T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOAKTİF BİLEŞEN İÇEREN FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin SİNANGİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU

Eş Danışman

Doç. Dr. Meral YILDIRIM YALÇIN

Kasım, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOAKTİF BİLEŞEN İÇEREN FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin SİNANGİL tarafından hazırlanan tez çalışması 12.11.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. Meral YILDIRIM YALÇIN
İstanbul Aydın Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nil ACARALI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Fatih TARLAK, Üye
Gebze Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Biyoaktif Bileşen İçeren Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Yasemin SİNANGİL

İmza

Her zaman yanımda olarak bana

güç ve cesaret veren aileme en

derin şükranlarımı sunarım.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi, ilgi ve hoşgörüsünü daima paylaşarak her koşulda desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU ile Doç. Dr. Meral YILDIRIM YALÇIN'a en derin saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Ayrıca, tez savunma sürecinde yapıcı değerlendirmeleri ve kıymetli katkılarıyla çalışmamın gelişimine önemli ölçüde katkı sağlayan saygıdeğer jüri üyeleri Prof. Dr. Nil ACARALI ve Doç. Dr. Fatih TARLAK'a teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her döneminde olduğu gibi bu süreçte de desteğini benden esirgemeyen, varlığıyla güç veren ve motivasyon kaynağım olan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin SİNANGİL

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xiii
1 GİRİŞ 1
2 LİTERATÜR İNCELEMESİ 3
2.1 Yenilebilir Film ve Kaplamlar 3
2.2 Film Çeşitleri ve Üretiminde Kullanılan Yardımcı Materyaller 5
2.2.1 Polisakkarit Bazlı Filmler 7
2.2.2 Protein Bazlı Filmler 7
2.2.3 Lipit Bazlı Filmler 8
2.2.4 Kompozit Filmler 9
2.2.5 Yardımcı Bileşenler 9
2.3 Yenilebilir Filmlerde Çapraz Bağın Etkisi 11
2.4 Film Hazırlama ve Gıdalara Uygulama Metodları 12
2.4.1 Dökme Yöntemi 13
2.4.2 Daldırma Yöntemi 14
2.4.3 Spreyleme Yöntemi 15
2.4.4 Ekstrüzyon 15
2.5 Kara Mürver 16
2.6 Patates Proteini 17
2.7 Sodyum Aljinat 18
2.8 Sitrik Asit 19

3 MATARYEL VE METOD **20**
3.1 Materyal 20
3.2 Metod 20
3.2.1 Kara Mürver Ekstraktının Hazırlanması 20
3.2.2 Fimlerin Hazırlanması 21
3.2.3 Film Analizleri 23
4 BULGULAR VE TARTIŞMA **30**
4.1 Kalınlık ve Yoğunluk 30
4.2 Suda Çözünürlük 31
4.3 Suda Şişme 32
4.4 Su Buharı Geçirgenliği 33
4.5 Mekanik Özellikler 34
4.6 Opaklık 36
4.7 FT-IR 37
4.8 SEM 38
4.9 TGA 39
4.10 XRD 41
4.11 Biyoaktif İçerik Analizleri 43
5 SONUÇ **45**
KAYNAKÇA **47**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **58**

SİMGE LİSTESİ

m	Ağırlık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
δ	Film kalınlığı
w_i	İlk ağırlık
d	Kalınlık
$Abs_{Kontrol}$	Kontrol grubunun (DPPH solüsyonu) absorbansı
$Abs_{Örnek}$	Numune içeren çözeltinin absorbansı
°C	Santigrat
w_f	Son ağırlık
P	Yoğunluk
S	Yüzey alanı
A_{600}	600 nm'deki absorbans

KISALTMA LİSTESİ

FDA	ABD Gıda ve İlaç İdaresi
EC	Avrupa Komisyonu
CUPRAC	Bakır İyon İndirgeyici Antioksidan Kapasitesi
CLF	Çapraz bağlı film
TS	Çekme mukavemeti
PBS	Fosfat tampon
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAE	Gallik asit eşdeğeri
GRAS	Genel olarak güvenilir kabul edilen
%E	Kopma anındaki uzama
PP	Patates proteini
PP-SA	Patates proteini, sodyum aljinat
PP-SA-EE	Patates proteini, sodyum aljinat, kara mürver ekstraktı
CLF-EE	Patates proteini, sodyum aljinat, sitrik asit, kara mürver ekstraktı
PS	Polistiren
WVP	Su buharı geçirgenlik katsayısı
WVTR	Su buharı iletim oranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TPC	Toplam fenolik madde miktarı
TE	Trolox eşdeğeri
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Spektroskopi
XRD	X-Işınları Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Gıda ambalaj malzemeleri için gereken genel özellikler (Rhim vd., 2013) **4**

Şekil 2.2 Yenilebilir film ve kaplama üretiminde kullanılan materyaller (Tural vd., 2017) **6**

Şekil 2.3 Çözeltinin hazırlanma aşamaları (Yaashikaa vd., 2023) **13**

Şekil 2.4 Dökme yöntemiyle yenilebilir film üretim aşamaları (Kumar vd., 2021) **14**

Şekil 2.5 Daldırma yöntemiyle gıdaların kaplanması (Kumar vd., 2021) **14**

Şekil 2.6 Spreyleme yöntemiyle gıdanın kaplanması (Yaashikaa vd., 2023) **15**

Şekil 2.7 Ekstrüzyon işlemi (Devi vd., 2024) **16**

Şekil 2.8 Kara mürver (Sambucus nigra) (Mlynarczyk vd., 2018) **17**

Şekil 2.9 Sodyum aljinatın kimyasal yapısı **18**

Şekil 3.1 Kara mürver ekstraksiyon aşamaları **21**

Şekil 3.2 Su buharı geçirgenliği analizi test kapları **25**

Şekil 3.3 Mekanik test cihazı **25**

Şekil 3.4 UV- VIS Spektrofotometresi **26**

Şekil 4.1 Film örnekleri **36**

Şekil 4.2 Film örnekleri için opaklık değerleri (A600nm / mm'de absorpsiyon) **36**

Şekil 4.3 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örnekleri için Fourier transform kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi **38**

Şekil 4.4 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örneklerinin SEM görüntüleri **39**

Şekil 4.5 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örneklerinin termogravimetrik analiz sonuçları **41**

Şekil 4.6 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örneklerinin XRD desenleri **42**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Film formülasyonları **22**

Tablo 4.1 Film numunelerinin kalınlık ve yoğunluk değerleri **31**

Tablo 4.2 Filmlerin suda çözünürlük değerleri **32**

Tablo 4.3 Filmlerin suda şişme değerleri **33**

Tablo 4.4 Filmlerin su buharı geçirgenliği değerleri **34**

Tablo 4.5 Filmlerin çekme mukavemeti ve uzama miktarları **35**

Tablo 4.6 PP-SA-EE ve CLF-EE örneklerinin toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite sonuçları **43**

ÖZET

Biyoaktif Bileşen İçeren Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Yasemin SİNANGİL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU

Eş-Danışman: Doç. Dr. Meral YILDIRIM YALÇIN

Son yıllarda çevre koruma bilincinin artması ve tüketicilerin doğal koruma yöntemlerine yönelmesi, biyobozunur polimerlerin gıda ambalajlarında kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu kapsamda yenilebilir film ve kaplamalar, polimer, cam ve metal gibi geleneksel ambalaj malzemelerine alternatif sürdürülebilir çözümler arasında yer almaktadır. Gıdaların yüzeyine doğrudan uygulanabilen bu filmler, gaz ve nem bariyeri sağlayarak, mekanik özellikleri iyileştirerek ve yapısal bütünlüğü koruyarak ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır. Yenilebilir filmler; polisakkaritler, proteinler ve yağlar kullanılarak üretilebilmektedir. Bitkisel protein üretiminin hayvansal proteinlere göre daha az kaynak gerektirmesi ve çevresel etkisinin düşük olması, sürdürülebilir ambalaj çalışmalarında önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bu doğrultuda bitkisel proteinler, iyi film oluşturma özellikleri sayesinde yenilebilir ambalaj üretiminde tercih edilmektedir. Film özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli işlemler ve yardımcı maddelerden yararlanılmaktadır.

Bu çalışmada, gıda ambalajı uygulamaları için patates proteini bazlı biyobozunur ve yenilebilir film geliştirilmesi amaçlanmıştır. Dökme yöntemiyle patates proteini

(PP), patates proteini-sodyum aljinat (PP-SA), sitrik asit ile çapraz bağlanmış patates proteini-sodyum aljinat (CLF) ve kara mürver ekstraktı içeren filmler (PP-SA-EE ve CLF-EE) hazırlanmıştır. Filmler üzerinde kalınlık, yoğunluk, opaklık, çözünürlük, şişme, su buharı geçirgenliği ve mekanik özellik testleri uygulanmıştır. Ayrıca toplam fenolik madde (TPC) ve antioksidan kapasite (DPPH, ABTS ve CUPRAC) analizleri yapılmış; yapısal özelliklerin belirlenmesi için FTIR, XRD, TGA ve SEM karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Sonuç olarak, kompozit filmlerin opaklık ve şişme değerlerinin arttığı, sitrik asit ile çapraz bağlamanın çözünürlüğü azalttığı ve bariyer özelliklerini geliştirdiği belirlenmiştir. Kara mürver ekstraktı ilavesinin çözünürlüğü ve su buharı geçirgenliğini arttırdığı, çapraz bağlı yapıların ise termal kararlılığı iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, patates proteini kullanılarak farklı uygulamalar ile üretilen ambalaj filminin özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Patates proteini, sodyum aljinat, kara mürver ekstraktı, yenilebilir film

ABSTRACT

Production And Characterization Of Films Containing Bioactıve Components

Yasemin SİNANGİL

Department of Chemical Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU
Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Meral YILDIRIM YALÇIN

In recent years, the increasing awareness of environmental protection and the tendency of consumers to prefer natural preservation methods have promoted the use of biodegradable polymers in food packaging applications. In this context, edible films and coatings are considered sustainable alternatives to traditional packaging materials such as polymers, glass, and metal. These films can be directly applied to food surfaces and are used to extend shelf life by enhancing gas and moisture barrier properties, improving mechanical performance, and maintaining structural integrity without altering the original composition of food products. Edible films can be produced using polysaccharides, proteins, and lipids. Compared to animal-based proteins, plant proteins require lower resource consumption and create less environmental impact, which makes them more suitable for sustainable packaging applications. Due to their favorable film-forming properties, plant proteins are widely preferred. Various additives and processing methods can also be used to improve film performance.

In this study, the development of biodegradable and edible potato protein–based films for potential food packaging applications was aimed. Films were prepared by the casting method as potato protein (PP), potato protein–sodium alginate (PP-SA),

citric acid cross-linked potato protein–sodium alginate (CLF), and elderberry extract incorporated films (PP-SA-EE and CLF-EE). The films were evaluated in terms of thickness, density, opacity, solubility, swelling, water vapor permeability, and mechanical properties. Total phenolic content (TPC) and antioxidant capacities (DPPH, ABTS, and CUPRAC) were analyzed, while FTIR, XRD, TGA, and SEM were used for structural characterization. The results showed that composite films had increased opacity and swelling values, while citric acid cross-linking reduced solubility and improved barrier properties. Elderberry extract increased solubility and water vapor permeability, whereas cross-linked films demonstrated enhanced thermal stability.

In conclusion, the properties of packaging films produced using potato protein with different formulations were comprehensively investigated in this study.

Keywords: Potato protein, sodium alginate, elderberry extract, edible film

1
GİRİŞ

Gıda ambalajları, tedarik süreci boyunca gıdanın kalite ve stabilitesini koruyarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkenlere karşı etkili bir koruma sağlar. Düşük maliyetleri ve üstün gaz bariyer özellikleri nedeniyle polimer bazlı filmler, taze ürünlerin paketlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu malzemelerin doğada bozunmaması, çevresel sürdürülebilirlik açısından ciddi bir sorun oluşturmaktadır (Zikmanis vd., 2021). Bu durum, gıda ambalajlarında çevre dostu ve sürdürülebilir alternatiflere olan ilgiyi artırmaktadır. Yenilebilir film ve kaplamalar, gıdaların raf ömrünü uzatmak, patojen mikroorganizmaların ortaya çıkmasını önlemek ve gıdanın duyusal özelliklerini korumak amacıyla geliştirilen muhafaza yöntemlerinden biridir (Oğuzhan ve Yangılar, 2016; Tural vd., 2017). İlk olarak kaplamalar 12. ve 13. yüzyıllarda, Çinlilerin portakal ve limonları mikrobiyal bozulmalardan korumak amacıyla balmumu kaplama yöntemini geliştirmesiyle başlamıştır. Ticari olarak kullanımı ise 1992 yılında sebze ve meyveler üzerinde balmumu kullanılmasıyla devam etmiştir (Suhag vd., 2020). Son dönemlerde de çevre koruma bilincinin yükselmesi ve tüketicilerin gıdaları doğal yöntemlerle korumak istemesinden kaynaklı biyobozunur polimerlerin gıda ambalajlarında temel hammadde olarak kullanımı her geçen gün yaygınlaşmaktadır (Chen vd., 2022; Hassan vd., 2018; Ke vd., 2019). Bu gelişmeler doğrultusunda, artan plastik kullanımı ve çevre kirliliğinin ulaştığı seviyeler göz önünde bulundurularak, Avrupa Birliği 2030 yılına kadar tüm ambalajların yeniden kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir olmasını hedeflemektedir (Ribeiro vd., 2020).

Gıdaların yüzeyine doğrudan uygulanabilen yenilebilir film ve kaplamalar, birincil yenilebilir ambalaj olarak kullanılmaktadır (Eser ve Doğruer, 2022). Bu teknoloji, aktif ambalajda kullanılan polimer, cam ve metal gibi ticari ambalaj malzemelerinin yerini almak üzere tasarlanmış yeni yöntemler arasında bulunmaktadır (Pavlath ve

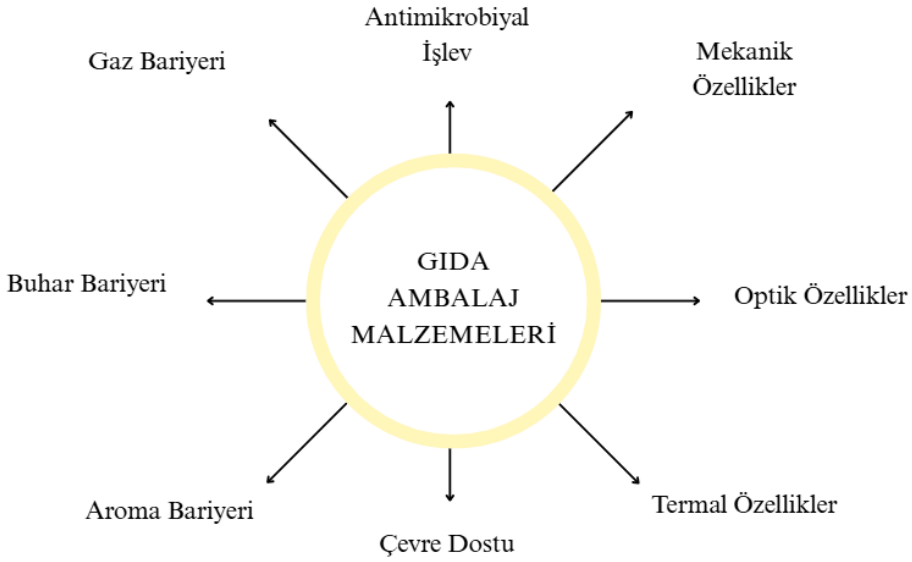
Orts, 2009). Basit üretim teknolojisinin gerekliliği, işlevsel özelliklerin çeşitliliği, doğal bileşenlerden elde edilmesi, ekonomik olması ve ambalaj malzemelerinin biyolojik olarak parçalanabilir olması bu yaklaşımın arkasındaki nedenler arasında bulunmaktadır. Ayrıca ambalajlarda kullanılan malzemelerin çevreye verdiği zararlar da alternatif ambalaj uygulamalarını cazip hale getirmektedir (Ogunkalu ve Khalily, 2018). Dehghani vd. (2017) yaptığı çalışmada yenilebilir kaplamaların; mikrobiyal gelişimi yavaşlatıp, nem kaybını önleyip, lipid oksidasyonunu azaltarak ürün kalitesinin arttırılabileceğini ortaya koymuştur.

Bu çalışmada doğal kaynakların korunması ve çevreye verilen zararı en aza indirme amacıyla biyobozunur ve yenilebilir özelliklere sahip patates proteini bazlı filmlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Patates proteini sodyum aljinat ile birlikte film yapımında kullanılarak polisakkarit ve protein kompoziti şeklinde yapılan uygulamalara uygunluğu incelenmiştir. Ayrıca, kompozit film yapısının sitrik asit ile çapraz bağlanması sonucu elde edilen filmlerin özellikleri ve kara mürver ekstraktı ilavesi ile antioksidan bileşenlerle zenginleştirilen ve aktif ambalaj olarak kullanım potansiyeline sahip filmlerin özellikleri incelenmiştir.

2
LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1 Yenilebilir Film ve Kaplamlar

Yenilebilir film ve kaplamalar gıdalarda oluşabilecek kalite kayıplarını önleyerek raf ömrünü arttırmak amacıyla gıdaların yüzeyine uygulanan, gıda ile çevre arasında bir bariyer oluşturan ince yapılı ve gıdalarla birlikte tüketilebilen maddelerdir. Bu filmler gıdanın orijinal bileşenlerine zarar vermeden gaz ve nem bariyerini arttırmak, mekanik özelliklerini iyileştirmek ve yapısal bütünlüğünü koruyarak ürünün raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılmaktadır (Chen vd., 2022; Hassan vd., 2018). Farklı geçirgenlik özelliklerine sahip oluşu gıdalarda oluşabilecek aroma kayıplarını, istenmeyen renk oluşumunu ve lipit oksidasyonlarını önlemeye yardımcı olur (Tural vd., 2017). Filmler; nem, oksijen, karbondioksit ve çözücü hareketine karşı kısmen geçirgen bir bariyer sağlayarak solunum oranı, oksidasyon reaksiyon oranları ve su kaybını azaltır (Rolle ve Chism, 1987). Ayrıca filmlerde uzama miktarı, çekme dayanımı, elastikiyet ve şekil değiştirilebilme özellikleri de büyük önem taşımaktadır. Ambalaj malzemelerinin taşınması ve depolanması sırasında orijinalliğini koruyabilmesi için yeterli mekanik dayanıma sahip olması gerekmektedir (Wihodo ve Moraru, 2013).



Şekil 2.1 Gıda ambalaj malzemeleri için gereken genel özellikler (Rhim vd., 2013)

Yenilebilir filmler ambalaj malzemesi olarak kullanılırken, yenilebilir kaplamalar sebze, meyve ve diğer gıda ürünlerinin yüzeyine doğrudan uygulanabilir (Suhag vd., 2020). Kalınlığı 0,025 mm'nin altında olanlar yenilebilir kaplama, 0,050 mm – 0,300 mm aralığındakiler ise yenilebilir film olarak sınıflandırılmaktadır (Priya vd., 2023; Khin vd., 2024). Üretiminde kullanılan materyaller tarımsal, doğal ve biyolojik olarak geri dönüştürülebilen malzemelerden yapıldıkları için çevre kirliliğine neden olmayan ve çevrenin korunmasını teşvik eden malzemeler olarak da bilinirler (Oğuzhan ve Yangılar, 2016). Bu tür film ve kaplamalar, işlevlerini yerine getirdikten sonra mikroorganizmalar tarafından su, karbondioksit ve metan gibi maddelere ayrışırlar. Biyolojik parçalanmanın başlaması için sıcak ve nemli bir ortam, uygun pH derecesi, oksijen, besin maddeleri ve zaman gereklidir (Temiz ve Yeşilsu, 2006).

