

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**OKSİJEN TUTUCU İÇEREN AKTİF KOMPOZİT FİLM ÜRETİMİ VE YER
FISTIĞI AMBALAJLAMADA KULLANIMI**

Ahmet Oktay KÜÇÜKÖZET

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**OKSİJEN TUTUCU İÇEREN AKTİF KOMPOZİT FİLM ÜRETİMİ VE YER
FISTIĞI AMBALAJLAMADA KULLANIMI**

Ahmet Oktay KÜÇÜKÖZET

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2023

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİJEN TUTUCU İÇEREN AKTİF KOMPOZİT FİLM ÜRETİMİ VE YER
FISTIĞI AMBALAJLAMADA KULLANIMI**

Ahmet Oktay KÜÇÜKÖZET

GIDA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
(BAP) tarafından FDK-2020-5348 nolu proje ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik
Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 220O038 nolu proje ile
desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSİJEN TUTUCU İÇEREN AKTİF KOMPOZİT FİLM ÜRETİMİ VE YER
FISTIĞI AMBALAJLAMADA KULLANIMI

Ahmet Oktay KÜÇÜKÖZET
GIDA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

Bu tez 16/02/2023 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa Kemal USLU (Danışman)

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Mehmet Seçkin ADAY

Doç. Dr. Mehmet TORUN

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman POLAT

ÖZET

OKSİJEN TUTUCU İÇEREN AKTİF KOMPOZİT FİLM ÜRETİMİ VE YER FISTIĞI AMBALAJLAMADA KULLANIMI

Ahmet Oktay KÜÇÜKÖZET

Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Kemal USLU

Şubat 2023; 100 sayfa

Bu çalışmada antioksidan(lar) içeren yenilebilir filmler ile polipropilen/polietilen terafitalat kompozit filminden çok katmanlı oksijen tutucu aktif kompozit filmler üretilmiştir. Çalışmada yenilebilir/aktif film üretiminde ilk kez iletimle hidro-kurutma tekniği kullanılmıştır. Üretilen aktif filmler yer fıstığı ambalajlamasında kullanılmış ve yer fıstığı raf ömrüne filmlerin etkisi belirlenmiştir.

Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada çok katmanlı aktif kompozit film üretiminde kullanılacak yenilebilir film türleri seçilmiştir. Bu amaçla sodyum kazeinat, sodyum aljinat, hidroksipropil metil selüloz ve glüten/soya proteinleri (3:1) bazlı filmler ile polipropilen/polietilen terafitalat (P) filmi kullanılarak kompozit filmler hazırlanmış ve oksijen gazı geçirgenlikleri ölçülmüştür. Sodyum kazeinat ve sodyum aljinat kullanılarak hazırlanan kompozit filmlerin (PK ve PA) oksijen gazı geçirgenlik değerlerinin sırasıyla 4.89, 6.62 cm³ mm/m² gün atm olduğu ve bu değerlerin P filminin geçirgenlik değerinden (11.26 cm³ mm/m² gün atm) düşük oldukları için aktif film üretiminde bu filmlerin kullanılmasına karar verilmiştir. PA ve PK kompozit filmlerine antioksidan özellik gösteren sodyum askorbat, α-tokoferol, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı eklenerek oksijen tutucu çok katmanlı aktif kompozit filmler üretilmiştir. Filmlerin oksijen tutma kapasitesi, antioksidan aktivitesi, oksijen gazı geçirgenliği, su buharı geçirgenliği ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Kullanılan antioksidanlar içerisinde en iyi oksijen tutma özelliğini sodyum askorbat göstermiştir. %30 sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat/polipropilen/polietilen terafitalat (PKAs) filminin 2.26 mL/g değeri ile en yüksek oksijen tutma kapasitesine, 250.51 µmol TEAA/g film değeri ile de en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca oksijen gazı geçirgenliği en düşük filmin PKAs filmi olduğu, PKAs filmi oksijen gazı geçirgenliğinin (2.31 cm³.mm/m².gün.atm) P filmine göre yaklaşık 5 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Bu analizler sonucunda yer fıstığı ambalajlamasında kullanılacak en ideal çok katmanlı aktif kompozit filmin PKAs olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca oksijen gazı geçirgenliği 4.73 cm³.mm/m².gün.atm olan sodyum askorbat içeren sodyum aljinat/polipropilen/polietilen terafitalat kompozit filmi (PAAs) ve oksijen gazı geçirgenliği 5.32 cm³.mm/m².gün.atm olan sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı ve yeşil çay ekstraktı içeren sodyum kazeinat/polipropilen/polietilen terafitalat kompozit filmleri de (PK3) yer fıstığı ambalajlamasında kullanılmıştır.

İkinci aşamada PAAs, PKAs, PK3 aktif kompozit filmleri ve P filmi ile başlangıç ambalaj gaz içeriği %5 oksijen, %95 azot olacak şekilde yer fıstıkları ambalajlanmıştır. Azot gazı altında düşük yoğunluklu polietilen/alüminyum kompozit filmi ile ambalajlanan yer fıstıkları (T) ve kontrol grubu olarak polietilen poşet içerisinde depolanan yer fıstıkları (K) örnekleri de denemelerde kullanılmıştır. Yer fıstıkları 8 ay oda koşullarında depolanmış, her iki ayda bir ambalaj içerisindeki yüzde oksijen gaz miktarı, yer fıstığı örneklerinde su aktivitesi, renk değeri (L^* , a^* , b^*) ölçülmüştür. PAAs, PKAs ve PK3 filmleri ile ambalajlanan yer fıstıklarının ambalaj içerisindeki oksijen miktarı %5.35'ten 2. ayda sırasıyla %1.50, 0.83, 1.23 değerlerine düşmüş ve depolamanın sonunda ise oksijen miktarı sırasıyla %4.63, 3.20 ve 4.95 olarak ölçülmüştür. Ancak P ambalajı içerisinde oksijen miktarı sürekli yükselmiş ve 8. ayda %14.60 değerine ulaşmıştır. Bütün yer fıstığı örneklerinde su aktivite değerleri 6. aya kadar fazla değişmezken, 6. aydan sonra arttığı bulunmuştur. Kontrol grubu ve P filmi ile ambalajlı yer fıstıklarının a^* ve b^* renk değerleri depolamanın sonuna doğru düşerken, diğer örneklerin renk değerleri değişmemiştir.

Lipit oksidasyonunu takip etmek amacıyla yer fıstığı yağında asitlik, peroksit, p -anisidin ve konjuge dien değerleri her iki ayda bir belirlenmiştir. Ayrıca kontrol grubu, T ve PKAs ile ambalajlanmış örneklerde uçucu bileşen (pentanal, hekzanal ve oktanal) miktarındaki değişim takip edilmiştir. Yerfıstığı örnekleri 6. ve 8. aylarda duyusal olarak değerlendirilmiştir. Lipit oksidasyonunun göstergesi olan asitlik, peroksit, p -anisidin değerleri K grubu örneklerinde 4. ayda sırasıyla 0.821 mg KOH/g yağ, 38.20 meq/kg, 5.11, P filmi ile ambalajlanmış örneklerde ise 6. ayda sırasıyla 1.019 mg KOH/g yağ, 37.96 meq/kg, 4.01 değerlerine ulaşmıştır. Diğer örneklerin (T, PKAs, PAAs ve PK3) asitlik, peroksit, p -anisidin değerlerinin 8. ayda dahi K grubunun 4. aydaki, P grubunun 6. aydaki değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu değerler K grubu örneklerinin 4. ayda ve P grubu örneklerinin 6. ayda raf ömrünün dolduğunu, diğer örnek gruplarında ise 8 aydan fazla raf ömrünün olduğunu göstermektedir. T ve PKAs örneklerinin 8. aydaki pentanal, hekzanal ve oktanal miktarları da K grubunun 4. aydaki miktarlarından düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca duyusal değerlendirme sonuçları da 8. aydaki T, PKAs, PAAs ve PK3 örneklerinin 6 aylık K ve P örneklerinden daha fazla beğenildiğini göstermektedir. Duyusal değerlendirmelerde T, PAAs, PKAs ve PK3 filmleriyle ambalajlı yer fıstıkları aynı derecede beğenilmiştir. Yer fıstığında lipit oksidasyonunu önlemede en başarılı filmin PKAs olduğu ve PKAs aktif filminin kuruyemiş ambalajlamasında ticari olarak yaygın kullanılan düşük yoğunluklu polietilen/alüminyum kompozit filmine iyi bir alternatif olabileceği bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Aktif ambalajlama, İletimli hidro-kurutma, Lipit oksidasyonu, Oksijen tutucu, Yenilebilir film, Yer fıstığı

JÜRİ: Prof. Dr. Mustafa Kemal USLU

Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Mehmet Seçkin ADAY

Doç. Dr. Mehmet TORUN

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman POLAT

ABSTRACT

PRODUCTION OF ACTIVE COMPOSITE FILM CONTAINING OXYGEN SCAVENGER AND USAGE IN PACKAGING PEANUT

Ahmet Oktay KÜÇÜKÖZET

PhD Thesis in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa Kemal USLU

February 2023, 100 pages

In this study, multilayer oxygen scavenging active composite films were produced from edible films containing antioxidant(s) with polypropylene/polyethylene terephthalate composite film. In the study, conductive hydro-drying technique was used for the first time to produce the edible/active films. The produced active films were used in peanut packaging and the effect of the film on the shelf life of peanuts was determined.

The study was carried out in two stages. In the first step, the edible film types were select to be used in multilayer active composite film production. For this purpose, composite films were prepared using sodium caseinate, sodium alginate, hydroxypropyl methyl cellulose and gluten/soy proteins (3:1) based films with polypropylene/polyethylene terephthalate (P) film and their oxygen gas permeabilities were measured. Since the oxygen gas permeability values of composite films prepared using sodium caseinate and sodium alginate (PK and PA) were 4.89, 6.62 cm³ mm/m² day atm, respectively, and these values were lower than the permeability value of the P film (11.26 cm³ mm/m² day atm), it was decided to use these films in the active films production. Oxygen scavenging multi-layered active composite films were produced by adding sodium ascorbate, α -tocopherol, pomegranate peel and green tea extract, which have antioxidant properties to PA and PK composite films. The oxygen absorbing capacity, antioxidant activity, oxygen gas permeability, water vapor permeability and mechanical properties of the films were determined. Sodium ascorbate showed the best oxygen absorbing capacity among antioxidants used. Sodium caseinate/polypropylene/polyethylene terephthalate film containing 30% sodium ascorbate (PKAs) was found to have the highest oxygen absorbing capacity with 2.26 mL/g and the highest antioxidant activity with 250.51 μ mol TEAA/g film. In addition, it was determined that the film with the lowest oxygen gas permeability was the PKAs film, and the oxygen gas permeability of the PKAs film (2.31 cm³.mm/m².day.atm) was approximately 5 times lower than the P film.

As a result of these analyzes, it was decided that the most ideal multilayer active composite film to be used in peanut packaging was PKAs. In addition, sodium alginate/polypropylene/polyethylene terephthalate composite film containing sodium ascorbate (PAAs) with an oxygen gas permeability of 4.73 cm³.mm/m².day.atm and sodium caseinate/polypropylene/polyethylene terephthalate composite films containing sodium ascorbate, pomegranate peel extract and green tea extract (PK3) with a permeability of 5.32 cm³.mm/m².day.atm were used in peanut packaging.

In the second stage, peanuts were packaged active composite films of PAAs, PKAs, PK3 and P film with initial packaging gas content of 5% oxygen and 95% nitrogen. Peanuts packed with low-density polyethylene/aluminum composite film under nitrogen gas (T) and peanuts stored in polyethylene bags as the control group (C) were also used in the experiments. The peanuts were stored at room conditions for 8 months, the percent oxygen gas content in the package, water activity and color value (L^* , a^* , b^*) in the peanut samples were measured every two months. The oxygen content of peanuts packaged with PAAs, PKAs and PK3 films decreased from 5.35% to 1.5%, 0.83, and 1.23 values in the 2nd month, respectively and at the end of the storage, their oxygen content was 4.63, 3.20 and 4.95%, respectively. However, the amount of oxygen in the P package increased continuously and reached 14.60% at the 8th month. While the water activity values in all peanut samples did not change much until the 6th month, they increased after the 6th month. The a and b color values of the control group and the packaged peanuts with P film decreased towards the end of the storage, but the color values of the other sample groups did not change.

For lipid oxidation, acidity, peroxide, p-anisidine and conjugated diene values were determined in peanut oil every two months. In addition, change in quantity of volatile components (pentanal, hexanal and octanal) was monitored in the control group, T and PKAs-packaged samples. Sensory evaluation in peanut samples was performed on the samples at 6th and 8th months. Acidity, peroxide, p-anisidine values in the K group samples were 0.821 mg KOH/g oil, 38.20 meq/kg, 5.11 in the fourth month, respectively, and in the P-film packaged samples were 1.019 mg KOH/g oil, 37.96 meq/kg, 4.01 values in the 6th month, respectively. Even at the 8th month, the acidity, peroxide, p-anisidine values of the other samples (T, PKAs, PAAs and PK3) were lower than the values of the K group at the 4th month and the P group at the 6th month. These values show that the shelf life of the K group samples is over in the 4th month and the P group samples are in the 6th month, while the other sample groups have a shelf life of more than 8 months. Pentanal, hexanal and octanal amounts of T and PKAs samples at the 8th month were also lower than the amounts of the K group at the 4th month. In addition, sensory evaluation results show that T, PKAs, PAAs and PK3 samples at 8th months were more appreciated than 6 months old K and P samples. In sensory evaluations, peanuts packaged with T, PAAs, PKAs and PK3 films were equally acceptable. It has been found that PKAs is the most successful film in preventing lipid oxidation in peanuts, and PKAs active film can be a good alternative to the commercially widely used low density polyethylene/aluminum composite film in nuts packaging.

KEYWORDS: Active packaging, Conductive hydro-drying, Edible film, Lipid oxidation, Oxygen scavenger, Peanut,

COMMITTEE: Prof. Dr. Mustafa Kemal USLU
Prof. Dr. Sibel TUNÇ
Prof. Dr. Mehmet Seçkin ADAY
Assoc Prof. Dr. Mehmet TORUN
Asst. Prof. Dr. Süleyman POLAT

ÖNSÖZ

Oksijene duyarlı gıdalarda tepe boşluğundaki oksijenin mümkün olduğunca minimize edilmesi gerekmektedir. Modifiye atmosfer paketleme (MAP) ve vakum paketleme bu amaçla geliştirilmiş önemli yöntemlerdendir. Ancak bu yöntemlerle ambalaj içindeki oksijen tamamen uzaklaştırılamamakta, optimum koşullarda bile bir miktar oksijen (%1-2) paket içerisinde kalmaktadır. Bundan dolayı daha etkin yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Doğal bileşiklerin işin içine katılmasıyla son yıllarda giderek kullanımı yaygınlaşmaya başlayan oksijen tutucular gıdalardaki oksijen kaynaklı problemleri azaltabilecek potansiyelde görünmektedir.

Lipit oksidasyonu yer fıstığı gibi yağlı ürünlerde raf ömrünü kısıtlayan en önemli etkenlerdendir ve ticari ürünlerde ambalaj içi oksijen miktarına bağlı olarak ciddi ekonomik kayıplar meydana gelebilmektedir. Kavrulmuş yer fıstığı genellikle azot gazı altında ambalajlanmakta ve bu şekilde lipit oksidasyonu engellenmeye çalışılmaktadır. Ancak ambalaj dolumu sırasında kullanılan teknoloji gereği ambalaj içerisinde yaklaşık %5 oksijen kalmaktadır. Bu durum firmalar için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Bu sorunu giderme fikriyle ortaya çıkan bu projemizde oksijen tutucu özellikte çok katmanlı aktif kompozit film üretim çalışmaları yapılmış ve piyasadaki C/LDPE ambalajlara alternatif bir yeni bir ürün geliştirilmiştir. Alüminyum yerine yenilebilir film katmanı kullanılmış, böylece geri dönüşüm açısından da kolaylık sağlanmıştır.

Araştırma sonuçlarının yapılacak benzeri çalışmalara ışık tutmasını ve ülkemiz gıda endüstrisine önemli katkılar sağlamasını temenni ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen, her türlü sıkıntıda çözüm üretmek için çaba gösteren danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa Kemal USLU'ya, "Tez İzleme Komitesinde" yer alan, bilgi ve birikimleriyle yol gösteren Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ ve Sayın Doç. Dr. Mehmet TORUN'a, antioksidan analizlerindeki katkılarından dolayı Yüksek Gıda Mühendisi Keziban Kübra GÜNGÖR ve Yüksek Gıda Mühendisi Gülderen ÇOŞGUN'a (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), GC-MS analizlerinde desteği için Öğr. Gör. Emrah EROĞLU'na (Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi), yardımları için ekip arkadaşım Yüksek Gıda Mühendisi Yahya IMAR'a (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve lisansüstü öğrencilerine teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimin gerçekleştirilmesine FDK-5348 nolu proje ile destek sağlayan Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP), 220O038 nolu proje ile destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve kurum çalışanlarına teşekkür ederim.

