyla kesilmiş ve cihaza yerleştirilmiştir. Filmlerin oksijen geçirgenliği, oksijen geçiş hızının filmin her iki tarafındaki oksijen kısmi basıncına bölünmesi ve daha sonra film kalınlığı ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır. Her bir tekerrür için 2 paralel yapılarak filmlerin oksijen geçirgenliği $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa}$ olarak tespit edilmiştir. Analizler Western Regional Research Center, Healthy Processed Foods laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Mekanik özellikler

%4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan yenilebilir film örneklerinin delme kuvveti ve delme deformasyon uzaması Tekstür analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Chang ve Nickerson, 2015). Bu amaç doğrultusunda her bir film örneği 10 mm çaplı delme kalıbına yerleştirilmiş ve 4 mm çaplı silindirik delme probu ile analize tabi tutulmuştur. Delme probu filme 1 mm/s hızla hareket ederek deformasyon başlatmış ve uygulanan kuvvete karşılık gelen deformasyon grafiğinden delme kuvveti ve deformasyon uzaması bilgisayar programı tarafından hesaplanmıştır. Delme kuvveti, film örneğini delmek için film üzerine uygulanan maksimum kuvveti ifade ederken, delme deformasyon uzaması ise filmin delinme noktasındaki uzama miktarını ifade etmektedir. Her tekerrürden 2 farklı film seçilmiş ve her filminden 7 analiz yapılarak ortalamaları alınmıştır.

4.2.3.2 Filmlerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin FTIR spektrumları Perkin Elmer, Model Spectrum Two (Ohio, ABD) ve Miracle Single-Reflection Diamond ATR ekipmanı yardımıyla belirlenmiştir. Ölçümler $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

X ışını kırınımı (X-RD)

Filmlerin X-RD desenleri Rigaku SmartLab X-ray difraktometre (40 kV, 30 mA, Almanya) cihazı ile belirlenmiştir. $5\text{-}50^\circ$ (2θ) açıları $2^\circ/\text{dk}$ hız ile taranmış ve bu analiz Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (KİTAM)'ne yaptırılmıştır.

4.2.3.3 Filmlerin termal özelliklerinin belirlenmesi

Termogravimetrik analiz (TGA)

Film örneklerinin sıcaklık artışına karşı kütlelerinde meydana gelen değişim Perkin Elmer (TGA-7 model, CA, ABD) marka TGA cihazı kullanılarak 20 mL/dak. akış hızında azot gazı eşliğinde belirlenmiştir. %0 nemli desikatörde kurutulan filmler, yaklaşık 10 mg olacak şekilde alüminyum kaplara tartılmış ve $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızında $20\text{ }^\circ\text{C}$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ arasında sıcaklık taramasına tabi tutulmuştur.

4.2.3.4 Filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi

Su damlası temas açısı

Film yüzeyinin su damlası temas açısı goniometre (Biolin Scientific, KSV Theta Light Optic Goniometer, İsveç) kullanılarak sabit damla yöntemi ile belirlenmiştir. Bu amaçla 5 μL saf su damlası filmlerin hava ve petri yüzeyi ile temas eden bölgelerine damlatılmış ve damla ile yüzey arasındaki açı goniometre cihazı ile ölçülmüştür. Bu analiz Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM)'nde yaptırılmıştır.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Filmlerin yüzey morfolojileri Veeco Multimode 8 atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile (California, USA) 200 x 200 µm tarama boyutunda ve 15 µm dikey aralığında belirlenmiştir. Hava ile temas eden film yüzeyine 20-60 N/m yay sabitine sahip dikdörtgen bir konsol yerleştirilerek 40 x 40 µm boyutunda görüntüler alınmıştır. Alınan görüntülerden cihaz yardımıyla yüzeyden yükseklik sapmasının mutlak değer ortalaması olan R_a ve yüzey düzleminden yükseklik sapması karekök ortalaması olan R_q hesaplanmıştır. Her bir film örneği için iki görüntü analiz edilerek R_a ve R_q değerleri ortalama olarak verilmiştir. Analizler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM)'nde yaptırılmıştır.

4.2.3.5 Filmlerin mikro-yapısal özelliklerinin belirlenmesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Filmlerin yüzey ve kesit yapıları JSM-7001F Jeol (Japan) marka SEM cihazı ile belirlenmiştir. Ölçüm öncesi örneklerin yüzeyi Quorum SC7620 (İngiltere) cihazı kullanılarak palladyum-altın ile kaplanmıştır. Film yüzeylerinin ve kesitlerinin görüntülenmesinde sırasıyla x2000 ve x500 büyütme oranı kullanılmıştır. Analizler Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (KİTAM)'nde yaptırılmıştır.

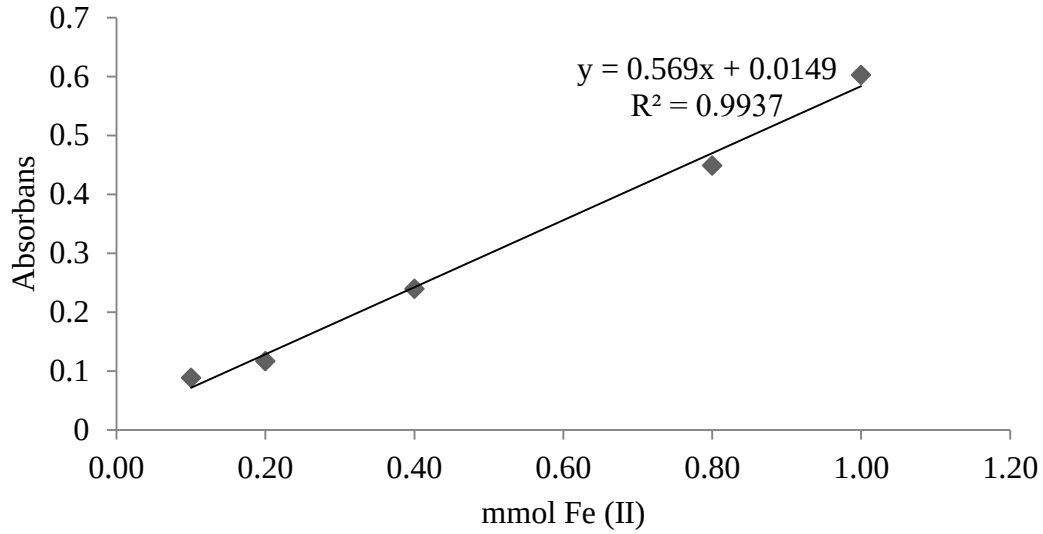
4.2.4 Bitki uçucu yağlarında yapılan analizler

4.2.4.1 Antioksidan kapasite

Bitki uçucu yağlarının antioksidan kapasiteleri demir iyon indirgeyici antioksidan güç (FRAP) ve 2,2, difenil 1-pikri hidrazil (DPPH) yöntemleri ile belirlenmiştir.

FRAP yönteminde uçucu yağ ekstraktları uygun oranlarda metanolle seyreltilmiş ve 10/1/1 (v/v/v) oranında 300 mM asetat tamponu, 10 mM 2,4,6-tri-pyridyl-triazine (TPTZ) çözeltisi (40 mM HCl'de çözündürülmüş) ve 20 mM demir (III) klorür ($FeCl_3$) karışımı ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 5 dakika karanlık ortamda bekletilmiş ve karışımın absorbanşı 593 nm dalga boyunda okunmuştur. Demir (II) sülfat

hepahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ile hazırlanan kalibrasyon eğrisinden (Şekil 4.4) antioksidan kapasite mmol Fe(II)/mL olarak hesaplanmıştır (Gao vd, 2000).



Şekil 4.5 FRAP yöntemiyle antioksidan kapasitenin hesaplanmasında kullanılan Demir (II) sülfat hepahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kalibrasyon eğrisi

DPPH yöntemiyle uçucu yağların antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde Odabaş ve Koca (2016) tarafından önerilen yöntemden yararlanılmıştır. Bu amaçla uygun oranlarda metanolle seyreltilmiş ekstraktlar 1 mL 100 μM DPPH çözeltisi ile karıştırılmış ve elde edilen karışımın absorbansı 30 dakika bekletildikten sonra 515 nm dalga boyunda kaydedilmiştir. DPPH çözeltisinin indirgenme oranı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \text{DPPH} = \frac{A_K - A_E}{A_K} \quad (4.24)$$

Bu eşitlikte A_K ; DPPH çözeltisinin absorbans değerini, A_E ; uçucu yağların absorbans değerini ifade etmektedir. Başlangıç DPPH konsantrasyonunu %50 indirmek için (EC_{50}) gerekli olan örnek miktarı μL yağ olarak hesaplanmıştır.

4.2.4.2 Antimikrobiyal aktivite

Uçucu yağların *B. subtilis* (NRRL-B209), *E. coli* (ATCC 25922), *L. monocytogenes* (ATCC 7644) ve *S. aureus* (ATCC 33862) bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri agar difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir (Pranoto vd, 2005a). Bu amaçla mikroorganizmalar Tryptic Soy Broth (TSB) besi yerinde 37 °C’de 24 saat inkübe edilmiş ve standart bulanıklığı ayarlanmış bakteri kültüründen (Mc Farland 0.5) Nutrient Agar besi yerine 0.1 mL olacak şekilde aktarılacak şekilde 37 °C’de 24 saat

inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrasında uçucu yağların çevresinde oluşan inhibisyon bölgelerinin çapı mm olarak ölçülerek antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir.

4.2.5 Uçucu yağ katkılı filmlerin karakterizasyonu

Uçucu yağ katkılı filmlerin karakterizasyonunda kullanılan nem, kalınlık, renk ve saydamlık, suda çözünürlük, SBG, mekanik ve yüzey (AFM tekniği ile) özelliklerin belirlenmesinde yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan yöntemlerden yararlanılmıştır.

4.2.5.1 Antioksidan kapasite

Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin antioksidan kapasiteleri FRAP ve DPPH yöntemleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla, film örnekleri uygun oranda metanolle karıştırılmış ve 5 dak. süreyle 10.000 devir/dak. hızda santrifüj edilmiştir (Tongnuanchan vd, 2013). Santrifüj sonrası elde edilen üst faz, “Bitki uçucu yağlarında yapılan analizler” kısmında açıklandığı şekilde FRAP ve DPPH analizlerine tabi tutulmuşlardır.

4.2.5.2 Antimikrobiyal aktivite

Yenilebilir filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri *B. subtilis* (NRRL-B209), *E. coli* (ATCC 25922), *L. monocytogenes* (ATCC 7644) ve *S. aureus* (ATCC 33862) bakterilerine karşı Pranoto vd (2005a) tarafından önerilen yöntem aşağıdaki şekilde modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Mikroorganizmalar Tryptic Soy Broth (TSB) besi yerinde 37 °C’de 24 saat inkübe edilerek çoğaltılmıştır.

Uçucu yağ içeren film örnekleri 6 mm çaplı mantar delici yardımıyla kesilmiş ve steril kabinde UV ışık altında 30 dakika süreyle sterilize edilmişlerdir. Petri içerisine ilk etapta 10 mL civarında steril Nutrient Agar besi yeri dökülmüş ve sertleşinceye kadar bekletilmiştir. Daha sonra agar üzerine steril pipet uçlarının baş kısımları konulmuş (yaklaşık 6 mm çaplı) ve McFarland 0.5 bulanıklığındaki mikroorganizmadan 0.1 mL aşılanmış Nutrient Agar besi yerinden 7 mL dökülmüştür. İkinci dökülen besi yeri sertleştikten sonra pipet uçları çıkarılmış ve yerlerine steril film örnekleri yerleştirilmiştir. Daha sonra petriler 37 °C’de 24 saat inkübe edilerek bakteri inhibisyon çapları mm olarak ölçülmüştür.

4.2.5.3 TOPSIS yöntemi ile ürüne uygulanacak en uygun filmin belirlenmesi

Sucuk dilimlerini kaplamak amacıyla kullanılacak en uygun filmin belirlenmesi amacıyla uçucu yağ katkılı filmlerde birinci bölümde anlatıldığı gibi TOPSIS yöntemi uygulanmıştır. Karar verme kriteri olarak filmlerin opaklık, SBG, suda çözünürlük, G, KU, antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktivite sonuçlarından yararlanılmıştır. Karar matrisinde katsayılar saydamlık için 0.05, SBG için 0.125, çözünürlük için 0.075, G için 0.15, KU için 0.10, antioksidan kapasite için 0.20 ve antimikrobiyal aktivite için 0.30 olarak belirlenmiştir. Bu katsayılar bölüm öğretim üyeleri tarafından önerilmiştir. SBG ve çözünürlük değerleri negatif, diğer parametreler ise pozitif kriter olarak değerlendirilmiştir. En yüksek C değerine sahip iki film en iyi alternatif olarak kabul edilmiştir.

4.2.6 Film çözeltisi ile kaplanmış ısıtılmış sucuklarda depolama süresince yapılan analizler

4.2.6.1 pH değeri

Damıtık su ile 1:10 oranında seyreltilen sucuk dilimlerinin pH değerleri, pH 4.00, 7.00 ve 10.00 tampon çözeltileri ile ayarlanmış dijital pH metre ile belirlenmiştir.

4.2.6.2 Su aktivitesi (a_w) tayini

Sucuk dilimlerinin su aktivitesi (a_w) 0.001 hassasiyete sahip su aktivitesi ölçüm cihazıyla (Aqualab 4TE, Dewpoint Water Activity Meter, ABD) belirlenmiştir. Bu amaçla sucuk dilimleri cihaz ölçüm kaplarına yerleştirilmiş ve örnek sıcaklığı ile ölçüm sıcaklığı (25 °C) arasında 0.5 °C fark olana dek beklenmiştir. Sıcaklık farkı sabitlendikten sonra ölçüm başlamış ve ekranda görünen a_w değeri sabitlendikten sonra değerler kaydedilmiştir (Atalar ve Dervisoglu, 2015). Her bir örnek grubundan 6 ölçüm alınmıştır.

4.2.6.3 Ağırlık kaybı

Depolamaya bağlı olarak sucuk dilimlerinde meydana gelen ağırlık kayıpları her bir örnek grubundan seçilen 15 sucuk diliminin 0.01 hassasiyetli terazi ile tartılması ile belirlenmiştir. Ağırlık kaybının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır.

$$\%AK = \frac{(W_i - W_s)}{W_i} \times 100 \quad (4.25)$$

4.2.6.4 Renk analizi

Dilimlenmiş sucuk örneklerinin renk değerleri (L^* , a^* ve b^*), renk ölçüm cihazıyla her bir gruptan 12 ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.6.5 Tiyobarbitürik asit reaktif maddesi (TBARS) sayısı

Yenilebilir filmlerle kaplanmış sucuk dilimlerinde lipid oksidasyonunun belirlenmesi amacıyla TBARS analizi yapılmış ve bu amaçla 10 g civarında örnek tartılarak 25 mL %20'lik triklor asetik asit (TCA) çözeltisi ile 10.000 devir/dak. hızda 2 dak. süreyle homojenize edilmiştir. Elde edilen karışım 5000 devir/dak. hızda 5 dak. süreyle santrifüj edilmiş ve üstte kalan faz Whatman 1 filtre kâğıdından süzülerek 5 mL filtrat 5 mL 0.02 M 2-tiyobarbitürik asit (TBA) ile vida kapaklı tüpte karıştırılmıştır. Kör deneme için başka bir tüpe 5 mL saf su ve 5 mL TBA çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Tüpler kaynar su banyosunda 30 dakika tutulduktan sonra soğutulmuş ve 538 nm dalga boyunda absorpsanları okunmuştur. Okunan absorpsan değerleri standart eğriden belirlenen katsayı ile çarpılarak TBARS sayısı kg örnekteki mg malonaldehit (MA) olarak hesaplanmıştır (Gökalp vd, 1993).

4.2.6.6 Mikrobiyolojik analizler

Örneklerin analize hazırlanması

Bu amaçla sucuk dilimleri steril stomacher poşeti içerisine 10 g tartılmış ve üzerine 90 mL serum fizyolojik (%0.85'lik NaCl) ilave edilerek Stomacher'de (AES Chemunex Smasher) 1 dak. süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen 10^{-1} 'lik dilüsyondan serum fizyolojik ile 10^{-2} ve 10^{-9} arasındaki dilüsyonlar hazırlanmıştır (Gökalp vd, 1993).

Toplam mezofilik (TMAB) ve psikrofilik aerobik bakteri (TPAB) sayısı

TMAB ve TPAB sayılarının belirlenmesinde Plate Count Agar (PCA) besi yeri kullanılmıştır. Ekim yapılan petri kutuları mezofilik bakteriler için 25 °C'de 5 gün,

psikrofilik bakteriler için ise 7 °C’de 10 gün süreyle inkübe edildikten sonra oluşan bakteri kolonileri sayılmıştır (Gökalp vd, 1993).

Koliform bakteri sayısı

Koliform bakteri sayısının belirlenmesinde Coliform Count Plate Petrifilm (3M Petrifilm Co., UK) kullanılmıştır. Ekim yapılan petrifilm 37 °C’de 1 gün süreyle inkübasyona bırakılmış ve oluşan kırmızı renkli koloniler sayılmıştır (Altuntaş, 2012).

***Staphylococcus aureus* sayısı**

S. aureus sayısının belirlenmesinde Staph Express Count Plate Petrifilm (3M Petrifilm Co., UK) kullanılmıştır. Ekim yapılan petrifilm 37 °C’de 1 gün süreyle inkübasyona bırakılmış ve oluşan mor renkli koloniler sayılmıştır (Altuntaş, 2012).

4.2.6.7 Duyusal analizler

Yenilebilir film çözeltisi ile kaplanmış örneklerin duyusal analizleri bölüm öğretim elemanları ve lisansüstü öğrencilerinden oluşan panelistler tarafından hem çiğ hem de pişmiş örneklerde yapılmıştır. Çiğ örneklerde yapılan değerlendirmede her örnek grubundan seçilen ve rastgele kodlanan örnekler panelistler tarafından değerlendirilmiştir. Değerlendirme görünüş, renk, koku, lezzet, yapı (tekstür) ve genel beğeni özellikleri esas alınarak 9’lu hedonik skala sistemine (1: çok kötü; 2: kötü; 3: yetersiz; 4: yeterli; 5: orta; 6: doyurucu; 7: iyi; 8: çok iyi; 9: kusursuz) göre yapılmıştır.

Pişmiş örneklerin duyusal değerlendirilmesi amacıyla her gruptan rastgele alınan sucuk dilimleri, yağsız teflon tavada 2 dak. süreyle pişirilmiş ve oda sıcaklığına (25 °C) soğuduktan sonra rastgele kodlar verilerek panelistlere sunulmuştur. Duyusal değerlendirme, çiğ değerlendirmedeki kalite parametreleri esas alınarak 9’lu hedonik skala sistemine göre yapılmıştır. Duyusal analizler floresan ışık altında gerçekleştirilmiş ve panelistler değerlendirme sırasında örnekler arasında damaklarında kalan lezzetleri su ve ekmek ile temizlemeleri konusunda bilgilendirilmiştir (Nadarajah vd, 2005; Şahin, 2013).

4.2.7 İstatistiksel analizler

Araştırmada elde edilen filmlerin ölçülen nitelikleri arasında fark olup olmadığı tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Aynı şekilde film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin de depolama süresince ölçülen nitelikleri arasındaki farklılıklar yine SPSS paket programında tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarının etkileri %95 güven sınırında Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. MATE proteinlerinin içsel viskozitelerinin hesaplanmasında ve filmlerin nem sorpsiyon izotermlerine ait veriler, Sigma Plot 10 paket programı kullanılarak modellenmiştir.





5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 MATE Proteinlerinin Fonksiyonel Özellikleri

5.1.1 MATE, MATE proteinleri ve sucukların bileşim analizleri

Mevcut çalışmada hammadde olarak kullanılan MATE, MATE proteinleri ve sucuk örneklerinde su, protein, yağ ve kül analizleri, MATE’lerde ve sucuklarda ise bu analizlere ilaveten pH analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. MATE, MATE proteini ve sucukların pH ve bileşim analizleri

	Su (%)	Protein (%)	Yağ (%)	Kül (%)	pH
MATE	64.19±4.05	13.17±0.02	21.04±0.43	0.70±0.02	6.97±0.02
MATE proteini	16.54±1.51	71.89±0.28	3.64±0.11	6.53±1.00	-
Sucuk	38.68±0.87	21.11±0.18	33.61±2.55	3.86±0.26	5.38±0.15

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması ± ortalamanın standart sapmasıdır.

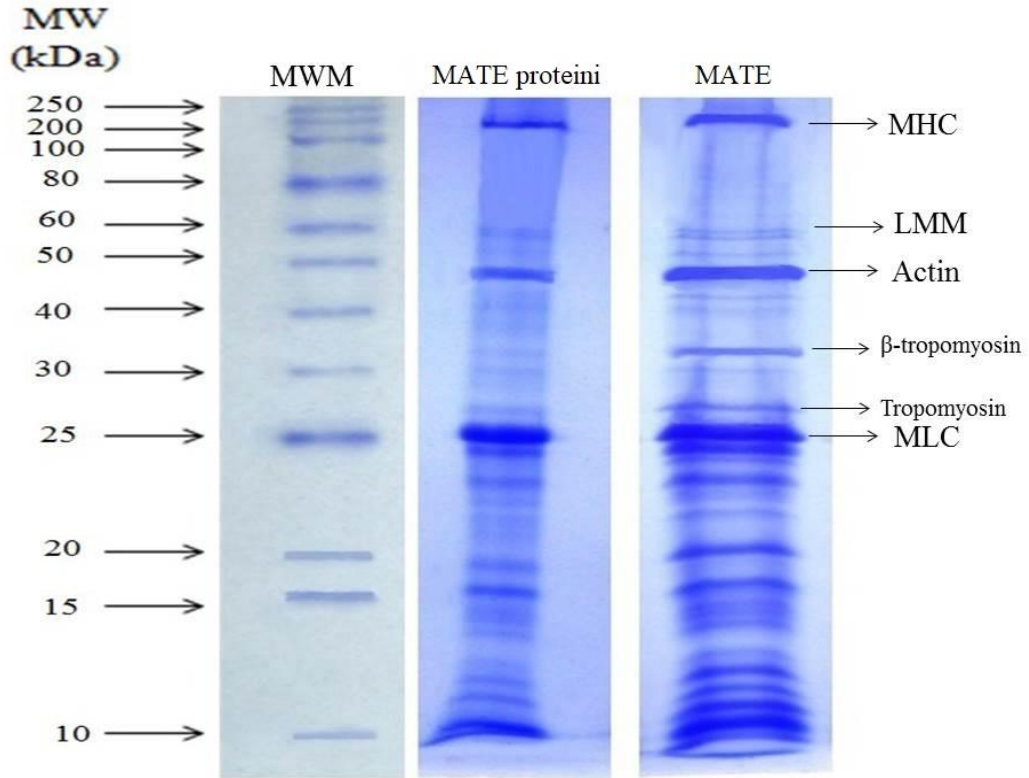
Çizelgeden görüldüğü gibi, MATE’lerin su miktarı %64.19, protein miktarı %13.17, yağ miktarı %21.04, kül miktarı %0.70 ve pH değeri 6.97 olarak tespit edilmiştir. MATE’lere ait su, protein, yağ ve kül değerleri, Kolsarıcı ve Candoğan (2002) tarafından belirtilen değerlerle benzerlik göstermiştir. MATE’lerden elde edilen proteinlerin su ve yağ miktarları sırasıyla %16.54 ve %3.64’e düşmüş, protein miktarı ise %71.89’a yükselmiştir. Protein izolatlarında daha düşük seviyelerde olan yağ içeriği, bu izolatların gıda zenginleştirmede kullanılmasını mümkün kılar ve böylece lipit oksidasyonu yönünden ürün stabilitesinin artmasına katkı sağlayabilirler.

TS1070 Türk sucuğu standardına göre, üretilen sucukların nem içeriği en çok %40, protein miktarı birinci sınıf için en az %22 ve ikinci ve üçüncü sınıf için en az %20, yağ miktarı birinci sınıf için en çok %35 ve ikinci ve üçüncü sınıf için en çok %40 olmalıdır (Anonim, 2016). Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği’ne göre ısıtılmış işlem görmüş sucukta toplam et proteini değeri kütlece en az %14, nem miktarının toplam et proteini miktarına oranı 3.6’nın altında, nem miktarı kütlece en çok %50, yağ miktarının toplam et proteini miktarına oranı 2.5’in altında ve pH değeri en yüksek 5.6 olmalıdır (Anonim, 2012). Bu değerlere göre, araştırmada materyal kullanılan ısıtılmış işlem görmüş sucuklar, hem TSE hem de Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği’ne uygunluk göstermektedir. Filiz (2002) ısıtılmış işlem görmüş sucukların su miktarını %38 ve yağ miktarını %28.3 olarak belirlemiştir.

5.1.2 Sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE)

Sodyum dodesil sülfat (SDS) anyonik bir deterjan olup, her iki amino asitte bir peptit zincirine bağlanarak protein moleküllerini oluşturan alt birimleri birbirinden ayırır. Ayrıca negatif (-) yük taşıdığından peptitlere de yüksek oranda negatif (-) yük kazandırır. Böylece elektrik yükü açısından karışım içerisindeki bütün protein molekülleri eşit duruma getirilir. Elektroforez işlemi, yüklenmiş partiküllerin elektriksel alanda hareketine dayanmaktadır. Protein ve nükleik asitler gibi yüklü taneciklerin elektriksel ve iyonize ortamda molekül büyüklüğü veya yük farklarına göre ayrılması ve saflaştırılmasında sıklıkla kullanılır. Bir partikülün jel üzerindeki hareketi; elektriksel alan gücüne, partikülün net yüküne ve elektroforez ortamının yoğunluğuna bağlıdır (Üver, 2015). Jel konsantrasyonunun artması proteinlerin molekül ağırlıklarına göre ayrışmalarını sağlamaktadır. SDS-PAGE yöntemi proteinlerin saflığının ve molekül ağırlıklarının saptanması amacıyla kullanılmaktadır (Laemmli, 1970).

Mekanik ayrılmış tavuk eti ve protein izolatlarının molekül ağırlıklarına göre dağılımları Şekil 5.1'de verilmiştir. MATE'lerde gözlemlenen polipeptit bantlarının büyük bir çoğunluğu protein izolatlarında da gözlemlenmiş, ancak bazı protein bantlarında kaybolmalar belirlenmiştir. MATE'lerin molekül ağırlığı dağılımı 10 ile 200 kDa arasında değişim göstermiş ve bu dağılım Eady vd (2014) tarafından tavuk etlerinde belirlenen protein bant dağılımına benzerlik göstermiştir. MATE'ler, ~200 kDa (miyosin ağır zincir), ~45 kDa (aktin), ~35 kDa (tropomyosin) ve ~25 kDa (miyosin hafif zincir) molekül ağırlıklarında ana bantlar göstermiştir. MATE'lerde sarkoplazmik protein olarak tanımlanan 25 ile 10 kDa arasında çok sayıda bant gözlemlenmiş, ancak bu bantlar spesifik olarak tanımlanamamıştır.



Şekil 5.1. MATE ve protein izolatlarının molekül ağırlığı dağılımları, MW: molekül ağırlığı; MWM: molekül ağırlığı standardı; MATE: mekanik ayrılmış tavuk eti; MHC: miyosin ağır zinciri; LMM: düşük meromyosin; MLC: miyosin hafif zinciri

MATE ile protein izolatlarının protein profil dağılımı kıyaslandığında miyosin ağır zinciri ve düşük meromyosin bantlarının renk yoğunluğu azalmıştır. Bu durum, protein ekstraksiyon işlemi boyunca proteinlerin degradasyona uğraması ile açıklanabilir (Chinabark vd, 2007). Aktin proteini, izolatlarda daha düşük renk yoğunluğu göstermiş ve ekstraksiyon sonucunda tropomyosin bandının kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bunun aksine, β -tropomyosin ve miyosin hafif zinciri bantlarının renk yoğunlukları ekstraksiyon işlemiyle azalmış, ancak protein izolatlarında da belirgin halde görülmüştür.

5.1.3 MATE proteinlerinin su ve yağ bağlama kapasiteleri

Protein kaynaklı katkıların suyu bağlayarak yapıda tutmaları, gıdaların tekstürel niteliklerini ve diğer bazı özelliklerini geliştirmektedir. Proteinler suyu tutarak şişer ve böylece gıdanın karakteristik olan yapısı ve viskozitesi gibi bazı önemli reolojik özellikleri ortaya çıkar. Su bağlama kapasitesi çorba, hamur ve fırıncılık ürünleri gibi viskozitesi yüksek gıda maddeleri için önemli bir fonksiyonel özelliktir. Bu ürünlerde

proteinlerin çözünmeden suyu bağlamaları ve bu sırada viskoziteyi arttırıp kıvam ve yapı kazandırmaları gerekmektedir (Seena ve Sridhar, 2005). Bu nedenle gıda proteinlerinin su bağlaması pratikte büyük önem taşımaktadır. Protein molekülünün su bağlama yeteneği boyut, şekil, hidrofilik ve hidrofobik etkileşimlerin bir fonksiyonudur. Su bağlama yeteneği lipit ve karbonhidrat içeriğinden ve yüzeydeki aminoasit kalıntılarının özelliklerinden etkilenmektedir (Saldamlı ve Temiz, 2014).

MATE protein izolatlarının su bağlama kapasitesi 2.33 g/g olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.2). Protein izolatları alkali pH derecelerinde ekstrakte edildiğinden, ekstraksiyon esnasında güçlü pozitif ve negatif yükler oluşmuş, bu yükler proteinler arası elektrostatik itme etkileşimlerini arttırarak proteinlerin su ile daha fazla etkileşime girmelerine neden olmuştur. Azadian vd (2012) yapmış oldukları çalışmada balık proteini izolatlarının alkali pH derecelerindeki su bağlama kapasitelerini 2.63 ile 3.10 g su/g protein aralığında belirlemişlerdir.

Çizelge 5.2. MATE protein izolatlarının su ve yağ bağlama kapasiteleri

Nitelik	MATE protein izolatı
Su bağlama kapasitesi (g su/g protein)	2.33±0.099
Yağ bağlama kapasitesi (g yağ/g protein)	0.89±0.055

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması ± ortalamanın standart sapmasıdır.

Literatür incelendiğinde MATE protein izolatlarının su bağlama kapasitesi sonuçlarının bezelye (1.7 g/g), bakla (1.8 g/g) ve soya (1.3 g/g) proteini izolatlarından (Fernández-Quintela vd, 1997), Çin çileği protein izolatından (2.2 g/g) (Cheng vd, 2009), yer fıstığı proteini konsantresinden (1.2 g/g) (Wu vd, 2009) ve kaju fıstığı protein konsantresinden (1.4 g/g) (Ogunwolu vd, 2009) daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna karşın, vişne çekirdeği (2.42 g/g) (Gedik, 2011) ve mahlep çekirdeği (2.81 g/g) (Güzel, 2011) protein konsantrelerinin su bağlama kapasiteleri bulgularımızdan daha yüksek olmuştur. Bu farklılıklar, farklı protein kaynaklarındaki lipit ve karbonhidrat içeriğine ve yüzeydeki amino asit kalıntılarına bağlanabilir.

Protein ve lipit içeren gıdaların duyuşal özelliklerini etkileyen en önemli parametre, protein ve lipitler arasındaki etkileşimdir. Bu etkileşimler aynı zamanda pH, iyonik güç, sıcaklık ve gıda bileşiminde bulunan diğer maddeler tarafından yönlendirilebilmektedir. Düşük çözünürlüğe ve yüksek hidrofobik özelliğe sahip protein konsantrelerinin daha fazla yağ bağlama kapasitesine sahip olduğu bildirilmektedir (Güzel, 2011). Protein izolatı/konsantresinin partikül boyutu ve yoğunluğundaki değişimler yağ bağlama özelliklerini önemli derecede etkilerken,

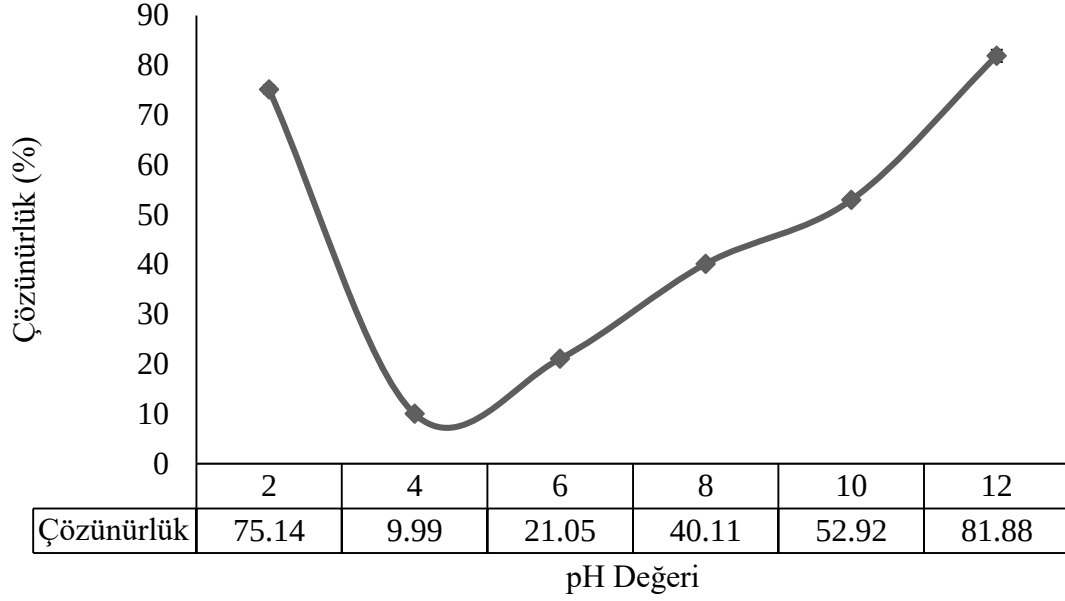
küçük partikül boyutuna ve düşük yoğunluğa sahip protein izolatu/konsantrelerinin daha iyi yağ bağlama kapasitesine sahiptir. Ayrıca, protein izolatlarında/konsantrelerinde bulunabilecek karbonhidrat veya diğer gıda bileşenlerinin yağ bağlama üzerine önemli bir etkisinin olmadığı da belirlenmiştir (Belitz vd, 2009).

MATE protein izolatlarının yağ bağlama kapasiteleri 0.89 g yağ/g protein olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.2). Yağ bağlama kapasitesi mahlep ve vişne çekirdeği protein konsantresinde sırasıyla 1.66 g/g ve 1.73 g/g olarak belirlenmiştir (Gedik, 2011; Güzel, 2011). Görüldüğü gibi, bitkisel kaynaklı protein konsantreleri ile kıyaslandığında MATE proteinleri daha düşük yağ bağlama kapasitesi göstermiştir. Bu durum MATE protein izolatlarının yüzeyinde daha az miktarda hidrofobik grup olmasından kaynaklanabilir (Kaur ve Singh, 2007).

5.1.4 MATE proteinlerinin çözünürlüğü

Fonksiyonellik için belirleyici bir faktör olan protein çözünürlüğü, protein denatürasyonu ve interaksiyonları için de bir gösterge olarak kullanılabilir. Örneğin; proteinlerin üstün emülsiyon ve köpük özellikleri için yüksek çözünürlük gerekli olmaktadır. Ortam pH'sı, iyonik kuvvet, ortam sıcaklığı, protein konsantrasyonu ve ortamdaki organik çözücü miktarı proteinlerin çözünürlüğünü etkileyen en önemli faktörlerdir. En iyi protein çözünürlüğünün sağlandığı faktörlerin belirlenmesi, doğal kaynaklardan proteinlerin ekstrakte edilip saflaştırılması aşamalarında büyük önem taşımakta ve proteinlerin gıda endüstrisinde kullanım olanaklarını da etkilemektedir (Belitz vd, 2009).

MATE protein izolatlarının farklı pH derecelerindeki çözünürlükleri Şekil 5.2'de verilmiştir. En düşük çözünürlük değeri %9.99 ile pH 4'te belirlenirken, en yüksek çözünürlük değeri %81.88 ile pH 12'de belirlenmiştir. MATE proteinlerinin farklı pH derecelerinde çözünürlükleri birçok protein örneklerinde olduğu gibi U şekli göstermiştir (Ogunwolu vd, 2009).



Şekil 5.2. MATE proteinlerinin farklı pH derecelerindeki çözünürlükleri

Şekilden de görüldüğü gibi, pH değeri 4-5 arasında iken MATE proteinlerinin çözünürlüğü en düşük seviyededir. Bu durum proteinlerin asidik karakterde olduğunu ve izoelektrik noktadaki pH derecesinin 4-5 arasında olduğunu göstermektedir. Bulgularımızda olduğu gibi, Ustunol (2015) en düşük protein çözünürlüğünün izoelektrik noktada olduğunu ve çoğu gıda proteinlerinin asidik karakterde olup en düşük çözünürlüklerini pH 4-5 aralığında gösterdiğini bildirmiştir. Proteinlerin izoelektrik pH derecelerinde en düşük çözünürlüğe sahip olmalarının nedeni, peptidlerin net yüklerinden ve proteinlerin hidrofobik etkileşimler ile birbirlerini itmeleri ve yüzey hidrofobikliğini arttırmalarından kaynaklanmaktadır (Sorgentini ve Wagner, 2002). Elde edilen çözünürlük sonuçları Shevkani vd (2015) ve Ogunwolu vd (2009)'nin bezelye, barbunya ve kaju fıstığı protein izolatlarında buldukları çözünürlük sonuçları ile benzerlik göstermiştir.

5.1.5 MATE proteinlerinin köpük oluşturma özellikleri

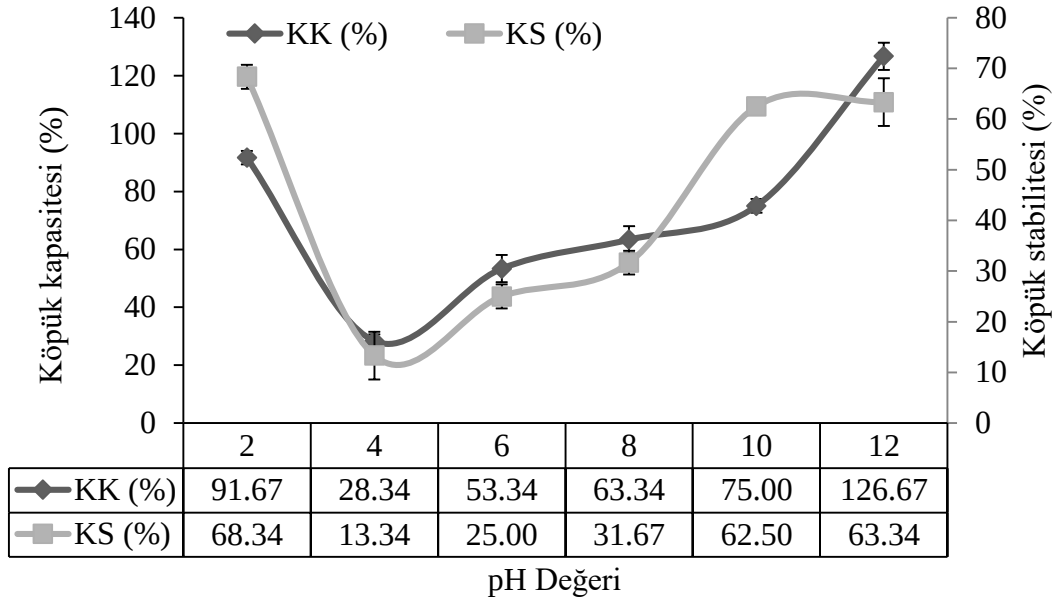
Köpük, ince bir sıvı tabakası ile ayrılmış hava kabarcıklarından oluşan 2 fazlı bir sistem olarak adlandırılır ve bu sistem stabil olmadığından, stabilizasyonu sağlamak ve arttırmak amacıyla, hava ve su ara yüzeyindeki gerilimi azaltan yüzey aktif maddelere ihtiyaç duyulur. Karıştırma sırasında köpük oluşumu için en önemli husus, yeni oluşturulan ara yüzeyin serbest enerjisinin (ara yüzey gerilimi) yüzey aktif maddenin yardımıyla hızlı bir şekilde azaltılmasıdır. Yüzey aktif maddeler, ara yüzey

gerilimlerinin düşük olduğu alanlara doğru doğal olarak hareket etme eğilimindedirler (Makri vd, 2005).

Köpük oluşumunu ve stabilitesini etkileyen faktörlerin başında, proteinlerin çözünürlük özellikleri gelmektedir. Bunun dışında ortamın pH'sı, tuz varlığı, sakkaroz veya diğer şekerlerin yapıda bulunması ve lipit konsantrasyonu gibi faktörler de bu oluşumu büyük ölçüde etkilemektedir. Proteinlere uygulanan saflaştırma yöntemlerinin değişiklik göstermesi ve protein moleküllerindeki değişimler köpük davranışını etkilemekte ve moleküler esneklik, yüzey hidrofobisitesi, net yük, yük dağılımı ve hidrodinamik özellikler köpük oluşumu ve stabilitesini etkilemektedir (Massoura vd, 1998; Saldamlı ve Temiz, 2014).

Protein moleküllerinin elastik yapısı köpürme özellikleri üzerine önemli katkı sağlamakta ve elastik özelliği iyi olan proteinler ara yüzey gerilimini küresel şekilli protein moleküllerine kıyasla daha hızlı azaltarak köpük özelliklerini geliştirmektedirler. Gıda sistemlerindeki sürekli fazda çözünebilen protein miktarı ne kadar fazla olursa, gıda sistemlerinin köpük stabilitesi de o derece yüksek olur. Ayrıca, sistemde çözünen protein miktarının artması, protein-protein etkileşiminin artmasına yol açarak gıdanın viskozitesini de arttırmaktadır. Bu da, ara yüzeyde yapışkan özellikteki çoklu tabaka protein filminin oluşumunu kolaylaştırmakta ve oluşan protein tabakası, köpüklerin sönmesine karşı direnç göstererek köpük stabilitesini arttırmaktadır (Kaur ve Singh, 2007).

Proteinlerin köpük kapasitesi Şekil 5.3'te görüldüğü gibi, %28.34 ile %126.67 arasında değişirken, köpük stabilitesi %13.34 ile %68.34 arasında değişim göstermiştir. Proteinlerin çözünürlük özellikleri köpük özellikleri üzerine önemli katkı yapmıştır. Çizelge 5.2'den de görüldüğü gibi, MATE protein izolatlarının köpük oluşturma özellikleri üzerine pH'nın etkisi çözünürlük grafiğı ile benzerlik göstermiş ve asit veya alkali pH derecelerinde maksimum köpük özelliklerine ulaşılmıştır. İzoelektrik pH değerinde proteinlerin çözünürlükleri suda çözünmüş fraksiyon azlığından dolayı düşük olmuş ve buna bağlı olarak köpük özellikleri de düşmüştür. Proteinler üzerindeki net yük fazla olursa, hidrofobik etkileşimler zayıflamakta ve çözünürlük artmaktadır. Bunun sonucunda da, proteinler hava-su ara yüzeyine daha hızlı hareket ederek hava partiküllerini sarmakta ve köpük oluşumunu arttırmaktadır.



Şekil 5.3. MATE proteinlerinin farklı pH derecelerindeki köpük oluşturma özellikleri

Kalamardan (*Dosidicus gigas*) su ve alkali çözeltileri kullanılarak izole edilen protein konsantrelerinin köpük kapasiteleri sırasıyla %55.33 ve %83.77 olarak belirlenmiştir (Márquez-Alvarez vd, 2015). Görüldüğü gibi kalamar proteinlerinin sulu ortamda izole edilmesi ile elde edilen köpük kapasitesi sonuçları MATE proteinlerinin pH 6-8 aralığındaki sonuçlarla benzerlik gösterirken, alkali ortamda izole edilen kalamar proteinlerinin köpük kapasiteleri ise MATE proteinlerinin pH 12'deki köpük kapasitelerinden düşük olmuştur. Aynı çalışmada, kalamar proteinlerinin köpük stabiliteyi sulu ortam saflaştırması için %90.64 olarak belirlenirken, alkali ortam saflaştırmasında %84.21 olarak belirlenmiş ve bu sonuçlar MATE proteinlerinin tüm pH derecelerindeki köpük stabilite sonuçlarından yüksek olmuştur.

Kalamardan (*Dosidicus gigas*) izole edilen sarkoplazmik proteinler üzerine yapılan bir başka çalışmada, proteinlerin köpük kapasitesinin pH 5'te en düşük (%24.11) ve pH 11'de ise en yüksek (%87.84) olduğu belirlenmiş ve sonuçlar MATE proteinlerinin köpük kapasiteleri ile benzerlik göstermiştir (Lopez-Enriquez vd, 2015).

Chan vd (2011) donmuş hindi göğüs etinden izole ettikleri sarkoplazmik ve miyofibriler proteinlerin düşük (<5.7), normal (>5.7) ve yüksek (>6.3) pH derecelerindeki köpük kapasitelerini ve stabiliteyi incelemişlerdir. Köpük kapasiteleri sarkoplazmik proteinler için sırasıyla %50.0, %55.0 ve %81.3 olarak belirlenmişken, miyofibriler proteinler için sırasıyla %110.0, %115.6 ve %136.9 olarak belirlenmiştir. Miyofibriler proteinlerin daha yüksek köpük kapasitesine sahip

olması, bu proteinlerin daha yüksek yüzey hidrofobikliğine sahip olmasına bağlanmıştır. Aynı örneklerin köpük stabiliteleri incelendiğinde sarkoplazmik proteinler %59.2-63.6 aralığında stabilite gösterirken, miyofibriler proteinler %65.2-71.5 aralığında köpük stabilitesi göstermiştir.

Bitkisel protein izolatlarının/konsantrelerinin fonksiyonel özellikleri üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde bezelye ve bakla protein izolatlarının %15, soya proteini izolatlarının %22 (Fernández-Quintela vd, 1997), kaju protein izolatının %40 (Ogunwolu vd, 2009), mahlep çekirdeği protein konsantresinin %43.75 (Güzel, 2011) ve vişne çekirdeği protein konsantresinin de %35 (Gedik, 2011) köpük kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Buna karşın, aynı çalışmalarda belirlenen köpük stabilite değerleri ise sırasıyla %94, %77, %93, %55, %71.33 ve %71.8 olarak bildirilmiştir. Yapılan literatür araştırmaları MATE proteinlerinin diğer hayvansal kaynaklı proteinlerle benzer köpük özellikleri gösterdiğini, ancak bitkisel kaynaklı proteinlerden daha yüksek köpük özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

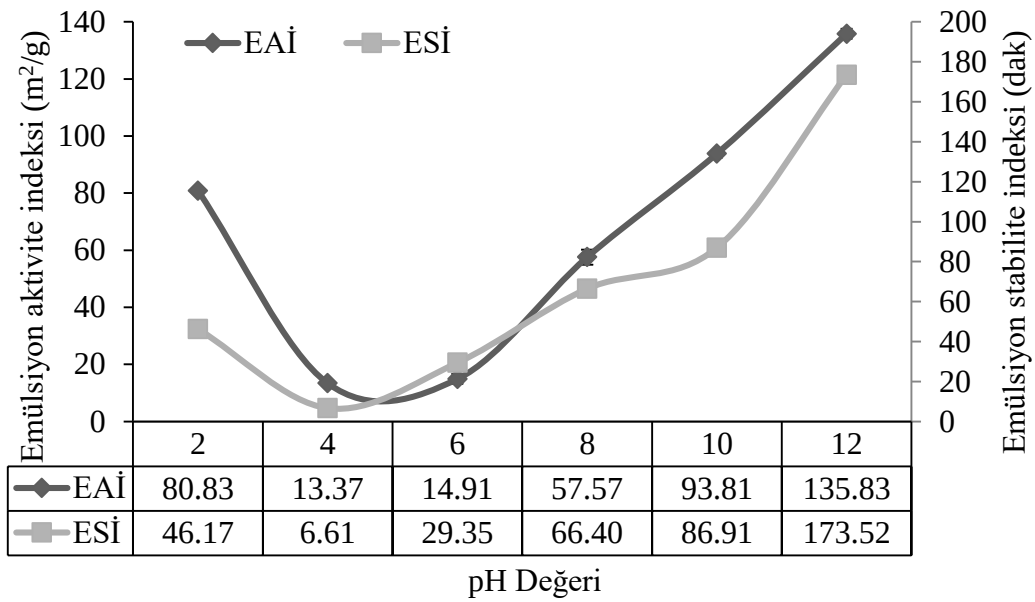
5.1.6 MATE proteinlerinin emülsiyon oluşturma özellikleri

Emülsiyonlar, bir veya daha fazla karışmayan sıvının kendi içlerinde dağınık halde olduğu sistemlerdir ve zamanla bu iki sıvı birbirinden ayrılma eğilimindedir. Emülgatör özelliği gösteren maddeler veya bileşikler vasıtasıyla, sıvı ara yüzeylerinde ince bir film tabakası oluşturularak bu sistemler kararlı hale getirilebilmektedir. Proteinler, yapılarında suyu seven ve sevmeyen kısımları birlikte bulundurması (amfifilik özellik) nedeniyle emülgatör özelliği gösterirler ve su içinde yağ veya yağ içinde su emülsiyonlarının kararlı hale getirilmesinde kullanılabilirler. Proteinler, sahip oldukları bu özellik sayesinde gıda formülasyonlarında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Belitz vd, 2009).

Hidrofobik özellik gösteren amino asit kalıntıları, emülsiyonu çevreleyen su moleküllerinin hidrojen bağı yapısından uzaklaşma eğiliminde olduğundan, protein moleküllerinin yağ damlacığı ara yüzeyine tutunurlar. Ayrıca, proteinlerin yağ damlacıkları ile temas etmesi, yağ-su ara yüzey tabakasının hidrofobik kısımlarındaki su moleküllerinin yer değiştirmesine neden olur. Bu nedenle bir proteinin emülgatör olarak kullanılabilmesi, sıvı-sıvı ara yüzeyine hareket etme hızına ve ara yüzey gerilimi altında dağılılabilme özelliğine bağlıdır. Proteinlerin sıvı-sıvı ara yüzeylerine difüzyon hızı, sıcaklık ve moleküler ağırlığa bağlıdır ve bu da pH ve iyonik kuvvetten

etkilenebilmektedir. Proteinlerin sıvı ara yüzeylerine tutunabilmesi ise sıcaklık, iyonik kuvvet, pH ve amino asit profilinin yanı sıra, hidrofilik ve hidrofobik grupların varlığına da bağlıdır. Emülgatör özelliği gösteren proteinlerin emülsiyonları stabilize edici etkinliği, amino asit bileşiminden, molekül ağırlığından ve moleküller içi disülfid (-SS) bağlarından etkilenmektedir. Bu nedenle, bir proteinin su içinde yağ emülsiyonlarında iyi bir emülgatör özelliği göstermesi, düşük molekül ağırlığı, yüklü, polar ve kutupsuz amino asit kalıntıları, suda çözünürlük ve yüzey hidrofobikliğinin yanı sıra nispeten stabil bir yapıya sahip olmasına bağlıdır (Belitz vd, 2009; Saldamlı ve Temiz, 2014).

Proteinlerin emülsiyon oluşturma özelliklerinin belirlenmesinde emülsiyon aktivite indeksi (EAI) ve emülsiyon stabilite indeksi (ESI) terimlerinden yararlanılmaktadır. Emülsiyon aktivite indeksi, proteinlerin emülsiyon oluşumu esnasında su-yağ ara yüzeyine hızlı bir şekilde tutunabilme yeteneğini yansıtmaktadır. Emülsiyon stabilite indeksi ise, proteinlerin ilave edildikleri emülsiyonları belirli bir süre kararlı halde tutma yeteneğidir. MATE proteinlerinin emülsiyon aktivitesi ve stabilitesi üzerine pH'nın etkisi Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4. MATE proteinlerinin farklı pH derecelerindeki emülsiyon oluşturma özellikleri

Görüldüğü gibi, proteinlerin emülsiyon oluşturma özellikleri pH değişimine bağlı olarak değişmiş ve izoelektrik pH (4-5) dışındaki pH'larda proteinlerin emülsiyon oluşturma özellikleri daha yüksek olmuştur. Bu sonuçlar proteinlerin suda çözünürlükleri ile de uyum göstermiştir (Çizelge 5.2). Bu durum, izoelektrik pH'da

proteinlerin daha az çözünmesi, daha az su tutması ve daha düşük elektrostatik itme kuvveti göstermesine bağlanabilir. Bu nedenle, proteinler bu pH değerlerinde çok zayıf emülsiyon oluşturma özelliği göstermiştir.

Kalamardan izole edilen sarkoplazmik proteinlerin EAİ değeri pH 7'de 83.32 m²/g olarak belirlenmiş ve pH 3 ve pH 11'de en yüksek EAİ değerine sahip oldukları bildirilmiştir. Aynı proteinlerin ESİ değerleri pH 7'de 73.12 dakika olarak belirlenmiş ve pH'nın 11 seviyelerine çıkması bu değeri %243.31 arttırmıştır. Bu artış, pH 11'de yüzey hidrofobisitesinin yüksek olması, sülfidril (-SH) bağ içeriğinin düşük olması ve disülfid (-SS) bağ sayısının en fazla olması ile açıklanmıştır (Lopez-Enriquez vd, 2015).

Merluccius capensis balığı atıklarından izole edilen protein tozlarının EAİ değerleri 2.03 m²/g olarak belirlenmiştir (Pires vd, 2012). Sazan balığından (*Labeo rohita*) izole edilen sarkoplazmik ve miyofibriler proteinlerin EAİ değerleri pH 7'de sırasıyla 11.86 m²/g ve 11.09 m²/g olarak, EAİ değerleri ise 52 ve 87 dakika olarak bildirilmiştir (Mohan vd, 2006).

Selmane vd (2008) kesimhane atıklarından elde ettikleri protein ekstraktalarının ESİ değerlerini sığır ve domuz akciğeri ve MATE için sırasıyla 19, 17 ve 15 dakika olarak belirlemişlerdir. Barracuda (*Sphyrna jello*) isimli bir balıktan izole edilen proteinlerin emülsiyon aktivite indeksi 2.5 mg/mL protein konsantrasyonunda yaklaşık olarak 12 m²/g ve stabilite indeksi de 75 dakika olarak belirlenmiştir (Ramachandran vd, 2007).

Bitkisel kaynaklardan izole edilen proteinlerin emülsiyon aktivite indeksleri incelendiğinde badem içi protein izolatlarında pH 5'de 44.78 m²/g (Sze-Tao ve Sathe, 2000), buğday proteini izolatlarında 155 m²/g, soya proteini izolatlarında 115.9 m²/g (Webb vd, 2002) ve mahlep çekirdeği protein konsantresinde 27.21 m²/g (Güzel, 2011) olduğu gözlemlenmiştir. ESİ değerleri buğday proteinleri ve soya proteinleri için sırasıyla 294 ve 52 dakika olarak belirlenirken, mahlep çekirdeği protein konsantresi için 81.05 dakika olarak belirlenmiştir (Güzel, 2011; Webb vd, 2002).

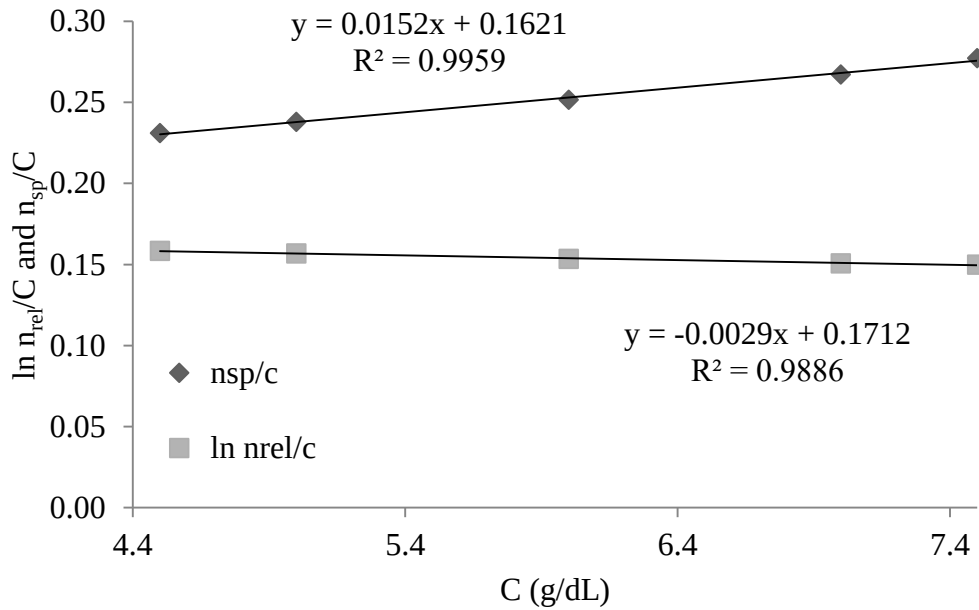
Görüldüğü gibi, MATE proteinlerinin emülsiyon oluşturma özellikleri hayvansal kaynaklı protein izolatlarından/konsantrelerinden daha yüksek değer göstermiş ve bu durum muhtemelen protein saflaştırmada kullanılan yöntemlerin (pH, sıcaklık, süre, kurutma şekli ve sıcaklığı vb.) farklılığından kaynaklanmıştır. Ayrıca bitkisel kaynaklardan izole edilen proteinler, hayvansal kaynaklı proteinlerden daha yüksek

emülsiyon aktivitesi göstermiş, bu durum ise proteinlerin yüzey hidrofobikliğinden ve sudaki çözünürlüklerinin farklılığından kaynaklanmıştır.

5.1.7 MATE proteinlerinin içsel (intrinsic) viskoziteleri $[\eta]$

Gıdaların birçoğu protein ve pektin gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerler içermekte ve bu polimerler gıdaların yapısını ve viskozitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerin seyreltik çözeltileri hazırlandığında polimerlerin zincir yapısında ayrılma meydana gelmektedir. Çözelti içerisindeki polimerin içsel viskozitesi $[\eta]$, sadece polimer zincirin boyutundan etkilenmektedir. $[\eta]$, polimer molekülün hidrodinamik hacminin bir göstergesi olduğundan ve moleküler ağırlık ve dönme yarıçapı ile ilişkili olduğundan, polimer yapıların önemli moleküler özellikleri hakkında bilgi vermektedir (Rao, 1999).

MATE proteinlerinin $[\eta]$ değerleri seyreltik konsantrasyonlardaki Newtonian viskozitelerinin deneysel değerleri ile belirlenmiş ve $[\eta]$ değerlerinin hesaplanmasında Huggings ve Kraemer eşitliklerinden (4.7 ve 4.8) yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'te verilmiştir.

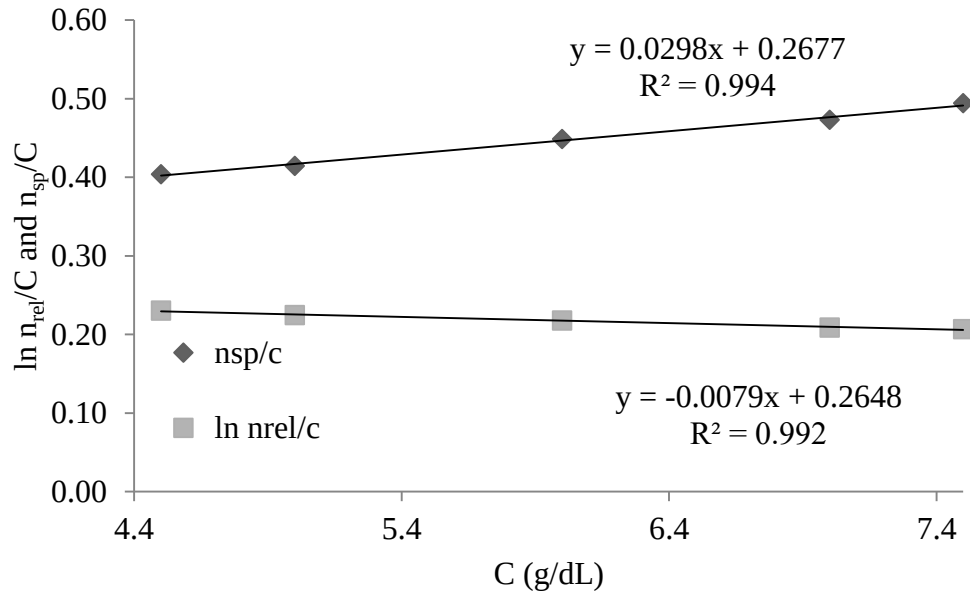


Şekil 5.5. MATE proteinlerinin sulu ortamda seyreltik çözeltilerinden $[\eta]$ değerleri hesaplanmasında kullanılan Huggings ve Kraemer eğrileri

η_{sp}/C değerine karşı konsantrasyon (C) grafiğine Huggings denklemi uygulanırken, $\ln \eta_{rel}/C$ değerine karşı C grafiğine de Kraemer denklemi uygulanmış ve yüksek R^2 (sırasıyla 0.9959 ve 0.9886) değerleri elde edilmiştir. Bu eşitlikler, $C=0$ değerine ekstrapolasyon yapılarak $[\eta]$ değerleri belirlenmiştir. Şekil 5.5'ten de

görüldüğü gibi, Huggings denklemi ile elde edilen $[\eta]$ değeri 0.1621 dL/g olurken, Kraemer denklemi ile elde edilen $[\eta]$ değeri 0.1712 dL/g olmuştur.

MATE proteini çözeltilerindeki kovalent olmayan bağların etkilerini belirlemek amacıyla, proteinler 8 M üre çözeltisinde çözündürülmüş ve η_{sp}/C değerine karşı C grafiğine Huggings denklemi, $\ln \eta_{rel}/C$ değerine karşı C grafiğine de Kraemer denklemi uygulanarak $[\eta]$ değeri hesaplanmıştır (Şekil 5.6). Şekilden görüldüğü gibi, sulu çözeltilerden elde edilen $[\eta]$ değeri, çözücü olarak üre kullanıldığında elde edilen değerlerden daha düşük bulunmuştur. Bu durum, asimetrik moleküllerin, kovalent olmayan bağların kırılmasıyla oluşmasından ve bunun sonucunda da proteinlerin açılmasından kaynaklanabilir. MATE proteinlerinin hem sulu hem de üre ortamlarındaki seyreltik çözeltileri η_{sp}/C -C eğrileri için pozitif eğim göstermiş ve bu nedenle MATE proteinlerinde polielektrolit bir davranış gözlemlenmemiştir.



Şekil 5.6. MATE proteinlerinin 8 M üre ortamında seyreltik çözeltilerinden $[\eta]$ değerleri hesaplanmasında kullanılan Huggings ve Kraemer eğrileri

MATE proteinlerinin çubuk şekilli serum proteinlerinden (0.034 dL/g) daha yüksek $[\eta]$ değerlerine sahip olması, bu proteinlerin ortalama bir hidrodinamik hacme sahip olduğunu ifade etmektedir. MATE proteinleri doğal serum protein izolatlarından (0.05 dL/g), β -laktoglobulinden (0.03 dL/g), sığır serum albümininden (0.04 dL/g) daha yüksek $[\eta]$ değerleri gösterirken, işlem görmüş serum proteinlerinden (0.48-0.75 dL/g), guar gamdan (5.89 dL/g) ve λ -karragenandan (8.5-9.0 dL/g) daha düşük $[\eta]$ değerleri göstermiştir (Resch ve Daubert, 2002; Vardhanabhuti ve Foegeding, 1999).

Polimer sistemlerin yapısı ve çözücü kalitesi Huggings sabiti (k_H) ile tahmin edilebilmektedir. $k_H > 1$, seyreltik konsantrasyonlarda bile çözelti içerisinde polimer kümeleşmelerinin (agregatlar) oluştuğunu ifade etmektedir. Moleküler olarak tamamen dağılmış çözeltiler 0.3 ile 0.6 arasında k_H değerine sahiptir (Singh vd, 2006). MATE proteinleri için k_H değerleri sulu ortamda 0.58 ve üre ortamında 0.41 olarak belirlenmiştir. k_H değerlerinin 0.60'dan düşük olması, örneklerin doğru konsantrasyonlara seyreltilmediğini ve protein kümeleşmesinin oluşmadığını göstermektedir. Rao (1999), k_H değerinin polimer-polimer etkileşimlerinin bir göstergesi olduğunu, iyi çözücüler için 0.30 ve teta çözücüler için 1 olması gerektiğini bildirmiştir. Birden daha yüksek değerler makro moleküller arasında farklı bir ilişkinin varlığını ortaya koymaktadır.

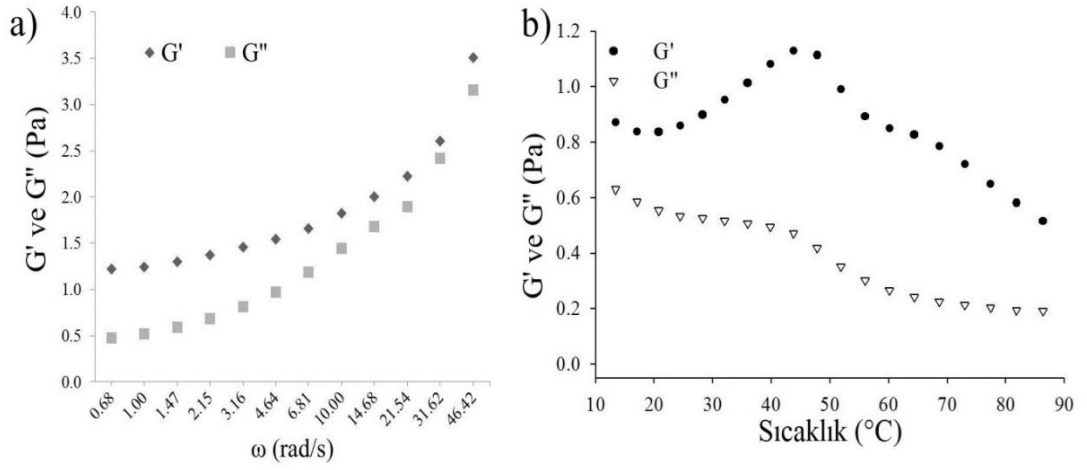
5.1.8 MATE proteinlerinin dinamik reolojik özellikleri

Bir gıda maddesinin veya bileşeninin akış davranışı her zaman viskoz akış davranışı olarak tanımlanamaz. Bu nedenle, gıda maddelerinin elastikliği hakkında daha detaylı bilgi edinebilmek için son zamanlarda düşük genlikli titreşim (salınım) testleri uygulanmaktadır. Bu testlerin yapılışı esnasında analiz edilecek materyal, belirli bir frekansta sinüs dalgası şeklinde stres veya gerinim titreşimine maruz kalmakta ve stres veya gerinim titreşimi arasındaki faz farkı ölçülmektedir. Bu testler sonucunda elde edilen cevaplar depolama modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve faz açısı ($\tan \delta$) değerleridir (Rao, 1999; Steffe, 1996).

G' ; materyal içerisinde depolanan ve daha sonra serbest bırakılan enerjinin bir ölçüsü iken, G'' ise her bir deformasyon döngüsü başına kaybedilen enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle, tamamen elastik bir katı için bütün enerji materyal içerisinde depolanır ve $G''=0$ olur. Bunun aksine, elastik özellik göstermeyen bir sıvı için bütün enerji ısı olarak dağıtılır ve $G'=0$ olur. Bu viskoelastik fonksiyonlar, polisakkarit ve proteinlerin reolojik özellikleri üzerine önemli rol oynamaktadır (Rao, 1999). Bu nedenle MATE proteinlerinin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi önemlidir ve bu amaçla frekans ve sıcaklık tarama testleri gerçekleştirilmiştir.

Depolama (G') ve kayıp (G'') modülleri değerlerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı grafikleri Şekil 5.7-a ve Şekil 5.7-b'de sunulmuştur. Frekans artışına bağlı olarak modül değerlerinin artış göstermesi viskoelastik özelliklerin frekansa bağlı olduğunu göstermektedir (Yaşar vd, 2009). Kayıp modülü (G''), uygulanan açısız frekansların

(ω) tümünde depolama modülünden (G') düşük olmuştur. Bu durum, MATE protein çözeltilerinin elastik özelliklere sahip olmasından kaynaklanmış olabilir. Bu nedenle, MATE proteinlerinden oluşan çözeltiler ağısı yapıdaki süspansiyonlar için tipik bir davranış türü olan zayıf jel veya jel gibi bir davranış göstermiştir. G'' , frekans artışından daha fazla etkilenmiş ve yüksek frekans değerlerinde daha fazla artış göstermiştir. Augusto vd (2013)'nin bildirdiğine göre, frekansa bağlı olarak G'' değerlerinin daha fazla değişim göstermesi, gerçek jeller (kovalent bağlarıyla çapraz bağlanmış malzemeler) ile yoğunlaştırılmış süspansiyonlar (karmaşık ağlar içeren malzemeler) arasında ürünleri sınıflandıran yüksek yapılı malzemeler için tipik bir özelliktir.



Şekil 5.7. MATE proteinlerinin frekansa (a) ve sıcaklığa (b) bağlı olarak depolama (G') ve kayıp (G'') modülllerindeki değişim

Gıda maddelerinin ve bileşenlerinin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak özelliklerinin belirlenmesi, gıda işlemede ısıtma işlem uygulamalarında oldukça önemlidir. Bu amaçla gıdalarda veya bileşenlerinde sıcaklık tarama testi son zamanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu test ile sabit bir frekansta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak G' ve G'' değerleri belirlenmektedir. MATE proteinlerinin 10 °C ile 90 °C arasındaki sıcaklık değişiminde G' ve G'' değerlerinin davranışı Şekil 5.7-b'de görülmektedir. Görüldüğü gibi, tüm sıcaklık aralığında G' değeri, G'' değerinden yüksek olduğundan, MATE protein çözeltileri elastik bir karakter sergilemiştir. G' , 36 °C sıcaklığa kadar çok az bir değişim gösterirken, sonrasında hızlı bir artış sergilemiş ve bu durum, proteinlerin sulu çözeltilerinin muhtemelen bu sıcaklık derecesinden sonra jelleşmeye başlamasından kaynaklanmıştır. Ayrıca G' değerindeki bu artış, matris içindeki 3 boyutlu ağ yapısının su tutarak deforme olmasından ve düzenli

protein agregasyonundan da kaynaklanmış olabilir (Dileep vd, 2005). Miyosin moleküllerinin açılması 35-40 °C'ler arasında başlar ve bu sıcaklık aralığı aynı zamanda jelleşmenin başlama sıcaklığı olarak da ifade edilebilir. Sıcaklık artışına bağlı olarak G" değerinde azalma gözlemlenmiş ve jelleşme sıcaklığına erişildiğinde kısmi bir artış belirlenmiştir. Bu artış, yapıda viskoelastik bir ağ yapısının oluştuğunu işaret etmektedir. 48 °C sıcaklığa erişildikten sonra hafif meromyosin molekülünün denatüre olmasından dolayı MATE protein çözeltilerinin jel yapısı zayıflamış ve sıcaklık artışı ile çözeltiler daha akışkan hale gelmiştir (Dileep vd, 2005).

5.2 MATE Protein Filmlerin Özellikleri

5.2.1 Nem miktarı

MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin nem miktarları Çizelge 5.3'te gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, filmlerin nem miktarları %8.12 ile %9.86 arasında değişim göstermiş ve en yüksek nem miktarı %2 protein ve %50 gliserol ile hazırlanan filmlerde belirlenirken, en düşük nem miktarı ise %4 protein ve %30 gliserol ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir. Protein konsantrasyonu arttıkça filmlerin nem miktarı azalmış, ancak bu azalma istatistiksel olarak önemli olmamıştır ($p>0.05$). Filmlerin nem miktarları tüm protein konsantrasyonlarında gliserol miktarı arttıkça artmış, ancak bu artış da istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($p>0.05$). İstatistiksel olarak önemli olmasa da bu artış, gliserol moleküllerinin güçlü hidrofilik özelliklerine bağlanabilir. Ayrıca, plastikleştirici ile polimer arasında meydana gelen hidrojen bağları, gliserol ilavesiyle yerini plastikleştirici ile su arasında gelişen hidroksil (-OH) bağlarına devretmiş ve sonuçta filmlerin nem miktarı az da olsa artış göstermiştir (Tural ve Turhan, 2017c).

Çizelge 5.3. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin nem miktarları (%)

MATE proteini (%)	Gliserol (%)		
	30	40	50
2	8.42±0.28	8.87±0.22	9.86±1.08
3	8.28±0.15	8.72±0.08	9.48±0.54
4	8.12±0.20	8.28±0.05	8.48±0.26

Değerler 3 tekrerrün ortalaması ± ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir.

Antoniou vd (2014) farklı oranlarda (%7.5, 15, 22.5 ve 30) çeşitli plastikleştiriciler (gliserol, sorbitol ve polietilen glikol 400) kullanarak hazırladıkları gam esaslı yenilebilir filmlerinin nem miktarlarını %12.29 ile %18.89 arasında belirlemişler ve genelde plastikleştirici miktarının artması ile filmlerin nem içeriklerinin arttığını rapor etmişlerdir. Balık protein izolatu ve balık jelatini ile üretilen filmlerin nem miktarları sırasıyla %20-22 ve %11-12 olarak belirlenmiştir (Arfat vd, 2014a).

Farklı konsantrasyonlarda (%25, 50 ve 75) gliserol içeren ve %1 chia tohumu (*S. hispanica* L.) zımkı ile hazırlanan yenilebilir filmlerin nem miktarları sırasıyla %18.18, %32 ve %41.88 olarak tespit edilmiş ve gliserol miktarının artmasına bağılı olarak filmlerin nem içeriklerinin de arttığı bildirilmiştir (Dick vd, 2015). Soya protein izolatu ve nanokil katkılı yenilebilir filmlerin nem içerikleri %12.85 ile %15.36 arasında değışim göstermiş ve film yapısına uçucu yağ ilavesinin nem miktarını %15.54 ile %17.69 seviyelerine çıkardığı belirlenmiştir (Echeverría vd, 2016).