Filmlerin üretiminde polisakkaritler, lipitler, proteinler ve karbonhidrat esaslı bileşikler kullanılabilmektedir (Oğuzhan ve Yangılar, 2016). Antioksidanlar, antimikrobiyal maddeler, vitamin ve mineraller gibi bileşenler eklenerek fonksiyonel özellikleri de artırılabilir (Sharma vd., 2018).

2.2 Film Çeşitleri ve Üretiminde Kullanılan Yardımcı Materyaller

Yenilebilir ambalajlarda birçok farklı türün olmasından kaynaklı film ve kaplamaların üretiminde kullanılan bileşenler de çok çeşitlidir. Bitkisel ve hayvansal kaynaklı pek çok polisakkarit, protein ve lipit kullanılır. Bu materyaller tek başına kullanılabileceği gibi birlikte karışım halinde de kullanılabilmektedirler (Robertson, 2013). Formülasyon ve uygulamasına dair özel bir düzenleme bulunmamaktadır (Coşkun Topuz ve Boran, 2018). Gıdalarla birlikte tüketildiği için bu tür ürünlerin ticari amaçla kullanımından önce güvenlik onayı alınması gereklidir. Bu doğrultuda, kullanılan materyallerin ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından "Genellikle Güvenli Olarak Kabul Edilen" (GRAS) statüsünde yer alması önemlidir. Ayrıca, FDA veya Avrupa Birliği tarafından onaylanmış katkı maddeleri ve gıda bileşenleri ile de kullanımına izin verilmektedir (Debeaufort ve Voilley, 2009; Pavlath ve Orts, 2009). GRAS kategorisinde bulunmayan bir biyopolimer, tüketildiğinde toksisite ve alerjenliğe neden olabileceği için yenilebilir kaplamalarda kullanılmamaktadır (Kocira vd., 2021).

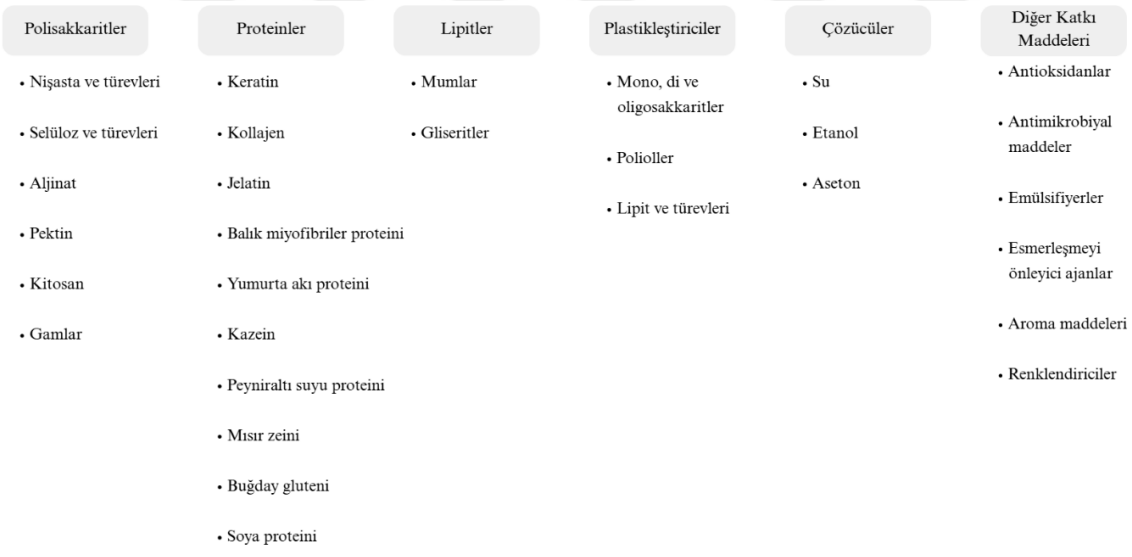
Film yapımında hangi materyallerin kullanılacağı çoğunlukla hedef uygulamaya bağlı olarak değişkenlik gösterir. Kullanılan materyallerin kimyasal bileşimlerindeki önemli düzeydeki farklılıklar, oluşturdukları film üzerinde de farklı etkiler doğurmaktadır. Genel olarak proteinler filme mekanik dayanım kazandırmak, lipitler su geçişini azaltmak, polisakkaritler ise O_2 ve diğer gazların geçişini kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Görünüş bakımından protein filmler şeffaf ve renksiz özellik sergilerken lipitler filmin şeffaflığını azaltarak filme opaklık kazandırır. Bazı protein moleküllerinin suda çözünür olması, suyla temas durumunda filmin dağılmasına neden olarak dezavantaj yaratabilmektedir. Bu sebeple iki veya daha fazla biyopolimerin belirli oranlarda bir araya getirilerek kompozit filmler oluşturmak daha iyi sonuç vermektedir. Bu kompozit filmler, gelişmiş biyolojik özelliklere (mekanik özellikler ve oksijen – su buharı bariyer özellikleri) sahip olurken bileşenlerin sağladığı avantajları artırmak için hazırlanırlar (Tural vd., 2017; Chen vd., 2022; Yaashikaa vd., 2023).

Yenilebilir film ve kaplamalar, gıdayı çevresel nemden korumak için bir bariyer olarak kullanılabilir. Polisakkarit ve protein bazlı filmler hidrofilik özelliği gereği su buharına karşı yüksek geçirgenliğe sahiptir. Bu yüzden, yalnızca düşük bağıl nem seviyelerinde kullanılması tavsiye edilir. Lipid bazlı filmler ise hidrofobik

yapıda olup, yüksek nem koşullarında dahi etkili bir su buharı bariyeri sağlayabilmektedir. Düşük bağıl nem seviyelerinde, polisakkarit ve protein bazlı filmler güçlü bir gaz bariyeri oluşturur. Ancak, ortamın nem oranı yükseldikçe bu filmler suyu emip şişer ve oksijen bariyeri özelliğini kaybetmeye başlar (Janjarasskul ve Krochta, 2010).

Gıda film ve kaplamalarının üretiminde bu üç ana bileşenin yanı sıra solventler, emülgatörler, plastikleştiriciler ve katkı maddelerinden (antioksidanlar, antimiktobiyal maddeler, uçucu yağlar, vitaminler, renklendiriciler, aroma maddeleri ve kimyasal koruyucular) de yararlanılmaktadır (Üstünol, 2009; Giray Tufan vd., 2021). Filmlerin hidrofilik ve hidrofobik özellikte olması da seçilen kaynağa göre değişiklik gösterir (Askari vd., 2018).

Filmlere antioksidan ve koruyucu maddeler eklenerek gıdanın yüzeyindeki mantar, bakteri gibi mikroorganizmaların sayısı kontrol altına alınmakta ve gıdaların raf ömrü arttırılabilmektedir. (Ogunkalu ve Khalily, 2018; Abdollahzadeh vd., 2021).



Şekil 2.2 Yenilebilir film ve kaplama üretiminde kullanılan materyaller (Tural vd., 2017)

Üretim süresince, film ve kaplama maddeleri su, alkol veya su–alkol karışımında çözülür. Etkili filmler elde etmek için sentezlenen çözelti belirli bir sıcaklık ve bağıl nemde kurutulur. Yenilebilir film ve kaplamaların oluşturulmasında kullanılan bileşenler polisakkaritler, proteinler, lipitler ve kompozitler olmak üzere dört sınıf ayrılır. Bu malzemeler genellikle bitkilerden elde edilir ve çevre dostu ve sürdürülebilirdir (Cutter, 2006; Hassan vd., 2018).

2.2.1 Polisakkarit Bazlı Filmler

Polisakkaritler, çevreye zararsız olmaları, ekonomik olmaları, biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olmaları ve alerjik reaksiyonlara neden olmamaları sebebiyle yüzey kaplama maddeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Polisakkarit bazlı yenilebilir film ve kaplamalarda genel olarak kitosan, karragenan, pektin, nişasta, aljinat veya bu polimerlerin karışımı gibi polimerik maddeler kullanılır (Panahirad vd., 2021). Bu kaplamalar, gaz bariyer özellikleri açısından iyi performans göstermesine rağmen hidrofilik özellikleri nedeniyle nem transferine karşı düşük bariyer kapasitesine sahiptir (Polat, 2007). Mekanik dayanıklılık açısından incelendiğinde çoğu uygulama için tek başına uygun görülmemektedir. Polisakkarit filmlere çeşitli biyoaktif bileşenlerin eklenmesiyle mekanik dayanıklılık artarken yüzey kararması ve oksidatif bozulma önemli ölçüde azaltılabilir (Umaraw ve Verma, 2017). Meyve, sebze, et ürünleri veya kabuklu deniz ürünlerinin raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılabilir (Hassan vd., 2018). Vital vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada aljinat bazlı filmlere kekik ve biberiye esansiyel yağları eklenerek bu kaplamaların et üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda, kekik yağı içeren filmle kaplanmış etin, kaplanmamış ete göre daha az lipit oksidasyonu gösterdiği tespit edilmiştir.

2.2.2 Protein Bazlı Filmler

Protein filmleri, gelişmiş gaz bariyer özelliklerine sahip olup, polisakkarit ve lipit filmlerle kıyaslandığında daha üstün mekanik özellikler sergiler. Bununla birlikte, hidrofilik yapıları nedeniyle nem bariyeri kapasiteleri düşüktür (Gennadios, 2002; Khin vd., 2024). Pek çok gıda proteini, moleküler ağırlığı, elektriksel özellikleri,

konformasyonu, termal kararlılığı ve yüzey hidrofobisitesine bağlı olarak iyi film oluşturma potansiyeline sahiptir (Vargas vd., 2008; Chiralt vd., 2018).

Protein esaslı filmlerin dayanıklılığını ve fonksiyonelliğini artırmak amacıyla pH ayarlama, termal denatürasyon, kimyasal çapraz bağlama ve ışınlama gibi çeşitli yöntemlerle protein molekülleri arasında bağlanma sağlanabilir (Chiralt vd., 2018). Ancak proteinlerin camsı geçiş sıcaklığı ile termal bozunma sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olması, doğrudan işlenmelerini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, işleme aralığını genişletmek amacıyla proteinler genellikle indirgeme ajanları, üre, sodyum dodesil sülfat veya poliol bazlı plastikleştiriciler gibi katkı maddeleriyle ön işlemden geçirilir (Du vd., 2015).

Proteinler, bitkisel, hayvansal ve denizel biyolojik kaynaklardan elde edilebilmekte olup, bu yönüyle geniş bir hammadde çeşitliliğine sahiptir (V vd., 2022). Yenilebilir film üretiminde; jelatin, keratin, kazein, kollajen ve peynir altı suyu proteini gibi hayvansal kökenli proteinlerin yanı sıra, patates, soya, buğday gluteni, mısır zeini, mercimek, pirinç ve yer fıstığı proteinleri gibi bitkisel kaynaklı proteinler de yaygın olarak kullanılmaktadır (Oğuzhan ve Yangılar, 2016; V vd., 2022).

2.2.3 Lipit Bazlı Filmler

Lipit bazlı filmler, kaplama ajanlarıyla yüksek uyum göstererek bariyer özelliklerini arttırır ve parlak yüzeyiyle gıdaların görsel kalitesini yükseltir. Ancak hidrofobik özellikte olmaları nedeniyle kırılgan ve kalın yapıda film oluşturduklarından genellikle protein bazlı bileşenlerle birlikte kompozit filmler halinde kullanılmaktadır. Bu filmler, su buharına karşı iyi bir bariyer özelliği gösterirken gaz bariyer özelliğinin zayıf olduğu belirtilmiştir (Lin vd., 2017; Yaashikaa vd., 2023). Sıvı lipidler, katı lipidlere kıyasla gaz ve buhar geçişine karşı daha düşük direnç göstermektedir (Devi vd., 2024). Bitkisel ve hayvansal yağlar, doğal reçineler, mumlar, temel yağ asitleri ve bunların ekstraktları, yüzey aktif maddeler ve emülgatörler bu grup içerisinde yer almaktadır (Okcu vd., 2018).

2.2.4 Kompozit Filmler

Kompozit kaplamalar, iki veya daha fazla biyopolimerin birleşmesiyle meydana gelen çok katmanlı yapılar olarak tanımlanır. Bu kaplamalar, polisakkarit, protein ve lipidler gibi biyomoleküllerin kombinasyonlarından oluşur ve yapıya özel nitelikler kazandıran polisakkarit, protein ve lipid kaplamaları matris olarak kullanılır. Kaplamaya farklı özellikler kazandırmak için çapraz bağlayıcılar ya da katkı maddeleri eklenebilir (Giray Tufan vd., 2021). Örneğin, polisakkarit ve protein türevli moleküller, nem ve gazlara karşı zayıf bir bariyer sağlasalar da önemli yapısal özelliklere sahip bir film oluşturma kapasitesi bulunmaktadır. Öte yandan, lipitler, polisakkaritler ve proteinlerle birleşerek, sinerjik şekilde etkili bir kompozit malzeme geliştirmek için mükemmel bariyer özellikleri gösterir (Zikmanis vd., 2021).

Ejaz ve diğerleri (2018), antimikrobiyal özellikler elde etmek için sığır derisi jelatini, çinko oksit ve karanfil uçucu yağı içeren bir kompozit film geliştirmiştir. Sığır derisi jelatini ana malzeme olarak kullanılırken, çinko oksit kaplama matrisinin iyileştirilmesine yardımcı olmuş ve karanfil uçucu yağı gerekli antimikrobiyal özellikleri sağlamıştır.

2.2.5 Yardımcı Bileşenler

Yenilebilir film ve kaplamalarda ana bileşenin özelliklerini geliştirmek amacıyla emülgatörler, plastikleştiriciler, antioksidanlar ve biyoaktif bileşenler gibi yardımcı maddeler ilave edilmektedir. Bu maddeler çözeltinin film oluşturma yeteneğini arttırmak, akış/yayılım özelliklerini kontrol etmek ve iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır (Cuq vd., 1998).

2.2.5.1 Plastikleştiriciler

Yenilebilir film ve kaplamalar için yüksek mukavemet ve esneklikle birlikte düşük kırılganlık da önemlidir. Film bileşimine plastikleştirici eklenmesi, polimer matrisinin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürerek çatlak ve iğne deliği oluşumunu önler; aynı zamanda polimer zincirlerinin hareketliliğini artırarak elastikiyeti yükseltirken çekme mukavemetini azaltır (Vieira vd., 2011; Menzel vd, 2013).

Uçucu olmayan düşük molekül ağırlıklı plastikleştiricilerle modifiye edilen yenilebilir filmler, genellikle hidrokolloid film oluşturucu çözeltilere ilave edilir. Bu plastikleştiricilerin miktarı, hidrokolloide bağlı olarak %10 ile %60 arasında değişiklik gösterir. Gliserol, propilen glikol, sorbitol, sükroz ve polietilen glikol gibi oligosakkaritler en yaygın kullanılan plastikleştiriciler arasında bulunmaktadır (Sharma vd., 2018). Plastikleştirici miktarı, filmin nem - gaz bariyer özelliklerini ve mekanik özelliklerini (çekme dayanımını ve uzamasını) belirler. Biyopolimer molekülleri arasında daha güçlü bir bağlanma sağlayarak homojen bir film elde edilir (Kumar vd., 2021). Sothornvit ve diğerleri 2007 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, peynir altı suyu protein filmlerinde gliserol oranını %40'tan %50'ye artırarak mekanik dayanım özelliklerini incelemişlerdir. Bu değişiklikle birlikte, uzama oranı %85'ten %94'e yükselirken, çekme mukavemeti ise 8 mPa'dan 4 mPa'ya gerilemiştir.

2.2.5.2 Biyoaktif Bileşikler

Yenilebilir film ve kaplamalarda sıklıkla kullanılan biyoaktif bileşikler arasında yağ asitleri, fenolik bileşikler, peptitler, karotenoidler, saponinler ve terpenoidler gibi çeşitli bileşenler yer almaktadır (Yaashikaa vd., 2023). Bu bileşikler, gıdaya fonksiyonel özellikler kazandırmanın yanı sıra sağlık açısından da fayda sağlayabilir. Özellikle fenolik bileşikler; antioksidan, antiinflamatuar ve kanser riskini azaltıcı etkileri ile dikkat çekmektedir (Jakobek ve Blesso, 2024).

Günümüzde yapılan araştırmalara göre, gıdaların yaklaşık %25'i mikrobiyal kontaminasyona bağlı olarak bozulmakta, bu da önemli ekonomik ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu durumu önlemek amacıyla, aktif antioksidan ve antimikrobiyal maddeler içeren yenilebilir filmler ve kaplamalar geliştirilmektedir. Bu tür biyoaktif bileşikler, doğrudan film ve kaplama materyallerine entegre edilerek gıdanın raf ömrünün uzatılmasına katkı sağlar (Tanwar vd., 2021). Nitekim yapılan çalışmalar, bu tür kaplamaların meyve ve sebze gibi hassas ürünlerin saklama süresince kalitesinin korunmasında etkili olduğunu göstermiştir (Guerreiro vd., 2015).

Doğal ve güvenli antimikrobiyal ajanlar arasında karvakrol, timol, biberiye, öjenol, sitral ve sinnamaldehit gibi uçucu yağ bileşenleri öne çıkmaktadır. Bu bileşikler,

özellikle fenolik içeriği yüksek bitki özleri aracılığıyla, et ürünlerinin ambalajlamasında kullanılan filmlere ilave edilerek mikrobiyal bozulmayı engellemek amacıyla kullanılmaktadır (Zhu, 2025). Örneğin, Emiroğlu ve arkadaşlarının (2010) yaptığı bir çalışmada, kekik esansiyel yağı içeren soya proteini bazlı filmlerin Escherichia coli O157:H7 ve Staphylococcus aureus gibi patojen mikroorganizmalara karşı etkili antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Benzer şekilde, Aydın ve Zorlu (2022) tarafından yürütülen bir çalışmada, aljinat matrisi içerisine farklı oranlarda (%1, %3 ve %5, w/v) roselle ekstresi (Hibiscus sabdariffa) ilave edilerek hazırlanan kompozit filmlerin antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bu filmler hem Gram pozitif bakterilere (Staphylococcus aureus ve Bacillus subtilis) hem de Gram negatif bakterilere (Escherichia coli ve Klebsiella pneumoniae) karşı iyi düzeyde antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca, roselle ekstresi konsantrasyonu arttıkça filmlerin antibakteriyel etkinliğinin de anlamlı şekilde arttığı belirlenmiştir.