Son olarak uzun ve meşakkatli eğitim-öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmemde büyük pay sahip olan annem Zeynep KÜÇÜKÖZET, babam Mehmet KÜÇÜKÖZET ve ağabeyim Özgür KÜÇÜKÖZET'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Sentetik (Plastik) Filmler	3
2.2. Yenilebilir Filmler.....	5
2.2.1. Sodyum kazeinatlı ve sodyum aljinatlı filmler.....	7
2.3. Aktif Ambalajlama.....	9
2.3.1. Oksijen tutucular.....	10
2.3.2. Antioksidan özellikli yenilebilir filmler	13
2.4. Çok Katmanlı Aktif Kompozit Filmler	14
2.5. Kırınım Pencere Kurutma (İletimle Hidro-Kurutma).....	14
2.6. Yer Fıstığı.....	15
3. MATERYAL VE METOT	17
3.1. Materyal	17
3.2. Metot	18
3.2.1. Yenilebilir film çözeltilerinin hazırlanması.....	18
3.2.2. Çok katmanlı kompozit film üretimi	21
3.2.2.1. Plastik filmlerin hazırlanması ve yenilebilir film çözeltilerinin dökülmesi.....	22
3.2.2.2. Kurutma işlemi.....	22
3.2.3. Filmlerin oksijen tutma kapasitelerinin belirlenmesi	24
3.2.4. Filmlerde oksijen gazı geçirgenliği tayini	25
3.2.5. Filmlerin antioksidan aktivitesinin belirlenmesi	26
3.2.6. Filmlerde su buharı geçirgenliği tayini.....	27
3.2.7. Filmlerin mekanik özellikleri	28
3.2.8. Yer fıstığı kompozisyonunun belirlenmesi.....	29

3.2.9. Yer fıstığı ambalajlamasında kullanılacak filmlerin üretimi ve yer fıstığının ambalajlanması.....	30
3.2.10. Yer fıstığı ambalajlarındaki oksijen gazı miktarının tespiti	31
3.2.11. Yer fıstıklarında su aktivite (aw) değerlerinin ölçülmesi	31
3.2.12. Yer fıstıklarında L*, a* ve b* renk değerlerinin belirlenmesi.....	32
3.2.13. Lipit oksidasyonu takibi	32
3.2.13.1. Yer fıstığı yağı ekstraksiyonu	32
3.2.13.2. Serbest yağ asitliği	33
3.2.13.3. Peroksit değeri.....	34
3.2.13.4. p-anisidin değeri.....	34
3.2.13.5. Konjuge dien değeri	34
3.2.13.6. Yer fıstığında uçucu bileşen analizi	35
3.2.14. Duyusal değerlendirme.....	36
3.3. İstatistiksel Analiz	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Aktif Kompozit Film Üretim Çalışmaları	40
4.1.1. Plastik filmin belirlenmesi.....	40
4.1.2. Yenilebilir film türünün belirlenmesi	41
4.1.3. Oksijen tutucuların ve oranlarının belirlenmesi	44
4.2. Film Analizleri	48
4.3. Filmlerin Antioksidan Aktivitesi.....	49
4.4. Filmlerin Oksijen Tutma Kapasitesi	50
4.5. Filmlerin Oksijen Gazı Geçirgenliği	53
4.6. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği.....	55
4.7. Filmlerin Mekanik Özellikleri.....	57
4.8. Yer Fıstığı Ambalajlarındaki Oksijen Gazı Miktarının Tespiti	58
4.9. Yer Fıstıklarında Su Aktivite (aw) Değerleri.....	61
4.10. Yer Fıstıklarında L*, a* ve b* Renk Değerleri	63
4.11. Yer Fıstıklarında Lipit Oksidasyon Takibi	66
4.11.1. Serbest yağ asitliği ve asitlik değeri	66
4.11.2. Peroksit değeri	68
4.11.3. p-anisidin değeri	71
4.11.4. Konjuge dien değeri.....	74
4.11.5. Yer fıstığında uçucu bileşen analizi.....	76

4.12. Duyusal Değerlendirme	79
5. SONUÇLAR	82
6. KAYNAKLAR	85
7. EKLER.....	96
EK-1: Film germe testine ait kuvvet-film uzama miktarı grafiği	96
EK-2: Aktif kompozit filmlerden elde edilen ambalajlar	97
EK-3: PKAs, PAAs ve PK3 aktif filmleri ile ambalajlanmış yer fıstığı örnekleri	98
EK-4: Farklı yer fıstığı örneklerinin 8. aydaki uçucu bileşen kromatogramları	99
EK-5: Farklı yer fıstığı örneklerinin 8. aydaki görselleri.....	100
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Oksijen Tutucu İçeren Aktif Kompozit Film Üretimi ve Yer Fıstığı Ambalajlamada Kullanımı” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

16/02/2023

Ahmet Oktay KÜÇÜKÖZET

İmza

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
c	: Konsantrasyon
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetrekare
cm ³	: Santimetreküp
d	: Devir
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
m ²	: Metrekare
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
MPa	: Megapaskal
nm	: nanometre
P	: Gaz geçirgenliği
R	: Filmin oksijen tutma kapasitesi
RH	: Bağlı nem
s	: Saniye
sa	: Saat
t	: Zaman
T _k	: Kritik T değeri

v	: Hacim
w	: Ağırlık
ΔP	: Kısmi basınç farkı
μm	: Mikrometre
μM	: Mikromolar
μmol	: Mikromol
μL	: Mikrolitre

Tezde ondalık ayırıcı olarak (.) kullanılmıştır.

Kısaltmalar

A	: Sodyum aljinat bazlı yenilebilir film
Al	: Alüminyum
As	: Sodyum askorbat
BHA	: Butillendirilmiş hidroksi anisol
BHT	: Butillendirilmiş hidroksi tolüen
BOPP	: Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen
CLDPE	: Koronali düşük yoğunluklu polietilen
C/LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen/alüminyum kompozit filmi
EVOH	: Etilen vinil alkol
GM	: Gerilme mukavemeti
GS	: Gluten/soya proteini bazlı yenilebilir film
H	: Hidroksipropil metil selüloz bazlı yenilebilir film
HPMC	: Hidroksipropil metil selüloz
K	: Sodyum kazeinat bazlı yenilebilir film
L	: Film kalınlığı
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
P	: PP/PET kompozit filmi

PA	: Sodyum aljinat bazlı yenilebilir filmde oluşan çok katmanlı kompozit film
PAAs	: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filmde oluşan çok katmanlı aktif kompozit film veya bu filmde yapılan ambalaj
PET	: Polietilen tereftalat
PK	: PP/PET kompozit filmi ve sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filmde oluşan çok katmanlı kompozit film
PKAs	: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filmde oluşan çok katmanlı aktif kompozit film veya bu filmde yapılan ambalaj
PK3	: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filmde oluşan çok katmanlı aktif kompozit film veya bu filmde yapılan ambalaj
PP	: Polipropilen
PVC	: Polivinil klorür
SBG	: Su buharı geçirgenliği
SBGH	: Su buharı geçirgenliği hızı
TEAA	: Troloks eşdeğer antioksidan aktivitesi
%UM	: Yüzde uzama miktarı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sodyum aljinatın yapısı	8
Şekil 2.2. Kırınım pencereli kurutma sisteminin çalışma prensibi	15
Şekil 3.1. Film üretiminde kullanılan iletimle hidro-kurutma düzeneği.....	22
Şekil 3.2. Oksijen tutma kapasitesi ölçümü için kullanılan sistem.....	25
Şekil 3.3. Oksijen gazı geçirgenlik analizi için kurulan düzenek	25
Şekil 3.4. Trolox standardına ait absorbands-konsantrasyon grafiği ve eğri denklemi	27
Şekil 3.5. Su buharı geçirgenliği tayini için kullanılan ölçüm kapları ve kaplara yerleştirmiş film örnekleri.....	28
Şekil 3.6. Germe testinde; a. Kullanılan filmler, b. Kullanılan çeneler ve test aşaması	29
Şekil 3.7. Yer fıstığı ambalajlama aşamaları; a) aktif kompozit film; b) ısıtılarak yapıştırılarak poşet haline getirilmiş film; c) ambalajlanmış yer fıstığı	31
Şekil 3.8. Yer fıstığı su aktivite değerinin belirlenmesine ait görsel	32
Şekil 3.9. Yer fıstığı yağı ekstraksiyon aşamaları; a) yer fıstığının öğütülmesi ve hekzan eklenmesi; b) karıştırma işlemi; c) süzme işlemi; d) yağ ve hekzan karışımı; e) evaporasyon işlemi; f) yer fıstığı yağı.....	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı plastik filmlerin oksijen gazı geçirgenlik değerleri (Butler ve Morris 2016).	4
Çizelge 2.2. Biyobozunur ambalaj üretiminde kullanılan polimerler (Shimao 2001; Üçüncü 2007).	5
Çizelge 2.3. Yenilebilir film ve kaplamalarda kullanılan materyaller (Han ve Gennadios 2005).	7
Çizelge 2.4. Aktif paketlenme sistemleri (Day 2008).	10
Çizelge 2.5. Farklı tip oksijen tutucular ve oksidasyon mekanizmaları (Gaikwad vd. 2018)	11
Çizelge 3.1. Kavrulmuş tuzlu iç yer fıstığı kompozisyonu.	18
Çizelge 3.2. Yenilebilir film çözeltilerinin içerikleri ve bu filmlere ait kısaltmalar20	
Çizelge 3.3. Üretilen kompozit filmlere ait kodlamalar23	
Çizelge 3.4. Duyusal analiz formu.37	
Çizelge 3.5. Panelistlerin tercihlerini gösteren puan tablosu.38	
Çizelge 4.1. Plastik filmlere ait oksijen gazı geçirgenlik değerleri40	
Çizelge 4.2. Plastik filmlerin oksijen gazı geçirgenlik değerlerine uygulanan varyans analizi41	
Çizelge 4.3. Plastik filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)41	
Çizelge 4.4. Bazı çok katmanlı kompozit filmlere ait oksijen gazı geçirgenlik değerleri.43	
Çizelge 4.5. Bazı çok katmanlı kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenlik değerlerine ait varyans analizi.43	
Çizelge 4.6. Bazı çok katmanlı kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).44	
Çizelge 4.7. Bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasiteleri (%99 RH).45	
Çizelge 4.8. Bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi (%99 RH) değerlerine ait varyans analizi.45	

Çizelge 4.9. Bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi (%99 RH) değerleri ortalamalarına uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).....	45
Çizelge 4.10. Farklı içerikteki bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasiteleri (oda koşullarında RH).....	47
Çizelge 4.11. Farklı içerikteki bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitelerine ait varyans analizi	48
Çizelge 4.12. Farklı içerikteki bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi değerleri ortalamalarına uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).....	48
Çizelge 4.13. Aktif yenilebilir filmlerin antioksidan aktivite değerlerine ait bulgular...	49
Çizelge 4.14. Aktif kompozit filmlerin antioksidan aktivitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.15. Aktif kompozit filmlerin antioksidan aktivitesi ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	50
Çizelge 4.16. Aktif kompozit filmlerin ağırlıkları ve farklı günlerdeki oksijen tutma kapasiteleri	52
Çizelge 4.17. Aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları	53
Çizelge 4.18. Oksijen tutma kapasitesinin film tipi ve zamana bağlı değişimleri ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).....	53
Çizelge 4.19. Kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenliği değerlerine ait bulgular.....	54
Çizelge 4.20. Kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenliği değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	54
Çizelge 4.21. Kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenliği ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	55
Çizelge 4.22. Kompozit filmlere ait kalınlık, eğim, su buharı geçirgenliği hızı ve su buharı geçirgenlik değerleri	56
Çizelge 4.23. Su buharı geçirgenliği ($\text{g mm/sa m}^2 \text{ kPa}$) değerlerine uygulanan varyans analiz sonuçları	56
Çizelge 4.24. Su buharı geçirgenliği ($\text{g mm/sa m}^2 \text{ kPa}$) ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	57

Çizelge 4.25. Kompozit filmlere ait kalınlık, gerilme mukavemeti ve yüzde uzama miktarı sonuçları.....	57
Çizelge 4.26. Gerilme mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve kalınlık değerlerine uygulanan varyans analizi	58
Çizelge 4.27. Gerilme mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve film kalınlığı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	58
Çizelge 4.28. Yer fıstıklarının bulunduğu farklı ambalajlar içerisindeki oksijen gazı miktarlarına (%) ait bulgular	59
Çizelge 4.29. Yer fıstıklarının bulunduğu farklı ambalajlar içerisindeki oksijen gazı miktarlarına (%) ait varyans analizi	60
Çizelge 4.30. Oksijen gazı miktarlarının film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	60
Çizelge 4.31. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki su aktivite (a_w) değerlerine ait bulgular	61
Çizelge 4.32. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki su aktivitesi (a_w) değerlerine ait varyans analiz sonuçları	62
Çizelge 4.33. Su aktivitesi değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	63
Çizelge 4.34. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki L^* , a^* , b^* renk değerlerine ait bulgular	64
Çizelge 4.35. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki L^* , a^* , b^* renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları	65
Çizelge 4.36. a^* ve b^* renk değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	65
Çizelge 4.37. Yer fıstığı yağı serbest yağ asitliği (% oleik asit) ve asitlik değerlerine (mg KOH/g yağ) ait bulgular	67
Çizelge 4.38. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı asitlik değerlerine ait varyans analizi	68
Çizelge 4.39. Yer fıstığı yağı asitlik değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).....	68

Çizelge 4.40. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı peroksit değerlerine ait bulgular ...	69
Çizelge 4.41. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı peroksit değerlerine ait varyans analizi	70
Çizelge 4.42. Yer fıstığı yağı peroksit değerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)	70
Çizelge 4.43. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı p-anisidin değerlerine ait bulgular	72
Çizelge 4.44. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı p-anisidin değerlerine ait varyans analizi	73
Çizelge 4.45. Yer fıstığı yağı p-anisidin değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).....	73
Çizelge 4.46. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı özgül soğurma değeri ve konjuge dien değerlerine ait bulgular.....	75
Çizelge 4.47. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı konjuge dien değerlerine ait varyans analizi.....	76
Çizelge 4.48. Yer fıstığı yağı konjuge dien değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).....	76
Çizelge 4.49. Yer fıstıklarında depolama sürecinde oluşan pentanal, hekzanal ve oktanal uçucu bileşenleri ait pik alanları.....	77
Çizelge 4.50. Pentanal, hekzanal ve oktanal uçucu bileşen miktarlarına (alan) ait varyans analizi.....	78
Çizelge 4.51. Pentanal, hekzanal ve oktanal uçucu bileşen miktarlarının (alan) film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma).....	79
Çizelge 4.52. Panelistlerin genel beğeni durumunu gösteren puantaj	80
Çizelge 4.53. Genel beğeni bakımından 6 ve 8. aydaki örneklerle ait toplam puanlar ve Tukey HSD çoklu karşılaştırma testine göre örnekler arasındaki farklılıklar.....	81

1. GİRİŞ

Oksijene duyarlı gıdalarda tepe boşluğundaki oksijenin mümkün olduğunca minimize edilmesi gerekmektedir. Modifiye atmosfer paketleme (MAP) ve vakum paketleme bu amaçla geliştirilmiş önemli yöntemlerdendir. Ancak bu yöntemlerle ambalaj içindeki oksijen tamamen uzaklaştırılamamakta, optimum koşullarda bile bir miktar oksijen (%1-2) paket içerisinde kalmaktadır. Kullanılan ambalaj malzemesinin geçirgenliğine göre zamanla bu oran daha yüksek seviyelere çıkabilmektedir (Vermeiren vd. 2003; Cardona vd. 2012). Bundan dolayı daha etkin yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda giderek kullanımı yaygınlaşmaya başlayan oksijen tutucular yardımıyla paket içerisindeki oksijen miktarı %0.1'den daha düşük değerlere düşürülebilmektedir (Pereira De Abreu vd. 2012). Oksijen tutucular; oksijeni kimyasal veya enzimatik olarak bağlayarak, ambalajlanmış gıdayı oksijen kaynaklı bozulmalara ve kalite değişimlerine karşı korumaktadır (Vermeiren vd. 2003). Doğal antioksidanlar (askorbik asit, askorbik asit tuzları, izoaskorbik asit, tokoferol, hidrokinon, kateşol, rongalit, sorboz, lignin, gallik asit, doymamış yağ asitleri vb.), sentetik antioksidanlar (BHA, BHT), oksitlenebilir metaller (demir tozu, aktif demir, demir oksit, demir tuzları, kobalt, çinko), bazı polimerler (oksidasyon-redüksiyon reçineleri, polimer metal karışımları) ve oksidaz enzimleri (glukoz oksidaz, lakkaz, etanol oksidaz) oksijen tutucu olarak kullanılabilir (Gaikwad vd. 2018). Piyasadaki ticari oksijen tutucular uygulama alanlarına göre saket, etiket ve ambalaj filmine ilave edilerek (doğrudan filme ilave edilerek veya çok katmalı ambalaj filminin aralarına yerleştirilerek) üretilmektedir (Janjarasskul ve Suppakul 2018).

Son yıllarda yenilebilir film ve kaplamalar üzerinde yapılan pek çok çalışma vardır. Yenilebilir filmler sentetik ambalaj malzemeleri ile kıyaslandığında, çevre dostu ve biyobozunur olması gibi avantajları vardır (Tharanathan 2003). Yenilebilir film ve kaplamaların üretiminde proteinler (peynir altı suyu proteini, kazein, kollojen, gluten, mısır zeini, soya proteini, vb.) karbonhidratlar (nişasta, kitosan, pektin, selüloz türevleri, aljinat, vb.), yağlar (mumlar, parafin, esansiyel yağlar, yağ asitleri, vb.) ayrı ayrı veya birbirlerinin karışımı şeklinde kullanılmaktadır. Yenilebilir filmler ve kaplamalar taşıyıcı ve enkapsüle edici özelliklerinden dolayı aktif bileşikler (antioksidanlar, antimikrobiyaller, esansiyel yağlar, baharat oleoresinleri, vb.) için de iyi bir ortam oluşturmaktadırlar (Evrendilek vd. 2010). Genel olarak protein ve karbonhidratlardan üretilen yenilebilir filmlerin oksijen geçirgenlikleri sentetik filmlere kıyasla daha düşük, su buharı geçirgenlikleri ise oldukça yüksektir.