Kurt ve Kahyaoglu (2014) salep glukomannanlarından ürettikleri yenilebilir filmlerin nem içeriğini %19.13 olarak belirlerken, keğıboynuzu gamı ile ürettikleri filmlerin nem içeriğini %8.54 olarak belirlemişlerdir. Farklı oranlarda çeşitli lipit bileşikleri kullanılarak hazırlanan bezelye protein izolatu filmlerinin nem miktarları %3.74 ile %9.30 arasında değışim göstermiş ve lipit ilave edilmeden hazırlanan kontrol filmlerinin nem miktarı %11.50 olarak saptanmıştır (Kowalczyk vd, 2016b). Araştırmacıların bezelye protein esaslı filmlerde belirlediğı nem miktarı sonuçları, MATE proteini esaslı filmlerde belirlediğimiz nem miktarı sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

Görüldüğü gibi, çeşitli polimer malzemeler kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin nem içerikleri, MATE proteini ile üretilen filmlerin nem içeriklerinden daha yüksektir. Bu durum muhtemelen film üretiminde kullanılan hammaddelerin kimyasal yapılarının yanı sıra, kullanılan bileşenlerin ve miktarlarının değışiklik göstermesinden, film üretim yönteminden ve üretimde kullanılan kurutma sıcaklık ve süresinden kaynaklanmıştır.

5.2.2 Kalınlık

Film kalınlığı, geçirgenlik, optik özellikler ve mekanik özellikler başta olmak üzere filmlerin temel özelliklerini etkileyen önemli bir değışkendir (Kurt ve Kahyaoglu,

2014). MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 5.4'te gösterilmiştir. Filmlerin kalınlıkları çizelgeden de görüldüğü gibi, 0.109 ile 0.188 mm arasında değişim göstermiş ve en düşük kalınlık değeri %3 protein ve %30 gliserol konsantrasyonunda belirlenmiştir.

Çizelge 5.4. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin kalınlık değerleri (mm)

MATE proteini (%)	Gliserol (%)		
	30	40	50
2	0.124±0.011 ^b	0.113±0.010 ^b	0.135±0.010 ^b
3	0.109±0.017 ^b	0.121±0.010 ^b	0.123±0.013 ^b
4	0.182±0.016 ^a	0.188±0.019 ^a	0.172±0.023 ^a

Değerler 3 tekerrürün ortalaması ± ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütundaki değerlerde bulunan farklı harfler, ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Gliserol miktarındaki artış filmlerin kalınlık değerlerini etkilememiştir ($p>0.05$). Tüm gliserol konsantrasyonlarında protein miktarının %2'den %3 seviyesine çıkarılması, kalınlık değerlerini etkilemezken ($p>0.05$), %4 protein konsantrasyonunda hazırlanan filmlerin kalınlık değerleri önemli artış göstermiş ($p<0.05$) ve en kalın filmler bu konsantrasyonda üretilmiştir. Protein miktarı ile kalınlığın önemli derecede artması, muhtemelen film çözeltilerinin kurutulmasından sonra oluşan polimer matrisi içindeki katı madde artışından kaynaklanmıştır.

Balık atık protein izolatları ile hazırlanan %3 protein ve %30 gliserol içeren filmlerin kalınlığı 0.132 mm olarak bildirilmiş ve protein konsantrasyonunun %5'e çıkarılması film kalınlığını 0.230 mm seviyesine çıkarmıştır (Zavareze vd, 2014). %3 protein ve %30 gliserol kullanılarak hazırlanan hamsi protein izolatı filmlerinin kalınlığı Rocha vd (2014) tarafından 0.150 mm olarak belirlenmiştir.

%1 ve %2 bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*) protein izolatı ve %50 gliserol içeren filmlerin kalınlığı 0.018 ve 0.032 mm olarak bildirilmiştir (Chinabark vd, 2007). Bitkisel protein kaynakları ile hazırlanan filmlerin kalınlık sonuçları incelendiğinde, %10 bezelye proteini ve %50 gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerin kalınlığı 5.83 mm olarak belirlenmiştir (Choi ve Han, 2001). %2 balık miyofibriller proteinleri ile hazırlanan yenilebilir filmlerin kalınlıkları 0.03-0.04 mm aralığında belirlenmiştir (Nuanmano vd, 2015). Görüldüğü gibi, yapılan çalışmaların sonuçlarından elde edilen kalınlık değerleri, genel olarak MATE proteinleri ile hazırlanan filmlerin kalınlık sonuçları ile benzerlik göstermiştir.

5.2.3 Optik özellikler

5.2.3.1 Renk

Filmlerin genel görünüşü ve tüketici kabulünü etkileyen en önemli fiziksel özelliklerden biri rengidir (Kurt ve Kahyaoglu, 2014). Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin L^* (parlaklık, 100:beyaz, 0:siyah) değerleri Çizelge 5.5'te, a^* (+:kırmızı (+100), -:yeşil (-80), 0:gri) değerleri Çizelge 5.6'da ve b^* (+:sarı (+70), -:mavi (-80), 0:gri) değerleri de Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin L^* değerleri

MATE proteini (%)	Gliserol (%)		
	30	40	50
2	82.68±0.89 ^a	83.55±2.56 ^a	83.69±0.33 ^a
3	81.76±4.69 ^a	82.90±2.44 ^a	81.43±3.17 ^a
4	70.76±2.91 ^b	69.80±1.64 ^b	75.27±2.34 ^b

Değerler 3 tekrürün ortalaması ± ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütundaki değerlerde bulunan farklı harfler, ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

%2 ve %4 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin a^* değerleri gliserol miktarının artması ile değişmiş ($p<0.05$), buna karşın L^* ve b^* değerleri ise sadece protein konsantrasyonunun artmasından etkilenmiştir ($p<0.05$). Filmlerin L^* değerleri 69.80 ile 83.69 arasında değişirken, b^* değerleri 31.27 ile 50.79 arasında değişmiştir. Tüm gliserol konsantrasyonlarında, protein miktarlarının artması filmlerin L^* ve b^* değerlerini önemli derecede etkilemiş ($p<0.05$), bu etkileme L^* değerlerinde azalma, b^* değerlerinde ise artış yönünde olmuştur. Protein konsantrasyonunun artması ile filmler daha sarı bir renk göstermiş ve bu durum L^* değerlerinin azalması ve b^* değerlerinin artması ile ortaya çıkmıştır. Protein konsantrasyonundaki artış, film matrisindeki kuru madde miktarını arttırdığından, muhtemelen filmler daha koyu ve daha sarı renk sergilemişlerdir. Ayrıca, protein konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak film kalınlığındaki artış da (Çizelge 5.4) filmlerin daha koyu ve daha sarı renkte görünmesine yol açmış olabilir.

Gómez-Estaca vd (2015), karides kas proteinlerinden ürettikleri filmlerin L^* değerlerini 86.9-89.2 arasında, Nuthong vd (2009b) domuz plazma proteinlerinden ürettikleri filmlerin L^* değerlerini 87.16-88.44 arasında ve Nuanmano vd (2015) balık kas proteinlerinden ürettikleri filmlerin L^* değerlerini 89.05-89.32 arasında ve b^*

değerlerini de 4.88-6.48 arasında belirlemişlerdir. Görüldüğü gibi, MATE proteinlerinden elde etmiş olduğumuz filmlerin L^* değerleri, literatürde yer alan protein bazlı filmlerden daha düşük, b^* değerleri ise daha yüksek olmuştur. Bu durum muhtemelen protein kaynağından, protein ekstraksiyon yönteminden, plastikleştirici çeşit ve konsantrasyonundan ve film üretim sıcaklığından kaynaklanmıştır.

Çizelge 5.6. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin a^* değerleri

MATE proteini (%)	Gliserol (%)		
	30	40	50
2	-0.41 ± 0.33^{bA}	-1.27 ± 0.38^{bB}	-1.47 ± 0.28^{bB}
3	-1.65 ± 1.28^b	-1.52 ± 1.01^b	-1.60 ± 0.50^b
4	3.02 ± 0.66^{aAB}	4.89 ± 2.00^{aA}	1.84 ± 0.90^{aB}

Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Küçük harfler aynı sütundaki, büyük harfler ise aynı satırdaki ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Tüm gliserol seviyelerinde, %2 ve %3 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmler negatif a^* değeri göstermiş ve kırmızı renk sergilemekten uzaklaşmışlardır. %2 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde, gliserol miktarı arttıkça, a^* değeri önemli ölçüde azalmış ($p < 0.05$) ve en düşük değer %50 gliserol içeren filmlerde belirlenmiştir. %3 protein miktarı ile hazırlanan filmler gliserol konsantrasyonunun artmasından önemli derece etkilenmezken ($p > 0.05$), %4 protein içeren filmlerde gliserol miktarının artması a^* değerlerini önemli derecede etkilemiş ($p < 0.05$) ve en düşük değer %50 gliserol içeren filmlerde belirlenmiştir. Gliserol miktarına bağlı olarak filmlerin a^* değerlerindeki değişim, gliserol moleküllerinin renksiz olması ve film matrisi içerisinde homojen dağılmasından kaynaklanmıştır (Gontard vd, 1994). Protein konsantrasyonunun %4 seviyesine çıkması a^* değerini önemli ölçüde arttırmış ($p < 0.05$) ve pozitif değere yükseltmiştir. Böylece filmler kırmızı renk sergileme eğilimi göstermişlerdir.

Çizelge 5.7. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin b^* değerleri

MATE proteini (%)	Gliserol (%)		
	30	40	50
2	31.55±4.49 ^b	32.31±1.55 ^b	31.56±1.32 ^b
3	31.27±4.45 ^b	32.91±2.88 ^b	32.31±4.32 ^b
4	45.90±1.18 ^a	50.79±4.45 ^a	45.00±3.63 ^a

Değerler 3 tekerrürün ortalaması ± ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Aynı sütundaki değerlerde bulunan farklı harfler, ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Balık miyofibriler proteinlerinden üretilen filmler -1.47 (Prodpran vd, 2012), balık protein izolatu ve deri jelatini karışımı ile üretilen filmler -2.28 ile -1.15 arasında (Arfat vd, 2014a), kalamardan (*Dosidicus gigas*) izole edilen proteinlerden üretilen filmler -0.69 ile -1.24 arasında (Blanco-Pascual vd, 2014), kalamar miyofibriler proteinlerinden üretilen filmler -0.85 ile -1.33 arasında (Blanco-Pascual vd, 2014) a^* değerleri göstermiştir. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin a^* değerleri, literatürde hayvansal kaynaklı proteinlerden üretilen filmlerin sonuçları ile benzerlik göstermiştir.

5.2.3.2 Opaklık

Opaklık değeri, filmlerin homojenlik derecesiyle doğrudan ilişkili olup, film üretim ve bileşimlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Friesen vd, 2015). Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin opaklık değerleri Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin opaklık değerleri

MATE proteini (%)	Gliserol (%)		
	30	40	50
2	0.43±0.04 ^B	0.63±0.11 ^A	0.34±0.08 ^B
3	0.78±0.69	0.90±0.27	0.75±0.33
4	1.07±0.28	0.72±0.07	0.70±0.13

Değerler 3 tekerrürün ortalaması ± ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Aynı satırdaki farklı harfler, ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Görüldüğü gibi, MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin opaklık değerleri 0.34 ile 1.07 arasında değişmiş ve protein konsantrasyonunun artması opaklık değerlerini arttırmıştır. Ancak, bu artış istatistiksel açıdan önemli olmamıştır.

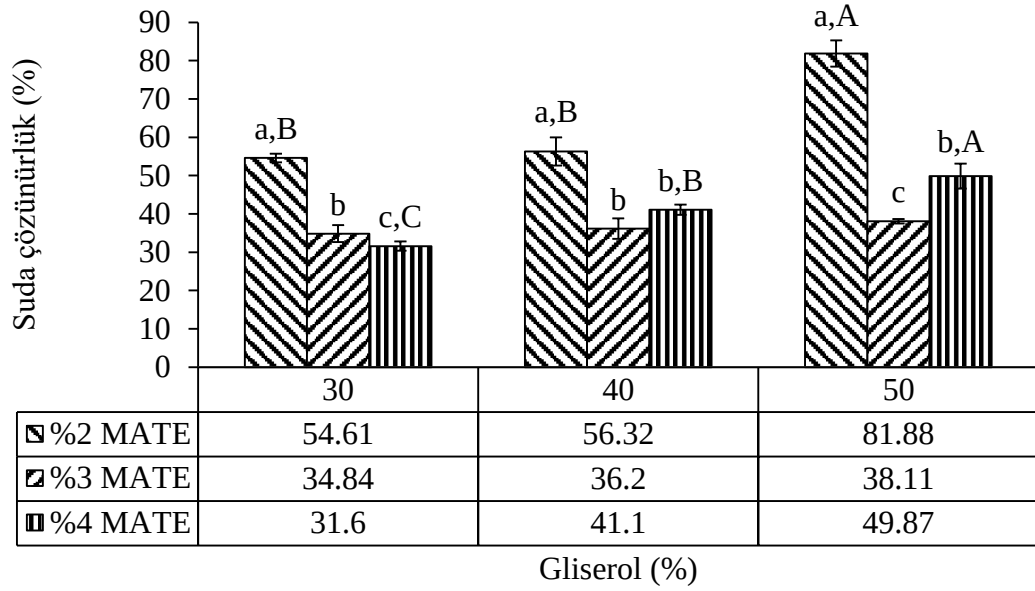
($p>0.05$). %3 ve %4 protein konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerin opaklık değerleri, gliserol ilavesi ile önemli düzeyde değişim göstermezken, %2 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin opaklık değerleri gliserol miktarı ile değişmiş ve en düşük değer %50 gliserol ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir. Gliserol moleküllerinin şeffaf olması ve film matrisindeki gliserol miktarının artması, filmleri daha şeffaf hale getirmiştir (Gontard vd, 1994). Filmlerin opaklık değeri ne kadar büyükse, ışık geçirgenlikleri o derece düşük olmaktadır. Protein konsantrasyonunun artması, film matrisi içerisindeki kuru madde miktarını arttırdığından filmlerin kalınlıkları da artmış (Çizelge 5.3) ve buna bağlı olarak daha kalın filmlerden ışık daha zor geçmiştir.

Hamsi atık proteinlerinden üretilen filmlerin opaklık değerleri 0.86 ile 1.75 arasında değişim göstermiş ve protein konsantrasyonunun artması filmlerin opaklığını arttırarak daha az ışık geçirgenliğine sahip olmalarına yol açmıştır. Ayrıca, %3, 4 ve 5 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde gliserol konsantrasyonunun artması opaklık değerlerini sırasıyla 1.12'den 0.86'ya, 1.47'den 1.26'ya ve 1.75'ten 1.26'ya düşürmüş ve böylece filmler daha şeffaf hale gelmiştir (Tural ve Turhan, 2017c). MATE proteinlerinden üretilen filmlerin opaklık sonuçları, chia tohum zıkkı (Dick vd, 2015), kanola protein izolatu (Chang ve Nickerson, 2015), hamsi atık proteini (Tural ve Turhan, 2017c) ve balık protein izolatu (Arfat vd, 2014a) ile üretilen filmlerle benzerlik göstermiştir.

5.2.4 Suda çözünürlük

Gıda ambalajlamada kullanılacak olan malzemelerin sudaki çözünürlükleri oldukça önemli bir özelliktir. Gıda su ile temas ettiğinde, ambalaj malzemesinin sudaki çözünürlüğü düşük ise gıdayı suyun olumsuz etkisinden koruyabilir ve ürün bütünlüğünü sağlayabilir. Bu nedenle gıda ambalajlamada kullanılacak olan yenilebilir filmlerin sudaki çözünürlüklerinin düşük olması arzu edilmektedir (Dick vd, 2015; Zavareze vd, 2014). Bunun aksine, gıda ambalajlamada kullanılmak istenen yenilebilir filmlerin suda çözünürlük değerlerinin çevre kirliliğini azaltmak amacıyla yüksek olması da istenmektedir (Kaewprachu vd, 2017). Farklı konsantrasyonlarda gliserol ve protein içerecek şekilde üretilen filmlerin sudaki çözünürlükleri Şekil 5.8'de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, çözünürlük değerleri üzerine protein konsantrasyonunun etkisi önemli olmuş ($p<0.05$) ve genelde protein konsantrasyonunun artması film çözünürlüğünü azaltmıştır. Buna karşın, gliserol konsantrasyonunun artması sudaki çözünürlükleri arttırmış, ancak %3 protein içeren filmlerde bu artış önemsiz olurken ($p>0.05$), diğer konsantrasyonlarda önemli olmuştur ($p<0.05$). Film yapısına plastikleştirici amacıyla ilave edilen gliserolün filmlerin çözünürlüğünü arttırdığı Rocha vd (2013) tarafından da belirlenmiştir. Gliserol, hidrofilik bir plastikleştirici olduğundan film matrisindeki konsantrasyonunun artması, protein-gliserol etkileşimlerini artırarak filmlerin çözünürlüğünü arttırmaktadır (Nuanmano vd, 2015).



Şekil 5.8. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin sudaki çözünürlük değerleri. Barlar 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler o gliserol konsantrasyonundaki farklılıkları ($p<0.05$), büyük harfler ise o protein konsantrasyonundaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Micropogonias furnieri balığından izole edilen kas proteinlerinden %3, 4 ve 5 protein konsantrasyonu kullanılarak üretilen yenilebilir filmlerin sudaki çözünürlükleri sırasıyla %26.98, 26.55 ve 28.01 olarak belirlenmiştir (Zavareze vd, 2014). Araştırmacılar protein konsantrasyonundaki artışın, filmlerin sudaki çözünürlüğünü de arttırdığını rapor etmişlerdir.

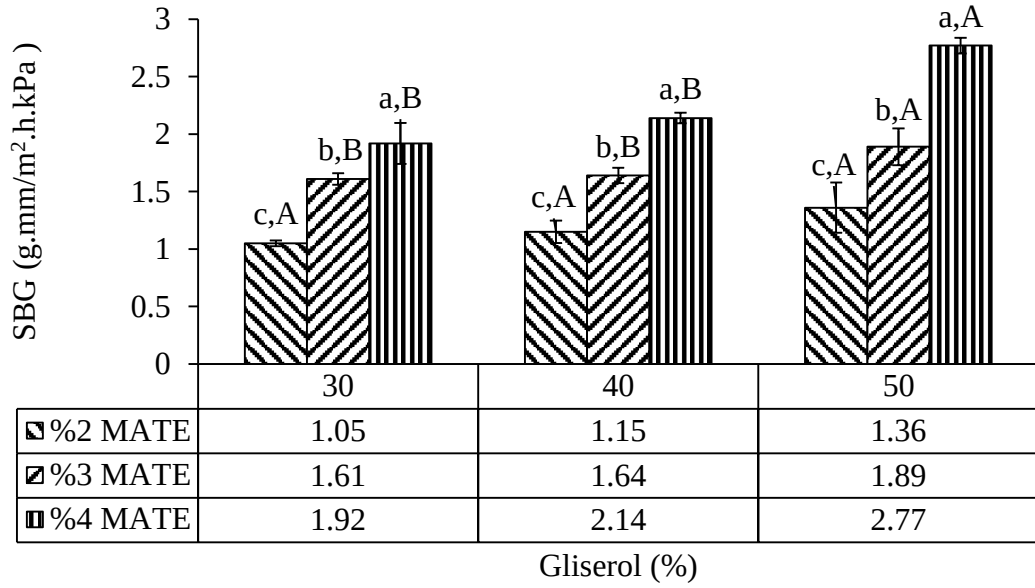
Tural ve Turhan (2017c), hamsi atık proteinlerinden ürettikleri yenilebilir filmlerin çözünürlüklerini %54.61-67.28 arasında belirlemişler ve gliserol ve protein miktarındaki artışın film çözünürlüğünü de arttırdığını bildirmişlerdir. Genelde,

MATE proteinlerinden üretilen filmlerin sudaki çözünürlükleri, karides kas proteini filmleri (%88.6) (Gómez-Estaca vd, 2015), balık protein izolatu ve balık jelatini karışım filmleri (%19.48-91.77) (Arfat vd, 2014a) ve chia tohum zımkı filmleri (%52.74-84.50) (Dick vd, 2015) ile benzer çözünürlük değeri göstermiştir. Elde etmiş olduğumuz bulguların aksine, Nuthong vd (2009b) gliserol konsantrasyonunun artması ile domuz plazma proteininden üretilen filmlerin çözünürlükleri arasında önemli bir etkileşimin bulunmadığını bildirmişlerdir.

5.2.5 Su buharı geçirgenliği

Su buharı geçirgenliği (SBG) yenilebilir filmlerin ambalaj malzemesi olarak kullanılabileceğini belirleyen önemli bir özellik olup, gıda ile etrafını çevreleyen atmosfer arasındaki nem geçişini azaltmak için mümkün olduğunca düşük olmalıdır (Kurt ve Kahyaoglu, 2014). SBG, genellikle filmlerin hidrofilik kısımlarında meydana gelmekte ve bu nedenle su buharı transferi yenilebilir filmleri oluşturan bileşenlerin hidrofilik-hidrofobik oranına bağlı olarak değişmektedir (Rojas-Graü vd, 2006). Proteinler hidrofilik özelliğe sahip olduğundan, protein esaslı yenilebilir filmlerin su buharı bariyer özellikleri zayıftır (Tural ve Turhan, 2017c).

Farklı konsantrasyonlarda protein ve gliserol içerecek şekilde MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin SBG değeri Şekil 5.9’da verilmiştir. Filmlerin SBG değeri 1.05 ile 2.77 g.mm/m².h.kPa arasında değişim göstermiş ve tüm gliserol konsantrasyonlarında protein miktarının artması SBG değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır (p<0.05). Protein konsantrasyonunun artması, film yapısı üzerinde daha fazla protein agregasyonuna neden olmakta ve film yüzeyinde daha geniş gözenekler oluşarak SBG değerlerinde artışa yol açmaktadır (Gounga vd, 2007). Aynı zamanda, daha fazla miktarda MATE proteini ilavesi, protein-su etkileşimini arttırmış ve bu da SBG değerlerinin artmasına katkıda bulunmuştur. Film kalınlıklarının protein konsantrasyonuna bağlı olarak artması, filmlerin SBG değerlerini de etkilemiştir. %4 protein konsantrasyonunda hazırlanan filmler daha kalın olduğundan, su buharı molekülleri filmi geçebilmek için daha uzun bir yol kat etmekte ve böylece film matrisi içerisinde daha fazla su molekülü hapsederek daha hidrofilik film oluşmaktadır.



Şekil 5.9. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenliği (SBG) değerleri. Barlar 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler o gliserol konsantrasyonundaki farklılıkları ($p < 0.05$), büyük harfler ise o protein konsantrasyonundaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Hamaguchi vd (2007) Atlantik mavi marlin balığının kas proteinlerinden elde ettikleri filmlerin SBG değerlerini pH derecesine bağlı olarak 0.53-0.59 g.mm/m².h.kPa arasında belirlemişlerdir. Kalamar kas proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin SBG değerleri üzerine tuz ilavesinin etkisinin incelendiği bir başka çalışmada, SBG değerleri tuz çeşidine bağlı olarak önemli ölçüde değişmiş ve en yüksek değer 0.45 g.mm/m².h.kPa olarak NaCl içeren filmlerde belirlenmiştir (Leerahawong vd, 2011a).

Plastikleştirici çeşidi ve konsantrasyonunun kalamar kas proteinlerinden elde edilen filmlerin SBG değerleri üzerine etkisini inceleyen Leerahawong vd (2011b), SBG değerlerini gliserol kullanılan filmlerde 1.71-2.64 g.mm/m².h.kPa arasında ve sorbitol kullanılan filmlerde 1.30-1.56 g.mm/m².h.kPa arasında belirlemişlerdir. Cape hake balık proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin SBG değerleri 2.13 g.mm/m².h.kPa olarak bildirilmiştir (Pires vd, 2013).

Dosidicus gigas atıklarından su, tuz, alkali ve asit ortamlarında ekstrakte edilmiş kas proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin SBG değerleri sırasıyla 0.49, 0.64, 0.56 ve 0.62 g.mm/m².h.kPa olarak belirlenmiştir (Blanco-Pascual vd, 2013). Kırmızı tilapia balığı proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin SBG değerleri Oujifard vd (2013) tarafından 0.33 g.mm/m².h.kPa olarak bildirilmiştir. Cape hake (*Merluccius*

capensis) balığından izole edilen protein esaslı yenilebilir filmlerinin SBG değerleri 0.21 g.mm/m².h.kPa olarak rapor edilmiştir (Teixeira vd, 2014).

Gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak SBG değişimi incelendiğinde, tüm protein konsantrasyonları için gliserol miktarının artması filmlerin SBG değerlerini arttırmış, ancak %2 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin SBG değerlerinde gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak önemli bir değişim gözlemlenmemiştir ($p>0.05$). %3 ve %4 protein konsantrasyonları ile hazırlanan filmler %30 ve 40 gliserol konsantrasyonlarında benzer SBG değeri gösterirken ($p>0.05$), gliserol miktarının %50 seviyelerine çıkması SBG değerlerini önemli derecede arttırmıştır ($p<0.05$). Gliserol miktarının artması ile SBG değerlerinin artması, moleküller içi çekim güçlerinin azalması ve molekül hareketliliğinin artması ile ilişkilendirilmektedir. Film matrisi içerisindeki moleküllerin hareketliliğinin artması, su buharı moleküllerinin film boyunca daha hızlı hareket etmesine yol açmaktadır (Lee ve Min, 2013; Sothornvit ve Krochta, 2000). Ayrıca, gliserol miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin SBG değerlerinin artması, film yapısına su difüzyonunu arttıran hidrofilik karakterde malzemelerin katılmasından da kaynaklanmaktadır (Chang ve Nickerson, 2015).

Gliserol konsantrasyonunun artması ile filmlerin SBG değerlerinin arttığı balık protein izolatları ve balık jelatini ile üretilen filmlerde (Arfat vd, 2014a), domuz plazma proteini esaslı filmlerde (Nuthong vd, 2009b), balık miyofibriler proteini esaslı filmlerde (Nuanmano vd, 2015) ve hamsi atık proteinlerinden üretilen filmlerde (Tural ve Turhan, 2017c) de bildirilmiştir.

McHugh vd (1993) yapmış oldukları bir çalışmada, sentetik filmlerle yenilebilir filmlerin SBG değerlerini karşılaştırmış ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) film ile polyester filmlerin SBG değerlerini sırasıyla 0.0012 ve 0.0091 g.mm/m².h.kPa olarak belirlemişlerdir. Buna karşın, serum proteini ve gliserol karışımından oluşan yenilebilir filmlerin SBG değerini 5.16 g.mm/m².h.kPa, sodyum kazeinat filmlerin SBG değerini ise 1.48 g.mm/m².h.kPa olarak belirlemişlerdir.

Görüldüğü gibi, MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin SBG değerleri literatürde yer alan birçok protein kaynaklı yenilebilir filmlerden daha yüksek bulunmasına rağmen, bazı çalışma sonuçları ile benzerlik göstermiştir.

5.2.6 Oksijen geçirgenliği

Gıda bozulmalarının birçoğu lipidlerin ve gıda bileşenlerinin oksidasyonundan, taze etlerde miyoglobinin renk kaybına uğramasından veya enzimatik esmerleşme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için gıda maddesi mutlaka oksijen ile temas etmelidir. Bu nedenle gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılacak olan malzemelerin düşük oksijen geçirgenliği (OG) göstermesi gerekmektedir. Düşük OG değerine sahip yenilebilir ambalajlarla oksijene hassas gıdaların kaplanması gıda kalitesini korumakta ve gıdaların raf ömrünü uzatmakta, ayrıca pahalı sentetik malzemelerin kullanımını da sınırlandırmaktadır (Janjarasskul ve Krochta, 2010).

MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin OG değerlerini belirlemek amacıyla cam tüp içerisine ayçiçeği yağı konulmuş, yağın oksidasyonunu önlemek için tüpün ağzı yenilebilir filmlerle hava almayacak şekilde kapatılmıştır. 60 °C’de 12 gün bekletilen tüplerdeki yağların peroksit sayıları belirlenerek filmlerin OG değerleri tahmin edilmiştir. Buna göre peroksit sayısı yüksek olan yağın hava almasına engel olan filmin OG değerinin yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Çizelge 5.9’dan görüldüğü gibi, filmle kaplanmamış tüplerdeki yağın peroksit sayısı 67.05 meq O₂/kg olarak belirlenirken, MATE proteinlerinden üretilen filmlerle kaplanmış yağ örneklerinin peroksit sayıları 18.01 ile 60.80 meq O₂/kg arasında belirlenmiştir.

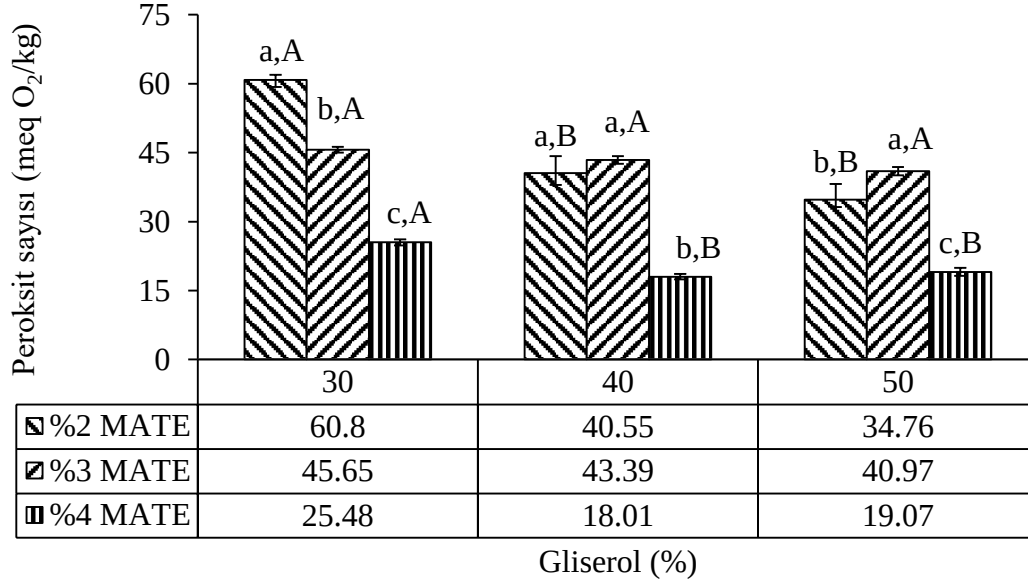
Çizelge 5.9. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerle muhafaza edilen ayçiçeği yağının peroksit sayısı (meq O₂/kg).

MATE proteini (%)	Filmle kaplanmamış 67.05±1.74		
	Gliserol (%)		
	30	40	50
2	60.80±1.53 ^{aA}	40.55±2.59 ^{aB}	34.76±1.62 ^{aB}
3	45.65±0.63 ^{bA}	43.39±0.85 ^{aA}	40.97±0.90 ^{bA}
4	25.48±0.66 ^{cA}	18.01±0.61 ^{bB}	19.07±0.89 ^{cB}

Değerler 3 tekrerrün ortalaması ± ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Değerler üzerinde bulunan küçük harfler aynı sütundaki, büyük harfler ise aynı satırdaki ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Bu sonuçlar MATE proteinlerinden üretilen tüm filmlerin, oksijen bariyer özelliği gösterdiğini ve tüp içerisindeki yağların oksidasyonunu azalttığını ortaya koymuştur. Ancak bu azalma, protein ve gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak farklılık göstermiştir. %30 gliserol ile hazırlanan filmlerde protein miktarının artması OG değerlerini önemli ölçüde azaltırken (p<0.05), %40 gliserol konsantrasyonlarıyla

hazırlanan filmlerde protein miktarının %2'den %3 seviyesine çıkması OG değerlerini etkilememiştir ($p>0.05$) (Çizelge 5.9, Şekil 5.10). Protein miktarına bağlı olarak filmlerin OG değerlerinin düşük olması, film kalınlığı ile ilişkilendirilebilir. Film matrisindeki kuru madde miktarının artması filmlerin kalınlığını arttırmış ve film boyunca oksijen geçişi daha düşük olmuştur. Ayrıca, film yapısında bulunan gözeneklerin de protein miktarına bağlı olarak azalması, oksijen moleküllerinin geçebileceği gözenekleri kapatmış ve böylece OG değerlerini azaltmıştır.



Şekil 5.10. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerle muhafaza edilen ayçiçeği yağlarının peroksit sayıları. Barlar 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler o gliserol konsantrasyonundaki farklılıkları ($p<0.05$), büyük harfler ise o protein konsantrasyonundaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Şekil 5.10'dan görüldüğü gibi, genel olarak gliserol konsantrasyonunun artması filmlerin OG değerlerini azaltmış, ancak bu azalma %2 protein miktarı ile hazırlanan filmlerde önemli olmamıştır ($p>0.05$). Gliserol konsantrasyonunun %40'dan %50 seviyesine çıkması, tüm protein konsantrasyonlarında OG değerini etkilememiş ($p>0.05$), buna karşın %30 gliserol konsantrasyonundan %40 seviyesine çıkılması OG değerini azaltmıştır ($p<0.05$). Plastikleştirici konsantrasyonuna bağlı olarak yenilebilir filmlerin gaz geçirgenliklerinin artması, protein film matrisinde zincir hareketliliğinin artması ve boşlukların oluşması ile açıklanabilir (Jouki vd, 2013). Her hangi bir plastikleştirici ile hazırlanan yenilebilir filmlerin OG değerleri kullanılan plastikleştiricinin molekül ağırlığı ve fiziksel durumuna, plastikleştirici ile oksijen arasındaki etkileşime ve polimerin kristal yapısı, yoğunluğu, dizilimi, molekül ağırlığı

ve çapraz bağlanması gibi filmin yapısal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Donhowe ve Fennema, 1993).

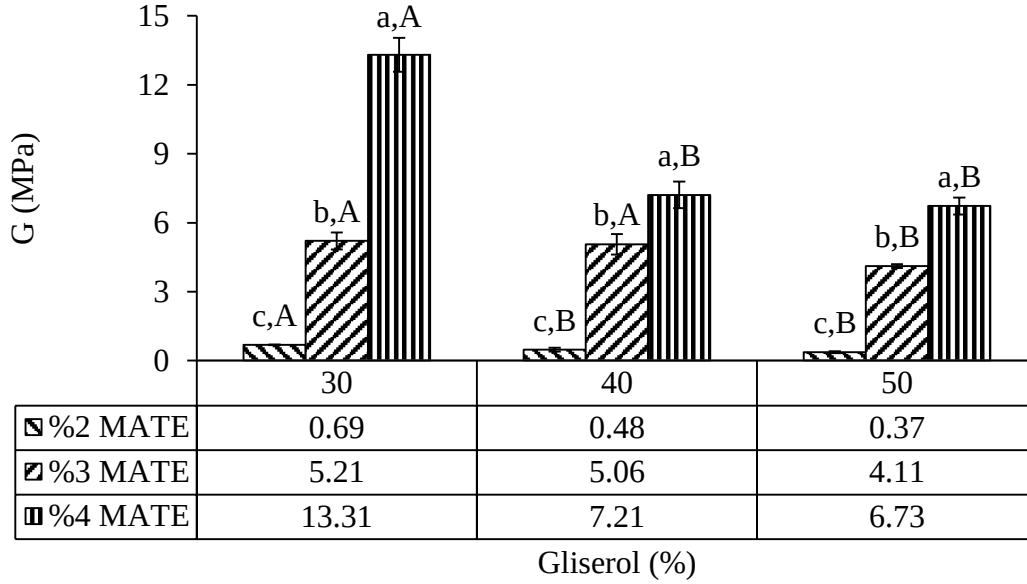
Literatürde, yenilebilir filmlerin OG değerlerinin film hazırlama koşulları (sıcaklık ve nispi nem), plastikleştirici tipi ve miktarı, değişik kimyasallarla zenginleştirme, ısı uygulama ve pH düzeyi gibi çeşitli faktörlerden etkilendiği bildirilmektedir (Ogur ve Erkan, 2015). Hamsi atık proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin özelliklerinin belirlendiği bir çalışmada, OG değerleri protein ve gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak değişmiştir (Tural ve Turhan, 2017c). Araştırmacılar, yenilebilir filmlerle muhafaza edilen ayçiçeği yağının peroksit sayısını 24.75 ile 29.84 meq O₂/kg arasında belirlemişlerdir.

5.2.7 Mekanik özellikler

Gerilme (G) ve kopma uzaması (KU) analizleri ile belirlenen filmlerin mekanik özellikleri, film dayanıklılığı ve buna bağlı olarak da gıdaların mekanik bütünlüğünü sağlama açısından önemlidir (Sothornvit ve Krochta, 2000). Ambalaj materyali olarak kullanılan yenilebilir filmlerin ürünleri sarma esnasında esnek olması, yani kopma uzaması değerlerinin yüksek olması istenirken, taşıma sırasında ürün bütünlüğünü sağlamak için de gerilme değerlerinin yüksek olması istenmektedir (Nuthong vd, 2009b). Proteinler, düşük bağıl neme sahip olduğundan iyi film oluşturucu olarak dikkat çekmekte ve protein esaslı yenilebilir filmler oksijen, karbondioksit ve lipitlere karşı bariyer özellik gösterebilmektedir. Ancak, bu filmlerin mekanik dirençleri düşük olduğundan kullanım olanakları da zayıftır (Lacroix ve Vu, 2014).

Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol ile hazırlanan yenilebilir filmlerin G değerleri Şekil 5.11’de, KU değerleri Şekil 5.12’de ve filmlere ait gerilme-kopma uzaması grafikleri de Şekil 5.13’te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, protein konsantrasyonunun artması tüm gliserol konsantrasyonlarında G değerlerini önemli derecede arttırmıştır ($p<0.05$). En düşük G değeri %2 protein ve %50 gliserol ile hazırlanan filmlerde belirlenirken, en yüksek değer %4 protein ve %30 gliserol konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde tespit edilmiştir. KU değerleri incelendiğinde, en yüksek değer %338.53 ile % 3 protein ve %50 gliserol konsantrasyonunda hazırlanan filmlerde belirlenirken, en düşük değer %100.35 ile %4 protein ve %30 gliserol konsantrasyonunda hazırlanan filmlerde belirlenmiştir. Gliserol miktarının

artması tüm protein konsantrasyonlarında KU değerlerini önemli derecede arttırmıştır ($p<0.05$).



Şekil 5.11. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin gerilme (G) değerleri. Barlar 3 tekrerrün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler o gliserol konsantrasyonundaki farklılıkları ($p<0.05$), büyük harfler ise o protein konsantrasyonundaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

%4 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin G değerleri tüm gliserol konsantrasyonlarında en yüksek olarak belirlenmiş ve gliserol miktarının %30'dan %50 seviyesine çıkması ile bu değerler önemli derecede azalma göstermiştir ($p<0.05$). Kullanılan tüm gliserol konsantrasyonlarında en düşük G değeri %2 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde belirlenmiş ve protein miktarının artması ile filmlerin G değerleri 0.37 MPa'dan 13.31 MPa seviyesine yükselmiştir. Film çözeltilerinin protein konsantrasyonu arttıkça filmlerin gerilmeye karşı mukavemetlerinin artması, film matrisindeki hidrofobik etkileşimlerle, hidrojen bağları sayısının ve protein yüzeyindeki sülfidril (-SH) gruplarının artışı ile açıklanabilir (Zavareze vd, 2014). Filmlerin G değerleri aynı zamanda film kalınlıklarındaki değişimlerden de etkilenmiş olabilir (Çizelge 5.3). Film çözeltilerindeki protein miktarının artması, filmlerin kalınlıklarını arttırmış ve bu da G değerlerinin önemli derecede artmasına katkı sağlamıştır. Gliserol miktarının artması tüm protein konsantrasyonları ile hazırlanan filmlerin G değerlerinde azalmalara yol açmıştır. En yüksek G değeri (13.31 MPa) %4 protein ve %30 gliserol konsantrasyonu

ile hazırlanan filmlerde tespit edilmiştir. Gliserol miktarının %30'dan %40 seviyelerine çıkması, %2 ve %4 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin G değerlerini önemli derecede azaltmış ($p<0.05$), ancak %3 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde G değeri önemli bir değişim göstermemiştir ($p>0.05$). Gliserol miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin G değerlerindeki azalma, gliserolün plastikleştirici etkisinden kaynaklanmaktadır (Tural vd, 2017; Tural ve Turhan, 2017c).

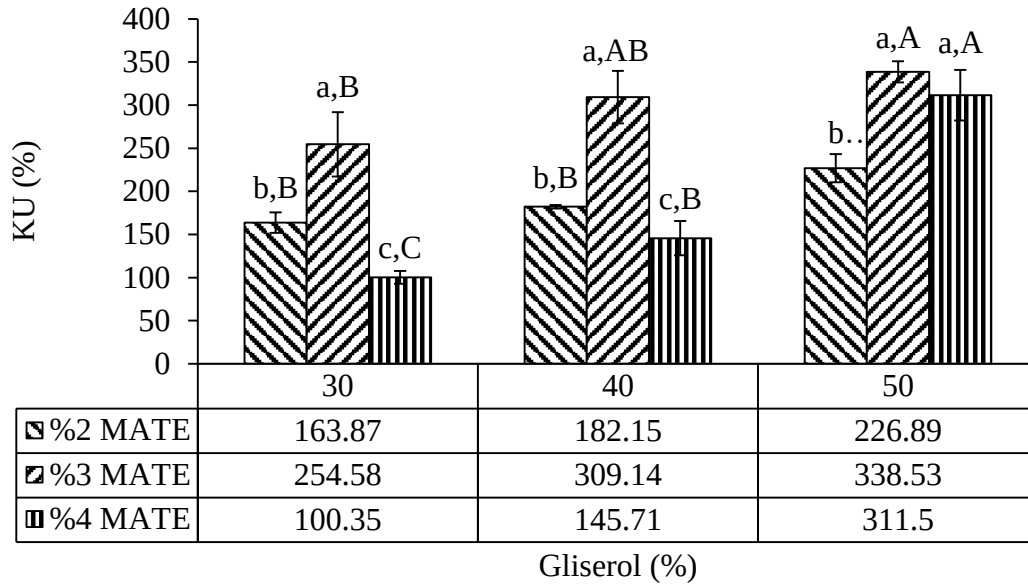
Farklı oranlarda gliserol ve MATE proteini ile hazırlanan yenilebilir filmlerin G değerleri miyofibriler protein (Cuq vd, 1997), bezelye proteini (Choi ve Han, 2001), balık atık proteinleri (Zavareze vd, 2014), balık protein izolatu (Arfat vd, 2014a), kanola proteini (Chang ve Nickerson, 2015) ve chia tohumu unu (Dick vd, 2015) ile hazırlanan filmlerin G değerleri ile benzerlik göstermektedir. Buna karşın, domuz plazma proteini (Nuthong vd, 2009b) ve Arjantin hamsisi protein izolatları (Rocha vd, 2014) ile hazırlanan filmlerin G değerleri, MATE proteini ile hazırlanan filmlerin G değerlerinden daha düşük olmuştur.

Choi ve Han (2001), 70/30 ve 80/20 oranlarında bezelye protein izolatu/gliserol karışımları ile elde ettikleri yenilebilir filmlerin G değerlerini sırasıyla 7.32 ve 4.94 MPa olarak belirlemişlerdir. Arfat vd (2014a), balık proteini izolatları ile pH 11 ve pH 3'te hazırladıkları %3 protein ve %30 gliserol içeren filmlerin G değerlerini sırasıyla 10.22 ve 9.54 MPa olarak belirlemişlerdir. Aynı çalışmada gliserol seviyesinin %50 düzeyine çıkması ile bu değerlerin sırasıyla 7.93 ve 7.53 MPa seviyelerine düştüğü bildirilmiştir.

Hamsi protein izolatları ile hazırlanan yenilebilir filmlerin G değerleri protein ve gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak 1.44 ile 2.48 MPa aralığında belirlenmiştir (Nuthong vd, 2009b). Farklı konsantrasyonlarda Arjantin hamsisi protein izolatları (%3, 3.5 ve 4) içeren film çözeltileri %30, %35 ve %40 konsantrasyonlarında gliserol ile karıştırıldıktan sonra pH 11.5'de farklı sıcaklıklarda (72, 82 ve 90 °C) bekletilmiş ve petrilere dökülerek yenilebilir filmler üretilmiştir. Filmlerin G değerleri 0.6 ile 3.9 MPa aralığında belirlenmiş ve sıcaklık artışının G değerlerini azalttığı rapor edilmiştir. Ayrıca, aynı çalışmada gliserol konsantrasyonundaki artış G değerlerini önemli derecede azaltmıştır (Rocha vd, 2014).

MATE proteinleri ile hazırlanan filmlerin KU değerleri, protein ve gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak önemli değişim göstermiştir ($p<0.05$). Protein konsantrasyonunun %2'den %3'e çıkarılması filmlerin KU değerlerini tüm gliserol

seviyelerinde arttırmıştır. Buna karşın, %4 protein içeriği ile hazırlanan filmlerin KU değerleri, %30 ve %40 gliserol konsantrasyonlarında önemli bir azalma göstermiş ($p<0.05$) ve %50 gliserol ile hazırlanan filmlerde bu azalma önemsiz olmuştur ($p>0.05$). Protein konsantrasyonuna bağlı olarak filmlerin KU değerlerindeki bu değişim, protein miktarının artması ile daha sıkı bir film matrisi oluşması ve bu matris içerisinde gliserol moleküllerinin heterojen dağılması ile açıklanabilir. Yüksek polimer konsantrasyonları için polimer zincirleri arasındaki etkileşimler gliserol konsantrasyonu ile sınırlandırılmaz (Chang ve Nickerson, 2015).

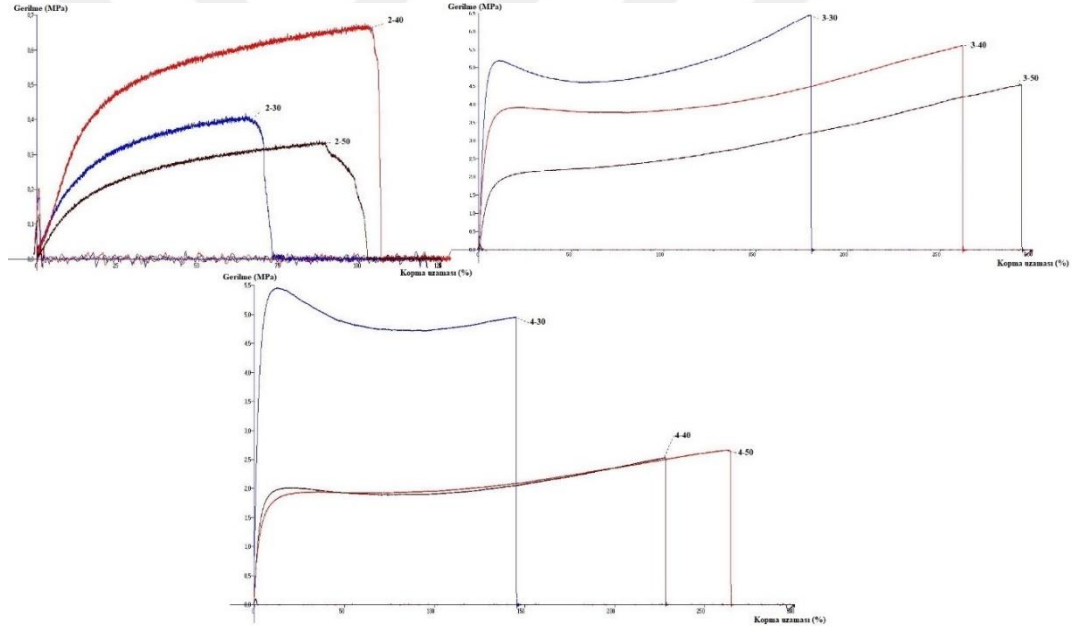


Şekil 5.12. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin kopma uzaması (KU) değerleri. Barlar 3 tekrerrün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler o gliserol konsantrasyonundaki farklılıkları ($p<0.05$), büyük harfler ise o protein konsantrasyonundaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Şekil 5.12’den görüldüğü gibi, MATE proteinleri ile hazırlanan filmlerin KU değerleri tüm protein konsantrasyonları için gliserol miktarının artması ile artış göstermiştir. %3 protein içeren filmlerde gliserol seviyesinin %40’dan %50’ye çıkması KU değerlerini etkilememiştir ($p>0.05$). Gliserol, protein polimer zincirlerinin reaktif grupları ile hidrojen bağları yapan ve film matrisi içerisindeki protein-protein kümeleşmelerini dağıtan düşük molekül ağırlığına sahip hidrofilik bir bileşiktir. Gliserol ilavesi ile filmlerin KU değerlerindeki değişimler polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının azalması, film matrisindeki moleküller içi ve moleküller arası etkileşimlerin yoğunluğunun azalması ve polimer zincirleri arasındaki serbest hacmin artması ile açıklanabilir (Cuq vd, 1997).

Araştırma bulgularına benzer olarak, balık protein izolatı ve balık derisi jelatini ile hazırlanan yenilebilir filmlerde gliserol konsantrasyonunun artmasının KU değerlerini arttırdığı Arfat vd (2014a) tarafından da rapor edilmiştir. %3, 4 ve 5 balık kas ve atık proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin KU değerleri balık kas proteini filmleri için sırasıyla %193, 173 ve 102 olarak belirlenirken, atık proteinleri için sırasıyla %251, 227 ve 212 olarak bildirilmiştir (Zavareze vd, 2014).

Choi ve Han (2001) 50/50 ve 60/40 oranlarında bezelye proteini/gliserol kullanarak hazırladıkları yenilebilir filmlerin KU değerlerini sırasıyla %92 ve 147 olarak belirlemişlerdir. pH 10 ve 7.5 seviyelerinde soya protein izolatları ile hazırlanan yenilebilir filmlerin KU değerleri sırasıyla %140 ve 150 olarak belirlenmiş ve 25 °C sıcaklık ve %50 nispi nemde 60 gün boyunca depolama sonucunda filmlerin KU değerlerinin çok fazla değişmediği bildirilmiştir (Guerrero ve de la Caba, 2010).



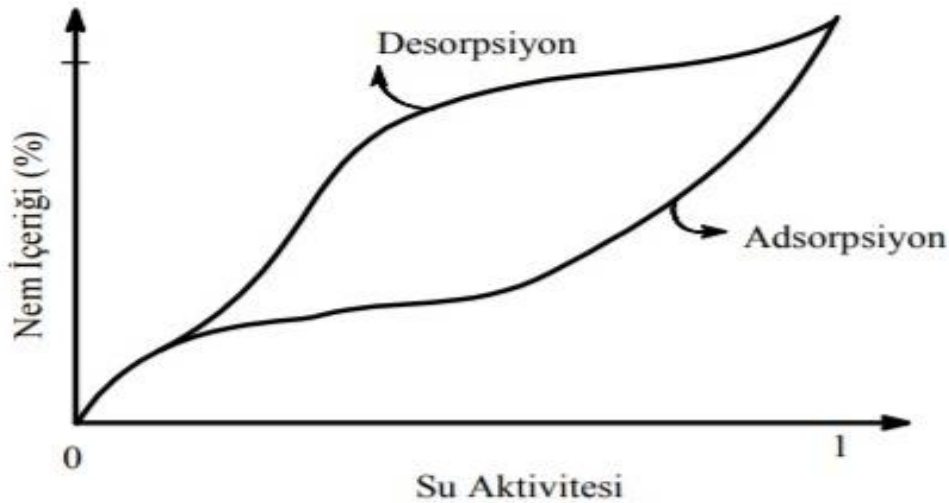
Şekil 5.13. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin mekanik özelliklerinin belirlendiği gerilme-kopma uzaması grafikleri

Görüldüğü gibi, protein kaynaklı bazı filmlerin KU değerleri bulgularımıza benzerlik gösterirken, çeşitli çalışmalarda daha düşük KU değerlerine de rastlanmıştır. Tural ve Turhan (2017c) farklı konsantrasyonlarda hamsi atık proteini ve gliserol kullanarak hazırladıkları filmlerin KU değerlerini %28.43 ile %73.64 arasında belirlemiş ve gliserol miktarı arttıkça filmlerin KU değerlerinin arttığını bildirmişlerdir. Arjantin hamsisi protein izolatları ile yapılan bir başka çalışmada, farklı sıcaklık (74, 82 ve 90 °C), protein (%3, 3.5 ve 4) ve gliserol (%30, 35 ve 40)

konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerin KU değerleri %9.1 ile 35.2 arasında belirlenmiştir (Rocha vd, 2013).

5.2.8 Su buharı sorpsiyon izotermi

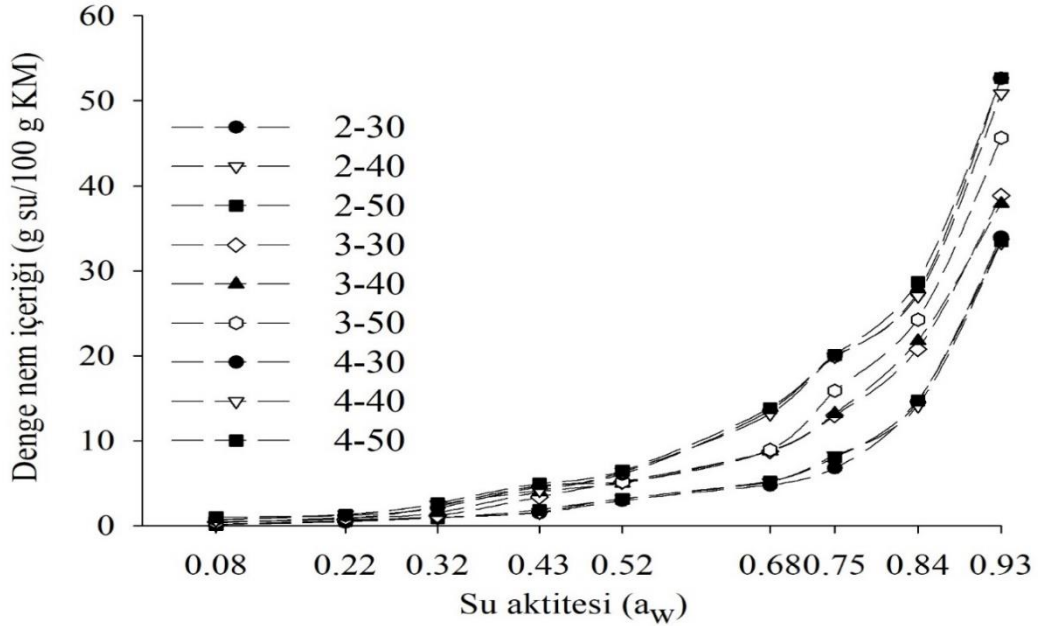
Bir gıda maddesinde bulunan suyun, gıdanın bulunduğu ortama hareketi, hem gıda maddesine (nem içeriği ve gıda bileşimi) hem de ortam koşullarına (sıcaklık ve nem düzeyi) bağlı olarak değişmektedir. Sabit bir sıcaklıkta bir gıdanın nem içeriği, kendini çevreleyen su buharı ile dengeye gelene kadar değişim göstermektedir. Gıdanın nem içeriği, ortamın nem düzeyi ile denge haline geldiğinde nem alış-verişi durmaktadır. Farklı bağıl nem değerlerine karşılık gelen denge nem içerikleri bir grafiğe aktarıldığında nem sorpsiyon izotermi elde edilmektedir (Şekil 5.14). Nem sorpsiyon izotermi gıdanın nem miktarı ile su aktivitesi ya da sabit sıcaklık ve basınçta bağıl su buharı basıncı arasındaki ilişkiyi göstermektedir (Sun ve Woods, 1993).



Şekil 5.14. Genel sorpsiyon izotermi gösterimi

Bir ambalaj materyalinin veya ambalaj materyali olarak kullanılmak istenen yenilebilir filmin nem sorpsiyon izotermi belirlenmesi, ortam nem düzeyinin değişmesi durumunda filmin nasıl davranacağını göstereceğinden oldukça önem arz etmektedir. Her malzeme farklı sıcaklıklarda kendine özgü nem sorpsiyon izotermine sahiptir. Sorpsiyon izotermi şekli; malzemenin fiziksel yapısına, kimyasal

kompozisyonuna ve suyu bağlama miktarına bağlı olarak değişmektedir (Sun ve Woods, 1993).



Şekil 5.15. Farklı konsantrasyonlarda gliserol ve MATE proteini ile hazırlanan filmlerin nem sorpsiyon izotermi

Farklı konsantrasyonlarda gliserol ve MATE proteini ile hazırlanan filmlerin denge nem içeriklerine karşılık gelen su aktivitesi değerleri Şekil 5.15'te verilmiştir. Filmlerin nem sorpsiyon izotermi Brunnauer-Emmet-Teller (BET) tarafından tanımlanan 5 ayrı izoterm tipinden tip-3 izoterm benzemektedir (Brunauer vd, 1938). Görüldüğü gibi, filmlerin sorpsiyon izotermi sigmoid bir grafik göstermiş ve 0.68 su aktivitesi değerine kadar denge nem içerikleri yavaş bir şekilde artmıştır. Ancak, bu su aktivitesinden sonra denge nem içeriği tüm filmlerde oldukça hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Denge nem değerlerinin belirli bir su aktivitesi değerinden sonra hızlı artışı, film matrisinin kabarmasına ve buna bağlı olarak da filmlerin mikro-yapısal özelliklerinin değişmesine yol açmıştır. Ayrıca, filmlerin kabarması aynı zamanda film yapısındaki gözeneklerin çapının artmasına ve böylece filmlerin gaz geçirgenliklerinin yüksek olmasına neden olmuştur.

Filmlerin denge nem içerikleri protein ve gliserol konsantrasyonu arttıkça artış göstermiş, en düşük denge nem içeriği 0.93 su aktivitesinde %2 protein ile hazırlanan filmlerde belirlenirken, en yüksek denge nem içeriği ise %4 protein ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir. Bu durum proteinlerin higroskopik karakterlerinden ileri gelmektedir. %2 ve %4 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin denge nem

içerikleri, gliserol konsantrasyonunun artmasından önemli derecede etkilenmemiştir. %3 protein içeren filmlerin denge nem içerikleri ise, gliserol konsantrasyonunun %50 seviyesine çıkmasıyla fazla artış göstermiştir. Bu durum, gliserol yapısında bulunan hidroksil gruplarının su ile hidrojen bağı oluşturmasından kaynaklanmıştır. Ayrıca, gliserol molekülleri küçük yapıdadır ve polimer zinciri ile etkileşim içindedir. Bu nedenle, film matrisinde hem moleküllerin hareketliliğini hem de serbest hacmi arttırmaktadır (Galus vd, 2012).

Çizelge 5.10. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin GAB modeline ait parametreleri ve R^2 değerleri.

	MATE proteini (%)	Gliserol (%)		
		30	40	50
M_0	2	5.07±0.62	5.57±1.35	5.99±0.22
	3	6.17±1.35	9.09±2.11	9.05±0.43
	4	9.77±0.55	9.61±0.88	10.67±0.12
C	2	0.27±0.04	0.42±0.18	0.56±0.04
	3	0.57±0.24	0.46±0.11	0.47±0.04
	4	0.62±0.03	0.66±0.09	0.60±0.01
k	2	0.96±0.01	0.97±0.02	0.97±0.01
	3	0.94±0.02	0.90±0.03	0.92±0.00
	4	0.92±0.01	0.92±0.01	0.91±0.01
R^2	2	0.999	0.999	0.999
	3	0.998	0.999	0.997
	4	0.998	0.998	0.998

M_0 : Tek tabaka su değeri g H₂O/g kuru madde; C : tek tabaka ısı sorpsiyonu ile alakalı Guggenheim sabiti; k : çoklu tabakaya ait ısı sorpsiyon sabiti; R^2 : regresyon katsayısı.

Filmlerin denge nem içeriklerine karşılık gelen su aktivite değerleri Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) matematiksel modeli kullanılarak analiz edilmiş ve modele ait bulgular Çizelge 5.10’da verilmiştir. Gliserol ve protein konsantrasyonunun artması filmlerin M_0 değerlerini arttırmıştır. %2 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmler en düşük M_0 değeri göstermiş ve bu değer gliserol konsantrasyonu arttıkça artmıştır. En yüksek M_0 değeri ise %4 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde belirlenmiş ve gliserol miktarının artması, değer artmasına neden olmuştur. M_0 değeri, tek bir tabaka halinde filmlerin bağlanma bölgelerine tutunan su miktarını göstermektedir. Protein ve gliserol miktarının artması su molekülleri için yeni bağlanma noktaları oluşturmuş ve böylece bu değer artış göstermiştir (Cho ve Rhee, 2002). Denklemden elde edilen C ve k sabitleri, sıcaklığa bağımlı değişkenlerdir. Filmlerden elde edilen k değerleri 1’den küçüktür ve protein ve gliserol konsantrasyonunun artmasından etkilenmemiştir. Buna karşın tek tabaka ısı

sorpsiyonu olarak ifade edilen C değerinin, %4 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Galus vd (2012) farklı konsantrasyonlarda pektin ve gliserol ile hazırladıkları filmlerin sorpsiyon izotermelerini incelemiş ve pektin miktarı arttıkça denge nem içeriklerinin azaldığını bildirmişlerdir. Buna karşın, gliserol konsantrasyonundaki artışın filmlerin daha yüksek denge nem içeriğine ulaşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Pektin miktarının artması ile denge nem içeriğinin azalması, filmlerin farklı mikro-yapısal özellikleri ve kalınlıkları ile açıklanırken, gliserol miktarının artması ile denge nem içeriğinin artması ise, gliserol molekülünün higroskopik özelliği ile açıklanmıştır.

Bir başka çalışmada soya proteininden gliserol, sorbitol ve bunların karışımı kullanılarak yenilebilir filmler üretilmiş ve bu filmlerin nem sorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Gliserol ile hazırlanan filmler, sorbitol ile hazırlanan filmlerle kıyaslandığında daha yüksek denge nem içeriğine sahip olduğu belirlenmiş ve bu durumun gliserolün daha fazla nem çekme özelliğinden ileri geldiği bildirilmiştir. Gliserol ile hazırlanan filmlerin tek tabaka su içeriği (M_0) değerleri 0.068 ile 0.096 g su/g kuru madde arasında değişim gösterirken, sorbitol ile hazırlanan filmlerin M_0 değerleri 0.051 ile 0.062 g su/g kuru madde arasında değişim göstermiştir (Cho ve Rhee, 2002).

Mısır zeini ve buğday glütenu ile hazırlanan filmlerin sorpsiyon izotermelerinin incelendiği bir başka çalışmada Gennadios ve Weller (1994) GAB modelini uygulamış ve filmlerin M_0 değerlerini 0.1023 ile 0.1241 g su/g kuru madde arasında belirlemişlerdir. Görüldüğü gibi, çeşitli protein ve plastikleştirici kullanılarak hazırlanan filmlerin nem sorpsiyon izotermelerine uygulanan GAB modeli parametreleri, mevcut çalışmadaki bulgulardan daha düşük olmuş, ancak protein ve plastikleştirici konsantrasyonundaki artışlar sorpsiyon izotermelerini ve model parametrelerini mevcut çalışmadakine benzer şekilde etkilemiştir. Bu farklılıklar muhtemelen film hazırlama esnasında uygulanan işlemlerin (sıcaklık, pH) ve film materyali olarak kullanılan hammaddelerin farklılığından kaynaklanmıştır.

Zhang ve Han (2008) bezelye nişastasını filmleri üretmek için glukoz, früktoz, mannoz, sorbitol ve gliserol gibi plastikleştiriciler kullanmış ve nem sorpsiyon izotermelerine GAB modeli uygulamışlardır. Filmlerin M_0 değerlerini sırasıyla 10.28, 12.89, 10.55, 9.60 ve 38.96 olarak belirlemişlerdir. Elde edilen bulgular, MATE proteinleri ile hazırlanan filmlerden elde edilen bulgulara benzerlik göstermiştir.

5.2.9 TOPSIS yöntemi ile filmlerde optimum protein ve gliserol konsantrasyonunun belirlenmesi

Bu araştırmada MATE proteinlerinin emülsiyon ve köpük oluşturma, su ve yağ bağlama, suda çözünürlük gibi fonksiyonel özelliklerinin yanı sıra, film oluşturma özellikleri de incelenmiş ve bu amaçla filmlerde su miktarı, kalınlık, renk ve saydamlık, suda çözünürlük, SBG, OG, mekanik özellikler ve nem sorpsiyon izotermi analizleri yapılmıştır. MATE proteinlerinin film oluşturma özellikleri incelendiğinde, protein ve gliserol konsantrasyonundaki değişimler filmlerin incelenen özelliklerini önemli derecede etkilemiş ve en iyi film incelenen özelliklere bağlı olarak değişmiştir. Kısaca, tek bir özellik dikkate alındığında bir film en iyi iken, başka bir özellik dikkate alındığında diğer bir film en iyi özellik göstermiştir. Bu nedenle, tüm özellikler açısından en iyi filmi bulmak için çok kriterli karar verme tekniği olan TOPSIS uygulanmıştır.

TOPSIS yöntemi pozitif ideal bir noktadan minimum mesafeyi ve negatif ideal bir noktadan maksimum mesafeyi esas alarak en iyi alternatifi bulmayı sağlayan bir çeşit karar verme işlemidir (Gul, 2017; Wang vd, 2014). Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol ile hazırlanan filmlerin TOPSIS yöntemi ile elde edilen en iyi alternatif sıralamaları Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol içeren filmlerin TOPSIS yöntemi ile elde edilen en iyi alternatif sıralamaları

Sıralama	Alternatifler		d_i^+	d_i^-	C
	Protein (%)	Gliserol (%)			
1	4	30	0.0745	0.1618	0.6848
2	4	50	0.0989	0.1112	0.5292
3	4	40	0.0959	0.1057	0.5244
4	3	40	0.0980	0.1048	0.5169
5	3	30	0.1002	0.0973	0.4925
6	3	50	0.1092	0.1003	0.4787
7	2	30	0.1590	0.0720	0.3321
8	2	50	0.1571	0.0715	0.3129
9	2	40	0.1512	0.0752	0.3117

d_i^+ : pozitif ideal çözümden alternatifin uzaklığı; d_i^- : negatif ideal çözümden alternatifin uzaklığı; C: her bir alternatif için yakınlık katsayısı.

Çizelgeden görüldüğü gibi, %4 protein konsantrasyonunda hazırlanan filmler diğer protein konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerden daha yüksek C değeri göstererek en iyi alternatif olmuştur. Bu sonuç, %4 protein konsantrasyonunda hazırlanan MATE proteini filmlerinin düşük OG, yüksek G ve KU değerleri ile açıklanabilir. Bu sıralama kullanılarak protein ve gliserol konsantrasyonu açısından en

iyi film belirlenebilir. Bununla birlikte TOPSIS yöntemiyle belirlenen sıralama sonuçları özelliğin katsayısına bağlıdır ve bu katsayılar değiştirildiğinde alternatiflerin sıralaması da değişebilmektedir. Bu sonuçlar, TOPSIS yönteminin en iyi alternatifi belirlemede ve karar vermede kullanılabileceğini göstermektedir. Bu sonuçlardan hareketle %4 protein ve %30, 40 ve 50 gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerin fiziksel, kimyasal, termal ve mikro-yapısal özellikleri karakterize edilmiştir.

5.3 En İyi Alternatiflerin Fiziksel, Kimyasal, Termal ve Mikro Yapısal Karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında, TOPSIS yöntemiyle en iyi alternatif olarak belirlenen 3 film örneği (%4 protein + %30, 40 ve 50 gliserol) fiziksel (görünür porozite, SBG, OG ve mekanik özellikleri), kimyasal (FT-IR ve X-RD), termal (DSC ve TGA) ve mikro-yapısal (temas açısı, AFM ve SEM) özellikler açısından karakterize edilmiştir.

5.3.1 Filmlerin fiziksel özellikleri

5.3.1.1 Görünür porozite

Görünür porozite, filmlerin gaz bariyer özelliklerini etkileyen önemli değişkenlerden biridir. Film yüzeyinde kurutma sonrasında gözenekli bir yapının oluşması, filmlerin gaz bariyer özelliklerini zayıflatmakta ve film yüzeyinden gaz geçişini hızlandırmaktadır. Bu durum, ambalajlandıktan sonra solunuma devam eden bazı meyve-sebze ürünleri için olumlu bir özellik olarak görülse de, hava ile temas etmesi sonucu oksidasyon ve mikrobiyal bozulmalara hızlı bir şekilde maruz kalan gıdalar için olumsuz bir özelliktir. Bu nedenle ambalaj materyali olarak kullanılması planlanan yenilebilir filmlerin, su buharı ve oksijene karşı daha yüksek bariyer özellik göstermesi için gözeneksiz bir yapıya sahip olması arzu edilmektedir.

Farklı konsantrasyonlarda gliserol ilave edilerek hazırlanan MATE proteini filmlerinin yığın yoğunlukları, gerçek yoğunlukları ve Eşitlik 4.21 yardımıyla bu iki değerden hesaplanan görünür porozite sonuçları Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Farklı konsantrasyonlarda gliserol ilavesiyle hazırlanan MATE proteini filmlerinin yığın yoğunluğu, gerçek yoğunluğu ve görünür porozite sonuçları.

Filmler	Yığın yoğunluğu (g/cm ³)	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Görünür porozite
4-30	1.272±0.009 ^a	1.341±0.002 ^b	0.051±0.007 ^c
4-40	1.156±0.032 ^b	1.353±0.001 ^a	0.146±0.023 ^b
4-50	1.032±0.010 ^c	1.344±0.001 ^b	0.232±0.007 ^a

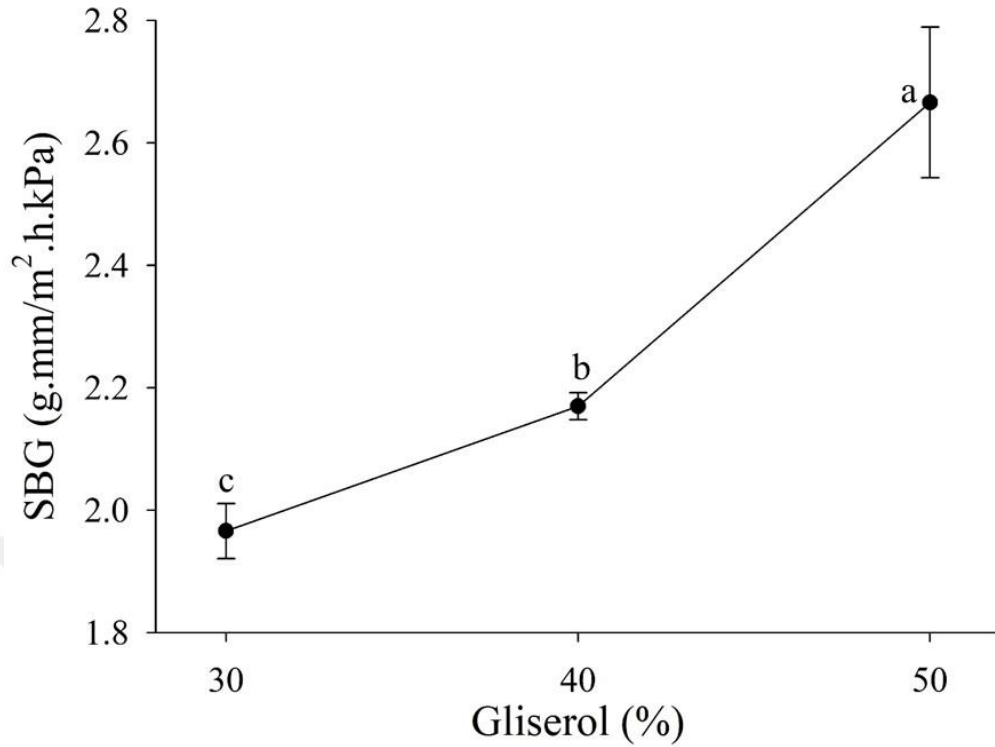
Değerler 3 tekerrürün ortalaması ± ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Değerler üzerinde bulunan küçük harfler aynı sütundaki ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir (p<0.05).

Görüldüğü gibi, gliserol konsantrasyonunun artması filmlerin yığın yoğunluğu, gerçek yoğunluk ve görünür porozite sonuçlarını önemli derecede etkilemiştir (p<0.05). Filmlerin gerçek yoğunluk değerleri %30 ve %50 gliserol ile hazırlanan örnekler için benzer bulunmuş (p>0.05), ancak %40 gliserol ile hazırlanan filmlerin gerçek yoğunluk değerleri diğer gliserol konsantrasyonlarından daha yüksek olmuştur (p<0.05). Gliserol miktarının artması filmlerin görünür porozite sonuçlarını önemli derecede arttırmış (p<0.05) ve en yüksek porozite değeri 0.232 ile %50 gliserol içeren filmlerde belirlenmiştir. Gliserol molekülleri, film matrisindeki protein kümelerinin dizilimini bozmakta ve aynı zamanda bağlantı bölgelerinin daha heterojen dağılmasına neden olmaktadır. Böylece film matrisinin serbest hacmi artmaktadır (Janjarasskul ve Krochta, 2010).

Pinhao unu (*Araucaria angustifolia*) ve nişastasından üretilen yenilebilir filmlerin görünür porozite sonuçları gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak 0.19 ile 0.40 arasında değişim göstermiştir (Daudt vd, 2016). Yapılan bir başka çalışmada %1 selüloz lifleri ile hazırlanan hidroksi propil metil selüloz (HPMC) filmlerinin görünür porozite sonuçları 3.52 cm³/g olarak belirlenmiş ve basınçlı homojenizasyon işleminden sonra bu değer 0.95 cm³/g seviyelerine düştüğü bildirilmiştir (de Moura vd, 2011).