Bu bulgular, yenilebilir film ve kaplamaların yalnızca bir fiziksel bariyer değil, aynı zamanda biyoaktif koruma sağlayan işlevsel bir sistem olarak değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

2.3 Yenilebilir Filmlerde Çapraz Bağın Etkisi

Proteinlerin çapraz bağlanması, biyopolimer bazlı filmlerin hem mekanik hem de bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla etkili ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çapraz bağlar; fiziksel, kimyasal veya enzimatik yöntemlerle oluşturulabilmektedir (Wihodo ve Moraru, 2013; Chiralt vd., 2018). Fiziksel yöntemler arasında sıklıkla tercih edilen termal proses, ısının etkisiyle protein denatürasyonunu sağlar. Bu denatürasyon, proteinlerin daha fazla hidrofilik grubunun çözücüyle temas etmesine neden olur. Çözücünün buharlaşmasıyla birlikte açığa çıkan protein zincirleri arasında yeni bağlar oluşur ve kurutulmuş filmde daha kohezif bir ağ yapısı gelişir (Chiralt vd., 2018). Buna ek olarak, sıcaklık ve ısıtma süresi gibi parametrelerdeki değişkenliklerin proteinlerin çapraz bağlanma derecesini etkilediği bildirilmektedir (Perez-Gago ve Krochta, 2001). Termal işlemlere alternatif olarak, protein film özelliklerini geliştirmek amacıyla Ultraviyole (UV) ışınları gibi fiziksel yöntemler de kullanılmaktadır. İyonlaştırıcı

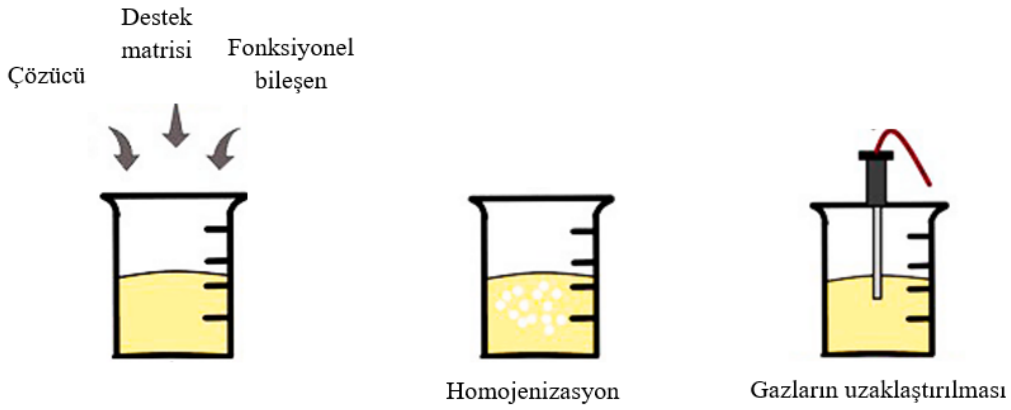
olmayan bu radyasyon, çift bağlar ve aromatik halkalar tarafından emilir ve özellikle fenilalanin ve tirozin gibi amino asitlerde serbest radikallerin oluşumuna yol açar. Bu serbest radikaller, moleküller arası kovalent bağların oluşumunu teşvik ederek film yapısının güçlenmesini sağlar (Özdemir vd., 1999).

Yapılan çeşitli çalışmalarda, çapraz bağların film özellikleri üzerindeki olumlu etkilerini ortaya koymaktadır. Örneğin, mısır nişastası/mikrokristalin selüloz filmine %1 oranında sitrik asit ilave edilerek yapılan kimyasal çapraz bağlama sonucunda, mekanik dayanımın 1,15 MPa' dan 1,50 MPa' ya yükseldiği ve dayanıklılığın arttığı rapor edilmiştir (Gürler, 2020). Benzer şekilde, başka bir çalışmada, farklı oranlarda kalsiyum karbonat ile çapraz bağlanmış ve kekik esansiyel yağı (OEO) ile zenginleştirilmiş aljinat filmler hazırlanmıştır. Bu çalışmada da çapraz bağlanma derecesinin artmasının film kalınlığında artışa ve daha dayanıklı filmlerin elde edilmesine katkı sağladığı görülmüştür. Ayrıca, bu filmlerde su buharı geçirgenliğinde anlamlı bir azalma gözlemlenmiştir (Benavides vd., 2012).

2.4 Film Hazırlama ve Gıdalara Uygulama Metodları

Yenilebilir film ve kaplamalar gıdalara daldırma, dökme, püskürtme, ekstrüzyon ve boyama gibi farklı ıslak ve kuru uygulama teknikleri mevcuttur (Oğuzhan ve Yangılar, 2016). Kaplamanın amacı ve gıdanın yüzey özellikleri gibi çeşitli faktörler kaplama yönteminin seçiminde önemli rol oynamaktadır (Cerqueira vd., 2016).

Film hazırlama yöntemleri ıslak ve kuru yöntem olarak da incelenebilir. Islak yöntem, polimerler film elde edilmeden önce bir çözücü içinde çözülürken, kuru yöntemde polimer tozları sıcak presle kalıplama ya da eriyik ekstrüzyon işlemlerine tabi tutulur (Ciannamea vd., 2016).



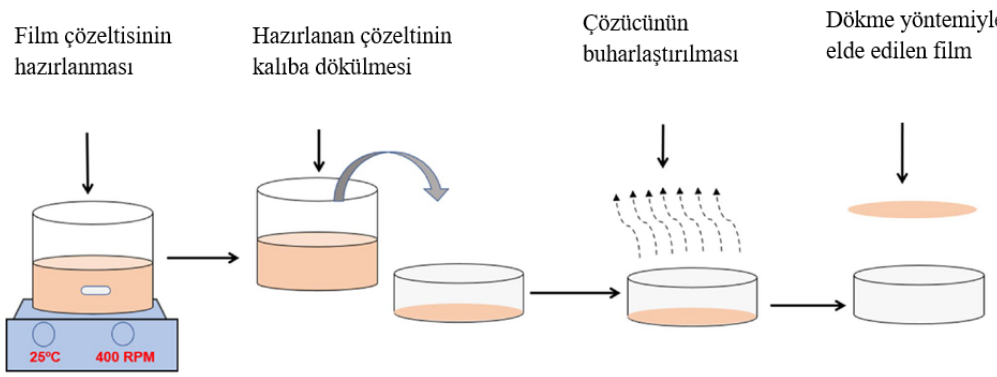
Şekil 2.3 Çözeltinin hazırlanma aşamaları (Yaashikaa vd., 2023)

Film tüketilebilir nitelikte olduğundan, çözücü olarak su, alkol veya organik bir çözücü gibi toksik olmayan yenilebilir maddelerin kullanılması gerekir. Genellikle su ve etil alkol kullanılmaktadır (Suhag vd., 2020).

Yenilebilir filmlerin sebze ve meyve uygulamalarında yaygın olarak daldırma ve püskürtme yöntemi kullanılır (Okcu vd., 2018).

2.4.1 Dökme Yöntemi

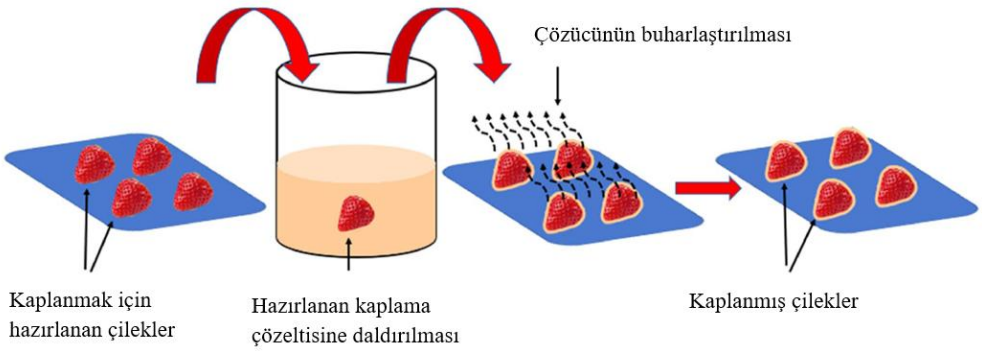
Döküm yöntemi, ekonomik ve yaygın olarak kullanılan bir film hazırlama tekniğidir. Bu süreç üç adıma ayrılabilir. Kullanılacak olan biyopolimer malzeme ve diğer bileşenler uygun bir çözücü içerisinde çözündürüldükten sonra hazırlanan çözeltinin bir kalıba dökülmesi ve kurutulması aşamalarını içerir. Kurutma sırasında çözücü filmden uzaklaştırılarak istenilen film elde edilir. Kurutucu olarak mikrodalga, etüv ve vakum kurutucu kullanılabilir. Kuruma süresi biyopolimerler arasındaki intramoleküler bağlanmayı etkilediğinden bu süre kritiktir. Yavaş kurutulan filmlerin hızlı kurutulan filimlere kıyasla daha üstün fiziksel özellikler sergilediği belirlenmiştir (Suhag vd., 2020). Bu yöntem uzun bir kurutma süresi gerektirdiği için ticari uygulamalara uygun değildir (Kumar vd., 2021).



Şekil 2.4 Dökme yöntemiyle yenilebilir film üretim aşamaları (Kumar vd., 2021)

2.4.2 Daldırma Yöntemi

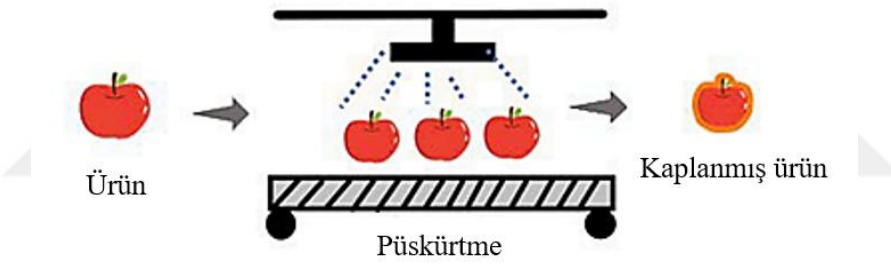
Kaplama çözeltisi, gıdanın yüzeyine ince bir film tabakası şeklinde uygulanır. Kaplanacak ürün ilk olarak kaplama çözeltisine tamamen daldırılır. Temas süresi çözeltinin yoğunluğuna, viskozitesine ve yüzey gerilimine bağlı olarak 5 saniye ile 3 dakika arasında değişiklik gösterebilir (Del-Valle vd., 2005). Kaplama malzemesi ürünün tüm yüzeyine yerleştikten sonra çözücü oda koşullarında veya ısı yardımıyla buharlaştırılarak ürünün yüzeyinde ince bir kaplama elde edilir. Bu yöntem, yüzeyi düzensiz ve pürüzlü olan gıdalar için en ideal yöntem olup kullanılan fazla kaplama çözeltisinin de geri kazanımını sağlar. Şekil 2.5'de daldırma yöntemi kullanılarak çileğin yüzeyinin kaplanması gösterilmiştir. Genel olarak sebze ve meyvelerin raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılmaktadır (Giray Tufan vd., 2021; Kumar vd.,2021).



Şekil 2.5 Daldırma yöntemiyle gıdaların kaplanması (Kumar vd., 2021)

2.4.3 Spreyleme Yöntemi

Spreyleme yöntemi, kaplama çözeltisinin bir atomizer kullanılarak gıda numunesinin üzerine püskürtülmesiyle gerçekleştirilir. Genel olarak ürün yüzeyinin belirli bir bölümünü kaplamak ya da homojen ince bir katman elde etmek amacıyla kullanılır (Okcu vd., 2018). Sprey kaplamanın etkinliği, sıcaklık, viskozite ve yüzey sıcaklığı gibi akışkanın reolojik özelliklerine bağlı olarak değişir (Suhag vd., 2020). Püskürtme işleminden sonra, kaplanmış numunenin bir süre kurumasına olanak tanınmalıdır. Bu süreçte, kurutma yöntemi, süresi ve sıcaklığı kaplama işleminin verimliliğini etkiler (Ju vd., 2018). Bu tekniğin kullanımında kalınlık kontrolünün sağlanması ve homojen bir kaplama oluşumu başlıca avantajları arasında sayılabilir (Lara vd., 2020). Gıda uygulamalarında da en sık tercih edilen yöntemler arasında bulunmaktadır (Vukic vd., 2017).

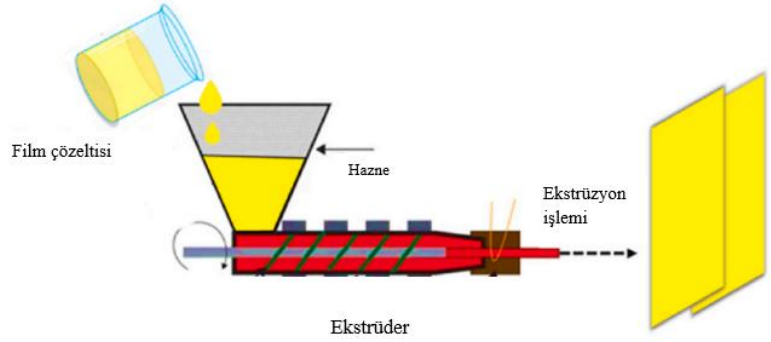


Şekil 2.6 Spreyleme yöntemiyle gıdanın kaplanması (Yaashikaa vd., 2023)

2.4.4 Ekstrüzyon

Polimerik film üretiminde kullanılan bir diğer yöntem ekstrüzyondur ve günümüzde ticari ölçekte en yaygın polimer işleme tekniklerinden biri olarak kabul edilir (Hernandez-Izquierdo ve Krochta, 2008). Az miktar su ve çözücü ile çalıştığından kuru işlem olarak bilinmektedir (Peressini vd., 2003). Ekstrüder; Besleme bölgesi, yoğurma bölgesi ve makineden çıkışta ısıtma bölgesi olarak 3 kısma ayrılır. Öncelikle, film bileşenleri besleme haznesine aktarılır ve hava yardımıyla sıkıştırılır. Daha sonra, malzemenin daha yoğun hale gelmesi için basınç ve sıcaklık artırılır. Son aşamada ise, ekstrüderin çıkış kısmında yüksek sıcaklık, kayma hızı ve basınç altında ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Ekstrüzyon işlemiyle,

basınca dayanıklı, çatlak veya delik oluşumuna neden olmadan kompakt filmler elde edilebilmektedir (Rowat vd., 2021; Ahmed vd., 2022).



Şekil 2.7 Ekstrüzyon işlemi (Devi vd., 2024)

2.5 Kara Mürver

Kara mürver (Sambucus nigra), anavatanı ABD, Avrupa, Kuzey Afrika ve Asya olan, Adoxaceae familyasına ait bir bitki türüdür. Genellikle siyah-mor renkte ve 3-5 çekirdekli küçük, yuvarlak meyvelere sahiptir. Mürver meyvesi, yüksek antioksidan içeriği sayesinde sağlık açısından önemli faydalar sunmaktadır. Yapılan araştırmalar, mürver yapraklarında fenolik bileşikler, siyanojenik glikozitler ve allelokimyasal veya triterpen sınıfına ait çeşitli bileşiklerin bulunduğunu göstermektedir (Skowronska vd., 2023). Bu bileşikler sayesinde kara mürver; grip, soğuk algınlığı, diyabet ve kanser gibi birçok hastalığın tedavisinde destekleyici rol oynamaktadır. Antioksidan özelliklerinin yanı sıra antidepresan, antikarsinojenik, antienflamatuvar ve antiviral etkiler de göstermektedir (Alıç vd., 2021). Ayrıca renk verici özelliği sayesinde jöle, reçel, dondurma, şarap ve meyve suyu gibi ürünlerin hazırlanmasında kullanılmakta ve çeşitli rahatsızlıkların tedavisinde destekleyici olarak değerlendirilmektedir (Dominguez vd., 2020; Öney ve Başer, 2023).



Şekil 2.8 Kara mürver (Sambucus nigra) (Mlynarczyk vd., 2018)

2.6 Patates Proteini

Patates proteini genel olarak yaklaşık %40 oranında patatin, %50 oranında proteaz inhibitörleri ve %10 oranında diğer protein fraksiyonlarından oluşur. Bu oranlar, patatesin çeşidine, yetiştirme koşullarına ve uygulanan ekstraksiyon yöntemlerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilir (Barta ve Bartova, 2008). İçeriğinde lizin, treonin, lösin, alanin ve triptofan dahil olmak üzere toplam 19 farklı amino asit bulunmaktadır ve özellikle aspartik asit ile glutamik asit açısından oldukça zengindir (Hussain vd., 2021).

Patates proteinleri, özellikle patates suyu ve endüstriyel patates atıklarından elde edilir ve bu proteinler, besin değeri ile fonksiyonel özellikleri bakımından pek çok sebze ve tahıl proteinden daha yüksek kaliteye sahiptir. Yüksek biyolojik değeri, düşük alerjen potansiyeli ve esansiyel amino asitler açısından zengin içeriği, patates proteinlerinin üstünlük kazanmasında etkili faktörlerdir. Bu özellikler, patatesten elde edilen proteinleri diğer sebze ve tahıl kaynaklarına göre daha yüksek kaliteli kılar. Patates proteinleri, besleyici, fizyolojik ve işlevsel özellikleri sayesinde çeşitli gıda uygulamalarında kullanılmakta olup, son yıllarda gıda endüstrisinde giderek daha fazla ön plana çıkmaktadır (Çelik vd., 2016; Hussain vd., 2021).

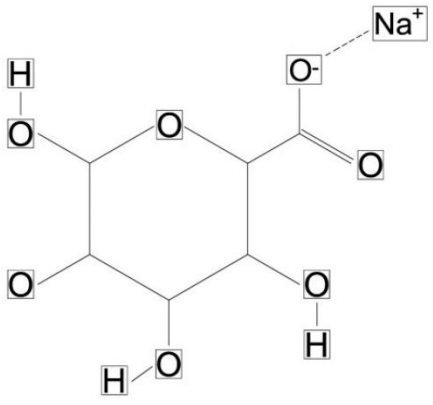
Bitkisel proteinler genel olarak vitamin, mineral ve temel amino asitler bakımından zengin olup, aynı zamanda düşük kalori ve yağ içeriği ile sağlıklı beslenme açısından önem arz eder. Patates, protein oranı bakımından birçok yumru ve kök bitkiye kıyasla daha yüksek bir değere sahiptir. Özellikle lizin içeriği bakımından bitkisel protein kaynakları arasında öne çıkmaktadır. Bu nedenle, lizin içeriği düşük

olan tahıl bazlı ürünlerin besin değerini artırmak için fonksiyonel bir tamamlayıcı olarak değerlendirilmektedir (Peksa vd., 2013; Zhang vd., 2017).

Referans protein olarak kabul edilen yumurta proteini, 100 biyolojik değere sahiptir. Buna karşılık patates proteini 90 biyolojik değer ile hem soya fasulyesi (84) hem de fasulye (73) gibi diğer bitkisel kaynaklara kıyasla daha yüksek bir besleyici değere sahiptir (McGill vd., 2013). Bu yüksek biyolojik değer, patates proteinini hem beslenme hem de fonksiyonel gıda uygulamaları açısından önemli bir alternatif hâline getirmektedir.

2.7 Sodyum Aljinat

Aljinatlar, kahverengi deniz yosunundan elde edilen doğal bileşiklerdir. Bunlar doğada bulunan ve sindirimi mümkün olmayan polisakkaritler olup, çoğunlukla kahverengi deniz yosunlarının farklı türlerinden çıkarılarak işlenirler. Bu aljinat türlerinden biri olan sodyum aljinat, aljinik asidin sodyum iyonlarıyla tepkimesi sonucu elde edilen, suda çözünebilen ve jel oluşturma özelliğine sahip bir tuzdur. ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), sodyum aljinatı gıda kullanımına uygun ve "genel olarak güvenli" (GRAS) kabul edilen bir bileşen olarak tanımlar. Avrupa Komisyonu (EC) ise aljinik asit ile ilgili tuzları (E400–E404) onaylanmış gıda katkı maddeleri arasında sıralamaktadır (Şentürk Parreidt vd., 2018).