Polipropilen (PP) gıdalarda yaygın olarak kullanılan su buharı geçirgenliği düşük, oksijen geçirgenliği yüksek bir ambalaj malzemesidir. Yüksek gaz geçirgenliği nedeniyle PP filmler vakum ambalajlama ve modifiye atmosfer altında paketlemeye uygun değildir. PP filmlerin gaz geçirgenliğini düşürmek amacıyla çok katmanlı (PP/EVOH/PP, PP/PA), lamine filmler (PP/Al/LDPE) ve metalize filmler (PP/Al) üretilmektedir. Bu tekniklerle filmlerin gaz geçirgenliği ciddi oranda düşürülebilmekte ancak film maliyeti yalnız filme göre 2-3 kat artmaktadır. Ayrıca çok katmanlı ve lamine filmlerin geri dönüştürülebilmesi için, katmanların birbirinden ayrılması gerekmektedir; ancak ayırma işleminin maliyeti yüksek olduğundan bu filmlerin geri dönüşümü mümkün olmamaktadır. Gıda ambalajlama işlemi sırasında açığa çıkan film atıkları ve ürün kullanıldıktan sonra açığa çıkan ambalaj atıklarının geri dönüştürülememesi çok ciddi bir problemdir (Kaiser vd. 2017). Doğal antioksidan içeren yenilebilir filmlerin plastik filmler ile birleştirilmesiyle

üretilcek çok katmanlı filmlerin mevcut oksijen tutuculara yenilikçi bir alternatif olabileceği düşünülmektedir. Antioksidanların etkinliği için film üretiminde kurutma işlemi de önemlidir.

Lipit oksidasyonu sonucunda kavrulmuş yer fıstığında oluşan acılaşma ve kötü koku, raf ömrünü kısıtlayan en önemli etkidir. Bu durum kavrulmuş yer fıstığı satan firmalar için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Kavrulmuş yer fıstığı genellikle azot gazı altında metalize veya alüminyum ile lamine edilmiş PP veya LDPE ambalajlar kullanılarak ambalajlanmakta ve bu şekilde lipit oksidasyonu önlenmeye çalışılmaktadır. Ancak ambalaj dolumu sırasında kullanılan teknoloji gereği azot gazı verilmeden önce vakum uygulanmadığı için, ambalaj içerisinde yaklaşık %3 ile %6 arasında oksijen kalmaktadır. Market rafında beklerken de difüzyonla oksijen geçişi olmakta, ambalaj içerisindeki oksijen miktarı giderek artmaktadır. Ayrıca Antalya’da kavrulmuş yer fıstığı üreten bir firma ile yapılan görüşmede azot altında paketlenen ürünlerinde 4 ay sonra kötü koku oluşumunun başladığı, altıncı aya gelmeden ürünlerinin tüketilemez hale geldiği, bu ürünlerin marketlerden iade edildiği ve bu durumun kendileri için ciddi bir ekonomik kayıp oluşturduğu bilgisi alınmıştır.

Bu tez çalışmasında polipropilen/polietilen terafitalat (PP/PET) filmi ve farklı oksijen tutucular içeren yenilebilir filmler kullanılarak çok katmanlı aktif kompozit filmler üretilmiştir. Ambalajın dış kısmı PP/PET, iç kısmı ise oksijen tutucu içeren farklı yenilebilir filmlerden (sodyum kazeinat ve sodyum aljinat) oluşmuştur. Oksijen tutucu olarak yenilebilir filmlere sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, α -tokoferol ve yeşil çay ekstraktı eklenmiştir. Kompozit film üretimi için PP/PET film üzerine oksijen tutucu içeren yenilebilir film çözeltileri iletimle hidro-kurutma sistemi üzerinde dökülmüş ve kurutulmuştur. Üretilen filmlerin oksijen tutma kapasiteleri, antioksidan aktiviteleri, oksijen gazı geçirgenlikleri, mekanik özellikleri, su buharı geçirgenlikleri belirlenmiştir. Gaz geçirgenliği en düşük, oksijen tutma kapasitesi ve antioksidan aktivitesi en yüksek film (veya filmler) kavrulmuş yer fıstığı ambalajlamasında kullanılmıştır. Bu kompozit film(lerin) yer fıstığının raf ömrüne etkisi; serbest yağ asidi tayini, peroksit, p-anisidin ve konjuge dien değerleri, uçucu bileşen analizi (hekzanal, pentanal, oktanal) ve duyuşal değerlendirme yapılarak belirlenmiştir. Tez kapsamında otomatik kuruyemiş dolum makinelerinde kullanılabilecek, yüksek oksijen bariyerli ve ambalajlanmış ürün içerisinde kalan oksijeni tutabilecek, fiyat açısından piyasada mevcut çok katmanlı veya alüminyum ile lamine edilmiş filmlerle yarışabilecek, geri dönüşüm sorunu olmayan filmlerin üretilmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Sentetik (Plastik) Filmler

Plastik ambalaj endüstrisinde yirminci yüzyılın ortalarından günümüze kadar hızlı bir gelişim süreci olmuş, farklı polimerler elde edilerek pek çok ambalaj filmi üretilmiştir. Plastik filmler, kimyasalların, tüketim mallarının, yiyecek-içeceklerin ve ilaçların ambalajlanmasında kullanılmaktadır. Bu filmler hafiftir, korozif değildir, nispeten ucuzdur ve farklı şekillerde kalıplanabilmektedir ve bu özellikleri onları paketleme için oldukça uygun hale getirmektedir. İnert yapıları ve ürünleri uzun süre muhafaza etme yetenekleri onları özellikle gıda sektöründe popüler bir seçim haline getirmektedir. Ambalaj filmleri üretiminde kullanılan yaygın polimerler polietilen terafitalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polivinil klorür (PVC), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS), etilen vinil alkol (EVOH), polivinil alkol (PVOH) ve poliamiddir (PA) (Wagner Jr ve Marks 2016).

Şeffaf ve esnek film üretiminde yaygın olarak polietilen (PE) ve polipropilen (PP) kullanılmaktadır. Bu polimerler hem tek katmanlı hem de koekstrüzyon ve/veya laminasyon gibi geliştirilen teknikler ile çok katmanlı filmler şeklinde de üretilmektedir (Calhoun 2016; Rajen 2016).

Polipropilen, mukavemeti, dayanıklılığı ve yüksek erime noktası nedeniyle birçok tek ve çok katmanlı ambalaj üretiminde kullanılmaktadır. Polipropilen hem dökme hem de şişirilmiş film işleme yoluyla tek katmanlı film olarak veya çok katmanlı filmlerde bir bileşen olarak üretilmektedir. Polipropilen çok katmanlı filmlerde, filme yapısal bütünlük sağlamak için ana katman veya belirli işlevsellik için küçük bir katman olarak kullanılmaktadır (Calhoun 2016).

Polimer bazlı çok katmanlı ambalaj malzemeleri, farklı polimerlerin en iyi özelliklerinin bir araya getirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu yaklaşımla, hassas gıda ürünlerini yeterince korumak ve böylece daha uzun raf ömrü elde etmek için ambalajlar özel işlevli hale getirilmektedir (Kaiser vd. 2017).

Gıda endüstrisinde yaygın kullanımının olmasına rağmen polietilen ve polipropilenin gaz geçirgenlikleri yüksektir. Bu nedenle etilen vinil alkol (EVOH) kopolimerleri poliviniliden klorür (PVDC), polietilen tereftalat (PET) ve poliamid-6 (nylon) gibi gaz bariyer özellikleri iyi olan polimer malzemeler ile koekstrüde veya lamine edilerek çok katmanlı film haline getirilmektedirler. Ayrıca yüksek bariyer özelliğine sahip filmler alüminyumla lamine edilerek, metalizasyon veya plazma destekli kimyasal buharla muamale gibi yüksek teknolojik işlemler ile elde edilebilmektedir (Hong ve Krochta 2006).

Literatürde bazı plastik filmlerin oksijen geçirgenlik değerleri (23°C, %0 RH) Çizelge 2.1’de en düşükten en yükseğe doğru sıralanmıştır (Butler ve Morris 2016).

Çizelge 2.1. Bazı plastik filmlerin oksijen gazı geçirgenlik değerleri (Butler ve Morris 2016).

Plastik filmler	Oksijen gazı geçirgenliği ($\text{cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün atm}$)
Etilen vinil alkol (EVOH)	0.008
Poliviniliden klorür (PVDC)	0.059
Poliamid (PA)	1.024
Polietilen terafitalat (PET)	1.380
Polivinil klorür (PVC)	1.970 – 7.870
Polilaktik asit (PLA)	11.811
Polipropilen (PP)	59.06
Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)	59.06
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)	165.354
Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)	173.23

Çok katmanlı ambalaj malzemelerinin yüksek maliyeti yanısıra, geri dönüştürülmesi de zordur. Gıda ambalaj sektöründe çok katmanlı filmlerin kullanımının sürekli artması, doğada bozulmamaları ve geri dönüşümün maliyetli veya olmaması, gıda ambalajlama alanında yeni, çevreci araştırmaları teşvik etmektedir (Shin vd. 2002). Plastik filmlerin biyobozunur özelliğinin yüksek olması son dönemde dikkat edilen en önemli hususlardan birisidir. Biyobozunur ambalajlar yapısındaki polimerlerin çevre (ışık, sıcaklık, oksijen) ve mikroorganizma (bakteri, mantar, alg ve maya vb.) etkisiyle kısa sürede karbondioksit, metan, su ve inorganik bileşik ya da biyokütleye kadar parçalandığı ambalajlardır (Robertson 2013). Standart kompostlama ortamında bir malzemenin 60 ile 180 gün içerisinde %60-90'ının parçalanması gerekmektedir (Üçüncü 2007). Biyobozunur ambalaj malzemesi üretiminde kullanılan petrol bazlı ve doğal kaynaklı polimerler Çizelge 2.2'de verilmiştir (Shimao 2001; Üçüncü 2007).

Çizelge 2.2. Biyobozunur ambalaj üretiminde kullanılan polimerler (Shimao 2001; Üçüncü 2007).

Kaynak	Türü	Çeşitleri
Petrol bazlı polimerler	Alifatik poliestерler	Polikaprolakton (PCL), Polibütіlen süksinat (PBS)
	Alifatik-aromatik poliestерler	Poli (bütіlenadipat-ko-terefitalat) (PBAT)
	Polialken	Polivinil alkol (PVOH)
Doğal kaynaklı polimerler		
Doğal monomerden sentez	Poliester	Polilaktik asit (PLA)
	Polihidroksialkanoat	Polihidroksibütirat (PHB)
Doğal polimerler	Karbondidratlar	Nışasta (mısır, buğday, tapyoka, patates nişastası) selüloz türevleri (selüloz asetat selüloz nitrat, hidroksipropil metil selüloz vb.)
		Alginat
		Kitosan
		Soya proteinleri
	Proteinler	Sodium kazeinat,
		Jelatin
		Zein
		Peynir altı suyu proteinleri v.b.

2.2. Yenilebilir Filmler

Gıda ürünlerinin raf ömrünü ve kalite özelliklerini geliştirme amacıyla gıdalara kaplanarak veya sarılarak kullanılan, gıda ile tüketilebilen malzemeler yenilebilir film veya kaplamalar olarak kabul edilmektedir. Yenilebilir film ve kaplamalar gıda yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak; oksijen, karbondioksit ve etilen gibi önemli gazların kontrollü değişimine seçici bir şekilde izin verip, gıda maddelerinin solunum süreçlerinde yer alabilmektedirler. Ayrıca yenilebilir film ve kaplamalar aroma gıda

kayıplarını önleyebilmekte, gıdaya ait kalite özelliklerini iyileştirebilmekte ve yüzey sterilizasyonu sağlayabilmektedir (Pavlath ve Orts 2009).

Yenilebilir film üretiminde proteinler (peynir altı suyu proteini, kazein, kollojen, glüten, mısır zeini, soya proteini, vb.) karbonhidratlar (nişasta, kitosan, pektin, aljinat, vb.), yağlar (mumlar, parafin, esansiyel yağlar, yağ asitleri, vb.) ayrı ayrı veya birbirlerinin karışımı şeklinde kullanılmaktadır. Yenilebilir filmlere esneklik kazandırmak için plastikleştirici maddeler eklenmektedir. Yenilebilir filmler taşıyıcı ve enkapsüle edici özelliklerinden dolayı aktif bileşikler (antioksidanlar, esansiyel yağlar, baharat oleoresinleri, vb.) için iyi bir ortam oluşturmaktadırlar. Bu bileşiklerin film çözeltisine ilave edilmesiyle yenilebilir filmler antioksidan veya antimikrobiyal ambalaj şeklinde de kendilerine kullanım alanı bulmaktadır (Evrendilek vd. 2010). Genel olarak yenilebilir film ve kaplamalarda kullanılan materyaller Çizelge 2.3'te verilmiştir (Han ve Gennadios 2005).

Başlıca film oluşturu malzemelerden olan proteinler, spesifik aminoasit dizilerinden oluşan makro bileşiklerdir. Film üretimi sırasında proteinlerin sekonder, tersiyer, kuaterner yapılarının bozulması gerekmektedir. Bu yapılar ısı denatürasyon, basınç, radyasyon, mekanik işlemler, asitler, bazlar, metal iyonları, tuzlar ve enzimlerle muamele, kimyasal hidroliz ve çapraz bağlama gibi uygulamalarla kolayca modifiye edilebilmektedirler. Diğer film yapıcı malzemelerle karşılaştırıldıklarında proteinlerin en belirgin özellikleri yapısal denatürasyon, elektrostatik yüklenme ve amfifilik özellik göstermesidir. Yük yoğunluğu ve hidrofobik-hidrofilik denge gibi birçok faktörler proteinlerden üretilen yenilebilir film ve kaplamaların fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Polisakkaritlerin zincir yapısı proteinlere göre daha basit yapıdadır. Buna karşın polisakkaritlerin üç boyutlu yapısı daha karmaşık ve tahmin edilemez olduğu için, molekül ağırlıkları proteinlere göre daha büyük olmaktadır. Birçok karbonhidrat nötr yapıda iken bazı gumlar negatif yüklü olabilmektedir (Han ve Gennadios 2005; Wihodo ve Moraru 2013).

Çizelge 2.3. Yenilebilir film ve kaplamalarda kullanılan materyaller (Han ve Gennadios 2005).

Fonksiyonel kompozisyonlar	Materyaller
Film oluşturuıcı materyaller	Proteinler: Kollajen, kazein, jelatin, peynir altı suyu proteini, zein, glüten, soya proteini, yumurta beyazı proteini, balık miyofibriler proteini, sorgum proteini, bezelye proteini, pamuk tohumu proteini, yerfıstığı proteini, keratin. Polisakkaritler: Nişasta, modifiye nişasta, modifiye selüloz (CMC, MC, HPC, HPMC)*, aljinat, karragenan, pektin, pullulan, kitosan, jellan gam, ksantan gum. Lipitler: mumlar (balmumu, parafin, carnauba mumu, kandelilla mumu) reçineler (şellak, terpen), asetoglisericidler.
Plastikleştiriciler	Gliserin, propilen glikol, sukroz, sorbitol, polietilen glikol, mısır şurubu, su.
Fonksiyonel katkı maddeleri	Antimikrobiyaller (bitki ekstratları, esansiyel yağlar, oleoresinler, nisin, organik asitler vb.), antioksidanlar (sodyum askorbat, α -tokoferol, BHT vb.), lezzet maddeleri (baharat ekstratları, oleoresin vb.), renk maddeleri (beta-karoten vb.).
Diğer katkı maddeleri	Emülsifiye ediciler (lesitin, Tweens, yağ asidi mono ve diglisericit esterleri), lipit emülsiyonları

* CMC, karboksi metil selüloz; MC, metil selüloz; HPC, hidroksipropil selüloz; HPMC, hidroksipropil metil selüloz.

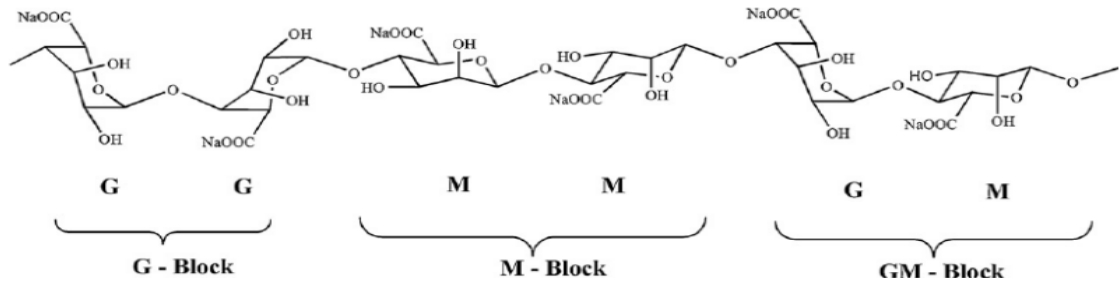
2.2.1. Sodyum kazeinatlı ve sodyum aljinatlı filmler

Süt proteinlerinden biri olan kazein dört ana alt birimden oluşmakta: kappa-kazein, beta-kazein, alfa s1-kazein, alfa s2-kazein ve kazein kompozisyonunda sırasıyla %13, %36, %38 ve %10 oranlarında bulunmaktadır (Audic vd. 2003; Ramos vd. 2013). Dört protein fraksiyonunun benzersiz özellikleri, kazeinin film oluşturma yeteneğini etkilemektedir (Chiralt vd. 2018).