5.3.1.2 Su buharı geçirgenliği

%4 MATE proteini içerecek şekilde %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile plastikleştirilen yenilebilir filmlerin SBG değerleri, görünür porozite sonuçları ile ilişkilendirebilmek amacıyla tekrar analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin SBG değerleri. Değerler 3 tekrerrün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Değerler üzerinde bulunan küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

%30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin SBG değerleri sırasıyla 1.966, 2.170 ve 2.666 g.mm/m².h.kPa olarak belirlenmiştir. Gliserol konsantrasyonundaki artış filmlerin SBG değerlerini önemli derecede arttırmıştır ($p < 0.05$). Bu artış, gliserol ilavesiyle moleküller içi çekim kuvvetinin azalması ve moleküler hareketliliğin artmasına atfedilebilir. Ayrıca, gliserol ilavesiyle filmlerin görünür porozite sonuçlarının artması da bu duruma neden olmuş olabilir. Görünür porozite değerleri ne kadar fazla olursa, SBG değerleri de o derece fazla olur ve bu durum su buharı moleküllerinin gözenekler boyunca hareket ettiğini ifade eder (Otoni vd, 2016). Daha önce de ifade edildiği gibi, gliserol miktarı arttıkça filmlerin SBG değerlerinde önemli artışlar gözlemlenmiş ve bu durum film yapısına hidrofilik özellikteki gliserolün eklenmesinden kaynaklanmıştır. Hidrofilik özellikteki malzemeler, suyun difüzyon olma hızını arttırmakta ve sonuç olarak polimer matrisi üzerinden su buharı transferini hızlandırmaktadır.

Balık protein izolatu ve balık jelatini karışımı ile hazırlanan yenilebilir filmlerin SBG değerleri üzerine gliserol miktarının etkisi incelenmiş ve gliserol miktarındaki artış filmlerin SBG değerlerini önemli derecede arttırmıştır (Arfat vd, 2014a). Balık kas proteinlerinden üretilen filmlerin çeşitli özellikleri üzerine gliserol ilavesinin etkisini araştıran Nuanmano vd (2015), gliserol miktarına bağlı olarak filmlerin SBG değerlerinin arttığını belirlemişlerdir.

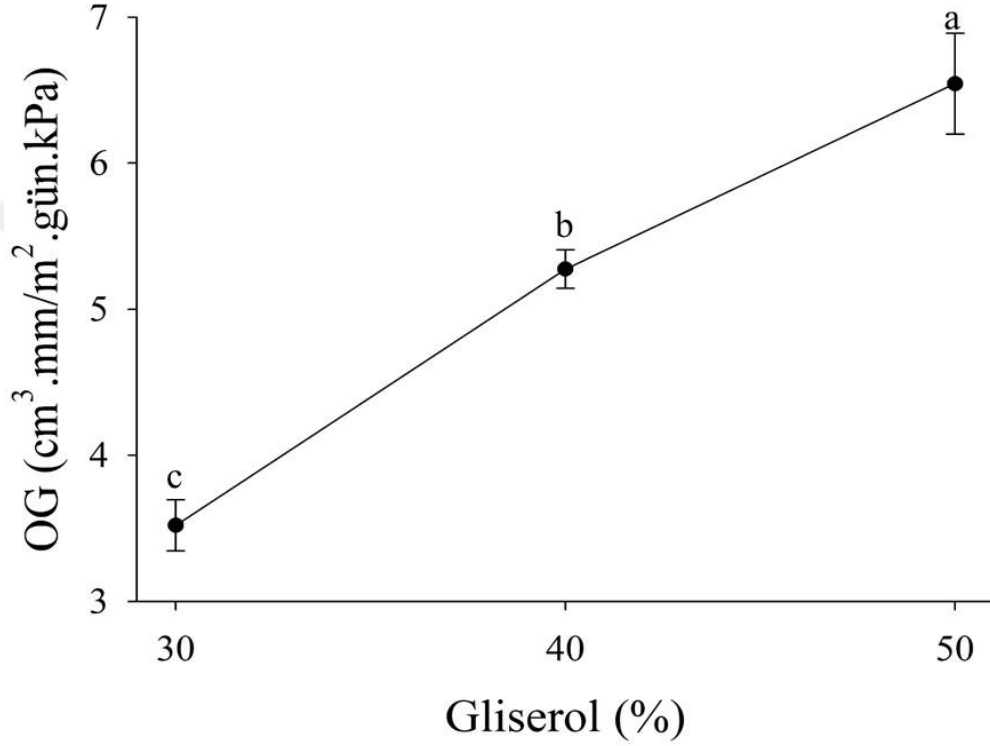
Domuz plazma proteini ve %50, 60 ve 70 oranlarında gliserol ile hazırlanan filmlerin SBG değerleri %24.07 oranında artış göstermiştir (Nuthong vd, 2009b). Benzer sonuçlar Tural ve Turhan (2017c) tarafından da belirlenmiştir. Araştırmacılar, hamsi atık proteinlerinden %30 gliserol ilavesi ile ürettikleri filmlerin 1.35-1.77 g.mm/m².h.kPa olan SBG değerlerinin gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını ve %60 gliserol içeren filmlerde 1.82-3.18 g.mm/m².h.kPa arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

5.3.1.3 Oksijen geçirgenliği

Gıda ambalajlama endüstrisi su buharı ve oksijenin geçişine karşı bariyer özelliğine sahip polimer filmlere ihtiyaç duymaktadır. Bir ambalaj malzemesinin su buharı ve oksijen geçirgenliği, gıda ambalajlama açısından son derece önemli iki değişkendir. Bu tür gazların gıdadan ambalaj dışına veya ambalaj dışından gıdaya geçmesi, gıdalarda gerek ekonomik ve gerekse raf ömrünü kısaltan değişikliklere yol açmaktadır. Bu nedenle yenilebilir filmlerin OG değerlerini geliştirmek oldukça önem arz etmektedir. Gıda maddelerinin oksijen ile temas etmesi, gıdalarda lipid oksidasyonu, enzimatik esmerleşme ve vitamin kaybı gibi birçok bozulma reaksiyonlarının başlamasına neden olurken, çok düşük OG değerleri gıda yüzeyinde anaerobik fermentasyon reaksiyonlarının hızlanmasına yol açmaktadır. Gıda ambalajlama endüstrisinin en önemli görevlerinden biri gıdaları oksijenin bu olumsuz etkilerinden korumaktır (Kowalczyk vd, 2016b; Nawab vd, 2017).

%4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol içerecek şekilde hazırlanan yenilebilir filmlerin OG değerleri Şekil 5.17’de verilmiştir. Film üretiminde kullanılan gliserol konsantrasyonu arttıkça OG değerleri önemli derecede artmış ($p<0.05$) ve en düşük OG değeri 3.52 cm³.mm/m².gün. kPa ile %30 gliserol içeren filmlerde belirlenirken, en yüksek değer 6.54 cm³.mm/m².gün. kPa ile %50 gliserol içeren filmlerde belirlenmiştir. Plastikleştirici miktarının artması film matrisinde zincir

hareketliliğini ve boşluk oluşumunu arttırmış ve bu durum OG değerlerinin artmasına yol açmıştır (Kowalczyk vd, 2016b). Plastikleştirici kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin OG değerleri, kullanılan plastikleştiricinin fiziksel durumundan, molekül ağırlığından, oksijen ile etkileşiminden, yoğunluk, kristal yapı, dizilim, molekül ağırlığı ve çapraz bağlanma gibi filmlerin yapısal özelliklerinden de etkilenebilmektedir (Donhowe ve Fennema, 1993; Jouki vd, 2013).



Şekil 5.17. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin OG değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Değerler üzerinde bulunan küçük harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu göstermektedir ($p < 0.05$).

Filmlerin SBG değerlerinde olduğu gibi, film matrisi üzerindeki gözenekli yapının gliserol miktarına bağlı olarak artış göstermesi OG değerlerinin de artmasına yol açmıştır (Şekil 5.16). Film yüzeyi ile temas eden oksijen molekülleri, matris içerisinde yer alan gözenekler vasıtasıyla bir yüzeyden diğerine hızlıca geçebilmekte ve bu durum MATE proteini ile hazırlanan yenilebilir filmlerin oksijen bariyer özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

Serum proteini izolatu ve konsantresi ile üretilen yenilebilir filmlerin OG değerleri 0.20 ile 0.62 $\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{gün. kPa}$ arasında belirlenmiş ve gliserol konsantrasyonun

artması OG değerlerini arttırmıştır (Ramos vd, 2013). Kim vd (2012) tuna balığı ve domuz jelatini kullanarak hazırladıkları filmlerin OG değerlerini sırasıyla 5.3 ve 7.4 $\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{gün. kPa}$ olarak belirlemişlerdir.

Serum proteinlerine baharat tozları ilave edilerek hazırlanan yenilebilir filmlerin OG değerleri başlangıçta 7 $\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{gün. kPa}$ seviyelerinde belirlenmiş ve depolama boyunca azalarak 2 ile 2.8 $\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{gün. kPa}$ arasına düşmüştür (Ket-on vd, 2016). Görüldüğü gibi, farklı konsantrasyonlarda gliserol kullanılarak hazırlanan MATE proteinlerinin OG değerleri literatürde yer alan bazı çalışmalar ile benzerlik gösterirken, bazı çalışmalardan farklılık göstermiştir.

Çizelge 5.13. Yenilebilir polimer filmlerle sentetik polimer ambalaj malzemelerinin OG değerlerinin karşılaştırması ^a

Film tipi	Ölçüm şartları	OG ($\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{gün. kPa}$)
Karbonhidrat esaslı filmler		
Metil selüloz	24 °C, %50 nem	0.097
Hidroksi propil metil selüloz	24 °C, %50 nem	0.0272
Mısır nişastası	25 °C, <%100 nem	<0.065
Protein esaslı filmler		
Kollajen	25 °C, %63 nem	0.0233
Gluten/Gliserol (2.6/1)	25 °C, %0 nem	0.0061
Soya proteini/Gliserol (2.4/1)	25 °C, %0 nem	0.0061
Serum proteini/Gliserol (2.3/1)	23 °C, %50 nem	0.0761
Sentetik ambalaj malzemeleri		
Düşük yoğunluklu polietilen	23 °C, %50 nem	1.870
Yüksek yoğunluklu polietilen	23 °C, %50 nem	0.427
Polyester	23 °C, %50 nem	0.0156

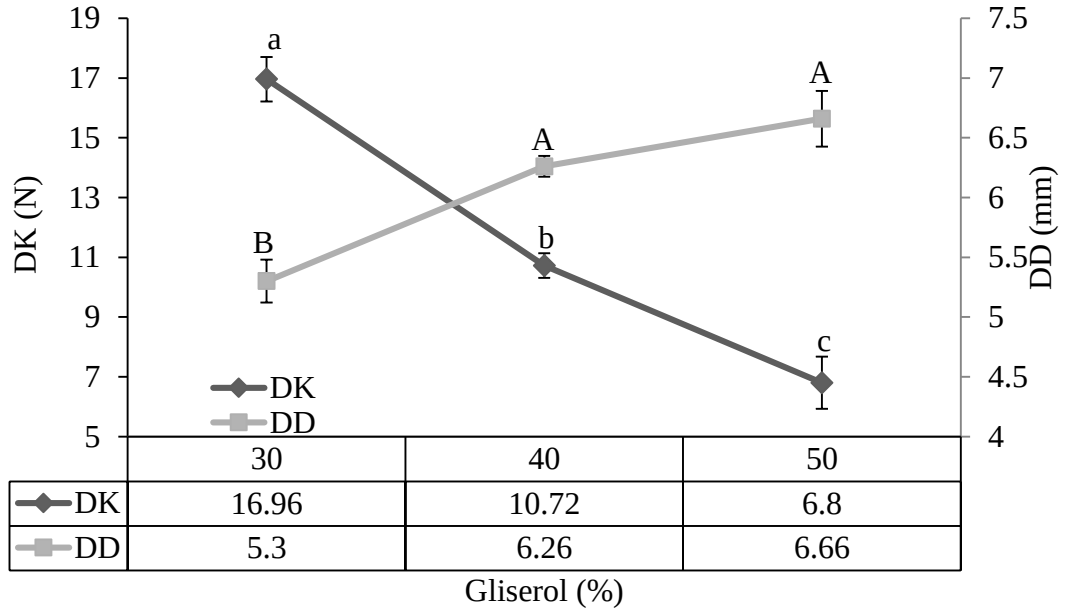
^a Çizelge Miller ve Krochta (1997) tarafından derlenen sonuçlardan alınmıştır.

Çizelge 5.13'te karbonhidrat ve protein esaslı yenilebilir filmlerin OG değerleri ile sentetik ambalaj malzemelerinin OG değerleri karşılaştırılmıştır. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin OG değerleri, çizelgede görülen tüm yenilebilir filmlerden ve sentetik ambalaj malzemelerinden daha yüksek olmuştur. Bu durum, üretimde kullanılan film hammaddesine, plastikleştirici çeşit ve konsantrasyonuna, ölçüm şartlarına ve film özelliklerine bağlanabilir.

5.3.1.4 Mekanik özellikler

TOPSIS yöntemiyle en iyi özellik gösterdiğine karar verilen %4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan filmlerin delme kuvveti (DK) ve

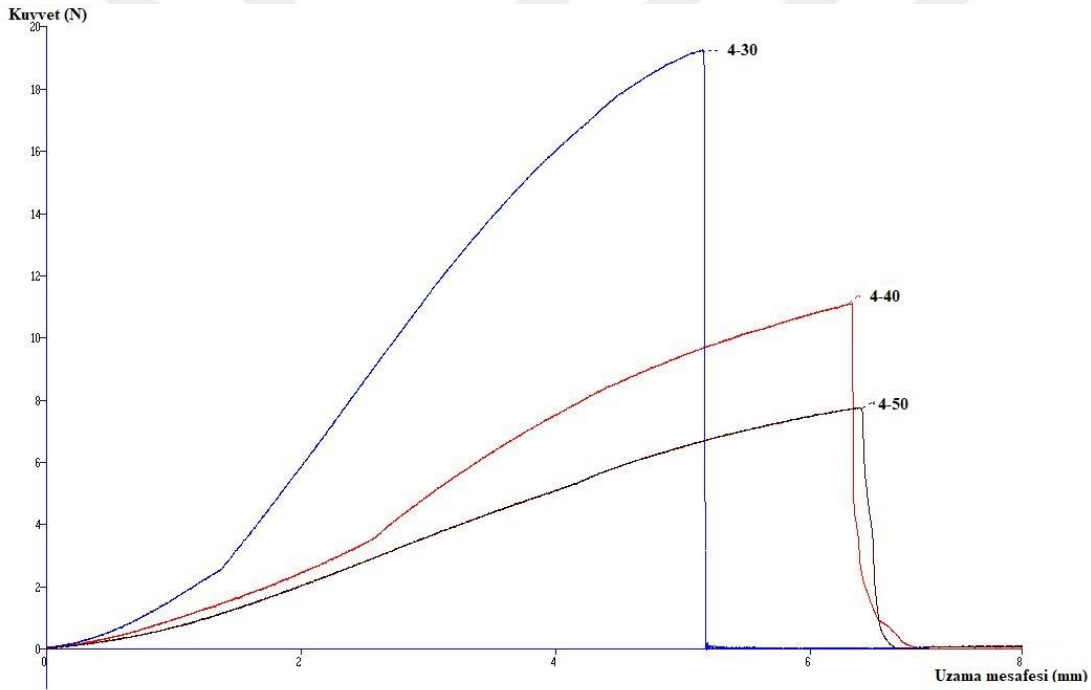
delme deformasyonu (DD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ambalaj materyali olarak kullanılmak istenen yenilebilir filmlerin gıdaları sarabilmesi için esnek olması, yani DD değerlerinin yüksek olması istenirken, gıdaların taşınması sırasında ürün bütünlüğünü ve ambalajın dayanıklılığını sağlamak için de DK değerlerinin yüksek olması istenmektedir (Nuthong vd, 2009b). MATE proteininden üretilen yenilebilir filmlerin DK ve DD değerleri Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18. Farklı gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan MATE protein filmlerin delme kuvveti (DK) ve delme deformasyonu (DD) değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Değerler üzerinde bulunan küçük harfler DK ortalamaları arasındaki, büyük harfler ise DD ortalamaları arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Filmlerin hazırlanmasında kullanılan gliserol konsantrasyonunun artması DK değerlerini önemli derecede azaltmıştır ($p < 0.05$). En yüksek DK değeri 16.96 N ile %30 gliserol konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde belirlenirken, en düşük değer 6.8 N ile %50 gliserol içeren filmlerde tespit edilmiştir. Gliserol miktarının artmasına bağlı olarak DK değerlerinin azalması, gliserol moleküllerinin plastikleştirici etkisine bağlanabilir. Gliserol, film matrisindeki protein kümeleşmelerinin dağılmasına yol açmakta ve bu nedenle bağlantı bölgelerinin heterojen dağılmasına ve serbest boşluk hacimlerinin artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak polimer zincir yapısının hareketliliği artmakta ve filmlerin mekanik dayanıklılığı azalmaktadır (Janjarasskul vd, 2014). Benzer sonuçlar %4 MATE proteini ve farklı konsantrasyonlarda gliserol içeren filmlerin gerilme değerlerinde de (Şekil 5.11) gözlemlenmiştir.

Filmlerin delme deformasyon değerleri incelendiğinde, gliserol konsantrasyonundaki artışın DK değerlerinin aksine, DD değerlerini arttırdığı görülmektedir. Ancak, gliserol miktarının %40'tan %50'ye çıkması DD değerlerini istatistiksel olarak önemsiz etkilerken ($p>0.05$), %30'dan %40 seviyelerine çıkması DD değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır ($p<0.05$). Bu durum muhtemelen, gliserol moleküllerinin su ve protein molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını yer değiştirmesinden ve serbest hacmi arttırmasından kaynaklanmıştır (Gontard vd, 1993). Gliserol konsantrasyonunun artması %4 MATE proteini ile hazırlanan filmlerin daha esnek ve mekanik olarak daha zayıf olmasına yol açmıştır. Bu durum, protein içeriği yüksek olan filmlerde gliserol moleküllerinin polimer zincirleri arasındaki etkileşimi kısıtlama yeteneğinin azalmasından kaynaklanabilir.



Şekil 5.19. Farklı gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan MATE protein filmlerin DK ve DD değerlerinin hesaplandığı kuvvet-uzama grafikleri

%5 ve %7.5 kanola protein izolatu ve farklı oranlarda gliserol (%30, 35, 40, 45 ve 50) ile hazırlanan yenilebilir filmlerin DK değerleri, protein miktarının artması ile artmış, ancak gliserol miktarının artması, bu değerlerin 2.29'dan 0.89 N seviyelerine düşmesine neden olmuştur. Aynı araştırmada artan gliserol konsantrasyonu ile filmlerin daha esnek olduğu ve DD değerlerinin arttığı belirlenmiştir (Chang ve Nickerson, 2015). Soya protein izolatu ile hazırlanan filmlerin rutin (karabuğdayda doğal olarak bulunan bir glikozit) ve epikateşin gibi fenolik bileşiklerle

zenginleştirildiği bir çalışmada, rutin ilaveli filmlerin daha yüksek DK değeri (9.3 N) gösterdiği belirtilirken, DD değerinin fenolik madde ilavesiyle değişmediği bildirilmiştir (Friesen vd, 2015).

%1 ve %2 balık kas proteinleri ile hazırlanan yenilebilir filmlerin DK ve DD değerleri üzerine protein, gliserol ve sıcaklığın etkisini araştıran García ve Sobral (2005), DK değerlerinin protein konsantrasyonu arttıkça arttığını, gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığını, sıcaklık artışının ise DK değerlerini etkilemediğini bildirmişlerdir. DD değerlerinin ise, gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı belirlenmiş ve sıcaklık artışının önemli derecede etkili olmadığı saptanmıştır.

Karides kas proteinlerinden pH 2 ve 11 seviyelerinde hazırlanan yenilebilir filmlerin DK değerleri sırasıyla 13 ve 6.2 N olarak, DD değerleri ise %18.1 ve 8.2 olarak saptanmıştır (Gómez-Estaca vd, 2014). Hanani vd (2012) balık, domuz ve sığır jelatini ile ürettikleri filmlerin DK değerlerini 2.32 ile 4.57 N arasında belirlerken, DD değerlerini %3.29 ile %4.82 arasında belirlemişlerdir.

%4 MATE proteini ve farklı konsantrasyonlarda gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerin DK ve DD değerleri Chang ve Nickerson (2015) tarafından soya protein izolatu filmlerinde belirlenen değerlerden daha yüksek bulunmuş, buna karşın Friesen vd (2015) ve Gómez-Estaca vd (2014) tarafından belirlenen DK ve DD değerleri ile benzer bulunmuştur. Film üretiminde kullanılan malzemelerin ve film hazırlama tekniklerinin farklı olması, bu farklılıkların temel nedeni olarak düşünülmektedir. Ayrıca, MATE proteinlerinden üretilen filmlerin, diğer protein kaynaklarından daha yüksek DK ve DD değeri göstermesi, bu proteinlerin yenilebilir film üretiminde tek başına kullanılabileceğini göstermektedir.

5.3.2 Filmlerin kimyasal özellikleri

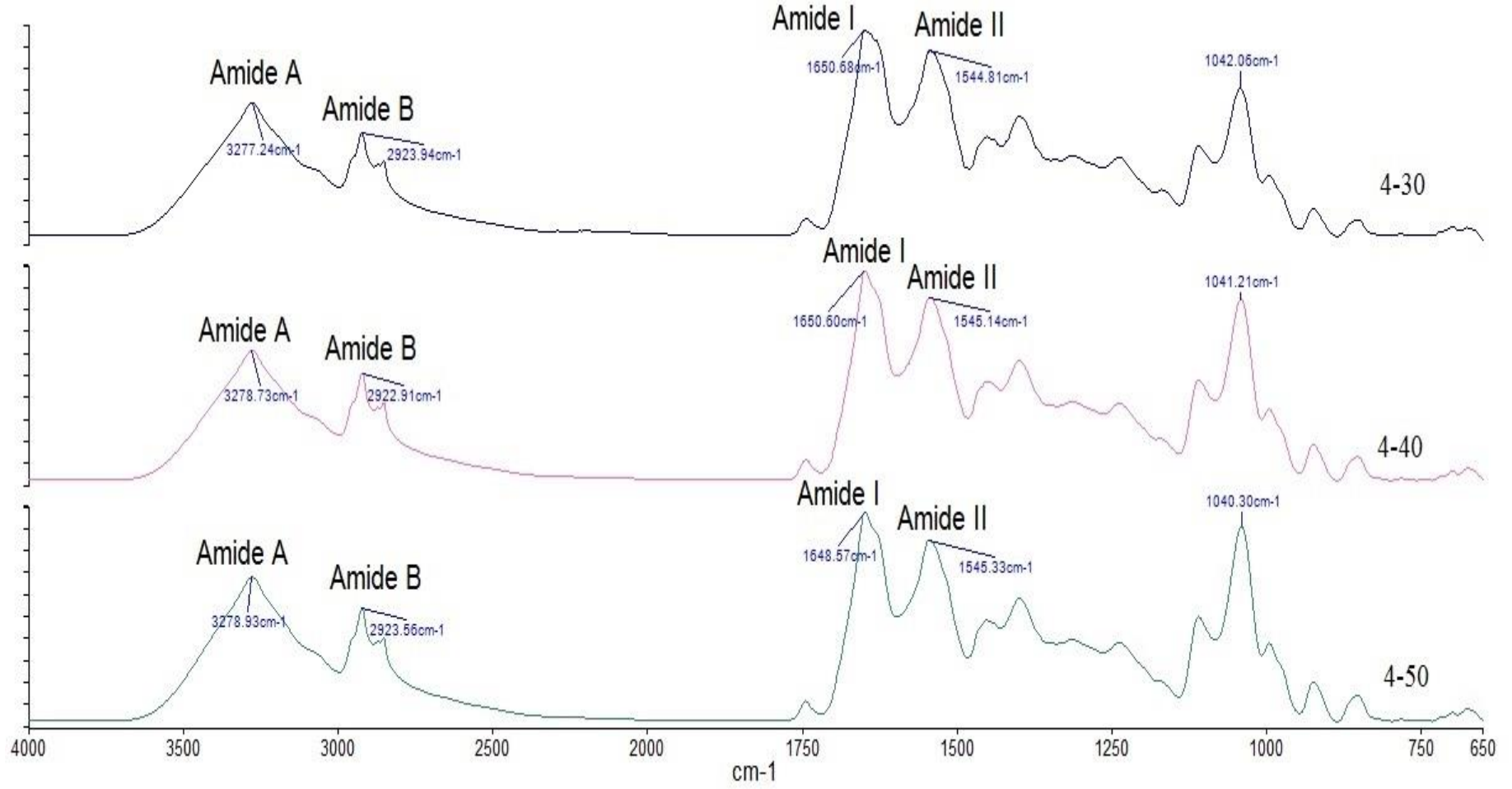
5.3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi

Kızılötesi (infrared) spektroskopisi organik ve inorganik malzemelerin tanımlanması amacıyla önemli ve pratik bilgi sağlamaktadır. Tanımlanmamış bir malzemenin tanımlanması ve moleküler yapısının ortaya konması amacıyla kızılötesi spektroskopi tekniklerinden yararlanılmaktadır. Bir kızılötesi spektrum, değişen dalga boylarına (cm^{-1}) karşılık gelen emilim (absorbans) veya % geçirgenlik (transmittans) gibi

detektörden alınan sonuçlarla tanımlanmaktadır. Örnek ile etkileşime giren bir radyasyon frekansı, belirli bir moleküler grup için gerekli olan karakteristik enerjiye ait bir emilim bandı üretmekte ve bu bantların ortak konumu ve biçimi, herhangi bir özel bileşikte bulunan moleküler grupların birleşimini belirtmektedir (Abdurazık, 2016).

Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin 650-4000 cm^{-1} dalga boyundaki kızılötesi spektroskopi desenleri Şekil 5.20’de verilmiştir. Bu analiz, polimer yapısındaki bileşiklerin kimyasal yapılarını belirlemek adına önemlidir. Gliserol konsantrasyonunun artması ile spektrumda belirlenen temel pikler değişmemiş, ancak piklerin şiddetlerinde değişiklikler görülmüştür.



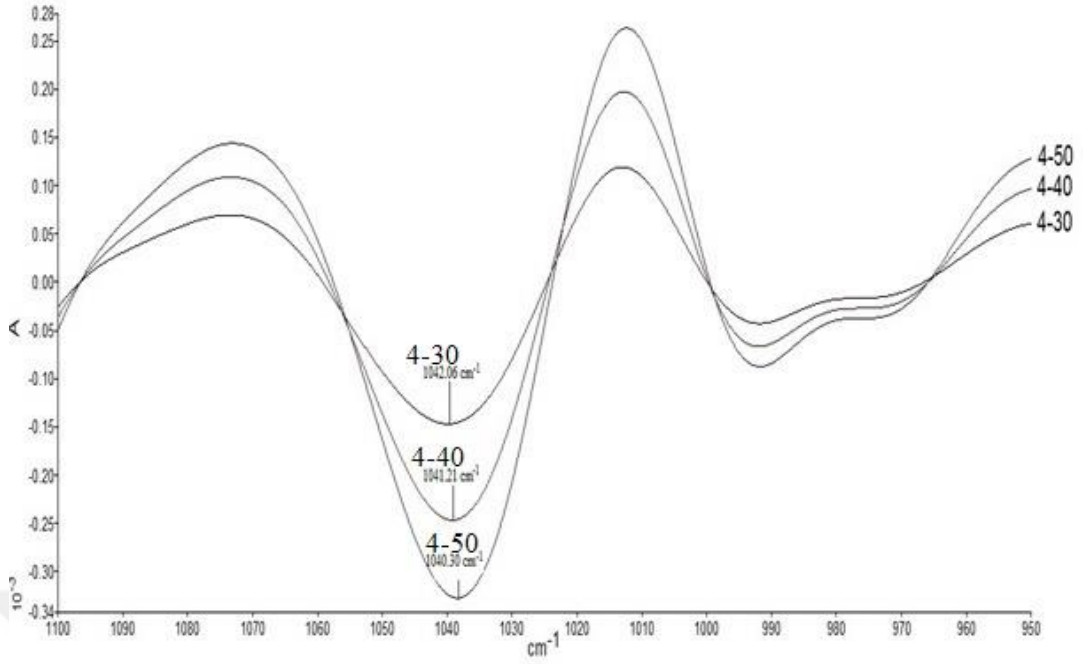


Şekil 5.20. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin FT-IR spektrumları

Şekilde görünen Amide A ($\sim 3278 \text{ cm}^{-1}$) bandı, serbest, moleküller içi ve moleküller arası suyla ilişkilendirilen O-H gerilme titreşimlerini ifade ederken, Amide B ($\sim 2923 \text{ cm}^{-1}$) bandı C-H bağlarının gerilme titreşimlerini ifade etmektedir (Antoniou vd, 2014). %4 MATE proteini ve %30 gliserol ile hazırlanan filmin Amide A bandı dalga boyu 3277.24 cm^{-1} olarak belirlenmiş ve gliserol miktarı %40 olan filmlerde bu değer 3278.73 cm^{-1} ve %50 olan filmlerde de 3278.93 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Film matrisi içerisinde bulunan su moleküllerinin bir göstergesi olan bu bandın, gliserol miktarına bağlı olarak dalga boyunda meydana gelen değişim, su, plastikleştirici ve protein arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmış olabilir (Blanco-Pascual vd, 2014).

Bütün film örnekleri Amide I, II ve III bantlarından oluşan $600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında benzer pikleri göstermiştir. $1648\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gözlemlenen Amide I bandı, COO ile birleştirilmiş C=O gerilme veya hidrojen bağı temsil etmektedir. Amide II bandı daha çok azot molekülünün bağlanması veya başka bir molekülle bağ kurması ile ilgili olup, N-H gruplarının bükülen titreşimlerini ve C-N gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir. Filmlerde gözlemlenen Amide III bantları ise, bağlanmış amid moleküllerinin C-N ve N-H gruplarının bağlanma düzlemi üzerindeki titreşimlerini veya gliserol moleküllerinin bağlandığı CH_2 gruplarının titreşimlerini göstermektedir (Aewsiri vd, 2009). Arfat vd (2014a) balık protein izolatu ve balık jelatini karışımları ile hazırladıkları filmlerin FT-IR spektrumlarını incelemiş ve Amide I, II ve III bantlarının dalga boylarını sırasıyla 1633 , 1536 ve 1238 cm^{-1} olarak belirlemişlerdir. Karides kas proteinlerinden üretilen filmlerin FT-IR spektrumlarının incelendiği bir çalışmada, $950\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında bulgularımıza benzer pikler tespit edilmiştir (Gómez-Estaca vd, 2014).

$1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gözlemlenen pik, film yapısına ilave edilen plastikleştiricilerin titreşimlerinden meydana gelmiş ve MATE proteinlerinden farklı konsantrasyonlarda gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerde pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, piklerin belirgin olduğu dalga boyları gliserol miktarındaki artışa paralel olarak bir azalma göstermiş ve %30, 40 ve 50 gliserol içeren filmlerde dalga boyları sırasıyla 1042.06 cm^{-1} , 1041.21 cm^{-1} ve 1040.30 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak hem şiddetinde ve hem de dalga boyunda değişiklik gözlemlenen bu piklerin spektrum çözünürlüklerini arttırmak amacıyla ikinci derece türevleri alınmış ve Şekil 5.21 elde edilmiştir.



Şekil 5.21. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin 1000-1100 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FT-IR spektrumlarının ikinci derece türev görüntüleri

Şekil 5.21’de görüldüğü gibi, piklerin şiddetleri ve dalga boyları, gliserol konsantrasyonu arttıkça değişim göstermiştir. Bu değişimlerin temel sebebi muhtemelen, gliserol ve film yapısı arasındaki etkileşimlerin artmasıdır (Bergo ve Sobral, 2007). %50 gliserol konsantrasyonu ile hazırlanan MATE protein filmleri en yoğun şiddette pik göstermiş, buna karşın %30 gliserol içeren filmler ise en düşük şiddette pik göstermiştir.

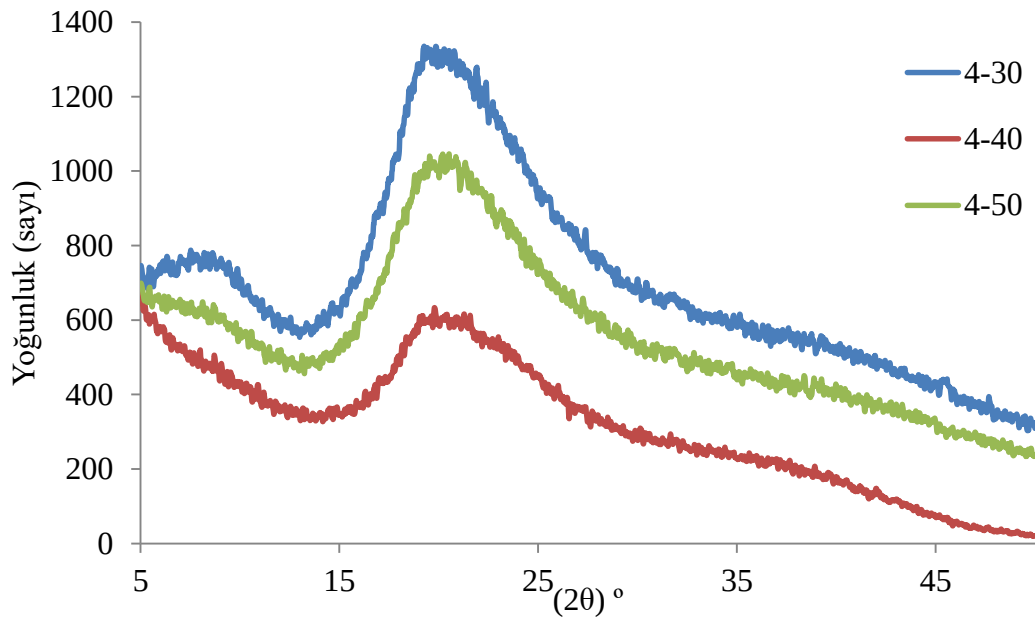
Domuz deri jelatininden üretilen filmlerin fiziksel özellikleri üzerine plastikleştirici konsantrasyonu etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, gliserol konsantrasyonu arttıkça 1000-1100 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki piklerin hem şiddetleri ve hem de dalga boyları değişmiştir (Bergo ve Sobral, 2007). Hanani vd (2013) farklı konsantrasyonlarda gliserol ile hazırladıkları jelatin filmlerinin 1032 cm^{-1} dalga boyu civarında gösterdikleri piklerin, gliserol konsantrasyonunun artışından etkilendiğini ve pik şiddetleri ile dalga boylarının nispeten değiştiğini saptamışlardır.

5.3.2.2 X ışını kırınımı

X ışını kırınımı (XR-D), faz tanımlama, molekül dizilimi belirleme, kafes yapılarının ölçümü, moleküllerin kristal kalitesinin değerlendirilmesi ve kristal yapısının

belirlenmesi amacıyla kullanılan güçlü ve analiz edilen malzemede tahribata yol açmayan bir analiz tekniğidir. XR-D pikleri, belirli kafes düzlemlerinden dağılan X ışınlarının birleşimi ile üretilmektedir. XR-D desenindeki piklerin yoğunlukları birim hücre içerisindeki atomik yapılar ile belirlendiğinden, elde edilen kırınım deseni belirli bir fazın veya malzemenin tipik özelliğini yansıtmakta ve diğer malzemeler ile karşılaştırma için bir çeşit parmak izi sağlamaktadır. Böylece, kristal yapıya sahip çok sayıda örnek XRD desenlerinin karşılaştırılması ile hızlıca tanımlanabilmektedir (Lee, 2016).

MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin kristal yapıları üzerine gliserol konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla XR-D analizi gerçekleştirilmiş ve desenler Şekil 5.22’de verilmiştir. Film örnekleri $2\theta = 25^\circ$ ile $2\theta = 50^\circ$ arasında düz bir bant gösterdiğinden, filmlerin çok az kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Buna karşın tüm filmler $2\theta = 20^\circ$ civarında oldukça geniş bir bant göstermiş ve filmlerin amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5.22. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin XR-D desenleri

%30 oranında gliserol kullanılarak hazırlanan MATE proteini filmi $2\theta = 8.1^\circ$ civarında bir pik göstermiş, ancak gliserol konsantrasyonu arttıkça bu pik ortadan kaybolmuştur. Yalnızca bu filmde gözlemlenen pik, üçlü heliks yapının çap büyüklüğü olarak ifade edilmekte ve pikin yoğunluğu heliks yapının miktarını ifade etmektedir (Rivero vd, 2010). %4 protein konsantrasyonu ile hazırlanan tüm filmler

$2\theta = 19.84^\circ$ ile 20.21° arasında geniş bir pik göstermiş ve bu pikler protein benzeri üçlü heliks yapının yeniden oluştuğunu ortaya koymuştur (Tanioka vd, 1976). Film matrisi içerisindeki gliserol miktarının artması protein heliks yapısının yeniden şekillenmesine engel olmuş ve $2\theta = 19.84^\circ$ ile 20.21° aralığındaki pik yoğunluğunu azaltmıştır. Gliserol miktarına bağlı olarak pik yoğunluğunda ve diziliminde meydana gelen değişim, gliserol moleküllerinin fazla su çekmesinden ve polimer matrisi ile etkileşim göstermesinden kaynaklanmış olabilir (Rivero vd, 2010).

Gliserol kullanılarak hazırlanan tüy keratini ve buğday glütenu filmlerinin XR-D desenleri, araştırma bulgularımızla benzerlik göstermiş ve gliserol konsantrasyonu arttıkça piklerin yoğunluklarının değiştiği tespit edilmiştir (Athamneh vd, 2008). Susam proteini ile hazırlanan filmlerin sadece $2\theta = 20^\circ$ civarında pik gösterdiği ve film yapısının amorf olduğu, Sharma ve Singh (2016) tarafından bildirilmiştir.

William vd (2015) *Micropogonias furnieri* balığından izole ettikleri protein filmlerinin XR-D desenlerini incelemişler ve $2\theta = 8.05^\circ$ ile $2\theta = 20^\circ$ civarında iki önemli bant belirlemişlerdir. Film yapısına ilave edilen nano-kil (montmorillonit) malzemelerinin ise $2\theta = 26.9^\circ$ civarında bir pik gösterdiği bildirilmiştir. Farklı plastikleştirici kullanılarak hazırlanan sodyum kazeinat filmleri $2\theta = 8.0^\circ$ ve $2\theta = 20^\circ$ 'de pikler göstermiş ve etanol veya gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerin XR-D desenleri arasında önemli bir farklılık olmamıştır (Colak vd, 2015).

Farklı konsantrasyonlarda (%0, 15, 30 ve 45) gliserol kullanılarak hazırlanan domuz jelatini filmlerinin $2\theta = 20^\circ$ civarında tek bir pik gösterdiği ve filmlerin amorf karakterde olduğu Bergo ve Sobral (2007) tarafından da belirlenmiştir. Görüldüğü gibi, çeşitli protein kaynakları ile hazırlanan filmlerin XR-D desenleri, MATE proteini ile hazırlanan filmlerin XR-D desenleri ile benzerlik göstermiş ve protein kaynaklı filmler genelde amorf yapı sergilemişlerdir.

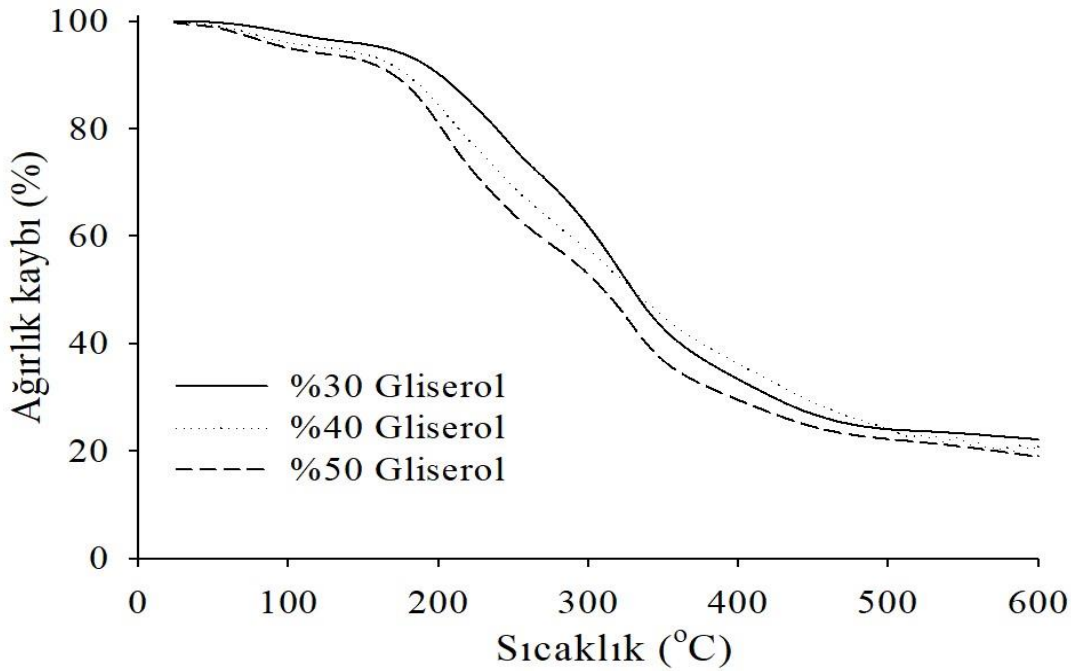
5.3.3 Filmlerin termal özellikleri

5.3.3.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri, programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucu analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelen değişimin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmesini öngören bir tekniktir. Maddenin ağırlığındaki değişim, özellikle yüksek sıcaklıklarda hidroliz veya parçalanma tepkimeleri meydana

gelerek, maddenin kimyasal yapısını oluşturan bağların kopması ile ortaya çıkmaktadır. Böylece yapıda yer alan uçucu bileşenler maddeden ayrılmakta, bunun sonucunda da maddenin ağırlığında bir azalma meydana gelmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak analiz edilen maddenin ağırlığındaki değişimin bir grafiğe işlenmesiyle elde edilen termogramlar, örneğin ve ısıtma sonucunda geriye kalan maddenin bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi vermektedir (Surat, 2015).

Polimerlerin veya polimerlerden üretilen malzemelerin çeşitli alanlarda kullanımı sıcaklık değişimine göstermiş oldukları kararlılığa bağlı olduğundan, bu malzemelerin ısıl dayanımlarını belirlemek oldukça önemlidir. Yenilebilir filmlerin ısıl dayanımlarının belirlenmesi gıda ambalajlanmasında kullanımlarını etkilemektedir. Farklı konsantrasyonlarda gliserol içeren MATE proteini filmlerinin sıcaklığa karşı kütleli değişimleri Şekil 5.23'te verilmiştir.



Şekil 5.23. Farklı gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan MATE proteini filmlerinin termogramları

Şekilden görüldüğü gibi, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda filmlerde çok az bir kütle kaybı gözlemlenmiş ve bu durum film matrisinde bulunan serbest ve bağlı suyun uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. Filmlerin kütlelerinde ikinci önemli azalma 100-140 °C aralığında gözlemlenmiş ve gliserol miktarı arttıkça filmlerde meydana gelen ağırlık kaybı artmıştır. Bu sıcaklık derecelerinde meydana gelen ağırlık kaybı, düşük

molekül ağırlığına sahip proteinlerden ve gliserol moleküllerinden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, gliserol miktarına bağlı olarak filmlerin daha yüksek ağırlık kaybı göstermesi, gliserol moleküllerinin yüksek buhar basıncı göstermesine de bağlanabilir (Ahmad vd, 2012). Filmlerde esas ve en önemli ağırlık kaybı 200 °C ve üzeri sıcaklık derecelerinde gözlemlenmiştir. Bu aşamada muhtemelen, film matrisinde parçalanmalar ve protein zincirlerinde bozulma veya ayrışma reaksiyonları ağırlık kaybına neden olmuştur.

Farklı gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan MATE proteini filmlerinin TGA termogramlarından elde edilen bozulma sıcaklıkları, ağırlık kayıpları ve % kalıntı miktarları Çizelge 5.14'te verilmiştir. Görüldüğü gibi, tüm film örnekleri 3 temel aşamada ağırlık azalması göstermiştir.

Çizelge 5.14. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin termal bozulma başlangıç sıcaklıkları (°C), ağırlık kayıpları (%) ve kalıntı miktarları (%)

Gliserol (%)	Δ_1		Δ_2		Δ_3		Kalıntı (%)
	T_{d1} , başlangıç	Δw_1	T_{d2} , başlangıç	Δw_2	T_{d3} , başlangıç	Δw_3	
30	42.62	3.94	143.45	24.17	267.12	49.64	22.25
40	29.53	4.68	123.12	36.35	293.58	47.36	11.61
50	23.86	6.11	125.07	35.73	277.42	38.93	19.23

T_{d1} : Termal bozulma sıcaklığı; Δw : ağırlık kaybı

Tüm filmler bakımından, ağırlık azalmasının gözlemlendiği ilk aşama 24 °C civarından başlamış ve 140 °C civarına kadar devam etmiştir. Bu aşamada %30 gliserol içeren filmler 42.62 °C ile en yüksek başlangıç sıcaklığı göstermiş ve gliserol miktarının artması ile başlangıç sıcaklık değeri azalmıştır. Filmlerde meydana gelen ağırlık azalması, gliserol miktarının artması ile artmış ve en yüksek ağırlık azalması %50 gliserol içeren filmlerde belirlenmiştir. Filmlerde birinci aşamada gözlemlenen bu ağırlık azalması, film matrisinde bulunan bağlı ve serbest suyun uzaklaşmasına atfedilebilir. Gliserol miktarının artması ile film matrisindeki su miktarı da artış göstermiş ve dolayısıyla filmlerde meydana gelen ağırlık kaybı da artmıştır. İkinci aşamada filmlerde %24.17-36.35 arasında ağırlık kaybı gözlemlenmiş ve gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak ağırlık kaybı başlangıç sıcaklıkları 123.12 ile 143.45 °C arasında değişmiştir. Gliserol miktarının %30'dan %40'a çıkması, ikinci aşamada meydana gelen ağırlık kaybını arttırmış, ancak %40'tan %50'ye çıkması çok önemli bir değişime yol açmamıştır. Bu aşamada filmlerde meydana gelen ağırlık kaybı muhtemelen düşük molekül ağırlığındaki proteinlerin bozulması veya ayrışmasından

ve gliserol moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmıştır. Son olarak, 267.12 ile 293.58 °C arasında gözlemlenen ve yaklaşık 500 °C'ye kadar devam eden ağırlık azalmasının, film matrisindeki proteinlerin tamamen bozulmasından veya ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Film yapısına katılan gliserol miktarının %30'dan %40'a çıkması, termal işlemler sonucunda meydana gelen kalıntı miktarını önemli derecede azaltmış, buna karşın %50'ye çıkması filmlerin kalıntı seviyesinde önemli değişikliğe neden olmamıştır.

Ahmad vd (2012) bergamot ve limon uçucu yağları ile zenginleştirdikleri jelatin filmlerinin termal dayanıklılığını, uçucu yağ ilave etmeden ürettikleri filmlerden daha yüksek bulmuşlardır. Filmlerde 41.67-54.22 °C aralığında ve 157.41-302.14 °C aralığında olmak üzere iki temel ağırlık kaybı aşaması gözlemlenmiştir. Birinci aşamada meydana gelen ağırlık kaybı, bağlı ve serbest suyun uzaklaşması ile açıklanırken, ikinci aşamada meydana gelen ağırlık kaybı, protein moleküllerinin bozulması veya ayrışması, gliserol moleküllerinin uzaklaşması ve uçucu yağların ayrışması ile açıklanmıştır.

Balık protein izolatu ve jelatini ile hazırlanan yenilebilir filmlerde 48.08-155 °C aralığında bağlı ve serbest suyun uzaklaştığı, 195.07-290 °C aralığında düşük molekül ağırlıklı proteinlerin parçalandığı veya ayrıştığı ve gliserol moleküllerinin uzaklaştığı ve son olarak 294.01-311.52 °C aralığında ise film matrisindeki yüksek molekül ağırlıklı proteinlerin ayrıştığı bildirilmiştir (Arfat vd, 2014a). Aynı çalışmada, pH 3'te hazırlanan filmlerin pH 11'de hazırlanan filmlerden termal açıdan daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

Chia (*Salvia hispanica*) tohumu zıkkı ve protein konsantrelerinden üretilen filmlerde bağlı ve serbest suyun yaklaşık 60 °C'de uzaklaştığı ve 250 °C'ye kadar filmlerin termal açıdan dayanıklı olduğu belirlenmiştir (Capitani vd, 2016). Çiçek (2011) serum proteinlerinden üretilen filmlerin termal dayanımlarını incelemiş ve 200 °C'ye kadar meydana gelen ağırlık kaybını serbest, bağlı ve tutuklu suyun uzaklaşması ile açıklamıştır. Protein filmlerinin daha ileri düzeyde parçalanmasının ise 200-500 °C aralığında gerçekleştiği bildirilmiştir. Polietilen oksit ve nişasta karışımı ile üretilen filmlerin 200-298 °C ve 285-460 °C arasında olmak üzere iki aşamada ağırlık kaybı gösterdiği belirlenmiştir (Jagadish ve Raj, 2011). Birinci aşamada uçucu özellik gösteren bileşiklerin uzaklaşmasından, ikinci aşamada ise polimer ağ yapısının çapraz bağlarının parçalanmasından ve karbonlu kalıntıların oluşmasından kaynaklı bir ağırlık azalması meydana geldiği saptanmıştır. Ayrıca, film yapısına katılan nişasta

miktarının artırılması, filmlerin bozulma sıcaklık derecelerinin 200 °C'den 181 °C seviyelerine düşmesine neden olduğu rapor edilmiştir.

Tuna balığı jelatininden üretilen filmlerin termal dayanımlarının incelendiği bir başka çalışmada, jelatin zincirlerinin yaklaşık 260 °C civarında parçalandığı veya ayrıştığı bildirilmiş ve domuz jelatininden üretilen filmlerin termal açıdan daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir (Kim vd, 2012). Domuz plazma proteini esaslı filmlerin termal dayanımlarını inceleyen Nuthong vd (2009a), filmlerin 3 temel aşamada ağırlık kaybı gösterdiğini, 170 °C'de film yapısındaki proteinlerin parçalanmaya başladığını ve 319.6 °C'de en fazla parçalanmanın gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, protein esaslı filmlerin çapraz bağlanma ajanları kullanılarak termal dayanımlarının arttırılabileceği belirlenmiştir. Serum proteini saflığı ve gliserol konsantrasyonunun filmlerin termal dayanımları üzerine olan etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada, 130 °C'ye kadar filmlerdeki serbest ve bağlı suyun uzaklaştığı ve gliserol miktarının artmasıyla filmlerdeki ağırlık kaybının da arttığı belirlenmiştir (Ramos vd, 2013).

Görüldüğü gibi, MATE proteini filmlerinin termal dayanımları, çeşitli protein kaynağı kullanılarak hazırlanan filmlerin termal dayanımları ile benzerlik göstermiştir. TGA termogramları ile elde edilen sonuçlar, MATE proteini esaslı filmlerin termal açıdan 200 °C civarına kadar dayanıklı olduğunu göstermiştir.

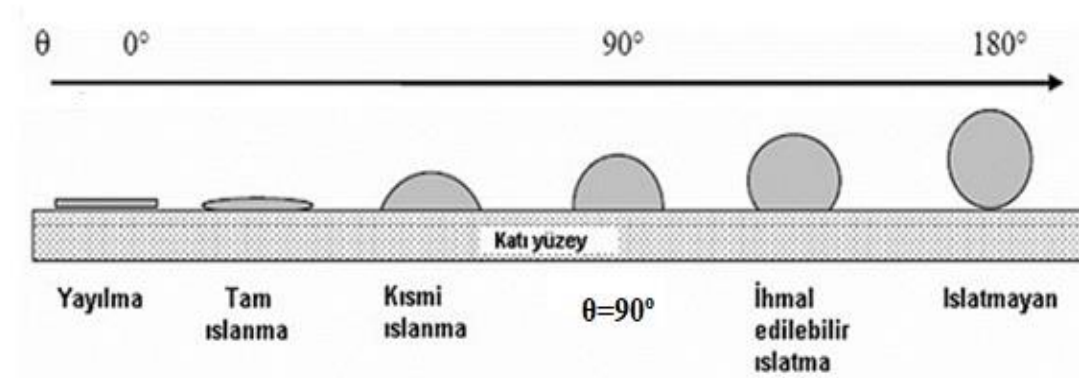
5.3.4 Filmlerin yüzey özellikleri

5.3.4.1 Su damlası temas açısı

Düşük serbest yüzey enerjisine sahip polimerlerin yüzey gerilimleri kütle fazının elastik ve viskoz sıkılığından dolayı direkt olarak ölçülemediğinden, indirekt yöntemlerle ölçülmektedir. Katıların yüzey gerilimlerini belirlemede kullanılan genel metot, bir sıvının katı yüzeyine temas ettirilmesidir. Sıvı damlası katı bir yüzey üzerine yerleştirildiği zaman damla, katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimleri olarak tanımlanan üç kuvveti denkleştirerek dengede kalır. Temas açısı (θ), sıvı damlası tarafından katı, sıvı ve gazın kesiştiği üçlü faz sınırında oluşturulan açıdır (Özen Cansoy, 2011).

Bir sıvı damlacığının temas ettiği yüzeyi ıslatabilme yeteneği temas açısının ölçülmesiyle belirlenmektedir. Uçucu özellik göstermeyen, düşük viskoziteye sahip

her hangi bir sıvı, temas açısı ölçümü amacıyla kullanılabilir. θ 'nın küçük bir değere sahip olması sıvı ile katı yüzey arasında çok kuvvetli bir etkileşimin varlığını ve hatta sıvının katı yüzey üzerinde yayılma eğiliminde olduğunu veya katının yüzeyini iyi ıslattığını göstermektedir. θ büyük bir değere sahip olduğunda ise, sıvı ile katı yüzey arasındaki etkileşimler ve sıvının katı yüzeyi ıslatma yeteneği zayıftır. Sıvı damlacıklarının katı yüzeye temas açılarının gösterimi Şekil 5.24'te verilmiştir (Özen Cansoy, 2011).

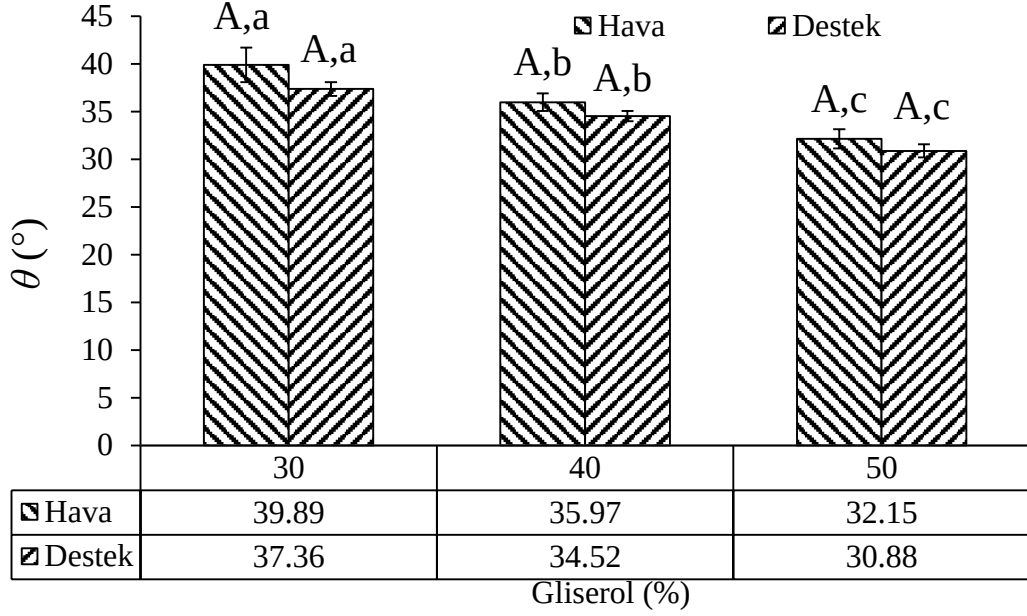


Şekil 5.24. Katı yüzey üzerinde sıvı damlasının temas açılarının gösterimi (Özen Cansoy, 2011)

$\theta < 90^\circ$ olması durumunda, sıvı damlası katı yüzeyi ıslatmakta ve bu durum kısmi ıslatma olarak da adlandırılmaktadır. Eğer $\theta = 0^\circ$ ise, sıvı damlası katı yüzeyi tamamen ıslatmaktadır. $\theta > 90^\circ$ olduğu durumlarda ise sıvı, katı yüzeyi ıslatmamakta veya bu durum ya ihmal edilebilir ıslatma olarak tanımlanmaktadır. Temas açısının 0 ile 90° arasında olması durumunda yüzeyler hidrofilik, 90 - 150° arasında olduğu durumlarda hidrofobik ve 150° 'den büyük olması durumunda ise süperhidrofobik olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, 5° 'den küçük temas açısı gösteren katı yüzeyler süper hidrofilik ve 160° 'den daha büyük temas açısı gösteren yüzeyler de ultra-hidrofobik olarak tanımlanabilir (Özen Cansoy, 2011).

Polimer malzemelerden üretilen yenilebilir film yüzeylerinin sıvılar ile etkileşimi, onların gelecekteki kullanımlarını önemli şekilde etkilemektedir. Filmlerin yüzey hidrofobikliğinin yüksek olması suya olan hassasiyetleri ve suya karşı bariyer özelliklerini etkilediğinden gıda uygulamaları açısından son derece önemlidir (Galus ve Kadzińska, 2016). Film çözeltilerinin bir kap içerisinde veya bir yüzey üzerinde kurutulması sonucunda iki farklı film yüzeyi oluşmakta ve bu yüzeylerden biri hava ile temas ederken, diğeri sıvının konulduğu kap ile temas etmektedir. Hava ile temas halinde olan film çözeltisinin yüzeyi, kurutma işlemi sonucunda diğere yüzeye kıyasla

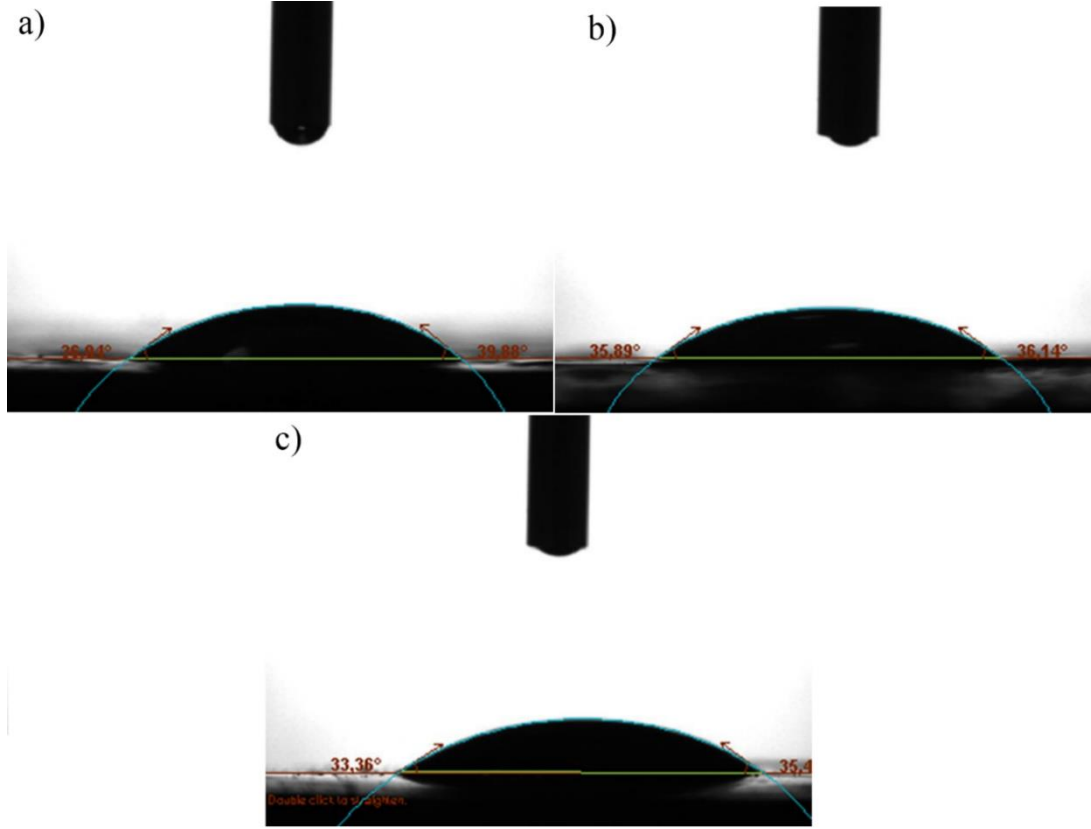
daha pürüzlü olmaktadır. Yüzeyde meydana gelen pürüzlü yapı, filmlerin sıvı ile etkileşimini değiştirdiğinden, MATE proteinlerinden üretilen filmlerin hava ve kap ile temas eden yüzeylerinin su damlası temas açısı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.25. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini film yüzeylerinin su damlası ile temas açıları. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Değerler üzerinde bulunan küçük harfler gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak ortalamalar arasındaki farklılıkları, büyük harfler ise yüzeyler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekilden görüldüğü gibi, MATE proteini filmlerinin su damlası temas açıları ölçülen yüzeyler arasında önemli bir farklılık göstermemiş ($p > 0.05$), buna karşın gliserol konsantrasyonunun artması her iki film yüzeyinin su damlası temas açısını önemli derecede azaltmıştır ($p < 0.05$). %30 gliserol ile hazırlanan filmlerin hava ve destek yüzeyleri sırasıyla 39.89° ve 37.36° ile en yüksek su damlası temas açısı değerine sahip olmuştur. En düşük temas açısı değerleri (32.15° ve 30.88°) ise, %50 gliserol içeren filmlerin hava ve destek yüzeylerinde belirlenmiştir. Bir yüzeyin su damlası temas açısı, yüzey hidrofobikliği arttıkça artış gösterir. Filmlerin gliserol kullanılarak plastikleştirilmesi, yüzey özelliklerini önemli derecede etkilemiş ve her iki yüzeyin daha hidrofilik olmasına yol açmıştır. Bu durum muhtemelen gliserol moleküllerinin hidrofilik karakterde olmasından kaynaklanmıştır (Khazaei vd, 2014). Filmlerin hava ile temas eden yüzeylerinin temas açısı değerleri, destek yüzeyinden

daha yüksek olmuş ve bu duruma muhtemelen protein molekülleri ile etkileşime giremeyen fazla miktardaki gliserol moleküllerinin kurutma boyunca filmlerin alt yüzeylerine doğru hareket etmesi neden olmuştur. Gliserol moleküllerinin filmlerin destek yüzeylerinde birikmesi, su damlası temas açısını azaltmış ve bu yüzeylerin daha hidrofilik olmasına yol açmıştır (Antoniou vd, 2014).



Şekil 5.26. Hava ile temas eden MATE proteini film yüzeylerinin su damlası temas açısı görüntüleri, a) %30 gliserol; b) %40 gliserol; c) %50 gliserol

Gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak filmlerin yüzey özelliklerini daha iyi anlamak için hava ile temas eden yüzeylerin su damlası temas görüntüleri Şekil 5.26'da verilmiştir. Film yüzeyleri 65°'nin altında su damlası temas açısı gösterdiğinden, MATE proteininden üretilen filmlerin hidrofilik yüzey özelliklerine sahip olduğu düşünülmektedir (Vogler, 1998). Film matrisindeki gliserol konsantrasyonunun artması, suyun film yüzeyine daha hızlı tutunmasına ve buna bağlı olarak su moleküllerinin film boyunca daha hızlı hareket etmesine yol açmıştır. Gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak filmlerin artan SBG değerleri (Şekil 5.15), bu sonucu doğrulamaktadır.

Cesalpinia spinosa ağacının tohumlarından üretilen tara gamı filmlerinin plastikleştirici çeşidi ve konsantrasyonuna bağlı olarak su damlası temas açısı değerleri incelenmiş ve araştırmacılar gliserol konsantrasyonun artması durumunda, film yüzeylerinin temas açılarının azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca, en yüksek temas açısı değerinin (93.28°) sorbitol ile plastikleştirilen filmlerde, en düşük temas açısı değerinin (14.53°) ise polietilen glikol (PEG) 400 ile plastikleştirilen filmlerde belirlendiği rapor edilmiştir (Antoniou vd, 2014).

Galus ve Kadzińska (2016) ceviz ve badem yağları ile hazırladıkları serum proteini filmlerinin hava ve destek yüzeyleri temas açılarını yağsız filmlerde sırasıyla 26.2° ve 29.9° olarak belirlemişlerdir. Filmlere badem yağı ilavesi temas açısı değerlerini arttırmış ve 36.3 ile 61° arasına çıkarmış, ceviz yağı ile hazırlanan filmlerde de benzer durum gözlemlenmiş, ancak temas açısı daha az (36-46.1°) artmıştır. Bu durum, film yapısına katılan yağların hidrofobik karakterde olması ile açıklanmıştır.

Serum proteini izolatu ve konsantresi kullanılarak hazırlanan filmlerin temas açıları artan gliserol konsantrasyonu ile azalma göstermiş ve en yüksek temas açısı %40 gliserol ve serum proteini izolatu ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir (Ramos vd, 2013). Aynı çalışmada filmlerin hava ve destek yüzeylerinin temas açıları arasında önemli bir fark olmadığı saptanmıştır.

Fesleğen (*Ocimum basilicum*) tohumu gamı ile farklı (%0, 25, 35 ve 50) gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerin temas açıları sırasıyla 83.42°, 75.92°, 66.40° ve 39.17° olarak belirlenmiş ve görüldüğü gibi, gliserol miktarının artması ile temas açıları azalmıştır (Khazaei vd, 2014). Kaktüs meyvesinden elde edilen gamlarla hazırlanan filmlerin temas açıları gliserol içermeyen filmlerde 108.08° olarak belirlenirken, gliserol konsantrasyonunun artması ile bu değerin azalarak 75.93°'ye düştüğü rapor edilmiştir (Damas vd, 2017).

Köpek balığından izole edilen jelatin ve değişen gliserol konsantrasyonlarında hazırlanan yenilebilir filmlerde, yanıt yüzey yöntemi kullanılarak optimizasyon yapılmış ve filmlerin temas açıları 86 ile 107° arasında değiştiği belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin temas açıları 65°'den daha büyük olduğu için filmler ıslanmayan karaktere sahip olarak tanımlanmıştır (Shahiri Tabarestani vd, 2017). Kowalczyk vd (2016a) bezelye protein izolatu ile hazırladıkları filmlerin temas açısını hava ve destek yüzeyleri için sırasıyla 59.06° ve 48.50° olarak belirlemişlerdir.

Yapılan literatür araştırmalarından da anlaşılabacağı üzere, protein esaslı yenilebilir filmlerin karbonhidrat esaslı filmlerden daha düşük temas açısı değerine sahip olduğu

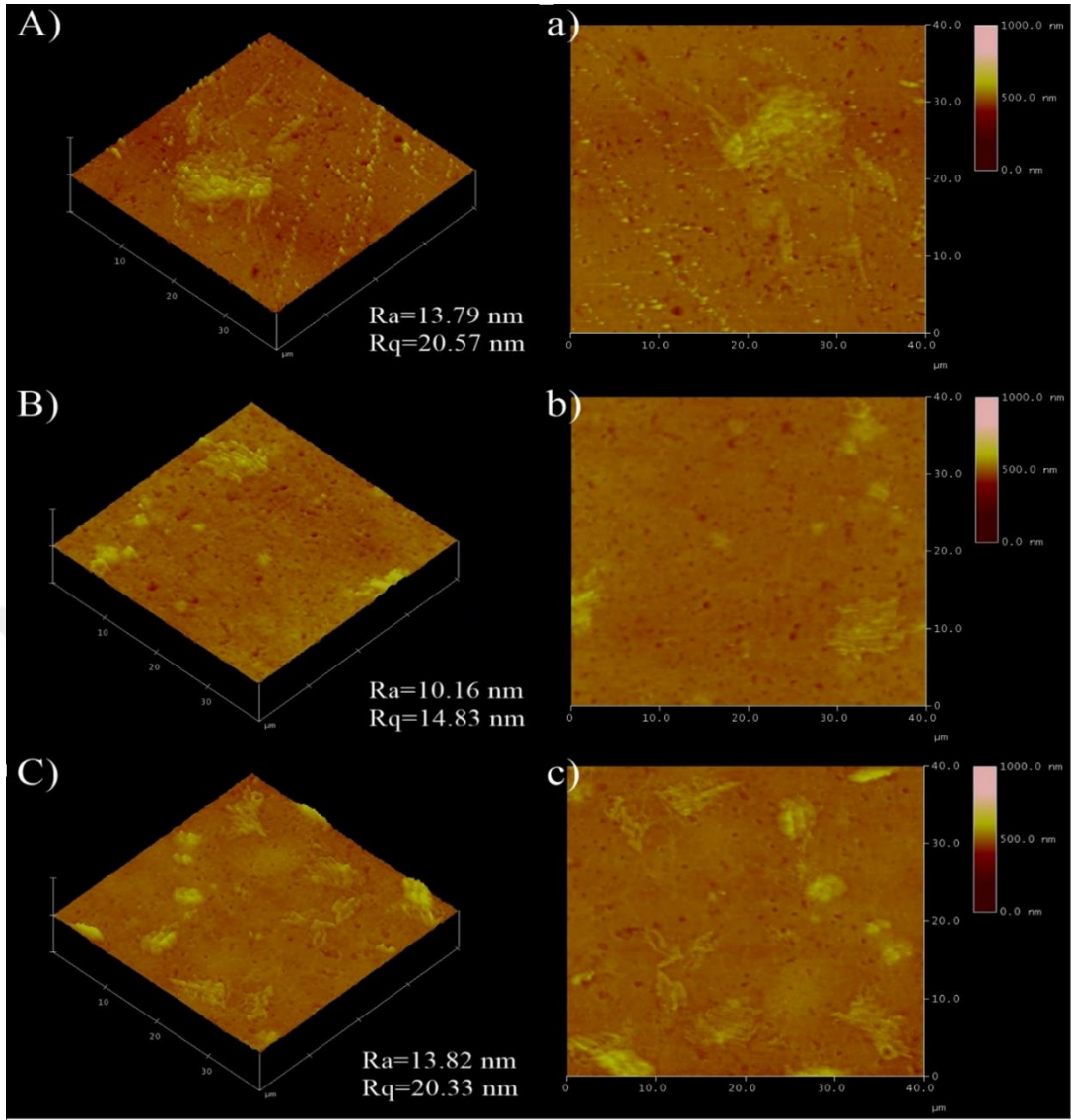
ve MATE proteini ile üretilen filmlerin diğer protein esaslı filmlerle benzer temas açısı değeri gösterdiği belirlenmiştir. Filmlerin temas açıları, başta film üretiminde kullanılan polimer çeşidi olmak üzere, kullanılan plastikleştirici çeşidinden ve film yapısına katılan hidrofobik maddelerin varlığından (uçucu yağ, nano-kil gibi) etkilenmektedir. Sonuç olarak, MATE proteini filmleri düşük temas açısı değeri gösterdiğinden hidrofilik karaktere sahip oldukları belirlenmiştir. Film üretiminde kullanılan plastikleştirici çeşidi değiştirilerek veya yapıya hidrofobik malzemeler ilave edilerek filmlerin yüzey hidrofobitesi geliştirilebilir.

5.3.4.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), hem iletken hem de iletken olmayan yüzeylerin morfolojik özelliklerini nano boyutta görüntülemek amacıyla tasarlanmıştır. Morfolojik yapısı incelenecek olan örnek, piezoelektrik özellikteki plakalar arasına yerleştirilmekte ve hassas bir yayın ucuna tutturulmuş keskin bir bıçakla yüzey taraması gerçekleştirilmektedir. Daha sonra, yay titreşimlerinden hareketle malzemelerin yüzey morfoloji görüntüleri elde edilmektedir (Yelken Özek, 2011). MATE proteinlerinden üretilen filmlerin nano boyutta yüzey özellikleri ve pürüzlülük değerleri AFM cihazıyla belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 5.27’de verilmiştir.

Görüldüğü gibi, filmlerin yüzey özellikleri gliserol konsantrasyonunun artmasından etkilenmiştir. En düşük R_a ve R_q değeri 10.16 nm ve 14.83 nm ile %40 gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerde belirlenmiş, %30 ve %50 gliserol ile hazırlanan filmler ise sırasıyla 13.79 nm ve 13.82 nm R_a değeri ve 20.57 nm ve 20.33 nm R_q değeri göstermiştir. Film yüzeyinde meydana gelen bu yapısal değişiklik kurutma süresince yüzeyden suyun buharlaşma hızından ve plastikleştirici hareketinden kaynaklanmış olabilir (Mauer vd, 2000). Gliserol moleküllerinin plastikleştirici etkisi, polimer zincirleri arasındaki moleküler içi çekim kuvvetlerini azaltmış ve bu durum filmlerin pürüzlülüğünün değişmesine neden olmuştur (Farhan ve Hani, 2017).

Zein ve serum proteini filmlerini gliserol kullanarak plastikleştirilen Ghanbarzadeh ve Oromiehi (2008), filmlerin yüzey morfolojisini AFM kullanarak incelemişler, R_a ve R_q değerlerini sırasıyla 19.7 nm ve 79.1 nm olarak belirlemişlerdir. Serum proteini filmlerinin daha pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğunu, ancak bu pürüzlü yapının film matrisine yağ ilave edilerek giderilebildiğini bildirmişlerdir.



Şekil 5.27. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin yüzey morfolojileri ve pürüzlülük değerleri (A-a: %30 gliserol; B-b: %40 gliserol; C-c: %50 gliserol; R_a : yüzeyden yükseklik sapmasının mutlak değer ortalaması; R_q : yüzey düzleminde yükseklik sapması karekök ortalaması)

Sodyum kazeinat filmlerine oleik asit ve bal mumu ilave edilerek hazırlanan filmlerin yüzey morfolojilerinin incelendiği bir başka çalışmada, kontrol filmlerinin daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu saptanmıştır. Oleik asit ve bal mumu ilavesinin film yüzeyinde heterojen dalgalanmalar oluşturarak R_a ve R_q değerlerini önemli derecede arttırdığı bildirilmiştir (Fabra vd, 2009). %30 sorbitol kullanılarak hazırlanan karragenan filmlerinin R_a ve R_q değerleri sırasıyla 111 ve 145 nm olarak belirlenmiş ve plastikleştirici kullanılmadan hazırlanan filmlerde bu değerler sırasıyla 313 ve 396 nm seviyelerine çıktığı bildirilmiştir (Farhan ve Hani, 2017).