Şekil 2.9 Sodyum aljinatın kimyasal yapısı

Sodyum aljinatın kıvam arttırma, jel oluşturma ve film oluşturma yetenekleri, kalsiyum iyonları ile bağlanma kapasitesine dayanır. Aljinat bazlı film ve yüzey kaplamalar kümes hayvanları, et, meyve, sebze ve peynirin korunmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sodyum aljinatın yüzey kaplaması, karbondioksit ve oksijen dengesini solunum sırasında koruyan yarı geçirgen bir membran oluşturarak renk değişimini önler ve gıda ürünlerinin genel duyusal çekiciliğini artırır (Yaashikaa vd., 2023).

2.8 Sitrik Asit

Sitrik asit, üç karboksil grubuna sahip doğal bir organik asittir ve genellikle güvenli bir gıda katkı maddesi olarak kabul edilir. Toksik olmaması ve düşük maliyetli olması nedeniyle, selüloz ve proteinlerin tekstil alanındaki performansını artırmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu özellikleri sayesinde, gıda ile temas eden malzemelerde de kullanımına olanak tanımaktadır. Yapılan çalışmalar, sitrik asit ilavesinin nişasta filmlerinin ısıl dayanıklılığını artırdığını ve çekme direncini güçlendirdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca sitrik asit, çapraz bağlayıcı etkisinin yanı sıra, nişasta yapısına esneklik kazandıran bir plastikleştirici olarak da görev yapmaktadır (Reddy ve Yang, 2010; Ghanbarzadeh vd., 2011)

Nişastanın farklı alanlardaki kullanım performansını artırmak için çapraz bağlama işlemi sıkça tercih edilen bir yöntemdir. Sitrik asit kullanılarak çapraz bağlanmış nişasta filmler de çapraz bağ içermeyen filmlere göre yaklaşık %150 oranında daha fazla dayanım sergilemekte ve daha önce geliştirilen pek çok çapraz bağlı nişasta ya da sentetik polimer karışımı filme kıyasla üstün mekanik özellikler gösterdiği belirlenmiştir. (Reddy ve Yang, 2010).

3
MATARYEL VE METOD

3.1 Materyal

Kara mürver kurusu (Sambucus nigra) doğal bitkiler satan bir aktardan (Madra Natural Doğal Ürünler A. Ş.) temin edilmiş olup kullanılana kadar serin ve kuru ortamda saklanmıştır. Film yapımında kullanılan patates protein izolatı (Solanic 200®, Avebe, Hollanda) ve sodyum aljinat Yasin Teknik (İstanbul, Türkiye) den temin edilmiştir.

Film yapımında plastikleştirici olarak kullanılan gliserol Düzey Laboratuvar Kimyasalları ve Cihazları San. ve Tic. Ltd. Ş. (İstanbul, Türkiye) firmasından, dayanıklılık kazandırmak amacıyla çapraz bağlamada kullanılan Sitrik asit Emboy Kimya (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

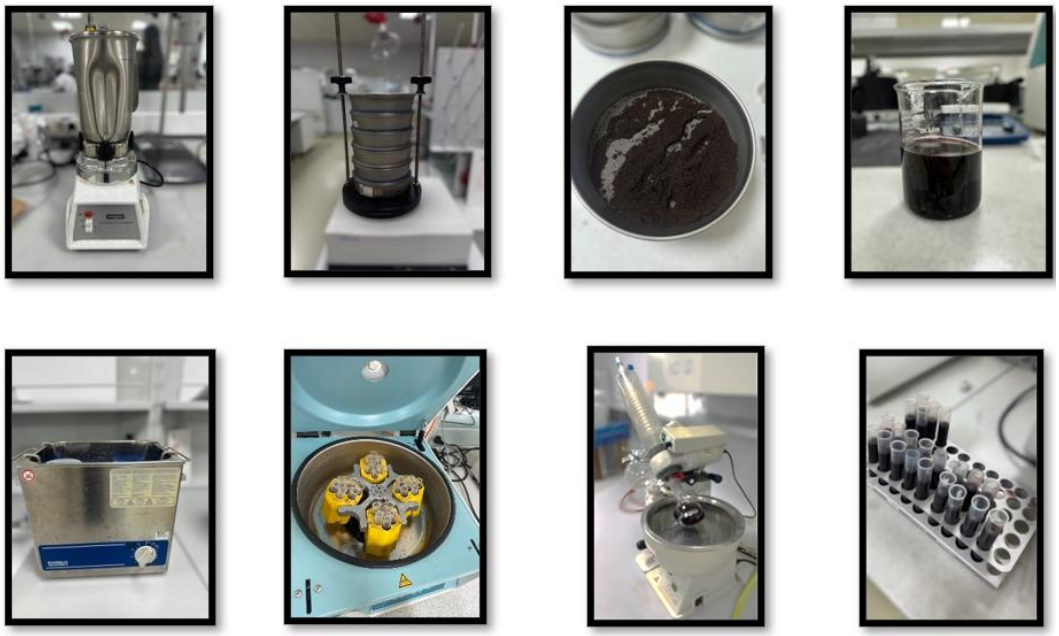
3.2 Metod

3.2.1 Kara Mürver Ekstraktının Hazırlanması

Kuru meyveler blendırdan (Waring 8011S, ABD) geçirilerek boyutları küçültülmüş ve elek (Retsch AS200, Almanya) yardımıyla parçacık boyutlarına göre ayrılmıştır. Kara mürver ekstraktı hazırlanırken 250 µm – 500 µm arası parçacık boyutuna sahip kara mürver tozları tercih edilmiştir. Şekil 3.1'de kara mürver ekstraksiyon aşamaları görülmektedir.

Elde edilen öğütülmüş kara mürver, %70 etanol ile 1:10 (w/v) oranında hazırlanarak 30 dakika boyunca 150 rpm hızında karıştırılmıştır. Ekstraksiyon işlemi için karışım, 30 dakika boyunca ultrasonik su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra 15 dakika süren santrifüj işlemiyle süpernatant ayrılmış ve 50 °C'de rotary evaporatörde etanol uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ekstraktlar, -80 °C'de

saklanmıştır. Abbe refraktometresinde yapılan ölçümde kara mürver ekstraktının Brix değeri 21,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.1 Kara mürver ekstraksiyon aşamaları

3.2.2 Fimlerin Hazırlanması

Çalışma kapsamında 5 farklı film üretilmiştir. Üretilen filmler ve kullanılan materyaller, Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Patates proteini (PP) ve patates proteini ile sodyum aljinat içeren kompozit filmler (PP-SA), kontrol olarak hazırlanmıştır. PP-SA filminin sitrik asit ile çapraz bağlanması sonucunda CLF (Crosslinked film) elde edilmiştir. Filmlerin kimyasal ve organoleptik özelliklerini geliştirerek antioksidan aktivite kazandırmak amacıyla kara mürver ekstraktı eklenmiştir. Kara mürver ekstraktı ilave edilmiş PP-SA film PP-SA-EE ve çapraz bağlı film CLF-EE olarak isimlendirilmiştir.

Tablo 3.1 Film formülasyonları

	Film	Film Materyali	Çapraz Bağ	Ekstrakt İçeriği
1	PP	Patates proteini	-	-
2	PP-SA	Patates proteini ve Sodyum aljinat	-	-
3	CLF	Patates proteini ve Sodyum aljinat	Sitrik asit	-
4	PP-SA-EE	Patates proteini ve Sodyum aljinat	-	Kara mürver ekstraktı
5	CLF-EE	Patates proteini ve Sodyum aljinat	Sitrik asit	Kara mürver ekstraktı

Filmlerin üretiminde patates proteini (%5, w/v) ve sodyum aljinat (%0,5, w/v), hassas terazide (HR-250AZ, AND, Japonya) tartılarak 100 mL distile su içerisinde çözülmüştür. Çözme işlemi, 15 dakika boyunca mekanik bir karıştırıcı (IKA RW 20 digital, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve pH değeri (7–8) kontrol edilmiştir. Protein denatürasyonu, su banyosunda 90 °C'de 30 dakika boyunca 400 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Çözelti, oda sıcaklığına geldikten sonra, patates proteini ve sodyum aljinat miktarının %50'si kadar gliserol eklenerek homojenize edilmiştir. Hava kabarcıklarının giderilmesi için karışım, ultrasonik banyoda (PMUY4LD, Protech, Türkiye) 15 dakika süreyle bekletilmiştir. Hazırlanan film çözeltisi, 15 mm çapında polistiren (PS) petrilere dökülmüş ve 24 saat boyunca 50 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından filmler, 48 saat süreyle %55 bağıl neme sahip $Mg(NO_3)_2$ içeren desikatörlerde muhafaza edilmiştir.

Çapraz bağlı filmlerin üretiminde, gliserol ile birlikte kuru madde miktarının %3'ü kadar sitrik asit eklenmiştir. Sitrik asit miktarına ön denemeler sonucunda karar verilmiştir. Ekstrakt içeren filmlerin üretiminde ise çözelti miktarının %5'i kadar kara mürver ekstraktı ilave edilerek film üretimine aynı şekilde devam edilmiştir. Isıtma işlemi fenolik bileşiklerin bozulmasına yol açabileceğinden çözelti oda sıcaklığında geldikten sonra ekstrakt eklenmiş ve fenolik bileşiklerin stabilitesi korunarak film üretimi gerçekleştirilmiştir (Piepiorka-Stepuk vd., 2023).

3.2.3 Film Analizleri

3.2.3.1 Kalınlık

Film kalınlıkları, her bir film örneğinden en az beş farklı noktadan ölçülerek belirlenmiştir. Ölçümler, 0,001 mm hassasiyete sahip dijital mikrometre (3109-25A, Insize, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2 Yoğunluk

Farklı film örneklerinden kenar uzunluğu yaklaşık 39 mm olan kare parçalar kesilmiştir. Bu parçaların kalınlığı (d) ve yüzey alanı (S) belirlenerek hacimleri hesaplanmıştır. Filmlerin ağırlığı (m), hassas terazi ile ölçüldükten sonra hacme bölünerek yoğunluk (ρ) değerleri elde edilmiştir.

$$\rho = \frac{m}{S\ x\ d}$$

3.2.3.3 Suda Çözünürlük

Filmlerin suda çözünürlükleri Gontard vd. (1992) çalışmasında belirtilen yöntem esas alınarak yapılmıştır. Kurutulmuş yuvarlak film örnekleri, 0,1 mg hassasiyete sahip bir terazide tartılarak ilk ağırlıkları (w_i) belirlenmiştir. Daha sonra tartımı alınan film örnekleri, 50 ml distile su içeren beherlerde 25°C sıcaklıkta 24 saat boyunca çalkalanmıştır (SSL1, Stuart, Birleşik Krallık). Bu sürenin sonunda film parçaları, ağzı açık bir şekilde petri kaplarına yerleştirilerek 80°C'de vakumlu bir etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra örneklerin son ağırlıkları (w_f) tekrar tartılmıştır. Toplam çözünürlük, aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$Suda\ \text{çözün}ürlük\ (\%) = \frac{(w_i - w_f)}{w_i} x100$$

3.2.3.4 Suda Şişme

Filmlerin şişme indeksi, Cao vd. (2007) çalışmasında belirtilen yöntem esas alınarak yapılmıştır. Önceden kurutulmuş film örnekleri, hassas terazi ile tartılarak (w_1) 50 ml saf su içeren beherlere yerleştirilir. Ardından, 25 °C'de 30 dakika süreyle çalkalayıcıda karıştırılır. Numunelerin yüzeyindeki fazla su, filtre kâğıdı ile silindikten sonra tekrar tartılır (w_2). Sudaki şişme miktarı, ıslak numune ağırlığından başlangıçtaki film ağırlığının çıkarılmasıyla hesaplanır ve yüzde şişme oranı olarak ifade edilir.

$$Suda\ şişme\ (\%) = \frac{(w_2 - w_1)}{w_1} x100$$

3.2.3.5 Su Buharı Geçirgenliği

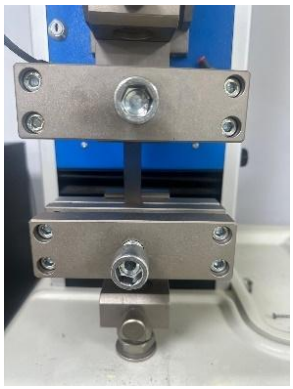
Filmlerin su buharına karşı geçirgenliği, ASTM E96/E96M standart metoduna (ASTM, 2015) uygun olarak, gravimetrik su yöntemiyle belirlenmiştir. Bu analizde, çapı 29,7 cm^2 olan yuvarlak alüminyum test kapları kullanılmıştır. Kapların içine 20 ml distile su eklenmiş, uygun boyutlarda kesilmiş film numuneleri kapak ve kap arasındaki plastik conta üzerine yerleştirilmiş, ardından kapak kapatılarak vidalarla sabitlenmiştir. Kaplar, 25 °C sıcaklıkta ve %53 ± 2 bağıl neme sahip doymuş $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi içeren bir desikatöre yerleştirilmiştir. Ağırlık kayıpları, hassas bir terazi kullanılarak her saat başı 6 saat boyunca ölçülerek kaydedilmiştir. Filmlerin su buharı iletim oranı (WVTR), ağırlık değişiminin zamana bağlı grafiği çizilerek ve bu grafiğin eğiminden hesaplanarak belirlenmiştir. Su buharı geçirgenlik katsayısı (WVP, g mm m^{-2} h^{-1} kPa^{-1}) ise WVTR değerinin film kalınlığı ile çarpılması ve film boyunca oluşan su buharı kısmi basınç farkına bölünmesiyle elde edilmiştir (Yıldırım Yalçın vd., 2019).



Şekil 3.2 Su buharı geçirgenliği analizi test kapları

3.2.3.6 Mekanik Özellikler

Çekme mukavemeti (TS), filmin kopmadan önce dayanabileceği en yüksek gerilme seviyesini, kopma anındaki uzama (%E) ise filmin kopmadan önce ulaştığı maksimum uzama oranını ifade etmektedir. TS ve %E değerleri belirlenmek amacıyla ASTM- D882 (ASTM, 2012) test yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla film numuneleri 15 mm genişliğinde ve 70 mm uzunluğunda şeritler halinde kesilmiş ve mekanik test cihazının çeneleri arasına yerleştirilmiştir. Ölçümler, 100 N yük altında ve 25 mm/dk çekme hızıyla gerçekleştirilmiş, kopma anında filme uygulanan maksimum kuvvet ve uzama miktarı kaydedilmiştir. Her numune için en az üç tekrar yapılmıştır.



Şekil 3.3 Mekanik test cihazı

3.2.3.7 Opaklık

Filmlerin opaklık değerleri, Park ve Zhao (2004) tarafından tanımlanan yönteme göre, UV VIS spektrofotometre (600 nm) ile ölçülen absorbans değerleri kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, filmler 0,4 cm x 3 cm boyutlarında dikdörtgen parçalar halinde kesilmiş ve spektrofotometre küvetlerinin dış yüzeyine yerleştirilmiştir. Ölçümler üç kez tekrarlanmıştır.

$$\text{Opaklık} = A_{600} / \delta$$

Burada A_{600} : 600 nm'deki absorbans , δ : film kalınlığı (mm)



Şekil 3.4 UV- VIS Spektrofotometresi

3.2.3.8 FT-IR Spektroskopisi

Film örneklerinin FT-IR spektrumları, Bruker Invenio S FT-IR spektrofotometresi (Bruker Co., Ettlingen, Almanya) aracılığıyla analiz edilmiştir. İncelenen kızılötesi spektrumlar, 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlükle elde edilmiştir.

3.2.3.9 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Filmlerin morfolojik özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Film numuneleri vakum koşullarında ince bir altın tabakasıyla kaplanmış (Quorum Q150RES, UK) ve ardından SEM analizleri gerçekleştirilmiştir (Zeiss EVO LS 10, Almanya).

3.2.3.10 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), STA 449 F3 Jupiter cihazı (NETZSCH, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında filmler, platin pota içerisinde 20 mL/dak hava akış hızı altında, oda sıcaklığından 550 °C'ye kadar 10 °C/dakika ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Analiz boyunca koruyucu gaz olarak azot kullanılmıştır.

3.2.3.11 XRD

Film numunelerinin X-ışını difraksiyon (XRD) analizi, Empyrean MultiCore cihazı (Malvern PANalytical, Almelo, Hollanda) kullanılarak, 25 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında Cu-Kα ($\lambda = 1.5406$ Å) radyasyonu kullanılmış olup, tarama $2\theta = 5° – 45°$ aralığında yapılmıştır. Ölçümler, film yapısındaki kristal özelliklerin belirlenmesine yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, numunelerin kristalinlik derecesi ve faz yapısı hakkında bilgi sağlamaktadır.

3.2.3.12 Toplam Fenolik Madde

Filmlerin toplam fenolik madde miktarı, Rossi Marquez vd. (2017) tarafından tanımlanan Folin-Ciocalteu spektrofotometrik yöntemi bazı değişikliklerle uygulanarak belirlenmiştir. Metanol çözeltisi (%75, v/v) kullanılarak film örneklerinin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için yaklaşık 0,2 g film örneği bir test tüpüne alınarak üzerine 5 mL metanol çözeltisi ilave edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi, 24°C sıcaklıktaki ultrasonik su banyosunda (RK510, Bandelin Sonorex, Almanya) 1 saat boyunca uygulanmıştır.

Elde edilen ekstrakttan 500 µL alınmış, bir test tüpüne konularak 200 µL Folin-Ciocalteu reaktifi ve 2000 µL distile su eklenmiştir. Bu karışım, bir Vortex yardımıyla karıştırıldıktan sonra 25 °C'de 3 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Ardından karışıma 1 mL %7,5 sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi eklenmiş ve karanlık bir ortamda 1 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır.

Kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasında gallik asit kullanılmıştır. Örneklerin absorbansı, 765 nm dalga boyunda UV-VIS spektrofotometre (PG Instruments, T60 UV-Visible, İngiltere) ile ölçülmüş ve üç paralel ölçümün ortalaması alınarak sonuçlar, 100 g film başına mg gallik asit eşdeğeri (GAE) cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.3.13 Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi

Geliştirilen PP-SA-EE ve CLF-EE filmlerin antioksidan aktivitesini değerlendirmek amacıyla DPPH inhibisyon aktivitesi, ABTS analizi ve CUPRAC analizi metotları kullanılmıştır.

3.2.3.14 DPPH (2,2-difenil-2-pikrilhidrazil)

DPPH radikal indirgeme analizi, Brand-Williams vd. (1995) tarafından geliştirilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Analiz kapsamında, 100 µL film ekstraktı ve 3900 µL $6{,}10^{-5}$ M DPPH çözeltisi karıştırılmıştır. Karışım, 25°C sıcaklıkta karanlık ortamda 30 dakika bekletildikten sonra, 517 nm dalga boyunda UV-VIS spektrofotometresi (PG Instruments, T60 UV-Visible, İngiltere) ile absorbans ölçümü yapılmıştır.