Kazein sarmal yapısından kaynaklı güçlü zincirler arası kohezyon kuvveti, yapısındaki hidrojen, hidrofobik ve elektrostatik bağları nedeniyle sulu çözeltileri çok

fazla işleme gerek kalmadan film oluşturabilmektedir. Suda çözünürlüğü, emülsifikasyon kabiliyeti, yüksek besin değeri ve kolay temin edilebilmesi nedeniyle kazeinler, yenilebilir filmlerin hazırlanması için arzu edilen biyomateryallerdendir. Kazein bazlı filmlerin oksijen geçirgenliği düşüktür (Yang ve Paulson 2000) ve amfifilik yapıdadırlar, bu yapı onlara aktif bileşikler için taşıyıcı görevi görmelerini sağlar (Wihodo ve Moraru 2013). Kazein bazlı filmler, gıda ambalajı olarak yukarıda belirtilen avantajlara sahip olsa da, bazı olumsuz özelliklerinin giderilmesi gerekmektedir (De Souza vd. 2010; Chen vd. 2019). Kazeinat bazlı filmlerin suda çözünür ve neme karşı hassas olması, mekanik özelliklerini ve bariyer özelliklerini de ciddi şekilde etkiler. Kazein bazlı filmlerde plastikleştirici kullanılsa da mekanik özellikleri ve elastisitetleri yeterince iyi değildir. Bu nedenle bu özelliklerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Farklı polimerle kompozit film oluşturması da buna yönelik çabalardan biridir (Chen vd. 2019).

Aljinat, *Phaeophyceae* familyasındaki kahverengi deniz yosunundan elde edilmektedir. Ticari kaynakları arasında *Laminaria* sp., *Macrocystis pyrifera*, *Ascophyllum nodosum*, *Eclonia* sp., *Lessonia nigrescens*, *Durvillae antarctica* ve *Sargassum* spp. türleri yer almaktadır (Nieto 2009). Aljinatlar, β -(1,4)-bağlı D mannuronik asit (M) ve α -(1,4) bağı L-gulonik asit (G) birimleri içeren doğrusal, dallanmamış polimerlerdir ve bu nedenle yüksek oranda anyonik özellik göstermektedirler. Sodyum aljinat, aljinik asidin sodyum tuzudur. Doğal bir karbonhidrat olan olan aljinik asit suda çözünmezken sodyum aljinat suda çözünür (Nieto 2009; Wang vd. 2020). Sodyum aljinatın kimyasal yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Sodyum aljinatın yapısı

Bol bulunması, toksik olmaması, ucuz maliyeti, gıda ürünleri üzerindeki olumsuz etkisi olmaması sodyum aljinatın yenilebilir filmler için tercih edilen materyallerden birisi olmasına neden olmuştur. Sodyum aljinat tıp ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum aljinatın jel özellikleri ve film oluşturma yeteneği oldukça iyidir. Yenilebilir film ve kaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Wang vd. 2020).

Sodyum aljinat, berrak ve şeffaf olan sert ve kırılğan bir film oluşturur. Esnekliğini geliştirmek için plastikleştirici kullanımı gereklidir. Rengi beyazdan açık sarımsı kahverengiye değişir, ipliksi, taneli, granül ve toz yapıda bulunur. Stabilize edici, kıvam arttırıcı, jelleştirici, stabilize ve emülsüfiye edici özelliğe sahiptir (Tavassoli-Kafrani vd. 2016).

2.3. Aktif Ambalajlama

Aktif ambalajlar benzersiz işlevleriyle gıda ambalaj endüstrisinde giderek önemli hale gelmektedir. Aktif ambalajlama, gıdaların fizyolojik (taze meyve ve sebzenin solunumu vb.), kimyasal (lipit oksidasyonu vb.), fiziksel (ekmeğin bayatlaması, dehidrasyon vb.) ve mikrobiyolojik (bakteri, küf vb. gelişimi) durumunu değiştirerek gıdanın kalitesini koruyan, güvenliğini ve duyu özelliklerini geliştiren ve raf ömrünü uzatan bir ambalajlama yöntemidir (Ahvenainen 2003).

Aktif paketleme sistemlerini sınıflandırmak için, gıda üzerindeki etkisinden (örneğin oksidasyonu önleme) ziyade sistemin gerçekte ne yaptığına (örneğin oksijeni tutması) bakılır. Gıdanın güvenliğini ve kalitesini geliştirmek ve korumak amacıyla kullanılan aktif ambalajlama sistemleri absorbe ediciler (tutucular), salıncı sistemler ve diğerk sistemler olmak üzere 3 ana kategoriye ayrılmaktadır (Ahvenainen 2003; Gaikwad vd. 2018).

Aktif paketleme sistemleri ambalajdaki konumuna göre de genel olarak iki kategoriye ayrılmaktadır:

- i. aktif bileşiklerin poşetlere (sakat) veya pedlere doldurularak ambalaj içerisine yerleştirilen sistemler
- ii. aktif bileşiklerin doğrudan ambalaj filmine veya üzerine takılan etiketlere dahil edildiğı sistemler.

Bir kısım aktif maddeler (örn: askorbik asit) her iki sistemde de rahatlıkla kullanılabilir. Bununla birlikte, absorbe edicileri veya salıncıları doğrudan ambalaj malzemelerine dahil etmek, sakat kullanımına göre tüketicilerden daha çok kabul görmektedir (Gaikwad 2018).

Son yıllarda aktif ambalaj üzerine yoğun araştırma ve geliştirme faaliyetlerine, sayısız patente, birçok bilimsel çalışmaya rağmen, ticari olarak pazarlanan sadece birkaç sistem mevcuttur. Sıvı gıdalarda kullanılamaması ve esnek filmlerde sakatların film yüzeyine yapışması sonucu etkinliğini gösterememesi gibi olumsuzluklara rağmen sakat ve ped şeklinde aktif paketleme sistemlerinin kullanımı yaygındır. Oksijen tutucular, karbondioksit tutucu/yayıncılar, etilen tutucu, etanol yayıcı, nem tutucular sakat ve pedlere konularak kullanılabilmektedir Bunlardan paketin içerisine ayrı olarak eklenen küçük poşetlerde (sakat) bulunan oksijen tutucular en yaygın kullanılanlardır. Bunu nem tutucular, etanol salıncılar, etilen tutucular ve karbondioksit salıncı ve tutucular takip eder. Aktif paketleme ile; istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılması (C_2H_4 , O_2), istenen bileşiklerin eklenmesi (etanol, CO_2), mikrobiyal gelişiminin engellenmesi, filmin gaz geçirgenliğinin değiştirilmesi ve paket içerisindeki fiziksel koşulların (sıcaklık, nem) değiştirilmesi sağlanabilir (Robertson 2013). Aktif paketleme sistemleri, mekanizmaları ve gıda uygulamalarıyla birlikte ayrıntılı bir şekilde Çizelge 2.4'te verilmiştir (Day 2008).

Çizelge 2.4. Aktif paketlenme sistemleri (Day 2008).

Aktif Paketlenme Sistemleri	Kullanılan Maddeler	Gıda Uygulamaları
Oksijen Tutucular	Demir bazlı, metal/asit, metal (örn, platinyum) katalizör, askorbat/metalik tuzlar, enzim bazlı ve naylon MXD6	Ekmek, kek, pirinç patlağı, bisküvi, pizza, makarna, peynir, tütülenmiş et ve balık, kahve, atıştırmalık yiyecekler, kuru gıdalar ve içecekler
Karbondiyoksit tutucular ve yayıcılar	Demir oksit/kalsiyum hidroksit, demir karbonat bileşiği/metal halojenür, kalsiyum oksit/aktif kömür ve askorbat/sodyum bikarbonat	Kahve, taze et ve balık, kuruyemişler, diğer atıştırmalık yiyecekler ve pandispanya
Etilen tutucular	Potasyum permanganat, aktif karbon ve aktif killer/zeolitler	Meyveler ve sebzeler
Antimikrobiyal antioksidan paketlenme ve/veya	Organik asitler, gümüş zeolit, baharat ve bitki ekstraktları, antioksidanlar (BHA, BHT, E vitamini), klor dioksit ve kükürt dioksit	Tahıllar, et, balık, ekmek, peynir, atıştırmalıklar, meyveler ve sebzeler
Etanol yayıcılar	Enkapsüle etanol	Pizza kabukları, kekler, ekmek, bisküviler, balık ve unlu mamuller
Nem tutucular	Poli(vinil asetat) kaplama, aktif kil, mineraller ve silika jel	Balık, et, kümes hayvanları eti, atıştırmalık yiyecekler, tahıllar, kuru gıdalar, sandviçler, meyveler ve sebzeler
Aroma/koku tutucular	Selüloz triasetat, asetille kaplanmış kâğıt, sitrik asit, demir tuzu/askorbat ve aktif karbon/kil/zeolit	Meyve suları, kızarmış atıştırmalık yiyecekler, balık, tahıllar, kümes hayvanları, süt ürünleri ve meyveler
Kendinden ısıtıcı/soğutucular	Sönmemiş kireç/su, amonyum nitrat/su ve kalsiyum klorür/su	Hazır yemekler ve içecekler
Gaz geçirgenliği değiştiriciler	Yan zincir kristalleşen polimerler	Meyveler ve sebzeler

2.3.1. Oksijen tutucular

Absorbe ediciler gazlar, buharlar, sıvılar ve uçucu organik bileşikler tutması gibi çok geniş uygulama alanı olan farklı malzemelerden oluşmaktadır. Oksijen tutucular, aktif paketlenme uygulamalarında kullanılan absorbe ediciler içerisinde en önemli alt kategorilerinden biridir. Oksijen tutucular genellikle 3 gruba ayrılır: inorganik (demir tozları, geçiş metalleri, hidrojen, hidrazin, karbohidrazid, sülfidler seryum oksit vb.), organik (askorbik asit ve askorbatlar, eritorbik asit ve eritorbatlar, hidroksilaminler, kinonlar, kateşol vb.) ve biyokimyasal-biyolojik (maya, enzim vb.) (Solovyov 2014).

Prensip olarak, okside olabilen organik veya inorganik herhangi bir madde oksijen tutucu olarak kullanılabilir. Oksijen tutucuların seçiminde fiyat, güvenlik, oksijenle reaksiyona girme hızı ve kapasitesi gibi kriterler etkilidir ve bu kriterler oksijen

tutucuların gıda ambalajlarında kullanımını da belirler. Gıda paketlenme uygulamaları için bazı potansiyel oksijen tutucu maddeler ve oksidasyon mekanizmaları Çizelge 2.5'te listelenmiş ve sınıflandırılmıştır. Oksijene duyarlı gıdalarda çoğunlukla demir (Fe) bazlı oksijen tutucu filmler kullanmasına rağmen, oksijen tutucu film endüstrisi, tüketiciye daha sağlıklı alternatifler sunmak için, organik veya polimer bazlı yeni oksijen tutucuların geliştirilmesi ve uygulanmasıyla ilgili çalışmalarını artırarak sürdürmektedir (Gaikwad vd. 2018).

Çizelge 2.5. Farklı tip oksijen tutucular ve oksidasyon mekanizmaları (Gaikwad vd. 2018)

Sınıflandırma	Oksijen tutucu maddeler	Oksidasyon mekanizması
Metalik	Demir tozu, aktifleştirilmiş demir, demir oksit, demir tuzu, Kobalt (II), Çinko	Nem ve uygun katalizör ile demirin oksidasyonu
Organik	Askorbik asit, askorbik asit tuzları, izoaskorbik asit, tokoferol, hidrokinon, kateşol, rongalit, sorboz, lignin, gallik asit, çoklu doymamış yağ asitleri	Organik substratın metal katalizör ya da alkali madde ile oksidasyonu
İnorganik	Sülfat, tiyosülfat, ditiyonit, hidrojen sülfat, titanyum dioksit	İnorganik substratın UV ışığının etkisiyle oksidasyonu
Polimer bazlı	Yükseltgenme-indirgeme reçinesi, polimer metalik kompleks	Polimer bileşenlerin metalik katalizör ile oksidasyonu (çoğunlukla kobalt)
Enzim bazlı	Glikoz oksidaz, lakkaz, etanol oksidaz	İmmobilizasyon
Biyolojik	Maya	Solunum ve fermentasyon

Oksijen tutucu maddenin tipi ve miktarının seçiminde birbiriyle ilişkili birçok faktör vardır. Bu faktörler; gıdanın besinsel içeriği, yapısı (boyut, şekil, ağırlık vb.), su aktivitesi (aw), gıdadaki çözünmüş oksijen miktarı, istenilen raf ömrü, ambalaj içerisindeki tepe boşluğu, ilk oksijen gazı seviyesi, ambalaj malzemesinin oksijen gazı geçirgenliği şeklinde sıralanabilir. Özellikle ambalajın oksijen gazı geçirgenliği, oksijen tutucunun performansı ve gıdanın raf ömrü için kritik derecede önemlidir. Uzun bir raf ömrü isteniyorsa, polivinilden klorür (PVdC), etilen vinilalkol kopolimeri (EVOH), alüminyum folyo veya alüminyum ile metalize edilmiş film gibi oksijene karşı bariyer özellik gösteren katmana sahip çok katmanlı filmler tercih edilmelidir. Çünkü bu tür

filmlerin oksijen gazı geçirgenliği oldukça düşüktür. Ayrıca depolama süresince ambalajın bütünlüğünün korunması şartıyla tepe boşluğu oksijen içeriği 1-2 gün içinde 100 ppm düzeyine düşürülmeli ve bu seviyelerde tutulmalıdır (Robertson 2013).

Askorbik asit (C vitamini) esas olarak taze meyve ve sebzelerde bulunan güçlü bir antioksidandır ve endüstriyel olarak glikozdan üretilmektedir (Pappenberger ve Hohmann 2013). Elektron transferi ile askorbik asit, serbest radikalleri çok hızlı bir şekilde temizler. Ayrıca, askorbik asit oksijen tutucu ve prooksidatif metal iyonlarının şelatörü olarak görev yapar (Brewer 2011).

Nar (*Punica granatum*) Punicaceae ailesinden olup, genel olarak tropikal ve subtropikal bölgelerde yetiştirilmektedir (Schubert vd. 1999). Türkiye’de nar üretimi başta Antalya olmak üzere, Mersin, Muğla ve Adana’da yapılmaktadır. Nar meyvesi; kabuk, zar, tane ve çekirdek gibi farklı bölümleri ayrı ayrı antosiyaninler, hidroksisünamik asitler, hidroksibenzoik asitler, esansiyel yağlar, mineraller ve kompleks polisakkaritler ile yüksek molekül ağırlığına sahip hidrolize edilebilen tanenlerce (ellagitannin) zengindir (Heber 2012; Orgil vd. 2014). Nar yapısında yüksek oranda bulunan fenolik bileşikler, flavonoidler, antosiyaninler, tanenler, askorbik asitler ve gallik asit nedeniyle antioksidan etkiye sahiptir (Mastrodi Salgado vd. 2012; Parashar vd. 2014). Nar kabuğu ellajik asit türevlerince (ellagitannin, punicalagin, punicalin) zengindir (Çam ve Hışıl 2010). Ellagitannin grubu içerisinde yer alan punicalagin nar kabuğunda en fazla bulunan fenolik bileşiklerden biridir. Nar kabuğu fenolik ve flavonoid içeriği, narın yenilebilir kısmından daha yüksektir (Morsy vd. 2018). Bununla birlikte, nar kabuğu, meyvenin özü ve çekirdeğinden daha yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir (Li vd. 2006). Ayrıca yüksek oranda ellagitannin içermesi nar kabuğuna antimikrobiyal özellik de kazandırmaktadır (Pagliarulo vd. 2016). Nar meyvesi, taze olarak tüketilebildiği gibi, meyve suyu, meyve suyu konsantresi, nar ekşisi, nar ekşili sos olarak da çok fazla tüketilmektedir. Ayrıca nar kabuğu atıklarının geri kazanılıp yeniden değerlendirilmesi de önemli bir husustur. Nar meyvesinin %40’ını kabuk kısmı oluşturmaktadır (Çam ve Hışıl 2010).

Yeşil çay (*Camellia sinensis*) popüler içeceklerden biridir; yeşil çay polifenolik bileşiklerce zengin olup yapısında flavonoidler (flavanol, flavonol vb.) ve fenolik asitler (gallik asit) bulunur. Kateşinler en çok bulunan polifenolik bileşiklerdir. Başlıca yeşil çay kateşinleri, toplam kateşinlerin yaklaşık %50 ila %65’ini oluşturan epigallokateşin-3-gallat (EGCG) ve epikateşin-3-gallat (EKG) içerir. Epikateşin gallat, epikateşin ve kateşin yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir (Gramza vd. 2006). Yeşil çay ekstraktının polifenolik bileşiği, radikal zincir oluşumunun önlenmesi, geçiş metali iyon katalizörlerinin bağlanması ve lipid oksidasyonunu engellenmesi şeklinde serbest radikallerle etkileşime girerek antioksidan etki gösterir (Sabaghi vd. 2015).

α -tokoferol, lipofilik antioksidandır ve fenollerin biyolojik olarak en aktif bileşiklerinden biridir. Hücreleri reaktif oksijene karşı korumaktadır. α -tokoferol, yağlı gıdalardaki oksidasyonu azaltmak için kullanılan etkili bir antioksidan olmasının yanı sıra, polimer işleme için de mükemmel bir stabilizatördür ve etanolde kolayca çözülür. Bu nedenle, α -tokoferol, film malzemesine doğrudan eklenen doğal antioksidan olarak kullanılabilir (Graciano-Verdugo vd. 2010). α -tokoferolün polimer işleme koşulları altında stabil olduğu ve eklendiği plastik filmlerde üretimden sonra önemli bir α -tokoferol konsantrasyonunun bulunduğu bildirilmiştir (Lee vd. 2004).