Ghasemlou vd (2011) kefir tanelerinden izole ettikleri polisakkaritlerden (kefiran) gliserol, sorbitol ve oleik asit kullanarak filmler üretmiş ve bu filmlerin yüzey morfolojilerini incelemişlerdir. Üretilen filmler arasında en pürüzsüz olanını plastikleştirici kullanmadan ürettikleri filmlerde belirlemişler ve filmlerin R_a ve R_q değerlerini sırasıyla 113.6-602.5 nm ve 119.3-755.5 nm arasında saptamışlardır. Transglutaminaz ile jelatin filmlerinin fiziksel özelliklerini geliştirmeyi amaçlayan bir grup araştırmacı, transglutaminaz miktarına bağlı olarak filmlerin yüzey pürüzlülüğünün azaldığını bildirmişlerdir (Liu vd, 2016).

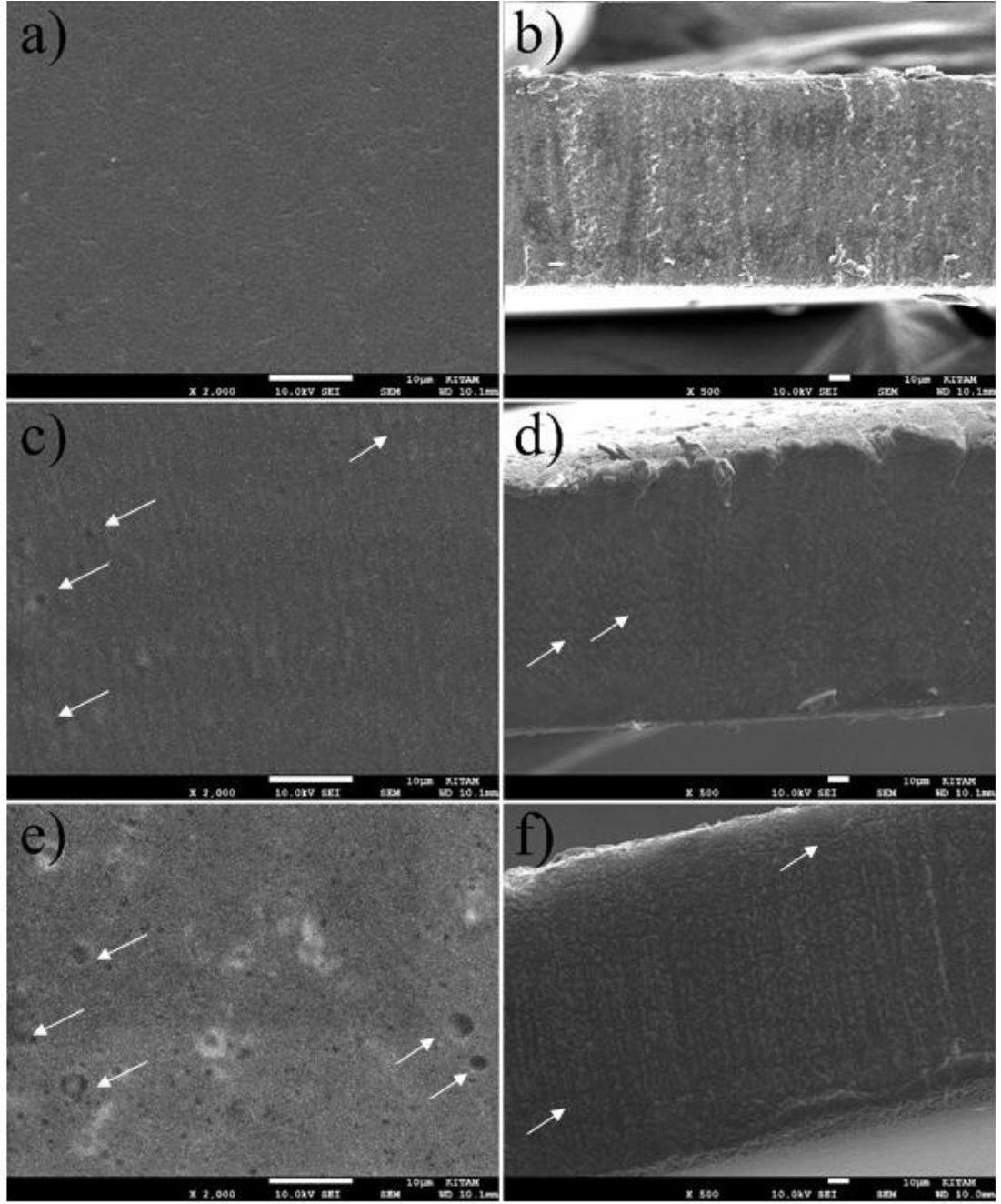
Jelatin ve zeytinyağı emülsiyonu ile üretilen filmlerin yüzey morfolojisinin yağsız kontrol filmine kıyasla oldukça pürüzlü olduğu ve yağ miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün de arttığı belirlenmiştir. Aynı çalışmada filmlerin R_a ve R_q değerleri kontrol filmine kıyasla 8.22 ve 12.58 nm olarak belirlenirken, yağ ilave edildikçe bu değerlerin 50.51-115.42 nm ve 65.27-146.17 nm seviyelerine yükseldiği bildirilmiştir (Ma vd, 2012).

Görüldüğü gibi, MATE proteini filmlerinin yüzey morfolojileri protein esaslı filmlerin yüzey morfolojileri ile benzerlik göstermiş, ancak polisakkarit esaslı filmlerin yüzey özelliklerinden farklı olmuştur. Bu durum muhtemelen, film üretiminde kullanılan malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden, kurutma sıcaklık ve sürelerinin farklılığından kaynaklanmıştır. Sonuç olarak, %40 gliserol kullanılarak hazırlanan filmler diğer plastikleştirici oranlarına kıyasla daha homojen ve az pürüzlü yüzey yapısı göstermiştir.

5.3.5 Filmlerin mikro-yapısal özellikleri

5.3.5.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Polimer malzemelerden üretilen filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin alınması, filmlerin SBG değerleri, mekanik, optik ve gözenek yapıları hakkında detaylı bilgi sağlamaktadır. Bu amaçla MATE proteinlerinden üretilen filmlerin yüzey ve kesit görüntüleri incelenmiş ve farklı gliserol konsantrasyonlarında MATE proteinleri ile hazırlanan filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.28’de sunulmuştur.



Şekil 5.28. Farklı gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin SEM görüntüleri (a: %30 gliserol, yüzey görüntüsü, b: %30 gliserol, kesit görüntüsü; c: %40 gliserol, yüzey görüntüsü, d: %40 gliserol, kesit görüntüsü, e: %50 gliserol, yüzey görüntüsü, f: %50 gliserol, kesit görüntüsü; küçük oklar film yüzeyindeki gözenekleri ve film kesitindeki çatlakları göstermektedir.)

Farklı konsantrasyonlarda gliserol kullanılarak plastikleştirilen MATE proteini filmlerinin yüzey görüntüleri düz ve homojen bir yapı göstermiş ve yüzey üzerinde çatlak veya kırıklara rastlanmamıştır. Ancak gliserol miktarının artması, film yüzeyindeki gözenek sayısını ve büyüklüğünü arttırmış ve bu durum görünür porozite sonuçları (Çizelge 5.10) ile de uyum göstermiştir. Sadece film yüzeyinde görülen bu

gözenekler, filmlerin kesit görüntülerinde belirgin olmadığından, gözeneklerin sadece film yüzeyinde olduğu düşünülmektedir. %40 ve 50 gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan filmlerin yüzeyinde gözenek sayısının ve büyüklüğünün artmasının yanı sıra, kesit görüntülerinde de çatlaklar gözlemlenmiştir. Filmlerde gözlemlenen bu gözenek ve çatlaklar, %40 ve 50 gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliklerinin daha yüksek olmasına neden olmuştur. %30 gliserol konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin yüzeyinde belirgin gözenek yapısına rastlanmamış ve bu filmlerin kesitlerinde çatlak yapılar görülmemiştir. Bu durum muhtemelen, gliserol moleküllerinin polimer zincirlerle etkileşim göstererek, film matrisinin hareketliliğini ve serbest hacmini arttırmasından kaynaklanmıştır.

Mauer vd (2000) β -kazein ile ürettikleri filmleri 0.11 ve 0.76 su aktivitesinde muhafaza ettikten sonra SEM görüntülerini incelemiş ve 0.76 a_w değerindeki filmlerin yüzeyinde çok sayıda gözenek olduğunu, buna karşın 0.11 a_w değerindeki filmlerde gözenekli yüzeye rastlanmadığını belirlemişlerdir. Bir başka çalışmada, film üretiminde kullanılan protein ve gliserol konsantrasyonunun artması, filmlerin yüzeyinde oluşan gözenek miktarını ve boyutunu önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir (Gouna vd, 2007).

Aljinat ile hazırlanan filmlerin yapısına uçucu özellikteki bitkisel yağ ilavesinin film yüzeyinde gözenekli yapı oluşmasına ve gözenek miktarının artmasına neden olduğu bildirilmiştir (Acevedo-Fani vd, 2015). Alkan ve Yemenicioğlu (2016) zein proteininden ürettikleri filmlerin yüzeylerinde oldukça fazla miktarda gözenek olduğunu ve film yapısına fenolik özellik gösteren bileşiklerin ilave edilmesiyle hem gözenek sayısında hem de büyüklüğünde önemli artış olduğunu bildirmişlerdir.

Balık protein izolatu, balık deri jelatini ve bunların karışımı ile pH 3 ve pH 11'de üretilen filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, balık deri jelatini ile üretilen filmlerin her iki pH seviyesinde de düz bir yüzeye ve çatlaksız kesit görüntüsüne sahip olduğu belirlenmiştir (Arfat vd, 2014a). Aynı çalışmada karışım filmlerinin daha pürüzlü bir yüzey yapısına sahip olduğu ve protein izolatu ile hazırlanan filmlerin kesitlerinde çatlaklar olduğu bildirilmiştir. Chia tohumu zamburğu ile hazırlanan filmlerin gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey ve kesit görüntüleri incelenmiş ve filmlerin düz ve homojen bir yüzeye sahip olduğu, kesit görüntülerinde de çatlakların olmadığı belirlenmiştir (Dick vd, 2015).

%30 ve 40 gliserol konsantrasyonlarında hamsi protein izolatu ile hazırlanan filmler 74 °C'de kurutulduğunda daha pürüzsüz ve çatlaksız bir yüzeye sahip olurken,

90 °C’de kurutulduğunda daha çatlak ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu Rocha vd (2013) tarafından bildirilmiştir. Organik asitlerle zenginleştirilen hamsi protein izolatu filmlerinin kontrol filmlerine kıyasla daha pürüzlü ve heterojen bir yapı gösterdiği saptanmıştır (Rocha vd, 2014).

Micropogonias furnieri balığı atık ve kas proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin SEM görüntülerini inceleyen Zavareze vd (2014), kas proteinlerinden üretilen filmlerin daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu ve protein konsantrasyonu arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, protein konsantrasyonunun artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün artmasını, plastikleştirici ile protein arasındaki etkileşimlerin yetersizliği ile ilişkilendirmişlerdir.

Görüldüğü gibi, %4 MATE proteini ile hazırlanan filmlerin yüzey ve kesit görüntüleri, literatürde yer alan protein esaslı filmlerle büyük ölçüde benzerlik göstermiştir. %30, 40 ve 50 gliserol konsantrasyonları ile üretilen filmler içerisinde %40 gliserol ile hazırlanan filmlerin daha homojen bir yüzey görüntüsüne sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, filmlerin fiziksel, kimyasal, termal, yüzey ve mikro-yapısal özellikleri incelendiğinde, %40 gliserol konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin diğer filmlere kıyasla daha iyi özellik gösterdiği belirlenmiştir.

5.4 Bitki Uçucu Yağlarının Özellikleri

5.4.1 Antioksidan kapasite

Araştırmada materyal olarak kullanılan bitki uçucu yağları ve karışımlarında FRAP ve DPPH yöntemleri ile antioksidan kapasite analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5.15’te verilmiştir. Antioksidan kapasitenin belirlendiği FRAP yönteminde, analiz sonucunun yüksek olması, daha yüksek antioksidan kapasiteyi tanımlarken, DPPH analiz sonucunda hesaplanan yüksek EC₅₀ değeri örneklerin antioksidan kapasitelerinin düşük olduğunu göstermektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi, analiz edilen bitki uçucu yağları ve karışımları içerisinde en yüksek antioksidan kapasite her iki yöntemde de karanfil uçucu yağında belirlenirken, en düşük antioksidan kapasite biberiye uçucu yağında belirlenmiştir (p<0.05). Yağ karışımlarının antioksidan kapasiteleri incelendiğinde, her iki yöntemde de kekik/biberiye karışımı en düşük aktiviteyi göstermiş (p<0.05) ve diğer yağ karışımları arasında önemli bir farklılık belirlenmemiştir (p>0.05). Biberiye uçucu yağı en düşük antioksidan kapasiteye sahip

olduğundan, biberiye uçucu yağı içeren karışımlarda da düşük antioksidan kapasite gözlemlenmiştir. Her iki yöntemle belirlenen antioksidan kapasite sonuçları genelde birbirleri ile benzerlik göstermiştir.

Çizelge 5.15. Bitki uçucu yağlarının ve karışımlarının antioksidan kapasiteleri

Uçucu yağ tipi	FRAP (mmol Fe (II)/mL)	DPPH (EC ₅₀ , µL yağ)
Kekik	310.42±13.99 ^c	0.814±0.02 ^c
Biberiye	278.54±11.03 ^{cd}	4.121±0.32 ^a
Karanfil	721.16±30.01 ^a	0.155±0.03 ^d
Kekik/Biberiye	254.83±9.50 ^d	3.238±0.26 ^b
Kekik/Karanfil	556.83±9.83 ^b	0.442±0.03 ^{cd}
Biberiye/Karanfil	564.17±15.85 ^b	0.594±0.02 ^c
Kekik/Biberiye/Karanfil	532.59±11.01 ^b	0.527±0.02 ^{cd}

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması ±ortalamanın standart sapmasıdır. Farklı harfle işaretlenen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (p<0.05).

Bitki uçucu yağlarının antioksidan kapasiteleri, büyük ölçüde bileşimlerinde bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Fenolik bileşikler, fenol yapılarından veya moleküler yapılarındaki fenol dizilimlerinden dolayı, fenolik hidroksil gruplarından hidrojen verip, başlangıçtaki serbest yağ asidi radikali oluşumunu engelleyerek oksidasyonu önlerler (Üstün ve Turhan, 1999). Tural ve Turhan (2017a) yapmış oldukları çalışmada, kekik, biberiye ve defne uçucu yağlarının antioksidan kapasitelerini incelemiş ve biberiye uçucu yağlarının en düşük kapasiteye sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Yapılan bir çalışmada, kekik uçucu yağının antioksidan kapasitesi EC₅₀ değeri cinsinden 300 µg/mL yağ olarak bildirilmiştir (Jemaa vd, 2018). Loizzo vd (2015) kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarının antioksidan kapasitelerini EC₅₀ değeri cinsinden sırasıyla 83.21, 204.27 ve 5.20 µg/mL yağ olarak belirlemiş ve biberiye hariç aynı örneklerde FRAP sonuçlarını 67.99 ve 34.64 µM Fe (II)/g yağ olarak bildirmişlerdir. Farklı bölgelerden toplanan kekik bitkilerinden elde edilen uçucu yağların antioksidan kapasiteleri EC₅₀ değeri cinsinden 273.36 ile 693.75 µg/mL yağ olarak saptanmıştır (Tohidi vd, 2017).

Farklı biberiye türlerine ait uçucu yağların antioksidan kapasitelerinin belirlendiği bir çalışmada, EC₅₀ değerleri 6 ile 28.5 µL/mL arasında, FRAP değerleri ise 16.53 ile 21.77 mmol Fe(II)/L arasında belirlenmiştir (Zaouali vd, 2010). Basmacıoğlu-Malayoğlu vd (2011) biberiye ve karanfil uçucu yağlarının DPPH radikal süpürme aktivitelerinin sırasıyla %32.00 ve %98.32 olduğunu saptamışlardır.

Kekik uçucu yağının biberiyeden daha fazla antioksidan kapasiteye sahip olduğu Gachkar vd (2007) tarafından da rapor edilmiştir.

Karanfil ve adaçayı uçucu yağları ile hazırlanan 100 µg/mL sulu çözeltilerin antioksidan kapasiteleri %DPPH radikal süpürme aktivitesi olarak sırasıyla %94.18 ve %9.40 seviyesinde belirlenmiştir (Ghadermazi vd, 2017). Viuda-Martos vd (2010) kekik, biberiye ve karanfil gibi çeşitli bitkilerin uçucu yağlarını antioksidan kapasitesi açısından incelemişler ve elde ettikleri sonuçları askorbik asit ve BHT gibi ticari antioksidan bileşiklerle karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar, karanfil uçucu yağının ticari antioksidanlar ve diğer bitki yağlarından daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu bildirmişler ve ayrıca, biberiye uçucu yağının en yüksek EC₅₀ değeri gösterdiğini saptamışlardır.

Görüldüğü gibi, araştırmadan elde ettiğimiz bulgular ile çeşitli çalışmalardan elde edilen bulgular benzerlik göstermekte, ancak bazı araştırma sonuçları ile farklılık arz etmektedir. Bu farklılıklar, bitki uçucu yağlarının bileşim ve % miktarlarının toplandıkları mevsim ve bölgesel şartlara göre değişiklik göstermesinden (Gómez-Estaca vd, 2010), bitkilerin tür, çeşit, hasat zamanı, işleme tipi ve gelişme ortamının çevresel özelliklerinden (Emir Çoban ve Patır, 2010), ekstraksiyon yöntemi ve çözücü tipinden (Beyaz, 2014) kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.4.2 Antimikrobiyal aktivite

Mikroorganizma gelişimini kontrol etmek amacıyla kullanılan maddeler genel olarak antimikrobiyal maddeler olarak adlandırılmaktadır. Antimikrobiyal maddelerin etkisi, kullanılan antimikrobiyal maddenin yapısına, konsantrasyonuna, ortamda bulunan mikroorganizma cinsine ve sayısına, gıdanın kimyasal yapısına, ortamın pH değerine ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Mikroorganizmalar antimikrobiyal maddelere karşı çok değişik şekilde duyarlılık göstermekte ve bu durum, hem antimikrobiyal maddelerin yapısına, hem de mikroorganizmaların türüne göre değişmektedir. Bu bakımdan koruyucu amaçla kullanılacak antimikrobiyal maddenin, söz konusu mikroorganizmaya karşı etkisinin belirlenmesi önemlidir (Özalp Özen, 2014).

Araştırmada kullanılan kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarının ve karışımlarının *B. subtilis*, *E. coli*, *L. monocytogenes* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelgeden görüldüğü gibi, uçucu yağlar ve karışımları, tüm mikroorganizmalara karşı inhibe edici aktivite göstermiştir. Tüm mikroorganizmalara karşı en yüksek antimikrobiyal aktivite kekik uçucu yağında belirlenmiş ve diğer uçucu yağların antimikrobiyal aktivitelerinden istatistiksel olarak farklılık göstermiştir ($p<0.05$). *B. subtilis*, *E. coli*, *L. monocytogenes* ve *S. aureus* üzerine en yüksek aktivite sırasıyla 27, 28.67, 30 ve 35 mm inhibisyon çapı ile kekik uçucu yağında belirlenmiş ve bu değeri *B. subtilis*, *E. coli* ve *L. monocytogenes* için kekik/karanfil (21.67, 24 ve 21 mm), karışımı izlemiştir. *S. aureus* üzerine kekik/biberiye karışımı 25 mm inhibisyon çapı ile önemli bir aktivite göstermiş ve bu durum, kekik ve biberiye uçucu yağlarının tek başına *S. aureus* üzerine yüksek aktivite göstermesinden ileri gelmiştir. Genelde, yüksek inhibisyon çapı gösteren uçucu yağın düşük inhibisyon çapına sahip olan diğer uçucu yağlarla karıştırılması, antimikrobiyal aktivitenin artmasına yol açmış, ancak yağ karışımlarının mikroorganizmalar üzerine sinerjistik etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.16. Bitki uçucu yağlarının ve karışımlarının antimikrobiyal aktiviteleri

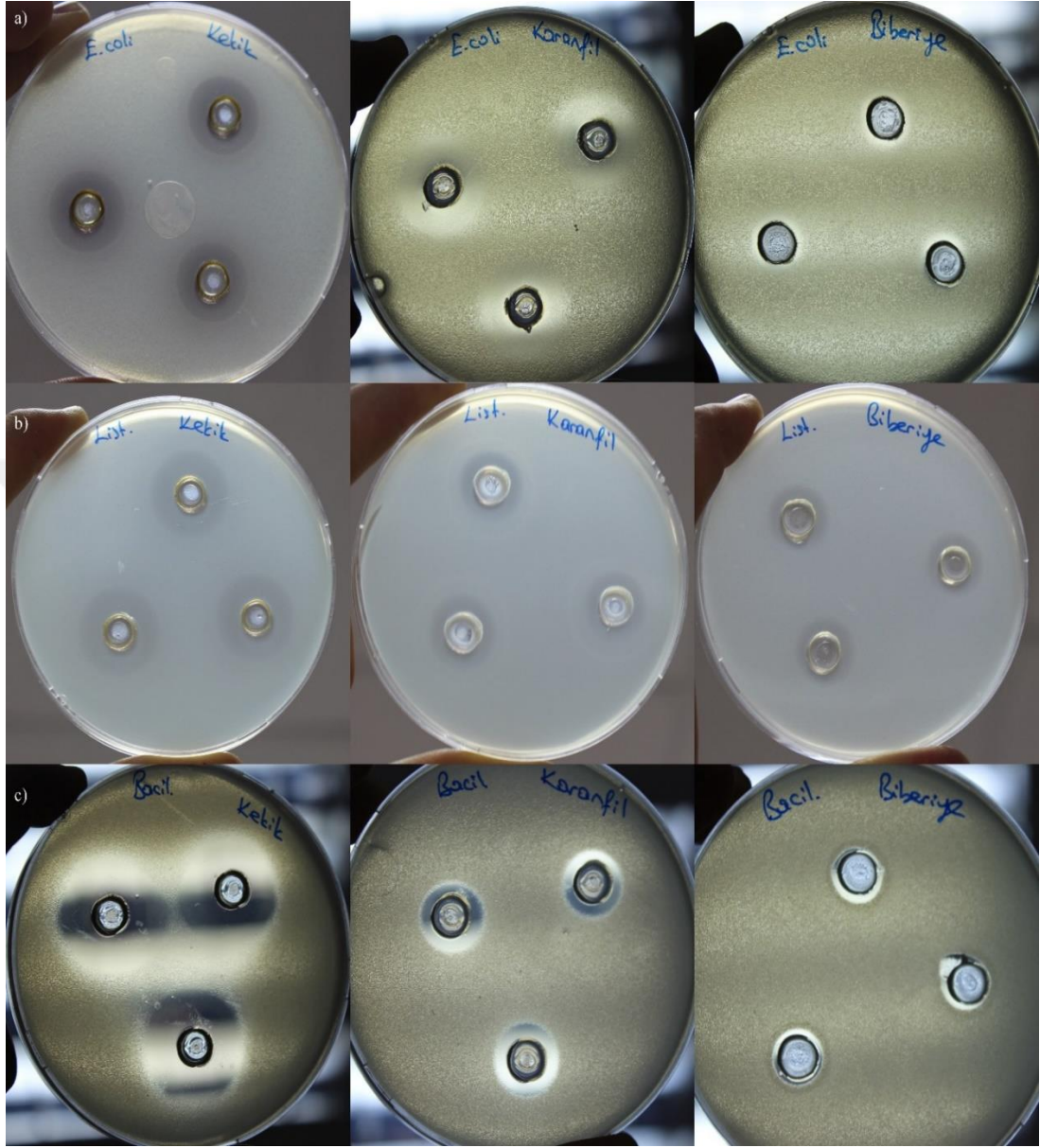
Uçucu yağ tipi	İnhibisyon çapı (mm)			
	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>S. aureus</i>
Kekik	27.00±1.00 ^a	28.67±0.58 ^a	30.00±1.00 ^a	35.00±1.00 ^a
Biberiye	10.67±0.58 ^d	12.33±0.58 ^e	14.67±0.58 ^c	21.67±0.58 ^c
Karanfil	15.33±0.58 ^c	22.00±1.00 ^c	15.33±1.16 ^c	14.33±0.58 ^e
Kekik/Biberiye	16.00±1.00 ^c	18.00±1.00 ^d	19.33±1.53 ^b	25.00±1.00 ^b
Kekik/Karanfil	21.67±1.16 ^b	24.00±1.00 ^b	21.00±1.00 ^b	21.67±1.53 ^c
Biberiye/Karanfil	10.67±0.58 ^d	11.00±1.00 ^e	11.67±0.58 ^d	16.67±1.53 ^d
Kekik/Biberiye/Karanfil	15.00±1.00 ^c	16.33±1.53 ^d	14.67±0.58 ^c	13.67±1.16 ^e

Sonuçlar üç tekerrürün ortalaması ±ortalamanın standart sapmasıdır. Farklı harfle işaretlenen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($p<0.05$).

Bitki uçucu yağlarının yapısında bulunan fenolik bileşikler, uçucu yağlara antimikrobiyal özellik kazandırmaktadır. Yapılarında genel olarak yüksek oranda karvakrol, eugenol ve timol gibi fenolik bileşikler barındıran uçucu yağlar, patojen mikroorganizmalara karşı etkili antimikrobiyal aktivite göstermektedir (Cosentino vd, 1999; Lambert vd, 2001). Uçucu yağlar, sitoplazma içeriğini koagüle ederek, hücre zarında yapısal tahribata neden olarak, hücre yapısını yıkıma uğratarak ve sitoplazma materyalinin kaybına yol açarak antimikrobiyal aktivite göstermektedir (Becerril vd, 2007).

Kekik, biberiye ve defne uçucu yağlarının ve karışımlarının *S. aureus*, *E. coli* ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitelerinin incelendiği bir çalışmada, en yüksek aktivite tüm bakteriler için kekik uçucu yağında belirlenmiştir (Tural ve Turhan, 2017a). Sulieman vd (2007) karanfil uçucu yağının *B. subtilis*, *E.*

E. coli ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitelerini sırasıyla 22, 25 ve 20 mm olarak belirlemişlerdir.



Şekil 5.29. Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarının *E. coli* (a), *L. monocytogenes* (b) ve *B. subtilis* (c) bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri

Kekik bitkisinden çiçek açmadan önce ve açtıktan sonra uçucu yağların ekstrakte edilerek antimikrobiyal analizlerinin yapıldığı bir çalışmada, çiçek açtıktan sonra ekstrakte edilen uçucu yağların daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Rasooli, 2005). Aynı çalışmada, çiçek açtıktan sonra ekstrakte edilen kekik uçucu yağlarının *S. aureus*, *E. coli* ve *B. subtilis* bakterilerine karşı sırasıyla 75, 62 ve 75 mm inhibisyon çapı gösterdiği bildirilmiştir.

Kekik, biberiye ve karanfilden elde edilen uçucu yağların *E. coli*, *S. aureus* ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitelerini araştıran Rao vd (2017), inhibisyon çaplarını kekik için sırasıyla 22.8, 28.3 ve 33.3 mm, biberiye için 20, 40 ve 40 mm ve karanfil için 20, 17.7 ve 30.3 mm olarak belirlemişlerdir. Kekik uçucu yağının *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı inhibisyon çapının 36.41 ve 12.16 mm olduğu saptanmıştır (Semeniuc vd, 2017).

Karanfil tomurcuğunun *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivitelerinin belirlendiği bir başka çalışmada inhibisyon çapları sırasıyla 19 ve 21 mm olarak rapor edilmiştir (Shahroom vd, 2016). Bir kekik (*Thymus eigii*) türüne ait uçucu yağların *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri sırasıyla 26.25 ve 30.00 mm olarak bildirilmiştir (Tepe vd, 2004). Bozin vd (2007), %50 oranında hekzan ile seyreltikleri biberiye uçucu yağının *E. coli*, *S. aureus* ve *B. subtilis*'e karşı inhibisyon çaplarını sırasıyla 25.0, 29.0 ve 21.4 mm olarak belirlemişlerdir.

Görüldüğü gibi, mevcut araştırmada elde edilen bulgular, başta Tural ve Turhan (2017a) olmak üzere, birçok araştırmacı tarafından kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarında belirlenen antimikrobiyal aktivite sonuçları ile benzerlik göstermiştir. Ancak, bazı araştırmacılar tarafından belirlenen bulgular, mevcut çalışmada elde etmiş olduğumuz bulgulardan farklılık göstermiştir. Bu durum muhtemelen bitkilerin çeşitlerinden, hasat zamanlarından, analiz yönteminden ve bitkilerin yetiştiği ortamın çevresel özelliklerinden kaynaklanmıştır.

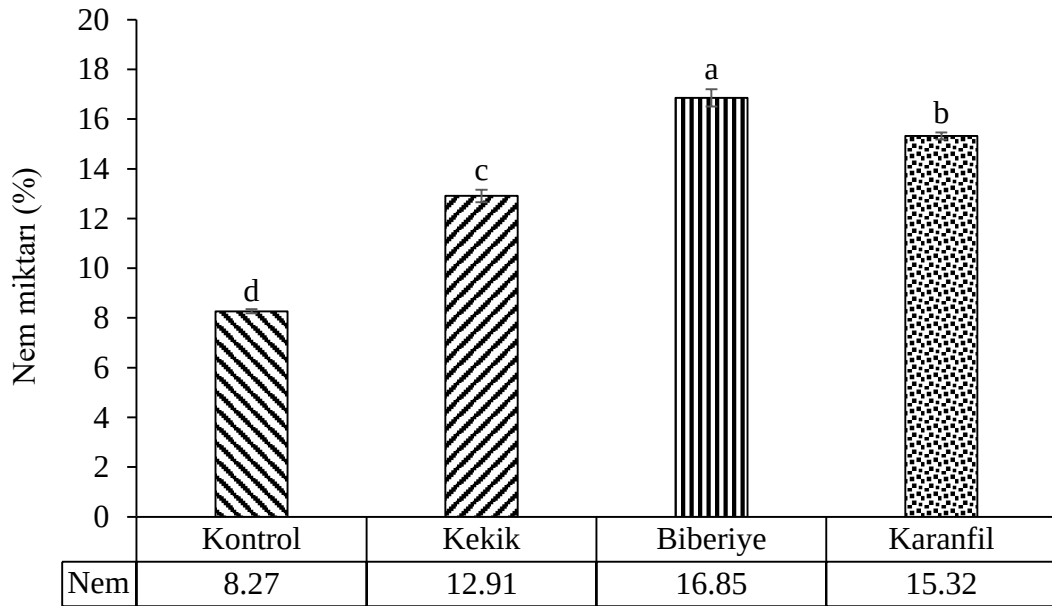
5.5 Uçucu Yağ Katkılı Filmlerin Karakterizasyonu

%4 MATE proteini ve %30, 40 ve 50 gliserol konsantrasyonları ile hazırlanan filmler, önceki bölümlerde yapılan analizlerle karakterize edilmiş ve %40 gliserol içeren filmlerin fiziksel, kimyasal, termal ve yüzey özellikleri açısından en iyi film özelliği gösterdiği belirlenmiştir. %40 gliserol içerecek şekilde hazırlanan MATE proteini filmleri, %1.5 oranında kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilmiş ve kalınlık, renk ve saydamlık, çözünürlük, bariyer ve mekanik özelliklerin yanı sıra, antioksidan ve antimikrobiyal aktivite açısından karakterize edilmiştir.

5.5.1 Nem miktarı

Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile hazırlanan MATE proteini yenilebilir filmlerinin nem miktarları Şekil 5.30’da verilmiştir. Görüldüğü gibi, kontrol filmleri %8.27 ile en düşük nem miktarı göstermiş ve kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile hazırlanan filmlerin nem miktarları sırasıyla %12.91, 16.85 ve 15.32 olarak belirlenmiştir. Film yapısına uçucu yağların ilave edilmesi nem miktarını arttırmış ($p<0.05$), ancak bu artış yağ tipine göre farklılık göstermiştir. Uçucu yağ ilaveli filmler içerisinde en yüksek nem miktarı biberiye uçucu yağı ile hazırlanan filmlerde belirlenirken, en düşük nem miktarı kekik uçucu yağı ile hazırlanan filmlerde belirlenmiştir.

Hamsi atıklarından antimikrobiyal ve antioksidan katkılı yenilebilir film üretmek amacıyla kekik, biberiye ve defne uçucu yağlarını kullanan Tural (2017), filmlerin nem miktarlarını %25.03 ile %31.98 arasında belirlemiş ve kontrol filmine kıyasla oldukça yüksek nem içeriğine sahip olduklarını bildirmiştir. Aynı çalışmada, film yapısına ilave edilen uçucu yağ tipi ve konsantrasyonu değiştikçe filmlerin nem miktarlarının da değiştiği rapor edilmiştir.



Şekil 5.30. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin nem miktarları. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Kitosan esaslı yenilebilir filmleri farklı konsantrasyonlarda (%0.5, 1.0 ve 1.5) kekik, karanfil ve tarçın uçucu yağları ile zenginleştiren Hosseini vd (2009), kontrol

örneklerinin nem miktarını %17.80 olarak ve uçucu yağ ilaveli örneklerin nem miktarını ise %9.36 ile %28.38 arasında belirlemişlerdir. Araştırmacılar, uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça filmlerin nem değerinin azaldığını ve bu azalmanın yağların hidrofobik etkileşiminden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Ayrıca, tarçın uçucu yağı film matrisinde kovalent bağların oluşumunu arttırdığından, en düşük nem miktarı tarçın uçucu yağı ile hazırlanan filmlerde saptanmıştır.

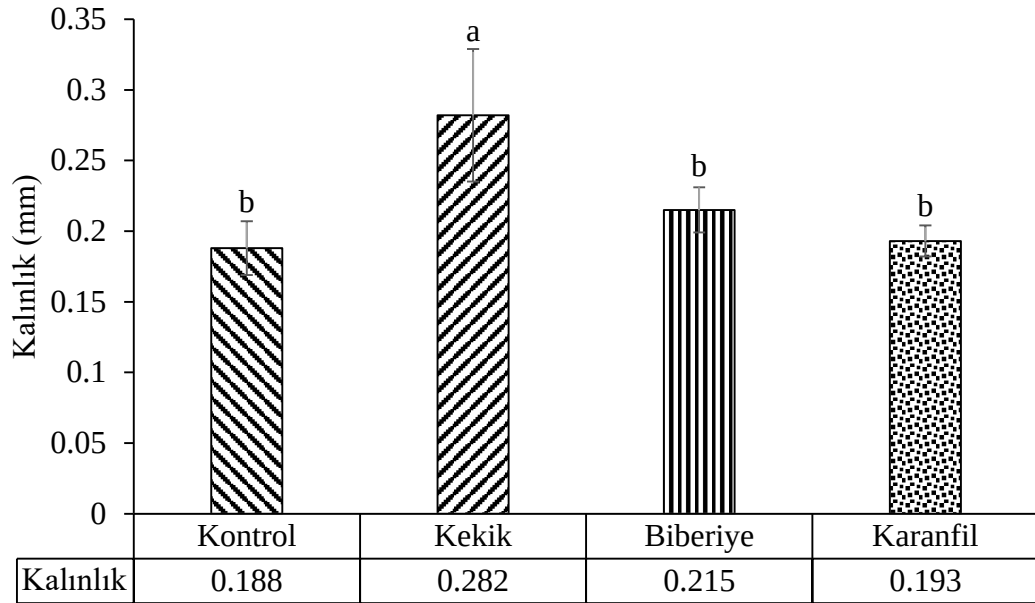
%1, 2 ve 3 oranlarında kekik ve nane uçucu yağları ile hazırlanan mısır nişastası filmlerinin nem değerleri kekik uçucu yağı için sırasıyla %17.59, %15.47 ve %14.04 olarak ve nane uçucu yağı için %17.02, %14.62 ve %13.21 olarak belirlenmiştir (Ghasemlou vd, 2013). Uçucu yağ ile hazırlanan filmlerin yağsız filmlerden daha düşük nem içeriğine sahip olduğu ve uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça filmlerin nem içeriklerinin önemli ölçüde azaldığı bildirilmiştir.

Aguirre vd (2013), %1 ve 2 kekik uçucu yağı kullanarak hazırladıkları tritikale proteini esaslı yenilebilir filmlerin nem içeriklerini sırasıyla %11.43 ve %15.15 olarak belirlemişlerdir. Kekik uçucu yağı içermeyen kontrol örnekleri ile %1 yağ içeren örneklerin nem içerikleri arasında önemli farklılık olmadığı, buna karşın %2 yağ ile hazırlanan filmlerin diğer örneklerden daha yüksek nem içerdiği bildirilmiştir.

Görüldüğü gibi, kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilen MATE proteini esaslı yenilebilir filmlerin nem içerikleri Aguirre vd (2013) ve Ghasemlou vd (2013) tarafından belirlenen değerlere benzerlik göstermiş, ancak Hosseini vd (2009) ve Tural (2017) tarafından belirlenen değerlerden farklı olmuştur. Film üretiminde kullanılan hammadde ve katkı maddesi çeşit ve miktarının ve film üretim yöntemlerinin değişiklik göstermesi, bu farklılıklara neden olmuş olabilir.

5.5.2 Kalınlık

Filmlerin mekanik, bariyer ve optik özelliklerini etkileyen kalınlığın uçucu yağ ilavesine bağlı olarak gösterdiği değişim Şekil 5.31’de sunulmuştur. Uçucu yağlarla film üretimi, filmlerin kalınlıklarını arttırmış, ancak kekik uçucu yağı hariç diğer yağlı filmlerin kalınlıkları ile kontrol örneğinin kalınlığı arasında önemli farklılık gözlemlenmemiştir ($p < 0.05$). En ince film, uçucu yağ ilave edilmeyen kontrol örnekleri olurken, en kalın film kekik uçucu yağı katkılı filmler olmuştur. Film yapısına uçucu yağ ilavesiyle kalınlığın artması, film matrisindeki katı madde miktarının artması ile ilişkilendirilebilir (Arfat vd, 2014b).



Şekil 5.31. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin kalınlıkları. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerinde bulunan harfler, ortalamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Kekik, biberiye ve sarımsak uçucu yağları katkılı serum proteini filmlerin kalınlıkları ortalama 0.2458 mm olarak belirlenmiştir (Seydim ve Sarikus, 2006). %0.05, 0.075 ve 0.1 oranında kekik, tarçın ve limon yaprağı uçucu yağları ile hazırlanan aljinat-elma püresi filmlerinin kalınlıkları 0.135-0.155 mm arasında bildirilmiştir (Rojas-Graü vd, 2006). Benzer bir çalışmada Rojas-Graü vd (2007), %0.1 ve %0.5 oranında kekik, tarçın ve limon yaprağı uçucu yağları ve bu yağların bileşikleri (karvakrol, sinamaldehit ve sitral) ile hazırladıkları aljinat-elma püresi filmlerinin kalınlıklarını 0.117 mm ile 0.119 mm arasında belirlemişler ve örnekler arasında önemli bir farklılık olmadığını bildirmişlerdir.

Karanfil ve tarçın uçucu yağlarının değişen konsantrasyonlarda mısır nişastası filmlerine ilave edildiği bir başka çalışmada, film kalınlıkları sırasıyla 0.326 ve 0.343 mm ve kontrol örneğinin kalınlığı ise 0.200 mm olarak belirlenmiştir (Radha krishnan vd, 2015). Kekik, limon otu ve adaçayı uçucu yağları ile hazırlanan aljinat filmlerinin kalınlıkları sırasıyla 0.046, 0.042 ve 0.038 mm olarak belirlenmiş ve kontrol örneği ile (0.050 mm) limon otu ve adaçayı uçucu yağlarını içeren filmlerin kalınlıkları arasında istatistiksel olarak farklılık tespit edilmiştir (Acevedo-Fani vd, 2015). %0.8 ve 1.5 oranında tarçın uçucu yağı ile hazırlanan serum proteini konsantresi filmlerinin

kalınlıkları 0.30 ve 0.34 mm olarak belirlenmiş ve yağ ilave edilmeden hazırlanan filmlerin kalınlıkları ile benzer sonuç gösterdiği bildirilmiştir (Bahram vd, 2014).

Soya protein izolatu ve karanfil uçucu yağı karışımına %0, 5 ve 10 oranlarında nano kil ilave edilerek hazırlanan filmlerin kalınlıkları sırasıyla 0.104, 0.105 ve 0.100 mm olarak belirlenmiştir (Echeverría vd, 2016). Ghasemlou vd (2013), mısır nişastası esaslı filmlere %1, 2 ve 3 oranlarında kekik ve nane uçucu yağı ilave etmişler ve filmlerin kalınlıklarını 0.151 ile 0.266 mm arasında belirlemişlerdir.

Fındık proteini izolatına %3 oranında karanfil uçucu yağı ilavesi ile hazırlanan filmlerin kalınlıkları 0.722 mm olarak belirlenmiş ve film ęözeltisine farklı şiddetlerde ultrason uygulaması, film kalınlıklarını önemli ölçüde azaltmıştır (Gul vd, 2018). Kekik ve karanfil uçucu yağı ile hazırlanan serum proteini izolatu filmlerinin kalınlıkları Kavas vd (2015) tarafından sırasıyla 0.180 ve 0.179 mm olarak bildirilmiştir. %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik uçucu yağı ile hazırlanan *Raja kenoeji* balığı jelatini filmlerinin kalınlıkları sırasıyla 0.065, 0.073 ve 0.075 mm olarak belirlenmiş ve uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça film kalınlığının arttığı bildirilmiştir (Lee vd, 2016).

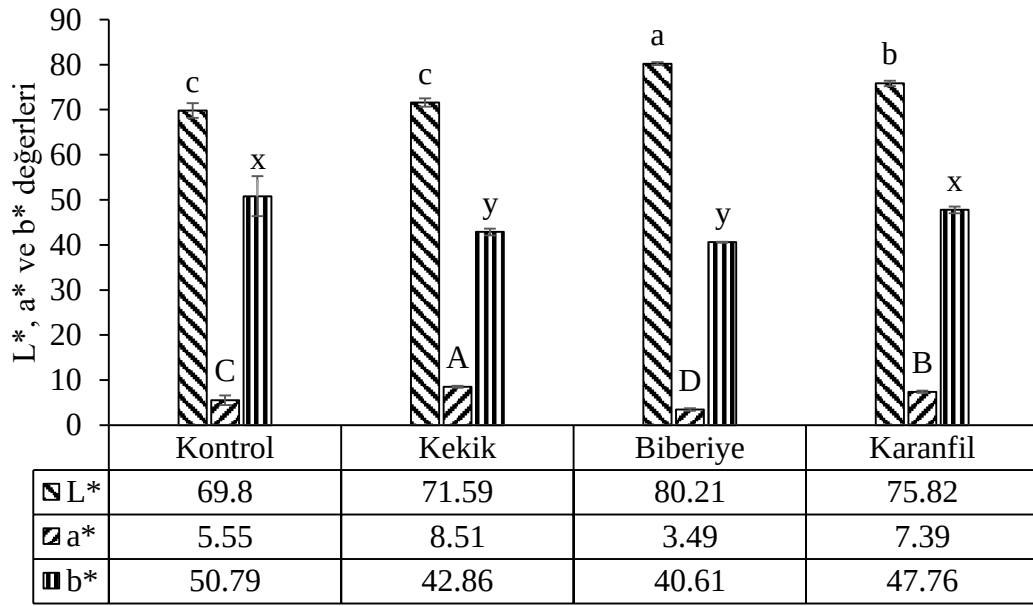
Pires vd (2013), *Merluccius capensis* balığından izole ettikleri proteinlerle esans otu (*Pelargonium citrosum*), kişniş (*Coriandrum sativum*), tarhun otu (*Artemisia dracunculus*) ve kekik (*Thymus vulgaris*) uçucu yağlarını karıştırmış ve yenilebilir film üretmişlerdir. Bu filmlerin kalınlıkları uçucu yağ ilavesi ile azalma göstermiş ve en kalın filmin yağ ilave edilmeyen kontrol filmleri olduğu bildirilmiştir. Balık proteini filmlerini karanfil, sarımsak ve kekik otu (*origanum*) uçucu yağı ile zenginleştirerek özelliklerini belirleyen Teixeira vd (2014), uçucu yağ ilavesinin film kalınlıklarını 0.028 mm'den 0.012 mm seviyelerine kadar azalttığını belirlemişlerdir.

Yapılan literatür incelemeleri sonucunda, mevcut ęalıřmada elde ettiğimiz bulgular ile ęeřitli araştırıcıların elde etmiş oldukları bulgular benzerlik göstermiş, ancak bazı araştırıcıların bulgularından farklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu farklılık muhtemelen, film üretiminde kullanılan hammadde ve uçucu yağ miktar ve ęeřidinin farklı olmasından ve film üretim şeklinin değişiklik göstermesinden kaynaklanmıştır.

5.5.3 Optik özellikler

5.5.3.1 Renk

%1.5 oranında kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları kullanılarak hazırlanan MATE proteini filmlerine ait L^* (açıklık-koyuluk), a^* (kırmızılık-yeşillik) ve b^* (sarılık-mavilik) değerleri Şekil 5.32’de görülmektedir. Tüm filmler yüksek L^* ve b^* değeri ve düşük a^* değeri göstererek açık sarı renk sergilemişlerdir.



Şekil 5.32. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin L^* , a^* ve b^* değerleri. Değerler 3 tekrerrün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. a-c L^* değerleri, A-D a^* değerleri ve x-y b^* değerleri arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Kontrol filmi ile kekik uçucu yağı içeren filmler benzer L^* değeri göstermiş ($p > 0.05$), ancak biberiye ve karanfil uçucu yağı içeren filmler daha yüksek L^* değerine sahip olmuştur ($p < 0.05$). Film yapısına uçucu yağ ilave edilmesi filmlerin a^* değerlerini önemli derecede etkilemiştir ($p < 0.05$). En düşük a^* değeri 3.49 ile biberiye uçucu yağı katkılı filmlerde belirlenmiş ve bunu 5.55 değeri ile kontrol filmleri takip etmiştir. En yüksek iki değer kekik ve karanfil uçucu yağı ile hazırlanmış filmlerde belirlenmiş ve bu film çeşitleri arasındaki fark önemli olmuştur ($p < 0.05$). Filmlerin b^* değerleri incelendiğinde, kontrol ve karanfil uçucu yağı içeren örneklerin benzer değerlere sahip olduğu belirlenmiştir ($p > 0.05$). Kekik ve biberiye uçucu yağı ile hazırlanan filmler kendi aralarında benzer b^* değeri göstermiş ($p > 0.05$), ancak kontrol ve karanfil yağı içeren filmlerden önemli farklılık gösterdiği saptanmıştır ($p < 0.05$).

Filmlerin renk değerlerinin kekik, biberiye ve defne (Tural, 2017), defne, biberiye ve adaçayı (Fernández-Pan vd, 2012), fesleğen yaprağı (Arfat vd, 2014b), karanfil, sarımsak ve keklik otu (Teixeira vd, 2014) ve zencefil, zerdeçal ve plai (*Zingiber montanum*) uçucu yağları ilavesi ile değiştiği çeşitli çalışmalarda da bildirilmiştir.

Hamsi atık proteinleri ve kekik, biberiye ve defne uçucu yağları ile üretilen yenilebilir filmlerin L^* , a^* ve b^* değerleri, hem yağ konsantrasyonunun artmasından hem de yağ çeşidinin değişmesinden önemli etkilenmiş ve filmler yüksek a^* değerine sahip olmuştur (Tural, 2017). Filmlerin yüksek a^* değerine sahip olması, protein üretiminde kara etli bir balık olan hamsi işleme atıklarının kullanılmasından kaynaklandığı araştırmacı tarafından bildirilmiştir.

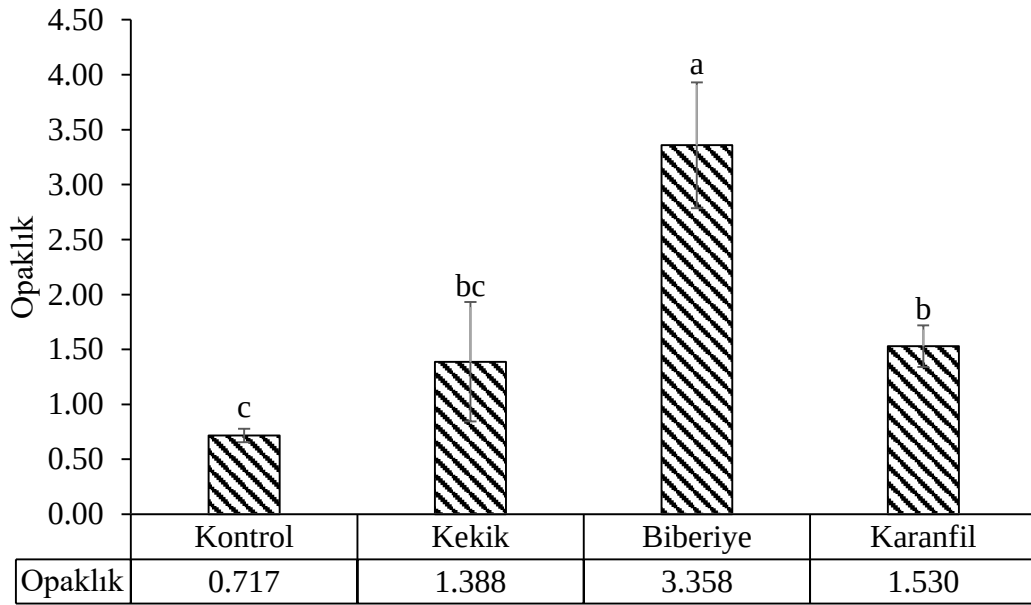
Fernández-Pan vd (2012) serum protein izolatu ve %0.5, 1, 2 ve 3 oranlarında karanfil, kekik ve biberiye uçucu yağları ile hazırladıkları filmlerin L^* değerlerini karanfil için 89.93 ile 97.79 arasında, a^* değerlerini 5.65 ile -0.68 arasında ve b^* değerlerini de 6.11 ile 47.93 arasında belirlemişlerdir. Genel olarak kullanılan uçucu yağ oranının artması filmlerin renk değerleri üzerinde önemli etkide bulunduğu, L^* değerini azaltırken, a^* ve b^* değerlerini arttırdığı bildirilmiştir.

Enzim (transglutaminaz) kullanılarak modifiye edilen bezelye proteini izolatu ve %0, 0.5, 1, 1.5 ve 2 oranlarında kekik uçucu yağı bileşiği (thymol) ile hazırlanan yenilebilir filmlerin L^* değerleri 72.51 ile 81.48 arasında, a^* değerleri 2.79 ile 5.59 arasında ve b^* değerleri 19.08 ile 29.13 arasında belirlenmiştir (Zhong vd, 2017). %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik uçucu yağı ile hazırlanan *Raja kenoei* balığı jelatini filmlerinin b^* değerleri sırasıyla 5.80, 7.75 ve 11.69 olarak belirlenmiş ve uçucu yağ içermeyen kontrol filminden (4.26) önemli farklılık gösterdikleri bildirilmiştir (Lee vd, 2016).

Genel olarak, kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları kullanılarak hazırlanan MATE proteini filmleri çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenen sonuçlarla benzerlik göstermiştir. MATE proteini filmlerinin uçucu yağlarla zenginleştirilmesi filmlerin renk ve görünüşlerini çok fazla etkilememiş ve filmler genelde açık sarı renkli görünüşlerini muhafaza etmiştir. Literatürde yer alan bulgular ile bulgularımız arasında farklılık olması, kullanılan film hammaddelerinin ve uçucu yağ oran ve çeşidinin farklılığından kaynaklanmış olabilir.

5.5.3.2 Opaklık

Bir malzemenin ışığı bir ortamdan diğer bir ortama geçirmemesi olarak tanımlanan opaklık değeri, ambalaj malzemeleri açısından son derece önemli bir parametredir. Birçok gıda maddesinde kullanılan ambalaj malzemeleri için düşük opaklık istenirken, oksidasyona duyarlı ürünler açısından yüksek opaklık istenmektedir. MATE proteini ve %1.5 oranında çeşitli uçucu yağlar ile hazırlanan filmlerin opaklık değerleri Şekil 5.33'te verilmiştir.



Şekil 5.33. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin opaklık değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerinde bulunan harfler, ortalamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekilden görüldüğü gibi, kontrol örnekleri 0.717 ile en düşük opaklık değeri göstermiş ve uçucu yağ ilavesi bu değeri arttırmıştır. Kontrol filmine göre uçucu yağ içeren filmlerde görülen bu artış, kekik uçucu yağı içeren filmlerde önemsiz olurken ($p > 0.05$), biberiye ve karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmlerde önemli olmuştur ($p < 0.05$). En yüksek opaklık değeri 3.358 ile biberiye uçucu yağı içeren filmlerde belirlenmiş, karanfil ve kekik uçucu yağı içeren filmlerin opaklık değerleri istatistiksel olarak farklılık göstermemiştir ($p > 0.05$). Opaklık değeri yüksek olan filmler, ışığı az geçirmekte ve uçucu yağ ilavesi filmlerin daha az ışık geçirmesine yol açmaktadır (Gontard vd, 1994). Uçucu yağ ilavesiyle opaklık değerinin genelde artması muhtemelen, uçucu yağların ışık geçirgenliğinde azalmaya neden olmasından

kaynaklanmıştır. Ayrıca, heterojen film yapısının oluşması ve uçucu yağlardaki renk bileşikleri de opaklık değerinin artmasına neden olmuş olabilir (Teixeira vd, 2014).

Kekik, adaçayı ve limon uçucu yağları ile hazırlanan aljinat esaslı yenilebilir filmlerin opaklık değerleri kontrol örneğinde 6.7 olarak belirlenirken, uçucu yağ içeren filmlerde sırasıyla 7.4, 5.69 ve 9.7 olarak belirlenmiştir (Acevedo-Fani vd, 2015). Araştırmacılar, limon uçucu yağı ile hazırlanan filmlerin daha yüksek opaklık değeri göstermesinin nedenini filmlerin yüzey pürüzlülüğü ile ilişkilendirmiş ve bu filmlerin daha yüksek yüzey pürüzlülüğü gösterdiğini bildirmişlerdir.

Echeverría vd (2016), %0, 5 ve 10 oranlarında nano kil ve karanfil uçucu yağı kullanarak hazırladıkları soya proteini esaslı filmlerin opaklık değerlerini sırasıyla 6.87, 6.56 ve 6.40 olarak belirlemişler ve nano kil konsantrasyonundaki artışın opaklık değerinin azalmasına yol açtığını bildirmişlerdir. Ayrıca, nano kil ve uçucu yağ içermeyen soya proteini filmlerinin opaklık değeri 2.25 olarak belirlenmiş ve karanfil uçucu yağ ilavesinin opaklığı 6.87 seviyesine yükselttiği rapor edilmiştir. Araştırmacılar, nano kil konsantrasyonu arttıkça filmlerin opaklığının artmasını, film yüzeyinin pullu bir yapıya dönüşmesi ile ilişkilendirmişlerdir.

Serum proteini izolatu ile hazırlanan filmlerin badem ve ceviz yağları ile zenginleştirildiği bir çalışmada, opaklık değerleri yağsız filmler için 0.52, %0.5 ve %1 badem yağlı filmler için 1.14 ve 2.44, aynı oranlarda ceviz yağı içeren filmler için ise 1.10 ve 1.35 olarak belirlenmiştir (Galus ve Kadzińska, 2016). Karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen fındık proteini film çözeltilerine değişik şiddet ve sürelerde ultrason işlemi uygulanmış ve filmlerin opaklık değerleri 0.119 ile 0.747 arasında belirlenmiştir. Ultrason uygulamasının filmlerin opaklık değerlerini önemli derecede azalttığı bildirilmiştir (Gul vd, 2018).

Tavuk ayaklarından izole edilen proteinler kullanılarak hazırlanan film çözeltilerine mercanköşk, kişniş ve karanfil uçucu yağları ilave edilmiş ve filmlerin opaklık değerleri kontrol örneklerinde 3.49, yağlı örneklerde ise sırasıyla 3.05, 2.91 ve 1.86 olarak belirlenmiştir (Lee vd, 2015b). Ma vd (2012) jelatin esaslı filmlerin yapısına %0, 5, 10, 15 ve 20 oranlarında zeytinyağı ilave etmişler ve opaklık değerlerini sırasıyla 0.58, 3.28, 6.55, 4.70 ve 6.50 olarak belirlemişlerdir. Yağ ilavesinin filmlerin opaklığını önemli ölçüde arttırdığını bildirmişlerdir.

Selüloz esaslı filmlerin farklı oranlarda (%0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ve 3) enkapsüle edilmiş karanfil uçucu yağı ile zenginleştirildiği bir başka çalışmada, filmlerin opaklığı karanfil yağı ilave edildikçe artmış ve %2.5 uçucu yağ ilavesinden sonra önemli bir

değişime rastlanmamıştır (Nonsee vd, 2011). Pires vd (2013), *Merluccius capensis* balığından izole ettikleri proteinleri ve tarhun otu (*Artemisia dracunculus*), kekik (*Thymus vulgaris*) ve kişniş (*Pelargonium citrosum*) uçucu yağlarını kullanarak hazırladıkları filmlerin opaklık değerlerini kontrol örneklerinde 1.84, yağlı örneklerde ise sırasıyla 4.15, 2.78 ve 4.85 olarak belirlemişlerdir.

Ayçiçeğinden izole edilen protein ve karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmlerin opaklık değeri yağsız filmlerde 12.9 ve yağlı filmlerde 13.1 olarak belirlenmiş ve aralarında önemli bir farklılık olmadığı bildirilmiştir (Salgado vd, 2013). Sarımsak, karanfil ve kekik uçucu yağları ile balık proteinleri kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin opaklık değerleri yağsız filmlerde 1.8 olarak belirlenmiş ve film yapısına yağ ilave edilmesiyle bu değer sarımsak, karanfil ve kekik otu uçucu yağlı filmlerde sırasıyla 22.9, 7 ve 2.3 olarak bildirilmiştir (Teixeira vd, 2014).

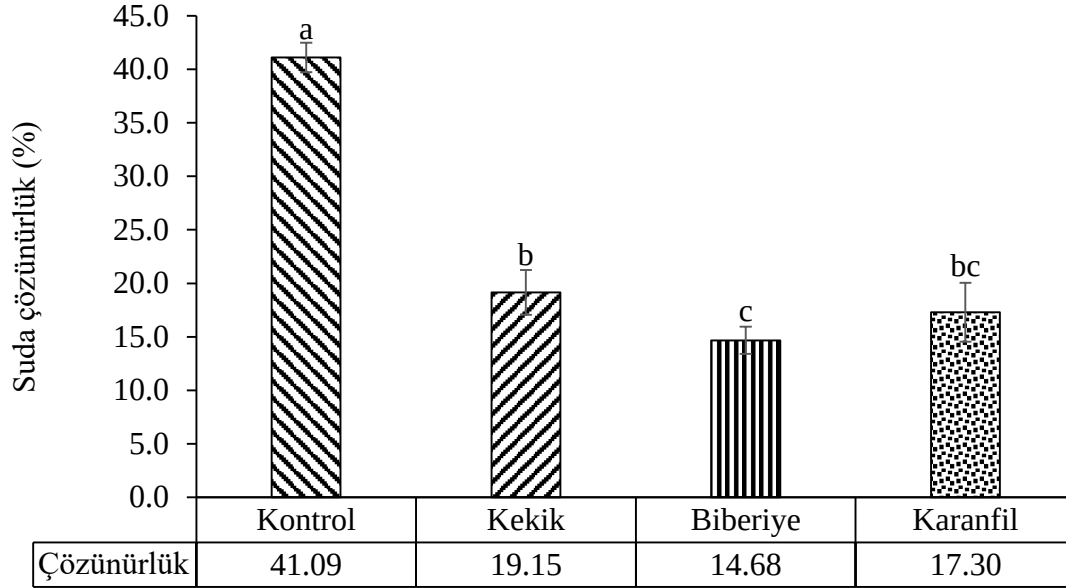
Bölümümüzde yapılan bir çalışmada, hamsi atık proteinleri ve farklı oranlarda (%0.5, 1 ve 1.5) kekik, biberiye ve defne uçucu yağları kullanılarak hazırlanan filmlerde opaklık değerleri 1.27 ile 2.10 arasında belirlenmiştir. Yağsız filmlerle kıyaslandığında, film yapısına katılan uçucu yağlar ve bu yağların karışımlarının opaklık değerini önemli ölçüde arttırdığı saptanmıştır (Tural, 2017).

Görüldüğü gibi, mevcut araştırmada elde etmiş olduğumuz bulgular, Tural (2017), Teixeira vd (2014), Lee vd (2015b) ve Ma vd (2012) tarafından elde edilen opaklık değerleri ile benzerlik göstermektedir. Film yapısına uçucu yağların ilave edilmesi, birçok araştırmacı tarafından da bildirildiği gibi, MATE proteini filmlerinin opaklık değerini arttırmış ve filmlerin daha az saydam olmasına yol açmıştır.

5.5.4 Suda çözünürlük

MATE proteinleri ve %1.5 oranında kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin suda çözünürlük değerleri Şekil 5.34'te verilmiştir. Görüldüğü gibi, MATE proteini esaslı filmlerin sudaki çözünürlükleri oldukça yüksek bulunmuş, ancak uçucu yağlarla zenginleştirilen filmlerin çözünürlükleri önemli ölçüde azalma göstermiştir ($p<0.05$). Film yapısına kekik uçucu yağı ilavesi sudaki çözünürlük değerini %41.09'dan %19.15 seviyesine düşürmüş ve uçucu yağ ile hazırlanan filmler kontrol filminden istatistiksel açıdan önemli farklılık göstermiştir ($p<0.05$).

Yağlı filmler kendi aralarında değerlendirildiğinde, kekik ve karanfil ile biberiye ve karanfil uçucu yağı içeren filmler birbirleri ile benzer sonuç göstermiş ($p>0.05$), ancak biberiye ve kekik uçucu yağı içeren filmler arasında önemli fark tespit edilmiştir ($p<0.05$). Filmlerin uçucu yağlar ile zenginleştirilmesi, suda çözünürlük değerlerinin önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur. Bu durumun, film yapısına ilave edilen uçucu yağların hidrofobik özelliklerinden ve suda çözünmemelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ghasemlou vd, 2013).



Şekil 5.34. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin suda çözünürlük değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerinde bulunan harfler, ortalamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Suda çözünürlük değerleri kekik, karanfil ve tarçın uçucu yağı katkılı kitosan filmlerinde %25.97-30.93 (Hosseini vd, 2009), farklı oranlarda kitosan ve palm yağı ile zenginleştirilen istavrit balığı kas proteini esaslı filmlerde %27.44-56.88 (Prodpran vd, 2007), kekik ve nane uçucu yağları ile zenginleştirilen mısır nişastası filmlerinde %18.96-27.88 (Ghasemlou vd, 2013), farklı oranlarda (%0.8 ve 1.5) tarçın uçucu yağı ile zenginleştirilmiş serum proteini esaslı filmlerde %17.04-28.08 (Bahram vd, 2014), %1, 1.5 ve 2 oranlarında kekik uçucu yağı katkılı ayva çekirdeği zıncı filmlerinde %43.23-47.69 (Jouki vd, 2013) ve farklı oranlarda (%0.5, 1 ve 1.5) kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ve bunların karışımı ile zenginleştirilen hamsi atık proteini esaslı filmlerde %63.41-46.96 (Tural, 2017) arasında belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi, çeşitli araştırma bulguları birbirleri arasında farklılık göstermekte ve bu durumun film üretiminde kullanılan hammadde ve katkı maddesinin çeşit ve konsantrasyonunun farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, film üretiminde kullanılan katkı maddelerinin hidrofilik veya hidrofobik özellikte olmaları, film çözünürlüğü üzerinde oldukça etkilidir (Ghasemlou vd, 2013). Filmlerin düşük çözünürlük değerine sahip olması, su dirençlerinin yüksek olduğunu göstermekte ve bu durum gıda ambalajı olarak kullanılması planlanan yenilebilir filmler için son derece önem arz etmektedir (Nie vd, 2015).

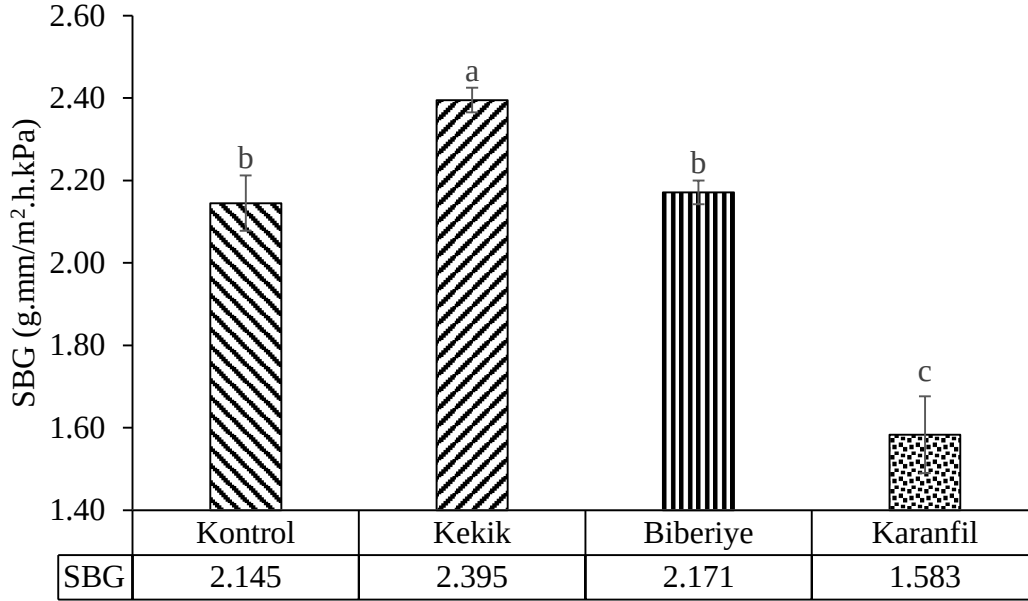
Gıda ambalajlamada kullanılacak olan yenilebilir filmlerin, tüketimden önce kolayca çözülebilmesi için yüksek suda çözünürlük değerine sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, suda çözünürlüğü yüksek olan yenilebilir filmlerin daha fazla çevreye duyarlı bir ambalaj malzemesi olduğu ve ambalaj atıklarının yol açtığı çevre kirliliğini azaltmak için bu tür filmlerin kullanılabileceği vurgulanmıştır (Kaewprachu vd, 2017). Bu açıdan elde ettiğimiz bulgular değerlendirildiğinde, uçucu yağ ilave edilmeden hazırlanan filmlerin yüksek suda çözünürlük göstermesi çevreye duyarlı olduklarını göstermekte, ancak gıdadaki suyla fazla etkileşime girebileceğinden gıda ambalajı olarak kullanılmasını mümkün kılmamaktadır.

5.5.5 Su buharı geçirgenliği

Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ve MATE proteinleri ile hazırlanan yenilebilir filmlerin SBG değerleri Şekil 5.35'te verilmiştir. En düşük SBG değeri karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmlerde belirlenirken, en yüksek değer kekik uçucu yağı içeren filmlerde tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Kontrol ile biberiye uçucu yağı içeren filmler arasında önemli bir farklılık belirlenmemiştir ($p > 0.05$).

Hidrofilik amino asit içeriklerinden dolayı protein esaslı filmler zayıf su buharı bariyer özelliğine sahiptir (Arfat vd, 2014b; Prodpran vd, 2012). MATE proteini filmlerine kekik ve biberiye uçucu yağı ilavesi kontrol filmine kıyasla SBG değerlerinin sırasıyla %11.66 ve %1.21 oranında artmasına neden olurken, karanfil uçucu yağı ilavesi %26.20 oranında azalmasına neden olmuştur. Bu durum muhtemelen, karanfil uçucu yağında bulunan hidrofobik grupların, kekik ve biberiye yağlarında bulunanlardan daha fazla olması ile açıklanabilir. Ayrıca, karanfil uçucu yağı sudan daha ağır olduğundan, filmlerin kurutulması süresince film alt yüzeyinde

hidrofobik özellikte bir tabaka oluşmasına neden olması da bu duruma yol açmış olabilir.



Şekil 5.35. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin SBG değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerinde bulunan harfler, ortalamalar arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Yenilebilir filmlerde SBG değerlerinin belirlendiği bir çalışmada serum proteini ve gliserol ile hazırlanan filmlerde 5.16, sodyum kazeinat ile hazırlanan filmlerde 1.48 ve serum proteini ve sorbitol ile hazırlanan filmlerde 0.85 g.mm/m².h.kPa olarak belirlenmiştir (McHugh vd, 1993). Araştırmacılar, ürettikleri filmlerin SBG değerlerini yüksek yoğunluklu polietilen ve polyester esaslı sentetik ambalaj malzemeleri ile kıyaslamış ve sentetik malzemelerin SBG değerlerini sırasıyla 0.0012 ve 0.0091 g.mm/m².h.kPa olarak belirlemişlerdir.

Kekik, limon ve adaçayı uçucu yağları ile zenginleştirilen aljinat esaslı filmlerin SBG değerleri sırasıyla 2.18, 2.12 ve 1.90 g.mm/m².h.kPa olarak belirlenmiş ve uçucu yağ ilavesinin SBG değerlerini hidrofobik özelliklerinden dolayı azalttığı bildirilmiştir (Acevedo-Fani vd, 2015). *Aluterus monoceros* balığından izole edilen protein filmleri %5, 10, 15, 20 ve 25 oranlarında bergamot ve limon uçucu yağları ile zenginleştirilmiş ve filmlerin SBG değerlerinin bergamot yağı ilaveli filmlerde arttığı, ancak limon yağı içeren filmlerde ise azaldığı belirlenmiştir (Ahmad vd, 2012).

Karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilmiş fındık proteini filmlerine ultrason uygulanması ile filmlerin SBG değerlerinin önemli ölçüde azaldığı ve bu durumun

film çözeltisinin partikül boyutundaki azalmadan kaynaklandığı Gul vd (2018) tarafından bildirilmiştir. Hosseini vd (2009) kitosan esaslı filmlere %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik, karanfil ve tarçın uçucu yağlarını ilave etmişler ve filmlerin SBG değerlerinin kontrol filmine kıyasla önemli ölçüde arttığını, ancak uçucu yağ oranı artışına bağlı olarak da azaldığını belirtmişlerdir.

Kekik ve karanfil uçucu yağları kullanılarak hazırlanan serum proteini filmlerinin SBG değerleri sırasıyla 8.50 ve 8.45 g.mm/m².h.kPa olarak belirlenmiştir (Kavas vd, 2015). Tavuk ayaklarından izole edilen proteinler kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmler mercanköşk, kişniş ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilmiş ve kontrol örneklerine kıyasla filmlerin SBG değerlerinin önemli ölçüde azalma gösterdiği, ancak uçucu yağ çeşitleri arasında farklılığın olmadığı rapor edilmiştir (Lee vd, 2015b).

%0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ve 3 oranlarında enkapsüle edilmiş karanfil uçucu yağı katkılı selüloz filmlerinin SBG değerleri 1.08 ile 2.94 g.mm/m².h.kPa arasında değişim göstermiş ve uçucu yağ oranı arttıkça SBG değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu azalmanın nedeni, karanfil uçucu yağının film matrisi içerisine girmesi ve su buharı moleküllerinin geçişini engellemesi ile açıklanmıştır (Nonsee vd, 2011).

Pranoto vd (2005b), %0, 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 oranlarında sarımsak yağı ile zenginleştirdikleri aljinat esaslı filmlerin SBG değerlerini sırasıyla 0.85, 0.78, 0.91, 0.98 ve 1.29 g.mm/m².h.kPa olarak belirlemişler ve yağ oranı arttıkça SBG değerlerinin arttığını saptamışlardır. *Perilla frutescens* yağ bitkisinden izole edilen proteinler %0.8, 1 ve 1.2 oranlarında biberiye, limon ve karanfil yağları ile zenginleştirilerek film üretilmiş ve filmlerin SBG değerleri 6.55 ile 7.49 g.mm/m².h.kPa arasında belirlenmiştir (Song vd, 2015).

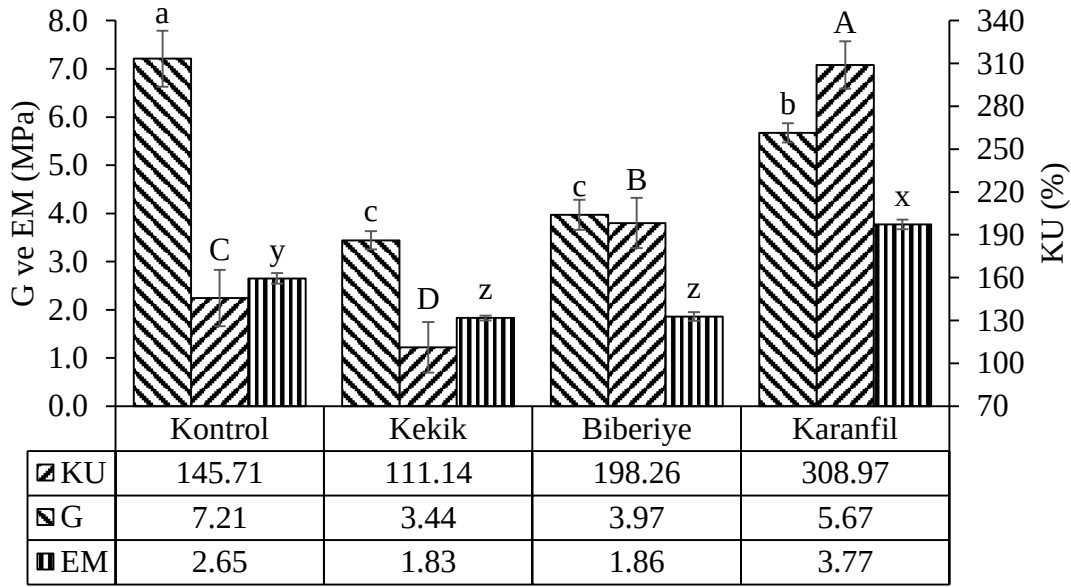
Görüldüğü gibi, çeşitli polimer malzemeler kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin değişik uçucu yağlar ile zenginleştirilmesi SBG değerlerini etkilemektedir. Su buharı molekülleri film matrisi üzerindeki hidrofilik kısımlar üzerinden hareket ettiğinden, film malzemelerinin hidrofilik/hidrofobik oranı SBG değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca, uçucu yağlar genelde terpen ve türevi bileşiklerden meydana geldiğinden, filmlerin SBG değerlerini artırıcı etki gösterebilmektedirler. Bunun aksine, uçucu yağların hidrofobik özellikleri yüksek olduğu için SBG değerini azaltıcı etkilerine de sıklıkla rastlanmaktadır (Jouki vd, 2013).