Sonuç, DPPH radikalinin süpürme aktivitesi olarak ifade edilmiştir.

$$\boldsymbol{RSA}\ (\%) = \frac{(Abs_{Kontrol} - Abs_{Örnek})}{A_{Kontrol}} x\ 100$$

Abs$_{Kontrol}$: Kontrol grubunun (DPPH solüsyonu) absorbansı

Abs$_{Örnek}$: Numune içeren çözeltinin absorbansı

3.2.3.15 ABTS (2,2'-Azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit))

ABTS testi, Re vd. (1999) tarafından önerilen yönteme göre uygulanmıştır. Bu yöntemde, 7 mM ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit)) çözeltisi ile 2.6 mM $K_2S_2O_8$ çözeltisi hacimce 1:1 oranında karıştırılmış ve karışım, 24°C'de karanlık ortamda 16 saat inkübe edilmiştir. Hazırlanan ABTS çözeltisi, UV spektrofotometresi ile 734 nm'de ölçülerek 1.100 ± 0.05 absorbans değeri elde edilene kadar metanol ile seyreltilmiş ve kontrol absorbansı kaydedilmiştir. Elde edilen ABTS çözeltisinden 2850 µL alınarak üzerine 150 µL örnek ekstrakt eklenmiş ve karışım vortex ile çalkalanmıştır. Ardından, karışım 2 saat süreyle karanlık ortamda inkübe edilmiştir. Absorbans değeri 734 nm'de UV spektrofotometresi (PG Instruments, T60 UV-Visible, İngiltere) ile ölçülmüş ve

PBS (Fosfat Tamponu, pH=7.4) çözeltisi ile karşılaştırılarak kaydedilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Trolox çözeltisinin belirli konsantrasyonlarda hazırlanması ile elde edilmiştir. Sonuçlar 100 g film örneğinde mg Trolox eşdeğeri (TE) olarak hesaplanmıştır.

3.2.3.16 CUPRAC (Bakır İyon İndirgeyici Antioksidan Kapasitesi)

CUPRAC testi, Apak vd. (2004) tarafılan anlatılan yönteme göre gerçekleştirilmiştir. 1 mL bakır (II) klorür çözeltisi (10-2 M, 250 mL distile suda 0,4262 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$), 1 mL neokuproin çözeltisi (7,5 x 10-3 M, 25 mL %96 etanolde 0,039 g neokuproin) ve amonyum asetat tampon çözeltisi (pH 7,0, 250 mL damıtılmış suda 19,27 g amonyum asetat) karıştırıldı. Film örneklerinden oluşturulan ekstrakt veya standart çözelti (x mL) ve distile su, son hacim 4,1 mL'ye ulaşana kadar reaktif karışımıyla karıştırıldı ((1,1-x) mL). Absorbans, karanlıkta 1 saatlik inkübasyondan sonra 450 nm'de spektrofotometrede (PG Instruments, T60 UV-Visible, İngiltere) belirlendi. Trolox'un standart kalibrasyon eğrisi, numunelerin antioksidan kapasitesini ölçmek için kullanıldı. Sonuçlar, 100 g filmde mg Trolox eşdeğeri (TE) olarak ifade edildi.

3.2.3.17 İstatiksel Analiz

Filmlerin özellikleri arasındaki farklılıklar, SPSS (IBM SPSS Statistics 19, SPSS Inc., Chicago, ABD) yazılımı kullanılarak tek yönlü Varyans Analizi (ANOVA) ile incelenmiştir. Ayrıca, gruplar arasındaki farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Anlamlılık seviyesi p=0,05 olarak belirlenmiş olup, deneysel veriler en az üç paralel ölçümden elde edilen ortalama ± standart sapma şeklinde sunulmuştur.

4
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Kalınlık ve Yoğunluk

Tablo 4.1'de film örneklerinin kalınlık ve yoğunluk değerleri verilmiştir. Film kalınlığı, kullanılan bileşenlerin türüne, oranlarına ve üretim sürecinin koşullarına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Filmlerin kalınlık değerleri 0,15 mm ve 0,20 mm arasında değişmektedir. PP (0,15 mm) ve PP-SA (0,17 mm) örneklerinin kalınlık değerleri arasında istatistiksel anlamlı bir fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). PP-SA filmine çapraz bağlayıcı ajan eklenmesiyle de anlamlı bir değişiklik görülmemiştir. En yüksek kalınlık değerleri PP-SA-EE (0,20 mm) ve CLF-EE (0,20 mm) gruplarında gözlemlenmiştir. Bu sonuç ile çapraz bağlamanın olmadığı PP-SA filmlerde ve çapraz bağlamanın olduğu CLF filmlere kara mürver ekstraktının ilave edilmesiyle filmlerin daha kalın bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Ekstrakt içeren filmlerde gözlemlenen kalınlık artışı, eklenen bileşiklerin film matrisinde daha fazla alan kaplamasından kaynaklanabilir. Daha önce yapılan bir çalışmada da benzer şekilde ekstrakt ilavesinin film kalınlığında bir artışa neden olduğu gözlemlenmiştir (Mileti vd., 2024).

Yoğunluk değerleri 1,13 g/cm³ ve 1,24 g/cm³ arasında değişmektedir. En düşük yoğunluk PP – SA (1,13 g/cm³) filminde gözlemlenmiştir. Bu, malzemenin daha hafif ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlama yapılan CLF filmlerde (1,22 g/cm³), ve ekstrakt ilaveli filmlerde PP-SA-EE (1,21 g/cm³) ve CLF-EE (1,24 g/cm³) yoğunluk değerleri daha yüksek bulunmuştur. Bu gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). Ayrıca bu filmler PP-SA filmlere göre daha yüksek yoğunluk değerleri göstermiştir ($p<0,05$).

PP filme sodyum aljinat eklendiğinde kalınlık ve yoğunluk üzerinde sınırlı bir etki göstermiştir. Çapraz bağlayıcı ve ekstrakt ilaveli filmler kalınlık ve yoğunlukta artışa neden olmuştur.

Tablo 4.1 Film numunelerinin kalınlık ve yoğunluk değerleri

Film	*Kalınlık (mm)*	*Yoğunluk (g/cm^3)*
PP	$0,15 \pm 0,02^{c}$	$1,19 \pm 0,04^{ab}$
PP – SA	$0,17 \pm 0,02^{c}$	$1,13 \pm 0,05^{b}$
CLF	$0,18 \pm 0,01^{bc}$	$1,22 \pm 0,02^{a}$
PP-SA-EE	$0,20 \pm 0,02^{a}$	$1,21 \pm 0,04^{a}$
CLF-EE	$0,20 \pm 0,01^{ab}$	$1,24 \pm 0,03^{a}$

4.2 Suda Çözünürlük

Yenilebilir filmlerin suda çözünürlüğü suya karşı dayanıklılık özelliklerini ortaya koyar (Li vd., 2024) Bununla birlikte, film yapısının nemli ortamlarda bütünlüğünü ne ölçüde koruyabildiğini değerlendirmek için de kullanılmaktadır. Tablo 4.2'de filmlerin suda çözünürlük değerleri (%) verilmiştir. Filmlerin çözünürlüğü %18,33 ile %39,52 arasında değişmektedir.

Patates proteini filme sodyum aljinat ilavesi filmin çözünürlüğü üzerinde önemli bir değişikliğe yol açmamıştır ($p>0,05$). Çapraz bağlı filmde suda çözünürlük anlamlı şekilde azalmıştır ($p<0,05$). Bu durum, çapraz bağın film yapısını daha kompakt ve stabil hale getirdiğini, böylece çözünürlüğü azaltarak suya karşı direnci artırdığını göstermektedir. Literatürde yapılan bir çalışmada kitosan ve jelatin filmler vanilin ile çapraz bağlanmıştır ve vanilin aldehit grupları ile jelatin ve kitosanın amino grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının filmlerin çözünürlüğünü azaltıcı etki yaptığı rapor edilmiştir (Yu vd., 2023).

PP-SA ve PP-SA-EE filmleri karşılaştırıldığında kara mürver ekstraktının, çapraz bağlanma olmadan çözünürlük üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Sitrik asit ve kara mürver ekstraktı kombinasyonu, filmin suda çözünürlüğünü önemli ölçüde artırmıştır. Çapraz bağlı filme kara mürver ekstraktı eklendiğinde, ekstraktın çapraz bağ yapısını bozduğu veya film matrisini daha gevşek hale getirdiği düşünülmektedir. Bu durum, kara mürver ekstraktında bulunan fenolik bileşikler ve diğer bileşenlerin çapraz bağlanma etkinliğini azaltarak filmin suda daha kolay çözünmesini sağlamış olabileceğini göstermektedir. Benzer şekilde Lim

vd. (2021) aljinat bazlı filme alıç meyvesi özü eklendiğinde suda çözünürlüğü %37,87 den %77,60 a çıktığını belirlemiştir.

Tablo 4.2 Filmlerin suda çözünürlük değerleri

	Suda Çözünürlük (%)
PP	$27,21 \pm 0,28^{b}$
PP – SA	$28,23 \pm 0,03^{b}$
CLF	$18,33 \pm 1,09^{c}$
PP-SA-EE	$27,28 \pm 1,59^{b}$
CLF-EE	$39,52 \pm 1,73^{a}$

4.3 Suda Şişme

Filmlerin suda şişme değerleri %28,03 ile %83,29 arasında değişmektedir. Patates proteini ile oluşturulan filme sodyum aljinat ilavesiyle suda şişme oranı %64,86'dan %80,32'ye yükselmiştir. En yüksek suda şişme oranı ise sitrik asit ile çapraz bağlanmış CLF örneğinde tespit edilmiştir. Öte yandan, PP-SA film ile çapraz bağlanmış CLF filmde şişme oranında anlamlı bir farklılık gözlemlenmemiştir ($p>0,05$). Sodyum aljinatın yüksek hidrofilik özelliğinden dolayı patates proteini ile karıştırıldığında yüksek şişme göstermektedir. Benzer şekilde, Xiao vd. (2001) jelatin ve sodyum aljinat ile yaptığı bir çalışmada sodyum aljinat miktarı arttıkça filmlerin suda şişme değerlerinin arttığını belirtmiştir.

Filmlere ekstrakt ilavesiyle suda şişme oranlarında istatistiksel olarak anlamlı bir azalma meydana gelmiştir ($p<0,05$). Bu sonuç, literatürdeki benzer çalışmalarla da örtüşmektedir. Örneğin, Ningsih vd. (2021) yaptığı bir çalışmada, nişasta bazlı filmlere rosella ekstraktı eklemiş ve ekstrakt miktarının artmasıyla birlikte filmlerin su emme kapasitesinde belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, ekstraktların polimer matrisi içerisinde hidrojen bağlarını artırarak film yapısını daha sıkı ve dayanıklı hâle getirmesiyle açıklanmaktadır. Böylece, ekstrakt katkısı suya karşı direnci artırarak filmlerin su emme oranını azaltmaktadır (Ningsih vd., 2021).

Tablo 4.3 Filmlerin suda şişme değerleri

	Suda Şişme (%)
PP	$64,86 \pm 3,65^{b}$
PP – SA	$80,32 \pm 4,52^{a}$
CLF	$83,29 \pm 4,93^{a}$
PP-SA-EE	$36,22 \pm 1,01^{c}$
CLF-EE	$28,03 \pm 1,39^{d}$

4.4 Su Buharı Geçirgenliği

Filmlerin su buharı geçirgenlik katsayısı değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Bu değerler, zaman ve ağırlık kaybı verilerinden elde edilen grafiğin eğimi kullanılarak hesaplanmıştır. Su buharı geçirgenliği 1,62 ile 3,04 gmm/m²hkPa arasında değişmektedir. PP filmine sodyum aljinat eklenmesi, su buharı geçirgenliğinde anlamlı bir değişikliğe yol açmamıştır ($p>0,05$). Sitrik asit ile çapraz bağlama yapılan filmlerde ise su buharı geçirgenliğinin arttığı görülmektedir. Literatürde çapraz bağlamanın filmlerde su buharı geçirgenliğine olan etkisi farklı şekilde ele alınmıştır. Yu vd. (2023), vanilini çapraz bağlama ajanı olarak kullandığı kitosan ve jelatin ile üretilen filmlerde, çapraz bağın film yapısındaki serbest hidrojen gruplarının azalmasına neden olarak su buharının geçiş yolunu kıvrımlı hale getirdiğini ve böyle su buharı transferini azalttığını belirtmiştir. Ustunol ve Mert (2004) ise peynir altı suyu proteinlerinin kimyasal çapraz bağlanması sonucunda su buharı geçirgenliğinde artış olduğunu görmüştür ve film yapısındaki su moleküllerinin hidrofilik etkileşimler ile kümelenmesi ile filmde şişmenin artması ve yapının gevşemesi sonucu su buharı transferinin artacağı şeklinde yorumlamıştır. Bu çalışmada CLF filmin suda şişme değerinde de artış meydana gelmiş olması bu yorumu doğrulamaktadır. Ekstrakt içeren filmler incelendiğinde, PP-SA ve CLF filmlerine ekstrakt ilavesiyle su buharı geçirgenliğinin anlamlı düzeyde arttığı gözlemlenmiştir ($p<0,05$). Benzer bir çalışmada da nişasta bazlı filmlere nar kabuğu ekstraktı ilave edildiğinde de ekstrakt miktarındaki artışa paralel olarak su buharı geçirgenliğinde bir yükselme meydana gelmiştir (Bodana vd., 2024).

Gıda ambalajlarında su buharı geçirgenliği değerinin düşük olması, ambalaj malzemesinin ürün içerisindeki nemin dış ortama geçişini daha etkili bir şekilde sınırlandırdığını gösterir. Bu özellik, özellikle taze gıdalarda nem dengesinin korunmasına katkı sağlayarak raf ömrünün uzatılmasında önemli bir rol oynar (Bodana vd., 2024). Bu bağlamda, ekstrakt ilavesinin film bariyer özellikleri üzerindeki etkileri, fonksiyonel bileşenlerin film matrisine entegrasyonu sırasında dikkatle değerlendirilmelidir.

Tablo 4.4 Filmlerin su buharı geçirgenliği değerleri

	Su Buharı Geçirgenliği **(gmm/m²hkPa)**
PP	$1,65 \pm 0,04^{c}$
PP – SA	$1,62 \pm 0,14^{c}$
CLF	$2,39 \pm 0,08^{b}$
PP-SA-EE	$2,45 \pm 0,13^{b}$
CLF-EE	$3,04 \pm 0,15^{a}$

4.5 Mekanik Özellikler

Filmlerin çekme mukavemeti ve uzama miktarları (%) Tablo 4.5'de verilmiştir. Genellikle, yüksek çekme direnci gösteren filmler düşük uzama oranına sahip olur; bu nedenle bu iki mekanik özelliğin birlikte ele alınması daha doğru bir değerlendirme sağlar (Chakravartula vd., 2019). Filmlerin çekme mukavemeti 0,24 ile 0,34 N/mm^2 ve kopma anındaki uzama miktarı %6,80 ile %16,28 arasında değişmektedir. Çekme dayanımının azalması, filmin kırılganlığını artırarak kolayca kopmasına neden olabilirken; uzama oranındaki yükselme, filmin elastikiyetini artırarak daha kolay biçim değiştirmesine olanak tanır (Prasad ve Kochhar, 2014). Bir kompozit filmin mekanik davranışı ise, içeriğinde yer alan bileşenler arasındaki etkileşimlerin türü ve yoğunluğuna göre şekillenir (Choi vd., 2023). En yüksek çekme mukavemeti kontrol filmi olarak üretilen PP filminde bulunmuştur. Film içerisine sodyum aljinat eklenmesiyle çekme mukavemeti düşmüş ($p<0,05$), uzama miktarı ise anlamlı şekilde değişmemiştir ($p>0,05$).

Tablo 4.5 Filmlerin çekme mukavemeti ve uzama miktarları

	Çekme Mukavemeti (N/mm²)	*Uzama Miktarı (%)*
PP	$0,34 \pm 0,02^{a}$	$6,80 \pm 0,71^{c}$
PP – SA	$0,27 \pm 0,02^{bc}$	$7,29 \pm 0,83^{c}$
CLF	$0,30 \pm 0,03^{ab}$	$13,93 \pm 1,67^{b}$
PP-SA-EE	$0,27 \pm 0,01^{bc}$	$16,28 \pm 1,58^{a}$
CLF-EE	$0,24 \pm 0,12^{c}$	$13,95 \pm 1,46^{b}$

Filmlerin sitrik asit ile çapraz bağlanması sonucu kopma anındaki uzama miktarı artmış ($p<0,05$), çekme mukavemetinde ise anlamlı bir değişiklik meydana gelmemiştir ($p>0,05$). Benzer şekilde, patates kabuğu bazlı filmlerle yapılan bir çalışmada da sitrik asit konsantrasyonundaki artışın çekme mukavemeti üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı, ancak kopma uzamasında belirgin bir artış sağladığı rapor edilmiştir. Bu bulgular, sitrik asidin çapraz bağlayıcı etkisinin film esnekliğini artırırken mukavemet üzerinde sınırlı etkisi olduğunu göstermektedir (Miller vd., 2024).

Ekstrakt ilavesi yapılan film sonuçları incelendiğinde, PP-SA filme ekstrakt eklendiğinde çekme mukavemetinde anlamlı bir değişiklik olmazken ($p>0,05$) kopma anındaki maksimum uzama miktarı anlamlı şekilde artmıştır ($p<0,05$). Çapraz bağlı filme ekstrakt ilavesi, filmin çekme mukavemetini azaltıcı ($p<0,05$) bir etki gösterirken maksimum uzama miktarında anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir ($p>0,05$). Yapılan bir çalışmada, jelatin ve sodyum kazeinat bazlı filmlere kara mürver ekstraktı eklendiğinde filmlerin çekme mukavemetinde azalma, buna karşılık uzama miktarında artış meydana geldiği tespit edilmiştir (Choi vd., 2023). Bu durum, kompozit filmlerin mekanik özelliklerinde gözlemlenen değişikliklerin, mürver ekstraktındaki fenolik bileşiklerin proteinlerle kurduğu etkileşimlerle ilişkilendirilebileceğini göstermektedir. Polifenoller; proteinlerle hidrofobik çekim, elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağları gibi çeşitli yollarla bağ kurarak film matrisinin yapısını etkileyebilir. Bu tür etkileşimler, protein–protein bağlarını zayıflatarak yerlerine polifenol–protein bağlarının oluşmasına neden olur. Sonuç olarak, daha yüksek esneklik gösteren ancak çekme mukavemeti azalmış filmler elde edilebilir (Dou vd., 2018; Moghadam vd., 2020).