Literatürde askorbik asit, α -tokoferol, yeşil çay ekstraktı, gallik asit, butillendirilmiş hidroksianisol (BHA) ve butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT) gibi antioksidan maddeleri içeren yenilebilir kaplama, film ve sentetik film üretilmesine dair çeşitli çalışmaların olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda oksijen tutucu olarak askorbik asit içeren peyniraltı suyu proteinleriyle yer fıstığı kaplandığında fıstıktaki lipit oksidasyonunun önemli ölçüde engellendiği (Seacheol ve Krochta 2007), butillendirilmiş hidroksianisol (BHA), butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT) ve askorbik asit antioksidanlarını içeren cordia gamı ve karboksimetil selüloz ile yer fıstığı kaplandığında lipit oksidasyonu ve ransit tat oluşumunun engellendiği, özellikle BHA/BHT karışımının lipit oksidasyonunu engellemede daha başarılı olduğu bildirilmiştir (Haq vd. 2015). Karboksimetil selüloz esaslı yenilebilir filmlere α -tokoferol ilavesinin filmlere antioksidan özellik kazandırdığı ve α -tokoferolün lesitin ile kullanımının filmlerin antioksidan etkisini daha da artırdığı kaydedilmiştir (Martelli vd. 2017). Yapılan başka bir çalışmada sodyum kazeinat bazlı filmlere α -tokoferol ilavesinin, filmlerin oksijen geçirgenliğini düşürdüğü belirtilmiştir (Fabra vd. 2011). Yeşil çay ekstraktı içeren çok katmanlı gerdirilmiş polipropilen (OPP), kavrulmuş yer fıstıklı bitter çikolata ve sütlü çikolata tahlil gevreğinin paketlenmesinde kullanılmış, yeşil çay ekstraktının ürünlerde acılaşmayı azalttığı ve ürünlerin raf ömrünü uzattığı belirlenmiştir (Carrizo vd. 2016). Düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) %10 oranında sodyum askorbat eklenmesi filmlerin oksijen geçirgenliğini yaklaşık 1.5 kat azaltmıştır (Sangatash vd. 2016).

2.3.2. Antioksidan özellikli yenilebilir filmler

Yenilebilir filmlere antioksidan madde ilavesiyle filmler aktif hale getirilebilmekte ve oksijen tutucu gibi görev yapabilmektedir (Bonilla vd. 2012). Ayrıca film içerisindeki aktif ve uçucu bileşenlerinin salınımının kontrolü, filmin aktifliğini ve gıdaya olan etkisini belirlemektedir. Bu nedenle aktif filmlerin hazırlanması ve uygulanması için aktif bileşiklerin salınım mekanizmasını anlamak çok önemlidir (Chen vd. 2019).

Ambalaj malzemelerine antioksidanların eklenmesi, lipit oksidasyonunu geciktirebilir, istenmeyen kokuları, renk bozulması ve vitamin kayıplarını önleyebilir. Ayrıca, doğrudan antioksidanların eklenmesiyle karşılaştırıldığında, bu tekniğin bazı avantajları vardır. Daha az antioksidan dozuna maruz kalınır, filmde gıdaya migrasyon sonucu madde geçişi olacağı için antioksidan aktivite hassas ürün yüzeylerinde yoğunlaşabilecektir (Chen vd. 2019). Antioksidanların etkinliği için film üretiminde kurutma işlemine de dikkat edilmelidir.

Antioksidanlar genellikle meyve ve sebzelerde oksidatif ransiditeyi, degradasyonu, renk kaybını ve enzimatik esmerleşmeyi önlemek için yenilebilir film ve kaplamalara eklenmektedir. Asit ve fenolik bileşikler antioksidan olarak kullanılabilir. Bu amaçla kullanılan başlıca antioksidanlar askorbik asit, sitrik asit, sistein, glutatyon, butillendirilmiş hidroksi anisol (BHA), butillendirilmiş hidroksi tolueen (BHT), propil gallat ve tokoferollerdir (Martín-Belloso vd. 2009; Quezada-Gallo 2009). Stearik asit içeren metil selüloz bazlı yenilebilir kaplamalar ile kaplanmış yaş kayısı ve yeşil biberde askorbik asit ve sitrik asit ilavesinin C vitamini kaybını azalttığı tespit edilmiştir (Ayrancı ve Tunc 2004).

2.4. Çok Katmanlı Aktif Kompozit Filmler

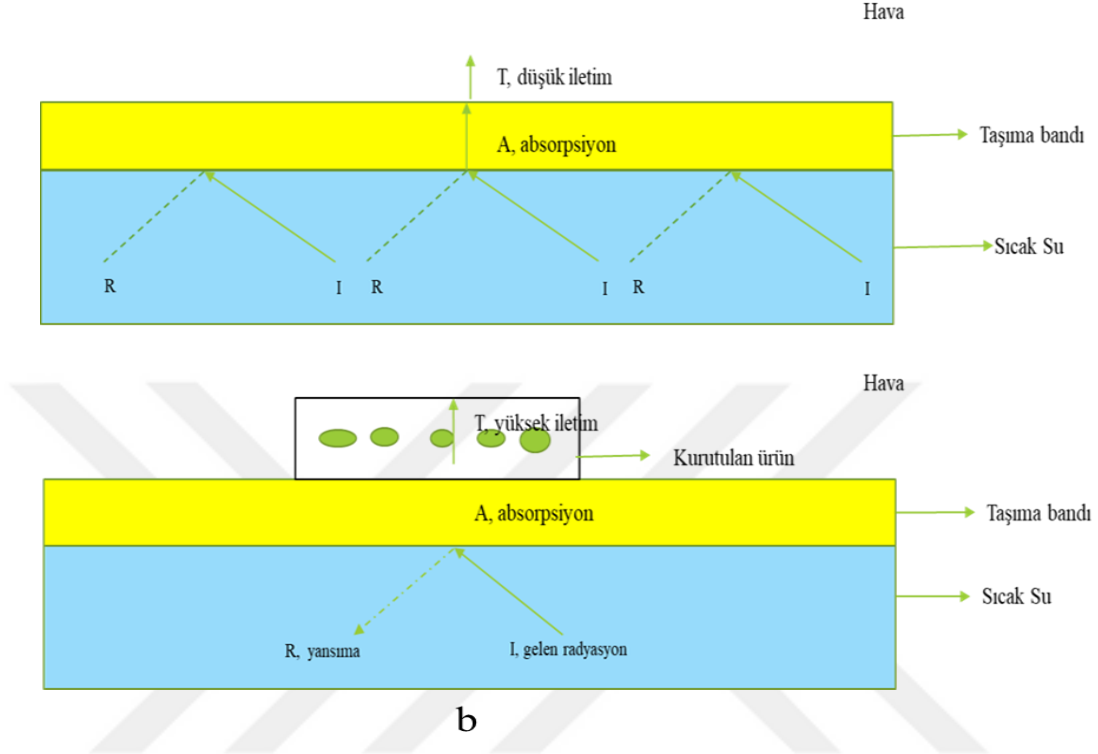
Literatürde sentetik filmlerin oksijen geçirgenliğini düşürmek amacıyla sentetik ve yenilebilir filmlerden kompozit filmlerin üretildiği çeşitli çalışmalar mevcuttur. Genellikle sentetik filmler su buharına karşı bariyer özelliği sağlarken, yenilebilir filmler oksijen geçirgenliğini düşürmektedir. Yapılan bir çalışmada, polietilen teraftalat/peynir altı suyu proteini/naylon/lineer düşük yoğunluklu polietilenden üretilen çok katmanlı ambalaj filminin, orta katmanında peynir altı suyu proteini içermeyen filmlere göre oksijen geçirgenliğinin 234 kat daha az olduğu belirlenmiştir (Joo vd. 2018). Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), kitosan ve mısır zeini kullanılarak üretilen çok katmanlı ambalaj filminin, LLDPE'ye kıyasla oksijen geçirgenliğinin 10 kat daha düşük olduğu ve geri dönüşümünün mümkün olduğu belirtilmiştir (Shin vd. 2002). Yapılan bir başka çalışmada da polilaktik asit/peynir altı suyu proteini/polilaktik asit ve LLDPE/peynir altı suyu proteini/LLDPE şeklinde üç katmanlı filmler üretilmiş, peynir altı suyu proteini içeren filmlerin oksijen geçirgenliğinin içermeyenlere göre yaklaşık 1.75 kat daha az olduğu tespit edilmiştir (Phupoksakul vd. 2015). Biyobozunur özelliğe sahip yenilebilir filmler ve sentetik filmlerden üretilen kompozit filmlerin piyasadaki kompozit filmlere göre daha çevreci olduğu söylenebilir. Ayrıca yenilebilir filmlerin suda çözünür olması nedeniyle yenilebilir filmlerin kullanıldığı çok katmanlı kompozit filmlerin geri dönüşümü de mümkün olmaktadır.

2.5. Kırınım Pencireli Kurutma (İletimle Hidro-Kurutma)

Tez çalışmasında aktif film üretiminde zaman ve enerji tasarrufu sağlamak, film üretiminde kullanılan aktif bileşenlerin etkinliğini azami ölçüde korumak amacıyla yenilikçi bir yaklaşım olarak iletimle hidro kurutma yöntemi kullanılmıştır. İletimle hidro-kurutma sonradan ortaya çıkmış bir kavram olup önceleri kırınım pencereleli kurutma olarak bilinen yöntemle verilen isimdir (Baeghbali ve Niakousari 2018).

Kırınım pencereli kurutma sistemi Şekil 2.2’de görüldüğü gibi kapalı bir sistemde ısıtılan su ve su yüzeyiyle temas eden şeffaf bir plastik film den (polietilen tereftalat veya polivinil klorür) oluşur. Isı iletim ve radyasyonla, sıcak sudan suyun temas ettiği plastik film den oluşan taşıma bandına aktarılır. Kurutulacak malzeme ince bir tabaka halinde plastik taşıyıcı bant üzerine yayılır ve bant istenen hızda sürekli olarak hareket eder (Caparino vd. 2012). Bant üzerinde ürün olmadığında, su ve hava arasındaki kırılma indis i uyumsuzluğu nedeniyle plastik-su ara yüzeyinde meydana gelen radyasyon enerjisinin çoğu geri yansır ve az bir kısmı havaya aktarılır. Önemli miktarda su içeren kurutulacak sıvı veya püre ürün plastik bant üzerine yerleştirildiğinde, su ve su-ürün arasındaki kırılma indis i uyumsuzluğu büyük ölçüde azalmaktadır. Kırılma indis i değerleri yakın olan bu ara yüzeyde yansıma azalır ve radyasyon enerjisinin kurutulacak ürüne geçiş i artar. Kullanılan plastik malzemelerin ilgili dalga boylarında termal radyasyona karşı neredeyse saydam olduğu kabul edilebilir. Plastik film ıslak malzeme ile temas halindeyken kırılma "penceresi" termal radyasyonun malzemeye geçmesini sağlar, yani “pencere” açık olur. Termal radyasyon enerjisi kurutulacak malzemedeki suyun hızlıca buharlaşmasına neden olur. Bu kırılma “penceresi” kurutma işlemi süresince devamlı açık kalmamaktadır. Islak malzeme kurudukça, kırılma indis i uyumsuzluğu artar ve daha sonra termal radyasyonun çoğu suya geri yansır (Ortiz-Jerez vd. 2015). Başlangıçta kırınım pencereli kurutma sisteminde ısı transferinin büyük çoğunlukla radyasyonla gerçekleştiği düşünölmekteydi (Baeghbali ve Niakousari 2018).

Ancak yapılan birçok çalışmada kurutma işlemi sırasında ısı transferinin radyasyondan transferinden ziyade iletim yoluyla gerçekleştiği belirlenmiş ve bu nedenle kurutma işlemine iletimle hidro-kurutma yöntemi de denmiştir (Ortiz-Jerez ve Ochoa-Martínez 2015).



Şekil 2.2. Kırınım pencereless kurutma sisteminin çalışma prensibi

Yenilebilir film üretimi çoğunlukla dökme yöntemiyle yapılmakta ve sıcak hava altında kurutulmaktadır. Dökme işleminin kesikli bir işlem olması ve kurutma işleminin uzun sürmesi, yenilebilir filmlerin endüstriyel boyutta üretilmesindeki en büyük engellerden birisidir. Ayrıca uzun kurutma işlemi nedeniyle film içerisine katılan aktif bileşenlerde kayıplar görülebilmektedir. Su içeriği yüksek gıdaların kurutulması için geliştirilmiş kırınım pencereless kurutma yöntemi sahip olduğu çeşitli avantajlarıyla öne çıkmaktadır. Bu avantajlar; kurutmanın çok kısa sürede gerçekleşmesi, kurutma sırasında hassas bileşen kayıplarının oldukça düşük seviyede kalması, son ürün renginin taze ürüne oldukça yakın olması ve kurulum ve işletme maliyetlerinin düşük olması şeklinde sıralanabilmektedir (Nindo ve Tang 2007).

2.6. Yer Fıstığı

Yer fıstığı gibi yağlı ürünlerde lipit oksidasyonu raf ömrünü kısıtlayan en önemli etkenlerdendir ve ciddi ekonomik kayıplar meydana gelebilmektedir. Kavrulmuş yer fıstığı genellikle azot gazı altında, metalize veya alüminyum ile lamine edilmiş PP veya LDPE ambalajlar kullanılarak ambalajlanmakta ve bu şekilde lipit oksidasyonu önlenmeye çalışılmaktadır. Ancak ambalaj dolumu sırasında kullanılan teknoloji gereği ambalaj içerisinde yaklaşık %5 oksijen kalmaktadır. Bu durum yer fıstığı raf ömrünü olumsuz etkilemekte ve bu sorunun giderilmesi yeni çalışmaları gerekli kılmaktadır.

Besin değeri yüksek ve ekonomik açıdan önemi olan yer fıstığı (*Arachis hypogaea* L.) yetiştirme koşullarına bağlı olmak üzere ortalama %40-50 yağ ve yaklaşık %25 protein içermektedir. Ayrıca doymamış yağ asitleri açısından zengin olan yer fıstığı, yapısında 20 amino asidin tümünü değişik oranlarda içermektedir (Wilkin vd. 2014; Arya vd. 2016). Palmitik asit (16: 0), oleik asit (18: 1) ve linoleik asit (18: 2) yer fıstığı yağı içerisindeki başlıca yağ asitleridir ve yer fıstığı yağındaki toplam yağ asitlerinin %90'ından fazlasını oluştururlar (Şahin 2014; Carrizo vd. 2016). Yapılan bir çalışmada yer fıstığındaki yağ asitlerinin %45'ini oleik asitin, %32'sini linoleik asitin ve %12 oranında palmitik asitin oluşturduğu bildirilmiştir (Yol vd. 2017). Bazı yer fıstığı türlerinde oleik asit oranı %80'e kadar çıkabilmektedir (Dean vd. 2011). Yer fıstığı çoğunlukla kuruyemiş olarak tüketilmektedir. Kuruyemiş olarak tüketilen yer fıstıkları çiğ ya da kavrulmuş olarak depolanmaktadır ve bu süreçte pazar değerini kaybetmeden uzunca bir süre depolanabilmesi için uygun koşullarda muhafaza edilmesi gerekmektedir. Kavurma işlemi sırasında oluşan lezzet verici bileşikler (pirazinler), yer fıstığında kabul edilebilirlik için oldukça önemlidir (Ho vd. 1983). Yer fıstığında lezzet kaybı kavurma işleminden sonra hızla gerçekleşmektedir (Reed vd. 2002). Sıcaklık, nem ve oksijen yer fıstığında kalite kaybı ve raf ömrünü kısıtlayıcı etki göstermektedir. Yer fıstığının raf ömrü lipit oksidasyonu sonucu oluşan acı tat ve istenmeyen koku bileşiklerinin oluşması ile sonlanmaktadır. Lipit otooksidasyonunun ilk aşamasında oluşan serbest radikaller hidroperoksitlerin oluşumuna neden olur ve hidroperoksitler ketonlar ve aldehitler gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin öncülleridir. İkincil oksidasyon ürünleri (aldehitler), ürünlerin koku ve lezzetindeki değişimle ilişkilidir ve acılık oluşumuna neden olur. Hekzanal, linoleik asidin oksidasyonu sırasında oluşmakta ve düşük bir koku eşiğine sahip olduğu için kolayca algılanmaktadır (Ruiz vd. 2001; Fenaille vd. 2003). Pentanal ve hekzanal yer fıstığında oksidatif bozulmayı izlemek için kullanılan uçucu bileşenlerdir (Carrizo vd. 2016).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çok katmanlı film üretiminde kullanılacak plastik malzemeler; koronalı düşük yoğunluklu polietilen (CLDPE-50 μm) filmi Klöckner Pentaplast (Kocaeli, Türkiye) firmasından karşılanmıştır. Düşük yoğunluklu polietilen/poliamid (LDPE-65 μm /PA-15 μm) ve çift yönlü gerdirilmiş polipropilen (BOPP-30 μm) filmleri Polinas firmasından (İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir. 65 μm kalınlığında polipropilen kompozit filmi (polietilen teraftalat (PET)-12 μm /polipropilen (PP)-45 μm /polietilen (PE)-5 μm) ise piyasadan satın alınmıştır.

Yenilebilir film üretiminde organik polimer olarak glüten (Alfasol, İstanbul, Türkiye), hidroksipropil metil selüloz (Anhui Sunhere, Huainan, Anhui, China), sodyum aljinat (Alfasol, İstanbul, Türkiye), sodyum kazeinat (Protap SHV6, Llanera, Asturias, İspanya), soya proteini (ADM, Decatur, IL, Amerika) ve plastikleştirici olarak da bitkisel gliserin (Alfasol, İstanbul, Türkiye) kullanılmıştır. Ayrıca çok katmanlı film üretiminde yenilebilir film ile plastik filmi yapıştırmak için akrilik emülsiyon yapıştırıcı (Kemiline CE 911, İstanbul, Türkiye) kullanılmıştır.