Genelde, kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilen MATE proteini filmleri, uçucu yağ katkılı diğer protein filmleri ile benzer SBG değerleri

göstermiştir. Tüm yenilebilir filmlerde olduğu gibi, MATE proteini filmlerinin SBG değerleri de sentetik ambalaj malzemelerinin SBG değerlerinden oldukça yüksek olmuştur. Bu durum, yenilebilir filmlerin kullanımını sınırlandıran önemli faktörlerden biri olup, film üretiminde kullanılan malzemelerin oldukça fazla hidrofilik kısımlara sahip olması bu duruma neden olmuş olabilir.

5.5.6 Mekanik özellikler

%1.5 oranında bitki uçucu yağları kullanılarak hazırlanan MATE proteini filmlerinin mekanik özellikleri Texture Analyser cihazı ile belirlenmiş ve G, KU ve EM değerleri Şekil 5.36’da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, uçucu yağlarla zenginleştirilen MATE proteini filmlerinin tüm mekanik özellikleri arasındaki farklılıklar önemli olmuştur ($p<0.05$).



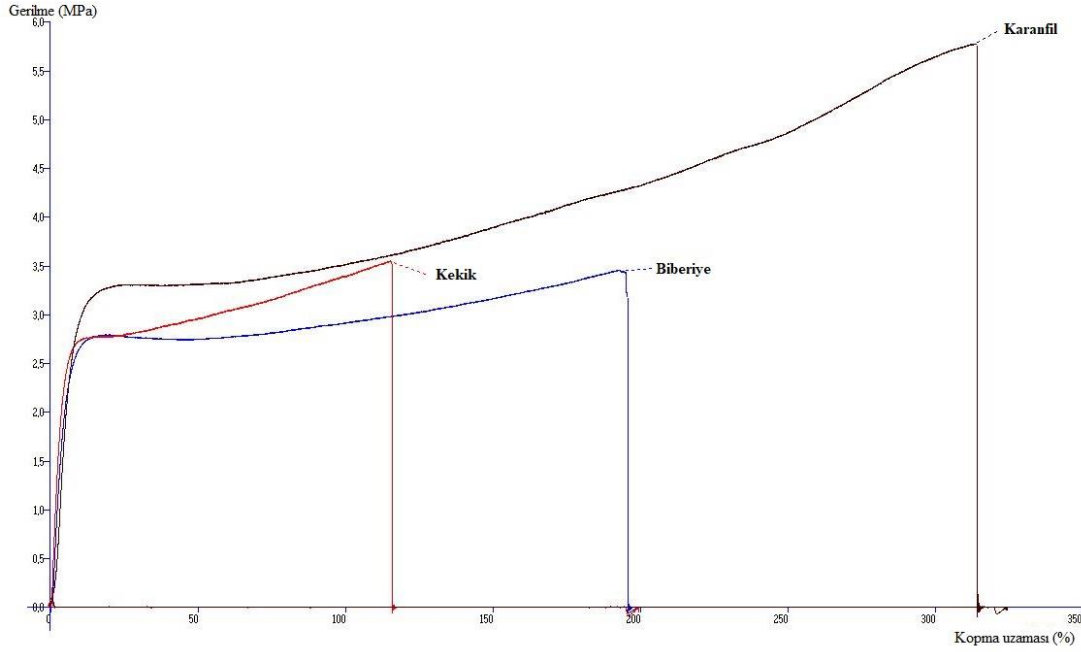
Şekil 5.36. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin G, EM ve KU değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. a-c: G değerleri arasındaki; A-D: KU değerleri arasındaki ve x-z: EM değerleri arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Filmlerin G değerleri incelendiğinde, uçucu yağ içermeyen kontrol grubu örnekleri 7.21 MPa ile en yüksek değeri göstermiştir ($p<0.05$). Kekik ve biberiye uçucu yağı ile hazırlanan filmlerin G değerleri arasında önemli bir farklılık belirlenmezken ($p>0.05$), kontrol filmine kıyasla önemli ölçüde azalma göstermişlerdir ($p<0.05$). G değeri, film yapısına karanfil uçucu yağı ilave edildiğinde

kekik ve biberiye uçucu yağları ile hazırlanan örneklerle kıyasla önemli bir artış göstermiş ($p<0.05$), ancak kontrol filmi ile kıyaslandığında önemli bir azalma tespit edilmiştir ($p<0.05$). Genel olarak, uçucu yağlarla hazırlanan filmlerin G değerleri kontrol filmine kıyasla azalmış ve uçucu yağ ilavesi filmlerin daha zayıf ve kopmaya karşı daha az dirençli olmasına neden olmuştur. Uçucu yağ içermeyen kontrol filminde polimer-polimer etkileşimlerinden kaynaklanan kuvvetli bir yapı mevcuttur. Film yapısına uçucu yağ ilavesi daha zayıf özellikte olan polimer-yag etkileşimlerine yol açmış ve bu nedenle filmlerin G değerlerinde azalma meydana gelmiştir (Shojaee-Aliabadi vd, 2013).

%4 MATE proteini ve %40 oranında gliserol ile hazırlanan filmlerin yapısına kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarının %1.5 oranında ilave edilmesi, KU değerlerini de etkilemiştir. Uçucu yağ içermeyen kontrol filmlerinin KU değerleri %145.71 olarak belirlenmiş ve kekik uçucu yağı ilavesi bu değerin %111.14 seviyesine düşmesine neden olurken ($p<0.05$), biberiye ve karanfil uçucu yağlarının kullanımı KU değerlerini sırasıyla %198.26 ve %308.97 seviyelerine çıkarmış ve bu artış önemli olmuştur ($p<0.05$). Uçucu yağlar oda sıcaklığında sıvı olduğundan film matrisi içerisinde yağ damlacıkları şeklinde bulunurlar. Mekanik testler esnasında bu yağ damlacıkları kolayca deformasyona uğrar ve böylece filmlerin esnekliği ve uzama miktarı artar. Uçucu yağ kullanımının KU değerleri üzerine etkisi, uçucu yağların gliserol gibi plastikleştirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle filmlerin kontrole kıyasla G değerleri azalmış ve KU değerleri artmıştır. Genel olarak, yüksek G değerine sahip filmler daha düşük KU değeri sergilemektedir (Jiang ve Tang, 2013). Mevcut çalışmadan elde edilen bulgular bu genel görüşle paralellik göstermektedir. Kullanılan uçucu yağ çeşidine bağlı olarak filmlerin farklı KU değerleri göstermesi muhtemelen, uçucu yağların yağ asidi kompozisyonlarının farklı olmasından da kaynaklanmış olabilir (Galus ve Kadzińska, 2016).

Bir malzemenin uygulanan kuvvete bağlı olarak elastik şekil değiştirmesi “elastik” veya “young modülü” olarak ifade edilmektedir. Malzemelerin elastik modülü ne kadar yüksekse, malzemenin kalıcı şekil değişimine uğramadan dayanabileceği kuvvet de o derece yüksek olur (Capitani vd, 2016). Farklı uçucu yağlarla zenginleştirilen MATE proteini filmlerine ait EM değerleri Şekil 5.37’de gösterilen gerilme-kopma uzaması grafiklerinden, kopmadan hemen önceki eğrinin eğimi hesaplanarak belirlenmiştir.



Şekil 5.37. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin gerilme-kopma uzaması grafikleri

Şekil 5.36'dan görüldüğü gibi, filmlerin G değerleri ile EM değerleri benzer eğilime sahip olmuş ve en yüksek G değerine sahip kontrol ve karanfil yağı içeren filmler, aynı zamanda en yüksek EM değeri sergilemiştir. Karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmler en yüksek KU değerine sahip olduğundan, bu filmlerin EM değeri de diğerlerinden yüksek olmuştur ($p < 0.05$). Kekik ve biberiye uçucu yağlarını içeren filmler düşük EM değerine sahip olmuş ve birbirleri arasındaki fark önemsiz olmuştur ($p > 0.05$). Uçucu yağ çeşidine bağlı olarak filmlerin EM değerlerindeki değişim, yukarıda da ifade edildiği gibi, uçucu yağların plastikleştirici etkisinden ve yağ asidi kompozisyonundaki farklılıklardan kaynaklanmış olabilir.

Galus ve Kadzińska (2016), badem ve ceviz yağı ile hazırladıkları serum proteini filmlerinin mekanik özelliklerini incelemişler ve film yapısına %0.5 oranında yağ ilave ettiklerinde G ve EM değerlerinin kontrol grubuna kıyasla arttığını, ancak KU değerlerinin azaldığını belirlemişlerdir. Buna karşın, yağ oranı %1 olduğunda G ve EM değerlerinin azaldığını ve KU değerlerinin arttığını bildirmişlerdir. Bu artışın nedenini, ilave edilen yağların plastikleştirici etkiye sahip olmalarıyla ilişkilendirmişlerdir. Araştırmacılar, aynı zamanda badem yağının ceviz yağına kıyasla daha fazla linoleik ve oleik asit içeriğine sahip olduğunu ve bu nedenle daha fazla plastikleştirici etki gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Assiri vd (2016) ve Assiri ve Hassanien (2013) yaptıkları çalışmada kekik ve karanfil uçucu yağlarının yağ asidi bileşimlerini incelemiş ve karanfil uçucu yağının

daha yüksek oleik ve linoleik asit içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu bulgular, karanfil uçucu yağ katkılı filmlerin diğer yağlı filmlerden neden daha yüksek G, KU ve EM değerlerine sahip olduğunu açıklamaktadır.

Yapılan bir çalışmada kitosan esaslı filmlere %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik, karanfil ve tarçın uçucu yağları ilave edilmiş ve filmlerin G ve KU değerlerinin hem yağ ilavesi hem de oranın artmasıyla kontrol grubuna göre önemli azalma gösterdiği bildirilmiştir (Hosseini vd, 2009). Ancak araştırmacılar, tarçın uçucu yağı içeren filmlerin G değerlerinin kontrole kıyasla arttığını ve KU değerlerinin de azaldığını belirtmişler ve bu farklılığı kitosan ile tarçın uçucu yağı bileşenleri arasındaki çapraz bağlanmayla açıklamışlardır.

Mısır nişastası filmlerine kekik ve nane uçucu yağlarının ilave edildiği bir başka çalışmada filmlerin G değerlerinin uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça azaldığı ve KU değerlerinin ise arttığı bildirilmiştir (Ghasemlou vd, 2013). Elma püresinden üretilen filmlere farklı oranlarda limon ve tarçın uçucu yağlarını ilave eden Rojas-Graü vd (2006), limon yağı konsantrasyonu arttıkça filmlerin G değerlerinin azaldığını, ancak tarçın yağı oranı arttıkça G değerlerinin arttığını bildirmişlerdir. Uçucu yağ ilavesinin filmlerin KU ve EM değerleri üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Farklı oranlarda (%0.5, 1 ve 1.5) kekik uçucu yağı ile hazırlanan hamsi atık proteini esaslı filmlerin G değerleri kontrole kıyasla önemli ölçüde azaldığı, ancak uçucu yağ oranı arttıkça önemli bir değişim göstermediği belirlenmiştir (Tural ve Turhan, 2017b). Araştırmacılar kontrol örneklerinin G değerini 1.46 MPa olarak ve uçucu yağ içeren filmlerde sırasıyla 0.55, 0.47 ve 0.52 olarak belirlemişlerdir. Aynı çalışmada KU değerleri kontrol ve uçucu yağ içeren filmlerde sırasıyla %51.5, 79.6, 83.4 ve 80.1 olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi, kekik uçucu yağı konsantrasyonu arttıkça filmlerin G değerleri azalmış ve KU değerleri artış göstermiştir.

Sarımsak, karanfil ve kekik uçucu yağı ile zenginleştirilmiş balık proteini esaslı filmlerin G değerleri kontrol filmlerinde 6.1 MPa, sarımsak yağı içeren filmlerde 6.6 MPa, karanfil yağı içeren filmlerde 7.3 MPa ve kekik otu yağı içeren filmlerde 6.4 MPa olarak belirlenmiş ve aralarındaki fark önemsiz bulunmuştur (Teixeira vd, 2014). Aynı çalışmada filmlerin KU değerleri kontrol ve yağlı filmlerde sırasıyla %147.9, 53.3, 55.7 ve 83.2 olarak belirlenmiştir.

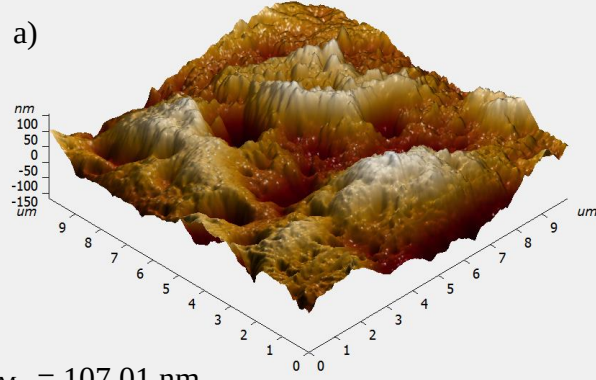
Atarés vd (2010a) sodyum kazeinat esaslı filmlerin G ve KU değerleri üzerine tarçın ve zencefil uçucu yağlarının önemli etkisinin olmadığını belirlemişlerdir. Bir

başka çalışmada soya protein izolatı esaslı filmlere farklı konsantrasyonlarda (%0.025, 0.05, 0.075 ve 0.1) tarçın ve zencefil uçucu yağlarını ilave eden Atarés vd (2010b), G ve KU değerlerinin tarçın uçucu yağ oranı arttıkça arttığını ve zencefil uçucu yağ oranı arttıkça G değerlerinin azalıp, KU değerlerinin arttığını belirlemişlerdir.

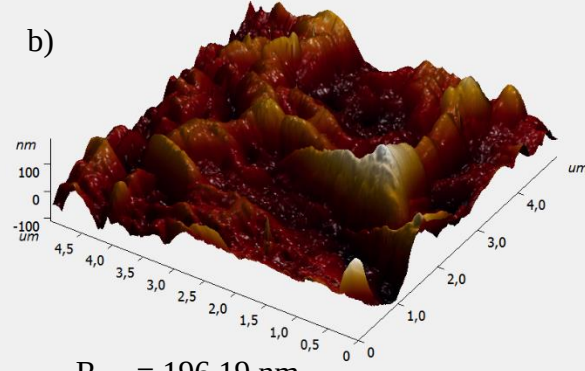
Görüldüğü gibi, kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilen MATE proteini filmlerinin mekanik özellikleri literatürde yer alan protein esaslı birçok çalışma ile benzerlik göstermektedir. Mevcut araştırmadan elde edilen bulgular karanfil uçucu yağının filmlerin mekanik özelliklerini çok fazla etkilemediğini ve gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılabileceğini göstermektedir.

5.5.7 Yüzey özellikleri

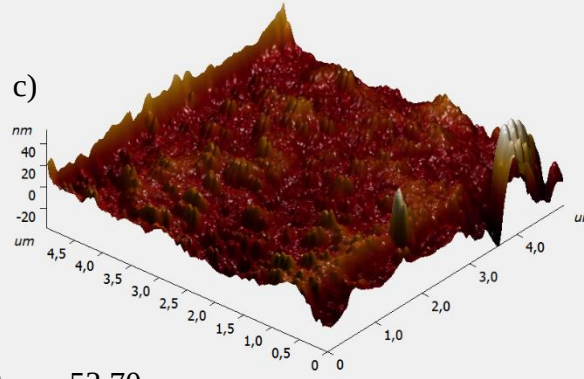
Uçucu yağlarla zenginleştirilen MATE proteini filmlerinin yüzey özellikleri ve pürüzlülük (R_{Max}) değerleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tekniği kullanılarak nano boyutta belirlenmiş ve filmlerin morfolojik görüntüleri Şekil 5.38'de gösterilmiştir.



$R_{Max} = 107.01 \text{ nm}$



$R_{Max} = 196.19 \text{ nm}$



$R_{Max} = 53.70 \text{ nm}$

Şekil 5.38. Uçucu yağlarla zenginleştirilen MATE proteini filmlerinin yüzey morfolojileri ve pürüzlülük değerleri, a) %1.5 kekik; b) %1.5 biberiye; c) %1.5 karanfil

Görüldüğü gibi, film yapısına uçucu yağ ilavesi, yüzey morfolojilerinin değişmesine yol açmıştır. En düşük R_{Max} değeri 53.70 nm ile karanfil uçucu yağ katkılı filmlerde belirlenmiş ve bunu 107.01 nm ile kekik uçucu yağlı filmler takip etmiştir. %4 MATE proteini ve %40 gliserol içeren filmlerin yüzey pürüzlülüğü en düşük olarak belirlenmiş (Şekil 5.27) ve biberiye uçucu yağ ilavesi yüzey pürüzlülüğünü en yüksek miktarda arttırmıştır. Yüzey morfolojisinin uçucu yağ ilavesiyle değişmesi, film çözeltilerinin kurutulması sırasında yağ damlacıklarının birleşmesi ve kremleşmesinden kaynaklanmıştır (Ma vd, 2012). Pürüzlü film yüzeyi, su buharı moleküllerinin yüzeyde fazla tutunmasına ve filmlerin SBG değerlerinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, pürüzsüz yüzeye sahip filmlerin mekanik özellikleri de pürüzlü yüzeye sahip filmlerden daha yüksek olmaktadır (Farhan ve Hani, 2017). Uçucu yağ katkılı filmlerin SBG değerlerinde (Şekil 5.35) ve mekanik özelliklerinde (Şekil 5.36) görüldüğü gibi, karanfil uçucu yağ ilaveli filmler en düşük SBG değerleri ve en iyi mekanik özelliklere sahip olmuş ve bu durum AFM sonuçları ile paralellik göstermiştir.

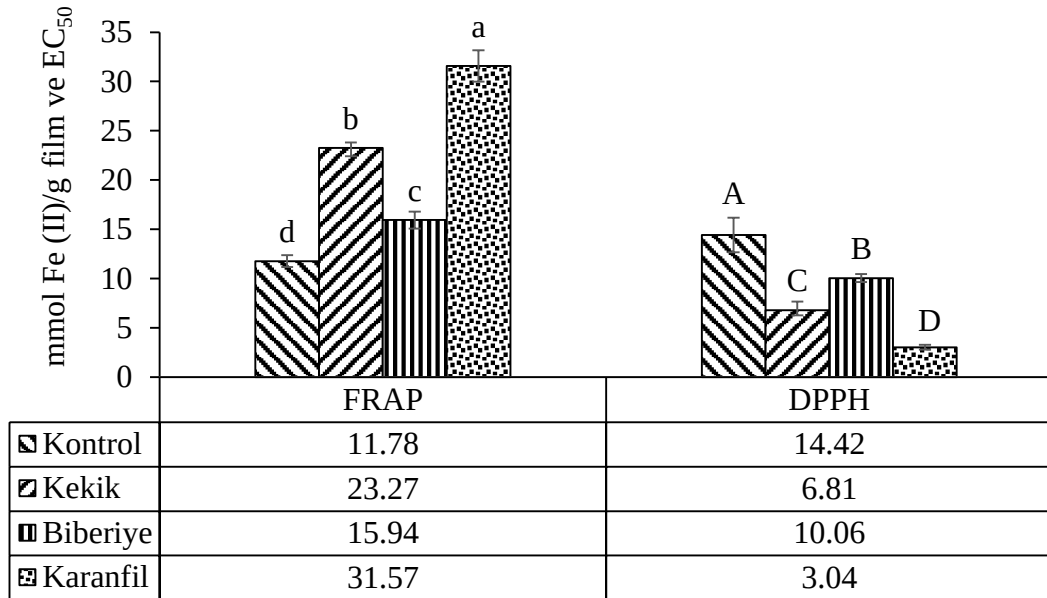
Sodyum kazeinat filmlerine oleik asit ve bal mumu ilave edilerek hazırlanan filmlerin yüzey morfolojilerinin incelendiği bir çalışmada, kontrol filmlerinin daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu saptanmıştır. Oleik asit ve bal mumu ilavesinin film yüzeyinde heterojen dalgalanmalar oluşturarak R_a ve R_q değerlerini önemli derecede arttırdığı bildirilmiştir (Fabra vd, 2009).

Jelatin ve zeytinyağı emülsiyonu ile üretilen filmlerin yüzey morfolojisinin yağsız kontrol filmine kıyasla oldukça pürüzlü olduğu ve yağ miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün de arttığı belirlenmiştir. Aynı çalışmada filmlerin R_a ve R_q değerleri kontrol filminde sırasıyla 8.22 ve 12.58 nm olarak belirlenirken, yağ ilave edildikçe bu değerlerin 50.51-115.42 nm ve 65.27-146.17 nm seviyelerine yükseldiği bildirilmiştir (Ma vd, 2012).

Görüldüğü gibi, film hazırlamada farklı uçucu yağların kullanılması, yüzey morfolojilerini önemli ölçüde değiştirmiş ve karanfil uçucu yağ ile hazırlanan filmler en düzgün yüzey morfolojisine sahip olmuştur. Filmlerin düzgün yüzey morfolojisine sahip olması, muhtemelen mekanik özellikleri üzerine de etkili olmuş ve en yüksek G değeri karanfil uçucu yağ katkılı filmlerde tespit edilmiştir.

5.5.8 Antioksidan kapasite

Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağlarından %1.5 oranında MATE proteini film çözeltilerine ilave edilerek hazırlanan yenilebilir filmlerin antioksidan kapasiteleri FRAP ve DPPH yöntemleri esas alınarak belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 5.39'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, tüm filmler her iki yöntemde de antioksidan kapasite sergilemişlerdir. Uçucu yağ ilave edilmeden hazırlanan kontrol filmleri, düşük düzeyde de olsa antioksidan aktivite göstermiş ve bu durum muhtemelen, hayvansal kaynaklı proteinlerin yapılarında bulunan serbest sülfidril (-SH) gruplarından ve triptofan, metionin ve tirozin gibi amino asitlerin varlığından kaynaklanmıştır (Gencbay ve Turhan, 2016; Teixeira vd, 2014; Tural, 2017).



Şekil 5.39. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin FRAP ve DPPH değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. a-d: FRAP (mmol Fe (II)/g film) değerleri arasındaki; A-D: DPPH (EC_{50} , μ L yağ) değerleri arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

MATE protein filmlerin bitki uçucu yağları ile zenginleştirilmesi, kontrol grubuna kıyasla filmlerin antioksidan kapasitelerini önemli ölçüde etkilemiştir ($p < 0.05$). FRAP yöntemiyle elde edilen sonuç ne kadar yüksekse, analiz edilen örneğin antioksidan kapasitesi o derece yüksek olurken, DPPH yöntemine göre elde edilen sonucun düşük olması, analiz edilen örneğin daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu anlamına gelmektedir. Bu açıdan filmlerin antioksidan kapasiteleri incelendiğinde, film örneklerinin FRAP ve DPPH yöntemleriyle belirlenen

antioksidan kapasiteleri benzer sonuçlar sergilemiştir. Karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmler her iki yöntemde en yüksek antioksidan kapasiteye sahipken ($p<0.05$), en düşük antioksidan kapasite kontrol grubunda belirlenmiştir ($p<0.05$). Kekik uçucu yağı içeren filmler, biberiye ile hazırlanan filmlerden daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olmuştur ($p<0.05$). Uçucu yağ katkılı filmlerin antioksidan kapasitelerine ait sonuçlar, Çizelge 5.15'te verilen yağların antioksidan kapasiteleri ile paralellik göstermiştir. Karanfil uçucu yağı her iki yöntemde de en yüksek antioksidan kapasiteye sahip olmuş, bunu kekik ve biberiye uçucu yağları takip etmiştir (Çizelge 5.15). Aynı durum uçucu yağ ilave edilerek hazırlanan filmlerde de görülmüş ve en düşük antioksidan kapasite (kontrol örneği hariç) biberiye uçucu yağı ile hazırlanan filmlerde tespit edilmiştir. Kekik uçucu yağında thymol ve karvakrol (Ruberto ve Baratta, 2000), biberiye uçucu yağında epirosmanol, carnosol, rosmanol, karnosik asit, rosmaridiphenol, isorosmanol ve rosmariquinone (Yanishlieva-Maslarova ve Heinonen, 2001) ve karanfil uçucu yağında ise gallik asit, eugenol ve isoeugenol (Assiri ve Hassanien, 2013; Yanishlieva-Maslarova ve Heinonen, 2001) gibi aromatik bileşiklerin fazla miktarda bulunması, bu yağlarla hazırlanan MATE proteini esaslı filmlerin antioksidan kapasite sergilemesine neden olmuştur.

MATE proteinleri ve %1.5 oranında kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile hazırlanan yenilebilir filmlerin antioksidan kapasiteleri arasındaki farklılıklar muhtemelen uçucu yağların bileşimlerindeki farklılıktan kaynaklanmıştır. Uçucu yağların bileşiminde bulunan fenolik bileşikler farklı olduğundan, gösterdikleri antioksidan kapasite de farklı olmaktadır (Üstün ve Turhan, 1999). Tural (2017), hamsi atık proteinlerinden ürettiği filmlere farklı oranlarda (%0.5, 1 ve 1.5) kekik, biberiye ve defne uçucu yağlarını ilave etmiş ve en yüksek antioksidan kapasiteyi FRAP yöntemine göre %1.5 oranında defne uçucu yağı katkılı filmlerde, DPPH yöntemine göre de %1.5 oranında kekik uçucu yağı katkılı filmlerde belirlemiştir.

Hamsi atık proteinlerinden üretilen kekik uçucu yağı katkılı filmlerin antioksidan kapasiteleri FRAP ve DPPH yöntemlerine göre belirlenmiş ve ilave edilen uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin antioksidan kapasitelerinin arttığı, ancak %1 ve 1.5 oranında uçucu yağ ilavesinin antioksidan kapasiteyi önemli düzeyde arttırmadığı Tural ve Turhan (2017b) tarafından bildirilmiştir.

Balık proteini esaslı filmlerin yapısına sarımsak, karanfil ve kekik otu uçucu yağlarının ilave edildiği bir başka çalışmada, en yüksek antioksidan kapasite DPPH

yöntemine göre sarımsak ve karanfil uçucu yağı içeren filmlerde belirlenmiştir (Teixeira vd, 2014). Araştırmacılar, sarımsak uçucu yağı içeren filmlerin antioksidan kapasitesini, sade uçucu yağın antioksidan kapasitesinden yüksek bulmuş ve bu durumu uçucu yağ yapısında bulunan di-2-propenildisülfid ve di-2-propeniltetrasülfid bileşikleriyle ilişkilendirmişlerdir. Bu bileşiklerin, film çözeltilerinde hidroksil radikallerini süpürücü etki gösterdiği ve böylece %DPPH inhibisyonunu arttırdığı bildirilmiştir.

Merluccius capensis balığından izole edilen protein filmlerinin yapısına kişniş ve kekik uçucu yağlarının ilave edildiği bir çalışmada, kekik uçucu yağlı filmlerin sade uçucu yağdan daha düşük %DPPH inhibisyonu gösterdiği, ancak kişniş uçucu yağı katkılı filmlerin sade uçucu yağdan daha yüksek %DPPH inhibisyonuna sahip olduğu vurgulanmıştır (Pires vd, 2013). Kişniş uçucu yağlı filmlerin sade uçucu yağdan daha yüksek antioksidan kapasite sergilemesi, protein molekülleri ile uçucu yağ bileşikleriyle arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen fındık proteini esaslı filmlerin %DPPH inhibisyonları uçucu yağ ilavesiyle önemli düzeyde artış göstermiş ve film çözeltisine farklı şiddet ve sürelerde ultrason uygulamasının antioksidan kapasiteyi arttırdığı bildirilmiştir (Gul vd, 2018). Ayva çekirdeği zamburagi ile üretilen yenilebilir filmler kekik uçucu yağı ile zenginleştirilmiş ve filmlerin %DPPH inhibisyonları uçucu yağ ilavesinin artması ile artış göstermiştir (Jouki vd, 2014a). Araştırmacılar, %0, 1, 1.5 ve 2 oranlarında ilave ettikleri kekik uçucu yağlı filmlerin %DPPH inhibisyonlarını sırasıyla %18.39, 30.11, 37.29 ve 43.14 olarak belirlemişlerdir.

Jouki vd (2014b), kekik otu uçucu yağı katkılı ayva çekirdeği zamburagi filmlerinin %DPPH inhibisyonlarını kontrol filmlerinde %18.39 olarak belirlemişlerdir. Uçucu yağ oranının %1 seviyesinden %1.5 seviyesine çıkması inhibisyon oranını arttırdığını, ancak %1.5 ile %2 oranında uçucu yağ ilavesinin inhibisyonu önemli düzeyde arttırmadığını bildirmişlerdir. Lee vd (2015b) tavuk ayağından izole ettikleri proteinlerden biyoaktif özelliklere sahip yenilebilir film üretmek amacıyla mercanköşk, kişniş ve karanfil uçucu yağlarını kullanmışlar ve ürettikleri filmlerin antioksidan kapasitelerini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, karanfil uçucu yağı içeren filmlerin en yüksek %DPPH inhibisyonuna sahip olduğunu bildirmişlerdir. Karanfil uçucu yağının en yüksek DPPH inhibisyonu sergilemesi daha fazla miktarda fenolik

içeriğine sahip olması ve gallik asit, eugenol ve isoeugenol gibi aromatik bileşikleri fazla miktarda içermesi ile ilişkilendirilmiştir.

Balık deri jelatini esaslı filmlerin zencefil, zerdeçal ve plai (*Zingiber montanum*) uçucu yağları ile zenginleştirildiği bir çalışmada, uçucu yağların antioksidan kapasiteleri μmol trolox eş değeri/mL uçucu yağ cinsinden hesaplanmış ve sonuçlar sırasıyla 0.75, 5.55 ve 8.71 olarak rapor edilmiştir (Tongnuanchan vd, 2013). Yağlı filmlerin antioksidan kapasiteleri incelendiğinde, uçucu yağ konsantrasyonu arttıkça filmlerin antioksidan kapasitelerinin arttığı ve en yüksek aktivitenin plai uçucu yağı katkılı filmlerde görüldüğü bildirilmiştir.

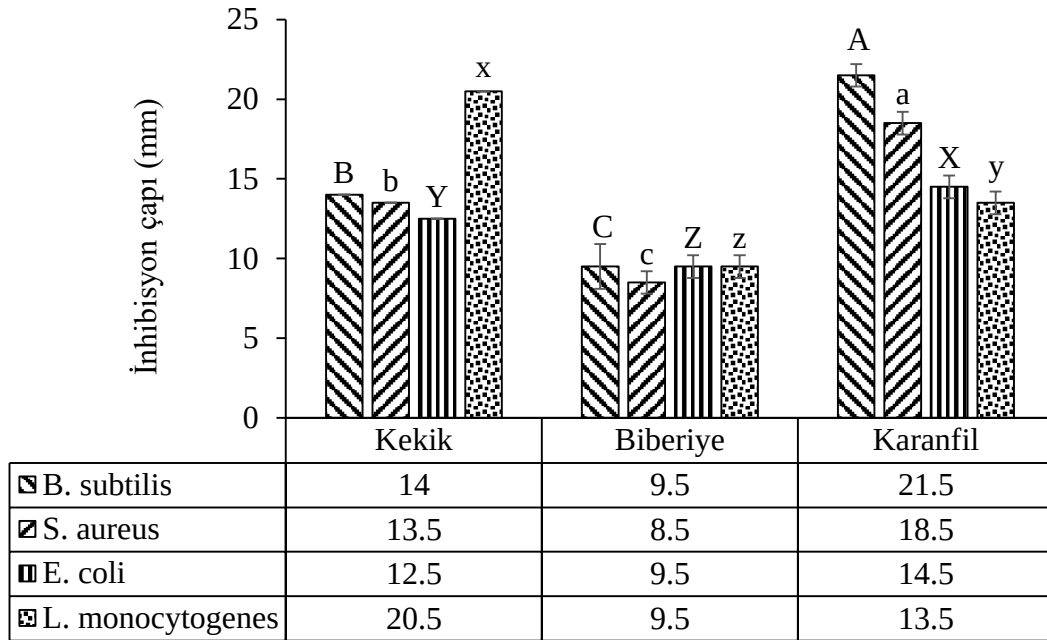
Görüldüğü gibi, film yapısına bitki uçucu yağlarının ilavesi kontrol filmlerine kıyasla antioksidan kapasiteyi önemli düzeyde arttırmakta ve kullanılan uçucu yağ çeşidi ve miktarına bağlı olarak antioksidan kapasite değişiklik göstermektedir. Elde ettiğimiz bulgular, kekik ve karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen filmlerin en yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu ve bu yağlarla zenginleştirilen filmlerin, oksidasyona duyarlı yağlı gıdaların muhafaza süresini uzatmak amacıyla kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

5.5.9 Antimikrobiyal aktivite

Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağ katkılı MATE proteini yenilebilir filmlerinin *B. subtilis*, *S. aureus*, *E. coli* ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri agar difüzyon yöntemine göre belirlenmiş ve filmlerin inhibisyon çapları mm olarak Şekil 5.40'da ve petri görüntüleri Şekil 5.41'de verilmiştir.

Uçucu yağ içermeyen kontrol filmleri, tüm bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite göstermemiş ve inhibisyon çapları 0 mm olarak belirlenmiştir (sonuçlar grafiğe konmamıştır). Bitki uçucu yağları ile zenginleştirilen MATE proteini filmleri, incelenen tüm bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite göstermiş ve uçucu yağlar arasında istatistiksel açıdan farklılıklar tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Biberiye uçucu yağı ile hazırlanan filmler tüm bakterilere karşı en düşük inhibisyon çapı göstermiştir ($p < 0.05$). *L. monocytogenes* bakterisine karşı en yüksek antimikrobiyal aktivite kekik uçucu yağlı filmlerde belirlenirken (20.5 mm), diğer bakterilere karşı en yüksek aktivite karanfil yağlı filmlerde tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Bitki uçucu yağlarının antimikrobiyal aktiviteleri incelendiğinde (Çizelge 5.15), tüm bakterilere karşı en

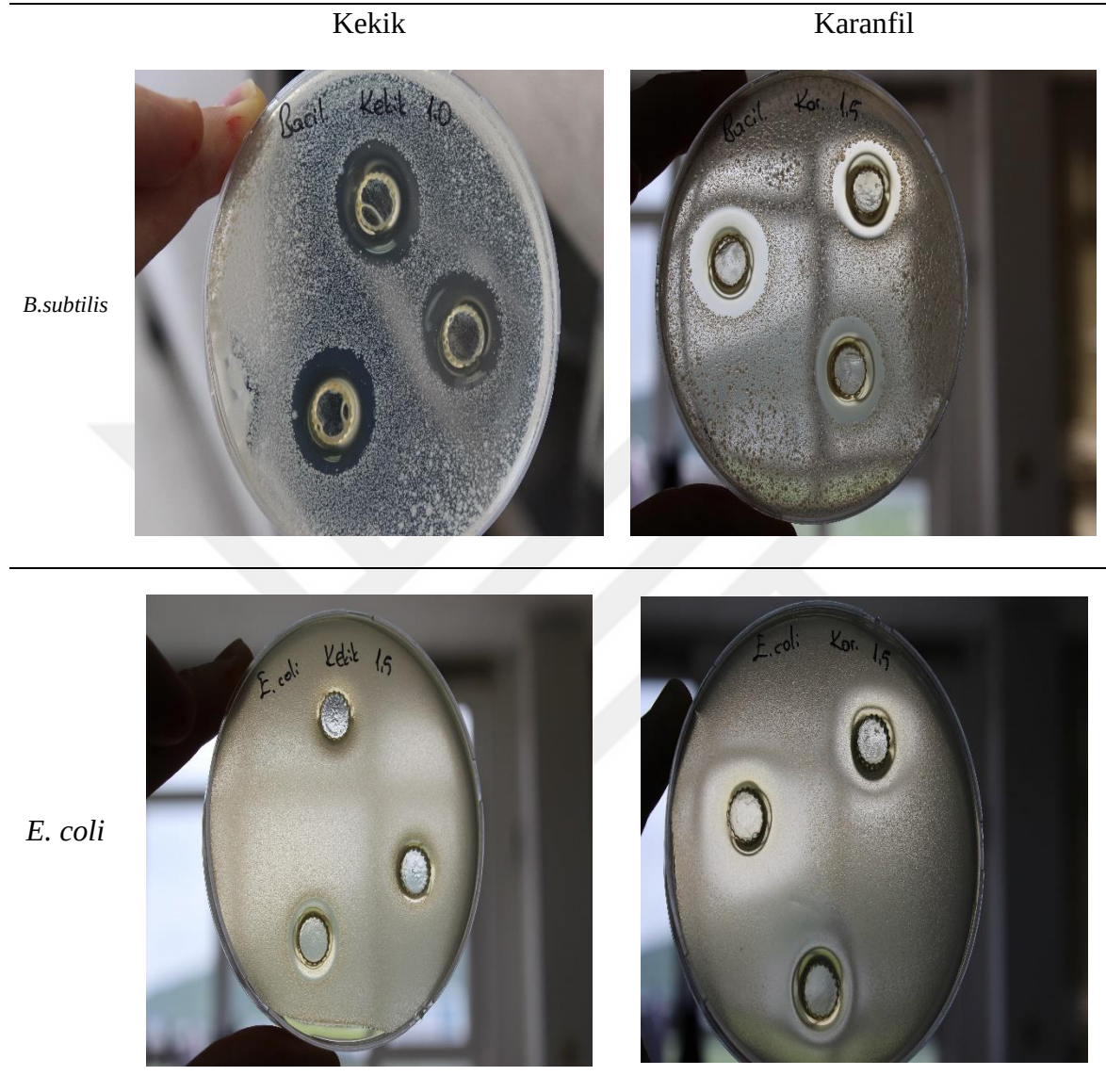
yüksek antimikrobiyal aktivite kekik uçucu yağında belirlenmiş ve yağ karışımları hariç, genelde karanfil uçucu yağı en yüksek aktivite gösteren ikinci uçucu yağ olmuştur. Uçucu yağ katkılı filmler de bu sonuçlarla paralellik göstermektedir.



Şekil 5.40. Bitki uçucu yağ katkılı filmlerin *B. subtilis*, *S. aureus*, *E. coli* ve *L. monocytogenes* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivite değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. A-C: *B. subtilis* bakterisine karşı, a-c: *S. aureus* bakterisine karşı, X-Z: *E. coli* bakterisine karşı ve x-z: *L. monocytogenes* bakterisine karşı antimikrobiyal aktivite değerleri arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekilden görüldüğü gibi, *B. subtilis*, *S. aureus* ve *L. monocytogenes* gibi gram pozitif bakterilere karşı sergilenen antimikrobiyal aktivite, biberiye uçucu yağı katkılı filmler hariç tüm örneklerde *E. coli* gibi gram negatif bakterilere karşı gösterilen aktiviteden yüksek olmuştur. Uçucu yağlar hidrofobik karakterleri nedeniyle bakterilerin hücre zarında ve mitokondrilerinde bulunan lipitlere tutunmakta, buna bağlı olarak hücre zarı geçirgenliğini arttırmakta ve sitoplazma sızıntısına neden olarak bakteri hücrelerinin ölümüne neden olabilmektedirler (Burt, 2004). Bu nedenle, gram negatif bakterilerin hücre duvarlarında bulunan lipo-polisakkaritler veya dış zar proteinleri, bakterileri uçucu yağların etkilerine karşı korumakta ve böylece gram pozitif bakterilerden daha dirençli olmalarına yol açmaktadır. Ayrıca, uçucu yağların bileşiminde bulunan thymol, carvacrol, eugenol ve diğer fenolik bileşikler, hücre zarının geçirgenliğini artırıp yaşamsal öneme sahip hücre içi maddelerinin azalmasına

neden olarak ve bakterilerin enzim sistemlerini bozarak mikroorganizma inhibisyonunu sağlamaktadır (Ouattara vd, 2001).



Şekil 5.41. Kekik ve karanfil uçucu yağ katkılı filmlerin *B. subtilis* ve *E. coli* bakterilerine karşı inhibisyon zonları

Capitani vd (2016), *Salvia hispanica* bitkisinden izole ettikleri proteinlerden karanfil uçucu yağ katkılı yenilebilir filmler üretmişler ve uçucu yağ ilavesinin %0.5'ten daha az olması durumunda *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivite göstermediğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, %1 oranında karanfil uçucu yağı ilaveli filmlerin antimikrobiyal aktivite gösterdiğini ve oranın arttıkça inhibisyon çapının da arttığını belirtmişlerdir.

Soya proteini esaslı yenilebilir filmleri %0.5 oranında karanfil uçucu yağı ile zenginleştiren Echeverría vd (2016), *E. coli*, *L. monocytogenes* ve *S. aureus* bakterilerine karşı % inhibisyon miktarlarını sırasıyla %23.1, 29.0 ve 24.0 olarak belirlemişlerdir. Farklı oranlarda (%0, 1, 2, 3, 4 ve 5) kekik ve keklik otu uçucu yağları ile üretilen soya proteini esaslı yenilebilir filmlerin *S. aureus* bakterisine karşı inhibisyon çaplarının sırasıyla 27.5-49.5 mm ve 30-49.5 mm arasında, *E. coli* O157:H7 bakterisine karşı 35.5-50.5 mm ve 36.5-49.5 mm arasında olduğu bildirilmiştir (Emiroğlu vd, 2010).

Fındık proteini esaslı filmlerin yapısına %3 oranında karanfil uçucu yağının ilave edildiği bir başka çalışmada, filmlerin *L. monocytogenes*, *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu belirlenmiş ve film çözeltilerine ultrason uygulamasının filmlerin antimikrobiyal aktivitelerini arttırdığı bildirilmiştir (Gul vd, 2018). Kitosan esaslı filmlere %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik, karanfil ve tarçın uçucu yağlarının ilave edilmesi, filmlerin *L. monocytogenes* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antimikrobiyal aktivite sergilemelerine yol açmış ve uçucu yağ oranı arttıkça inhibisyon alanının arttığı saptanmıştır (Hosseini vd, 2009).

Tavuk ayağı proteinlerinden üretilen filmleri mercanköşk, kişniş ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştiren Lee vd (2015b) *E. coli* O157:H7 bakterisine karşı inhibisyon çaplarını sırasıyla 13.33, 14.77 ve 13.49 mm, *L. monocytogenes*'e karşı 13.53, 15.86 ve 14.55 mm ve *S. aureus* bakterisine karşı 13.58, 16.32 ve 16.61 mm olarak belirlemişlerdir. Filmlerin antimikrobiyal aktiviteye sahip olmalarının nedenini, uçucu yağ bileşiminde bulunan linalool, eugenol ve terpinen-4-ol gibi bileşikler ile ilişkilendirmişlerdir.

Et işleme atıklarından olan domuz eti ve kemik unu karışımlarından izole edilen proteinlerden kişniş uçucu yağı ilavesiyle yenilebilir filmler üretilmiş ve *E. coli* O157:H7 ve *L. monocytogenes* gibi patojen bakterilere karşı filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir (Lee vd, 2015a). Araştırmacılar, kontrol filmlerinin antimikrobiyal aktiviteye sahip olmadığını ve uçucu yağ oranı arttıkça filmlerin bakterilere karşı inhibisyon etkisinin arttığını bildirmişlerdir. %0.8, 1 ve 1.5 oranlarında kişniş uçucu yağının filmlere ilave edilmesi, *E. coli* O157:H7 bakterisine karşı sırasıyla 13.33, 16.06 ve 20.54 mm ve *L. monocytogenes* bakterisine karşı 16.94, 20.81 ve 25.56 mm inhibisyon çapı gösterdiği belirlenmiştir.

Merluccius capensis balığından izole edilen protein esaslı filmlere kekik uçucu yağı ilave edilmiş ve filmlerin *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal aktivite göstermediği, ancak *L. monocytogenes*'e karşı 16 mm inhibisyon çapı gösterdiği bildirilmiştir (Pires vd, 2013). Aljinat esaslı filmlere %0, 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 oranlarında sarımsak uçucu yağı ilave eden Pranoto vd (2005b), filmlerin *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olmadığını, ancak *S. aureus* ve *B. cereus*'a karşı güçlü bir etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir. *S. aureus*'a karşı kontrol ve %0.1 uçucu yağ içeren filmler antimikrobiyal aktivite göstermezken, %0.2, 0.3 ve 0.4 oranında yağ içeren filmler sırasıyla 20.13, 40.67 ve 46.58 mm inhibisyon çapı gösterdiği bildirilmiştir.

Fernández-Pan vd (2012), %10 serum proteini ve %5 gliserol kullanarak hazırladıkları yenilebilir filmleri farklı oranlarda (%0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, ve 9) keklik otu, karanfil, çay, kişniş, kekik, defne, biberiye ve adaçayı uçucu yağları ile zenginleştirmişler ve gram pozitif (*Listeria innocua*, *S. aureus*) ve gram negatif (*Salmonella enteritidis*, *Pseudomona fragi*) bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerini incelemişlerdir. Bitki uçucu yağları içerisinde en düşük antimikrobiyal aktiviteyi biberiye uçucu yağının gösterdiği ve film yapısına %5'ten daha az oranda uçucu yağ ilavesinin her hangi bir antimikrobiyal etki göstermediği bildirilmiştir. Ayrıca, sadece karanfil ve keklik otu uçucu yağlarını içeren filmlerin test edilen tüm bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiği, diğer uçucu yağ katkılı filmlerin yüksek konsantrasyonlarda bile *S. aureus*'a karşı antimikrobiyal etkiye sahip olmadığı araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur.

Hamsi atık proteini esaslı filmlere %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında kekik, biberiye ve defne uçucu yağları ile bu yağların karışımlarını ilave eden Tural (2017), kekik uçucu yağı ilaveli filmlerin *S. aureus*, *E.coli* O157:H7 ve *L. monocytogenes* bakterilerinin gelişimini inhibe ettiğini bildirmiştir. Uçucu yağ karışımlarının test edilen bakteriler üzerine sinerjistik bir etkiye sahip olmadığı ve biberiye uçucu yağ katkılı filmlerin en zayıf antimikrobiyal etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi, yapılan birçok çalışma uçucu yağ katkılı yenilebilir filmlerin gıda kaynaklı patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu ve bu etkinin kullanılan yağ çeşidi ve oranına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur. Elde etmiş olduğumuz bulgular, biberiye uçucu yağ katkılı filmlerin zayıf antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu, ancak kekik ve karanfil uçucu yağ katkılı

MATE proteini filmlerinin gıda kaynaklı patojenlere karşı etkili bir antimikrobiyal ajan olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

5.5.10 Optimum film çözeltisinin belirlenmesi

%4 MATE proteini ve %40 oranında gliserol içerecek şekilde hazırlanan yenilebilir filmler %1.5 oranında kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilmiş ve bu filmlerin nem miktarı, kalınlık, renk ve opaklık, SBG, suda çözünürlük, mekanik özellikler, antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktivite analizleri gerçekleştirilmiştir. Filmlere yapılan bu analizlerin sonuçları dikkate alınarak TOPSIS yöntemi uygulanmış ve dilimlenmiş sucuklara uygulanacak optimum film çözeltisi belirlenmiştir. Film çözeltilerinin TOPSIS yöntemiyle belirlenen sıralamaları Çizelge 5.17’de verilmiştir.

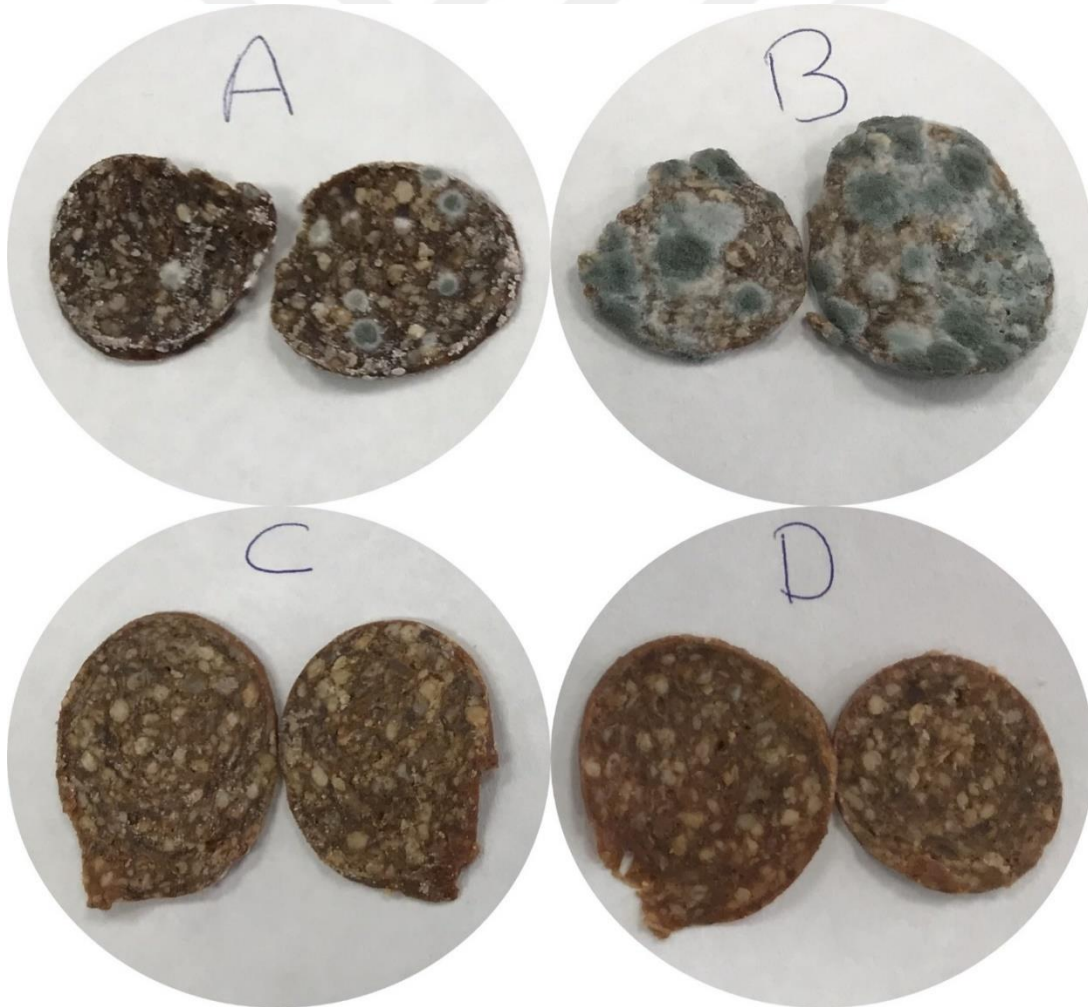
Çizelge 5.17. Kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile hazırlanan MATE proteini filmlerin TOPSIS yöntemiyle elde edilen sıralamaları

Sıralama	Alternatifler	d_i^+	d_i^-	C
1	Karanfil	0.0313	0.1110	0.7801
2	Kekik	0.0899	0.0495	0.3553
3	Biberiye	0.1008	0.0379	0.2731

Çizelgeden görüldüğü gibi, %1.5 oranında uçucu yağ ile zenginleştirilen filmler arasında karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmler 0.7801 C değeri ile en iyi alternatif olarak belirlenmiş ve bunu 0.3553 C değeri ile kekik uçucu yağlı filmler izlemiştir. Biberiye uçucu yağı ile hazırlanan filmler ise, düşük antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğundan en düşük C değeri (0.2731) gösteren alternatif olmuştur. Karanfil uçucu yağı ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin en iyi alternatif olması SBG, çözünürlük ve opaklık değerlerinin düşük olması, buna karşın G, KU, antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktivite değerlerinin yüksek olmasından ileri gelmiştir. Kekik uçucu yağı içeren filmler, yüksek antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktivite göstermiş, ancak SBG, çözünürlük, G ve KU değerleri karanfil içeren filmlere kıyasla düşük olduğundan en iyi ikinci alternatif olmuştur. Bu sonuçlardan hareketle dilimlenmiş sucuk örneklerinin kaplanması %1.5 oranında kekik ve karanfil uçucu yağı ile hazırlanan film çözeltileri kullanılmıştır.

5.6 Film Çözeltileri ile Kaplanmış Sucuk Dilimlerinin Özellikleri

Çalışmanın bu kısmında sucuk dilimleri 4 gruba ayrılmış ve birinci grup her hangi bir film çözeltisine daldırılmadan (K-1), ikinci grup %4 MATE proteini ve %40 gliserol içeren film çözeltisine (K-2), üçüncü grup %1.5 oranında kekik uçucu yağı ile hazırlanan film çözeltisine (KEY15) ve dördüncü grup %1.5 oranında karanfil uçucu yağı ile hazırlanan film çözeltisine (KAY15) daldırılarak kaplanmıştır. Bütün örnek grupları buzdolabı koşullarında 45 gün boyunca depolanmış ve 0., 15., 30. ve 45. günlerde pH, su aktivitesi, ağırlık kaybı, renk değeri, TBARS sayısı ve mikrobiyolojik analizlere (toplam mezofilik ve psikrofilik bakteri sayısı, *S. aureus* sayısı ve koliform sayısı) tabi tutulmuştur. Ayrıca, film çözeltileri ile kaplanan örnekler 0. günde duyuusal yönden de değerlendirilmiştir. Film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimlerinin depolamanın 45. günündeki görüntüleri Şekil 5.42’de verilmiştir.



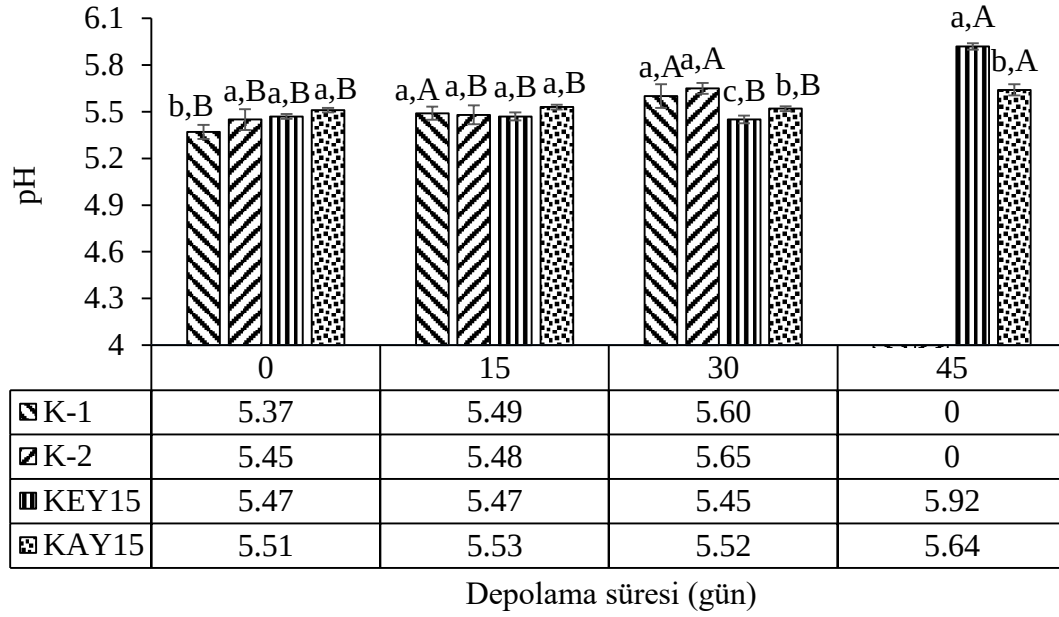
Şekil 5.42. Depolamanın 45. gününde sucuk dilimleri (A: K-1; B: K-2; C: KEY15 ve D: KAY15)

Şekilden görüldüğü gibi, depolamanın 45. gününde K-1 ve K-2 örneklerinin yüzeyinde oldukça yoğun bir şekilde küf gelişimi gözlemlendiğinden, bu örneklerin 45. gün analizleri yapılmamış ve örnekler tamamen bozulmuş olarak kabul edilmiştir.

5.6.1 pH değeri

Gıdaların kalitatif ve mikrobiyolojik özelliklerini etkileyen önemli faktörlerden biri olan pH değeri, sucuk ve diğer et ürünlerinin üretiminde çok önemli rol oynamaktadır (Gökalp vd, 1993). Geleneksel fermente Türk sucuğunda fermentasyon boyunca glikoliz, lipoliz, proteoliz, lipit oksidasyonu, amino asit reaksiyonları ve diğer reaksiyonlar birbirleriyle doğrudan veya dolaylı olarak ilişkilidir (Ercoşkun, 1999). Fermentasyonun ısıtma işlemi uygulanması ile kısıtlanması ve böylece reaksiyonların yavaşlatılması veya durdurulması, elde edilen son ürünün özelliklerini etkilemektedir. Isıtma işlemi uygulanması ile glikoliz reaksiyonları önemli ölçüde etkilenmekte ve sonuç olarak ısıtma işlemi uygulanmış sucuklarda pH değeri yüksek kalmaktadır (Coşkun, 2002). Isıtma işlemi uygulamalarından pH değerinin etkilenmesi sucuğun kuruma, tat, renk ve duyu özelliklerini de önemli ölçüde etkilemektedir (Gökalp vd, 1993).

MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltileri ile kaplanan ve herhangi bir kaplama işlemi uygulanmayan sucuk dilimlerinin buzdolabında depolama süresince pH değerleri 15'er gün aralıklarla ve toplam 45 gün süreyle ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 5.43'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, sucuk dilimlerinin pH değerleri 5.37 ile 5.92 arasında değişmiş ve genelde depolama süresince pH değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Depolamanın 0. gününde film çözeltisi ile kaplanmamış örneklerin pH'sı 5.37 ile en düşük olmuş ve örneklerin film çözeltilerine daldırılması sucukların pH değerini arttırmıştır ($p < 0.05$). Ancak bu artış, film çözeltisine daldırılan örnekler arasında benzerlik göstermiştir ($p > 0.05$). K-1 örneğine kıyasla film çözeltilerine daldırılan örneklerin pH değerlerinin artması muhtemelen, film çözeltilerinin sahip olduğu yüksek pH değerinden kaynaklanmıştır.



Şekil 5.43. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince pH değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki büyük harfler aynı örnekte günler arasındaki, küçük harfler ise aynı günde örnekler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Depolamanın 15. gününde film çözeltileri ile kaplanan ve kaplanmayan örnekler arasında önemli bir fark tespit edilmemiştir ($p > 0.05$). 30 günlük depolama sonunda K-1 ve K-2 örnekleri en yüksek pH değerine sahip olurken ($p < 0.05$), KEY15 çözeltisi ile kaplanan sucuklar en düşük değere sahip olmuş ve KAY15 ile aralarındaki farklılık önemli olmuştur ($p < 0.05$). Depolamanın 45. gününde KEY15 ve KAY15 film çözeltileri ile kaplanan örnekler arasındaki farklılık önemli olmuş ($p < 0.05$) ve en yüksek pH değeri KEY15 ile kaplanan sucuklarda tespit edilmiştir.

Film çözeltisi ile kaplanmamış sucuk dilimlerinin pH'sı başlangıçta 5.37 olarak belirlenmiş ve depolama süresine bağlı olarak pH değerinin 15. günde 5.49 seviyesine ve 30. günde de 5.60 seviyesine çıktığı gözlemlenmiştir ($p < 0.05$). Uçucu yağ içermeyen MATE proteini esaslı film çözeltisi ile kaplanan sucuklar başlangıçta 5.45 pH değerine sahip olmuş ve 15 gün sonunda pH değerinin önemli değişmediği ($p > 0.05$), ancak 30 gün sonunda önemli seviyede artarak 5.65 olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanan sucukların pH değerleri benzer eğilim göstermiş ve 30 günlük depolama boyunca önemli değişim sergilememiştir. Ancak, depolamanın son gününde KEY15 film çözeltisine daldırılan sucukların pH'sı

5.92, KAY15 film çözeltisine daldırılan sucukların ise 5.64 olduğu belirlenmiş ve bu artışın önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği'ne göre ısıtıl işlem görmüş sucuklarda pH değerinin en fazla 5.60 düzeyinde olması gerektiği bildirilmektedir (Anonim, 2012). Film çözeltileri ile kaplanmayan sucukların pH'sı 30 günlük depolama sonunda 5.60 olduğu, uçucu yağ içermeyen film çözeltisi ile kaplanan sucukların ise 30 gün sonunda 5.65 pH'ya ulaştığı görülmektedir. Uçucu yağ içeren film çözeltilerine daldırılan sucukların pH'sı 45 günlük depolama sonucunda 5.60'ın üzerine çıktığı belirlenmiştir. Depolama süresince sucukların pH değerlerinde meydana gelen artışlar, mikroorganizmalar tarafından üretilen bazik karakterdeki bileşiklerden ileri gelmiş olabilir (Alparslan vd, 2014). Sadece MATE proteini esaslı film çözeltileri ile sucukların kaplanması depolama boyunca pH gelişimini önleyici etki gösterememiş, ancak uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanan sucukların pH değerleri 45. gün sonunda 5.60'ın üzerine çıkmıştır. Bu durum muhtemelen, uçucu yağların antimikrobiyal aktiviteye sahip olmasından kaynaklanmıştır.

Sertdemirci (2016), ısıtıl işlem görmüş sucukların bazı kalite özellikleri üzerine kırmızı pancar tozunun etkilerini incelemiş ve pancar tozu katkılı sucukların pH değerlerini 6.37, kontrol sucuklarının pH değerini ise 6.44 olarak belirlemiştir. Araştırmacı, sucuk hamuruna ilave edilen pancar tozunun pH değerini önemli etkilediğini bildirmiştir. Isıtıl işlem görmüş sucuklarda nitrit ilavesinin renk oluşumu üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada, sucukların ısıtıl işlem öncesi pH değerleri 5.01, ısıtıl işlem sonrası ise 5.13 olduğu bildirilmiştir (Yürür, 2007).

Görüldüğü gibi, araştırmamızda kullanılan ısıtıl işlem görmüş sucuk dilimlerinin pH değerleri Sertdemirci (2016) tarafından belirlenen değerlerden düşük, Yürür (2007) tarafından belirlenen değerlerden ise yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak, analiz edilen sucuk dilimlerinin hepsi depolamanın 30. gününe kadar Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği'nde belirtilen pH değerine (Anonim, 2012) uygunluk göstermiştir.

Şahin vd (2017) %3 kitosan çözeltisiyle kapladıkları fermente sucuk dilimlerini modifiye atmosfer paketlenme ile muhafaza etmişler ve 0, 1, 16, 31, 46, 61, 76 ve 91. günlerde analiz etmişlerdir. Sucuk örneklerinin depolamanın ilk gününde 4.32 pH değeri sergilediğini ve depolama boyunca önemli değişim göstermediğini bildirmişlerdir.

Nanokil (montmorillonit ve halloysite) ve karvakrol, eugenol ve thymol gibi uçucu bileşikler ile düşük yoğunluklu polietilen ambalaj malzemesi kullanılarak vakum paketlenen fermente sucuk dilimlerinin pH değerleri başlangıçta 4.97 olarak belirlenmiştir. Depolama boyunca nanokil ve uçucu bileşikler içermeyen LDPE filmle kaplanan sucukların pH değerinin önemli değişim göstermediği, buna karşın nanokil ve uçucu bileşiklerle zenginleştirilen LDPE filmle ambalajlanmış sucukların pH değerlerinin önemli azalma gösterdiği bildirilmiştir (Tornuk vd, 2015).

Sucuk dilimlerinin yenilebilir film ve kaplamalarla ambalajlanarak muhafaza edilmesi ile ilgili çok az sayıda araştırma bulunduğundan, analiz edilen örneklerin karşılaştırılması amacıyla değişik şekillerde üretilen ve yenilebilir filmlerle ambalajlanan başta salam ve sosis olmak üzere, diğer et ürünleri ile yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır.

Az yağlı ısıtılmış işlem görmüş sucukların (sausage) serum proteini çözeltisine daldırılarak kaplandığı bir çalışmada, örnekler buzdolabı koşullarında 8 hafta boyunca depolanmış ve pH değerleri incelenmiştir. Kaplanmamış örneklerin pH değerleri (5.46) ile serum proteini çözeltisi ile kaplanan örneklerin pH değerleri (5.48) arasında önemli bir fark olmadığı tespit edilmiştir ve serum proteini filmleriyle kaplanan sucukların depolamanın 4. haftasına kadar stabil pH değerine sahip olduğu bildirilmiştir (Shon ve Chin, 2008).

Shon vd (2010) soya proteini esaslı film çözeltilerine daldırdıkları et örneklerini aerobik paketlerle ambalajlamışlar ve buzdolabında depolama boyunca kaplanmış ve kaplanmamış örneklerin pH değerlerinin önemli farklılık göstermediğini belirlemişlerdir. Başlangıçta 5.42 olan pH değerinin depolamanın 5. gününde 5.18 seviyesine düştüğünü bildirmişler ve meydana gelen bu düşüşün laktik asit bakterileri tarafından üretilen laktik asitten kaynaklandığını rapor etmişlerdir.

Keklik otu uçucu yağı içeren serum proteini esaslı film çözeltisinin ısıtılmış işlem görmüş sucukların (sausage) yüzeyine fırça ile sürülerek kaplama yapılan bir çalışmada, depolama süresince örneklerin pH değerinin azaldığı ve film çözeltileri ile kaplanan örneklerin daha yüksek pH değeri sergilediği belirlenmiştir (Catarino vd, 2017). Araştırmacılar bu durumu, film çözeltisi ile kaplanan örneklerde laktik asit bakterilerinin daha fazla gelişerek laktik asit üretmesiyle ilişkilendirmişlerdir.

Kekik ve biberiye uçucu yağları ile zenginleştirilen soya proteini esaslı filmlerin köftelerin raf ömrü üzerine etkisini araştıran Emiroğlu vd (2010), köfteleri yenilebilir

filmlerle kapladıktan sonra vakum ambalajlama yapmışlar ve buzdolabında depolamışlardır. Yenilebilir filmle kaplanmamış köfteler kontrol olarak kullanılmış ve %5 oranında kekik ve biberiye uçucu yağlarını ve bunların 1/1 oranında karışımını içeren ve uçucu yağ içermeyen filmlerle kaplanan örneklerle kıyaslamışlardır. Başlangıçta 5.87 olan pH değeri kontrol örneklerinde 12 günlük depolama sonunda 5.47'ye, uçucu yağ içermeyen filmle kaplı örneklerde 5.51'e, biberiye, kekik ve bu iki yağın karışımını içeren filmlerle kaplanan örneklerde ise sırasıyla 5.56, 5.59 ve 5.69'a düştüğünü belirlemişlerdir. Araştırmacılar, uçucu yağ içeren filmlerle kaplanan köftelerin depolama boyunca diğer örneklerden daha yüksek pH değeri göstermesini, vakum ortamda baskın olan laktik asit bakterilerinin uçucu yağ varlığında fazla gelişmemesine bağlamışlardır.

Kitosan ve jelatin karışımı esaslı filmler karides konsantresi ile zenginleştirilmiş ve ısıtma işlemi görmüş balık sucuklarının (sausage) muhafaza süresince pH değeri üzerine etkileri araştırılmıştır. Sucuk örnekleri 3 gruba ayrılmış ve birinci grup film çözeltisine daldırılarak, ikinci grup film ile sarılarak ve üçüncü grup da plastik ambalaj malzemesi ile sarılarak kaplanmıştır. Plastik malzeme ile sarılan örneklerin pH değeri başlangıçta 6.83 olarak belirlenmiş ve 22 günlük depolama sonucunda 6.57'ye düştüğü bildirilmiştir. Film çözeltisine daldırılarak kaplanan örneklerde pH'nın 42 günlük depolama sonunda çok az düşüş göstererek 6.26'ya ulaştığı, film ile sarılan örneklerde ise aynı süre sonunda 5 seviyelerine düştüğü belirlenmiştir (Alemán vd, 2016).

Domuz etinden üretilen tüketime hazır ısıtma işlemi görmüş sucukların (sausage) raf ömrünü uzatmak amacıyla karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen kitosan filmlerinin kullanıldığı bir başka çalışmada, kaplanmamış örneklerin pH'sının başlangıçta 6.35 olduğu ve 25 günlük depolama sonunda 6.09'a düştüğü bildirilmiştir. Kitosan film çözeltisine daldırılan sucukların başlangıç pH'sı 6.27 olarak belirlenmiş ve depolama sonunda 6.12'ye düştüğü saptanmıştır. Karanfil uçucu yağı ile hazırlanan kitosan film çözeltisine daldırılan sucuk örneklerinin başlangıç pH'sı 6.23 olarak belirlenmiş ve depolama sonunda 6.19'a düştüğü rapor edilmiştir. Karanfil uçucu yağı içeren çözeltiye daldırılan örneklerin daha az pH düşüşü göstermesi, uçucu yağ bileşiklerinin laktik asit bakterilerinin gelişmesini ve böylece laktik asit üretmelerini önlemesinden ileri geldiği bildirilmiştir (Lekjing, 2016).

Kimyon uçucu yağı ile hazırlanan kitosan film çözeltileri sürme yöntemi kullanılarak fermente sucuk (sausage) yüzeylerine uygulanmıştır. Kaplanmış

sucukların pH'sı depolama başlangıcında 4.96 olarak belirlenmiş ve depolama sonunda 5.29'a yükseldiği bildirilmiştir. Araştırmacılar, uçucu yağ içermeyen kitosan film çözeltisi ile kaplanan örneklerin de benzer pH değerlerine sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Hromiš vd, 2017).

Zamudio-Flores vd (2015), muz nişastası esaslı yenilebilir filmlerin yapısına, meyve esaslı bir antioksidan madde (betalain) ilave ederek frankfurter tipi sosislerin raf ömrü üzerine etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, betalain içeren ve içermeyen filmlerle kaplanmış sosislerin önemli bir pH değişimi göstermediğini, ancak kaplanmamış sosislerin depolama başlangıcında 6 olan pH seviyesinin depolama sonunda 4.5'e kadar düştüğünü belirlemişlerdir. Filmle kaplı sosis örneklerinin 18 günlük depolama boyunca stabil bir pH değişimi sergilediği, ancak depolamanın son gününde betalain içermeyen filmlerle kaplanan sosislerin daha düşük pH değerine sahip olduğu belirtilmiştir.

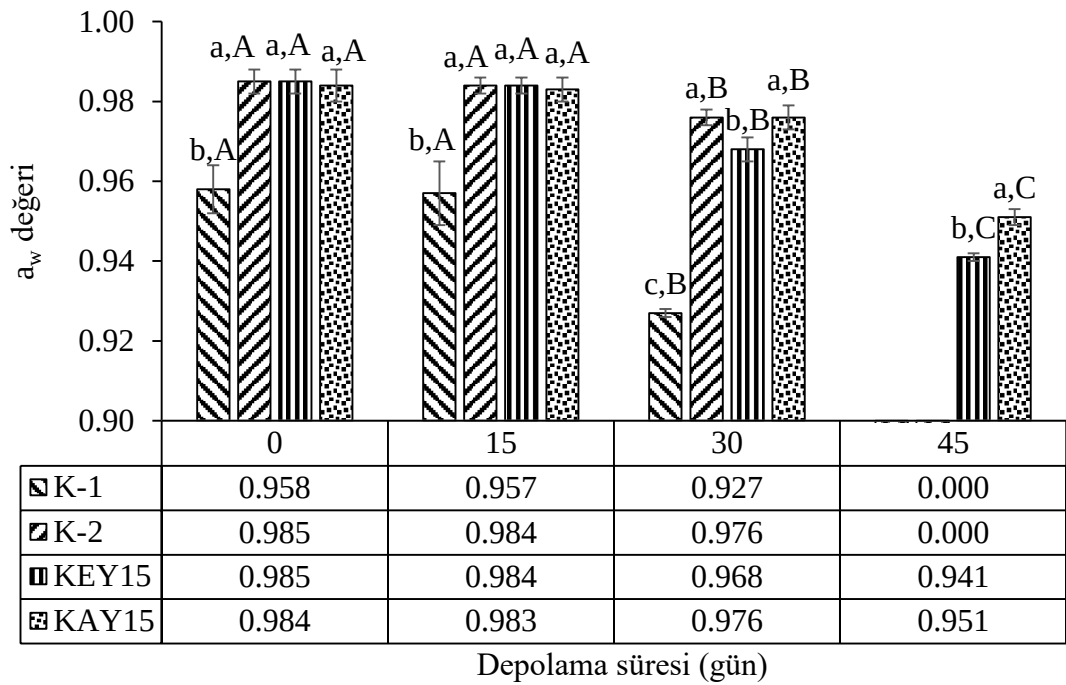
Bulgularımızda olduğu gibi, değişik araştırmacılar kaplanmış ve kaplanmamış et ve et ürünlerinin depolama süresince pH değerinin arttığını, ancak bu artışın uçucu yağ ilaveli filmlerle kaplanmış ürünlerde daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Depolamaya bağlı olarak pH değerinin artması, kaplanan örneklerde mikrobiyolojik faaliyetlerin devam ettiğini ve buna bağlı olarak bazik karakterdeki amonyak ve biyogen aminlerin oluştuğunu göstermektedir (Alparslan vd, 2014). Ancak, uçucu yağ katkılı filmlerle kaplanan et ve et ürünlerinin pH değişimi diğer kaplanmış veya kaplanmamış ürünlerle kıyaslandığında, uçucu yağ içeren filmlerle kaplı ürünlerin daha az pH artışı gösterdiği ve bu durumun, hem uçucu yağların hem de uçucu yağ katkılı filmlerin antimikrobiyal aktivite sergilemelerinden ileri geldiği düşünülmektedir.