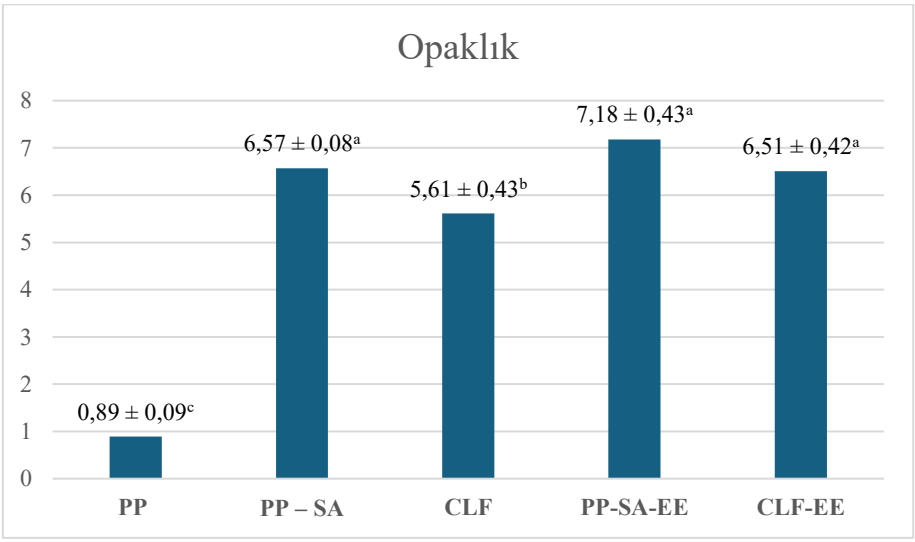
4.6 Opaklık

Çalışmada üretilen filmlere ait görseller Şekil 4.1'de görülmektedir. Ayrıca filmlere ait opaklık değerleri Şekil 4.2'de verilmiş olup, bu değerler 0,89 ile 7,18 arasında değişmektedir. Film görsellerinde de görüldüğü gibi kontrol filmi olarak üretilen PP filmi en saydam yapıya sahipken, sodyum aljinat ilavesi bu filmde opaklığı artırıcı bir etki göstermiştir. Öte yandan, çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan sitrik asit, filmlerin opaklığını düşürmüştür. PP filmi, diğer filmlerle karşılaştırıldığında daha yüksek ışık geçirgenliği sunarak daha şeffaf bir yapı sergilemiş ve bu yönüyle şeffaflık gerektiren uygulamalarda kullanılma potansiyeli taşımaktadır.



Şekil 4.1 Film örnekleri

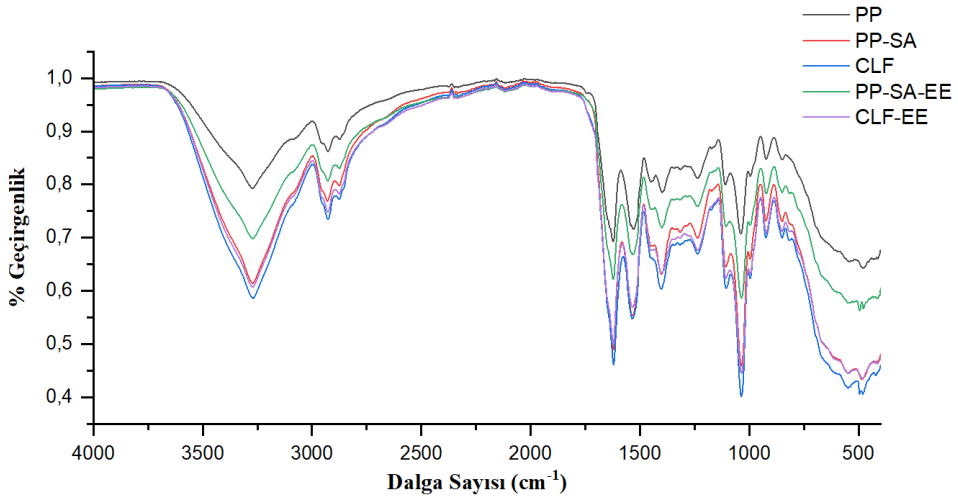
Kara mürver ekstraktı (EE) ilavesi ise filmlerin opaklık düzeyini artırmış, en yüksek opaklık değerine sahip film PP-SA-EE olarak tespit edilmiştir. Bu filmler yüksek opaklık değerleri ile ışığa duyarlı ürünlerin ambalajlanmasında koruyucu bir seçenek olarak değerlendirilebilir.



Şekil 4.2 Film örnekleri için opaklık değerleri (A600nm / mm'de absorpsiyon)

4.7 FT-IR

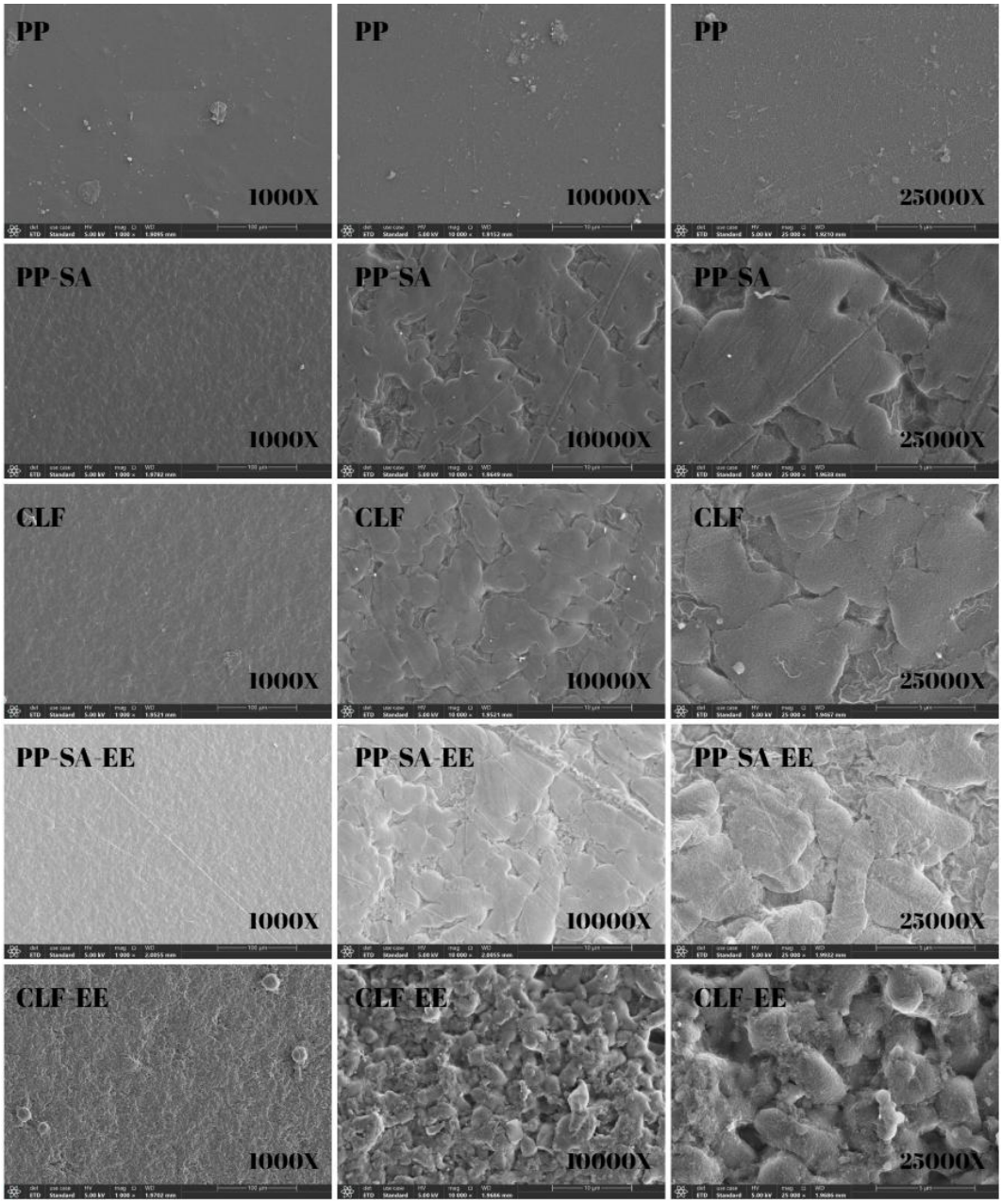
Oluşturulan filmlere ait moleküller arası etkileşimler, FTIR analizi ile incelenmiş olup spektrumlar Şekil 4.3'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, filmler arasında fonksiyonel gruplar açısından belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir. Patates proteininin karakteristik bantları, tüm film örneklerinde benzer şekilde tespit edilmiştir. Sitrik asit ve kara mürver ekstraktı içeren filmlerin FTIR spektrumlarında yeni bir pik oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu durum, film bileşenleri arasında yeni bir fonksiyonel grup oluşmadığını göstermektedir. Spektrumlarda yaklaşık 3270 cm^{-1} civarında görülen geniş bant, O–H gruplarına ait gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Protein yapısında yer alan CH_2 ve CH_3 gruplarının C–H gerilme titreşimleri, 2800–3000 cm^{-1} aralığında çeşitli pikler olarak gözlemlenmiştir (Choi vd., 2022; Luo vd., 2022). Film örneklerinde PP ile birlikte sodyum aljinatın kullanımı, çapraz bağlamanın gerçekleştirilmesi ve ekstrakt eklenmesi sonucunda daha geniş bir O–H bağı elde edilmiştir ve bu durum hidrojen bağındaki artışı göstermektedir (Yang vd., 2024). Filmlerde 1620 cm^{-1}, 1520 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} civarında görülen pikler sırasıyla Amid I, Amid II ve Amid III bölgelerine karşılık gelmektedir. Amid I bandı (yaklaşık 1620 cm^{-1}), protein omurgasındaki karbonil (C=O) ve amid (C–N) bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Amid II bandı (yaklaşık 1520 cm^{-1}), başlıca N–H düzlemsel bükülme titreşimleri ile birlikte C–N ve C–C bağlarının gerilme hareketlerinden oluşmaktadır (Gibis vd., 2021). Amid III bandı (yaklaşık 1230 cm^{-1}) ise daha karmaşık bir yapıya sahiptir ve C–N gerilmesi ile N–H bükülme titreşimlerinin birleşik etkisinden meydana gelir (Kowalczyk vd., 2022). Çapraz bağlı film örneklerinde (CLF ve CLF-EE) bu piklerde görülen kaymalar ve bağ şiddetlerinde meydana gelen artış sitrik asit ve protein yapı arasında moleküller arası etkileşimlerin olduğunu göstermektedir (Amelia vd., 2024). Bunun yanında, 1100, 1030 ve 990 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler, filmlerdeki C–O gerilme titreşimlerini işaret etmektedir (Li vd., 2015).



Şekil 4.3 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örnekleri için Fourier transform kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi

4.8 SEM

Çeşitli biyopolimer film örneklerinin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak 1000x, 10000x ve 25000x büyütme oranlarında incelenmiştir. Filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.4.'de görülmektedir. Patates proteini ile hazırlanan filmler, pürüzsüz ve homojen bir yüzey morfolojisi sergilerken; sodyum aljinat ve sitrik asit ilavesiyle üretilen filmlerde yüzeyde dalgalanma ve düzensizlikler gözlemlenmiştir. Literatürde sodyum aljinat bazlı filme defne yaprağı ekstrakt eklenmesiyle yapılan çalışmada da ekstrakt miktarının artmasıyla film yüzeyinde dalgalanmaların olduğu gözlemlenmiştir (Moura-Alves vd., 2023). Sitrik asit katkısının, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi artırarak daha yoğun ve entegre bir yapı oluşumunu teşvik ettiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, CLF-EE içeren filmler oldukça düzensiz ve pürüzlü yüzey özellikleri göstermiş; mikroskobik incelemelerde yüzeyde çeşitli çöküntü ve girintilere rastlanmıştır. Kara mürver ekstraktı ilavesi, film matrisinde daha belirgin gözenekli ve heterojen yapıların oluşmasına neden olmuştur. Özellikle PP-SA-EE film örneğinde, yapıların daha kompakt ve bütünleşik olması, ekstrakt bileşenlerinin polimer matrise etkin şekilde entegre olduğunu göstermektedir. Tüm film örneklerinde yüzeyde pürüzler ve porlar bulunsa da herhangi bir çatlak oluşumu tespit edilmemiştir.

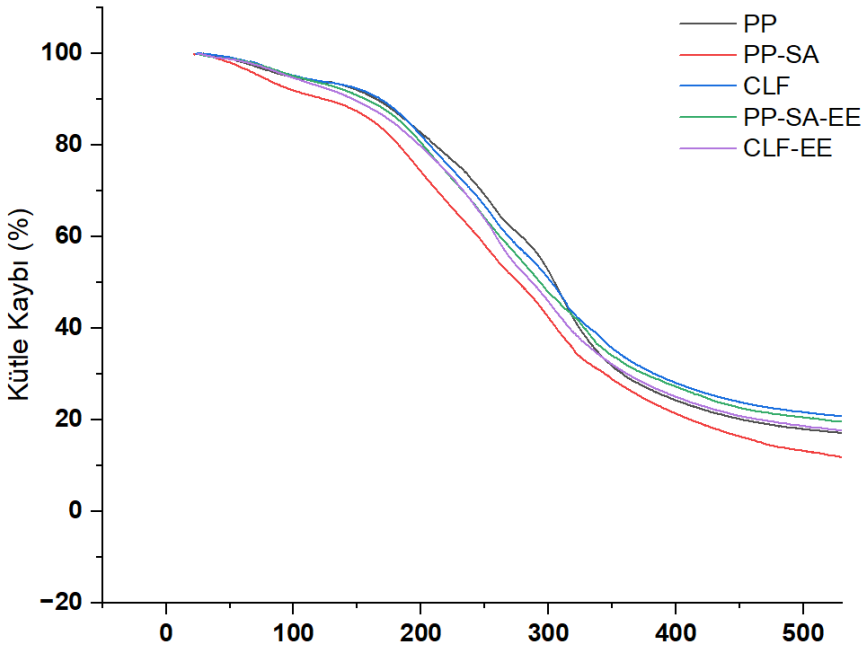


Şekil 4.4 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örneklerinin SEM görüntüleri

4.9 TGA

Termal kararlılık, filmlerin endüstriyel süreçlerde işlenebilirliği ve uygulama alanları açısından kritik bir özelliktir. Hazırlanan filmlere yönelik termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.5'de sunulmuştur. Filmlerde iki aşamalı bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. İlk kütle kaybı %6-7 arasında, 50–130 °C aralığında gerçekleşmiş

olup, buharlaşan serbest suyun ve bağlı nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Liu vd., 2017). Patates proteini ve sodyum aljinat içeren PP-SA filmler daha hızlı bir kütle kaybı göstermiştir ve bu bulgu filmlerin yüksek suda şişme değerleri ile uyumludur. Ekstrakt içeren filmlerde ise bu aşamada, düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin de ortamdan uzaklaştığı belirlenmiştir (Li vd., 2015). En büyük ağırlık kaybı ise ikinci aşamada 200–500 °C aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık sonunda örneklerde kalan kütle miktarı PP için %17,93; PP-SA için %13,18; CLF için %21,62; PP-SA-EE için %20,50 ve CLF-EE için %18,59 olarak bulunmuştur. Bu kütle kaybı, film matrisinde yer alan protein, polisakkarit ve ekstrakt bileşenlerinin termal ayrışmasından kaynaklanmakta olup, bu süreçte film yapısının temel bozulması gerçekleşmiştir (Chakravartula vd., 2019). Film örneklerinin ikinci kütle kaybı incelendiğinde PP-SA filmlerin en düşük sıcaklıkta kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bu durum bu filmlerin ısıya karşı daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlama ve ekstrakt ilavesinin filmlerin termal kararlılığını arttırdığı görülmektedir. Benzer şekilde, Bhatia vd. (2023) çalışmasında, film yapısına Ficus racemosa ekstraktı eklenmesinin kitosan ve sodyum aljinat arasındaki moleküler etkileşimleri güçlendirdiği ve bunun sonucunda polisakkarit zincirlerinin bozunmaya karşı direncini artırarak film örneklerinin termal stabilitesini belirgin şekilde iyileştirdiği bildirilmiştir. Ayrıca, Chi vd. (2023) tarafından yapılan bir çalışmada, sitrik asit konsantrasyonunun artmasıyla nişasta bazlı filmlerin termal dirençlerinin yükseldiği ve çapraz bağlanmanın termal stabiliteyi artırdığı belirtilmiştir. Bu bulgular, çapraz bağlama ve ekstrakt ilavesinin filmlerin termal kararlılığını artırdığı yönündeki sonuçlarımızla paralellik göstermektedir.



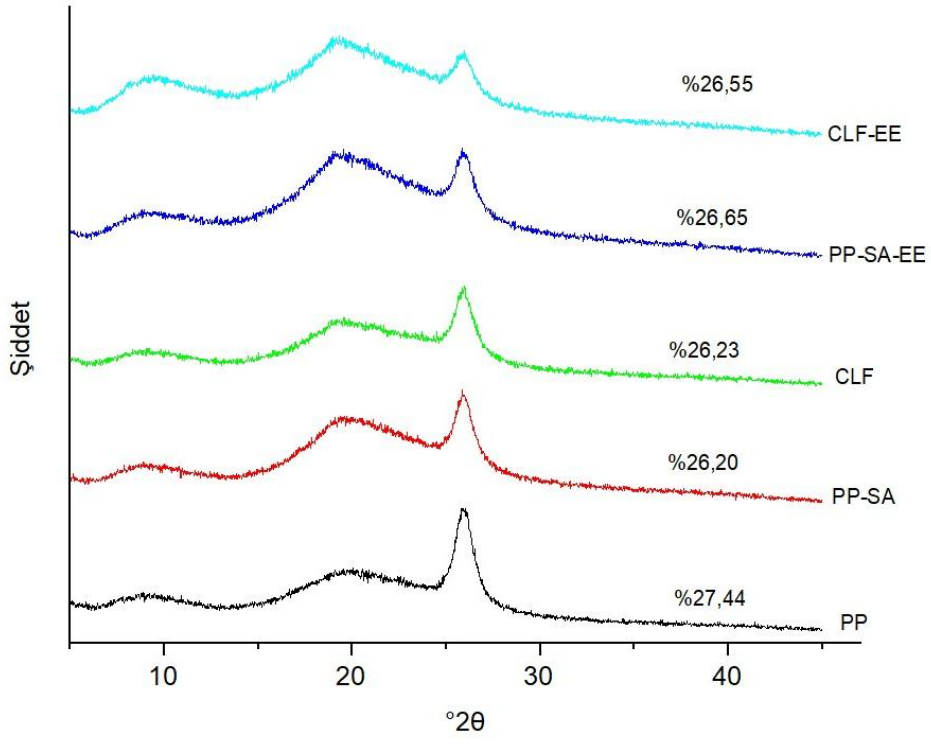
Şekil 4.5 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örneklerinin termogravimetrik analiz sonuçları

4.10 XRD

Kristalin alanın 5° ile 45° (2θ) arasındaki toplam alana oranı, bağıl kristaliniteyi ölçmek için kullanıldı. Pürüzsüz eğrinin üzerindeki alan kristalin kısım olarak kabul edilirken, pürüzsüz eğri ile doğrusal taban çizgisi arasındaki alt bölge amorf alan olarak kabul edildi. Kristalin alanın, amorf alan ve kristalin alana oranı alınarak bağıl kristalinite derecesi hesaplanmıştır.