Çok katmanlı filmlere aktif özellik kazandırmak amacıyla sodyum askorbat (Erlab, İstanbul, Türkiye), butillendirilmiş hidroksi tolüen (Tekkim, Bursa, Türkiye), D- α -tokoferol (Aromel, Konya, Türkiye), yeşil çay (*Camellia sinensis* L., Doğu, Ordu, Türkiye) ve nar (*Punica granatum* L. cv. Hicaznar) kabuğu tozu kullanılmıştır. Nar satın alınır alınmaz laboratuvara getirilmiş, tane ve kabuk kısımları ayrılmış, kabuk kısmı iç zarı dahil kurutulup, öğütülmüş (Arzum Clipper, İstanbul, Türkiye) ve toz haline getirilmiştir. Yeşil çay (80°C, 1 sa.) ve nar kabuğu (60°C, 30 dk.) tozu ekstrakte edildikten sonra film üretiminde kullanılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında yapılan analizlerde n-Hekzan, (İsolab, Wertheim, Almanya), etil alkol (Honeywell-Riedel-de Haen, Seelze, Almanya), metil alkol (Honeywell-Riedel-de Haen, Seelze, Almanya), dietil eter (İsolab, Wertheim, Almanya), siklohekzan (Süpelco®, Darmstadt, Almanya), izooktan (İsolab, Wertheim, Almanya), asetik asit (Sigma-Aldrich®, Darmstadt, Almanya), kloroform (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya), 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (ChemBio, İstanbul, Türkiye), DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) serbest radikal (TCI, Tokyo, Japonya), troloks (6-hidroksi- 2,5,7,8-tetrametilkroman- 2-karboksilikasit) standardı, p-anisidin (Sigma-Aldrich®, Darmstadt, Almanya), potasyum hidroksit, potasyum iyodür (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya), fenoltalein (Carlo Erba, Val-de-Reuil, Fransa) kimyasalları kullanılmıştır.

Kabuklu tuzlu kavrulmuş iç yer fıstığı Çelik Kuruyemiş (Antalya, Türkiye) firmasından dökme olarak satın alınmıştır. Satın alınır alınmaz kompozisyonu belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Yer fıstıkları en kısa sürede kendi ürettiğimiz kompozit filmler ile ambalajlanmış, ambalajlamaya kadar geçen süreden etkilenmemesi içinde PVC/EVOH/PE tabak içerisine konup %99.99 saflıkta azot gazı altında ve 80 μm düşük yoğunluklu polietilen/poliamidden oluşan lamine film ile modifiye atmosfer paketlenme makinesi (KV-600, Lipovak, Sakarya, Türkiye) ile ambalajlanmıştır.

Çizelge 3.1. Kavrulmuş tuzlu iç yer fıstığı kompozisyonu

Yağ (%)	Protein (%)	Kül (%)	Nem (%)	Diğer (%)
51.68±1.50	28.11±0.99	4.30±0.09	1.74±0.13	14.18±1.52

Her bir değer altı değer in ortalamasıdır (± standart sapma)

Ayrıca 200 g'lık düşük yoğunluklu polietilen (45 µm)/alüminyum (20 µm) kompozit (C/LDPE) ambalajla ambalajlanmış ticari örneklerde denemelerde kullanılmak üzere aynı firmadan satın alınmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Yenilebilir film çözeltilerinin hazırlanması

Yenilebilir filmleri hazırlamak için %7'lik sodyum kazeinat, %2.5'lik sodyum aljinat, %5'lik hidroksipropil metil selüloz (HPMC) ve %8'lik gluten-soya proteini (3:1) karışımının sulu çözeltileri (w/v) hazırlanmıştır. Film çözeltilerine plastikleştirici olarak polimer miktarının %30-40'ı kadar gliserin ve oksijen tutucu olarak polimer miktarının %15 veya %30'u oranında antioksidan eklenmiştir. Film üretiminde kullanılan maddelerin oranları literatürdeki çalışmalar ve ön deneme çalışmaları dikkate alınarak belirlenmiştir.

Sodyum kazeinatlı yenilebilir film çözeltilerinin hazırlanması

Sodyum kazeinat (7 g), su (93 mL) ve gliserin (2.45 g) karışımı el blenderi (Bosch MSM7700, Münih, Almanya) ile 5 dakika karıştırılmıştır. 90°C su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir (Memmert, Schwabach, Almanya). Antioksidanlardan sodyum askorbat (2.10 g), BHT (1.05 g) ve D-α-tokoferol (1.05 g) su banyosundan sonra çözelti soğuyunca, ekstrakte edilmiş yeşil çay ve nar kabuğu tozu en baştan ilave edilmiştir. Döküm işlemi öncesi köpük ve hava kabarcığını gidermek için çözelti 125 µm elekten (Retsch, Haan, Almanya) süzölmüş ve ultrasonik su banyosunda (Bandelin Sonorex, Berlin, Almanya) 5 dakika bekletilmiştir (Küçüközet ve Uslu 2018).

Sodyum aljinatlı yenilebilir film çözeltilerinin hazırlanması

Sodyum aljinatlı yenilebilir film çözeltileri Rhim (2004) tarafından belirtilen metot modifiye edilerek hazırlanmıştır. Bu amaçla sodyum aljinat (2.5 g) ve gliserin (1 g), sitrik asitle pH=3'e ayarlanmış su (97.5 mL) içerisine yavaş yavaş eklenerek 1000 devir/dakika hızla manyetik karıştırıcıda (IKA® RCT CL, IKA®-Werke GmbH & CO. KG, Staufen, Almanya) 75°C'de 60 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra 90°C su banyosunda (Memmert, Schwabach, Almanya) 45 dakika bekletilmiştir. Antioksidanlardan sodyum askorbat (0.75 g), BHT (0.375 g) ve D-α-tokoferol (0.375 g) su banyosundan sonra çözelti soğuyunca, ekstrakte edilmiş yeşil çay ve nar kabuğu tozu en baştan ilave edilmiştir. Döküm işlemi öncesi köpük ve hava kabarcığını gidermek için çözelti 125 µm elekten (Retsch, Haan, Almanya) süzölmüş ve ultrasonik su banyosunda (Bandelin Sonorex, Berlin, Almanya) 15 dakika bekletilmiştir.

Hidroksipropil metil selülozlu yenilebilir film çözeltilerinin hazırlanması

Hidroksipropil metil selüloz bazlı yenilebilir film çözeltileri Sanchez-Gonzalez vd. (2009) tarafından belirtilen metot modifiye edilerek hazırlanmıştır. HPMC (5 g), su (95 mL) ve gliserin (1.75 g) karışımı 70°C sıcaklıkta 500 devir/dakika hızdaki manyetik karıştırıcıda (IKA® RCT CL, IKA®-Werke GmbH & CO. KG, Staufen, Almanya) 120 dakika karıştırılmıştır. Antioksidanlardan sodyum askorbat (1.5 g), BHT (0.75 g) ve D- α -tokoferol (0.75 g) döküm işlemine yakın manyetik karıştırıcı sıcaklığı kapatılıp soğutulduktan sonra eklenmiş, ekstrakte edilmiş yeşil çay ve nar kabuğu tozu en baştan ilave edilmiştir. Döküm işlemi öncesi köpük ve hava kabarcığını gidermek için çözelti 125 μ m elekten (Retsch, Haan, Almanya) süzölmüş ve ultrasonik su banyosunda (Bandelin Sonorex, Berlin, Almanya) 15 dakika bekletilmiştir.

Gluten/soya proteini karışımından oluşan yenilebilir film çözeltisinin hazırlanması

Gluten/soya proteini karışımından oluşan yenilebilir film çözeltisi Fakhouri vd. (2018) tarafından kullanılan yöntem modifiye edilerek hazırlanmıştır. Soya proteini (2 g) ve sitrik asitle pH=3'e ayarlanmış su (92 mL), 90°C sıcaklık ve 1000 d/dk hızdaki manyetik karıştırıcıda (IKA® RCT CL, IKA®-Werke GmbH & CO. KG, Staufen, Almanya) homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra gluten (6 g) yavaş yavaş eklenmiş ve 60 dakika karıştırılmıştır. Antioksidanlardan sodyum askorbat (2.40 g), BHT (1.20 g) ve D- α -tokoferol (1.20 g) döküm işlemine yakın manyetik karıştırıcı sıcaklığı kapatılıp soğutulduktan sonra eklenmiş, ekstrakte edilmiş yeşil çay ve nar kabuğu tozu en baştan ilave edilmiştir. Döküm işlemi öncesi köpük ve hava kabarcığını gidermek için çözelti 125 μ m elekten (Retsch, Haan, Almanya) süzölmüş ve ultrasonik su banyosunda (Bandelin Sonorex, Berlin, Almanya) 15 dakika bekletilmiştir.

Nar kabuğu tozu ve yeşil çayın ilavesi

Nar kabuğu ve yeşil çay diğer antioksidanlardan farklı olarak ekstrakte edilip kullanıldığı için ekstraksiyon verimleri (suda çözünme) hesaplanıp film içerisindeki miktarları ona göre belirlenmiştir. 1 g nar kabuğu tozu 20 mL saf su ile, 30 dakika 60°C su banyosunda (Memmert, Schwabach, Almanya), 1 g yeşil çay 10 mL saf su, 60 dakika 80°C su banyosunda (Memmert, Schwabach, Almanya) ekstrakte edilmiştir (Yang vd. 2016). Ekstraksiyon çözeltileri 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj (Eppendorf 5430, Hamburg, Almanya) edilmiştir. Çözeltiler kaba filtre kâğıdı (Macherey-Nagel, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Almanya) ile süzölmüştür. Çözünmeyen kısım (posa) kaba filtre kâğıdında toplanmış ve etüvde (70°C) sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Formül 3.1'e göre verimler hesaplanmıştır.

$$\text{Suda çözünme miktarı (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Çözünmeyen kısım (posa)}}{\text{Tartılan örnek miktarı}}\right) * 100 \quad (3.1)$$

Sodyum kazeinatlı yenilebilir film çözeltisi hazırlamak için gerekli olan nar kabuğu tozu ve yeşil çay ekstrakt miktarı 2.1 g (sodyum kazeinatın %30'u) olduğundan, verim hesaplarına göre 4.2 g nar kabuğu tozu ve 10.2 g yeşil çay ekstrakte edilip elde edilen ekstraksiyon çözeltisi kullanılmıştır.

Sodyum aljinatlı yenilebilir film çözeltisi hazırlamak için gerekli olan nar kabuğu tozu ve yeşil çay ekstrakt miktarı 0.75 g (sodyum aljinatın %30'u) olduğundan, verim

hesaplarına göre 1.5 g nar kabuğu tozu ve 3.75 g yeşil çay ekstrakte edilip elde edilen ekstraksiyon çözeltisi kullanılmıştır.

Hidroksipropil metil selülozlu yenilebilir film çözeltisi hazırlamak için gerekli olan nar kabuğu tozu ve yeşil çay ekstrakt miktarı 1.5 g (HPMC %30'u) olduğundan, verim hesaplarına göre 3 g nar kabuğu tozu ve 7.5 g yeşil çay ekstrakte edilip elde edilen ekstraksiyon çözeltisi kullanılmıştır.

Glüten/soya proteini (3/1) karışımından yenilebilir film çözeltisi hazırlamak için gerekli olan nar kabuğu tozu ve yeşil çay ekstrakt miktarı 2.4 g (glüten/soya proteininin %30'u) olduğundan, verim hesaplarına göre 4.8 g nar kabuğu tozu ve 12 g yeşil çay ekstrakte edilip elde edilen ekstraksiyon çözeltisi kullanılmıştır.

Yenilebilir film üretiminde kullanılan sodyum kazeinat (K), sodyum Aljinat (A), hidroksi propil metil selüloz (H), glüten-soya proteini karışımı (GS), sodyum askorbat (As), bütillendirilmiş hidroksi tolüen (B), nar kabuğu tozu ekstraktı (N), α -tokoferol (T), yeşil çay ekstraktı (Y) harfleri ile kısaltılmıştır. Çalışmalarda kullanılan tüm yenilebilir filmler, bu filmlere ait kısaltmalar ve çözelti içerikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yenilebilir film çözeltilerinin içerikleri ve bu filmlere ait kısaltmalar

No	Yenilebilir Filmdeki Polimer	Antioksidan	Kısaltma
1	Sodyum kazeinat	-	K
2	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat	KAs
3	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat (%15)*	KAs15*
4	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat, bütillendirilmiş hidroksi tolüen, yeşil çay ekstraktı (1:1:1)	KAsBY
5	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat, bütillendirilmiş hidroksi tolüen, yeşil çay ekstraktı (1:1:1, toplam %15)*	KAsBY15*
6	Sodyum kazeinat	Nar kabuğu ekstraktı	KN
7	Sodyum kazeinat	α -tokoferol	KT
8	Sodyum kazeinat	Yeşil çay ekstraktı	KY

(Devamı arkada)

Çizelge 3.2'nin devamı

No	Yenilebilir Filmdeki Polimer	Antioksidan	Kısaltma
9	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, yeşil çay ekstraktı (1:1:1)	KAsNY
10	Sodyum aljinat	-	A
11	Sodyum aljinat	Sodyum askorbat	AAs
12	Sodyum aljinat	Sodyum askorbat (%15)*	AAs15*
13	Sodyum aljinat	Bütillendirilmiş hidroksi tolüen	AB
14	Sodyum aljinat	Yeşil çay ekstraktı (%15)*	AY15*
15	HPMC	-	H
16	HPMC	Sodyum askorbat	HAs
17	HPMC	Yeşil çay ekstraktı	HY
18	Gluten-soya proteini karışımı	-	GS
19	Gluten-soya proteini karışımı	Sodyum askorbat	GSAs

* Metotta belirtilenden farklı oranda antioksidan kullanılarak üretilen filmlerdeki antioksidan oranı parantez içerisinde ve kısaltmada belirtilmiştir.

3.2.2. Çok katmanlı kompozit film üretimi

Çok katmanlı film üretiminde dış katman olarak 65 µm kalınlığındaki polipropilen kompozit (PP/PET) filmi kullanılmıştır. Ambalajın iç katmanını oluşturacak yenilebilir film kısmı; sodyum kazeinat, sodyum aljinat, hidroksipropil metil selüloz ve gluten/soya proteini karışımından hazırlanan çözeltiler ile elde edilmiştir. Aktif kompozit film üretiminde oksijen tutucu olarak kullanılan antioksidanlar; sodyum askorbat, yeşil çay

ekstraktı, nar kabuğu ekstraktı, D- α - tokoferol ve BHT yenilebilir film çözeltisi içerisine eklenmiştir.

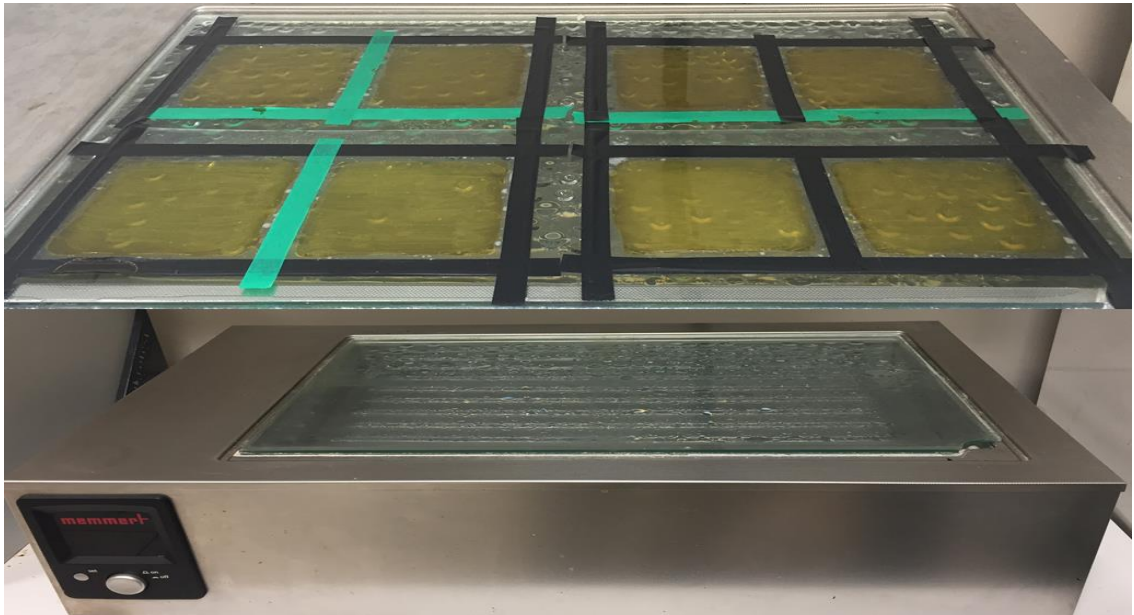
Çok katmanlı aktif (antioksidan içeren) veya aktif olmayan kompozit film üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama, uygun boyutlarda kesilen plastik filmin kurutma düzeneğine yerleştirilmesi ve hazırlanan yenilebilir film çözeltilerinin plastik film üzerine dökülmesi; ikinci aşama ise iletimle hidro-kurutma yöntemi ile kurutma işlemidir.

3.2.2.1. Plastik filmlerin hazırlanması ve yenilebilir film çözeltilerinin dökülmesi

Analizdeki kullanım şekline göre belirlenmiş boyutlarda, oksijen tutma kapasitesinin belirlendiği analizde 15x11 cm², oksijen ve su buharı geçirgenliği analizi için 14x14 cm², antioksidan aktivite tayini için 29x21 cm² ve mekanik özelliklerin belirlendiği yöntemde 15x26 cm², kesilen plastik filmler kurutma düzeneğine yerleştirilmiş ve üzerine 1 mL akrilik emülsiyon yapıştırıcı sürülerek 15 dakika kurutulmuştur. Daha sonra her 6.6 cm²'ye 1 mL olacak şekilde yenilebilir film çözeltileri dökülmüştür.