5.6.2 Su aktivitesi (a_w)

Bir gıdanın su aktivitesi (a_w), gıda maddesinde bulunan suyun buhar basıncının aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına oranı olarak ifade edilmektedir. Gıda maddesindeki suyun yapıya ne şekilde bağlı olduğu, bazı kimyasal ve enzimatik reaksiyonlar ile mikrobiyolojik faaliyetler için kullanılabilirlik durumu ve derecesi su aktivitesinin belirlenmesi ile anlaşılabilir (Saldamlı ve Temiz, 2014). Bu açıdan bakıldığında, bir gıda maddesinin su aktivitesinin belirlenmesi ve bilinmesi, gıdaların

muhafaza koşullarının, süresinin ve muhafaza için uygulanacak işlemlerin belirlenmesinde önem arz etmektedir.

MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltileri ile kaplanan ve herhangi bir kaplama işlemi uygulanmayan sucuk dilimlerinin buzdolabında depolama süresince a_w değerleri Şekil 5.44'te verilmiştir. Sucuklarda mikrobiyolojik açıdan stabilite sağlamak ve raf ömrünün geliştirilebilmesi için a_w değerinin 0.90'ın altına düşmesi gerekmektedir (Çakır, 2010). Şekilden görüldüğü gibi, yenilebilir film çözeltisi ile kaplanan ve kaplanmayan tüm örneklerin a_w değerleri, depolama süresince 0.90'ın altına düşmemiş ve literatürde yer alan çalışmalardan daha yüksek a_w değeri sergilemişlerdir (Çakır, 2010; Kaban ve Kaya, 2006; Kaban ve Kaya, 2009; Sertdemirci, 2016).



Şekil 5.44. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince a_w değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki büyük harfler aynı örnekte günler arasındaki, küçük harfler ise aynı günde örnekler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Film çözeltisi ile kaplanmamış sucuk dilimleri, kaplanmış örneklerin hepsinden depolama boyunca daha düşük a_w değerleri göstermiş ve bu farkın istatistiksel açıdan önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Depolamanın 0, 15 ve 30. günlerinde kaplanmamış sucuk dilimlerinin daha düşük a_w değerine sahip olması, muhtemelen depolama boyunca daha hızlı kurumalarından kaynaklanmıştır. Ayrıca, film

günlük depolama boyunca tüm örneklerin a_w değerlerinin çok hızlı azalma gösterdiği, ancak filmle sarılan örneklerin a_w değerlerinin daha yavaş azalma eğiliminde olduğu bildirilmiştir. Bu durumun, filmlerin su buharı transfer hızlarının düşük olmasından ileri geldiği rapor edilmiştir (Chatli vd, 2014).

Rani vd (2016), serum proteini esaslı filmlerin yapısına sinamaldehit ilave etmişler ve tavuk eti esaslı emülsiyon ürünlerini filmlerle sardıktan sonra aerobik, modifiye atmosfer ve vakum ambalaj koşullarında paketlenmişlerdir. Filmle kaplanmayan örneklerin a_w değerlerinin, filmle kaplananlara kıyasla daha hızlı bir azalma gösterdiği ve filmlerin ürünlerden su buharının uzaklaşmasını önlediği bildirilmiştir. Aerobik koşullarda paketlenen filmle kaplı ve kapsız örneklerin a_w değerleri, diğer ambalajlarla paketlenen örneklerden daha düşük bulunmuştur. Bu durumun, hem filmlerin etkinliğinden, hem de vakum ve modifiye atmosfer paketlenen ürünün su buharı uzaklaşmasını daha iyi önlediğinden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Domuz eti dilimlerinin biberiye uçucu yağı içeren kitosan esaslı yenilebilir film çözeltilerine daldırılarak kaplandığı bir başka çalışmada, kaplama işleminin örneklerin a_w değerlerini önemli düzeyde azaltmadığı belirlenmiştir. Film çözeltisi ile kaplanmayan kontrol örneğinin a_w değeri başlangıçta 0.985 olarak belirlenmiş ve 15 günlük depolama sonunda bu değerin 0.973'e düştüğü saptanmıştır (Paparella vd, 2016).

Zimoch-Korzycka ve Jarmoluk (2017), et dilimlerini enzim ilaveli HPMC ve kitosan esaslı film çözeltisi püskürterek kaplamışlar ve vakum ambalaj koşullarında depolamışlardır. Kaplanmış örneklerin a_w değerleri üzerine enzim ilavesinin etkili olmadığı, ancak depolama süresince a_w değerinin önemli azalma gösterdiği bildirilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış tüm örneklerin a_w değerleri 0.919 ile 0.926 arasında belirlenmiştir.

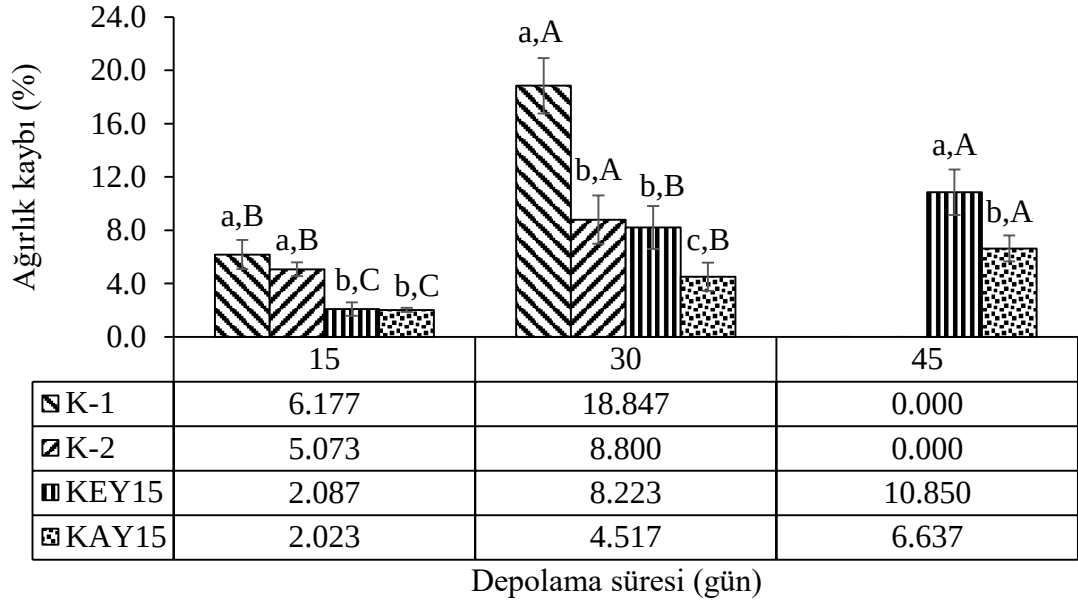
Görüldüğü gibi, MATE proteini esaslı yenilebilir filmlerle kaplanan ısıl işlem görmüş sucuk dilimlerinin a_w değerleri, literatürde yer alan değerlerle büyük ölçüde benzerlik göstermiştir. Film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimleri, kaplanmamış kontrol grubuna kıyasla daha yüksek a_w değeri sergilemiş ve bu durum muhtemelen, filmlerin sucuk dilimlerinden suyun uzaklaşmasını azaltmasından kaynaklanmıştır. a_w değerinin depolama süresince 0.90'ın altına düşmemesi, sucuk dilimlerinin mikrobiyolojik bozulmalara maruz kalabileceğini göstermektedir. Ancak,

uçucu yağ katkılı filmlerin antimikrobiyal aktivite sergilemesi, yüksek a_w değerine rağmen ürünlerin mikrobiyal açıdan stabil kalmasını sağlayabilir ve böylece sucuk dilimlerinin raf ömrü uzatılmış olabilir. Karanfil uçucu yağı katkılı filmler, en düşük SBG değerine sahip olduğundan a_w değeri depolama sonunda en yüksek bu film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimlerinde belirlenmiştir. Bu sonuçlar, karanfil uçucu yağ katkılı filmlerin ısıtıl işlem görmüş sucuk dilimlerinin raf ömrünün geliştirilmesi amacıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

5.6.3 Ağırlık kaybı

Taze ve dondurulmuş etlerin veya bu etlerden üretilen ürünlerin depolama boyunca nem kaybetmeleri üründe tekstür, aroma ve renk değişikliklerine neden olurken, aynı zamanda satış ağırlığının da azalmasına neden olmaktadır. Nem bariyer özelliği iyi olan yenilebilir film ve kaplamaların et ve ürünlerinde depolama boyunca meydana gelen ağırlık kaybını azaltması, et endüstrisi açısından oldukça önemlidir (Gennadios vd, 1997). Yenilebilir film çözeltilerine daldırılan sucuk dilimlerinin depolama süresince gösterdikleri ağırlık azalmaları Şekil 5.45'te verilmiştir. Ağırlık kaybının hesaplanmasında sucuk dilimlerinin başlangıç ağırlıklarından yararlanılmış ve bu nedenle depolama başlangıcındaki ağırlık kaybı 0 olarak kabul edilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, depolamanın 15. gününde film çözeltisi ile kaplanmamış sucuk dilimleri ile uçucu yağ içermeyen film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimleri arasında önemli bir ağırlık azalması olmazken ($p>0.05$), uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanan örnekler en düşük ağırlık kaybı değeri göstermiştir ($p<0.05$). Kekik ve karanfil uçucu yağı içeren film çözeltileri ile kaplanan örnekler arasında ağırlık kaybı açısından önemli bir farklılık belirlenmemiştir ($p>0.05$). Depolamanın 30. günü incelendiğinde, K-1 örnekleri ile diğer örnekler arasında önemli bir farklılık olduğu ($p<0.05$), ancak K-2 ve KEY15 örneklerinin benzer ağırlık kaybı gösterdiği görülmüştür ($p>0.05$). Bu durum muhtemelen, uçucu yağ içermeyen ve kekik uçucu yağı içeren filmlerin yüksek SBG değerine sahip olmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 5.45. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince ağırlık kayıpları. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Tüm örneklerin ağırlık kayıpları, depolama süresince artış göstermiş, ancak uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerinde bu artış daha az olmuştur. Karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimleri tüm depolama periyodunda en düşük ağırlık kaybı değerine sahip olmuş ($p < 0.05$) ve bu durum muhtemelen, bu filmlerin en düşük SBG değerine (Şekil 5.35) sahip olmasından kaynaklanmıştır.

Keçiyoynuzu zankı çözeltisine daldırılarak kaplanan sucuk örneklerinin depolama boyunca ağırlık azalması gösterdiği, kaplanmamış örneklerde bu azalmanın en yüksek olduğu ve farklı plastikleştirici kullanıldığında örneklerde meydana gelen ağırlık kaybının değişkenlik gösterdiği bildirilmiştir (Dilek vd, 2011). Araştırmacılar, film çözeltilerinin hazırlanmasında plastikleştirici olarak polietilen glikol 200 (PEG200) kullandıklarında ağırlık kaybının %13.10 ile %13.52 arasında, PEG400 kullandıklarında %14.23 ile %14.86 arasında ve gliserol kullandıklarında %14.35 ile 17.56 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Genelde, plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça örneklerde gözlemlenen ağırlık kayıpları da artmıştır. Aynı çalışmada, sucuk formülasyonuna sarımsak ilave edildiğinde ağırlık kaybının önemli ölçüde azaldığı ve film çözeltisi ile kaplama sonucunda bu azalmanın önemli olduğu da bildirilmiştir.

Hromiš vd (2017) geleneksel kurutulmuş fermente sucukların (sausage) yüzeyine, kimyon uçucu yağı ilave edilmiş kitosan film çözeltilerini fırça yardımıyla sürmüşler ve örnekleri film çözeltisi ile kaplamışlardır. İki aylık depolama sonunda kaplanmamış örneklerin nem değeri %22.19, kaplanmış örneklerinki ise %24 olarak belirlenmiş ve kaplama işleminin sucukların ağırlık kaybını önemli ölçüde azalttığını bildirmişlerdir. 7 aylık depolama sonunda kaplanmamış örneklerin nem miktarı %15.21 olurken, kaplanmış örneklerin nem miktarı %16.27 olarak belirlenmiştir.

%2.5 ve 5 oranında mısır ve zeytinyağı ile hazırlanan pektin ve jelatin/aljinat esaslı kılıfların ısıl işlem görmüş sucuk benzeri ürünlerin ağırlık kayıplarını önemli derecede etkilediği, kaplanmamış örneklerin daha fazla ağırlık kaybına maruz kaldığı ve yağ ilaveli filmlerle kaplanan örneklerin daha yüksek nem içeriğine sahip olduğu bildirilmiştir (Liu vd, 2007).

Az yağlı ısıl işlem görmüş sucuk benzeri ürünlerin serum proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplandığı bir başka çalışmada, 8 haftalık depolama boyunca kaplanmamış örneklerin ağırlık kayıpları %3.59 ile %13.3 arasında belirlenmiştir. Kaplanmış örneklere ait ağırlık kayıpları incelendiğinde, sonuçların kontrol örneklerinden oldukça düşük olduğu ve %1.85 ile 8.43 arasında değiştiği bildirilmiştir. Araştırmacılar, örnekler arasındaki bu farklılığı serum proteini esaslı filmlerin nem bariyer özellikleri ile ilişkilendirmişlerdir (Shon ve Chin, 2008).

Tyburcy ve Kozyra (2010) yüksek ve düşük oranlarda karragenan ve gliserol kullanarak hazırladıkları film çözeltilerine sabit oranlarda domuz yağı ve bal mumu ilave etmişler ve tütülenmiş-kurutulmuş sucuk (*kabanosy*) benzeri ürünleri çözelti içerisine daldırarak kaplamışlardır. 7 günlük depolama sonunda kaplanmamış örneklerin %25.8 ağırlık kaybı gösterdiğini, farklı emülsiyon çözeltilerine daldırılan örneklerin ise %13.7-15.9 arasında ağırlık kaybı gösterdiğini belirlemişlerdir. Depolama süresi 15 gün olduğunda ağırlık kayıplarının tüm örneklerde önemli ölçüde arttığı, kontrol örneklerinde %29.8 olduğu ve kaplanmış örneklerde ise %20.1 ile %22 arasında değiştiği bildirilmiştir. Araştırmacılar, film çözeltisindeki karragenan oranındaki artışların ağırlık kaybını önemli etkilemediğini, ancak gliserol miktarının yükselmesinin su buharı geçirgenliğini arttırmasından dolayı ağırlık kaybını da arttırdığını rapor etmişlerdir.

Domuz etinden üretilen frankfurter tipi sosisler betalain içeren muz nişastası esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanmış ve 4 °C'de 20 gün süreyle

depolanmıştır. Depolama sonunda kaplanmamış kontrol örnekleri %55.38 ağırlık kaybına sahip olurken, betalain içermeyen çözeltiye daldırılan örnekler %55.06 ve betalain içeren çözeltiye daldırılan örnekler de %53.46 ağırlık kaybına sahip olmuştur. Araştırmacılar, film çözeltisi ile kaplanmış örneklerin daha az ağırlık kaybı değerine sahip olduğunu, ancak bu farklılığın istatistiksel olarak önemli olmadığını belirtmişlerdir (Zamudio-Flores vd, 2015).

Sığır eti dilimlerinin farklı kaplayıcılarla kaplandığı ve 1, 3 ve 5 günlük depolama sonunda ağırlık kayıplarının belirlendiği bir çalışmada, et dilimleri kalsiyum kazeinat, soya protein izolatu, serum protein izolatu ve bunların CMC ile karışımları kullanılarak kaplanmıştır. Kalsiyum kazeinat ve serum proteini esaslı film çözeltilerine daldırılan et dilimleri, kaplanmamış ve serum proteini esaslı çözeltilerle kaplanmış örneklerle kıyasla en yüksek ağırlık kaybı göstermiş, en düşük ağırlık kaybı ise serum proteini esaslı kaplamalarda belirlenmiştir. Kalsiyum kazeinat ve soya proteini esaslı film çözeltilerine CMC ilavesinin örneklerin ağırlık kayıplarını önemli ölçüde azalttığı bildirilmiştir (Haque vd, 2009).

%10 ve 20 oranlarında jelatin çözeltilerine daldırılarak kaplanan domuz etlerinin buzdolabında 3, 5 ve 7 günlük depolama süresince ağırlık kayıpları incelenmiş ve ilk 5 günlük depolama süresince kaplanmamış örneklerle kaplanmış örnekler arasında önemli fark olmadığı tespit edilmiştir. Ancak, 7 günlük depolama sonunda jelatin çözeltilerine daldırılan etlerin daha az ağırlık kaybı gösterdiği, kaplanmamış örneklerin daha hızlı ağırlık kaybına maruz kaldığı ve bu durumun jelatinin yapısında bulunan prolin ve lösin gibi hidrofobik amino asitlerden kaynaklandığı bildirilmiştir (Herring vd, 2010).

Soya protein izolatu film çözeltisi ile kaplanan parça sığır etlerinin 4 °C’de 5 gün depolama boyunca ağırlık kayıpları incelenmiş ve kaplanmamış et dilimlerinin depolama süresince %6.74 ile %25.4 arasında ağırlık kayıpları gösterdiği, kaplanan et dilimlerine ait ağırlık kaybı sonuçlarının ise %5.51 ile %17.4 arasında olduğu belirlenmiştir. Araştırmada, kaplanmış etlerin kaplanmamış kontrol örneklerine kıyasla oldukça düşük ağırlık kaybı gösterdiği ve depolama boyunca her iki örnekte de ağırlık kaybının önemli miktarda arttığı, ancak bu artışın kaplanmış örneklerde daha yavaş gerçekleştiği bildirilmiştir (Shon vd, 2010).

Pişmiş sığır eti köftelerinin buğday glütenu, soya proteini, karrageenan ve kitosan esaslı film çözeltilerine daldırarak veya filmlerle sarılarak ambalajlandığı bir

çalışmada, örnekler buzdolabı koşullarında 3 gün süreyle depolanmış ve ağırlık kaybı yönünden incelenmiştir. Kontrol grubu olarak kaplanmamış ve PVC ambalaj ile sarılmış köfteler kullanılmıştır. Araştırmada, en yüksek ağırlık kaybının kaplanmamış kontrol örneklerinde meydana geldiği, film çözeltilerine daldırma yöntemiyle kaplamanın, filmle sarma şeklinde uygulanan kaplamaya kıyasla daha az ağırlık kaybına yol açtığı ve en düşük ağırlık kaybının her iki yöntemde de karrageenan kullanımı ile gerçekleştiği bildirilmiştir (Wu vd, 2000).

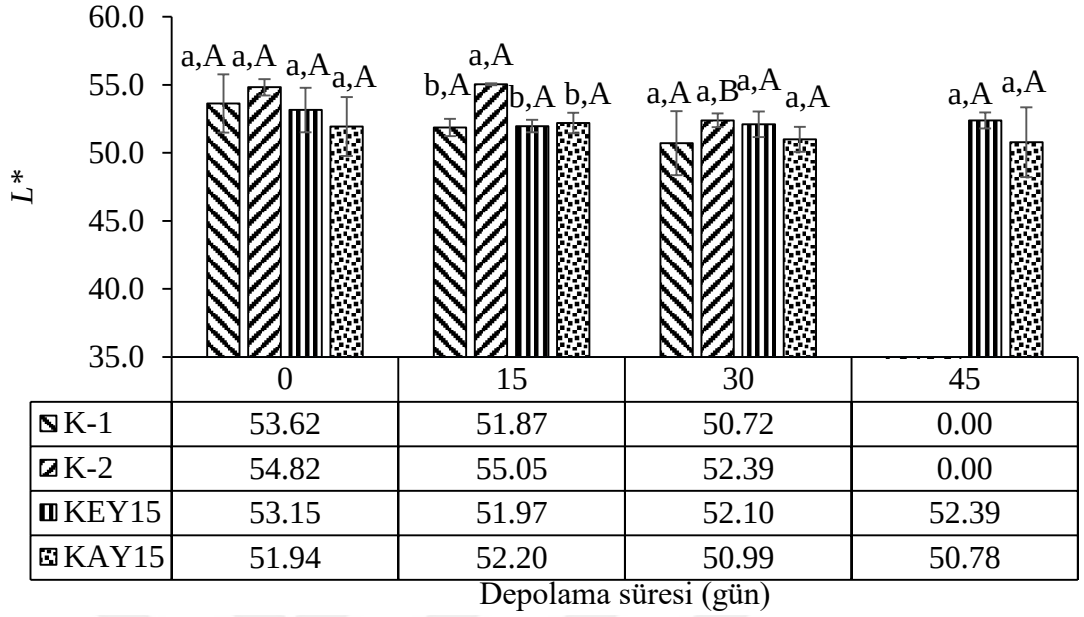
Wu vd (2001), pişmiş sığır eti köftelerini stearik asit veya tokoferol ile zenginleştirdikleri nişasta-aljinat karışımı film çözeltilerine daldırarak kaplamışlar ve buzdolabı koşullarında depolayarak 0, 2, 4 ve 6. günlerde analiz etmişlerdir. Kontrol grubu olarak kaplanmamış ve polyester ambalaj malzemesi ile kaplanmış köfteleri kullanmışlardır. Araştırmacılar, tüm örneklerde gözlemlenen ağırlık kaybının depolama süresince arttığını, kaplanmamış örneklerin depolama başlangıcından sonuna kadar %25 ağırlık kaybı ile en yüksek değeri gösterdiğini ve en düşük değerin polyester ile kaplanan örneklerde gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Stearik asit veya tokoferol içeren film çözeltileri ile kaplanan örneklerin ağırlık kayıpları, diğer örneklerden daha az olmuş ve bu durumun film çözeltilerinin yapısına ilave edilen hidrofobik bileşiklerden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Yenilebilir film ve kaplamaların et ve et ürünlerinde uygulanmasındaki temel amaçlarından biri, depolama süresince meydana gelen ağırlık kayıplarının azaltılmasıdır (Gennadios vd, 1997). Görüldüğü gibi, gerek elde etmiş olduğumuz bulgular ve gerekse literatürde yer alan çeşitli araştırma bulguları, depolama süresince örneklerin ağırlık kayıplarının arttığını, ancak yenilebilir filmlerle kaplanan örneklerde bu kayıpların daha az olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, MATE proteini esaslı yenilebilir filmler, et ve ürünlerinin kaplanmasında kullanılarak depolama süresince meydana gelen ağırlık kayıplarını azaltabilir ve böylece üreticiler için önemli ekonomik kazanç sağlanabilir.

5.6.4 Renk analizi

%4 MATE proteini ve %40 gliserol ile hazırlanan film çözeltisi ve %1.5 oranında kekik ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilen film çözeltileri kullanılarak

kaplanan sucuk dilimlerinin buzdolabında depolama süresince renk analizleri (L^* , a^* ve b^*) yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.46, 5.47 ve 5.48’de verilmiştir.



Şekil 5.46. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince L^* değerleri. Değerler 3 tekrerrün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekil 5.46’den görüldüğü gibi, sucuk dilimlerinin L^* değerleri 50.72 ile 55.05 arasında değişmiş ve sadece depolamanın 15. gününde örnekler arasında farklılık tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Uçucu yağ içermeyen MATE proteini esaslı film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin L^* değeri kaplanmamış ve uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanmış örneklerden daha yüksek bulunmuştur. Bu durum muhtemelen, uçucu yağ içermeyen film çözeltisine daldırılan sucuk dilimlerinin yüzeyinde parlak bir tabakanın oluşmasından kaynaklanmıştır. Depolamanın diğer günlerinde örnekler arasında önemli bir farklılık tespit edilmemiş ve L^* değeri açısından tüm örnekler benzer sonuçlar sergilemiştir.

Film çözeltisi ile kaplanmamış kontrol örneğine ait L^* değeri sonuçları depolama boyunca azalma göstermiş, ancak bu azalma istatistiksel olarak önemsiz olmuştur ($p > 0.05$). Uçucu yağ içermeyen film çözeltisi ile kaplanan sucukların L^* değerleri depolamanın ilk 15 gününde hafif bir artış göstermiş ve 30. günde tekrar azalmıştır ve bu değişim önemli olmuştur ($p < 0.05$). Diğer tüm örneklere ait L^* değeri sonuçları depolama boyunca önemli bir değişim sergilememiştir ($p > 0.05$).

Şahin vd (2017), kitosan çözeltisine daldırarak kapladıkları fermente sucuk dilimlerini modifiye atmosfer koşullarında muhafaza etmişler ve buzdolabında 90 gün boyunca depolamışlardır. Örneklerin L^* değerlerini depolama başlangıcında ve sonunda ölçmüşler ve başlangıçta kaplanmamış örneklerin L^* değerini 45.4 olarak belirlemişlerdir. Depolama sonunda kitosanla kaplanan örneklerin L^* değerinin başlangıca göre arttığı ve bu artışın istatistiksel açıdan önemli olduğu bildirilmiştir.

Plastik film ile sarılan, kitosan-jelatin-karides konsantresi karışım çözeltisine daldırılan ve aynı karışım çözeltisi ile üretilen filmlere sarılan ısıtılmış işlem görmüş balık sucuklarına ait L^* değerlerinin depolama süresince önemli bir değişim sergilemediği ve 75 civarında olduğu bildirilmiştir (Alemán vd, 2016). Kitosan ve karanfil uçucu yağı kullanılarak hazırlanan film çözeltilerine daldırılarak kaplanan ısıtılmış işlem görmüş domuz sucukları buzdolabı koşullarında 25 gün süreyle depolanmış ve depolama süresince L^* değerleri belirlenmiştir. Kaplanmamış örneklerin daha düşük L^* değerine sahip olduğu, ancak bu durumun kaplanmış örneklerle kıyaslandığında önemli olmadığı bildirilmiştir (Lekjing, 2016).

Liu vd (2007), pektin veya jelatin/sodyum kazeinat karışımı ile kapladıkları ısıtılmış işlem görmüş sucukları dondurarak depolamışlar ve depolama boyunca tüm sucuklara ait L^* değerlerinin azaldığını bildirmişlerdir. %2.5 zeytinyağı içeren jelatin/sodyum aljinat film çözeltisi ile kaplanan örneklerin depolama boyunca en yüksek L^* değerine sahip olduğu, %5 mısır yağı ile karıştırılan pektin film çözeltisinin ise diğer pektin çözeltileri ile kaplanan örneklerden daha yüksek L^* değeri sergilediği bildirilmiştir.

Serum proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan ısıtılmış işlem görmüş sucuk örneklerinin buzdolabı koşullarında 8 haftalık depolama süresince L^* değerleri ölçülmüş ve kaplanmamış kontrol örneklerinin 10.6, kaplanmış örneklerin ise 10.7 L^* değerine sahip olduğu bildirilmiştir. Depolama boyunca örneklerin L^* değerlerinin 4 haftaya kadar önemli değişim göstermediği, ancak 6 ve 8. haftalarda en düşük L^* değerine ulaşıldığı belirlenmiştir (Shon ve Chin, 2008).

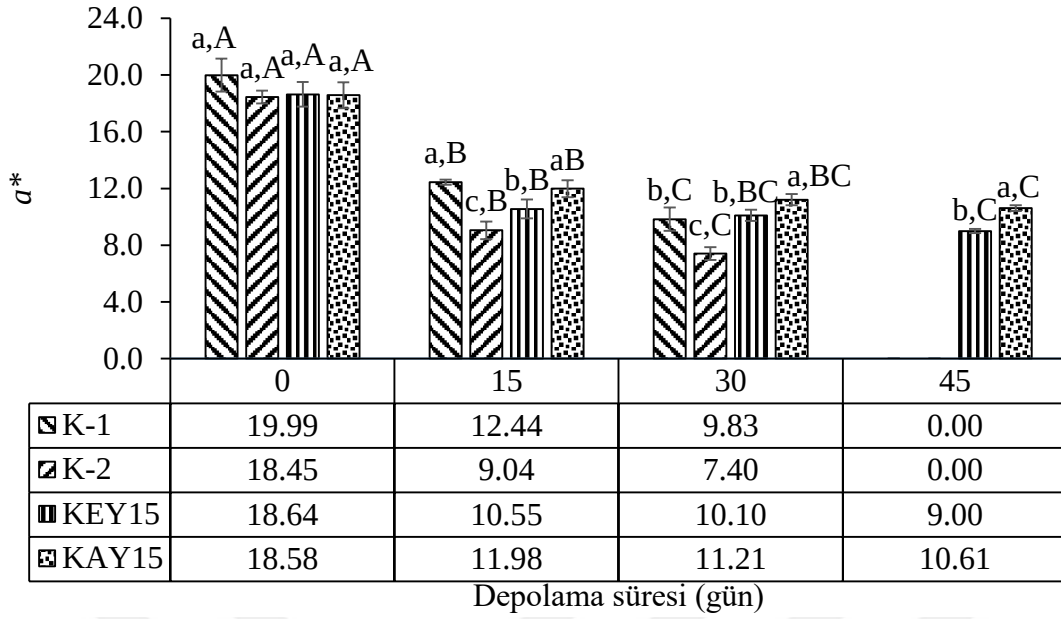
Yeşil çay ekstraktı ile zenginleştirilen kitosan esaslı filmler, pişmiş sucuklara (ısıtılmış işlem görmüş) sarılmış ve polietilen torbalarda buzdolabında aerobik koşullarda muhafaza edilmiştir. Muhafaza süresince kaplanmamış örneklerin L^* değerlerinin önemli artış gösterdiği ve bu durumun lipid oksidasyonu ve mikrobiyal bozulmadan kaynaklandığı bildirilmiştir. Kitosan filmler ile kaplı örneklerin kontrole kıyasla daha düşük L^* değerine sahip olduğu ve 12 günlük depolama periyodundan sonra L^*

değerinin arttığı belirlenmiştir. Ancak, yeşil çay ekstraktı ile zenginleştirilen kitosan filmleri ile sarılan sucuk örneklerine ait L^* değerlerinin depolama boyunca azaldığı tespit edilmiş ve bu durum yeşil çayın antioksidan ve antimikrobiyal etkisi ile açıklanmıştır (Siripatrawan ve Noipha, 2012).

Yenilebilir film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerine ait L^* değerlerinin depolamaya bağlı olarak genelde azalma gösterdiği, ancak uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile kaplanan sucuklarda bu azalmanın önemsiz olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar kitosan film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimlerinin modifiye atmosfer paketlenmesinden sonra buzdolabında depolanmasıyla da elde edilmiştir (Şahin vd, 2017). L^* değerlerine ait azalma, et ve ürünlerinde meydana gelen lipid oksidasyonu, kuruma ve mikrobiyal faaliyet sonucunda gerçekleşmektedir (Sertdemirci, 2016). Çeşitli araştırma sonuçlarına benzer olarak, sucuk dilimlerinden elde etmiş olduğumuz L^* değeri bulguları, uçucu yağ katkılı filmlerde depolama süresince değişmemiştir. Bu durum, uçucu yağların antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerine atfedilebilir (Tural, 2017).

Et ve et ürünlerinin tüketiciler tarafından kabul edilebilirliğini etkileyen en önemli renk parametresi kırmızılığın bir göstergesi olan a^* değeridir. Pozitif a^* değerleri kırmızılığı ifade ederken, negatif a^* değeri ürünlerde yeşilliğin bir göstergesidir (Rostamzad vd, 2016). MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimlerine ait a^* değerleri Şekil 5.47’de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, tüm depolama günlerinde en düşük a^* değeri K-2 örneklerinde belirlenmiştir. Depolama başlangıcında kaplanmış ve kaplanmamış örnekler arasında önemli bir fark gözlenmemiş ($p>0.05$), ancak diğer günlerde belirgin bir farklılık oluşmuştur. 15 günlük depolama sonunda en yüksek a^* değerleri K-1 ve KAY15 örneklerinde belirlenirken, en düşük değer K-2 örneğinde belirlenmiş ve bu örnekler arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanan örneklerin a^* değerleri kekik uçucu yağlı film çözeltisi ile kaplanan örneklerden depolamanın 15, 30 ve 45. günlerinde yüksek bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 5.47. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince a^* değerleri. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Et ve ürünlerinde depolamaya bağlı olarak a^* değerlerinin azalması, ürünlerin depolama süresince oksidasyona uğraması ile ilişkilendirilmektedir (Lekjing, 2016). Bu açıdan düşündüğümüzde, gerek karanfil uçucu yağının, gerekse de karanfil uçucu yağı katkılı filmlerin kekik uçucu yağından ve kekik uçucu yağlı filmlerden daha yüksek antioksidan kapasite sergilemesi, karanfil uçucu yağı katkılı film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin neden daha yüksek a^* değerlerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, depolama süresince örneklerin a^* değerlerinde meydana gelen azalma, ürünlerde gözlemlenen ağırlık kayıplarına bağlı olarak suyun uzaklaşmasıyla da ilgili olabilir. Karanfil uçucu yağı katkılı filmlerin, yağsız ve kekik uçucu yağı katkılı filmlerden daha düşük SBG değeri sergilemesi, bu çözeltiler ile kaplanan sucuk dilimlerinin daha yüksek a^* değerlerine sahip olmasını açıklamaktadır.

Kaplanmamış örneklere ait a^* değerleri depolama başlangıcında 19.99 iken, 30 günlük depolama sonunda 9.83'e düşmüştür. Uçucu yağ içermeyen film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin a^* değerleri daha hızlı azalma göstererek, 30 günlük depolama sonunda 7.40 seviyesine düşmüştür. KEY15 ve KAY15 örnekleri depolama süresi boyunca benzer azalma eğilimi göstermişler ve ilk 15 günlük depolama sonunda başlangıça kıyasla önemli bir azalma sergilemişlerdir ($p < 0.05$). 15. ve 30. günlerde

uçucu yağ katkılı filmlerle kaplanan örneklerin a^* değerleri arasında önemli bir farklılık gözlemlenmemiş ($p>0.05$), ancak 15. ve 45. günde belirlenen a^* değerleri arasındaki fark önemli olmuştur ($p<0.05$).

Şahin vd (2017), kitosan çözeltisine daldırarak kapladıkları fermente sucuk dilimlerini modifiye atmosfer ambalajla muhafaza etmişler ve buzdolabında 90 gün boyunca depolamışlardır. Örneklerin a^* değerlerini depolama başlangıcında ve sonunda ölçmüşler ve başlangıçta kaplanmamış örneklerin a^* değerini 15.9 olarak belirlemişlerdir. Depolama sonunda kitosanla kaplanan örneklerin a^* değerinin başlangıca göre azaldığı, kaplanmamış örneklerde 12.1'e ve kitosanla kaplanmış örneklerde ise 11.9'a düştüğü bildirilmiştir. Araştırmacılar, modifiye atmosfer ambalaj içerisine kitosanla kaplanan sucukların yanına oksijen süpürücü de yerleştirdiklerinde, örneklerin a^* değerinin 15.9'dan 12.7'ye düştüğünü belirlemişler ve bu durumu oksidasyon reaksiyonlarının geciktirilmesi ile açıklamışlardır.

Lekjing (2016), karanfil uçucu yağı ilaveli kitosan çözeltilerine daldırdığı ısıtılmış işlem görmüş sucukların buzdolabı koşullarında 25 günlük depolama boyunca a^* değerlerini kaplanmamış kontrol örneklerinde 20.89-23.07, uçucu yağ katkısız film çözeltisi ile kaplanan örneklerde 20.72-22.99 ve uçucu yağ katkılı film çözeltisi ile kaplanan örneklerde ise 20.56-22.66 arasında belirlemiştir. Depolama süresince a^* değerlerinin azaldığı, ancak bu azalmanın uçucu yağ katkılı filmlerde daha yavaş gerçekleştiği ve bu durumun karanfil uçucu yağının antioksidan etkisinden kaynaklandığı bildirilmiştir.

%2.5 ve 5 oranlarında mısır ve zeytinyağı ilaveli pektin veya jelatin/sodyum aljinat esaslı film çözeltileri ile kaplanan ısıtılmış işlem görmüş sucukların 6 günlük depolama boyunca a^* değerlerini inceleyen Liu vd (2007), pektin çözeltisi ile kaplanan örneklerin diğer çözeltiyle kaplanan örneklerden depolama sonunda daha yüksek a^* değerlerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar bu durumu, pektin filmlerinin daha düşük SBG değerine sahip olmasıyla açıklamışlardır.

Kuru fermente sucuk benzeri ürünlerin kitosan esaslı film çözeltisi ile kaplandığı bir başka çalışmada, kaplanmamış örneklerin a^* değerlerinin depolama başlangıcında ve sonunda sırasıyla 20.53 ve 7.04, kaplanmış örneklerin ise 19.16 ve 16.76 olduğu belirlenmiştir. Kaplanmış örneklerin ürün rengini depolama süresince başarılı bir şekilde koruduğu bildirilmiştir (Hromiš vd, 2013).

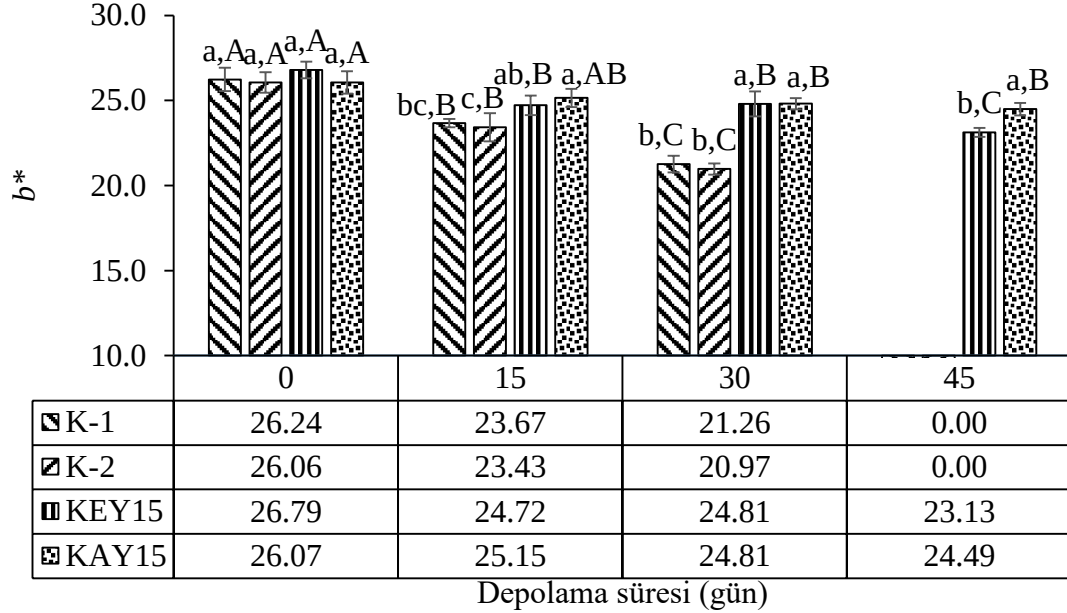
Serum proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan ısıtıl işlem görmüş sucuk örneklerine ait a^* değerleri depolama başlangıcında 10.9 olarak belirlenmiş ve 8 haftalık depolama sonunda 9.86'ya düştüğü bildirilmiştir. Depolama başlangıcında kaplanmamış ve kaplanmış sucuk örnekleri arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. Depolama süresince örneklerin a^* değerlerinin önemli azalma gösterdiği ve bu durumun nitrozomiyoglobinin denatürasyonundan kaynaklandığı araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür (Shon ve Chin, 2008).

Yeşil çay ekstraktı ile zenginleştirilen kitosan esaslı filmler pişmiş sucuk (ısıtıl işlem görmüş) örneklerine sarılarak uygulanmış ve daha sonra aerobik olarak polietilen torbalarda paketlenen sucuklar, buzdolabı koşullarında 20 gün süreyle depolanmıştır. Depolama süresince kaplanmamış kontrol örneklerine ait a^* değerlerinin daha hızlı azalma gösterdiği, sadece kitosanla sarılan örneklerin depolamanın 15. gününden sonra sabit a^* değerlerine sahip olduğu ve yeşil çay ekstraktı içeren kitosan filmlerine sarılan örneklerin ise depolama sonunda en yüksek a^* değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir (Siripatrawan ve Noipha, 2012). Araştırmacılar, filmle sarılan örneklerin daha stabil a^* değerlerine sahip olduğunu ve bu durumun kitosanın antimikrobiyal etkisinden ve yeşil çay ekstraktının antioksidan aktivitesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Betalain içeren muz nişastası esaslı filmlerle kaplanan frankfurter tipi sosis örneklerinin 20 günlük depolama süresince renk değerlerinin incelendiği başka bir çalışmada, kaplanmamış kontrol örneklerine ait a^* değerlerinin 20.41 ile 23.05 arasında olduğu ve depolama süresince önemli artış gösterdiği belirlenmiştir. Betalain içermeyen film çözeltisi ile kaplanan sosislerin a^* değerleri 19.95 ile 21.85 arasında belirlenirken, betalain içeren film çözeltisinin kullanılması durumunda a^* değerlerinin stabil kaldığı ve depolama başlangıcında 20.54 olan değerin depolama sonunda 20.35 olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar, bu durumu betalainin antioksidan kapasite sergilemesi ve film çözeltisi ile kaplanan sosislerin daha az kurumasıyla ilişkilendirmişlerdir (Zamudio-Flores vd, 2015).

Bulgularımızda da olduğu gibi, et ve ürünlerinin antioksidan ve antimikrobiyal etkiye sahip yenilebilir film çözeltileri ile kaplanması, ürünlerin a^* değerlerini önemli ölçüde etkilemiş ve bu durumun kaplanmış örneklerin daha az kurumasından ve kaplama materyallerinde bulunan antioksidan kapasiteye sahip bileşiklerden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Kaplanmamış, %4 MATE proteini ve %40 gliserol içeren film çözeltisiyle ve %1.5 oranında kekik ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilen film çözeltileriyle kaplanan sucuk dilimlerine ait b^* değerleri Şekil 5.48’de verilmiştir. b^* değerleri, pozitif değere sahip olduğunda analiz edilen örneğin sarı renkte olduğunu, negatif değere sahip olduğunda ise mavi rengin baskın olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 5.48. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince b^* değerleri. Değerler 3 tekrerrün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekilden görüldüğü gibi, depolama başlangıcında tüm örnekler benzer b^* değerlerine sahip olmuş ($p > 0.05$), ancak depolama süresince örneklerin b^* değerleri azalma eğilimi göstermiştir. 15 ve 30 günlük depolama sonunda kaplanmamış ve yağsız film çözeltisi ile kaplanan dilimlerin en düşük b^* değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Herhangi bir film çözeltisine daldırılmayan sucuk dilimleri depolama başlangıcında 26.24 b^* değerine sahip olmuş ve 30 gün sonunda b^* değeri 21.26 olarak tespit edilmiştir. Benzer durum yağ ilavesiz MATE proteini esaslı film çözeltileriyle kaplanmış sucuk dilimlerinde de belirlenmiş ve bu örneklerde depolama süresince gözlemlenen b^* değeri azalması, istatistiksel olarak önemli olmuştur ($p < 0.05$).

Kekik uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanan örneklerin b^* değerleri depolama başlangıcında 26.79 olarak belirlenmiş, 15. günde önemli azalma göstererek

24.72'ye düşmüş ve depolamanın son gününde de 23.13'e düşerek önemli azalma sergilemiştir ($p<0.05$). Karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinde ise b^* değerleri 0 ve 15. günlerde sırasıyla 26.07 ve 25.15 olarak belirlenmiş ve önemli değişim sergilememiştir ($p>0.05$). Benzer durum aynı örneklerde 30 ve 45. günlerde de tespit edilmiştir.

Şahin vd (2017), kitosan çözeltisine daldırarak kapladıkları fermente sucuk dilimlerini modifiye atmosfer ambalajla muhafaza etmişler ve buzdolabında 90 gün boyunca depolamışlardır. Örneklerin b^* değerlerini depolama başlangıcında ve sonunda ölçmüşler ve başlangıçta kaplanmamış örneklerin b^* değerini 18.0 olarak belirlemişlerdir. Depolama sonunda kitosanla kaplanmamış örneklerin b^* değerinin başlangıca göre arttığı ve bu artışın önemli olduğu bildirilmiştir. Kitosanla kaplanan örneklerin depolama başlangıcı ile sonunda sergilediği b^* değerleri arasında önemli fark olmadığı, kitosanla kaplama ve modifiye atmosfer birlikte uygulandığında depolama süresince b^* değerinin önemli düzeyde arttığı ve modifiye atmosfer ambalaj içerisine oksijen süpürücü yerleştirildiğinde b^* değerinin değişmediği belirlenmiştir.

Lekjing (2016), karanfil uçucu yağı ilaveli kitosan çözeltilerine daldırdığı ısıtılmış işlem görmüş sucukların buzdolabı koşullarında 25 günlük depolama süresi boyunca b^* değerlerini kaplanmamış kontrol örneklerinde 38.12-41.74 arasında, uçucu yağ katkısız film çözeltisi ile kaplanan örneklerde 38.04-41.80 arasında ve uçucu yağ katkılı film çözeltisi ile kaplanan örneklerde ise 38.45-41.89 arasında belirlemiştir. Depolama süresince b^* değerlerinin azaldığı, ancak bu azalmanın uçucu yağ katkılı filmlerde daha yavaş gerçekleştiği bildirilmiştir.

%2.5 ve 5 oranlarında mısır ve zeytinyağı ilaveli pektin veya jelatin/sodyum aljinat esaslı film çözeltileri ile kaplanan ısıtılmış işlem görmüş sucukların 6 günlük depolama boyunca b^* değerlerini inceleyen Liu vd (2007), jelatin/sodyum aljinat ve zeytinyağı film çözeltisi ile kaplanan örneklerin depolama başlangıcında daha yüksek b^* değerlerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar bu durumu, jelatin/sodyum aljinat filmlerinin daha yüksek b^* değerine sahip olmasıyla açıklamışlardır.

Kuru fermente sucuk benzeri ürünlerin kitosan esaslı film çözeltisi ile kaplandığı bir başka çalışmada, kaplanmamış örneklerin b^* değerlerinin depolama başlangıcında ve sonunda sırasıyla 13.69 ve 13.35, kaplanmış örneklerin ise 16.48'de sabit kaldığı

belirlenmiştir. Kaplanmış örneklerin ürün rengini depolama süresince başarılı bir şekilde koruduğu bildirilmiştir (Hromiš vd, 2013).

Serum proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan ısıl işlem görmüş sucuk örneklerine ait b^* değerleri depolama başlangıcında 7.84 olarak belirlenmiş ve 8 haftalık depolama sonunda 9.20'ye çıktığı bildirilmiştir. Depolama başlangıcında kaplanmamış ve kaplanmış sucuk örnekleri arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. Depolama süresince örneklerin b^* değerlerinin önemli artış gösterdiği ve bu durumun nitrozomiyoglobinin denatürasyonundan kaynaklandığı araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür (Shon ve Chin, 2008).

Yeşil çay ekstraktı ile zenginleştirilen kitosan esaslı filmler pişmiş sucuk (ısıl işlem görmüş) örneklerine sarılarak uygulanmış ve daha sonra aerobik olarak polietilen torbalarda paketlenen sucuklar, buzdolabı koşullarında 20 gün süreyle depolanmıştır. Depolama süresince kaplanmamış kontrol örneklerine ait b^* değerlerinin ilk 12 gün stabil olduğu, ancak daha sonra artış sergilediği belirlenmiştir. Kitosan filmle sarılan örnekler ile yeşil çay ekstraktı içeren kitosan filmleriyle sarılan örneklerin b^* değerlerinin depolamayla birlikte azalma gösterdiği, ancak bu azalmanın önemli olmadığı bildirilmiştir (Siripatrawan ve Noipha, 2012). Araştırmada, filmle sarılan örneklerin daha stabil b^* değerlerine sahip olduğu ve bu durumun kitosanın antimikrobiyal etkisinden ve yeşil çay ekstraktının antioksidan aktivitesinden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Betalain içeren muz nişastası esaslı filmlerle kaplanan frankfurter tipi sosis örneklerinin 20 günlük depolama süresince renk değerlerinin incelendiği başka bir çalışmada, kaplanmamış kontrol örneklerine ait b^* değerlerinin 10.80 ile 10.01 arasında olduğu ve depolama süresince azalma gösterdiği belirlenmiştir. Betalain içermeyen film çözeltisi ile kaplanan sosislerin b^* değerleri 9.05 ile 10.19 arasında belirlenirken, betalain içeren film çözeltisinin kullanılması durumunda b^* değerlerinin ilk 10 günlük depolama süresince azaldığı ve sonrasında stabil kaldığı bildirilmiştir (Zamudio-Flores vd, 2015).

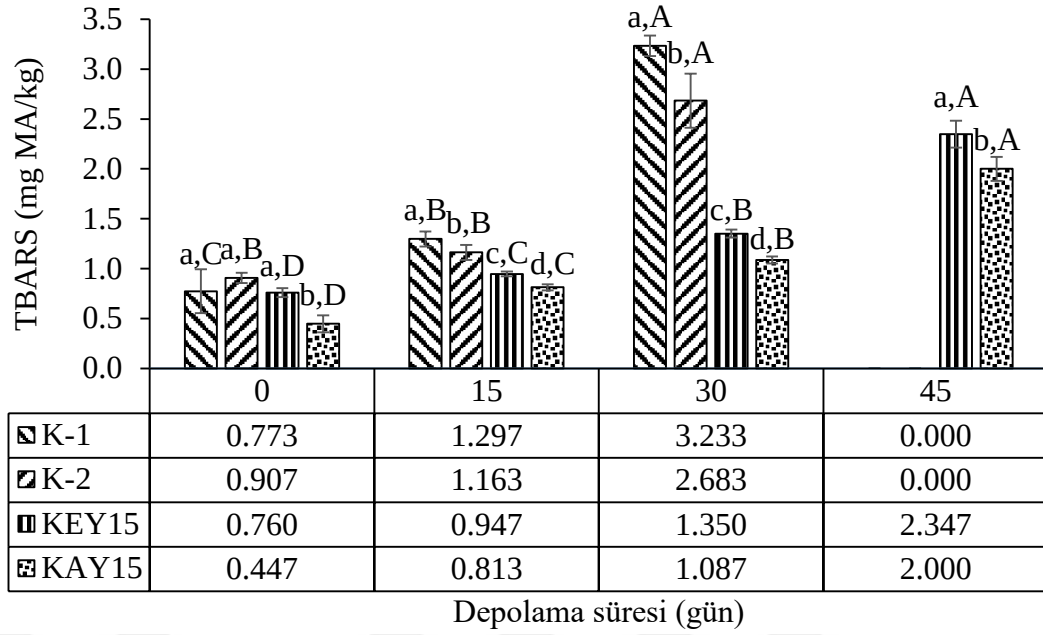
Görüldüğü gibi, MATE proteini esaslı film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerinin b^* değerleri, yapılan diğer çalışmalarda olduğu gibi depolama süresince muhafaza edilmiş, özellikle antimikrobiyal ve antioksidan özellikte katkıları içeren film çözeltilerinin kullanılması durumunda, önemli ölçüde renk stabilitesi sağlanmıştır. Gıda ürünlerinin tüketiciler tarafından tercih edilmesinde en önemli

etken olan renk stabilitesinin depolama süresince korunması, sucuk dilimlerinde antimikrobiyal ve antioksidan katkılı MATE esaslı yenilebilir film çözeltilerinin kullanımı ile mümkün olabilmektedir.

5.6.5 Tiyobarbitirik asit reaktif maddeleri (TBARS) sayısı

Yağlı gıdalarda bozulmanın önemli bir göstergesi olan TBARS sayısı testi ile lipid oksidasyonunun ikinci aşamasında oluşan aldehit ve keton gibi karbonil bileşiklerin konsantrasyonu belirlenebilmektedir. Bu bileşikler yağlı gıdalarda ransit olarak adlandırılan acı tat ve kokunun oluşmasına, gıdaların tüketilemez hale gelmesine ve raf ömürlerinin azalmasına neden olmaktadır (Andevari ve Rezaei, 2011; Üstün ve Turhan, 1999). İşlenmiş et ürünlerinde TBARS sayısı 1 ile 2 mg malonaldehit (MA)/kg örnek arasında olmalıdır. TBARS sayısının 2 mg MA/kg örnek seviyesinden daha yüksek olması durumunda ürünlerde duyuusal yönden acılaşıma hissedilebilmektedir (Gökarp vd, 1993).

MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltileri ile kaplanan ve herhangi bir kaplama işlemi uygulanmayan sucuk dilimlerinin buzdolabında depolama süresince TBARS sayıları Şekil 5.49’da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, depolamanın başlangıcında K-1, K-2 ve KEY15 örneklerine ait TBARS sayıları benzerlik gösterirken ($p>0.05$), KAY15 örneğinin TBARS sayısı diğer uygulamalardan önemli miktarda düşük bulunmuştur ($p<0.05$). Depolamanın 15. gününde tüm örnekler için TBARS sayıları önemli farklılık göstermiş ($p<0.05$) ve en yüksek değer 1.297 mg MA/kg ile K-1 örneğinde belirlenirken, bu değeri 1.163 mg MA/kg ile K-2 örneği izlemiştir. Kekik uçucu yağlı film çözeltisine daldırılan sucuk dilimlerinde 15 günlük depolama sonunda 0.947 mg MA/kg olarak belirlenen TBARS sayısı, karanfil uçucu yağlı film çözeltisi ile kaplanan örneklerden (0.813 mg MA/kg) önemli ölçüde yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Bu durum, karanfil uçucu yağının kekiğe kıyasla daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5.49. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince TBARS sayıları. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Herhangi bir film çözeltisi ile kaplanmayan ve yağsız film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin TBARS sayıları 30 günlük depolama sonunda sırasıyla 3.233 mg MA/kg ve 2.683 mg MA/kg olarak belirlenmiş ve aralarındaki fark önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Görüldüğü gibi, bu örnekler depolamanın 30. gününde 2 mg MA/kg seviyesinden daha yüksek düzeyde TBARS sayısına sahip olmuş ve sucuk dilimlerinin fazla miktarda acılaştığı tespit edilmiştir. Kaplanmamış örnekler ile kaplanmış örneklerin TBARS sayıları arasında gözlemlenen farklılığın nedeni, muhtemelen film çözeltisi ile kaplanan sucukların kısmen oksijen geçişini önlenmesinden dolayı daha az oksijene maruz kalmasına bağlanabilir. Kekik ve karanfil uçucu yağlarını içeren film çözeltileri ile sucuk dilimleri kaplandığında, TBARS sayısı açısından örneklerin kabul edilebilir sınır değerler aralığında olduğu ve karanfil uçucu yağlı örneklerin daha düşük TBARS değeri sergilediği görülmüştür ($p < 0.05$).

Depolamanın son periyodunda örneklerin TBARS sayıları oldukça fazla yükselmiş ve kekik uçucu yağlı film çözeltisi ile kaplanan örneklerin 2.347 mg MA/kg değeri sergilediği ve böylece kabul edilebilir sınır değerlerin üzerine çıktığı belirlenmiştir. Karanfil uçucu yağlı film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerinin

TBARS sayıları, kekik uçucu yağlı film çözeltisi ile kaplanan örneklerden daha düşük olmuş ($p<0.05$) ve kabul edilebilir sınır değerler arasında kalmıştır.

Tüm örneklerle ait TBARS sayıları depolama süresince önemli artış sergilemiş ($p<0.05$), ancak bu artış film çözeltileri ile kaplanan örneklerde daha yavaş gerçekleşmiştir. Uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanmış sucuk dilimlerinin depolama süresince sergilediği TBARS sayıları, diğer örneklerle kıyasla oldukça yavaş artış göstermiş ve bu durum muhtemelen, uçucu yağların antioksidan kapasitelerinden kaynaklanmıştır.

Şahin vd (2017), dilimlenmiş fermente sucukların kaplanmasında kekik uçucu yağı ile zenginleştirilen kitosan film çözeltilerini kullanmışlar ve kaplanmış örnekleri modifiye atmosfer ambalajlarda buzdolabında depolamışlardır. Kitosan çözeltisi ile kaplanmamış sucuk dilimlerinin TBA sayıları depolama başlangıcında 0.25 mg MA/kg olarak belirlenirken, depolama sonunda 0.60 mg MA/kg seviyesine çıktığı bildirilmiştir. Kitosan çözeltisi ile kaplanan örneklerin depolama sonunda 0.59, kekik uçucu yağı içeren örneklerin ise 0.58 mg MA/kg TBA sayısına sahip olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar, gerek kitosan kaplamanın, gerekse kekik yağı ilavesinin sucuklarda TBA değeri üzerine etkisinin önemli düzeyde olmadığını bildirmişlerdir.

Catarino vd (2017) kekik uçucu yağı ile zenginleştirdikleri serum proteini esaslı filmleri geleneksel Portekiz sucuklarına (*painho*-tütsülenmiş ve kuru kürlenmiş ve *alheira*-tütsülenmiş ve fermente edilmiş) uygulamışlar ve kaplama işleminin TBARS değerlerini önemli ölçüde azalttığını bildirmişlerdir. Kaplanmamış örneklerin TBARS sayıları arasında önemli bir farklılık olduğu ve bu durumun sucukların yağ oranlarının farklılığından kaynaklandığını rapor etmişlerdir.

Keçi eti dilimlerinin nisin ve sinamaldehit ile zenginleştirilen nişasta ve kitosan karışımı filmlere sarılarak polietilen torbalarda buzdolabı koşullarında muhafaza edildiği bir çalışmada, tüm örneklerin depolama süresince TBARS sayılarının arttığı bildirilmiştir. Nisin ve sinamaldehit ile zenginleştirilen filmlere sarılan et dilimleri, kaplanmamış örneklerden daha düşük TBARS sayısı göstermiş, sinamaldehit içeren filmlere sarılan örnekler de nisin içeren filmlere sarılan örneklerden daha düşük değer sergilemiştir. Örnekler arasındaki bu farklılık, kitosan ve sinamaldehitin antioksidan kapasitesiyle ilişkilendirilmiştir (Chatli vd, 2014).

Kimyon uçucu yağı ile hazırlanan kitosan film çözeltileri sürme yöntemi kullanılarak fermente sosislerin yüzeylerine uygulanmış ve 90 günlük olgunlaşma

periyodu sonunda sosislerin TBARS sayıları 0.40 mg MA/kg olarak belirlenmiştir. Depolama boyunca kaplanmamış ve kaplanmış sucuklar oksidasyona maruz kaldığından TBARS sayılarının arttığı, ancak bu artışın kaplanmış örneklerde daha az belirgin olduğu bildirilmiştir. 2 aylık depolama sonunda kaplanmamış ve kaplanmış örneklerin TBARS sayıları sırasıyla 0.94 ve 0.66 mg MA/kg olarak belirlenmiş ve aralarındaki fark önemli bulunmuştur. Araştırmacılar, kitosanla kaplama işleminin depolama süresince oksidasyonun bozulmaya neden olan etkilerini azalttığını ve uçucu yağların antioksidan kapasite sergilemesiyle lipidlerin oksidasyona uğramasının geciktirildiğini bildirmişlerdir (Hromiš vd, 2017).

Kimyon uçucu yağı katkılı kitosan çözeltisi fermente sucukların her iki yüzeyine fırçayla sürülerek kaplanmış ve 60 günlük depolama sonunda TBARS sayılarının 0.34'ten 3.31 mg MA/kg düzeyine çıktığı gözlemlenmiştir. Kaplanmamış örneklerin TBARS sayıları ise 0.34'ten 4.31 mg MA/kg seviyesine çıkmış ve belirgin bir artış göstermiştir. Depolamanın 150 güne kadar uzatılması durumunda kaplanmamış örneklerin TBARS sayısı 4.83 mg MA/kg düzeyine yükselmiş, buna karşın kaplanmış örneklerin TBARS sayısı daha çok artış göstererek 5.54 mg MA/kg olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar, kimyon uçucu yağı içeren kitosan film çözeltisiyle kaplama işleminin sucukların oksidatif stabilitesini 60 güne kadar çok iyi sağladığını, ancak 60. günden daha fazla depolama periyodunda oksidasyonu önleyemediğini tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, bu durumu kaplanmamış örneklerdeki doymamış yağ asidi/doymuş yağ asidi oranının daha yüksek olmasıyla açıklamışlardır (Hromiš vd, 2013).

Isıl işlem görmüş sucuk benzeri bir ürünün kateşin içeren kırmızı alg ekstraktı ile kaplandığı bir çalışmada, kaplanmamış kontrol örneklerinin TBARS sayılarının ilk 8 günlük depolama süresince arttığı, kaplanmış örneklerde ise depolamanın ilk 4 günü önemli düzeyde değişmediği belirlenmiştir. Kaplanmış örnekler depolamanın 8. gününde önemli artış göstermiş ve 8. gün ile 12. gün arasında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Araştırmacılar, kateşin içeren filmlerin sucuk dilimlerinin lipid oksidasyonunu geciktirdiğini ve böylece raf ömrünün uzamasına katkı sağladığını rapor etmişlerdir (Ku vd, 2008).

Lekjing (2016), karanfil uçucu yağı ilaveli kitosan çözeltilerine daldırdığı ısıl işlem görmüş sucukların buzdolabı koşullarında 25 günlük depolama süresi boyunca TBARS sayılarını incelemiştir. Sucukların başlangıç TBARS sayıları 1.97 ile 2.24

mg MA/kg arasında değişmiş ve kaplanmamış örneklerin TBARS sayıları en hızlı artış göstererek 25 günlük depolama sonunda yaklaşık 8 mg MA/kg seviyesine çıkmıştır. Uçucu yağ içermeyen kitosan çözeltisi ile kaplanan örneklerle, karanfil uçucu yağ katkılı kitosan çözeltisi ile kaplanan örnekler depolamanın ilk 15 günlük periyodunda benzer TBARS sayılarına sahip olmuş, ancak ilerleyen günlerde karanfil yağ katkılı örneklerin daha düşük TBARS değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Araştırıcılar, kitosanın metal iyonlarını bağlayıcı özelliğe sahip olmasından dolayı oksidasyon reaksiyonlarını geciktirebildiğini ve böylece kaslı gıdalarda acılaşmanın önlenebileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca, uçucu yağlarla kitosan çözeltilerinin zenginleştirilmesi, uçucu yağların antioksidan özelliklerinden dolayı uygulanan ürünlerde sinerjik etki göstermelerine katkı sağlayabildiği de rapor edilmiştir.

%2.5 ve 5 oranlarında mısır ve zeytinyağı ilaveli pektin veya jelatin/sodyum aljinat esaslı film çözeltileri ile kaplanan ısıl işlem görmüş sucukların 6 günlük depolama boyunca TBARS değerleri incelenmiş ve depolama süresince örneklerde meydana gelen lipit oksidasyonunun arttığı bildirilmiştir. Jelatin/sodyum aljinat esaslı çözeltiler ile kaplanan sucukların pektin esaslı kaplamalardan daha düşük TBARS değerine sahip olduğu, kaplama çözeltilerinde zeytinyağı kullanılması durumunda TBARS değerinin önemli düzeyde arttığı belirlenmiştir. Araştırıcılar, her iki kaplama materyalinin de TBARS sayısını önemli düzeyde arttırmadığını ve ürünlerde ransit tadın hissedilmediğini rapor etmişlerdir (Liu vd, 2007).

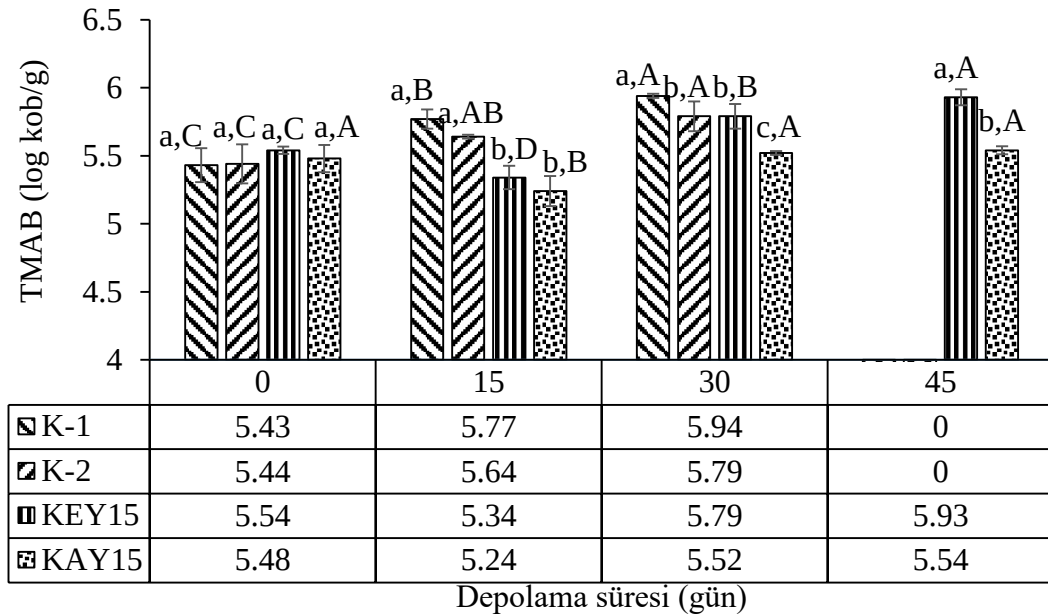
Görüldüğü gibi, mevcut çalışmada ve yukarıda belirtilen birçok çalışmada, yenilebilir film ve kaplama uygulamaları antioksidan özelliğe sahip bitki uçucu yağları ile zenginleştirildiğinde et ve ürünlerinde lipit oksidasyonu gecikmiş veya yavaşlamıştır. Bu etki, kullanılan uçucu yağ ve film üretiminde kullanılan malzemelerin çeşit ve oranına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Araştırmada kullanılan kekik ve karanfil uçucu yağlarının antioksidan kapasiteye sahip olduğu pek çok çalışmada da rapor edilmiş (Ghadermazi vd, 2017; Gul vd, 2018; Jemaa vd, 2018; Loizzo vd, 2015; Tohidi vd, 2017) ve bu etki kekik uçucu yağında bulunan timol ve karvakrol, karanfil uçucu yağında bulunan eugenol gibi biyoaktif bileşiklere bağlanmıştır (Ruberto ve Baratta, 2000). Ayrıca, sucuk dilimlerine uygulanan kaplama işlemi bariyer özellik sağlayarak ürünün atmosfer ile olan temasını ve oksijenin ürüne difüzyonunu yavaşlatmış ve bunun sonucunda lipit oksidasyonu kısmen engellenmiştir.

5.6.6 Mikrobiyolojik özellikler

Taze etlerin bozulması, esas olarak mikrobiyolojik yolla olmakta ve bozulmaya çeşitli mikroorganizmalar neden olurken, ana etken olarak bakteriler görülmektedir. Taze etler veya et ürünleri dondurulmaz veya ısıtma işlemine tabi tutulmazlarsa mikroorganizmalar hem bozulma, hem de gıda kaynaklı hastalık etmeni olabilirler (Gökalp vd, 1993). Kekik ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilen MATE proteini film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerinin depolama süresince toplam mezofilik aerobik bakteri (TMAB), toplam psikrofilik aerobik bakteri (TPAB), koliform bakteri ve *Staphylococcus aureus* sayıları yönünden analiz sonuçları bu bölümde tartışılmıştır.

5.6.6.1 Toplam mezofilik aerobik bakteri (TMAB) sayısı

Toplam mezofilik aerobik bakteri sayısı, birçok gıda maddesinde olduğu gibi et ve ürünlerinin de mikrobiyolojik yönden değerlendirilmesinde önemli bir ölçüttür. MATE proteini esaslı film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerinin TMAB sayıları Şekil 5.50’de verilmiştir.



Şekil 5.50. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince TMAB sayıları. Değerler 3 tekrarin ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekilden görüldüğü gibi, depolama başlangıcında K-1, K-2, KEY15 ve KAY15 örneklerine ait TMAB sayıları sırasıyla 5.43, 5.44, 5.54 ve 5.48 log kob/g olarak belirlenmiş ve örnekler arasında önemli bir fark tespit edilmemiştir ($p>0.05$). Depolamanın 15. gününde K-1 ve K-2 örneklerine ait TMAB sayıları benzer bulunmuş, ancak uçucu yağ katkılı film çözeltisi ile kaplanan örneklerden önemli ölçüde yüksek olmuştur ($p<0.05$). Bu durum muhtemelen, uçucu yağların antimikrobiyal aktivitelerinden kaynaklanmıştır. Depolamanın 30. gününde en yüksek TMAB sayısı 5.94 log kob/g ile K-1 örneğinde belirlenmiş, K-2 ve KEY15 örnekleri ile arasındaki fark önemli olmuştur ($p<0.05$). En düşük TMAB sayısı ise 5.52 log kob/g ile KAY15 örneğinde tespit edilmiş, diğer tüm örneklerden önemli ölçüde farklılık göstermiş ve benzer durum 45 günlük depolama sonunda da gözlemlenmiştir ($p<0.05$). Karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanan örneklerin daha düşük TMAB sayısına sahip olması, bu yağın yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Depolamaya bağlı olarak örnekler incelendiğinde, K-1 ve K-2 örneklerinin TMAB sayıları artış göstermiş, ancak bu artış K-1 örneğinde daha belirgin olmuştur. K-2 örneğinde depolamanın başlangıcı ve 15. günlerinde önemli bir fark belirlenirken ($p<0.05$), 15. gün ile 30. günlerde tespit edilen TMAB sayıları benzer olmuştur ($p>0.05$). Bu durum MATE proteini film çözeltisi ile kaplama işleminin ürünlerde mikrobiyal gelişmeyi kısmen yavaşlatması ile ilişkilendirilebilir. Kekik uçucu yağı ile zenginleştirilen film çözeltileri ile kaplanmış örnekler incelendiğinde, depolamanın 15. gününde TMAB sayısında önemli bir azalma gözlemlenmiş ($p<0.05$), ancak 30. ve 45. günlerde TMAB sayısı artmıştır ($p<0.05$). Benzer durum karanfil uçucu yağı ile hazırlanan film çözeltileri ile kaplanmış sucuklarda da belirlenmiş, ancak 30. ve 45. günlerdeki değişim önemsiz olmuştur ($p>0.05$). Uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanmış örneklerde depolamanın ilk 15 gününde gözlemlenen azalma, muhtemelen uçucu yağların antimikrobiyal aktivitelerinden kaynaklanmış, ancak bu etki 15. günden sonra azalmış ve TMAB sayıları artmıştır. Uçucu yağların depolamaya bağlı olarak antimikrobiyal aktivitelerinin azalması, depolama süresince uçucu yağların film matrisinden buharlaşarak uzaklaşması ile açıklanabilir.

Şahin (2013), kekik yağı ile zenginleştirilen kitosan esaslı film çözeltileri ile kapladığı dilimlenmiş fermente sucukları modifiye atmosferde paketlenerek buzdolabında 106 gün süreyle depolamış ve örneklerin TMAB sayılarını başlangıçta

8.53 log kob/g olarak belirlemiştir. Yenilebilir film çözeltisi ile kaplanmamış örneklerin TMAB sayıları depolama sonunda 7.51 log kob/g seviyesine düşerken, kitosan film çözeltisi ile kaplanan örneklerin TMAB sayıları 5.01 log kob/g'a ve kekik uçucu yağı içeren kitosan film çözeltisi ile kaplanan örneklerin ise 5.07 log kob/g'a düştüğü bildirilmiştir. Araştırmacı, depolamanın sonunda kitosan kaplama uygulamasının kontrol grubuna göre, TMAB sayısında yaklaşık 3.5 log birimlik azalma gösterdiğini ve bu durumun pozitif yüklü kitosanın negatif yüklü hücre zarı ile etkileşimi sonucu hücre zarı geçirgenliğinin değişmesinden kaynaklandığını bildirmiştir.

Fermente sucukların kitosan film çözeltisi ile kaplandıktan sonra içerisine oksijen süpürücü yerleştirilen veya yerleştirilmeyen modifiye atmosfer şartlarında 91 gün süreyle depolandığı bir çalışmada, tüm örneklerin başlangıç TMAB sayıları 8.52 log kob/g olarak belirlenmiştir. Oksijen süpürücü içeren modifiye atmosferde paketlenmiş sucuk dilimleri dışındaki tüm örnekler, 91 günlük depolama sonunda TMAB sayılarında önemli azalma göstermiştir. Oksijen süpürücü içeren ve içermeyen modifiye atmosfer paketlerde ambalajlanan kitosanla kaplanmış örneklerin TMAB sayıları depolama sonunda sırasıyla 3.2 ve 3.5 log kob/g azalma göstermiştir (Şahin vd, 2017).

Catarino vd (2017) kekik uçucu yağı ile zenginleştirdikleri serum proteini esaslı filmleri geleneksel Portekiz sucuklarına (*painho*-tütsülenmiş ve kuru kürlenmiş ve *alheira*-tütsülenmiş ve fermente edilmiş) uygulamışlar ve kaplama işleminin TMAB sayılarını önemli ölçüde azalttığını bildirmişlerdir. Tütsülenmiş ve kuru kürlenmiş sucukların film çözeltisi ile kaplanması TMAB sayılarını 103 gün sonunda 10^7 kob/g'a yaklaştırmış, kaplanmamış örnekleri 83 günde yaklaştırmıştır. Araştırmacılar, benzer sonuçları tütsülenmiş ve fermente edilmiş sucuklarda da belirlemiş ve depolama süresinin kaplama işlemiyle 15 gün daha uzadığı bildirilmiştir.

Lekjing (2016), karanfil uçucu yağı ilaveli kitosan çözeltilerine daldırdığı ısıtılmış işlem görmüş sucukların buzdolabı koşullarında 25 günlük depolama süresi boyunca TMAB sayılarını incelemiş ve depolama başlangıcında 1.35 ile 1.43 log kob/g arasında olan TMAB sayılarının depolama boyunca tüm örneklerde arttığını tespit etmiştir. Kaplanmamış örneklerde 15 günlük depolama sonunda 6 log kob/g sınır düzeyinin aşıldığı, sadece kitosan film çözeltisi ile kaplanan örneklerde 20-25 gün arasında ve karanfil yağı içeren kitosan film çözeltisi ile kaplanan sucuklarda ise 25 gün sonunda

sınır düzeyinin aşıldığı bildirilmiştir. Araştırmacı, sadece kitosanla kaplanan örneklerde TMAB sayısının azalmasını, kitosanın patojen ve bozulmaya neden olan mikroorganizmaların hücre zarlarının geçirgenliğini etkileyerek inaktif hale gelmeleriyle ilişkilendirmiştir. Karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen film çözeltileri ile kaplanmış örneklerin daha düşük TMAB sayısına sahip olması ise karanfil uçucu yağında bulunan eugenol aktif maddesi ile açıklanmıştır. Eugenol'un, hücre içerisinde proteaz ve amilaz üretimini sınırlandırdığı, hücre zarı geçirgenliğini bozduğu ve hücre lizisine neden olduğu bildirilmiştir.