XRD analizinde, bir malzemenin kristalliği arttıkça kırınım deseninde gözlenen pikler daha keskin ve yoğun hale gelirken, kristalliğin düşük olması durumunda bu pikler daha geniş ve zayıf olarak ortaya çıkar (Sun vd., 2023). Filmlerde yaklaşık 8°, 20° ve 25–27° civarında gözlemlenen belirgin kırınım zirveleri bulunmaktadır. Patates proteini filmin en yüksek bağıl kristalinite derecesine sahiptir (27.44). Buna karşın, PP-SA örneğinde en yüksek kırınım zirvesinin şiddeti ve bağıl kristalinite derecesi azalmış olup, bu durum sodyum aljinat ilavesinin yapının daha amorf hale gelmesine neden olduğunu göstermektedir (Xiao vd., 2001). CLF örneği ise, en şiddetli pikin yoğunluğu PP-SA filmine kıyasla daha yüksek değerlere sahiptir

ancak diğer piklerin düşük olması kristallikte PP-SA örneğine göre ufak bir artış sağlasa da önemli bir farklılık oluşturmamıştır. Bu durum, sitrik asit ile çapraz bağlama sonucunda moleküller arası etkileşimlerin moleküler hareketliliği sınırlaması ile açıklanabilir (Wu vd., 2019). Sitrik asit ile çapraz bağlanan filmlerde görülen ikinci tepe noktasının düşük kırınım açılarına doğru hafifçe kayması çapraz bağlamanın bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır (Liu vd., 2024). Ayrıca, patates proteini esaslı filme sodyum aljinat ve sitrik asit ilave edilmesine rağmen, yeni bir kırınım zirvesi oluşmamıştır. Bu durum, her iki bileşenin de film matrisi içinde homojen bir şekilde dağıldığını ve yapının bütünlüğünü bozmadığını göstermektedir. Kara mürver ekstraktı ilavesi, piklerin yoğunluğunun artmasına neden olarak filmlerin bağıl kristallik derecesinin artmasına neden olmuştur. Benzer şekilde literatürde doğal ekstraktların film matrisindeki moleküler etkileşimleri arttırarak film kristalinitesini arttırdığı rapor edilmiştir (Vargas vd., 2021).



Şekil 4.6 PP, PP-SA, CLF, PP-SA-EE- CLF-EE örneklerinin XRD desenleri

4.11 Biyoaktif İçerik Analizleri

Kara mürver ekstraktı içeren PP-SA-EE ve CLF-EE film örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TPC) ve antioksidan kapasiteleri (DPPH, ABTS ve CUPRAC) analiz edilmiştir. Değerler incelendiğinde, her iki örneğin aynı oranda ekstrakt içerdiğinden dolayı fenolik bileşik antioksidan aktivite düzeylerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. TPC PP-SA-EE için 135,98 ± 1,51 mg GAE/100 g olarak belirlenirken, CLF-EE örneğinde 137,09 ± 0,07 mg GAE/100 g olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, formülasyonda yer alan bileşenlerin fenolik içeriğe katkı sağladığını göstermektedir. Fenolik maddelerin antioksidan özellikleri göz önüne alındığında, bu veriler tek başına yeterli olmayıp, antioksidan aktiviteyi ölçen diğer analizlerle birlikte değerlendirilmelidir.

Tablo 4.6 PP-SA-EE ve CLF-EE örneklerinin toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite sonuçları

	TPC (mg GAE/100 g)	**DPPH (%)**	**ABTS (mg TE/100 g)**	**CUPRAC (mg TE/100 g)**
PP-SA-EE	135,98 ± 1,5[a]	20,05 ± 1,46[a]	1214,21 ± 62,88[a]	1912,18 ± 131,24[a]
CLF-EE	137,09 ± 0,07[a]	16,09 ± 0,56[a]	1262,32 ± 15,78[a]	2178,97 ± 84,58[a]

DPPH testi, bileşenlerin serbest radikalleri yok etme potansiyelini belirlemede kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu analizde elde edilen sonuçlara göre, PP-SA-EE örneği %20,05 ± 1,46 ve CLF-EE örneği %16,09 ± 0,56 antioksidan etkinlik sergilemiştir. Bu durum, ekstrakt içeren film örneklerinin serbest radikalleri etkili bir şekilde nötralize edebildiğini ve güçlü bir radikal süpürme aktivitesine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. CLF-EE örneğinde görülen düşük DPPH değeri, içeriğe dâhil edilen sitrik asidin bu analiz yöntemine olan etkisiyle ilişkili olabilir. Sitrik asit bazı analiz yöntemlerinde antioksidan etkiyi artırabilirken, DPPH gibi spesifik yöntemlerde etkileşimi farklı olabilmektedir.

ABTS testi sonuçlarına bakıldığında, PP-SA-EE örneği 1214,21 ± 62,88 mg TE/100 g film ve CLF-EE örneği ise 1262,32 ± 15,78 mg TE/100 g film antioksidan

kapasite sergilemiştir. ABTS yöntemi hem hidrofilik hem lipofilik bileşenlerin antioksidan kapasitesini ölçebilmektedir. Sitrik asidin ABTS radikaliyle daha etkili etkileşime girdiği ve bu nedenle ölçülen kapasitenin daha yüksek çıktığı düşünülmektedir.

CUPRAC analizi sonuçlarına göre PP-SA-EE örneği 1912,18 ± 131,24 mg TE/100 g film ve CLF-EE örneği 2178,97 ± 84,58 mg TE/100 g film indirgeme gücü göstermektedir. CUPRAC yöntemi, örneklerin bakır iyonlarını indirgeme kapasitesine dayalı olarak antioksidan etkinliklerini belirler. Sonuçlar, ABTS ile benzer şekilde sitrik asit ilavesinin CUPRAC testinde antioksidan kapasiteyi artırıcı bir rol oynadığını desteklemektedir.

Elde edilen sonuçlar kara mürver ekstraktı ilaveli filmlerin sahip oldukları yüksek toplam fenolik madde içerikleri ve yüksek antioksidan aktiviteleri ile aktif ambalaj filmi olarak kullanım potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir.

5
SONUÇ

Patates proteini, endüstriyel patates atıklarından elde edilen ve besin değeri ile fonksiyonel özellikleri bakımından birçok sebze ve tahıl proteinine kıyasla daha yüksek kaliteye sahip bir proteindir. Bu çalışmada, patates proteini bazlı filmlerin geliştirilmesi amaçlanmış ve patates proteini (PP), patates proteini-sodyum aljinat (PP-SA), sitrik asit ile çapraz bağlanmış patates proteini-sodyum aljinat (CLF) ile kara mürver ekstraktı içeren filmler (PP-SA-EE ve CLF-EE) dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Film yapımında plastikleştirici olarak gliserol kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin bazı fizikokimyasal, bariyer ve mekanik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, sodyum aljinat ilavesiyle oluşturulan kompozit filmlerin, yalnızca patates proteini içeren filmlere kıyasla suda çözünürlük, su buharı geçirgenliği ve kopma anındaki uzama değerlerinde benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Buna karşın, bu filmlerde şişme oranı ve opaklık artarken, çekme mukavemetinde bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Sitrik asit ile çapraz bağlama işlemi sonucunda, kompozit filmlerin çözünürlüğü azalırken; su buharı geçirgenliği ile kopma anındaki uzama oranlarında artış gözlemlenmiştir. Çekme mukavemeti ve suda şişme özelliklerinde anlamlı bir değişikliğe yol açmamıştır. Kara mürver ekstraktı ilavesiyle hazırlanan kompozit ve çapraz bağlı filmlerde ise su buharı geçirgenliği artarken, suda şişme oranlarında azalma eğilimi belirlenmiştir.

Antioksidan aktivite kazandırmak amacıyla eklenen kara mürver bileşenlerin fenolik içeriğe katkı sağladığını göstermektedir. Sitrik asitin ABTS ve CUPRAC testinde antioksidan etkiyi arttırdığı DPPH gibi spesifik yöntemlerde etkileşiminin daha farklı olduğu görülmüştür.

FTIR analizleri, patates proteininin karakteristik bantlarının tüm film örneklerinde benzer şekilde korunduğunu ve sitrik asit ile çapraz bağlama sonucunda moleküler düzeyde etkileşimlerin gerçekleştiğini göstermiştir. Yapılan tüm analizlerde film yapısının bütünlüğünün korunduğu ve çapraz bağlama ile ekstrakt ilavesinin filmlerin termal kararlılığını artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca XRD analizleri,

sodyum aljinat ilavesinin film yapısını daha amorf hale getirdiğini ortaya koymuş, ancak sodyum aljinat ve sitrik asit eklentilerine rağmen yeni kırınım zirvelerinin oluşmadığı; bunun da bu bileşenlerin film matrisi içerisinde homojen dağılım gösterdiğini ve yapısal bütünlüğü bozmadığını göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar, sodyum aljinat ilavesi, sitrik asit ile çapraz bağlama ve kara mürver ekstraktı uygulamalarının; geliştirilen patates proteini bazlı filmlerin fiziksel, bariyer ve fonksiyonel özelliklerini iyileştirerek aktif ambalaj materyali olarak kullanılma potansiyelini artırdığını göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular, patates proteini bazlı filmlerin geliştirilmesinde sodyum aljinat ilavesi, sitrik asit ile çapraz bağlama ve kara mürver ekstraktı uygulamalarının etkilerini ortaya koymuştur. Gelecek çalışmalarda, farklı bitkisel ekstraktların kullanımı ile filmlere ek fonksiyonel özellikler kazandırılabilir ve sitrik asit dışında farklı çapraz bağlayıcılar ile mekanik ve bariyer özellikler optimize edilebilir. Film formülasyonlarının endüstriyel ölçeğe uyarlanması, uzun süreli saklama performanslarının ve gıda ile temas güvenliğinin değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır. Plastikleştirici tür ve miktarının değiştirilmesi, filmlerin esneklik ve su buharı geçirgenliği gibi özelliklerini iyileştirebilir. Ayrıca, filmlerin gerçek gıda sistemlerinde antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin test edilmesi, aktif paketleme potansiyelini gösterecek ve ticari uygulamalara yol açacaktır. Nanoteknolojik yaklaşımların uygulanmasıyla film matrisi içerisine nano boyutlu dolgu maddeleri eklenerek hem mekanik dayanım hem de bariyer özellikleri artırılabilir. Bu öneriler, patates proteini bazlı filmlerin fonksiyonel, dayanıklı ve çevre dostu ambalaj materyalleri olarak geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

Abdollahzadeh, E., Nematollahi, A., & Hosseini, H. (2021). Composition of antimicrobial edible films and methods for assessing their antimicrobial activity: a review. Trends Food Sci Technol, 110:291–303. https:// doi. org/ 10. 1016/j. tifs. 2021. 01. 084

Ahmed, J., Mulla, M. Z., Al-Zuwayed, S. A., Joseph, A., & Auras, R., (2022). Morphological, barrier, thermal, and rheological properties of high-pressure treated co-extruded polylactide films and the suitability for food packaging. Food Packaging and Shelf Life, 32, 100812. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100812.

Alıç, B., Olcay, N., & Demir, M. K. (2021). Kara Mürverin (Sambucus nigra L.) Besinsel İçeriği ve Fonksiyonel Özellikleri. Journal of the Institute of Science and Technology, 11(2), 1140-1153. https://doi.org/10.21597/jist.765296

Amelia, S. T. W., Adiningsih, S. N., Nurtono, T., Setyawan, H., Ogi, T., Septiani, E. L., & Widiyastuti, W. (2024). Exploring citric acid cross-linking: achieving optimal properties in cellulose–gelatin films for antimicrobial biopolymer applications. Journal of Materials Science, 59(48), 22327-22343.

Apak, R., Guclu, K., Ozyurek, M., Karademir, S. E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. Journal Agricultural and Food Chemistry, 52, 7970-7981.

Askari, F., Sadeghi, E., Mohammadi, R., Rouhi, M., Taghizadeh, M., Hosein, S. M., & Kariminejad, M. (2018). The physicochemical and structural properties of psyllium gum/modified starch composite edible film. Journal of Food Processing and Preservation, 42. 10.1111/jfpp.13715.

ASTM, (2012) Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting ASTM D882–12 (ASTM, Philadelphia)

ASTM, (2015) Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials E96/E96M-15 (ASTM, Philadelphia)

Aydin, G., & Zorlu, E. B. (2022). Characterisation and antibacterial properties of novel biodegradable films based on alginate and Roselle (Hibiscus Sabdariffa L.) extract. Waste and Biomass Valorization, 13(6), 2991–3002. https://doi.org/10.1007/s12649-022-01710-3

Barta, J., & Bartova, V. (2008). Patatin, the major protein of potato (Solanum tuberosum L.) tubers, and its occurrence as genotype effect: Processing versus table potatoes. Czech Journal of Food Science, 26, 347–359.

Benavides, S., Villalobos-Carvajal, R., & Reyes, J. E. (2012). Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. Journal of Food Engineering, 110(2), 232–239. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.023

Bhatia, S., Al-Harrasi, A., Shah, Y. A., Jawad, M., Al-Azri, M. S., Ullah, S., Anwer, M. K., Aldawsari, M. F., Koca, E., & Aydemir, L. Y. (2023). Physicochemical characterization and antioxidant properties of chitosan and sodium alginate based films incorporated with Ficus extract. Polymers, 15(5), 1215. https://doi.org/10.3390/polym15051215

Bodana, V., Swer, T. L., Kumar, N., Singh, A., Samtiya, M., Sari, T. P., & Babar, O. A. (2024). Development and characterization of pomegranate peel extract-functionalized jackfruit seed starch-based edible films and coatings for prolonging the shelf life of white grapes. International Journal of Biological Macromolecules, 254, 127234.https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127234

Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT - Food Science and Technology, 28(1), 25–30. https://doi.org/10.1016/s0023-6438(95)80008-5

Cao, N., Fu, Y., & He, J. (2007). Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. Food Hydrocolloid, 21:1153–62. htt p://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.09.001

Cerqueira, M. A. P. R., Pereira, R. N. C., Ramos, O. L. D. S., Teixeira, J. A. C., & Vicente, A. A. (2016). Edible food packaging: materials and processing technologies. CRC Press, https://doi.org/10.1201/b19468

Chakravartula, S. S., Soccio, M., Lotti, N., Balestra, F., Dalla Rosa, M., & Siracusa, V. (2019). Characterization of composite edible films based on pectin/alginate/whey protein concentrate. Materials, 12(15), 2454. https://doi.org/10.3390/ma12152454

Chen, H., Wu, C., Feng, X., He, M., Zhu, X., Li, Y., & Teng, F. (2022). Effects of two fatty acids on soy protein isolate/sodium alginate edible films: Structures and properties. LWT, 159, 113221.

Chi, Y., Maitland, E., & Pascall, M. A. (2023). The effect of citric acid concentrations on the mechanical, thermal, and structural properties of starch edible films. International Journal of Food Science and Technology, 59, 1801–1813. https://doi.org/10.1111/ijfs.16933/v2/response1

Chiralt, A., Gonzalez-Martınez, C., Vargas, M., & Atares. L. (2018). Edible films and coatings from proteins. In Proteins in food processing, 477–500. doi: 10.1016/B978-0-08-100722-8.00019-X.

Choi, I., Shin, D., Lyu, J. S., Lee, J. S., Song, H., Chung, M. N., & Han, J. (2022). Physicochemical properties and solubility of sweet potato starch-based edible films. Food Packaging and Shelf Life, 33, 100867. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100867

Choi, J., Lee, J. S., Han, J., & Chang, Y. (2023). Development of gelatin–sodium caseinate high-oxygen-barrier film containing elderberry (Sambucus nigra L.) extract and its antioxidant capacity on pork. Food Bioscience, 53, 102617. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102617

Ciannamea, E. M., Stefani, P. M., & Ruseckaite, R. A. (2016). Properties and antioxidant activity of soy protein concentrate films incorporated with red grape extract processed by casting and compression molding. LWT - Food Science and Technology. 74: 353–62. doi: 10.1016/j.lwt.2016.07.073.

Coşkun Topuz, F., & Boran, G. (2018). Jelatin Bazlı Yenilebilir Film ve Kaplamalar. Akademik Gıda, 16(3), 332–339. https://doi.org/10.24323/akademik-gida.475370

Cuq, B., Gontard, N., & Guilbert, S. (1998) Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production. Cereal Chemistry, 75, 1-9. http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.1.1

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):131-42. doi: 10.1016/j.meatsci.2006.04.023. Epub 2006 May 12. PMID: 22062722.

Çelik, M., Yıldırım, M., & Yıldırım, Z. (2016). Patates Proteinleri. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 4(2), 68–77. https://doi.org/10.28948/ngumuh.239353

Debeaufort F., & Voilley A. (2009). Lipid-Based Edible Films and Coatings. In K. Huber, M. Embuscado (Eds.), Edible Films and Coatings for Food Applications Springer, New York, NY., 135-168.

Dehghani, S., Vali, S., & Regenstein, J. M. (2018). Edible films and coatings in seafood preservation: a review. Food Chemistry, 240, 505–513. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.034.

Del-Valle, V., Hernandez-Munoz, P., Guarda, A., & Galotto, M. J. (2005). Development of a cactus-mucilage edible coating (Opuntia Ficus indica) and its application to extend strawberry (Fragaria Ananassa) shelf-life. Food Chemistry, 91(4), 751–756. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.07.002

Devi, L. S., Jaiswal, A. K., & Jaiswal, S. (2024). Lipid incorporated biopolymer based edible films and coatings in Food Packaging: A Review. Current Research in Food Science, 8, 100720. https://doi.org/10.1016/j.crfs.2024.100720

Do Nascimento, J. V., Silva, K. A., Giuliangeli, V. C., Mendes, A. L., Piai, L. P., Michels, R. N., Dal Bosco, T. C., Ströher, G. R., & Shirai, M. A. (2024). Starch-PVA based films with Clitoria Ternatea flower extract: Characterization, phenolic compounds release and compostability. International Journal of Biological Macromolecules, 255, 128232. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128232

Dominguez, R., Zhang, L., Rocchetti, G., Lucini, L., Pateiro, M., Munekata, P. E. S., & Lorenzo, J. M. (2020). Elderberry (Sambucus nigra L.) as potential source of antioxidants. characterization, optimization of extraction parameters and bioactive properties. Food Chemistry, 330, 127266. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127266

Dou, L., Li, B., Zhang, K., Chu, X., & Hou, H. (2018). Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenols. International Journal of Biological Macromolecules, 118, 1377–1383. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.121

Du, Y., Chen, F., Zhang, Y., Rempel, C., Thompson, M. R., & Liu, Q. (2015). Potato protein isolate-based biopolymers. Journal of Applied Polymer Science, 132(44). https://doi.org/10.1002/app.42723

Ejaz, M., Arfat, Y. A., Mulla, M., & Ahmed, J. (2018). Zinc oxide nanorods/clove essential oil incorporated type B gelatin composite films and its applicability for shrimp packaging. Food Packaging and Shelf Life, 15, 113–121. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.12.004

Emiroğlu, Z. K., Yemis, 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):283–8. doi: 10.1016/j.meatsci.2010.04.016.

Eser, Y., & Doğruer, Y. (2022). Gıdalarda yenilebilir filmler ve kaplamalar. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi (28), 18-29.

Gennadios, A. (2002). Protein-based Films and Coatings, 672.

Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. Industrial Crops and Products, 33(1), 229–235. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.016

Gibis, M., Pribek, F., Kutzli, I., & Weiss, J. (2021). Influence of the protein content on fiber morphology and heat treatment of electrospun potato protein–maltodextrin fibers. Applied Sciences, 11(17), 7896. https://doi.org/10.3390/app11177896

Giray Tufan, E., Akpınar Borazan, A., & Koçkar, Ö. M. (2021). A Review on Edible Film and Coating Applications for Fresh and Dried Fruits and Vegetables. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8(2), 1073-1085. https://doi.org/10.35193/bseufbd.996827

Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J.-L. (1992). Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. Journal of Food Science, 57(1), 190–195.