3.2.2.2. Kurutma işlemi

Kurutma işlemi iletimle hidro-kurutma sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla su banyosu (Memmert, Schwabach, Almanya) üzerine 37x66.5 cm boyutunda 0.5 cm kalınlığında cam plaka kesilmiş ve su haznesinin yüzeyini tamamen kaplayacak şekilde yerleştirilmiştir. Su, cam plakanın alt yüzeyine tamamen temas edecek şekilde su banyosu doldurulmuş, cam plakanın üst yüzeyinde film üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca cam plakanın bir köşesi 2.5x4 cm boyutunda açık bırakılarak, sistemde buharlaşan suyun bu açıklıktan kolayca eklenmesi sağlanmıştır. Böylece Şekil 3.1'de görüldüğü gibi film üretimine uygun bir şekilde iletimle hidro-kurutma sistemi oluşturulmuştur.



Şekil 3.1. Film üretiminde kullanılan iletimle hidro-kurutma düzeneği

Filmler iletimle hidro-kurutma yöntemi ile 70°C de kurutularak, çok katmanlı aktif veya aktif olmayan kompozit filmler üretilmiştir. Kurutma işlemi filmlerin çeşidi ve kalınlıklarına göre 45-60 dakika arasında gerçekleşmiştir.

Üretilen aktif kompozit genellikle üç harfle kodlanmıştır. Buna göre soldan sağa birinci harf plastik filmi, ikinci harf yenilebilir filmi ve üçüncü harf de antioksidanı temsil etmektedir. Bütün plastik filmler P(e) harfi ile; yenilebilir film kısmı, filmde kullanılan polimerin baş harfi ile; antioksidanlarda yine baş harfleriyle sembolize edilmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Üretilen kompozit filmlere ait kodlamalar

	Plastik film	Yenilebilir Filmdeki Polimer	Antioksidan	Kodu
1	PP/PET kompozit filmi	Sodyum aljinat (A)	-	PA
2	PP/PET kompozit filmi	Sodyum kazeinat (K)	-	PK
3	PP/PET kompozit filmi	HPMC (H)	-	PH
4	PP/PET kompozit filmi	Gluten/soya proteini (GS)	-	PGS
5	PP/PET kompozit filmi	Sodyum aljinat	Sodyum askorbat (As)	PAAAs
6	PP/PET kompozit filmi	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat	PKAs
7	PP/PET kompozit filmi	Sodyum kazeinat	Nar kabuğu tozu ekstraktı (N)	PKN
8	PP/PET kompozit filmi	Sodyum kazeinat	α - tokoferol (T)	PKT
9	PP/PET kompozit filmi	Sodyum kazeinat	Yeşil çay ekstraktı (Y)	PKY
10	PP/PET kompozit filmi	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, yeşil çay ekstraktı (1:1:1)	PK3
11	CLDPE	Sodyum kazeinat	-	PeK

(Devamı Arkada)

Çizelge 3.3'ün devamı

	Plastik film	Yenilebilir Filmdeki Polimer	Antioksidan	Kodu
12	CLDPE	Sodyum kazeinat	Sodyum askorbat (%15)*	PeKAs15*
13	CLDPE	Sodyum aljinat	Sodyum askorbat (%15)*	PeAAs15*
14	CLDPE	Sodyum aljinat	BHT	PeAB
15	CLDPE	Sodyum aljinat	Yeşil çay ekstraktı (%15)*	PeAY15*
16	CLDPE	Glüten/soya proteini	-	PeGS

* Metotta belirtilenden farklı oranda antioksidan kullanılarak üretilen filmlerdeki antioksidan oranı parantez içerisinde ve kısaltmada belirtilmiştir.

P: PP/PET kompozit filmi, Pe: CLDPE filmi.

3.2.3. Filmlerin oksijen tutma kapasitelerinin belirlenmesi

Filmlerin oksijen tutma kapasiteleri Shin vd. (2011) tarafından kullanılan yöntem modifiye edilerek belirlenmiştir. Bu amaçla 425 mL hacimli cam kavanozlar ve sızdırmaz conta kapakları kullanılmıştır. Kapakların ortasında 1 mm çapında delik açılmış ve deliğin alt kısmına plastik siyah conta yapıştırılarak ölçüm noktası oluşturulmuştur. Film örnekleri (14 x 10 cm) tartıldıktan sonra kavanozlara yerleştirilmiş ve kavanoz kapakları kapatılmıştır. Test kavanozları oda koşullarında bekletilmiş ve kavanoz içerisindeki oksijen miktarı (%v) 14 günde bir oksijen gazı ölçüm cihazı (Oxybaby M+, Witt-Gasetechnik GmbH & Co KG, Witten, Almanya) ile ölçülerek 56 gün süreyle takip edilmiştir. Ölçüm, ölçüm noktasından gerçekleştirilmiş ve ölçüm biter bitmez ölçüm noktası alüminyum bant ile kapatılmıştır (Şekil 3.2). Film örneklerinin oksijen tutma kapasiteleri aşağıdaki Formül (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R = V_c \times (\%O_{2\text{ ilk}} - \%O_{2\text{ son}})/m \quad (3.2)$$

R: Filmin oksijen tutma oranı (mL O₂/g).

V_c: Absorpsiyon hücresinin hacmi (mL).

m: Film ağırlığı (g).

%O_{2 ilk}: Başlangıç oksijenin hacimsel yüzde miktarı (%).

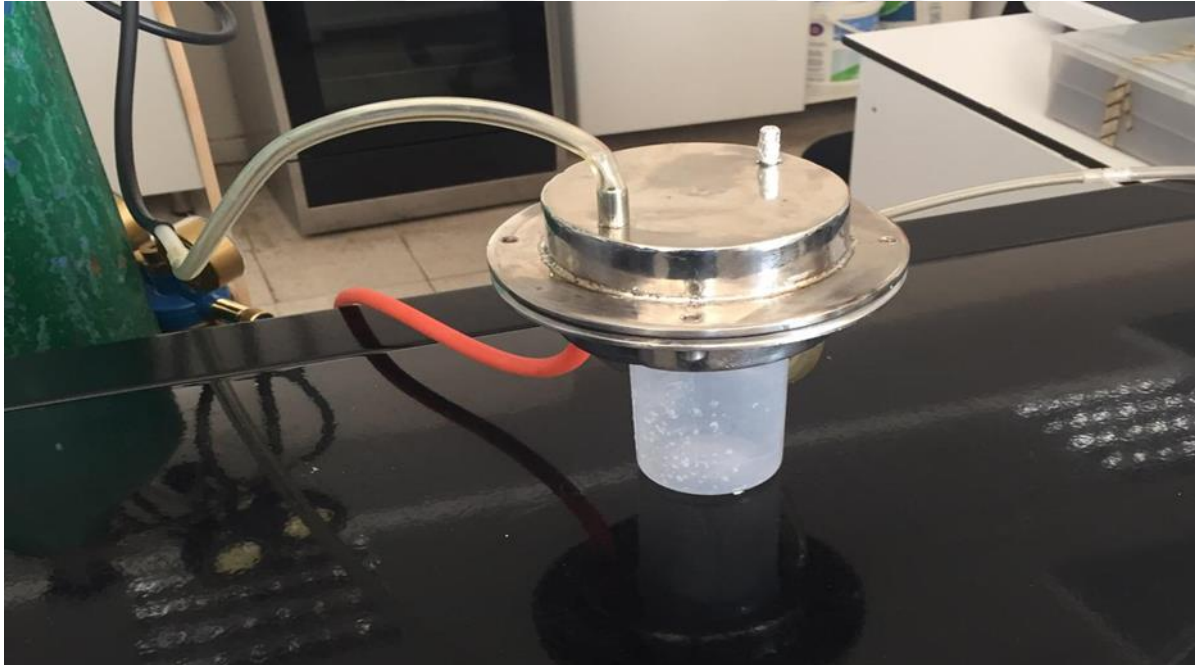
%O_{2 son}: Son ölçülen oksijenin hacimsel yüzde miktarı (%).



Şekil 3.2. Oksijen tutma kapasitesi ölçümü için kullanılan sistem

3.2.4. Filmlerde oksijen gazı geçirgenliği tayini

Üretilen filmlerde oksijen geçirgenliği tayini ASTM standart metot F3136 (ASTM, 2015) modifiye edilerek yapılmıştır. Bu metod plastik filmlerden oksijen gazı geçiş hızını, plastik filminden geçen oksijeni kapalı bir ortamda biriktirerek tayin etme prensibine dayanmaktadır. Bu amaçla Şekil 3.3'te görüldüğü gibi bir düzenek yapılmıştır.



Şekil 3.3. Oksijen gazı geçirgenlik analizi için kurulan düzenek

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi düzenek çelikten yapılmış iki hücreden oluşmaktadır. Hücrelerin çapı 9 cm ve yüksekliği 2.5 cm'dir. Hücrelerde gaz giriş ve çıkış kısımları bulunmaktadır. İki hücre arasına 12.5 cm çapında kesilen filmler yerleştirilmiş ve iki

hücre birbirine vidalanarak bağlanmıştır. Gaz sızdırmazlığını sağlamak amacıyla alttaki hücrede bir adet o-ring bulunmaktadır. Ayrıca filmlerin alt hücreye temas eden kısmına vazelin sürülerek sızdırmazlık sağlanmıştır.

Oksijen gazı geçiş hızını belirlemek amacıyla üst hücredeki hava azot gazı ile yer değiştirilerek oksijen gazı miktarı sıfırlanmış, hücrenin gaz giriş ve çıkış kısımları kapatılmıştır. Test süresince alt hücreden 10 mL/dk akış hızında oksijen gazı geçirilmiştir. Belirli bir süre sonra filminden geçerek üst hücrede biriken oksijen gazı yüzde miktarı (v/v) tepe boşluğu oksijen gazı ölçüm cihazı (Oxybaby M+, Witt-Gasetechnik GmbH & Co KG, Witten, Almanya) ile ölçülmüştür. Aşağıdaki Formüle (3.3) göre filmlerin oksijen gazı geçirgenliği hesaplanmıştır.

$$P = (V \times L) / (A \times t \times \Delta P) \quad (3.3)$$

P: Geçirgenlik (cm³ mm) / (m² gün atm)

V: Geçen gazın hacmi (Üst hücrenin hacmi (159.04 cm³) x ölçülen yüzde oksijen miktarı)

L: Film kalınlığı (mm)

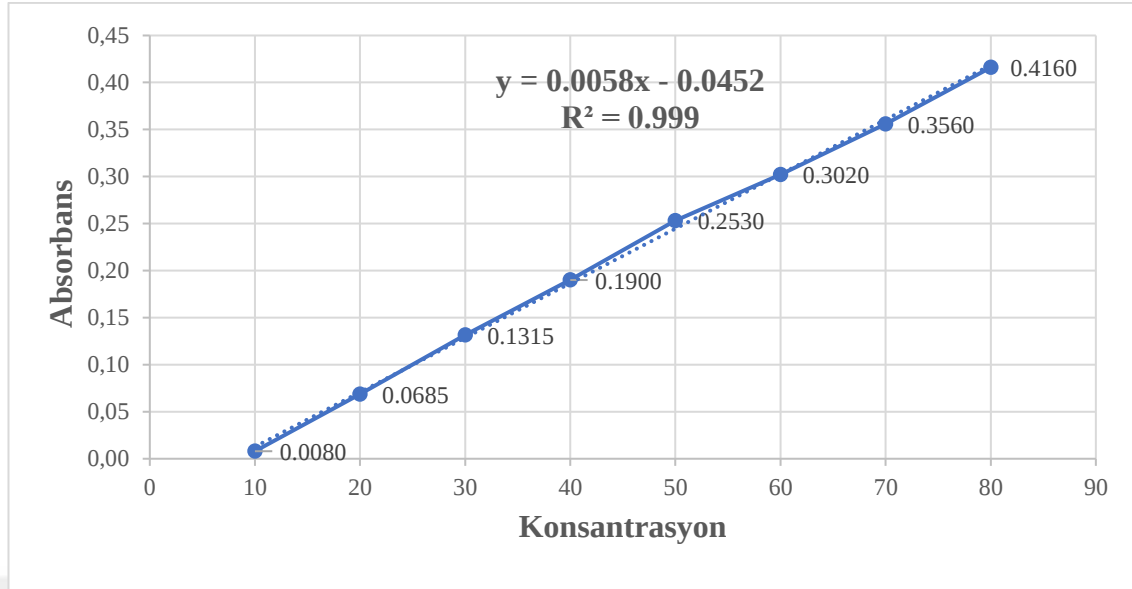
t: Zaman (gün)

A: Efektif film alanı (0.0636 m²)

ΔP : Kısmi basınç farkı (1 atm)

3.2.5. Filmlerin antioksidan aktivitesinin belirlenmesi

Filmlerin antioksidan özellikleri DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) radikalinin indirgenmesi yöntemine göre spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Fernández-León vd. 2013; Hanani vd. 2019). Filmlerden antioksidanların ekstraksiyonu için 1 g film örneği parçalanarak santrifüj tüpüne aktarılmış ve 25 mL metanol eklenerek 4 C° de bir gün bekletilmiştir. Analiz öncesi film/metanol çözeltisi Ultra Turrax® T25 (IKA, Staufen, Almanya) ile 1000 rpm’de 3 dakika homojenize edildikten sonra, 5 dakika 7500 rpm’de santrifüj (Eppendorf 5430, Hamburg, Almanya) edilmiştir. Elde edilen ekstrakt metanolla 400 kat seyreltilip, 50 µL’lik kısmı 1.5 mL santrifüj tüplerine aktarılmış ve üzerlerine 950 µL metanol içerisinde taze hazırlanmış DPPH çözeltisi (60 µM) ilave edilmiştir. 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra çözeltinin absorpsansı saf metanole karşı 517 nm dalga boyunda spektrofotometrede (UV-1800 UV spektrofotometre Shimadzu, Kyoto, Japonya) okutulmuştur. Hazırlanan örneklerle DPPH çözeltisi (60 µM) arasındaki absorpsans farkları ölçülmüştür. Örneklerin antioksidan aktivitesi bu absorpsans farkları kullanılarak, farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış troloks (6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilikasit) ile elde edilen eğri yardımıyla µmol troloks eşdeğer antioksidan aktivite (TEAA)/g kuru örnek ağırlığı cinsinden hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. Trolox standardına ait absorbans-konsantrasyon grafiği ve eğri denklemi

3.2.6. Filmlerde su buharı geçirgenliği tayini

Su buharı geçirgenliği (SBG) ölçümleri gravimetrik olarak ASTM standart metot E 96-95 (ASTM, 1995a) modifiye edilerek yapılmıştır. Bu amaçla 80 mm çapında ve 25 cm yüksekliğindeki pleksiglas su buharı geçirgenliği ölçüm kaplarına 90 mL saf su doldurulmuştur. 10 cm çapında dairesel olarak kesilen filmler, su buharı geçirgenliği ölçüm kabı üzerine, kap ile film arasında hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde vazelin ile yapıştırılmıştır. Daha sonra filmin üstüne sıkıştırma halkası yerleştirilmiştir (Şekil 3.5). Kaplar içerisinde 150 m/dk. hava akımı olan 25°C sıcaklıkta ve %50 bağıl neme sahip iklimlendirme kabine (ID 400 Nüve, Ankara, Türkiye) konmuştur. Örneklerin dengeye gelmesi için yeterli süre beklendikten sonra her 2 saatte bir tartım yapılarak, kaplarda meydana gelen ağırlık değişimi bulunmuştur (Mchugh vd. 1993; Ryu vd. 2002).