Zataria multiflora Boiss uçucu yağı ve üzüm çekirdeği ekstraktı ile zenginleştirilen kitosan filmlerinin mortadella salamalarına uygulandığı bir çalışmada, kaplanmamış, uçucu yağ ve ekstrakt içermeyen, %0.5 uçucu yağ içeren, %1 uçucu yağ içeren, %1 üzüm çekirdeği ekstraktı içeren, %1 ekstrakt ve %0.5 uçucu yağ içeren ve %1 ekstrakt ve %1 uçucu yağ içeren filmlerle örnekler kaplanmıştır. Buzdolabında aerobik koşullarda 21 gün süreyle depolanan örneklerin tümünde TMAB sayısının arttığı, en fazla artışın kaplanmamış ve katkısız film ile kaplanmış örneklerde gözlemlendiği bildirilmiştir. 21 günlük depolama sonunda en düşük TMAB sayısı ise %1 üzüm çekirdeği ekstraktı içeren filmlerle kaplanan örneklerde görülmüştür (Moradi vd, 2011).

Domuz eti dilimleri kaplanmadan, kitosan çözeltisine daldırıldıktan sonra, %2 ve %4 keklik otu uçucu yağı içeren kitosan çözeltilerine daldırıldıktan sonra modifiye atmosfer paketlere yerleştirilmiş ve buzdolabında 15 gün süreyle depolanmıştır. Başlangıçta tüm örneklerde 4.8 log kob/g düzeyinde bulunan TMAB sayısı, kaplanmamış örneklerde 13 gün sonunda 7 log kob/g düzeyine ulaşmıştır. Depo koşullarında 3 saat bekleme sonunda kontrol örneğinin TMAB sayısı sabit kalırken, kitosanla veya uçucu yağ içeren kitosan çözeltileri ile kaplanmış örneklerde yaklaşık 1.9 log kob/g düzeyinde bir azalma gözlemlenmiştir. Kitosanla kaplanmış örnekler 15 günlük depolama sonunda yaklaşık olarak başlangıç TMAB sayısına ulaşmış, ancak uçucu yağ katkılı kitosan çözeltileri ile kaplanan örnekler oldukça düşük TMAB sayısı sergilemiştir. Uçucu yağ konsantrasyonunun artması depolama boyunca TMAB sayılarının daha düşük düzeylerde kalmasına yol açmıştır. Araştırmacılar, kaplanmamış kontrol örneklerinin 12 gün sonunda kabul edilebilir sınır (7 log kob/g) TMAB sayısının üzerine çıktığını, kitosanla kaplama işlemiyle ticari olarak 10 gün olan depolama süresinin, 18 güne kadar çıkarılabileceğini, uçucu yağ katkılı kitosan

daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. 12 günlük depolama sonunda tüm örneklerin yaklaşık 7 log kob/g düzeyinde TMAB sayısına sahip olduğu ve bu durumun vakum ambalaj ile paketlenen örneklerde laktik asit bakterilerinin baskın mikroflora olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir.

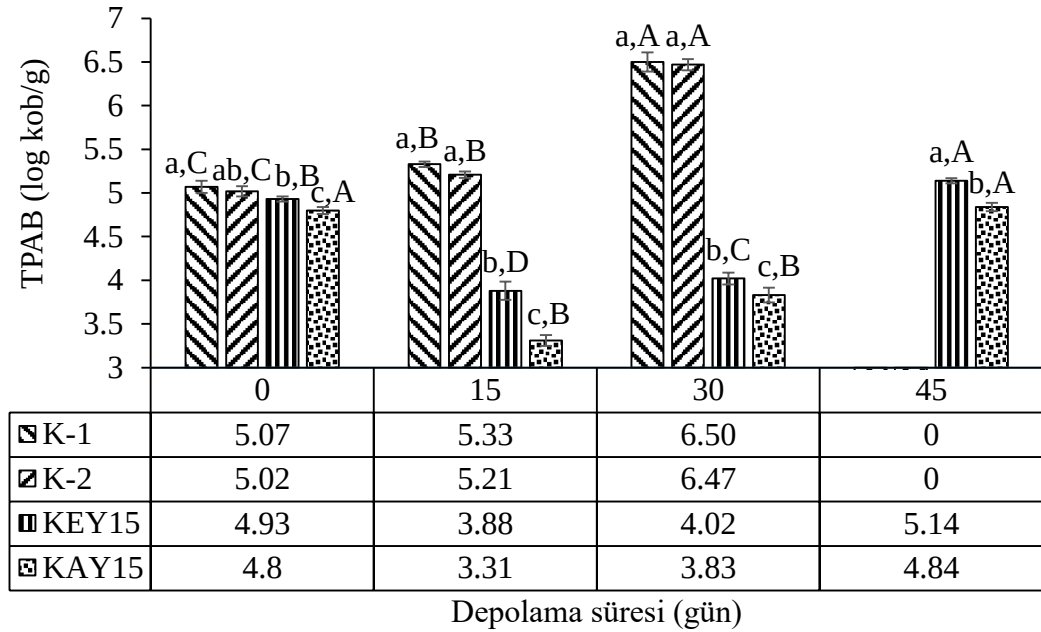
Yapılan literatür incelemeleri, depolama süresince kaplanmış veya kaplanmamış örneklerin TMAB sayılarının arttığını, ancak antimikrobiyal madde içeren filmlerle kaplanan örneklerde bu artışın daha yavaş gerçekleştiğini ve et ürünlerinin raf ömrünü uzattığını göstermektedir. Mevcut çalışmadan elde ettiğimiz bulgulardan da anlaşılacağı üzere, karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimleri depolama süresince en düşük TMAB sayısına sahip olmuştur. Bu durum muhtemelen, hem karanfil uçucu yağının hem de karanfil uçucu yağı katkılı filmlerin, kekik uçucu yağından ve kekik uçucu yağı katkılı filmlerden daha yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olmasından kaynaklanmıştır. Sonuç olarak, karanfil uçucu yağı katkılı MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltileri ile sucuk dilimlerinin kaplanması, TMAB gelişimini yavaşlatarak sucukların raf ömrü stabilitesinin artmasına önemli katkı sağlamıştır.

5.6.6.2 Toplam psikrofilik aerobik bakteri (TPAB) sayısı

Psikrofil mikroorganizmalar, soğuk koşullarda gelişebildiğinden, et ve ürünlerinin soğuk koşullarda depolanması süresince psikrofilik mikroorganizma sayısının belirlenmesi ve gelişiminin engellenmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla, MATE proteini esaslı yenilebilir filmlerle kaplanan sucuk dilimlerinin buzdolabı koşullarında depolama süresince toplam psikrofilik aerobik bakteri (TPAB) sayıları belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 5.51’de verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, tüm örneklerin TPAB sayıları depolama başlangıcında 5.07 ile 4.8 log kob/g arasında belirlenmiş ve K-1 örneği ile K-2 örneği ve K-2 örneği ile KEY15 örneği TPAB sayıları açısından benzerlik göstermiştir ($p>0.05$). Depolama başlangıcında en düşük TPAB sayısı karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimlerinde belirlenmiştir ($p<0.05$). Depolamanın 15. gününde K-1 ve K-2 örnekleri sırasıyla 5.33 ve 5.21 log kob/g TPAB sayılarına sahip olmuş ve istatistiksel olarak benzer bulunmuştur ($p>0.05$). Uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile kaplanmış örneklerle ait TPAB sayıları K-1 ve K-2 örneklerinden önemli

ölçüde farklı olmuş ($p<0.05$), KEY15 ve KAY15 örnekleri de kendi içlerinde farklılık göstermiştir ($p<0.05$). Bu durum TMAB sayılarında da ifade ettiğimiz gibi, karanfil uçucu yağının daha yüksek antimikrobiyal aktivite sergilemesiyle açıklanabilir. Benzer durum 30 günlük depolama sonunda da tespit edilmiş ve uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile muamele edilen örnekler, hem kendi aralarında, hem de diğer örneklerden farklılık göstermiştir ($p<0.05$). K-1 ve K-2 örnekleri, 30 günlük depolama sonunda bozulduğundan 45. günde analiz edilmemiştir. Depolama sonunda KEY15 örneği 5.14 log kob/g TPAB sayısına sahip olurken, KAY15 örneği 4.84 log kob/g değerine sahip olmuş ve her iki örnek arasında önemli farklılık tespit edilmiştir ($p<0.05$).



Şekil 5.51. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince TPAB sayıları. Değerler 3 tekerrürün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p<0.05$).

Depolama sürelerine bağlı olarak örnekler incelendiğinde, depolama başlangıcında 5.07 ve 5.02 log kob/g olan K-1 ve K-2 örneklerinin TPAB sayıları, depolama süresince önemli artış göstermiş ($p<0.05$) ve 30 günlük depolama sonunda sırasıyla 1.43 ve 1.45 log'luk bir artış olmuştur. Bu durum, uçucu yağ içermeyen MATE proteini film çözeltileri ile kaplama işleminin sucuk dilimleri üzerinde önemli bir koruyucu etkiye sahip olmadığını göstermektedir. Kekik ve karanfil uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile muamele edilen örneklerin TPAB sayıları, depolamanın 15

günlük periyodunda sırasıyla 1.05 ve 1.49 log düzeyinde azalma göstermiş ve 45 gün sonunda örneklerin TPAB sayıları sırasıyla 5.14 ve 4.84 log kob/g olarak belirlenmiştir. Depolama süresince örneklerin TPAB sayılarının artması beklenen bir durumdur, ancak bu artış uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanmış örneklerde oldukça düşük olmuş ve KAY15 örneğinin TPAB sayısı 45 gün sonunda başlangıç TPAB sayısına benzer bulunmuştur ($p>0.05$). Bu durum KEY 15 örneğinde gözlemlenmemiş ve 45 gün sonunda belirlenen TPAB sayısı, başlangıç değerinden 0.21 log fazla bulunmuştur.

Lekjing (2016), karanfil uçucu yağı ilaveli kitosan çözeltilerine daldırdığı ısıtılmış işlem görmüş sucukların buzdolabı koşullarında 25 günlük depolama süresince TPAB sayısını incelemiş ve depolama başlangıcında kaplanmamış, kitosanla kaplanmış, kitosan ve karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanmış örneklerde 1.39 ile 1.51 log kob/g arasında TPAB sayısı tespit etmiştir. Kaplanmamış örneklerde 10 günlük depolama sonunda 6 log kob/g olan sınır düzeyi aşılrken, sadece kitosan film çözeltisi ile kaplanan örneklerde 25 gün sonunda aşılmıştır. Karanfil yağı içeren kitosan film çözeltisi ile kaplanan sucuklarda ise depolama süresince kabul edilebilir sınır değerin aşılmadığı belirlenmiştir.

%1 kitosan ve %1 HPMC karışımına %0, 0.05 ve 0.1 oranlarında selüloz enzimi ilavesi ile hazırlanan film çözeltileri, 20 mm kalınlığındaki domuz eti dilimleri yüzeyine püskürtülmüş ve daha sonra poliamide/polietilen torbalarda 4 °C’de 14 gün boyunca depolanmıştır. Araştırmacılar, %0.1 selüloz enzimi içeren film çözeltisi ile kaplanan örneklerin TPAB sayısının kontrol örneklerine kıyasla 7 günlük depolama sonunda 0.59 log, 14 günlük depolama sonunda ise 1.46 log düzeyinde azaldığını ve bu azalmanın kaplama çözeltisinde bulunan kitosan ile ilişkili olduğunu rapor etmişlerdir (Zimoch-Korzycka ve Jarmoluk, 2017).

Kaplanmamış ve %2, 4 ve 6 oranlarında hazırlanan aljinat çözeltilerine daldırılarak kaplanmış manda eti köftelerinin psikrofil mikroorganizma sayıları başlangıçta sırasıyla 2.18, 1.60, 1.48 ve 1.30 log kob/g olarak belirlenmiştir. 21 günlük depolama sonunda örneklerin TPAB sayılarının arttığı ve sırasıyla 3.65, 3.40, 3.48 ve 3.48 log kob/g düzeyine çıktığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, aljinat çözeltileri ile kaplama işleminin köftelerin TPAB sayılarını tüm depolama sürelerinde önemli ölçüde azalttığını rapor etmişlerdir (Chidanandaiah vd, 2009).

%0.1 ve 0.2 oranlarında keklik otu ve karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen serum proteini esaslı film çözeltilerine tavuk göğüs etleri daldırılarak kaplanmış ve polipropilen paketlerde buzdolabında aerobik koşullarında 13 gün süreyle depolanmışlardır. Kaplanmamış ve kaplanmış tüm örneklerde başlangıç TPAB sayısı 3.43 log kob/g olarak belirlenmiş ve kaplanmamış örneklerde 13 günlük depolama sonunda bu değer 7.03 log kob/g düzeyine çıkmıştır. Keklik otu uçucu yağ ile zenginleştirilen çözeltilere daldırılan örneklerin TPAB sayıları ilk 3 günlük periyotta %0.1 oranı için 0.15 log ve %0.2 oranı için 0.59 log azalma göstermiştir. Araştırmacılar, keklik otu uçucu yağı ile hazırlanan film çözeltileri ile muamele edilen tavuk etlerinin karanfil uçucu yağından daha düşük TPAB değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, aynı çalışmada tavuk etleri doğrudan uçucu yağ çözeltilerine daldırılmış ve aynı koşullarda depolama sonucunda TPAB sayılarının keklik otu ve karanfil uçucu yağları için 3 log kob/g'dan sırasıyla 9.19 ve 9.50 log kob/g düzeyine çıktığı rapor edilmiştir (Pan vd, 2014).

Et ve ürünlerinin soğukta depolanmasında raf ömrünü sınırlayan psikrofilik bakteriler, karanfil uçucu yağı katkılı film çözeltisi kullanılması durumunda sucuk dilimlerinin TPAB sayılarını önemli ölçüde azaltmış ve 45 günlük depolama sonunda başlangıç TPAB sayısına çok yakın bir değere ulaşmıştır. Bu durum muhtemelen, karanfil uçucu yağındaki etken madde olan eugenol'un, hücre içerisinde proteaz ve amilaz üretimini sınırlandırması, hücre zarı geçirgenliğini bozması ve hücre lizisine neden olmasından kaynaklanmıştır (Lekjing, 2016).

Görüldüğü gibi, gerek mevcut çalışmada ve gerekse yukarıda sonuçları verilen çalışmalarda uçucu yağların TMAB sayılarında olduğu gibi, TPAB sayılarını da azalttığı ve et ürünlerinin raf ömrü stabilitesini geliştirdiği belirlenmiştir.

5.6.6.3 Koliform bakteri sayısı

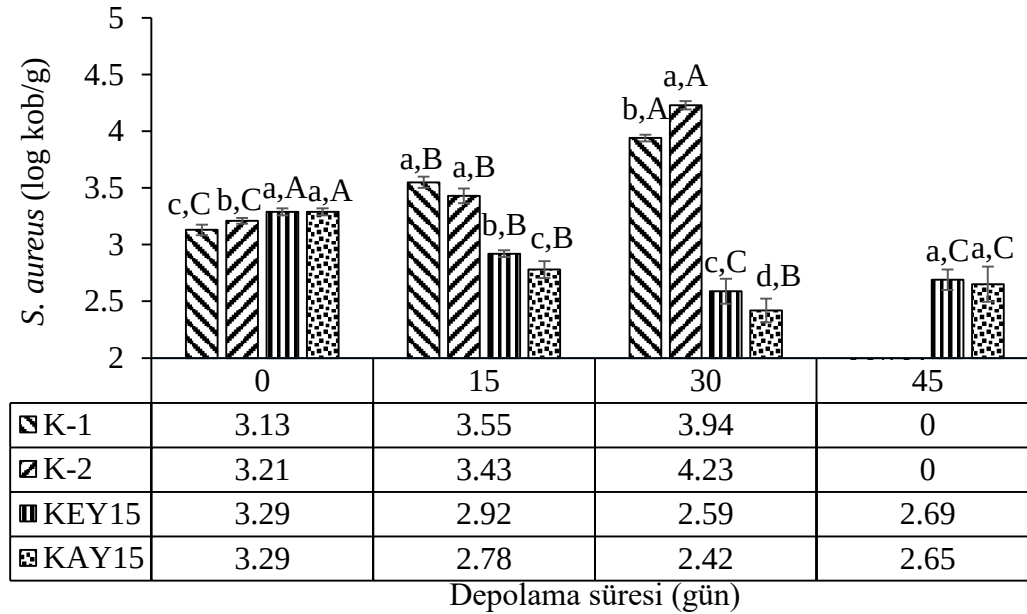
Fekal kökenli bakterilerin yanı sıra, fekal olmayan bakterilerin de koliform grubu bakteriler içerisinde yer alması, koliform bakterilerin gıda güvenliği indikatörü olarak değerini düşürmektedir. Bu nedenle, gıdalarda koliform grubu bakterilerin varlığının ortaya konması fekal kontaminasyon veya enterik patojen varlığının kesin bir göstergesi değildir. Çünkü koliform bakteriler insan ve hayvan bağırsak sistemi dışındaki birçok ortamda da yaygın olarak bulunabilmekte ve bu ortamlarda

gelişebilmektedir. Gıdalarda koliform grubu bakterilerin varlığı işlem basamaklarındaki sanitasyon sorununa işaret etmekte ve gıda üretim süreçlerinin değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır (Altuntaş, 2012).

Bu bağlamda, MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltileri ile kaplanan ısıtılmış işlem görmüş sucukların koliform grubu bakteri sayıları incelenmiş ve örneklerin hiçbirinde bu grup bakterilere rastlanmamıştır. Bu durum, ısıtılmış işlem görmüş sucukların üretim süreçlerinde sanitasyonun yeterli şekilde sağlandığını ortaya koymuştur.

5.6.6.4 *Staphylococcus aureus* sayısı

İnsan ve hayvanların deri ve burun florasında doğal olarak bulunan ve gıda işleme sırasında ürünlere bulaşabilen *Staphylococcus* cinsi mikroorganizmalardan en önemlisi *S. aureus*'tur. Koagülaz ve termotabil nükleaz enzimlerini üretebilen *S. aureus* suşları, genellikle gıda maddelerinde gelişerek ısıya dayanıklı enteretoksin üretebilmekte ve gıda zehirlenmelerine yol açabilmektedirler (Ünlütürk vd, 1998). MATE proteini esaslı yenilebilir filmlerle kaplanan sucuk dilimlerinin buzdolabı koşullarında depolama süresince *S. aureus* sayıları belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 5.52'de verilmiştir.



Şekil 5.52. Dilimlenmiş sucuk örneklerinin depolama süresince *S. aureus* sayıları. Değerler 3 tekrerrün ortalaması $\pm$ ortalamanın standart sapması olarak verilmiştir. Barlar üzerindeki küçük harfler aynı günde örnekler arasındaki, büyük harfler ise aynı örnekte günler arasındaki farklılıkları göstermektedir ($p < 0.05$).

Şekilden görüldüğü gibi, depolama başlangıcında kaplanmamış örneklerle ait *S. aureus* sayısı 3.13 log kob/g olarak belirlenirken, yenilebilir film çözeltilerine daldırma işlemi örneklerdeki *S. aureus* sayısını arttırmış ($p<0.05$) ve K-2, KEY15 ve KAY15 örneklerinde sırasıyla 3.21, 3.29 ve 3.29 log kob/g düzeyinde belirlenmiştir. Film çözeltilerine daldırma işlemi ile *S. aureus* sayısının artması muhtemelen, örneklerdeki su aktivitesinin artması (Şekil 5.42) ve böylece mikroorganizmaların gelişmesi için daha uygun ortamın oluşmasından kaynaklanmıştır. Depolamanın 15. gününde K-1 ve K-2 örnekleri sırasıyla 0.42 ve 0.22 log düzeyinde artış göstermiş ve benzer *S. aureus* sayısına sahip olmuşlardır ($p>0.05$). Kekik uçucu yağı ile zenginleştirilen MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltilerine daldırılan sucuk dilimleri depolamanın 15. gününde 0.37 log, karanfil uçucu yağlı film çözeltisine daldırılan örnekler ise 0.51 log düzeyinde azalma göstermiş ve istatistiksel olarak farklı bulunmuşlardır ($p<0.05$).

Uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplama, sucuk dilimlerinin depolamanın 30. gününe kadar *S. aureus* sayısını azaltmış ve bu durum muhtemelen, uçucu yağların içeriğinde bulunan thymol ve eugenol bileşiklerinden kaynaklanmıştır. Aynı zamanda, karanfil uçucu yağı içeren film çözeltilerine daldırılmış örnekler daha düşük *S. aureus* sayısına sahip olmuş ve bu durumun karanfil uçucu yağ katkılı filmlerin *S. aureus*'a karşı daha yüksek antimikrobiyal aktivite (Şekil 5.39) sergilemesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Depolamanın son gününde KEY15 ve KAY15 örnekleri sırasıyla 0.1 ve 0.23 log düzeyinde artış göstermiş ve başlangıç değerlerinden daha düşük *S. aureus* sayısına sahip olmuşlardır.

K-1 ve K-2 örneklerinin *S. aureus* sayıları depolama boyunca artış göstermiş ve her bir depolama periyodunda bu artış önemli olmuştur ($p<0.05$). K-1 örneği 30 günlük depolama sonunda 0.81 log düzeyinde artış gösterirken, K-2 örneği 1.02 log düzeyinde artış göstermiştir. Bu durum muhtemelen, K-2 örneğinin daha yüksek su aktivitesine sahip olmasından ileri gelmiştir. Kekik uçucu yağı katkılı film çözeltileri ile kaplanan örnekler 30 günlük depolama periyodu boyunca önemli ölçüde azalma göstermiş ($p<0.05$), 30. ve 45. günlere ait *S. aureus* sayıları benzerlik göstermiştir ($p>0.05$). Karanfil uçucu yağı katkılı filmlerle kaplanan sucuk dilimlerinde de benzer durum gözlemlenmiş, ancak 15. ve 30. güne ait *S. aureus* sayıları benzerlik göstermiş ($p>0.05$), 45. günde ise bu sayı artmıştır ($p<0.05$).

Kaplanmamış ve %2, 4 ve 6 oranlarında hazırlanan aljinat çözeltilerine daldırılarak kaplanmış manda eti köftelerinin stafilocok sayıları başlangıçta sırasıyla 1.00, 1.00, 1.40 ve 1.00 log kob/g olarak belirlenmiştir. 21 günlük depolama sonunda örneklerin stafilocok sayılarının arttığı ve sırasıyla 2.04, 1.78, 1.78 ve 1.95 log kob/g düzeyine çıktığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, aljinat çözeltileri ile kaplama işleminin köftelerin stafilocok sayılarını tüm depolama sürelerinde kaplanmamış örneklere kıyasla önemli ölçüde azalttığını rapor etmişlerdir (Chidanandaiah vd, 2009).

Emiroğlu vd (2010), sığır eti köftelerini %5 kekik ve biberiye uçucu yağları ve bunların karışımları ile zenginleştirilen soya proteini esaslı filmlerle kaplamışlar ve vakum ambalajda paketlenerek buzdolabında depolamışlardır. Tüm örneklerin başlangıç stafilocok sayılarını 4.2 log kob/g olarak belirlemişler ve 12 günlük depolama süresince arttığını bildirmişlerdir. Tüm gruplarda stafilocok sayılarının önemli bir değişim sergilemediği, kekik ve biberiye uçucu yağ katkılı filmlerin *S. aureus*'a karşı antimikrobiyal aktivite sergilemesine rağmen, bu yağları içeren filmlerle sarılan köftelerde önemli bir inhibisyon etkisinin gözlemlenmediği rapor edilmiştir.

Kitosan film çözeltisi ile kaplanan kısmen pişirilmiş tavuk köfteleri, tavuk kebabı ve koyun kebabı örneklerinin *S. aureus*'a karşı depolama süresince göstermiş oldukları inhibisyonu inceleyen Kanatt vd (2013), kaplanmamış örneklerin başlangıç *S. aureus* sayılarını sırasıyla 3.1, 3.7 ve 4.2 log kob/g düzeyinde belirlemişlerdir. Kitosanla kaplanmış tavuk örneklerinde başlangıçta ve depolama sonunda *S. aureus*'a rastlanmadığı, buna karşın koyun kebabında başlangıçta *S. aureus* olmamasına rağmen, depolama süresince artış gösterdiği bildirilmiştir. Araştırmacılar, koyun kebabında gözlemlenen bu durumu, ürünün yerel bir et işletmesinde üretilmesine ve üretimde uygun olmayan süreçlerin kullanılmasına atfetmişlerdir.

Kazein ve serum proteini karışımı ile üretilen yenilebilir film çözeltisinin kurutulmuş işlenmiş etlerin yüzeyine püskürtüldüğü bir çalışmada, kaplanmamış örneklerde *S. aureus* sayısı 1.37 log kob/g olarak belirlenirken, kaplanmış örneklerde 1.84 log kob/g olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, kaplanmamış ve kaplanmış örnekler arasında önemli bir farklılık olmadığını, ancak ışınlama işlemi ile ürünlerin *S. aureus* açısından tamamen steril hale geldiğini bildirmişlerdir (Nortje vd, 2006).

Nar kabuklarından elde edilen ekstraktlarla zenginleştirilen sodyum kazeinat filmlerin petri kaplarına yayılan kıymaların üzerine uygulandığı bir çalışmada,

örnekler buzdolabında depolanarak 0, 1, 3, 9 ve 12. günlerde *S. aureus* sayısı yönünden incelenmiştir. Depolama başlangıcında tüm örneklerde 0.51 log kob/g düzeyinde belirlenen *S. aureus* sayısı, kaplanmamış örneklerde 9 gün sonunda 3.02 log kob/g düzeyine, nar kabuğu ekstraktı içermeyen filmle kaplanan örneklerde ise 3.21 log kob/g düzeyine yükseldiği bildirilmiştir. Nar kabuğu ekstraktı ile zenginleştirilen filmlerle kaplanan örnekler 12 gün sonunda 1.92 log kob/g *S. aureus* sayısına ulaşmış ve diğer örneklerden önemli ölçüde farklı olduğu bildirilmiştir (Emam-Djomeh vd, 2015).

Uçucu yağ (kekik ve biberiye) ve nano kil (gümüş ve çinko oksit) ile zenginleştirilen pullulan esaslı yenilebilir filmler, 6 log kob/g düzeyinde *S. aureus* inoküle edilen hindi eti dilimleri yüzeyine sarılmış ve vakum ambalajlarda paketlenerek buzdolabında depolanmıştır. Uçucu yağ içeren filmlerle sarılan etler 1 günlük depolama sonunda yaklaşık 3 log, nano kil içeren filmlerle sarılan etler ise yaklaşık 4 log düzeyinde *S. aureus* sayısında azalmaya yol açtığı bildirilmiştir. Depolama sonunda antimikrobiyal madde içermeyen filmlerle sarılı örneklerin yaklaşık 1 log artış gösterdiği, buna karşın %2 oranında biberiye uçucu yağı veya nano kil içeren filmlerle sarılan örneklerin 14 gün sonunda 5 log'dan daha fazla azalma gösterdiği belirlenmiştir (Morsy vd, 2014).

Pattanayaiying vd (2015) nisin ve laurik arjinat ile zenginleştirdikleri pullulan filmlerini, yüzeylerine 5 log kob/g *S. aureus* inoküle ettikleri jambon dilimlerine sarma yöntemiyle uygulamışlar ve vakum ortamda ambalajlayarak buzdolabında depolamışlardır. Sadece pullulan filmleriyle sarılan örnekler başlangıçta 5.3 log kob/g düzeyinde *S. aureus* sayısına sahip olmuş ve 28 günlük depolama süresince önemli düzeyde azalmayarak 5.1 log kob/g düzeyine düştüğü bildirilmiştir. Laurik arjinat katkılı filmlere sarılan örnekler başlangıçta 5.5 log kob/g düzeyinde *S. aureus* sayısına sahip olmuş, depolamanın ilk gününde bu değer 0'a düşmüş ve 21. günde 0.7 log kob/g'a ve 28. günde de 1.2 log kob/g'a yükselmiştir. Sadece nisin ile zenginleştirilmiş filmlerle sarılan örneklerin *S. aureus* sayıları kontrol örneğinde olduğu gibi çok önemli değişim sergilememiş ve 28 günlük depolama sonunda 0.7 log azalma göstermiştir. Nisin ve laurik arjinatın birlikte kullanılarak filmlere ilave edilmesi durumunda örneklerde 1. günde ve depolama süresince *S. aureus* gelişiminin gözlemlenmediği bildirilmiştir.

Görüldüğü gibi, et ve ürünlerinin muhafazasında antimikrobiyal madde içeren yenilebilir filmlerin kullanımı, örneklerde *S. aureus* sayısının azalmasına veya çok fazla artmamasına yol açmakta ve böylece ürünlerin depolama stabilitesini geliştirmektedir. Mevcut çalışmadan elde ettiğimiz bulgulara göre, karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen film çözeltileri ile sucuk dilimlerinin kaplanması, 45 gün boyunca örneklerin *S. aureus* sayılarında önemli bir artışa yol açmamış, hatta 15. ve 30. günlerde *S. aureus* sayıları azalmıştır. Bu durum, karanfil uçucu yağındaki etken madde olan eugenol'un, hücre içerisinde proteaz ve amilaz üretimini sınırlandırması, hücre zarı geçirgenliğini bozması ve hücre lizisine neden olmasıyla açıklanabilir (Lekjing, 2016).

5.6.7 Duyusal değerlendirme

Bir gıdanın tüketilip tüketilmeyeceği insan tepkisine bağlı olduğundan, gıda kalite değerlendirme aşamalarında duyusal testler oldukça önemlidir. Isıl işlem görmüş sucuk dilimlerinin MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltileri ile kaplanmasından sonra depolamanın ilk gününde duyusal testler gerçekleştirilmiş ve çiğ örneklerle ait sonuçlar Çizelge 5.17 ve Şekil 5.53'te verilmiştir.

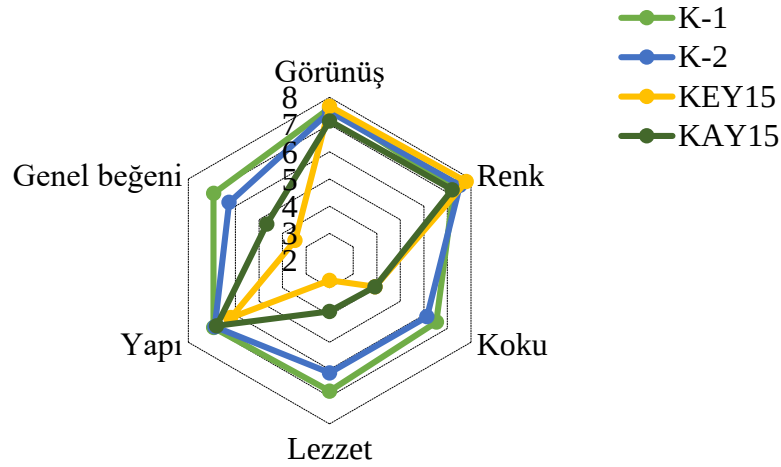
Çizelge 5.17. MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimlerinin çiğ haldeki duyusal değerlendirme sonuçları

Örnek	Görünüş	Renk	Koku	Lezzet	Yapı	Genel beğeni
K-1	7.60±1.06 ^a	7.27±1.53 ^a	6.53±1.36 ^a	6.80±1.74 ^a	6.93±1.22 ^a	6.93±1.71 ^a
K-2	7.47±1.51 ^a	7.53±1.60 ^a	6.13±1.46 ^a	6.13±1.41 ^a	6.87±1.25 ^a	6.27±1.39 ^a
KEY15	7.67±1.29 ^a	7.80±1.37 ^a	3.93±1.15 ^b	2.73±0.32 ^c	6.20±1.94 ^a	3.47±0.77 ^c
KAY15	7.13±1.64 ^a	7.20±1.52 ^a	3.93±1.09 ^b	3.87±0.36 ^b	6.80±1.66 ^a	4.67±0.40 ^b

K-1: Kaplanmamış sucuk dilimleri; K-2: MATE proteini film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimleri; KEY15: Kekik uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimleri; KAY15: Karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimleri. Sonuçlar iki tekerrürün ortalaması ±ortalamanın standart sapmasıdır. Aynı sütunda farklı harfle işaretlenen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (p<0.05).

Çizelgeden görüldüğü gibi, örneklerin görünüş, renk ve yapı özellikleri üzerine film çözeltileri ile kaplama işleminin önemli bir etkisi belirlenmemiş (p>0.05), ancak koku, lezzet ve genel beğeni özellikleri film çözeltileri ile kaplama işleminden önemli ölçüde etkilenmiştir (p<0.05). Uçucu yağlar çok keskin bir kokuya ve aromaya sahip olduğundan, sucuk dilimlerinin uçucu yağlı film çözeltileri ile kaplanması örneklerin koku, lezzet ve genel beğeni sonuçlarının azalmasına neden olmuştur. KEY15 ve

KAY15 örnekleri farklı kokulara sahip olmasına rağmen, panelistler tarafından aynı koku puanıyla (3.93) değerlendirilmişlerdir. Lezzet ve genel beğeni puanları incelendiğinde, KEY15 örneğinin en düşük değere sahip olduğu, KAY15 örneğinin ise daha yüksek lezzet ve genel beğeni puanı aldığı görülmektedir. Ancak, uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile kaplama işlemi, sucukların genel beğeni puanlarında azalmaya neden olmuş ve MATE proteini film çözeltileri ile kaplanan veya kaplanmayan örnekler, panelistler tarafından daha yüksek duyuşal puanlarla değerlendirilmiştir.



Şekil 5.53. MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan çiğ sucuk dilimlerinin duyuşal değerlendirme sonuçları

MATE proteini esaslı film çözeltileri ile kaplanmış veya kaplanmamış sucuk dilimlerinin yağsız tava üzerinde 2 dakika pişirilmesi ve soğuduktan sonra panelistlere sunulması ile gerçekleştirilen duyuşal değerlendirme sonuçları Çizelge 5.18 ve Şekil 5.54’te verilmiştir.

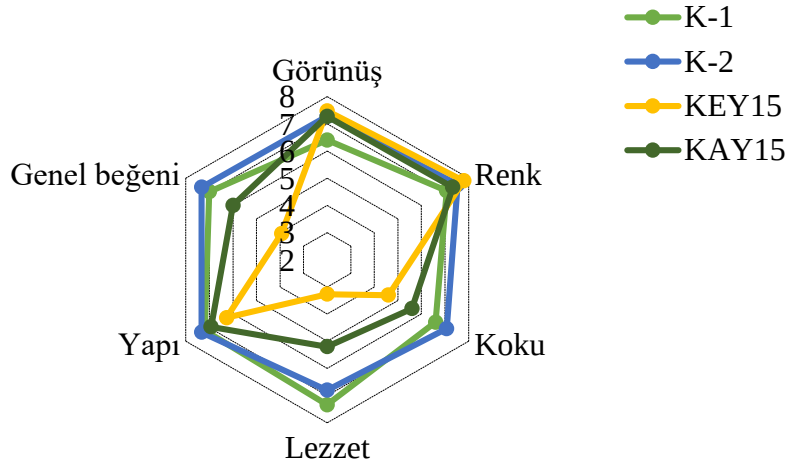
Çizelge 5.18. MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan sucuk dilimlerinin pişmiş haldeki duyuşal değerlendirme sonuçları

Örnek	Görünüş	Renk	Koku	Lezzet	Yapı	Genel beğeni
K-1	6.40±1.96 ^a	7.07±2.05 ^a	6.60±1.64 ^{ab}	7.33±1.18 ^a	7.20±0.94 ^a	7.00±1.25 ^{ab}
K-2	7.27±1.28 ^a	7.53±1.13 ^a	7.07±1.16 ^a	6.80±1.27 ^a	7.33±0.82 ^a	7.33±0.90 ^a
KEY15	7.47±1.13 ^a	7.80±1.32 ^a	4.60±1.96 ^{bc}	3.27±1.48 ^c	6.27±1.71 ^a	3.93±1.67 ^c
KAY15	7.27±1.28 ^a	7.33±1.50 ^a	5.60±1.55 ^b	5.20±1.97 ^b	6.93±1.28 ^a	6.00±1.89 ^b

K-1: Kaplanmamış sucuk dilimleri; K-2: MATE proteini film çözeltisi ile kaplanmamış sucuk dilimleri; KEY15: Kekik uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimleri; KAY15: Karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanmış sucuk dilimleri. Sonuçlar iki tekerrürün ortalaması ±ortalamanın standart sapmasıdır. Aynı sütunda farklı harfle işaretlenen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (p<0.05).

Çiğ örneklerde olduğu gibi, görünüş, renk ve yapı sonuçları örnekler arasında farklılık göstermezken ($p>0.05$), koku, lezzet ve genel beğeni sonuçları arasında önemli farklılık tespit edilmiştir ($p<0.05$). Karanfil uçucu yağı katkılı film çözeltileri ile kaplanmış sucuk dilimleri koku ve genel beğeni özellikleri açısından kaplanmamış örneklerle benzer bulunmuş ($p>0.05$), ancak lezzet açısından daha düşük puan almışlardır ($p<0.05$). Ayrıca, KEY15 ve KAY15 örneklerine ait koku, lezzet ve genel beğeni sonuçları pişmiş örneklerde çiğ örneklerle kıyasla daha yüksek bulunmuş ve bu durum muhtemelen pişirme işlemi esnasında uçucu yağların sucuk dilimlerinden buharlaşma yoluyla uzaklaşmasından kaynaklanmıştır.

Çizelgeden de görüldüğü gibi, pişmiş sucuk dilimlerinde en yüksek genel beğeni MATE proteini film çözeltisi ile kaplanan örneklerde belirlenmiş, bunu kaplanmamış ve karanfil uçucu yağı katkılı film çözeltisi ile kaplanmış örnekler izlemiştir. Kekik uçucu yağı katkılı film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimleri ise en düşük genel beğeniye sahip olmuştur. Kekik uçucu yağının alışıldık bir aromaya sahip olmaması muhtemelen kekik uçucu yağı katkılı film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin koku, lezzet ve genel beğeni yönünden düşük puanlar almasına neden olmuştur. Bu sonuçlar, karanfil uçucu yağı katkılı filmlerin sucuk dilimlerinin genel beğenisini çok fazla etkilemeden raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.54. MATE proteini esaslı film çözeltilerine daldırılarak kaplanan pişmiş sucuk dilimlerinin duyusal değerlendirme sonuçları

Karides konsantresi ile zenginleştirilmiş kitosan ve jelatin karışımı esaslı filmlerin ısıtma işlemi görmüş balık sucuklarının muhafazası üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmada, sucuk örnekleri 3 gruba ayrılmış ve birinci grup film çözeltisine

daldırılarak, ikinci grup film ile sarılarak ve üçüncü grup da plastik ambalaj malzemesi ile sarılarak kaplanmış ve 15 günlük depolama sonunda duyusal yönden değerlendirilmiştir. Panelistlerin vermiş oldukları genel beğeni puanları 5 puan üzerinden, plastik ambalajla sarılan örnek için 4.02, film çözeltisine daldırılan örnek için 3.82 ve film çözeltisi ile sarılan örnek için ise 3.68 olarak bildirilmiştir (Alemán vd, 2016).

Catarino vd (2017) kekik uçucu yağı ile zenginleştirdikleri serum proteini esaslı filmleri geleneksel Portekiz sucuklarına (*painho*-tütsülenmiş ve kuru kürlenmiş ve *alheira*-tütsülenmiş ve fermente edilmiş) uygulamışlar ve kaplama işleminin duyusal yönden sadece aromayı önemli ölçüde azalttığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar bu durumu, sucuklarda kekik aromasının alışıldık bir tat olmamasıyla ilişkilendirmişlerdir.

Keçi eti dilimlerinin nisin ve sinamaldehit ile zenginleştirilen nişasta ve kitosan karışımı filmlere sarılarak polietilen torbalarda buzdolabı koşullarında muhafaza edildiği bir çalışmada, tüm örneklerin depolama süresince duyusal değerlendirmeleri yapılmış ve kaplanan örneklerin daha yüksek duyusal sonuçlara sahip olduğu bildirilmiştir. Sinamaldehit içeren film çözeltisi ile kaplanan örnekler, nisin içeren film çözeltileri ile kaplanan örneklerden daha yüksek genel beğeni puanına sahip olmuştur. Araştırmacılar, duyusal kalite özelliklerinin yenilebilir film çözeltileri ile kaplanan örneklerde kaplanmamış kontrol örneklerine kıyasla depolama süresince daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir (Chatli vd, 2014).

Şahin (2013), kekik yağı ile zenginleştirilen kitosan esaslı film çözeltileri ile kapladığı dilimlenmiş fermente sucukları modifiye atmosferde paketleyerek buzdolabında depolamış ve kekik yağıyla zenginleştirilmiş kitosan film ile kaplanan örneklerin lezzet puanlarının düşük olduğunu bildirmiştir. Araştırmacı, bu örneklerin düşük lezzet puanına sahip olmasını ilave edilen kekik uçucu yağının ürüne acı tat vermesiyle açıklamış ve 16 gün depolandıktan sonra bu ürünlerde lezzet puanının arttığını bildirmiştir. Kaplanmamış, kitosan çözeltisiyle kaplanmış ve kekik uçucu yağı katkılı kitosan çözeltisi ile kaplanmış örneklerin görünüş, renk, koku ve yapı puanlarının istatistiksel olarak önemli değişim göstermediği, ancak 106 günlük depolama sonunda kekik uçucu yağı katkılı film çözeltisi ile kaplanan örneklerin en yüksek genel beğeniye sahip olduğu bildirilmiştir. Pişmiş örneklerin duyusal değerlendirmesini de yapan araştırmacı, görünüş, renk, koku ve yapı puanlarının

kaplama işleminden önemli düzeyde etkilenmediğini ve en düşük genel beğeni puanının kekik uçucu yağı katkılı film çözeltisi ile kaplanan örneklerde tespit edildiğini belirtmiştir.

Kimyon uçucu yağı ile hazırlanan kitosan film çözeltileri sürme yöntemi kullanılarak fermente sucuk benzeri ürünlerin yüzeylerine uygulanmış ve fermentasyon sonunda sucukların renk, yapı ve aroma gibi duyuşal özellikleri incelenmiştir. 2 aylık depolama sonunda aroma yönünden en yüksek puan kitosanla kaplanan örneklerde belirlenmiş ve bu durum kitosanla kaplı örneklerin daha az oksidatif bozulmalara maruz kalmasıyla açıklanmıştır (Hromiš vd, 2017).

Lekjing (2016), karanfil uçucu yağı içeren kitosan çözeltisine daldırdığı ısıtılmış işlem görmüş sucukları, buzdolabı koşullarında 25 günlük depolama süresince koku, görünüş, lezzet, yapı ve genel kabul edilebilirlik gibi duyuşal özelliklerini incelemiştir. Başlangıçta koku yönünden karanfil uçucu yağı katkılı filmle kaplanan örnekler en düşük puana sahip olurken, depolama sonunda en yüksek puana sahip olduğu bildirilmiştir. Depolama başlangıcında kaplanmamış, kitosanla kaplanmış ve karanfil uçucu yağı katkılı kitosan filmler ile kaplanmış örneklerin görünüş, yapı ve genel beğeni puanları arasında önemli fark tespit edilememiş, ancak uçucu yağ katkılı film çözeltisi ile kaplanan örneklerin en düşük lezzet puanına sahip olduğu belirlenmiştir. Araştırmacı bu durumun karanfilin keskin bir tada sahip olmasından ileri geldiğini bildirmiştir.

Yeşil çay ekstraktı ile zenginleştirilen kitosan esaslı filmlerin pişmiş haldeki ısıtılmış işlem görmüş sucuklara kaplanarak uygulandığı bir çalışmada, örneklerin başlangıçtaki genel beğeni puanlarının benzer olduğu, ancak depolama süresince kaplanmamış kontrol örneğinin genel beğeni puanının sürekli azaldığı ve yeşil çay ekstraktı katkılı filmle kaplanan örneklerin önemli bir değişim göstermediği bildirilmiştir (Siripatrawan ve Noipha, 2012).

Görüldüğü gibi, uçucu yağlarla zenginleştirilmiş film çözeltileri et ve ürünlerine çeşitli yöntemler kullanılarak uygulandığında, ürünlerin duyuşal puanları önemli ölçüde etkilenmektedir. Mevcut çalışmada elde edilen bulgular Şahin (2013) ve Lekjing (2016) tarafından elde edilen bulgulara benzerlik göstermektedir. Sonuç olarak, uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerinin çiğ haldeki duyuşal değerlendirme sonuçları kaplanmamış ve MATE proteini film çözeltisi ile kaplanmış örneklere kıyasla oldukça düşük olmuş ve az beğenilmiştir. Ancak, pişirme

işlemi ile karanfil uçucu yağı katkılı film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin koku, lezzet ve genel beğeni puanları çiğ örneklerden daha yüksek olmuş ve kaplanmamış örneklerle benzer genel beğeniye sahip olmuştur. Bu sonuç, karanfil uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile sucuk dilimlerinin duysal açıdan olumsuz sonuçlara yol açmadan kaplanabileceğini göstermektedir.





6. SONUÇ ve ÖNERİLER

MATE proteinlerinden antimikrobiyal ve antioksidan katkılı yenilebilir film üretimi ve üretilen bu filmlerin ısıtma işlemi görmüş sucuklarda kullanımını konu alan bu çalışmada, elde edilen sonuçları ve bu sonuçlar doğrultusunda yaptığımız önerileri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

MATE proteinlerinin su ve yağ bağlama kapasiteleri bitkisel kaynaklı proteinlerden daha düşük olmuş ve bu durum muhtemelen, MATE proteinlerinin yüzeyinde hidrofobik grupların azlığından kaynaklanmıştır. MATE proteinleri su ve yağ bağlama yeteneğine sahip olduğundan, çeşitli gıdaların bileşimine katılabileceği ve gıdaların viskozitesini artırarak kıvam ve yapıyı geliştirebileceği düşünülmektedir.

MATE proteinlerinin farklı pH derecelerindeki saf suda çözünürlüğü tipik bir U şekli göstermiş ve en düşük çözünürlük pH 4 civarında belirlenmiştir. MATE proteinlerinin köpük satbilitesi ve kapasitesi farklı pH derecelerinde, protein çözünürlüğüne benzer bir davranış sergilemiştir. MATE proteinleri bitkisel kaynaklı proteinlerden daha yüksek köpük özelliklerine sahip olmuş ve böylece gıda sistemlerinde kullanım açısından daha uygun bulunmuştur. Çözünürlük ve köpük özelliklerinde olduğu gibi, MATE proteinlerinin emülsiyon özellikleri de pH değişimine bağlı olarak benzer durum sergilemiştir. MATE proteinleri, çeşitli hayvansal kaynaklı protein izolatlarından daha yüksek emülsiyon özellikleri sergilemiş ve bu durum MATE proteinlerinin gıda emülsiyonlarını kararlı hale getirmede etkin bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Filmlerin protein konsantrasyonunun artması genelde L^* , a^* ve b^* değerlerini arttırmış, gliserol miktarının artması ise daha şeffaf olmasına yol açmıştır. Filmlerin opaklık değeri, homojenlik derecesiyle doğrudan ilişkili olup, film üretim ve bileşimlerine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Genelde, MATE proteininden üretilen filmler, düşük opaklık değerine sahip olduğundan şeffaf olmuş ve bu sonuç filmlerin gıda uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.

Gıda su ile temas ettiğinde, ambalaj malzemesinin sudaki çözünürlüğü düşük ise gıdayı suyun olumsuz etkisinden koruyabilir ve ürün bütünlüğünü sağlayabilir. Bu nedenle, %2 MATE proteini içeren filmlerin gıda ambalajı olarak kullanılması uygun görülmezken, %3 ve %4 MATE proteini ile hazırlanan filmlerin gıdalarda uygulanabilir olduğu düşünülmektedir.

Filmlerin SBG değerleri 1.05 ile 2.77 g.mm/m².h.kPa arasında değişim göstermiş ve tüm gliserol konsantrasyonlarında protein miktarının artması, SBG değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır (p<0.05). Gliserol miktarına bağlı olarak SBG değişimi incelendiğinde, tüm protein konsantrasyonları için gliserol miktarının artması SBG değerlerini arttırmış, ancak %2 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerin SBG değerlerinde önemli bir değişim görülmemiştir (p>0.05). Sentetik materyallerle kıyaslandığında, MATE proteininden üretilen yenilebilir filmlerin SBG değerleri, diğer protein kaynaklı yenilebilir filmlerde olduğu gibi oldukça yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, MATE proteinlerinden üretilen filmlerde en önemli olumsuz özellik olarak belirlenmiştir. MATE proteinlerinden üretilen tüm filmlerin, oksijen bariyer özelliği gösterdiği ve tüp içerisindeki yağların oksidasyonunu azalttığı belirlenmiş, ancak bu azalma, protein ve gliserol konsantrasyonuna bağlı olarak farklılık göstermiştir.

Filmlerin G ve KU değerleri protein ve gliserol konsantrasyonundan önemli düzeyde etkilenmiştir (p<0.05). Kullanılan tüm gliserol konsantrasyonlarında en düşük G değeri %2 protein konsantrasyonu ile hazırlanan filmlerde belirlenmiş ve protein miktarının artması ile G değerleri yükselmiştir. Gliserol miktarının artması ise, tüm protein konsantrasyonlarında filmlerin G değerlerinde azalmaya yol açmıştır. MATE proteinleri ile hazırlanan filmlerin KU değerleri tüm protein konsantrasyonları için gliserol miktarının artması ile artmıştır (p<0.05). Protein konsantrasyonunun %2'den %3'e çıkarılması, KU değerlerini tüm gliserol seviyelerinde arttırmıştır. Buna karşın, %4 protein içeriği ile hazırlanan filmlerin KU değerleri, %30 ve %40 gliserol konsantrasyonlarında önemli bir azalma göstermiş (p<0.05) ve %50 gliserol ile hazırlanan filmlerde bu azalma önemsiz olmuştur (p>0.05).

Filmlerin nem sorpsiyon izotermi Brunnauer-Emmet-Teller (BET) tarafından tanımlanan 5 ayrı izoterm tipinden tip-3 izoterme benzer bulunmuştur. Filmlerin denge nem içeriklerine karşılık gelen su aktivite değerleri Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) matematiksel modeli kullanılarak analiz edilmiş ve gliserol ve protein konsantrasyonunun artması filmlerin tek tabaka su değerlerini (M_0) arttırmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda MATE proteini ve gliserol ile hazırlanan filmlerden en iyi filmi bulmak için yapılan analiz sonuçlarına TOPSIS yöntemi uygulanmış ve bunun sonucunda %4 protein ve %30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan filmler en iyi alternatifleri oluşturmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda gliserol ilave edilerek hazırlanan MATE proteini filmlerinin yığın yoğunlukları, gerçek yoğunlukları ve görünür porozite sonuçları gliserol konsantrasyonunun artmasından önemli derecede etkilenmiştir ($p<0.05$). Gliserol miktarının artması filmlerin görünür porozite sonuçlarını arttırmış ve en yüksek porozite değeri %50 gliserol içeren filmlerde belirlenmiştir. Bu sonuç, gliserol konsantrasyonu arttıkça MATE proteini filmlerinin daha geçirgen olduğunu göstermektedir.

%30, 40 ve 50 oranlarında gliserol ile hazırlanan MATE proteini filmlerinin SBG değerleri gliserol konsantrasyonundaki artış ile önemli derecede artmıştır ($p<0.05$). Bu durum filmlerin görünür porozitesi ile ilişkilendirilmiştir. Film üretiminde kullanılan gliserol konsantrasyonu arttıkça OG değerleri önemli derecede artmış ($p<0.05$) ve bu durum SBG değerlerinde olduğu gibi, görünür porozite sonuçları ile tutarlılık göstermiştir. Ayrıca, MATE proteini filmlerinin OG değerleri sentetik ambalaj malzemelerinden oldukça yüksek bulunmuştur. MATE proteini ile hazırlanan filmlerin yapısına değişik katkılar ilave edilerek OG değerlerini azaltıcı çalışmalar yapılabilir.

Polimer yapısındaki bileşiklerin kimyasal yapılarını belirlemek amacıyla filmlerde FT-IR analizi gerçekleştirilmiş ve gliserol konsantrasyonunun artması ile spektrumda belirlenen temel piklerin değişmediği, ancak pik şiddetlerinin değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Film yapısındaki tek değişkenin plastikleştirici olması, 1000-1100 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerin şiddetlerinde değişime yol açmış ve film yapısına ilave edilen gliserol miktarı arttıkça pik şiddetinin de arttığı gözlemlenmiştir. MATE proteinlerinden üretilen yenilebilir filmlerin kristal yapıları üzerine gliserol konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve filmlerin çok az kristal yapıya sahip olduğu, ancak $2\theta = 20^\circ$ civarında oldukça geniş bir bant gösterdiğinden filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür.

MATE proteini filmleri düşük temas açısı değeri gösterdiğinden hidrofilik karakter sergilemişlerdir. Film üretiminde kullanılan plastikleştirici çeşidi değiştirilerek veya yapıya hidrofobik malzemeler ilave edilerek filmlerin yüzey hidrofobitesinin geliştirilebileceği düşünülmektedir. Farklı konsantrasyonlarda gliserol ilave edilerek hazırlanan MATE proteini filmlerinin yüzeylerine ait morfolojik yapının belirlenmesi amacıyla AFM tekniğinden yararlanılmış ve en pürüzsüz yüzey yapısı %40 gliserol ile hazırlanan filmde belirlenmiştir. Film yüzeyindeki

pürüzlülüğün az olması, filmlerin başta SBG ve OG değeri olmak üzere G, KU, DK ve DD gibi mekanik özellikleri de yakından etkilemektedir.

Farklı konsantrasyonlarda gliserol kullanılarak plastikleştirilen MATE proteini filmlerinin düz ve homojen bir yapı gösterdiği, yüzey üzerinde çatlak veya kırıklara rastlanmadığı gözlemlenmiştir. Ancak gliserol miktarının artması, film yüzeyindeki gözenek sayısını ve büyüklüğünü arttırmış ve filmlerin kesit görüntülerinde belirgin olmayan bu gözeneklerin sadece film yüzeyinde olduğu düşünülmektedir. %40 gliserol ile hazırlanan filmlerin daha homojen bir yüzey görüntüsüne sahip olduğu belirlenmiştir.

MATE proteini esaslı filmlerin yapısına uçucu yağ ilave edilmesi filmlerin suda çözünürlük değerlerini azaltmıştır. Filmlerin düşük suda çözünürlük değerine sahip olması, su dirençlerinin yüksek olmasına yol açmış ve bu durum uçucu yağlarla zenginleştirilen MATE proteini esaslı yenilebilir filmlerin gıda ambalajı olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Tüm yenilebilir filmlerde olduğu gibi, uçucu yağ katkılı MATE proteini filmlerinin SBG değerleri de sentetik ambalaj malzemelerinin SBG değerlerinden oldukça yüksek olmuştur. Ancak, karanfil uçucu yağı katkılı filmlerin SBG değerindeki azalma, bu filmlerin et ve ürünlerinin muhafazasında kullanılabileceği konusunda umut vericidir.

Genel olarak, uçucu yağlarla hazırlanan filmlerin G değerleri kontrol filmine kıyasla azalmış ve uçucu yağ ilavesi filmlerin daha zayıf ve kopmaya karşı daha az dirençli olmasına neden olmuştur. Filmlerin G değerleri ile EM değerleri benzer eğilime sahip olmuş ve en yüksek G değerine sahip kontrol ve karanfil yağı içeren filmler, aynı zamanda en yüksek EM değeri sergilemiştir. Karanfil uçucu yağının filmlerin mekanik özelliklerini çok fazla etkilemediği ve gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılabileceği mevcut çalışmadan belirlenmiştir.

MATE protein filmlerin bitki uçucu yağları ile zenginleştirilmesi, kontrol grubuna kıyasla filmlerin antioksidan kapasitelerini önemli ölçüde etkilemiştir ($p<0.05$). Karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmler her iki yöntemde de en yüksek antioksidan kapasiteye sahipken ($p<0.05$), en düşük antioksidan kapasite kontrol grubunda belirlenmiştir ($p<0.05$). Mevcut çalışmadan elde ettiğimiz bulgular, kekik ve karanfil uçucu yağı ile zenginleştirilen filmlerin en yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu, bu filmlerin oksidasyona duyarlı yağlı gıdaların muhafaza süresini

uzatmak amacıyla kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Biberiye uçucu yağı katkılı filmlerin zayıf antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu, ancak kekik ve karanfil uçucu yağ katkılı MATE proteini filmlerinin gıda kaynaklı patojenlere karşı etkili bir antimikrobiyal ajan olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

%4 MATE proteini ve %40 oranında gliserol içerecek şekilde hazırlanan yenilebilir filmler %1.5 oranında kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilmiş ve bu filmlerden TOPSIS yöntemi yardımıyla en uygun film bileşimi belirlenmiştir. Karanfil uçucu yağı ile hazırlanan filmler 0.7801 *C* değeri ile en iyi alternatif olarak belirlenmiş ve bunu 0.3553 *C* değeri ile kekik uçucu yağlı filmler izlemiştir. Bu sonuçlardan hareketle ısıl işlem görmüş sucuk dilimlerinin bu film çözeltileri ile kaplanması uygun bulunmuştur.

Yenilebilir film ve kaplamaların et ve ürünlerinde uygulanmasındaki temel amaçlarından biri, depolama süresince meydana gelen ağırlık kayıplarının azaltılmasıdır. Film çözeltisi ile kaplanmamış sucuk dilimleri ile uçucu yağ içermeyen film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin ağırlık azalmaları arasındaki fark önemli olmazken ($p>0.05$), uçucu yağ içeren film çözeltileri ile kaplanan örnekler en düşük ağırlık kaybı değeri göstermiştir ($p<0.05$). Kekik ve karanfil uçucu yağı içeren film çözeltileri ile kaplanan örnekler arasında ağırlık kaybı açısından önemli bir farklılık belirlenmemiştir ($p>0.05$). Tüm örneklerde depolama boyunca en düşük ağırlık kaybı karanfil uçucu yağı ile hazırlanan film çözeltileri ile kaplanmış sucuk dilimlerinde tespit edildiğinden, bu filmlerin et ve ürünlerinin kaplanmasında kullanılması depolama süresince meydana gelen ağırlık kayıplarını azaltabilecek ve böylece üreticiler için önemli ekonomik kazanç sağlanabileceği düşünülmektedir.

Et ve ürünlerinin tüketiciler tarafından beğenilmesinde en önemli renk kriteri olan a^* değeri, tüm örnek gruplarında depolama süresince önemli azalma sergilemiştir ($p<0.05$). Depolama başlangıcında örnekler arasında önemli bir fark gözlenmemiş ($p>0.05$), ancak ilerleyen günlerde a^* değeri önemli azalma sergilemiştir. Karanfil uçucu yağı içeren film çözeltisi ile kaplanan örneklerin a^* değerleri, kontrol ve kekik uçucu yağlı film çözeltisi ile kaplanan örneklerden depolamanın 15, 30 ve 45. günlerinde yüksek bulunmuştur ($p<0.05$).

Tüm örneklerle ait TBARS sayıları depolama süresince önemli artış sergilemiş ($p<0.05$), ancak bu artış film çözeltileri ile kaplanan örneklerde daha yavaş gerçekleşmiştir. Yenilebilir film ve kaplama uygulamaları antioksidan özelliğe sahip

bitki uçucu yağları ile zenginleştirildiğinde et ve ürünlerinde lipit oksidasyonunu geciktirmiş veya yavaşlatmıştır. Ayrıca, kaplama işlemi bariyer özellik sağlayarak ürünün atmosfer ile olan temasını ve oksijenin ürüne difüzyonunu yavaşlatmış ve bunun sonucunda lipit oksidasyonu kısmen engellenmiştir.

Karanfil uçucu yağ katkılı MATE proteini esaslı yenilebilir film çözeltileri ile sucuk dilimlerinin kaplanması, TMAB gelişimini yavaşlatarak sucukların raf ömrünün gelişmesine önemli katkı sağlayabilir. Et ve ürünlerinin soğukta depolanmasında raf ömrünü sınırlayan psikrofilik bakteriler, karanfil uçucu yağ katkılı film çözeltisi kullanılması durumunda sucuk dilimlerinin TPAB sayılarını önemli ölçüde azaltmış ve 45 günlük depolama sonunda başlangıç TPAB sayısına çok yakın bir değere ulaştırmıştır. Et ve ürünlerinin muhafazasında antimikrobiyal madde içeren yenilebilir filmlerin kullanımı, örneklerde *S. aureus* sayısının azalmasına veya çok fazla artmamasına yol açmış ve böylece ürünlerin depolama stabilitesi geliştirilmiştir.

Uçucu yağlar çok keskin bir kokuya ve aromaya sahip olduğundan, sucuk dilimlerinin uçucu yağlı film çözeltileri ile kaplanması çiğ örneklerin koku, lezzet ve genel beğeni sonuçlarının azalmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile kaplanan sucuk dilimlerinin çiğ haldeki duyusal değerlendirme sonuçları, kaplanmamış ve MATE proteini film çözeltisi ile kaplanmış örneklerle kıyasla oldukça düşük olmuş ve az beğenilmiştir. Ancak, pişirme işlemi ile karanfil uçucu yağ katkılı film çözeltisi ile kaplanan sucuk dilimlerinin koku, lezzet ve genel beğeni puanları çiğ örneklerden daha yüksek olmuş ve kaplanmamış örneklerle benzer genel beğeniye sahip olmuştur. Bu durum, karanfil uçucu yağ katkılı film çözeltileri ile sucuk dilimlerinin duyusal açıdan olumsuz sonuçlara yol açmadan kaplanabileceğini göstermektedir.

Araştırma bulguları, et endüstrisi açısından önemli miktarda üretilen ve değerli bir atık olan MATE'lerden proteinlerin ekstrakte edilerek gıda sistemlerinde ve yenilebilir film üretiminde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Bu filmlerin kekik, biberiye ve karanfil uçucu yağları ile zenginleştirilmesi, özellikle antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktivite yönünden filmlere fonksiyonel özellik kazandırmış ve filmlerin çeşitli özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. Uçucu yağlarla zenginleştirilen film çözeltileri ile kaplanmış sucuk dilimlerinin fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal özelliklerinin kaplanmamış örneklerle kıyasla önemli ölçüde etkilendiği ve sucuk dilimlerinin bozulmadan 45 gün boyunca muhafaza

edilebildiğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlarla birlikte, film yapısının ve özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla daha fazla çalışma yapılmalı ve üretilen yeni filmlerin et ve ürünlerinin raf ömrü üzerine etkileri belirlenmelidir.