Guerreiro, A. C., Gago, C. M. L., Faleiro, M. L., Miguel, M. G. C., & Antunes, M. D. C. (2015) The use of polysaccharide- based edible coatings enriched with essential oils to improve shelf –life of strawberries. Postharvest Biology and Technology, 110:51–60 DOI:10.1016/j.postharvbio.2015.06.019

Gürler, N. (2020). Sitrik Asit ile Modifiye Edilmiş Mısır Nişastası/Mikrokristalin Selüloz Filmlerin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri. International Journal of Pure and Applied Sciences, 6(2), 179–185. https://doi.org/10.29132/ijpas.785250

Hassan, B., Chatha, S. A. S., Hussain, A. I., Zia, K. M., & Akhtar, N. (2018). Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. International Journal of Biological Macromolecules, 109, 1095- 1107.

Hernandez-Izquierdo, V. M., & Krochta, J. M. (2008). Thermoplastic processing of proteins for film formation—a Review. Journal of Food Science, 73(2). https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00636.x

Hussain, M., Qayum, A., Xiuxiu, Z., Liu, L., Hussain, K., Yue, P., Yue, S., Koko, M. Y. F., Hussain, A., & Li, X. (2021). Potato protein: An emerging source of high quality and allergy free protein, and its possible future based products. Food Research International, 148, 110583. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110583

Jakobek, L., & Blesso, C. (2024). Beneficial effects of phenolic compounds: Native phenolic compounds vs metabolites and catabolites. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 64, 9113–9131.

Janjarasskul, T., & Krochta, J. M. (2010) Edible packaging materials. Annual Review Food of Science and Technology, 1:415–448. https:// doi. org/ 10. 1146/ annurev. food. 080708. 100836

Ju, J., Xie, Y., Guo, Y., Cheng, Y., Qian, H., & Yao, W. (2018). Application of edible coating with essential oil in food preservation. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 59(15), 2467–2480. https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1456402

Ke, J., Xiao, L., Yu, G., Wu, H., Shen, G., & Zhang, Z. (2019). The study of diffusion kinetics of cinnamaldehyde from corn starch-based film into food simulant and physical properties of antibacterial polymer film. International Journal of Biological Macromolecules, 15(125) 642-650. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.094.

Khin, M. N., Ahammed, S., Kamal, M. M., Saqib, M. N., Liu, F., & Zhong, F. (2024). Investigating next-generation edible packaging: Protein-based films and coatings for delivering active compounds. Food Hydrocolloids for Health, 6, 100182. https://doi.org/10.1016/j.fhfh.2024.100182

Kim, Y. J., Yoon, K. J., & Ko, S. W. (2000). Preparation and properties of alginate superabsorbent filament fibers crosslinked with glutaraldehyde. Journal of Applied Polymer Science, 78(10), 1797–1804.

Kocira, A., Kozlowicz, K., Panasiewicz, K., Staniak, M., Szpunar-Krok, E., & Hortynska, P. (2021). Polysaccharides as edible films and coatings: Characteristics and influence on fruit and vegetable quality-a review. Agronomy, 11(5), 813. https://doi.org/10.3390/agronomy11050813

Kowalczyk, D., Szymanowska, U., Skrzypek, T., Basiura-Cembala, M., Bartkowiak, A., & Łupina, K. (2022). A comprehensive study on gelatin- and whey protein isolate-based edible films as carriers of fireweed (epilobium angustifolium L.) extract. Food and Bioprocess Technology, 15(11), 2547–2561. https://doi.org/10.1007/s11947-022-02898-x

Kumar, L., Ramakanth, D., Akhila, K., & Gaikwad, K. K. (2021). Edible films and coatings for food packaging applications: a review. Environmental Chemistry Letters, 1-26.

Lara, G., Yakoubi, S., Villacorta, C. M., Uemura, K., Kobayashi, I., Takahashi, C., Nakajima, M., & Neves, M. A. (2020). Spray technology applications of xanthan gum-based edible coatings for fresh-cut Lotus Root (Nelumbo nucifera). Food Research International, 137, 109723. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109723

Li, W., Zhao, M., Xia, X., & Zhu, Y. (2024). Improving structural, physical, and sensitive properties of sodium alginate–purple sweet potato peel extracts indicator films by varying drying temperature. Foods, 13(16), 2477. https://doi.org/10.3390/foods13162477

Li, X., Ji, N., Qiu, C., Xia, M., Xiong, L., & Sun, Q. (2015). The effect of peanut protein nanoparticles on characteristics of protein- and starch-based nanocomposite films: A comparative study. Industrial Crops and Products, 77, 565–574. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.026

Lim, L. I., Tan, H. L., & Pui, L. P. (2021). Development and characterization of alginate-based edible film incorporated with Hawthorn Berry (crataegus pinnatifida) extract. Journal of Food Measurement and Characterization, 15(3), 2540–2548. https://doi.org/10.1007/s11694-021-00847-4

Lin, M. G., Lasekan, O., Saari, N., & Khairunniza-Bejo, S. (2017). The effect of the application of edible coatings on or before ultraviolet treatment on postharvested longan fruits. Journal of Food Quality, ID 5454263 https://doi.org/10.1155/2017/5454263

Liu, J., Dong, Y., Zheng, X., Pei, Y., & Tang, K. (2024). Citric acid crosslinked soluble soybean polysaccharide films for active food packaging applications. Food Chemistry, 438, 138009.

Liu, S., Li, Y., & Li, L. (2017). Enhanced stability and mechanical strength of sodium aljinat composite films. Carbohydrate Polymers, 160, 62–70. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.048

Luo, S., Chen, J., He, J., Li, H., Jia, Q., Hossen, M. A., Dai, J., Qin, W., & Liu, Y. (2022). Preparation of corn starch/rock bean protein edible film loaded with D-limonene particles and their application in glutinous rice cake preservation. International Journal of Biological Macromolecules, 206, 313–324. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.139

McGill, C. R., Kurilich, A. C., & Davignon, J. (2013). The role of potatoes and potato components in cardiometabolic health: a review. Annals of medicine, 45(7), 467–473. https://doi.org/10.3109/07853890.2013.813633

Menzel, C., Olsson, E., Plivelic, T. S., Andersson, R., Johansson, C., Kuktaite, R., Jarnström, L., & Koch, K. (2013). Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. Carbohydrate Polymers, 96(1), 270–276. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.044

Mileti, O., Mammolenti, D., Baldino, N., Lupi, F. R., & Gabriele, D. (2024). Starch films loaded with tannin: the study of rheological and physical properties. International Journal of Biological Macromolecules, 254, 127973. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127973

Miller, K., Reichert, C. L., Schmid, M., & Loeffler, M. (2024). Impact of citric acid on the structure, barrier, and tensile properties of esterified/cross-linked potato peel-based films and coatings. Polymers, 16(24), 3506. https://doi.org/10.3390/polym16243506

Mlynarczyk, K., Walkowiak-Tomczak, D., & Lysiak, G. P. (2018). Bioactive properties of Sambucus nigra L. as a functional ingredient for food and pharmaceutical industry. Journal of Functional Foods, 40, 377–390. https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.11.025

Moghadam, M., Salami, M., Mohammadian, M., Khodadadi, M., & Emam-Djomeh, Z. (2020). Development of antioxidant edible films based on mung bean protein enriched with Pomegranate Peel. Food Hydrocolloids, 104, 105735. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105735

Moura-Alves, M., Souza, V. G., Silva, J. A., Esteves, A., Pastrana, L. M., Saraiva, C., & Cerqueira, M. A. (2023). Characterization of sodium alginate-based films blended with olive leaf and laurel leaf extracts obtained by ultrasound-assisted technology. Foods, 12(22), 4076. https://doi.org/10.3390/foods12224076

Ningsih, P., Rahmawati, S., Santi, N. M., Suherman, & Diah, A. W. (2021). Making edible film from jackfruit seed starch (Artocarpus heterophyllus) with the addition of Rosella flower extract (Hibiscus Sabdariffa L.) as Antioxidant. International Journal of Design and Nature and Ecodynamics, 16(6), 691–699. https://doi.org/10.18280/ijdne.160611

Ogunkalu, O. A., & Khalily, R. (2018). Edible films in seafood. Eurasian Journal of Agricultural Research, 2(2), 85-94.

Oğuzhan, P., & Yangılar, F. (2016). Yenilebilir Film ve Kaplamaların Gıda Endüstrisinde Kullanımı. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 5(1), 2016. doi:10.17798/beufen.65308.

Okcu, Z., Yavuz, Y., & Kerse, S. (2018). Edible film and coating applications in fruits and vegetables. Alınteri Zirai Bilimler Dergisi, 33(2), 221–226. https://doi.org/10.28955/alinterizbd.368362

Öney, B., & Başer, Z. (2023). Kara Mürverin Bağışıklık Sistemi Üzerine Etkisi. Samsun Sağlık Bilimleri Dergisi, 8(1): 11-26. https://doi.org/10.47115/jshs.1084660

Özdemir, M., Yurteri, C. U., & Sadıkoğlu, H. (1999). Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 39(5), 457–477. https://doi.org/10.1080/10408699991279240

Panahirad, S., Dadpour, M., Peighambardoust, S. H., Soltanzadeh, M., Gull´on, B., Alirezalu, K., & Lorenzo, J. M. (2021). Applications of carboxymethyl cellulose- and pectin-based active edible coatings in preservation of fruits and vegetables: A review. Trends in Food Science and Technology, 110, 663–673. https://doi.org/10.1016/j. tifs.2021.02.025

Park, S. I., & Zhao, Y. (2004). Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52(7), 1933–1939. https://doi.org/10.1021/jf034612p

Pavlath, A. E., & Orts, W. (2009). Edible films and coatings: Why, what, and how? In M. E. Embuscado & K. C. Huber (Eds.), Edible films and coatings for food applications, 1–23. Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92824-1_1

Peksa, A., Kita, A., Kulakowska, K., Aniolowska, M., Hamouz, K., & Nems, A. (2013). The quality of protein of coloured fleshed potatoes. Food Chemistry, 141(3), 2960–2966. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.125

Peressini, D., Bravin, B., Lapasin, R., Rizzotti, C., & Sensidoni, A. (2003). Starch–methylcellulose based edible films: Rheological properties of film-forming dispersions. Journal of Food Engineering, 59(1), 25–32. https://doi.org/10.1016/s0260-8774(02)00426-0

Perez-Gago, M. B., & Krochta, J. M. (2001). Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. Journal of Food Science, 66(5), 705–710

Piepiorka-Stepuk, J., Wojtasik-Kalinowska, I., Sterczynska, M., Mierzejewska, S., Stachnik, M., & Jakubowski, M. (2023). The effect of heat treatment on bioactive compounds and color of selected pumpkin cultivars. LWT-Food Science & Technology, 175, Article 114469.

Polat, H. (2007). İşlenmiş et ürünlerinde yenilebilir filmlerin ve kaplamaların uygulamaları. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

Prasad, P., & Kochhar, A. (2014). Active packaging in food industry: A Review. IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology, 8(5), 01–07. https://doi.org/10.9790/2402-08530107

Priya, K., Thirunavookarasu, N., & Chidanand, D. V. (2023). Recent advances in edible coating of food products and its legislations: A Review. Journal of Agriculture and Food Research, 12, 100623. https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100623

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biology and Medicine, 26(9-10), 1231-1237.

Reddy, N., & Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. Food Chemistry, 118(3), 702–711. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050

Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. Progress in Polymer Science, 38(10-11) 1629-1652.

Ribeiro, A. M., Estevinho, B. N., & Rocha, F. (2020). Edible films prepared with different biopolymers, containing polyphenols extracted from elderberry (Sambucus nigra L.), to protect food products and to improve food functionality. Food and Bioprocess Technology, 13(10), 1742–1754. https://doi.org/10.1007/s11947-020-02516-8

Robertson, G. L., (2013). Food Packaging: Principle and Practice. CRC Press, Boca Raton, 703.

Rolle, R. S., & Chism, G. W. (1987). Physıologıcal Consequences of Mınımally Processed Fruıts and Vegetables. Journal Food Quality, 10 (3), 157–177

Rossi Marquez, G., Di Pierro, P., Mariniello, L., Esposito, M., Giosafatto, C. V. L., & Porta, R. (2017). Fresh-cut fruit and vegetable coatings by transglutaminase-crosslinked whey protein/pectin edible films. LWT Food Science and Technology, 75, 124–130. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.017

Rowat, S. J. A., Legge, R. L., & Moresoli, C. (2021). Plant protein in material extrusion 3D printing: Formation, plasticization, prospects, and challenges. Journal of Food Engineering, 308, 110623. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110623

Sharma, P., Shehin, V. P., Kaur, N., & Vyas, P. (2018). Application of edible coatings on fresh and minimally processed vegetables: A review. International Journal of Vegetable Science, 25, 295–314. https://doi.org/10.1080/19315260.2018.1510863

Skowronska, W., Granica, S., Piwowarski, J. P., Jakupovic, L., Zovko Koncic, M., & Bazylko, A. (2023). Wound healing potential of extract from Sambucus nigra L. leaves and its Fractions. Journal of Ethnopharmacology, 320, https://doi.org/10.2139/ssrn.4570646

Sothornvit, R., Olsen, C. W., McHugh, T. H., & Krochta, J. M. (2007). Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. Journal of Food Engineering, 78(3), 855–860. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.002

Suhag, R., Kumar, N., Petkoska, A. T., & Upadhyay, A. (2020). Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A Review. Food Research International, 136, 109582. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109582

Sun, J., Wang, L., Chen, H., & Yin, G. (2023). Preparation and application of edible film based on sodium carboxymethylcellulose-sodium alginate composite soybean oil body. Coatings, 13(10), 1716. https://doi.org/10.3390/coatings13101716

Şentürk Parreidt, T., Müller, K., & Schmid, M. (2018). Alginate-based edible films and coatings for Food Packaging Applications. Foods, 7(10), 170. https://doi.org/10.3390/foods7100170

Tanwar, R., Gupta, V., Kumar, P., Kumar, A., Singh, S., & Gaikwad, K. K. (2021) Development and characterization of PVA-starch incorporated with coconut shell extract and sepiolite clay as an antioxidant film for active food packaging applications. International Journal of Biological Macromolecules, 185:451–461. https:// doi. org/ 10. 1016/j. ijbio mac. 2021. 06. 179

Temiz, H., & Yeşilsu, A. F. (2006). Bitkisel Protein Kaynaklı Yenilebilir Film ve Kaplamalar. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, (2):41-50

Tural, S., Sarıcaoğlu, F. T., & Turhan, S. (2017). Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri, Uygulama Yöntemleri, Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları. Akademik Gıda, 15(1), 84-94. https://doi.org/10.24323/akademik-gida.306077

Umaraw, P., & Verma, A. K. (2017). Comprehensive review on application of edible film on meat and meat products: An eco-friendly approach. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 57(6):1270–9. doi: 10.1080/10408398.2014.986563.

Ustunol, Z., & Mert, B. (2004). Water solubility, mechanical, barrier, and thermal properties of cross-linked Whey Protein isolate-based films. Journal of Food Science, 69(3). https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb13365.x

Üstünol, Z. (2009). Edible films and coatings for meat and poultry. In M. E. Embuscado & K. C. Huber (Eds.), Edible films and coatings for food applications (pp. 403–424). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92824-1_17

V, A. K., Hasan, M., Mangaraj, S., M, P., Verma, D. K., & Srivastav, P. P. (2022). Trends in edible packaging films and its prospective future in Food: A Review. Applied Food Research, 2(1), 100118. https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100118

Vargas, M., Pastor, C., Chiralt, A., McClements, D. J., & Gonzalez-Martinez, C. (2008). Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. Food Science and Nutrition, 48(6):496-511. doi: 10.1080/10408390701537344. PMID: 18568856.

Vargas, O. L. T., Loaiza, Y. V. G., & Gonzalez, M. L. (2021). Effect of incorporating extracts from natural pigments in alginate/starch films. Journal of Materials Research and Technology, 13, 2239-2250.

Vieira, M. G., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A Review. European Polymer Journal, 47(3), 254–263. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011

Vital, A. C., Guerrero, A., de Oliveira Monteschio, J., Valero, M. V., Carvalho, C. B., de Abreu Filho, B. A., Madrona, G. S., & do Prado, I. N. (2016). Effect of edible and active coating (with rosemary and oregano essential oils) on beef characteristics and consumer acceptability. PLOS ONE, 11(8), e0160535. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0160535

Vukic, M., Grujic, S., & Odzakovic, B. (2017). Application of Edible Films and Coatings in Food Production. Advances in Applications of Industrial Biomaterials, 121-138 https://doi.org/10.1007/978-3-319-62767-0_7

Wihodo, M., & Moraru, C. I. (2013). Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A Review. Journal of Food Engineering, 114(3), 292–302. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.021

Wu, H., Lei, Y., Lu, J., Zhu, R., Xiao, D., Jiao, C., Xia, R., Zhang, Z., Shen, G., Liu, Y., Li, S., & Li, M. (2019). Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. Food Hydrocolloids, 97, 105208. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105208

Xiao, C., Liu, H., Lu, Y., & Zhang, L. (2001). Blend films from sodium alginate and gelatin solutions. Journal of Macromolecular Science, Part A, 38(3), 317–328. https://doi.org/10.1081/ma-100103352

Yaashikaa, P. R, Kamalesh, R., Kumar, P., Saravanan, A., Vijayasri, K., & Rangasamy, G. (2023). Recent advances in edible coatings and their application in food packaging. Food Research International. 173. 10.1016/j.foodres.2023.113366.

Yang, J., Duan, A., Shen, L., Liu, Q., Wang, F., & Liu, Y. (2024). Preparation and application of curcumin loaded with citric acid crosslinked chitosan-gelatin hydrogels. International Journal of Biological Macromolecules, 264, 130801.

Yıldırım-Yalçın, M., Şeker, M., & Sadıkoğlu, H. (2019). Development and characterization of edible films based on modified corn starch and grape juice. Food Chemistry, 292, 6–13. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.006

Yu, H., Ge, Y., Ding, H., Yan, Y., & Wang, L. (2023). Vanillin cross-linked chitosan/gelatin bio-polymer film with antioxidant, water resistance and ultraviolet-proof properties. International Journal of Biological Macromolecules, 253, 126726.

Zhang, D., Mu, T., Sun, H., Chen, J., & Zhang, M. (2017). Comparative study of potato protein concentrates extracted using ammonium sulfate and isoelectric precipitation. International Journal of Food Properties, 20(9), 2113–2127.

Zhu, F. (2025). Starch based films and coatings for food packaging: Interactions with phenolic compounds. Food Research International, 204, 115758. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.115758

Zikmanis, P., Juhnevica-Radenkova, K., Radenkovs, V., Seglina, D., Krasnova, I., Kolesovs, S., Orlovskis, Z., Silaks, A., & Semjonovs, P. (2021). Microbial polymers in Edible films and coatings of Garden Berry and grape: Current and prospective use. Food and Bioprocess Technology, 14(8), 1432–1445. https://doi.org/10.1007/s11947-021-02666-3

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Sinangil, Y., Sadıkoğlu, H., & Yıldırım Yalçın, M. (2024). Patates proteininden yenilebilir film üretilmesi ve filmlerin karakterizasyonu. Trakya Üniversiteler Birliği 8. Lisansüstü Öğrenci Kongresi, Tekirdağ.