KAYNAKLAR

- Abdurazık D (2016). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Silicone Carbide Nanowires. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Şehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstri ve Sistemler Mühendisliği Anabilim Dalı, 64, İstanbul.
- Acevedo-Fani A, Salvia-Trujillo L, Rojas-Graü M A, Martín-Belloso O, 2015. Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*, 47: 168-177. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.032>
- Aewsiri T, Benjakul S, Visessanguan W, 2009. Functional properties of gelatin from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin as affected by bleaching using hydrogen peroxide. *Food Chemistry*, 115(1): 243-249. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.012>
- Aguirre A, Borneo R, León A E, 2013. Antimicrobial, mechanical and barrier properties of triticale protein films incorporated with oregano essential oil. *Food Bioscience*, 1(0): 2-9. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2012.12.001>
- Ahmad M, Benjakul S, Prodpran T, Agustini T W, 2012. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. *Food Hydrocolloids*, 28(1): 189-199. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.003>
- Al-Najdawi R, Abdullah B, 2002. Proximate composition, selected minerals, cholesterol content and lipid oxidation of mechanically and hand-deboned chickens from the Jordanian market. *Meat Science*, 61(3): 243-247. doi:[https://doi.org/10.1016/S0309-1740\(01\)00186-3](https://doi.org/10.1016/S0309-1740(01)00186-3)
- Alemán A, González F, Arancibia M Y, López-Caballero M E, Montero P, Gómez-Guillén M C, 2016. Comparative study between film and coating packaging based on shrimp concentrate obtained from marine industrial waste for fish sausage preservation. *Food Control*, 70(Supplement C): 325-332. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.06.007>
- Alkan D, Yemenicioğlu A, 2016. Potential application of natural phenolic antimicrobials and edible film technology against bacterial plant pathogens. *Food Hydrocolloids*, 55: 1-10. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.10.025>
- Alma M H, Ertaş M, Nitz S, Kollmannsberger H, 2007. Chemical composition and content of essential oil from the bud of cultivated Turkish clove (*Syzygium aromaticum* L.). *Bioresources*, 2(2): 265-269
- Alparslan Y, Baygar T, Baygar T, Hasanhocaoğlu H, Metin C, 2014. Effects of Gelatin-Based Edible Films Enriched with Laurel Essential Oil on the Quality of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) Fillets During Refrigerated Storage. *Food Technology and Biotechnology*, 52(3): 325-333
- Altuntaş İ (2012). Vakum ve Modifiye Atmosfer Paketlemenin Keten Tohumu ile Zenginleştirilerek Soğukta Depolanan Sığır Eti Köftelerinin Raf Ömrü Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 48, Samsun.
- Andevari G T, Rezaei M, 2011. Effect of gelatin coating incorporated with cinnamon oil on the quality of fresh rainbow trout in cold storage. *International Journal*

- of *Food Science & Technology*, 46(11): 2305-2311.
doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02750.x>
- Anonim (2007). Türk Gıda Kodeksi Mekanik Olarak Ayrılmış Kanatlı Eti Tebliği (Tebliğ No: 2007/34).
<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2007/08/20070803-5.htm> (Erişim tarihi: 18.12.2017)
- Anonim (2012). Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği (Tebliğ No: 2012/74).
<http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=9.5.16821&MevzuatIlski=0&sourceXmlSearch=et%20%C3%BCr%C3%BCnleri> (Erişim tarihi: 20.11.2017)
- Anonim (2016). Isıl İşlem Görmüş Sucuk.
<https://intweb.tse.org.tr/standard/standard/Standard.aspx?053107106111065067115113049116090107100056052055108081090071086075069085047110067109075073081116103090081086073108065117084119099118053086118113119048047090079105116082114110087069117068100108> (Erişim tarihi: 20.11.2017)
- Anonim (2017a). Biberiye fotoğrafı. <http://biberiye.gen.tr/ibrahim-saracoglu-biberiye.html> (Erişim tarihi: 24.01.2017)
- Anonim (2017b). Karanfil fotoğrafı.
<http://www.sifamarket.com/herbalistler/karanfilin-faydalari-ibrahim-saracoglu.html> (Erişim tarihi: 24.01.2017)
- Anonim (2017c). Kekik fotoğrafı. <https://www.faydalarizararlari.com/kekigin-faydalari/> (Erişim tarihi: 24.01.2017)
- Antoniou J, Liu F, Majeed H, Qazi H J, Zhong F, 2014. Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 111: 359-365.
doi:<http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.005>
- Arfat Y A, Benjakul S, Prodpran T, Osako K, 2014a. Development and characterisation of blend films based on fish protein isolate and fish skin gelatin. *Food Hydrocolloids*, 39: 58-67.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.028>
- Arfat Y A, Benjakul S, Prodpran T, Sumpavapol P, Songtipya P, 2014b. Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 41(Supplement C): 265-273.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.023>
- Assiri A M A, Elbanna K, Ramadan M F, 2016. Bioactive Compounds of Cold-pressed Thyme (*Thymus vulgaris*) Oil with Antioxidant and Antimicrobial Properties. *Journal of Oleo Science*, 65(8): 629-640.
doi:<https://doi.org/10.5650/jos.ess16042>
- Assiri A M A, Hassanien M F, 2013. Bioactive lipids, radical scavenging potential, and antimicrobial properties of cold pressed clove (*Syzygium aromaticum*) oil. *J Med Food*, 16(11): 1046-1056. doi:<https://doi.org/10.1089/jmf.2012.0288>
- Atalar I, Dervisoglu M, 2015. Optimization of spray drying process parameters for kefir powder using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*, 60(2, Part 1): 751-757.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.10.023>
- Atarés L, Bonilla J, Chiralt A, 2010a. Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of*

- Food Engineering*, 100(4): 678-687.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.05.018>
- Atarés L, De Jesús C, Talens P, Chiralt A, 2010b. Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 99(3): 384-391.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.03.004>
- Athamneh A I, Griffin M, Whaley M, Barone J R, 2008. Conformational Changes and Molecular Mobility in Plasticized Proteins. *Biomacromolecules*, 9(11): 3181-3187. doi:<https://doi.org/10.1021/bm800759g>
- Attokaran M 2011. *Natural Food Flavors and Colorants*. Blackwell Publishing Ltd. and Institute of Food Technologists, 468, 145-149, ABD.
- Augusto P E D, Ibarz A, Cristianini M, 2013. Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of tomato juice: Viscoelastic properties and the Cox–Merz rule. *Journal of Food Engineering*, 114(1): 57-63.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.025>
- Avena-Bustillos R J, Chiou B, Olsen C W, Bechtel P J, Olson D A, McHugh T H, 2011. Gelation, Oxygen Permeability, and Mechanical Properties of Mammalian and Fish Gelatin Films. *Journal of Food Science*, 76(7): E519-E524. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02312.x>
- Avena-Bustillos R J, Krochta J M, 1993. Water Vapor Permeability of Caseinate-Based Edible Films as Affected by pH, Calcium Crosslinking and Lipid Content. *Journal of Food Science*, 58(4): 904-907.
doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb09388.x>
- Avena-Bustillos R J, Olsen C W, Olson D A, Chiou B, Yee E, Bechtel P J, McHugh T H, 2006. Water Vapor Permeability of Mammalian and Fish Gelatin Films. *Journal of Food Science*, 71(4): E202-E207.
doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00016.x>
- Aydt T P, Weller C L, Testinlton R L, 1991. MECHANICAL AND BARRIER PROPERTIES OF EDIBLE CORN AND WHEAT PROTEIN FILMS. *Transactions of the ASAE*, 34(1): 207.
doi:<https://doi.org/10.13031/2013.31646>
- Azadian M, Moosavi-Nasab M, Abedi E, 2012. Comparison of functional properties and SDS-PAGE patterns between fish protein isolate and surimi produced from silver carp. *European Food Research and Technology*, 235(1): 83-90.
doi:<https://doi.org/10.1007/s00217-012-1721-z>
- Bahram S, Rezaei M, Soltani M, Kamali A, Ojagh S M, Abdollahi M, 2014. Whey protein concentrate edible film activated with cinnamon essential oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38(3): 1251-1258.
doi:<https://doi.org/10.1111/jfpp.12086>
- Bakkali F, Averbeck S, Averbeck D, Idaomar M, 2008. Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2): 446-475.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>
- Banerjee R, Chen H, 1995. Functional Properties of Edible Films Using Whey Protein Concentrate. *Journal of Dairy Science*, 78(8): 1673-1683.
doi:[https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(95\)76792-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(95)76792-3)
- Baranenko D A, Kolodyaznaya V S, Zabelina N A, 2013. Effect of composition and properties of chitosan-based edible coatings on microflora of meat and meat products. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 12(2): 149-157

- Basmacıoğlu-Malayoğlu H, 2010. Bibeirinin (*Rosmarinus officinalis* L.) Antioksidan Etkisi. *Hayvansal Üretim*, 51(2): 59-67
- Basmacıoğlu-Malayoğlu H, Aktaş B, Yeşil-Çelikaş Ö, 2011. Bazı Bitki Türlerinden Elde Edilen Uçucu Yağların Toplam Fenol İçerikleri ve Antioksidan Aktiviteleri. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 48(3): 211-215
- Başer K H C, 2006. Aromatic plants as a source of botanicals. *Acta Horticulturae*, 720: 27-33
- Baysal T, İçier F 2012. *Gıda Mühendisliğinde Isıl Olmayan Teknolojiler* (1. Baskı). Nobel Yayınevi, 77-112, 424, Türkiye.
- Becerril R, Gómez-Lus R, Goñi P, López P, Nerín C, 2007. Combination of analytical and microbiological techniques to study the antimicrobial activity of a new active food packaging containing cinnamon or oregano against *E. coli* and *S. aureus* [journal article]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(5): 1003-1011. doi:<https://doi.org/10.1007/s00216-007-1332-x>
- Belitz H D, Grosch W, Schieberle P 2009. *Food Chemistry* (4th revised and extended). Springer, 8-89, 1114, Berlin.
- Bergo P, Sobral P J A, 2007. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21(8): 1285-1289. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.09.014>
- Beverly R L, Janes M E, Prinyawiwatkula W, No H K, 2008. Edible chitosan films on ready-to-eat roast beef for the control of *Listeria monocytogenes*. *Food Microbiology*, 25(3): 534-537. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2007.11.002>
- Beyaz M, 2014. Esansiyel Yağlar: Antimikrobiyal, Antioksidan ve Antimutajenik Aktiviteleri. *Akademik Gıda*, 12(3): 45-53
- Blanco-Pascual N, Fernández-Martín F, Montero M P, 2013. Effect of different protein extracts from *Dosidicus gigas* muscle co-products on edible films development. *Food Hydrocolloids*, 33(1): 118-131. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.02.019>
- Blanco-Pascual N, Fernández-Martín F, Montero P, 2014. Jumbo squid (*Dosidicus gigas*) myofibrillar protein concentrate for edible packaging films and storage stability. *LWT - Food Science and Technology*, 55(2): 543-550. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.10.025>
- Bozin B, Mimica-Dukic N, Samojlik I, Jovin E, 2007. Antimicrobial and Antioxidant Properties of Rosemary and Sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L., Lamiaceae) Essential Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(19): 7879-7885. doi:<https://doi.org/10.1021/jf0715323>
- Brandenburg A H, Weller C L, Testin R F, 1993. Edible Films and Coatings from Soy Protein. *Journal of Food Science*, 58(5): 1086-1089. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06120.x>
- Brunauer S, Emmett P H, Teller E, 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319. doi:<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Burt S, 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology*, 94(3): 223-253. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022>
- Cagri A, Ustunol Z, Osburn W, Ryser E T, 2003. Inhibition of *Listeria monocytogenes* on Hot Dogs Using Antimicrobial Whey Protein-based Edible Casings. *Journal of Food Science*, 68(1): 291-299. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14155.x>

- Cagri A, Ustunol Z, Ryser E T, 2002. Inhibition of Three Pathogens on Bologna and Summer Sausage Using Antimicrobial Edible Films. *Journal of Food Science*, 67(6): 2317-2324. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09547.x>
- Cantaş A (2014). K.K.T.C.'de Doğal Olarak Yetişen *Thymus* ve *Origanum* Cinslerinin Uçucu Yağlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri. Yüksek Lisans, K.K.T.C. Yakın Doğu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, 57, Lefkoşa.
- Capitani M I, Matus-Basto A, Ruiz-Ruiz J C, Santiago-García J L, Betancur-Ancona D A, Nolasco S M, . . . Segura-Campos M R, 2016. Characterization of Biodegradable Films Based on *Salvia hispanica* L. Protein and Mucilage [journal article]. *Food and Bioprocess Technology*, 9(8): 1276-1286. doi:<https://doi.org/10.1007/s11947-016-1717-y>
- Caprioli I, O'Sullivan M, Monahan F J, 2009. Use of sodium caseinate/glycerol edible films to reduce lipid oxidation in sliced turkey meat [journal article]. *European Food Research and Technology*, 228(3): 433-440. doi:<https://doi.org/10.1007/s00217-008-0950-7>
- Catarino M D, Alves-Silva J M, Fernandes R P, Gonçalves M J, Salgueiro L R, Henriques M F, Cardoso S M, 2017. Development and performance of whey protein active coatings with *Origanum virens* essential oils in the quality and shelf life improvement of processed meat products. *Food Control*, 80(Supplement C): 273-280. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.03.054>
- Chamanara V, Shabanpour B, Khomeiri M, Gorgin S, 2013. Shelf-Life Extension of Fish Samples by Using Enriched Chitosan Coating with Thyme Essential Oil. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 22(1): 3-10. doi:<https://doi.org/10.1080/10498850.2011.621583>
- Chan J T Y, Omana D A, Betti M, 2011. Functional and rheological properties of proteins in frozen turkey breast meat with different ultimate pH. *Poultry Science*, 90(5): 1112-1123. doi:<https://doi.org/10.3382/ps.2010-01185>
- Chang C, Nickerson M T, 2015. Effect of protein and glycerol concentration on the mechanical, optical, and water vapor barrier properties of canola protein isolate-based edible films. *Food Science and Technology International*, 21(1): 33-44. doi:<https://doi.org/10.1177/1082013213503645>
- Chatli M K, Kaura S, Jairath M, Mehta N, Kumar P, Sahoo J, 2014. Storage stability of raw chevon chunks packaged in composite, bioactive films at refrigeration temperature. *Animal Production Science*, 54(9): 1328-1332. doi:<https://doi.org/10.1071/AN14346>
- Cheng J, Zhou S, Wu D, Chen J, Liu D, Ye X, 2009. Bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) kernel: A new protein source. *Food Chemistry*, 112(2): 469-473. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.106>
- Chidanandaiah, Keshri R C, Sanyal M K, 2009. Effect of sodium alginate coating with preservatives on the quality of meat patties during refrigerated (4 ± 1 degrees C) storage. *Journal of Muscle Foods*, 20(3): 275-292. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4573.2009.00147.x>
- Chinabhark K, Benjakul S, Prodpran T, 2007. Effect of pH on the properties of protein-based film from bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*) surimi. *Bioresource Technology*, 98(1): 221-225. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.012>

- Cho S Y, Rhee C, 2002. Sorption Characteristics of Soy Protein Films and their Relation to Mechanical Properties. *LWT - Food Science and Technology*, 35(2): 151-157. doi:<http://dx.doi.org/10.1006/fstl.2001.0829>
- Choi W-S, Han J H, 2001. Physical and Mechanical Properties of Pea-Protein-based Edible Films. *Journal of Food Science*, 66(2): 319-322. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb11339.x>
- Colak B Y, Gouanve F, Degraeve P, Espuche E, Prochazka F, 2015. Study of the influences of film processing conditions and glycerol amount on the water sorption and gas barrier properties of novel sodium caseinate films. *Journal of Membrane Science*, 478: 1-11. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.027>
- Cosentino S, Tuberoso C I G, Pisano B, Satta M, Mascia V, Arzedi E, Palmas F, 1999. In-vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils. *Letters in Applied Microbiology*, 29(2): 130-135. doi:<https://doi.org/10.1046/j.1472-765X.1999.00605.x>
- Coşkun Ö (2002). Türk Sucuğunda Lipit Oksidasyonuna ve Serbest Yağ Asitleri Oluşumuna Isıl İşlemin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 47, Ankara.
- Cuq B, Aymard C, Cuq J-L, Guilbert S, 1995. Edible Packaging Films Based on Fish Myofibrillar Proteins: Formulation and Functional Properties. *Journal of Food Science*, 60(6): 1369-1374. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1995.tb04593.x>
- Cuq B, Gontard N, Aymard C, Guilbert S, 1997. Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based films. *Polymer Gels and Networks*, 5(1): 1-15. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0966-7822\(96\)00026-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0966-7822(96)00026-3)
- Cutter C N, 2006. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. *Meat Science*, 74(1): 131-142. doi:<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.04.023>
- Cutter C N, Siragusa G R, 1997. Growth of *Brochothrix thermosphacta* in ground beef following treatments with nisin in calcium alginate gels. *Food Microbiology*, 14(5): 425-430
- Çakır M A (2010). Isıl İşlem Uygulamasının Sucuğun Uçucu Bileşikleri ve Diğer Kalitatif Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 55, Erzurum.
- Çelen S (2006). Türkiye'de Yayılış Gösteren Dört *Thymus* Türünün Uçucu Yağ Bileşimleri, Antibakteriyel ve Antifungal Aktivite Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, 75, Balıkesir.
- Çetin H (2014). Karanfil Uçucu Yağının Siklodekstrinler ile Mikroenkapsülasyonu. Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 60, Ankara.
- Çiçek Y I (2011). PROPERTIES AND APPLICATION OF WHEY PROTEIN ISOLATE BASED FILMS CONTAINING CLOVE AND APRICOT ESSENTIAL OILS. Master Thesis, Gaziantep Üniversitesi, 121, Gaziantep.
- Damas M S P, Pereira Junior V A, Nishihara R K, Quadri M G N, 2017. Edible films from mucilage of *Cereus hildmannianus* fruits: Development and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(35): 45223-n/a. doi:<https://doi.org/10.1002/app.45223>

- Danagaran K, Tomasula P M, Phoebe Q 2009. *Edible Films and Coatings for Food Applications* (1st ed.) *Structure and Function of Protein Based Edible Films and Coatings*. Springer New York, 25-56, New York, NY.
- Dangaran K, Tomasula P M, Qi P 2009. *Edible Films and Coatings for Food Applications* (1st ed.) *Structure and Function of Protein-Based Edible Films and Coatings*. Springer New York, 25-56, New York, NY.
- Daros F G, Lucia Masson M, Amico S C, 2005. The influence of the addition of mechanically deboned poultry meat on the rheological properties of sausage. *Journal of Food Engineering*, 68(2): 185-189. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.030>
- Daudt R M, Avena-Bustillos R J, Williams T, Wood D F, Kulkamp-Guerreiro I C, Marczak L D F, McHugh T H, 2016. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. *Food Hydrocolloids*, 60: 279-287. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.03.040>
- Dawson P L, Carl G D, Acton J C, Han I Y, 2002. Effect of lauric acid and nisin-impregnated soy-based films on the growth of *Listeria monocytogenes* on turkey bologna. *Poultry Science*, 81(5): 721-726
- De M, De A K, Banerjee A B, 1999. Antimicrobial Screening of Some Indian Spices. *Phytotherapy Research*, 13: 616-618
- de Moura M R, Avena-Bustillos R J, McHugh T H, Wood D F, Otoni C G, Mattoso L H C, 2011. Miniaturization of cellulose fibers and effect of addition on the mechanical and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Journal of Food Engineering*, 104(1): 154-160. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.008>
- Debeaufort F, Quezada-Gallo J-A, Voilley A, 1998. Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38(4): 299-313. doi:10.1080/10408699891274219
- Debeaufort F, Voilley A 2009. *Edible Films and Coatings for Food Applications* (1st ed.) *Lipid Based Edible Films and Coatings*. Springer New York, 135-168, New York, NY.
- Demiröz B (2013). Mekanik Ayrılmış Ete Dair Ülke Yaklaşımları. <http://www.dunyagida.com.tr/kose-yazisi/mekanik-ayrilmis-ete-dair-ulke-yaklasimleri/1105> (Erişim tarihi: 16.11.2017)
- Devlieghere F, Vermeiren L, Debevere J, 2004. New preservation technologies: Possibilities and limitations. *International Dairy Journal*, 14(4): 273-285. doi:<https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2003.07.002>
- Dick M, Costa T M H, Gomaa A, Subirade M, Rios A d O, Flôres S H, 2015. Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 130: 198-205. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.040>
- Dileep A O, Shamasundar B A, Binsi P K, Badii F, Howell N K, 2005. Effect of Ice Storage on the Physicochemical and Dynamic Viscoelastic Properties of Ribbonfish (*Trichiurus* spp) Meat. *Journal of Food Science*, 70(9): E537-E545. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb08316.x>
- Dilek M, Polat H, Kezer F, Korcan E, 2011. Application of Locust Bean Gum Edible Coating to Extend Shelf Life of Sausages and Garlic-Flavored Sausage. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35(4): 410-416. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2010.00482.x>

- Doğan G (2013). Uçucu Yağlarla Zenginleştirilen Kitosan Filmlerin Dumanlanmış Gökkuşuğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss* W., 1792) Filetolarının Kalite Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, 78, Isparta.
- Donhowe G, Fennema O, 1993. Water vapor and oxygen permeability of wax films [journal article]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(9): 867-873. doi:<https://doi.org/10.1007/bf02545345>
- Dorman H J D, Surai P, Deans S G, 2000. In Vitro Antioxidant Activity of a Number of Plant Essential Oils and Phytoconstituents. *Journal of Essential Oil Research*, 12(2): 241-248. doi:<https://doi.org/10.1080/10412905.2000.9699508>
- Dragich A M, Krochta J M, 2010. Whey protein solution coating for fat-uptake reduction in deep-fried chicken breast strips. *Journal of Food Science*, 75(1): S43-S47. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01408.x>
- Dursun S, Erkan N, 2009. The use of edible protein films in seafood. *Journal of Fisheries Sciences.com*, 3(4): 352-373. doi:<https://doi.org/10.3153/jfsc.com.2009040>
- Eady M, Samuel D, Bowker B, 2014. Effect of pH and postmortem aging on protein extraction from broiler breast muscle. *Poult Sci*, 93(7): 1825-1833. doi:<https://doi.org/10.3382/ps.2013-03619>
- Echeverría I, López-Caballero M E, Gómez-Guillén M C, Mauri A N, Montero M P, 2016. Structure, Functionality, and Active Release of Nanoclay–Soy Protein Films Affected by Clove Essential Oil [journal article]. *Food and Bioprocess Technology*, 9(11): 1937-1950. doi:<https://doi.org/10.1007/s11947-016-1777-z>
- EFSA, 2013. Scientific Opinion on the public health risks related to mechanically separated meat (MSM) derived from poultry and swine. *EFSA Journal*, 11(3): 3137-n/a. doi:<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3137>
- Ehivet F E, Min B, Park M-K, Oh J-H, 2011. Characterization and Antimicrobial Activity of Sweetpotato Starch-Based Edible Film Containing Origanum (Thymus capitatus) Oil. *Journal of Food Science*, 76(1): C178-C184. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01961.x>
- Emam-Djomeh Z, Moghaddam A, Yasini Ardakani S A, 2015. Antimicrobial Activity of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Peel Extract, Physical, Mechanical, Barrier and Antimicrobial Properties of Pomegranate Peel Extract-incorporated Sodium Caseinate Film and Application in Packaging for Ground Beef. *Packaging Technology and Science*, 28(10): 869-881. doi:<https://doi.org/10.1002/pts.2145>
- Emir Çoban Ö, Patır B, 2010. Antioksidan Etkili Bazı Bitki ve Baharatların Gıdalarda Kullanımı. *Electronic Journal of Food Technologies*, 5(2): 7-19
- Emiroğlu Z K, Yemiş G P, Coşkun B K, Candoğan K, 2010. Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and oregano essential oils on fresh ground beef patties. *Meat Science*, 86(2): 283-288. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.04.016>
- Ercişkun H (1999). Farklı Starter Kültürler Kullanılarak Üretilen Sucukların Bazı Özellikleri ve Uçucu Aroma Bileşenleri. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 91, Denizli.

- Ertas A H, Kolsarıcı N, Soyer A, 1991. Hamburgerlerin bazı fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik özelliklerine donmuş depolama sıcaklığı ve depolama süresinin etkisi üzerinde araştırma. *GIDA*, 16(3): 217-223
- Evren M, Tekgüler B, 2011. Uçuşu Yağların Antimikrobiyel Özellikleri. *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi TR*, 9(3): 28-40
- Fabra M J, Talens P, Chiralt A, 2009. Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Food Hydrocolloids*, 23(3): 676-683. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.04.015>
- Falguera V, Quintero J P, Jiménez A, Muñoz J A, Ibarz A, 2011. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, 22(6): 292-303. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.02.004>
- Farag R S, Badei A Z M A, Hewedi F M, El-Baroty G S A, 1989. Antioxidant activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media [journal article]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66(6): 792-799. doi:<https://doi.org/10.1007/bf02653670>
- Farhan A, Hani N M, 2017. Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids*, 64: 48-58. doi:<http://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.034>
- Fernández-Pan I, Royo M, Ignacio Maté J, 2012. Antimicrobial Activity of Whey Protein Isolate Edible Films with Essential Oils against Food Spoilers and Foodborne Pathogens. *Journal of Food Science*, 77(7): M383-M390. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02752.x>
- Fernández-Quintela A, Macarulla M T, del Barrio A S, Martínez J A, 1997. Composition and functional properties of protein isolates obtained from commercial legumes grown in northern Spain [journal article]. *Plant Foods for Human Nutrition*, 51(4): 331-341. doi:<https://doi.org/10.1023/a:1007936930354>
- Figueiredo A C, Barroso J G, Pedro L G, Scheffer J J C, 2008. Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 23(4): 213-226. doi:10.1002/ffj.1875
- Filiz N, 2002. Yüksek Isı Uygulaması ile Üretilen Türk Sucuklarında Starter Kültür Kullanımı Üzerine Araştırmalar. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 28(1): 17-29
- Friesen K, Chang C, Nickerson M, 2015. Incorporation of phenolic compounds, rutin and epicatechin, into soy protein isolate films: Mechanical, barrier and cross-linking properties. *Food Chemistry*, 172: 18-23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.128>
- Gachkar L, Yadegari D, Rezaei M B, Taghizadeh M, Astaneh S A, Rasooli I, 2007. Chemical and biological characteristics of Cuminum cyminum and Rosmarinus officinalis essential oils. *Food Chemistry*, 102(3): 898-904. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.035>
- Galus S, Kadzińska J, 2016. Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. *Food Hydrocolloids*, 52: 78-86. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.06.013>
- Galus S, Turska A, Lenart A, 2012. Sorption and Wetting Properties of Pectin Edible Films. *Czech Journal Of Food Sciences*, 30(5): 446-455
- Gao X, Björk L, Trajkovski V, Uggla M, 2000. Evaluation of antioxidant activities of rosehip ethanol extracts in different test systems. *Journal of the Science of*

- Food and Agriculture*, 80(14): 2021-2027. doi:10.1002/1097-0010(200011)80:14<2021::AID-JSFA745>3.0.CO;2-2
- García F T, Sobral P J D A, 2005. Effect of the thermal treatment of the filmogenic solution on the mechanical properties, color and opacity of films based on muscle proteins of two varieties of Tilapia. *LWT - Food Science and Technology*, 38(3): 289-296. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.06.002>
- Gargacı A (2014). Geleneksel Yöntemle Palamut (*Sarda sarda*) Balığı Konservesi Üretimi ve Biberiyenin (*Rosmarinus officinalis*) Kalite Üzerine Etkisi. Doktora, Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, 70, Sinop.
- Gedik M (2011). Vişne Çekirdeğinden Üretilen Protein Konsantresinin Bazı Kimyasal ve Fonksiyonel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 60, Tokat.
- Gencbay G, Turhan S, 2016. Proximate Composition and Nutritional Profile of the Black Sea Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) Whole Fish, Fillets, and By-Products. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 25(6): 864-874. doi:<https://doi.org/10.1080/10498850.2014.945199>
- Gennadios A, Hanna M A, Kurth L B, 1997. Application of Edible Coatings on Meats, Poultry and Seafoods: A Review. *LWT - Food Science and Technology*, 30(4): 337-350. doi:<https://doi.org/10.1006/fstl.1996.0202>
- Gennadios A, Weller C L, 1994. Moisture adsorption by grain protein films. *American Society of Agricultural Engineers*, 37(2): 535-539
- Gennadios A, Weller C L, Testin R F, 1993. Temperature Effect on Oxygen Permeability of Edible Protein-based Films. *Journal of Food Science*, 58(1): 212-214. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb03247.x>
- Ghadermazi R, Keramat J, Goli S A H, 2017. Antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb), oregano (*Origanum vulgare* L) and sage (*Salvia officinalis* L) essential oils in various model systems. *International Food Research Journal*, 24(4): 1628-1635
- Ghanbarzadeh B, Oromiehi A R, 2008. Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 43(2): 209-215. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.05.006>
- Ghasemlou M, Aliheidari N, Fahmi R, Shojaee-Aliabadi S, Keshavarz B, Cran M J, Khaksar R, 2013. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. *Carbohydrate Polymers*, 98(1): 1117-1126. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.026>
- Ghasemlou M, Khodaiyan F, Oromiehie A, 2011. Rheological and structural characterisation of film-forming solutions and biodegradable edible film made from kefir as affected by various plasticizer types. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49(4): 814-821. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.07.018>
- Gómez-Estaca J, Calvo M M, Sánchez-Faure A, Montero P, Gómez-Guillén M C, 2015. Development, properties, and stability of antioxidant shrimp muscle protein films incorporating carotenoid-containing extracts from food by-products. *LWT - Food Science and Technology*, 64(1): 189-196. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.052>
- Gómez-Estaca J, López de Lacey A, López-Caballero M E, Gómez-Guillén M C, Montero P, 2010. Biodegradable gelatin–chitosan films incorporated with

- essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food Microbiology*, 27(7): 889-896. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2010.05.012>
- Gómez-Estaca J, Montero P, Gómez-Guillén M C, 2014. Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) muscle proteins as source to develop edible films. *Food Hydrocolloids*, 41(0): 86-94. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.03.032>
- Gontard N, Duchez C, Cuq J-L, Guilbert S, 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science & Technology*, 29(1): 39-50. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x>
- Gontard N, Guilbert S, Cuq J-L, 1993. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. *Journal of Food Science*, 58(1): 206-211. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb03246.x>
- Gounga M E, Xu S-Y, Wang Z, 2007. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. *Journal of Food Engineering*, 83(4): 521-530. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.008>
- Gökalp H Y, Kaya M, Tülek Y, Zorba Ö 1993. *Et ve et ürünlerinde kalite kontrolü ve laboratuvar uygulama kılavuzu*. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, 287, Erzurum.
- Guerrero P, de la Caba K, 2010. Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression. *Journal of Food Engineering*, 100(2): 261-269. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.04.008>
- Gul O, 2017. Microencapsulation of *Lactobacillus casei* Shirota by spray drying using different combinations of wall materials and application for probiotic dairy dessert. *Journal of Food Processing and Preservation*: e13198-n/a. doi:<https://doi.org/10.1111/jfpp.13198>
- Gul O, Saricaoglu F T, Besir A, Atalar I, Yazici F, 2018. Effect of ultrasound treatment on the properties of nano-emulsion films obtained from hazelnut meal protein and clove essential oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41(Supplement C): 466-474. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.10.011>
- Güzel M (2011). Mahlep Çekirdeğinden Üretilen Protein Konsantresinin Bazı Kimyasal ve Fonksiyonel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 59, Tokat.
- Hamaguchi P Y, WuYin W, Tanaka M, 2007. Effect of pH on the formation of edible films made from the muscle proteins of Blue marlin (*Makaira mazara*). *Food Chemistry*, 100(3): 914-920. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.045>
- Hamed S F, Sadek Z, Edris A, 2012. Antioxidant and Antimicrobial Activities of Clove Bud Essential Oil and Eugenol Nanoparticles in Alcohol-Free Microemulsion. *Journal of Oleo Science*, 61(11): 641-648. doi:<https://doi.org/10.5650/jos.61.641>
- Hanani Z A N, Beatty E, Roos Y H, Morris M A, Kerry J P, 2012. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. *Journal of Food Engineering*, 113(4): 606-614. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.002>
- Hanani Z A N, McNamara J, Roos Y H, Kerry J P, 2013. Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films. *Food*

- Hydrocolloids*, 31(2): 264-269.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.10.009>
- Haque Z U, Shon J, Williams J B, 2009. Efficacy of sour whey as a shelf-life enhancer: use in antioxidative edible coatings of beef steak. *Journal of Food Quality*, 32(3): 381-397. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2009.00255.x>
- Helander I M, Alakomi H-L, Latva-Kala K, Mattila-Sandholm T, Pol I, Smid E J, . . . von Wright A, 1998. Characterization of the Action of Selected Essential Oil Components on Gram-Negative Bacteria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(9): 3590-3595. doi:<https://doi.org/10.1021/jf980154m>
- Herring J L, Jonnalagadda S C, Narayanan V C, Coleman S M, 2010. Oxidative stability of gelatin coated pork at refrigerated storage. *Meat Science*, 85(4): 651-656. doi:<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.03.019>
- Higuera L, Lopez-Carballo G, Hernandez-Munoz P, Gavara R, Rollini M, 2013. Development of a novel antimicrobial film based on chitosan with LAE (ethyl-N^α-dodecanoyl-L-arginate) and its application to fresh chicken. *International Journal of Food Microbiology*, 165(3): 339-345. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2013.06.003>
- Holley R A, Patel D, 2005. Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. *Food Microbiology*, 22(4): 273-292. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fm.2004.08.006>
- Hong Y H, Lim G O, Song K B, 2009. Physical properties of Gelidium corneum-gelatin blend films containing grapefruit seed extract or green tea extract and its application in the packaging of pork loins. *Journal of Food Science*, 74(1): C6-C10. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00987.x>
- Hosseini M H, Razavi S H, Mousavi M A, 2009. Antimicrobial, Physical And Mechanical Properties Of Chitosan-Based Films Incorporated With Thyme, Clove And Cinnamon Essential Oils. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33(6): 727-743. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2008.00307.x>
- Hromiš N, Šojić B, Lazić V, Džinić N, Mandić A, Tomović V, . . . Šuput D, 2017. Effect of chitosan coating with the addition of caraway essential oil and beeswax on oxidative stability of petrovská klobása sausage. *Acta Alimentaria*, 46(3): 361-368. doi:<https://doi.org/10.1556/066.2017.46.3.12>
- Hromiš N, Šojić B., Škaljac S., Lazić V., Džinić N., Šuput D., S. P, 2013. Effect of chitosan-caraway coating on color stability and lipid oxidation of traditional dry fermented sausage. *Acta Periodica Technologica*, 44: 57-65. doi:<https://doi.org/10.2298/APT1344057H>
- Hrynets Y, Omana D A, Xu Y, Betti M, 2011. Comparative study on the effect of acid- and alkaline-aided extractions on mechanically separated turkey meat (MSTM): Chemical characteristics of recovered proteins. *Process Biochemistry*, 46(1): 335-343. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2010.09.006>
- Huggins M L, 1942. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. *Journal of the American Chemical Society*, 64(11): 2716-2718. doi:10.1021/ja01263a056
- Işık H, Dağhan Ş, Gökmen S, 2013. Gıda Endüstrisinde Kullanılan Yenilebilir Kaplamalar Üzerine Bir Araştırma. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(1): 26-35

- Jagadish R S, Raj B, 2011. Properties and sorption studies of polyethylene oxide-starch blended films. *Food Hydrocolloids*, 25(6): 1572-1580. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.01.009>
- Janes M E, Kooshesh S, Johnson M G, 2002. Control of *Listeria monocytogenes* on the Surface of Refrigerated, Ready-to-eat Chicken Coated with Edible Zein Film Coatings Containing Nisin. *Food Microbiology and Safety*, 67(2): 2754-2757. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb08810.x>
- Janjarasskul T, Krochta J M, 2010. Edible Packaging Materials. *Annual Review of Food Science and Technology*, 1(1): 415-448. doi:doi:10.1146/annurev.food.080708.100836
- Janjarasskul T, Rauch D J, McCarthy K L, Krochta J M, 2014. Barrier and tensile properties of whey protein-candelilla wax film/sheet. *Lwt-Food Science and Technology*, 56(2): 377-382. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.11.034>
- Jemaa M B, Falleh H, Serairi R, Neves M A, Snoussi M, Isoda H, . . . Ksouri R, 2018. Nanoencapsulated *Thymus capitatus* essential oil as natural preservative. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 45(Supplement C): 92-97. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.017>
- Jiang Y, Tang C, 2013. Effects of transglutaminase on sorption, mechanical and moisture-related properties of gelatin films. *Food Science and Technology International*, 19(2): 99-108. doi:<https://doi.org/10.1177/1082013212442176>
- Jiang Z, Neetoo H, Chen H, 2011. Efficacy of freezing, frozen storage and edible antimicrobial coatings used in combination for control of *Listeria monocytogenes* on roasted turkey stored at chiller temperatures. *Food Microbiology*, 28(7): 1394-1401. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2011.06.015>
- Jongjareonrak A, Benjakul S, Visessanguan W, Tanaka M, 2006. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper [journal article]. *European Food Research and Technology*, 222(3): 229-235. doi:<https://doi.org/10.1007/s00217-005-0004-3>
- Jouki M, Mortazavi S A, Yazdi F T, Koocheki A, 2014a. Characterization of antioxidant-antibacterial quince seed mucilage films containing thyme essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 99(Supplement C): 537-546. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.077>
- Jouki M, Tabatabaei Yazdi F, Mortazavi S A, Koocheki A, 2013. Physical, barrier and antioxidant properties of a novel plasticized edible film from quince seed mucilage. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62: 500-507. doi:<http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.09.031>
- Jouki M, Yazdi F T, Mortazavi S A, Koocheki A, 2014b. Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, 36(Supplement C): 9-19. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.030>
- Juck G, Neetoo H, & Haiqiang C, 2010. Application of an active alginate coating to control the growth of *Listeria monocytogenes* on poached and deli turkey products. *International Journal of Food Microbiology*, 142(3): 302-308. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2010.07.006>
- Kaban G, Kaya M, 2006. Effect of starter culture on growth of *Staphylococcus aureus* in sucuk. *Food Control*, 17(10): 797-801. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.05.003>

- Kaban G, Kaya M, 2009. Effects of *Lactobacillus plantarum* and *Staphylococcus xylosus* on the Quality Characteristics of Dry Fermented Sausage “Sucuk”. *Journal of Food Science*, 74(1): S58-S63. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.01014.x>
- Kaewprachu P, Osako K, Tongdeesoontorn W, Rawdkuen S, 2017. The effects of microbial transglutaminase on the properties of fish myofibrillar protein film. *Food Packaging and Shelf Life*, 12: 91-99. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.04.002>
- Kanatt S R, Rao M S, Chawla S P, Arun S, 2013. Effects of chitosan coating on shelf-life of ready-to-cook meat products during chilled storage. *LWT Food Science and Technology*, 53(1): 321-326. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.01.019>
- Kang H J, Jo C, Kwon J H, Kim J H, Chung H J, Byun M W, 2007. Effect of a pectin-based edible coating containing green tea powder on the quality of irradiated pork patty. *Food Control*, 18(5): 430-435. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.11.010>
- Karagöz A, Şireli U T, 2014. Mekanik olarak ayrılmış broiler etlerinin (MABE) bazı mikrobiyolojik ve kimyasal niteliklerinin belirlenmesi. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 61: 185-191
- Karagöz Z (2007). Antimikrobiyal özellikteki yenilebilir filmlerin taze sığır etinin mikrobiyolojik ve renk stabilitesine etkileri. Master Master, Ankara Üniversitesi, 95, Ankara.
- Kaur M, Singh N, 2007. Characterization of protein isolates from different Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. *Food Chemistry*, 102(1): 366-374. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.029>
- Kavas G, Kavas N, Saygılı D, 2015. The Effects of Thyme and Clove Essential Oil Fortified Edible Films on the Physical, Chemical and Microbiological Characteristics of Kashar Cheese. *Journal of Food Quality*, 38(6): 405-412. doi:<https://doi.org/10.1111/jfq.12157>
- Kaya S, Kahyaoglu T, 2007. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. *Journal of Food Engineering*, 78(2): 413-421. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.10.009>
- Ket-on A, Pongmongkol N, Somwangthanoj A, Janjarasskul T, Tananuwig K, 2016. Properties and storage stability of whey protein edible film with spice powders [journal article]. *Journal of Food Science and Technology*, 53(7): 2933-2942. doi:<https://doi.org/10.1007/s13197-016-2259-z>
- Khazaei N, Esmaili M, Djomeh Z E, Ghasemlou M, Jouki M, 2014. Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) gum. *Carbohydrate Polymers*, 102: 199-206. doi:<http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.062>
- Kim J-Y, Jung C-K, Kim D-H, Kim S-B, 2012. Properties of edible biofilm manufactured from yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) skin gelatin [journal article]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(6): 786-791. doi:<https://doi.org/10.1007/s11814-011-0246-7>
- Kırpık M (2005). Çukurova Bölgesi Kıraç ve Taban Arazi Koşullarında Yetiştirilen Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Çeşitlerinin Verim ve Kalitesi Üzerine Araştırmalar. Doktora, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, 97, Adana.
- Klompong V, Benjakul S, Kantachote D, Shahidi F, 2007. Antioxidative activity and functional properties of protein hydrolysate of yellow stripe trevally

- (*Selaroides leptolepis*) as influenced by the degree of hydrolysis and enzyme type. *Food Chemistry*, 102(4): 1317-1327. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.07.016>
- Kodal B (2008). Antioksidan özellikteki yenilebilir filmlerin sığır kıymasının oksidatif stabilitesine etkileri. Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 81, Ankara.
- Kolsarıcı N, Candoğan K, 2002. Mekanik Ayrılmış Etin Kalite Özellikleri ve Kullanım Alanları. *Gıda Teknolojisi Derneği*, 27(4): 277-283
- Kotzekidou P, Giannakidis P, Boulamatsis A, 2008. Antimicrobial activity of some plant extracts and essential oils against foodborne pathogens in vitro and on the fate of inoculated pathogens in chocolate. *LWT - Food Science and Technology*, 41(1): 119-127. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.01.016>
- Kowalczyk D, Gustaw W, Ziğba E, Lisiecki S, Stadnik J, Baraniak B, 2016a. Microstructure and functional properties of sorbitol-plasticized pea protein isolate emulsion films: Effect of lipid type and concentration. *Food Hydrocolloids*, 60(Supplement C): 353-363. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.006>
- Kowalczyk D, Gustaw W, Ziğba E, Lisiecki S, Stadnik J, Baraniak B, 2016b. Microstructure and functional properties of sorbitol-plasticized pea protein isolate emulsion films: Effect of lipid type and concentration. *Food Hydrocolloids*, 60: 353-363. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.006>
- Kraemer E O, 1938. Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 30(10): 1200-1203. doi:10.1021/ie50346a023
- Ku K J, Hong Y H, Song K B, 2008. Mechanical Properties of a Gelidium corneum Edible Film Containing Catechin and Its Application in Sausages. *Journal of Food Science*, 73(3): C217-C221. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00700.x>
- Kurt A, Kahyaoglu T, 2014. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 104(0): 50-58. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.003>
- Lacroix M, Vu K D 2014. *Innovations in Food Packaging. Edible Coating and Film Materials: Proteins* (Second Ed.). Elsevier Academic Press, 301-312, ABD.
- Laemmli U K, 1970. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4 [10.1038/227680a0]. *Nature*, 227(5259): 680-685. doi:<http://dx.doi.org/10.1038/227680a0>
- Lambert R J W, Skandamis P N, Coote P J, Nychas G J E, 2001. A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology*, 91(3): 453-462. doi:<https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2001.01428.x>
- Lazarus C R, West R L, Oblinger J L, Palmer A Z, 1976. EVALUATION OF A CALCIUM ALGinate COATING AND A PROTECTIVE PLASTIC WRAPPING FOR THE CONTROL OF LAMB CARCASS SHRINKAGE. *Journal of Food Science*, 41(3): 639-641. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1976.tb00689.x>
- Lee H, Min S C, 2013. Antimicrobial edible defatted soybean meal-based films incorporating the lactoperoxidase system. *LWT - Food Science and Technology*, 54(1): 42-50. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.05.012>

- Lee J-H, Won M, Song K B, 2015a. Physical properties and antimicrobial activities of porcine meat and bone meal protein films containing coriander oil. *LWT - Food Science and Technology*, 63(1): 700-705. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.043>
- Lee J H, Lee J, Song K B, 2015b. Development of a chicken feet protein film containing essential oils. *Food Hydrocolloids*, 46: 208-215. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.020>
- Lee K-Y, Lee J-H, Yang H-J, Song K B, 2016. Production and characterisation of skate skin gelatin films incorporated with thyme essential oil and their application in chicken tenderloin packaging. *International Journal of Food Science & Technology*, 51(6): 1465-1472. doi:<https://doi.org/10.1111/ijfs.13119>
- Lee M 2016. *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. CRC Press Taylor & Francis Group, 181-182, 297, USA.
- Leela N K, Sapna V P 2008. *Chemistry of Spices* (1st ed.) Clove. CAB International, 445, India.
- Leerahawong A, Arii R, Tanaka M, Osako K, 2011a. Edible film from squid (*Todarodes pacificus*) mantle muscle. *Food Chemistry*, 124(1): 177-182. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.005>
- Leerahawong A, Tanaka M, Okazaki E, Osako K, 2011b. Effects of plasticizer type and concentration on the physicochemical properties of edible film from squid *Todarodes pacificus* mantle muscle [journal article]. *Fisheries Science*, 77(6): 1061-1068. doi:<https://doi.org/10.1007/s12562-011-0398-8>
- Lekjing S, 2016. A chitosan-based coating with or without clove oil extends the shelf life of cooked pork sausages in refrigerated storage. *Meat Science*, 111(Supplement C): 192-197. doi:<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2015.10.003>
- Lim G O, Hong Y H, Song K B, 2010. Application of Gelidium corneum edible films containing carvacrol for ham packages. *Journal of Food Science*, 75(1): C90-C93. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01431.x>
- Liu F, Majeed H, Antoniou J, Li Y, Ma Y, Yokoyama W, . . . Zhong F, 2016. Tailoring physical properties of transglutaminase-modified gelatin films by varying drying temperature. *Food Hydrocolloids*, 58: 20-28. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.01.026>
- Liu L, Kerry J F, Kerry J P, 2007. Application and assessment of extruded edible casings manufactured from pectin and gelatin/sodium alginate blends for use with breakfast pork sausage. *Meat Science*, 75(2): 196-202. doi:<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.07.008>
- Loizzo M R, Tundis R, Menichini F, Duthie G, 2015. Anti-rancidity effect of essential oils, application in the lipid stability of cooked turkey meat patties and potential implications for health. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 66(1): 50-57. doi:<https://doi.org/10.3109/09637486.2014.953454>
- Lopez-Enriquez R L, Ocano-Higuera V M, Torres-Areola W, Ezquerra-Brauer J M, Marquez-Rios E, 2015. Chemical and Functional Characterization of Sarcoplasmic Proteins from Giant Squid (*Dosidicus gigas*) Mantle. *Journal of Chemistry*, 2015: 10. doi:<https://doi.org/10.1155/2015/538721>
- Ma W, Tang C-H, Yin S-W, Yang X-Q, Wang Q, Liu F, Wei Z-H, 2012. Characterization of gelatin-based edible films incorporated with olive oil. *Food*

- Makri E, Papalamprou E, Doxastakis G, 2005. Study of functional properties of seed storage proteins from indigenous European legume crops (lupin, pea, broad bean) in admixture with polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 19(3): 583-594. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.10.028>
- Márquez-Alvarez L R, Ocano-Higuera V M, Rodriguez-Felix F, Ruiz-Cruz S, Del-Toro-Sanchez C L, Márquez-Rios E, 2015. Production and Functional Evaluation of a Protein Concentrate from Giant Squid (*Dosidicus gigas*) Fins Obtained by Alkaline Dissolution. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(6): 2215-2224. doi:<https://doi.org/10.1111/jfpp.12466>
- Martelli M R, Carvalho R A, Sobral P J A, Santos J S, 2008. Reduction of oil uptake in deep fat fried chicken nuggets using edible coatings based on cassava starch and methylcellulose. *Italian Journal of Food Science*, 20(1): 111-118
- Maskat M Y, Yip H H, Mahali H M, 2005. The performance of a methyl cellulose-treated coating during the frying of a poultry product. *International Journal of Food Science & Technology*, 40(8): 811-816. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.00982.x>
- Massoura E, Vereijken J M, Kolster P, Derksen J T P, 1998. Proteins from *Crambe abyssinica* oilseed. I. Isolation procedure [journal article]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(3): 323-327. doi:<https://doi.org/10.1007/s11746-998-0048-1>
- Maté J I, Krochta J M, 1996. Comparison of Oxygen and Water Vapor Permeabilities of Whey Protein Isolate and β -Lactoglobulin Edible Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(10): 3001-3004. doi:<https://doi.org/10.1021/jf950595v>
- Mauer L J, Smith D E, Labuza T P, 2000. Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible β -casein films. *International Dairy Journal*, 10(5-6): 353-358. doi:[http://doi.org/10.1016/S0958-6946\(00\)00061-3](http://doi.org/10.1016/S0958-6946(00)00061-3)
- Maynes J R, Krochta J M, 1994. Properties of Edible Films from Total Milk Protein. *Journal of Food Science*, 59(4): 909-911. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb08155.x>
- McHugh T H, Aujard J F, Krochta J M, 1994. Plasticized Whey Protein Edible Films: Water Vapor Permeability Properties. *Journal of Food Science*, 59(2): 416-419. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb06980.x>
- McHugh T H, Avena-Bustillos R 2012. *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality* (2nd ed.) *Applications of edible films and coatings to processed foods*. CRC Press, ABD.
- McHugh T H, Avena-Bustillos R, Krochta J M, 1993. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *Journal of Food Science*, 58(4): 899-903. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb09387.x>
- Mild R M, Joens L A, Friedman M, Olsen C W, McHugh T H, Law B, & , Ravishankar S, 2011. Antimicrobial edible apple films inactivate antibiotic resistant and susceptible *Campylobacter jejuni* strains on chicken breast. *Journal of Food Science*, 76(3): M163-M168. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02065.x>

- Miller K S, Krochta J M, 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 8(7): 228-237. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2244\(97\)01051-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2244(97)01051-0)
- Mohan M, Ramachandran D, Sankar T V, 2006. Functional properties of Rohu (Labeo rohita) proteins during iced storage. *Food Research International*, 39(8): 847-854. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2006.04.003>
- Moradi M, Tajik H, Razavi Rohani S M, Oromiehie A R, 2011. Effectiveness of Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract impregnated chitosan film on ready-to-eat mortadella-type sausages during refrigerated storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(15): 2850-2857. doi:<https://doi.org/10.1002/jsfa.4531>
- Moradi M, Tajik H, Razavi Rohani S M, Oromiehie A R, Malekinejad H, Aliakbarlu J, Hadian M, 2012. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT - Food Science and Technology*, 46(2): 477-484. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.11.020>
- Morsy M K, Khalaf H H, Sharoba A M, El-Tanahi H H, Cutter C N, 2014. Incorporation of Essential Oils and Nanoparticles in Pullulan Films to Control Foodborne Pathogens on Meat and Poultry Products. *Journal of Food Science*, 79(4): M675-M684. doi:<https://doi.org/10.1111/1750-3841.12400>
- Mu Y, Hudaa N, Haiqiang C, 2008. Control of Listeria monocytogenes on ham steaks by antimicrobials incorporated into chitosan-coated plastic films. *Food Microbiology*, 25(2): 260-268. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fm.2007.10.014>
- Mytle N, Anderson G L, Doyle M P, Smith M A, 2006. Antimicrobial activity of clove (Syzygium aromaticum) oil in inhibiting Listeria monocytogenes on chicken frankfurters. *Food Control*, 17(2): 102-107. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2004.09.008>
- Nadarajah D, Han J H, Holley R A, 2005. Use of mustard flour to inactivate Escherichia coli O157:H7 in ground beef under nitrogen flushed packaging. *International Journal of Food Microbiology*, 99(3): 257-267. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.08.018>
- Nawab A, Alam F, Haq M A, Lutfi Z, Hasnain A, 2017. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98: 869-876. doi:<http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.054>
- Nguyen V T, Gidley M J, Dykes G A, 2008. Potential of a nisin-containing bacterial cellulose film to inhibit Listeria monocytogenes on processed meats. *Food Microbiology*, 25(3): 471-478. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2008.01.004>
- Nie X, Gong Y, Wang N, Meng X, 2015. Preparation and characterization of edible myofibrillar protein-based film incorporated with grape seed procyanidins and green tea polyphenol. *LWT - Food Science and Technology*, 64(2): 1042-1046. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.07.006>
- Nieto M B 2009. *Edible Films and Coatings for Food Applications* (1st ed.) *Structure and Function of Polysaccharide Gum-Based Edible Films and Coatings*. Springer New York, 57-112, New York, NY.
- Nonsee K, Supitchaya C, Thawien W, 2011. Antimicrobial activity and the properties of edible hydroxypropyl methylcellulose based films incorporated with encapsulated clove. *International Food Research Journal*, 18(4): 1531-1541

- Nortje K, Buys E M, Minnaar A, 2006. Use of gamma-irradiation to reduce high levels of *Staphylococcus aureus* on casein-whey protein coated moist beef biltong. *Food Microbiology*, 23(8): 729-737. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fm.2006.02.001>
- Nuanmano S, Prodpran T, Benjakul S, 2015. Potential use of gelatin hydrolysate as plasticizer in fish myofibrillar protein film. *Food Hydrocolloids*, 47: 61-68. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.005>
- Nuthong P, Benjakul S, Prodpran T, 2009a. Characterization of porcine plasma protein-based films as affected by pretreatment and cross-linking agents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 44(2): 143-148. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.11.006>
- Nuthong P, Benjakul S, Prodpran T, 2009b. Effect of some factors and pretreatment on the properties of porcine plasma protein-based films. *LWT - Food Science and Technology*, 42(9): 1545-1552. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2009.05.003>
- Ockerman H W, Hansen C L 1999. *Animal By-Product Processing & Utilization* (1st ed.). CRC Press, 523, 217-244, ABD.
- Odabaş H İ, Koca I, 2016. Application of response surface methodology for optimizing the recovery of phenolic compounds from hazelnut skin using different extraction methods. *Industrial Crops and Products*, 91: 114-124. doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.033>
- Ogunwolu S O, Henshaw F O, Mock H-P, Santros A, Awonorin S O, 2009. Functional properties of protein concentrates and isolates produced from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut. *Food Chemistry*, 115(3): 852-858. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.01.011>
- Ogur S, Erkan N, 2015. The physicochemical properties of edible protein films. *Italian Journal of Food Science*(1): 64-74%V 27. doi:<https://doi.org/10.14674/1120-1770/ijfs.v75>
- Otoni C G, Avena-Bustillos R J, Olsen C W, Bilbao-Sáinz C, McHugh T H, 2016. Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions. *Food Hydrocolloids*, 57: 72-79. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.01.012>
- Ouattara B, Sabato S F, Lacroix M, 2001. Combined effect of antimicrobial coating and gamma irradiation on shelf life extension of pre-cooked shrimp (*Penaeus* spp.). *International Journal of Food Microbiology*, 68(1): 1-9. doi:[https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(01\)00436-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(01)00436-6)
- Ouattara B, Simard R E, Piette G, Bégin A, Holley R A, 2000. Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *International Journal of Food Microbiology*, 62(1-2): 139-148. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1605\(00\)00407-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1605(00)00407-4)
- Oujifard A, Benjakul S, Prodpran T, Seyfabadi J, 2013. Properties of red tilapia (*Oreochromis niloticus*) protein based film as affected by cryoprotectants. *Food Hydrocolloids*, 32(2): 245-251. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.12.023>
- Oussalah M, Caillet S, Saucier L, Lacroix M, 2006. Antimicrobial effects of selected plant essential oils on the growth of a *Pseudomonas putida* strain isolated from meat. *Meat Science*, 73(2): 236-244. doi:<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2005.11.019>

- Oussalah M, Caillet, S., Salmiéri, S., Saucier, L., and Lacroix, M., 2004. Antimicrobial and Antioxidant Effects of Milk Protein-Based Film Containing Essential Oils for the Preservation of Whole Beef Muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(18): 5598-5605. doi:<https://doi.org/10.1021/jf049389q>
- Önenç S S, Açıkgöz Z, 2005. Aromatik Bitkilerin Hayvansal Ürünlerde Antioksidan Etkileri. *Hayvansal Üretim*, 46(1): 50-55
- Özalp Özen B (2014). Soğukta ve dondurularak depolanan uskumru balığında (*Scomber scombrus*) lipidlerdeki ve proteinlerdeki değişmelere bitkisel ekstraktların etkisi: Antioksidan ve antimikrobiyal aktivite. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 312, Ankara.
- Özen Cansoy C E (2011). Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü ile Su Temas Açısı İlişkisi. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 189, Gebze.
- Pan I F, Granda X C, Mate J I, 2014. Antimicrobial efficiency of edible coatings on the preservation of chicken breast fillets. *Food Control*, 36(1): 69-75. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.07.032>
- Paparella A, Mazzarrino G, Chaves-López C, Rossi C, Sacchetti G, Guerrieri O, Serio A, 2016. Chitosan boosts the antimicrobial activity of *Origanum vulgare* essential oil in modified atmosphere packaged pork. *Food Microbiology*, 59(Supplement C): 23-31. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fm.2016.05.007>
- Park S-i, Marsh K S, Dawson P, 2010. Application of chitosan-incorporated LDPE film to sliced fresh red meats for shelf life extension. *Meat Science*, 85(3): 493-499. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.02.022>
- Paschoalick T M, Garcia F T, Sobral P J A, Habitante A M Q B, 2003. Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. *Food Hydrocolloids*, 17(4): 419-427. doi:[https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00031-6](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00031-6)
- Pattanayaiying R, H-Kittikun A, Cutter C N, 2015. Incorporation of nisin Z and lauric arginate into pullulan films to inhibit foodborne pathogens associated with fresh and ready-to-eat muscle foods. *International Journal of Food Microbiology*, 207(Supplement C): 77-82. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2015.04.045>
- Pavlath A E, Orts W 2009. *Edible Films and Coatings for Food Applications* (1st ed.) *Edible Films and Coatings: Why, What, and How?* Springer New York, 1-23, New York, NY.
- Pearce K N, Kinsella J E, 1978. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26(3): 716-723. doi:10.1021/jf60217a041
- Pelissari F M, Andrade-Mahecha M M, Sobral P J d A, Menegalli F C, 2013. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, 30(2): 681-690. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.08.007>
- Pereira A G T, Ramos E M, Teixeira J T, Cardoso G P, Ramos A d L S, Fontes P R, 2011. Effects of the addition of mechanically deboned poultry meat and collagen fibers on quality characteristics of frankfurter-type sausages. *Meat Science*, 89(4): 519-525. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2011.05.022>

- Pires C, Costa S, Batista A P, Nunes M C, Raymundo A, Batista I, 2012. Properties of protein powder prepared from Cape hake by-products. *Journal of Food Engineering*, 108(2): 268-275. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.020>
- Pires C, Ramos C, Teixeira B, Batista I, Nunes M L, Marques A, 2013. Hake proteins edible films incorporated with essential oils: Physical, mechanical, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, 30(1): 224-231. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.019>
- Pires C, Ramos C, Teixeira G, Batista I, Mendes R, Nunes L, Marques A, 2011. Characterization of biodegradable films prepared with hake proteins and thyme oil. *Journal of Food Engineering*, 105(3): 422-428. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.036>
- Polat H (2007). İşlenmiş et ürünlerinde yenilebilir filmlerin ve kaplamaların uygulamaları. Master, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 66, Afyon.
- Pranoto Y, Rakshit S K, Salokhe V M, 2005a. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *LWT - Food Science and Technology*, 38(8): 859-865. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.09.014>
- Pranoto Y, Salokhe V M, Rakshit S K, 2005b. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. *Food Research International*, 38(3): 267-272. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2004.04.009>
- Prodpran T, Benjakul S, Artharn A, 2007. Properties and microstructure of protein-based film from round scad (*Decapterus maruadsi*) muscle as affected by palm oil and chitosan incorporation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 41(5): 605-614. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.07.020>
- Prodpran T, Benjakul S, Phatcharat S, 2012. Effect of phenolic compounds on protein cross-linking and properties of film from fish myofibrillar protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(5): 774-782. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.010>
- Püssa T, Raudsepp P, Toomik P, Pällin R, Mäeorg U, Kuusik S, . . . Rei M, 2009. A study of oxidation products of free polyunsaturated fatty acids in mechanically deboned meat. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(4): 307-314. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.01.014>
- Quintavalla S, Vicini L, 2002. Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Science*, 62(3): 373-380. doi:[https://doi.org/10.1016/S0309-1740\(02\)00121-3](https://doi.org/10.1016/S0309-1740(02)00121-3)
- Radha krishnan K, Babuskin S, Rakhavan K R, Tharavin R, Azhagu Saravana Babu P, Sivarajan M, Sukumar M, 2015. Potential application of corn starch edible films with spice essential oils for the shelf life extension of red meat. *Journal of Applied Microbiology*, 119(6): 1613-1623. doi:<https://doi.org/10.1111/jam.12932>
- Ramachandran D, Mohan M, Sankar T V, 2007. Physicochemical characteristics of muscle proteins from barracuda (*Sphyraena jello*) of different weight groups. *LWT - Food Science and Technology*, 40(8): 1418-1426. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2006.09.010>
- Ramos Ó L, Reinas I, Silva S I, Fernandes J C, Cerqueira M A, Pereira R N, . . . Malcata F X, 2013. Effect of whey protein purity and glycerol content upon

- physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*, 30(1): 110-122.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.001>
- Rani R, Chatli M K, Jairath M, Mehta N, Kumar P, 2016. Storage stability of functional chicken meat bullets coated with composite antimicrobial biodegradable films under different packaging conditions. *Animal Production Science*, 56(11): 1953-1960. doi:<https://doi.org/10.1071/AN15107>
- Rao B M, Jesmi D, Viji P, 2017. Chilled Storage of Pangasianodon hypophthalmus Fillets Coated with Plant Oil Incorporated Alginate Gels: Effect of Clove Leaf, Clove Bud, Rosemary and Thyme Oils. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 26(6): 744-755.
doi:<https://doi.org/10.1080/10498850.2017.1284169>
- Rao M A 1999. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods* (2). Springer, Chapter 1, New York.
- Raphaelides S N, Grigoropoulou S, Petridis D, 1998. Quality attributes of pariza salami as influenced by the addition of mechanically deboned chicken meat. *Food Quality and Preference*, 9(4): 237-242.
doi:[https://doi.org/10.1016/S0950-3293\(98\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(98)00002-0)
- Rasooli I, 2005. Antibacterial and Chemical Properties of Thymus persicus Essential Oils at Pre and Flowering Stages. *Acta Horticulturae*, 4: 139-147
- Ravishankar S, Jaroni D, Zhu L, Olsen C, McHugh T, Friedman M, 2012. Inactivation of *Listeria monocytogenes* on ham and bologna using pectin-based apple, carrot, and hibiscus edible films containing carvacrol and cinnamaldehyde. *Journal of Food Science*, 77(7): M377-M382.
doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02751.x>
- Ravishankar S, Zhu L, Olsen C W, McHugh T H, Friedman M, 2009. Edible apple film wraps containing plant antimicrobials inactivate foodborne pathogens on meat and poultry products. *J Food Sci*, 74(8): M440-445.
doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01320.x>
- Resch J J, Daubert C R, 2002. Rheological and physicochemical properties of derivatized whey protein concentrate powders. *International Journal of Food Properties*, 5(2): 419-434. doi:<https://doi.org/10.1081/JFP-120005795>
- Rivero S, García M A, Pinotti A, 2010. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(2): 369-375.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2009.07.005>
- Robertson G L 2012. *Food Packaging: Principles and Practice* (3rd ed.). CRC Press, 49-90, 733, New York.
- Robinson H W, Hogden C G, 1940. The Biuret reaction in the determination of serum proteins: I. A study of the conditions necessary for the production of a stable color which bears a quantitative relationship to the protein concentration. *Journal of Biological Chemistry*, 135(2): 707-725. Retrieved from <http://www.jbc.org/content/135/2/707.short>
- Rocha M d, Loiko M R, Gautério G V, Tondo E C, Prentice C, 2013. Influence of heating, protein and glycerol concentrations of film-forming solution on the film properties of Argentine anchovy (*Engraulis anchoita*) protein isolate. *Journal of Food Engineering*, 116(3): 666-673.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.004>

- Rocha M d, Loiko M R, Tondo E C, Prentice C, 2014. Physical, mechanical and antimicrobial properties of Argentine anchovy (*Engraulis anchoita*) protein films incorporated with organic acids. *Food Hydrocolloids*, 37: 213-220. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.10.017>
- Rojas-Graü M A, Avena-Bustillos R J, Friedman M, Henika P R, Martín-Belloso O, McHugh T H, 2006. Mechanical, Barrier, and Antimicrobial Properties of Apple Puree Edible Films Containing Plant Essential Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(24): 9262-9267. doi:<https://doi.org/10.1021/jf061717u>
- Rojas-Graü M A, Avena-Bustillos R J, Olsen C, Friedman M, Henika P R, Martín-Belloso O, . . . McHugh T H, 2007. Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate–apple puree edible films. *Journal of Food Engineering*, 81(3): 634-641. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.01.007>
- Rostamzad H, Paighambari S Y, Shabanpour B, Ojagh S M, Mousavi S M, 2016. Improvement of fish protein film with nanoclay and transglutaminase for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 7: 1-7. doi:<http://doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.10.001>
- Ruberto G, Baratta M T, 2000. Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. *Food Chemistry*, 69(2): 167-174. doi:[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00247-2)
- Saldamlı İ, Temiz A 2014. *Gıda Kimyası; Amino Asitler, Peptitler ve Proteinler* (4th). Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 227-315, 683, Ankara.
- Salgado P R, López-Caballero M E, Gómez-Guillén M C, Mauri A N, Montero M P, 2013. Sunflower protein films incorporated with clove essential oil have potential application for the preservation of fish patties. *Food Hydrocolloids*, 33(1): 74-84. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.02.008>
- Sánchez-González L, Cháfer M, Chiralt A, González-Martínez C, 2010. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. *Carbohydrate Polymers*, 82(2): 277-283. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.047>
- Sánchez-González L, Cháfer M, Hernández M, Chiralt A, González-Martínez C, 2011. Antimicrobial activity of polysaccharide films containing essential oils. *Food Control*, 22(8): 1302-1310. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.02.004>
- Sarıkuş G (2006). Farklı antimikrobiyal maddeler içeren yenilebilir film üretimi ve kaşar peynirinin muhafazasında mikrobiyal inaktivasyona etkisi. Master Master, Süleyman Demirel Üniversitesi, 81, Isparta.
- Savadkoochi S, Shamsi K, Hoogenkamp H, Javadi A, Farahnaky A, 2013. Mechanical and gelling properties of comminuted sausages containing chicken MDM. *Journal of Food Engineering*, 117(3): 255-262. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.004>
- Seena S, Sridhar K R, 2005. Physicochemical, functional and cooking properties of under explored legumes, *Canavalia* of the southwest coast of India. *Food Research International*, 38(7): 803-814. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2005.02.007>
- Selmane D, Christophe V, Gholamreza D, 2008. Extraction of proteins from slaughterhouse by-products: Influence of operating conditions on functional

- properties. *Meat Science*, 79(4): 640-647.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.10.029>
- Semeniuc C A, Pop C R, Rotar A M, 2017. Antibacterial activity and interactions of plant essential oil combinations against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(2): 403-408.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.06.002>
- Sertdemirci Ö (2016). Isıl İşlem Görmüş Sucukların Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Kırmızı Pancar Tozunun Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 76, Samsun.
- Seydim A C, Sarikus G, 2006. Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils. *Food Research International*, 39(5): 639-644.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2006.01.013>
- Shahiri Tabarestani H, Sedaghat N, Jahanshahi M, Motamedzadegan A, Mohebbi M, 2017. Development of Optimized Edible Packaging Based on White-cheek Shark (*Carcharhinus dussumieri*) Skin Gelatin Biopolymer: Mechanical, Water Vapor Permeability, and Structural Properties. *Journal of Aquatic Food Product Technology*: 1-15.
doi:<https://doi.org/10.1080/10498850.2015.1126664>
- Shahroom N S B, Priya V V, Geetha R, 2016. In vitro evaluation of antibacterial activity of clove bud oil on bacterial pathogens. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 36(2): 59-60
- Sharma L, Singh C, 2016. Sesame protein based edible films: Development and characterization. *Food Hydrocolloids*, 61: 139-147.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.05.007>
- Shevkani K, Singh N, Kaur A, Rana J C, 2015. Structural and functional characterization of kidney bean and field pea protein isolates: A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 43: 679-689.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.07.024>
- Shojaee-Aliabadi S, Hosseini H, Mohammadifar M A, Mohammadi A, Ghasemlou M, Ojagh S M, . . . Khaksar R, 2013. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ -carrageenan films containing *Satureja hortensis* essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 52(Supplement C): 116-124.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.026>
- Shon J, Chin K B, 2008. Effect of Whey Protein Coating on Quality Attributes of Low-Fat, Aerobically Packaged Sausage during Refrigerated Storage. *Journal of Food Science*, 73(6): C469-C475. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00829.x>
- Shon J, Eo J-H, Eun J-B, 2010. Effect Of Soy Protein Isolate Coating On Quality Attributes Of Cut Raw Han-Woo (Korean Cow) Beef, Aerobically Packaged And Held Refrigerated. *Journal of Food Quality*, 33: 42-60.
doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2010.00332.x>
- Singh N, Inouchi N, Nishinari K, 2006. Structural, thermal and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize. *Food Hydrocolloids*, 20(6): 923-935.
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.09.009>

- Siripatrawan U, Noipha S, 2012. Active film from chitosan incorporating green tea extract for shelf life extension of pork sausages. *Food Hydrocolloids*, 27(1): 102-108. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.08.011>
- Sivarooban T, Hettiarachchy N S, Johnson M G, 2008. Physical and antimicrobial properties of grape seed extract, nisin, and EDTA incorporated soy protein edible films. *Food Research International*, 41(8): 781-785. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2008.04.007>
- Song N-B, Song H-Y, Jo W-S, & , Song K B, 2013. Physical properties of a composite film containing sunflower seed meal protein and its application in packaging smoked duck meat. *Journal of Food Engineering*, 116(4): 789-795. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.02.002>
- Song N B, Lee J H, Song K B, 2015. Preparation of perilla seed meal protein composite films containing various essential oils and their application in sausage packaging. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 58(1): 83-90. doi:<https://doi.org/10.1007/s13765-015-0031-0>
- Sorgentini D A, Wagner J R, 2002. Comparative study of foaming properties of whey and isolate soybean proteins. *Food Research International*, 35(8): 721-729. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00067-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00067-4)
- Sothornvit R, Krochta J M, 2000. Oxygen Permeability and Mechanical Properties of Films from Hydrolyzed Whey Protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 3913-3916. doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jf000161m>
- Steffe J, F. 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering* (Second edition). Freeman Press, Michigan, ABD.
- Sulieman A M E, El Boshra I M O, El Khalifa E A A, 2007. Nutritive Value of Clove (*Syzygium aromaticum*) and Detection of Antimicrobial Effect of its Bud Oil. *Research Journal of Microbiology*, 2: 266-271
- Sun D-W, Woods J L, 1993. The Moisture Content/Relative Humidity Equilibrium Relationship Of Wheat - A Review. *Drying Technology*, 11(7): 1523-1551. doi:<https://doi.org/10.1080/07373939308916918>
- Surat M S (2015). Bazı Polimerler, Şeker Pancarı Küspesi ve Karışımlarının Termal Parçalanma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 134, Ankara.
- Sze-Tao K W C, Sathe S K, 2000. Functional properties and in vitro digestibility of almond (*Prunus dulcis* L.) protein isolate. *Food Chemistry*, 69(2): 153-160. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00244-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00244-7)
- Şahin A (2013). Kekik Yağı İçeren Kitozan Kaplamaların Modifiye Atmosferde Ambalajlanan Sucukların Kalitesi Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 76, Ankara.
- Şahin A, Çarkcıoğlu E, Demirhan B, Candoğan K, 2017. Chitosan edible coating and oxygen scavenger effects on modified atmosphere packaged sliced sucuk. *Journal of Food Processing and Preservation*: n/a-n/a. doi:<https://doi.org/10.1111/jfpp.13213>
- Tanioka A, Miyasaka K, Ishikawa K, 1976. Reconstitution of collagen-fold structure with stretching of gelatin film. *Biopolymers*, 15(8): 1505-1511. doi:<https://doi.org/10.1002/bip.1976.360150806>
- Teixeira B, Marques A, Pires C, Ramos C, Batista I, Saraiva J A, Nunes M L, 2014. Characterization of fish protein films incorporated with essential oils of clove,

- garlic and origanum: Physical, antioxidant and antibacterial properties. *LWT - Food Science and Technology*, 59(1): 533-539. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.04.024>
- Tepe B, Daferera D, Sökmen M, Polissiou M, Sökmen A, 2004. In Vitro Antimicrobial and Antioxidant Activities of the Essential Oils and Various Extracts of *Thymus eigii* M. Zohary et P.H. Davis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(5): 1132-1137. doi:<https://doi.org/10.1021/jf035094l>
- Theivendran S, Hettiarachchy N S, Johnson M G, 2006. Inhibition of *Listeria monocytogenes* by Nisin Combined with Grape Seed Extract or Green Tea Extract in Soy Protein Film Coated on Turkey Frankfurters. *Journal of Food Science*, 71(2): M39-M44. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.tb08905.x>
- Tohidi B, Rahimmalek M, Arzani A, 2017. Essential oil composition, total phenolic, flavonoid contents, and antioxidant activity of *Thymus* species collected from different regions of Iran. *Food Chemistry*, 220(Supplement C): 153-161. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.203>
- Tongnuanchan P, Benjakul S, Prodpran T, 2013. Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish skin gelatin incorporated with root essential oils. *Journal of Food Engineering*, 117(3): 350-360. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.005>
- Tornuk F, Hancer M, Sagdic O, Yetim H, 2015. LLDPE based food packaging incorporated with nanoclays grafted with bioactive compounds to extend shelf life of some meat products. *LWT - Food Science and Technology*, 64(2): 540-546. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.030>
- Trinetta V, Floros J D, Cutter C N, 2010. Sakacin A-containing pullulan film: an active packaging system to control epidemic clones of *Listeria monocytogenes* in ready-to-eat foods. *Journal of Food Safety*, 30(2): 366-381. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4565.2010.00213.x>
- Tural S (2017). Hamsi Atıklarından Antimikrobiyal ve Antioksidan Katkılı Yenilebilir Film Üretimi ve Hamsi Filetolarında Kullanımı. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 173, Samsun.
- Tural S, Sarıcaoğlu F T, Turhan S, 2017. Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri, Uygulama Yöntemleri, Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları. *Akademik Gıda*: 84-84. doi:<https://doi.org/10.24323/akademik-gida.306077>
- Tural S, Turhan S, 2017a. Antimicrobial And Antioxidant Properties Of Thyme (*Thymus vulgaris* L.), Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) And Laurel (*Lauris nobilis* L.) Essential Oils And Their Mixtures. *Gıda / the Journal of Food*, 42(5): 588-596. doi:<https://doi.org/10.15237/gida.GD17030>
- Tural S, Turhan S, 2017b. Properties and Antioxidant Capacity of Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) By-Product Protein Films Containing Thyme Essential Oil. *Food Technology and Biotechnology*, 55(1): 77-85. doi:<https://doi.org/10.17113/ftb.55.01.17.4824>
- Tural S, Turhan S, 2017c. Properties of Edible Films Made From Anchovy By-Product Proteins and Determination of Optimum Protein and Glycerol Concentration by the TOPSIS Method. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 26(6): 640-654. doi:<https://doi.org/10.1080/10498850.2016.1251998>

- Tyburcy A, Kozyra D, 2010. Effects of composite surface coating and pre-drying on the properties of kabanosy dry sausage. *Meat Science*, 86(2): 405-410. doi:<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.05.025>
- Ultee A, Kets E P W, Smid E J, 1999. Mechanisms of Action of Carvacrol on the Food-Borne Pathogen *Bacillus cereus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(10): 4606-4610. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC91614/>
- Unalan I U, Korel F, Yemenicioglu A, 2011. Active packaging of ground beef patties by edible zein films incorporated with partially purified lysozyme and Na(2)EDTA. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(6): 1289-1295. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02625.x>
- Ustunol Z 2009. *Edible Films and Coatings for Food Applications* (1st ed.) *Edible films and coatings for meat and poultry*. Springer Science and Business Media, 245-268, New York.
- Ustunol Z (Ed.) (2015). *Applied Food Protein Chemistry* (1st ed.). Wiley Blackwell, USA.
- Ünlütürk A, Karapınar M, Turantaş F 1998. *Gıdaların Mikrobiyolojisi Gıdalarda Önemli Mikroorganizmalar*. Mengi Tan Basımevi, 605, İzmir.
- Üstün N Ş, Turhan S, 1999. Yağ oksidasyonu ve antioksidanlar. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*.
- Üver T (2015). Tuzu azaltılmış tavuk eti miyofibrillar protein jellerinin bazı özellikleri üzerine potasyum klorür ve karrajenanın etkisi. Yüksek Lisans Tezi Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 73, Ankara.
- Vardhanabhuti B, Foegeding E A, 1999. Rheological Properties and Characterization of Polymerized Whey Protein Isolates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(9): 3649-3655. doi:<https://doi.org/10.1021/jf981376n>
- Vargas M, Albors A, Chiralt A, 2011. Application of chitosan-sunflower oil edible films to pork meat hamburgers. *Procedia Food Science*, 1(0): 39-43. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.007>
- Vermeiren L, Devlieghere F, van Beest M, de Kruijf N, Debevere J, 1999. Developments in the active packaging of foods. *Trends in Food Science & Technology*, 10(3): 77-86. doi:[https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00032-1)
- Viuda-Martos M, Ruiz Navajas Y, Sánchez Zapata E, Fernández-López J, Pérez-Álvarez J A, 2010. Antioxidant activity of essential oils of five spice plants widely used in a Mediterranean diet. *Flavour and Fragrance Journal*, 25(1): 13-19. doi:<https://doi.org/10.1002/ffj.1951>
- Vogler E A, 1998. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 74(1-3): 69-117. doi:[http://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00040-7](http://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00040-7)
- Wang Y, Ji W, Chaudhry S S, 2014. A hybrid approach for the evaluation of supermarket food safety. *Journal of Management Analytics*, 1(2): 156-167. doi:<https://doi.org/10.1080/23270012.2014.969790>
- Webb M F, Naeem H A, Schmidt K A, 2002. Food Protein Functionality in a Liquid System: A Comparison of Deamidated Wheat Protein with Dairy and Soy Proteins. *Journal of Food Science*, 67(8): 2896-2902. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb08835.x>
- William R C V, Daniela C B, Sandriane P, Carlos P, 2015. Preparation and characterization of nanocomposite film from Whitemouth croaker

- (Micropogonias furnieri) protein isolate modified with montmorillonite. *International Food Research Journal*, 22(3): 1053-1058
- Wu H, Wang Q, Ma T, Ren J, 2009. Comparative studies on the functional properties of various protein concentrate preparations of peanut protein. *Food Research International*, 42(3): 343-348. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2008.12.006>
- Wu J G, Wang P J, &, Chen S C, 2010. Antioxidant and antimicrobial effectiveness of catechin-impregnated PVA-starch film on red meat. *Journal of Food Quality*, 33(6): 780-801. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2010.00350.x>
- Wu Y, Rhim J W, Weller C L, Hamouz F, Cuppett S, Schnepf M, 2000. Moisture Loss and Lipid Oxidation for Precooked Beef Patties Stored in Edible Coatings and Films. *Journal of Food Science*, 65(2): 300-304. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb15997.x>
- Wu Y, Weller C L, Hamouz F, Cuppett S, Schnepf M, 2001. Moisture Loss and Lipid Oxidation for Precooked Ground-Beef Patties Packaged in Edible Starch-Alginate-Based Composite Films. *Journal of Food Science*, 66(3): 486-493. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb16137.x>
- Yanishlieva-Maslarova N V, Heinonen I M 2001. *Antioxidants in Food 10 - Sources of natural antioxidants: vegetables, fruits, herbs, spices and teas*. Woodhead Publishing, 210-263, England.
- Yanishlieva N V, Marinova E, Pokorný J, 2006. Natural antioxidants from herbs and spices. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(9): 776-793. doi:10.1002/ejlt.200600127
- Yaşar K, Kahyaoglu T, Şahan N, 2009. Dynamic rheological characterization of salep glucomannan/galactomannan-based milk beverages. *Food Hydrocolloids*, 23(5): 1305-1311. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.11.005>
- Yelken Özek G (2011). Estimation of the Surface Charge Distribution of Solids in Liquids by Using Atomic Force Microscopy. Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 153, İzmir.
- Yu X L, Li X B, Xu X L, Zhou G H, 2008. Coating with sodium alginate and its effects on the functional properties and structure of frozen pork. *Journal of Muscle Foods*, 19(4): 333-351. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1745-4573.2008.00113.x>
- Yuvka İ (2014). Biberiye (*Rosmarinus officinalis*) ve Kekik (*Thymus vulgaris*) Uçucu Yağları Kullanılarak Hazırlanan Nanoemülsiyonların Buzda Depolanan Alabalık (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792) Filetosu Kalitesine Kimyasal, Duyusal Ve Mikrobiyolojik Etkileri. Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, 85, Adana.
- Yürür C (2007). Isıl İşlem Uygulanmış Sucuklarda Nitrit Miktarının Renk Oluşumuna Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 63, Ankara.
- Zamudio-Flores P B, Ochoa-Reyes E, Ornelas-Paz J D J, Aparicio-Saguilán A, Vargas-Torres A, Bello-Pérez L A, . . . Cárdenas-Félix R G, 2015. Effect of storage time on physicochemical and textural properties of sausages covered with oxidized banana starch film with and without betalains. *CyTA - Journal of Food*, 13(3): 456-463. doi:<https://doi.org/10.1080/19476337.2014.998713>
- Zaouali Y, Bouzaine T, Boussaid M, 2010. Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and

- antioxidant activities. *Food and Chemical Toxicology*, 48(11): 3144-3152. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.08.010>
- Zavareze E d R, Halal S L M E, Marques e Silva R, Dias A R G, Prentice-Hernández C, 2014. Mechanical, Barrier and Morphological Properties of Biodegradable Films Based on Muscle and Waste Proteins from the Whitemouth Croaker (*Micropogonias furnieri*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 38(4): 1973-1981. doi:<https://doi.org/10.1111/jfpp.12173>
- Zhang Y, Han J H, 2008. Sorption Isotherm and Plasticization Effect of Moisture and Plasticizers in Pea Starch Film. *Journal of Food Science*, 73(7): E313-E324. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00867.x>
- Zhong T, Liang Y, Jiang S, Yang L, Shi Y, Guo S, Zhang C, 2017. Physical, antioxidant and antimicrobial properties of modified peanut protein isolate based films incorporating thymol [10.1039/C7RA07444A]. *RSC Advances*, 7(66): 41610-41618. doi:<https://doi.org/10.1039/C7RA07444A>
- Zimoch-Korzycka A, Jarmoluk A, 2017. Polysaccharide-Based Edible Coatings Containing Cellulase for Improved Preservation of Meat Quality during Storage. *Molecules*, 22(3): 390. Retrieved from <http://www.mdpi.com/1420-3049/22/3/390>
- Zinoviadou K G, Koutsoumanis K P, Biliaderis C G, 2009. Physico-chemical properties of whey protein isolate films containing oregano oil and their antimicrobial action against spoilage flora of fresh beef. *Meat Science*, 82(3): 338-345. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2009.02.004>
- Zinoviadou K G, Koutsoumanis K P, Biliaderis C G, 2010. Physical and thermo-mechanical properties of whey protein isolate films containing antimicrobials, and their effect against spoilage flora of fresh beef. *Food Hydrocolloids*, 24(1): 49-59. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.08.003>
- Zivanovic S, Chi S, Draughon A F, 2005. Antimicrobial Activity of Chitosan Films Enriched with Essential Oils. *Journal of Food Science*, 70(1): M45-M51. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09045.x>



ÖZGEÇMİŞ



Adı ve Soyadı

Furkan Türker SARICAOĞLU

Doğum Yeri

Of

Doğum Tarihi

05.06.1986

Yabancı Dil

İngilizce

E-posta

furkanturker61@gmail.com

Öğrenim Bilgisi

Doktora (2012-2018)

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans (2009-2012)

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Lisans (2005-2009)

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Mesleki Deneyim

Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi (2010-2011)

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi (2011-2018)

Üniversite Dışı Deneyim

USDA- Agricultural Research Service- Western Regional Research Center- Healthy Processed Foods (7 ay)