Kaplardaki ağırlık değişiminin zamana bağlı grafiği çizilip, grafiğin eğimi hesaplanmıştır. Su buharı geçirgenlik hızı (SBGH), eğimin aktif film yüzey alanına bölünmesi ile bulunmuş (Formül 3.4) ve su buharı geçirgenliği de Formül 3.5'e göre hesaplanmıştır (Mchugh vd. 1993; Parris vd. 1997).

$$SBGH = \left(\frac{Eğim}{Alan} \right) \quad (3.4)$$

SBGH: Su buharı geçirgenliği hızı (g/sa.m²)

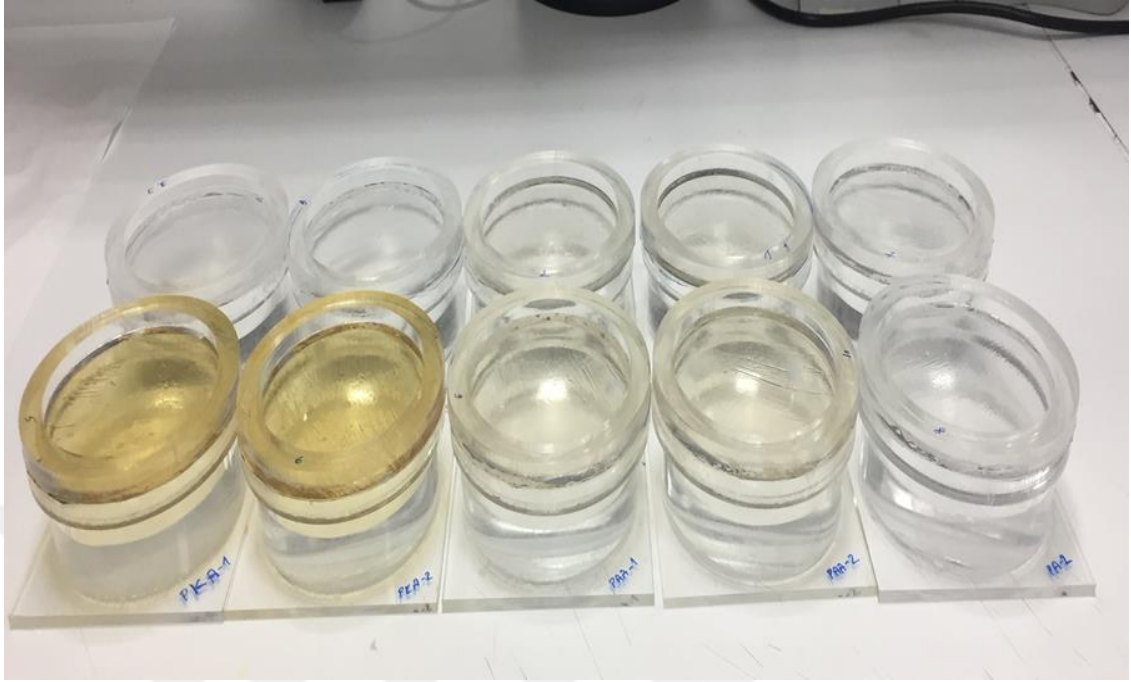
$$SBG = (SBGH \times L) / (p_1 - p_2) \quad (3.5)$$

SBG: Su buharı geçirgenliği (g.mm)/(sa.kPa.m²)

L: Film kalınlığı,

p₁:Kap içerisindeki su buharı kısmi basıncı (3.169 kPa)

p₂: Dış ortamdaki su buharı kısmi basıncı (1.585 kPa)



Şekil 3.5. Su buharı geçirgenliği tayini için kullanılan ölçüm kapları ve kaplara yerleştirmiş film örnekleri

3.2.7. Filmlerin mekanik özellikleri

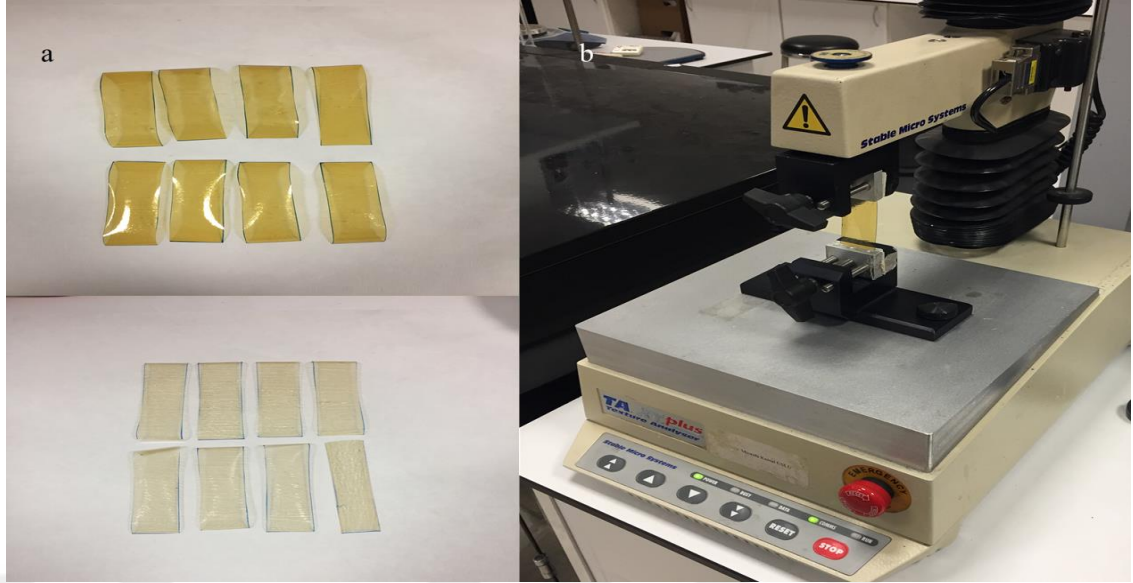
Filmlerin mekanik özellikleri germe testi yapılarak ölçülmüştür. 100x25 mm boyutlarında kesilen örnekler 25°C’de %50±3 nispi nemde çalışan iklimlendirme dolabında (ID 400 Nüve, Ankara, Türkiye) 5 gün süreyle şartlandırılmıştır. Şartlandırılan örneklerde gerilme mukavemeti (GM) ve % uzama miktarı (%UM), ASTM standart metot D 882-91 (1995)’e göre tekstür analiz cihazı (TA-XT plus, Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) kullanılarak yapılmıştır. Biri sabit plakaya diğeri hareketli yük hücresine bağlı iki çene arasına sıkıştırılan örnekler de 1 mm/saniye hızla germe testi yapılmıştır. İki çene arası başlangıç mesafesi 50 mm’ye ayarlanmıştır.

Test sırasında 50 kg’lık yük hücresi kullanılmış ve cihaz analize 5 g kuvvet algılandıkça başlamıştır. Test sonuçları Texture Exponent 32 (Stable Micro Systems, Surrey, İngiltere) yazılım programı tarafından “kuvvet-film uzama miktarı grafiğine” dönüştürülmüş ve algılanan maksimum kuvvet (N) ve film kopuncaya kadar filmde gerçekleşen uzama miktarı (mm) hesaplanmıştır (EK-1). Germe testinde kullanılan filmlere ve çenelere ait görseller Şekil 3.6’da verilmiştir.

Aşağıda verilen Formül 3.6 ve Formül 3.7 kullanılarak gerilme mukavemeti (GM) ve kopma anındaki % uzama miktarı (UM) bulunmuştur (Cho ve Rhee 2002).

$$GM \text{ (Pa)} = \frac{\text{Algılanan Maksimum Kuvvet (N)}}{\text{Başlangıç Film Kesit Alanı (m}^2\text{)}} \quad (3.6)$$

$$\% \text{ UA} = \frac{\text{Uzama Miktarı}}{\text{Başlangıç Uzunluğu}} \times 100 \quad (3.7)$$



Şekil 3.6. Germe testinde; a. Kullanılan filmler, b. Kullanılan çeneler ve test aşaması

3.2.8. Yer fıstığı kompozisyonunun belirlenmesi

Kavrulmuş tuzlu iç yer fıstığı kompozisyonu (yağ, protein, kül, nem içeriği) standart metotlara göre belirlenmiştir (AOAC 2000).

Toplam yağ içeriği

Örneklerin toplam yağ içerikleri Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile belirlenmiştir (AOAC 2000). İçerisine 2-3 adet cam boncuk atılan 500 mL hacimli yağ balonları 105 °C’de 2 saat kurutulmuş ve oda sıcaklığına geldikten sonra daraları alınmıştır. Kartuş içerisine 5 gram yer fıstığı örneği tartılmış, kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Hekzan kullanılarak 5 saat süre ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda balonun içerisinde kalan çözgen, 45°C’de 30 dk. rotary evaporatör (Laborota 4000 Heidolph, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Almanya) ile uzaklaştırılmış, balon 105 °C’deki etüvde 1 saat daha bekletilip soğutulduktan sonra tekrar tartılmıştır. Toplam lipid içeriği yüzde olarak aşağıdaki Formül 3.8 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam lipid içeriği (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m} * 100 \quad (3.8)$$

m_1 : Balon darası (g),

m_2 : Örnek yağını içeren balon ağırlığı (g),

m : Örnek ağırlığı (g)

Protein analizi

Protein analizi Kjeldahl yöntemine göre yapılmıştır (AOAC 2000). 3 ± 0.0001 g yer fıstığı örneği tartılarak yakma tüpüne alınmıştır. Üzerine 2 adet Kjeldahl tabletleri (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) ve 15 mL derişik sülfürik asit (%98) çözeltisi

eklenmiştir. Yakma düzeneğine yerleştirilen tüp 250 °C’de 15-20 dakika ön yakma işlemini yapılmıştır. Daha sonra sıcaklık 400 °C’ye getirilerek yaklaşık 45 dakika asıl yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yakma tüpündeki örnekler berrak yeşil rengini alınca yakma işlemi sonlandırılmış ve tüp 40 °C’ye kadar soğutulmuştur. Daha sonra yakma tüpü damıtma cihazına (UDK 129 Velp Scientifica, Usmate, İtalya) takılmış, üzerine 50 mL saf su ve 50 mL %30’luk sodyum hidroksit çözeltisi eklenerek 5 dakika damıtma işlemi yapılmıştır. Damıtılan örnekler 500 mL’lik 30 mL %3’lük borik asit ve indikatör içeren bir erlenmayer içerisinde toplanmıştır. Damıtma işlemi sonrası oluşan amonyum borat miktarı 0.1 N sülfürik asitle titrasyonu ile belirlenmiş, % azot miktarı (Formül 3.9) ve % protein miktarı hesaplanmıştır (Formül 3.10). Aynı işlemler şahit numune için de yapılmıştır.

$$\% \text{ Azot miktarı } \left(\frac{g}{100g} \right) = ((V1 - V2) \times N \times 0.014/m) \times 100 \quad (3.9)$$

$$\% \text{ Protein miktarı} = \% \text{ Azot miktarı} \times 5.46 \quad (3.10)$$

V₁: Titrasyonda harcanan 0.1 N sülfürik asit miktarı (mL)

V₂: Şahit numune için titrasyonda harcanan 0.1 N sülfürik asit miktarı (mL)

N: Sülfürik asit çözeltisinin normalitesi

m: Örnek miktarı

5.46: Yer fıstığı için azottan proteine dönüşüm katsayısı (Cemeroğlu 2010).

Kül tayini

Yaklaşık 5 g öğütülmüş yerfıstığı darası alınmış kroze içerisine tartılmış ve kül fırında 600°C’de 3 saat yakılmıştır. İşlem sonunda kalan kalıntı miktarı tartılarak kül miktarı tespit edilmiştir (AOAC 2000).

Nem tayini

Yaklaşık 5 g öğütülmüş yerfıstığı darası alınmış cam petri içerisine tartılmış ve etüvde 105° C’de sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. İşlem sonunda kurutulmuş örnekler tekrar tartılarak aradaki farktan nem miktarı hesaplanmıştır (AOAC 2000).

3.2.9. Yer fıstığı ambalajlamasında kullanılacak filmlerin üretimi ve yer fıstığının ambalajlanması

PKAs, PAAs ve PK3 (sodyum askorbat (As), nar kabuğu ekstraktı (N) ve yeşil çay ekstraktı (Y) içeren film) filmleri yer fıstığı ambalajlanmasında kullanılmak üzere seçilmiştir.

Filmlerin üç tarafı ısı olarak (yaklaşık 140°C ve 7 s.) yapıştırılarak (LYK, İmpulse sealer) ambalaj haline getirilmiştir (EK-2). Her bir ambalaja 90-100 g kavrulmuş tuzlu iç yer fıstığından konulmuştur (EK-3). Poşetlerin ağzı, başlangıç gaz içeriği %5

oksijen ve %95 azot olacak şekilde ayarlandıktan sonra modifiye atmosfer paketleme makinesi (KV-600, Lipovak, Sakarya, Türkiye) ile kapatılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Yer fıstığı ambalajlama aşamaları; a) aktif kompozit film; b) ısı yapıştırılarak poşet haline getirilmiş film; c) ambalajlanmış yer fıstığı

Kontrol grubu (K) olarak ayrılan yer fıstıkları düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) poşet içerisinde normal atmosfer koşullarında depolanmıştır. Ayrıca %5 oksijen ve %95 azot gazı altında polipropilen kompozit filmi (P) ve azot gazı altında LDPE/Al kompozit filmiyle (T) ambalajlanan kavrulmuş tuzlu iç yer fıstığı (Çelik, Antalya, Türkiye) kıyaslama amacıyla denemeye alınmıştır. Tüm yer fıstıkları 8 ay boyunca depolanmış, 0. 2. 4. 6. ve 8. aylarda yer fıstıkların kalitesinin belirlenmesi amacıyla analizler gerçekleştirilmiştir.

3.2.10. Yer fıstığı ambalajlarındaki oksijen gazı miktarının tespiti

Örneklerin konulduğu ambalajların içerisindeki oksijen gazı miktarı (%) depolama boyunca iki ayda bir tepe boşluğu oksijen gazı ölçüm cihazı (Oxybaby M+, Witt-Gasetechnik GmbH & Co KG, Witten, Almanya) ile ölçülmüştür. Ambalaj içerisindeki oksijen gazı miktarının (%) zamana göre değişimi gözlenmiştir.

3.2.11. Yer fıstıklarında su aktivite (aw) değerlerinin ölçülmesi

Öğütülmüş farklı yer fıstığı örneklerinin (K, P, T, PKAs, PAAs, PK3) su aktivitesi, su aktivite tayin cihazı (Labswift-aw Novasina AG, Lachen, İsviçre) ile 0., 2., 4., 6. ve 8. aylarda belirlenmiştir.



Şekil 3.8. Yer fıstığı su aktivite değerinin belirlenmesine ait görsel

3.2.12. Yer fıstıklarında L^* , a^* ve b^* renk değerlerinin belirlenmesi

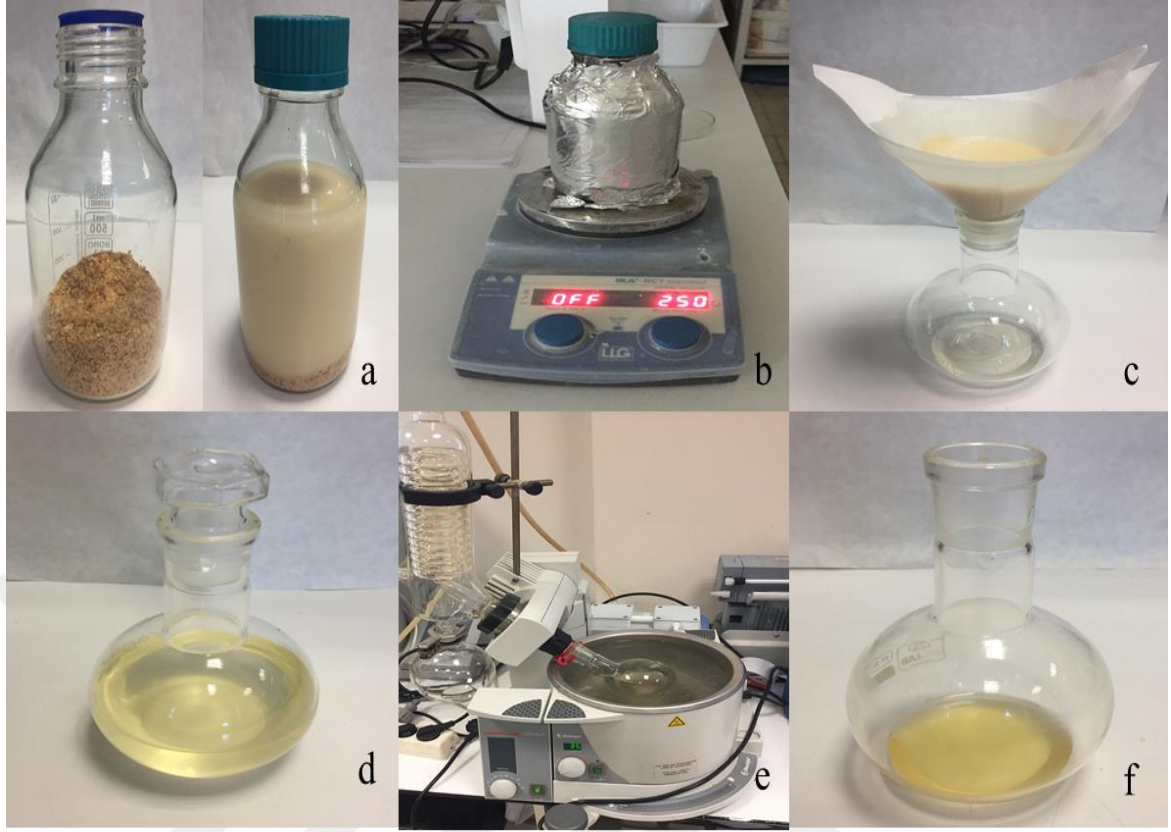
Kavrulmuş tuzlu yer fıstığı örnekleri öğütüldükten sonra (Arzum Clipper, İstanbul, Türkiye) L^* , a^* ve b^* renk değerleri, renk ölçüm cihazı (Minolta CR 400, Osaka, Japonya) ve CIA-Lab renk skalası esas alınarak belirlenmiştir. CIA-Lab renk skalası üç boyutlu renk ölçümünü esas almaktadır ve buna göre $L = 0$ ile 100 arası siyahlık ve beyazlık, $a = -80$ ile $+100$ arası yeşillik ve kırmızılık, $b = -80$ ile $+70$ arası mavilik ve sarılık durumunu göstermektedir. Her ölçümden önce cihaz beyaz kalibrasyon plakası ($L: 95.24$, $a: -0.31$ ve $b: 3.02$) ile kalibre edilerek kullanılmıştır (Kim vd. 2002).

3.2.13. Lipit oksidasyonu takibi

Kavrulmuş tuzlu iç yer fıstığı örneklerinde lipit oksidasyonu takibi; serbest yağ asitliği, peroksit değeri, p -anisidin değeri, konjuge dien değeri ve uçucu bileşen miktarı (hekzanal, pentanal ve oktanal) belirlenerek yapılmıştır. Uçucu bileşen miktarının belirlenmesinde yer fıstığı, diğer analizlerde ise yer fıstığı yağı kullanılmıştır.

3.2.13.1. Yer fıstığı yağı ekstraksiyonu

80 g yer fıstığı kahve öğütücüsü ile (Arzum Clipper, İstanbul, Türkiye) öğütülmüş ve üzerine 400 mL n-hekzan eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında 6 saat manyetik karıştırıcıda (IKA® RCT CL, IKA®-Werke GmbH & CO. KG, Staufen, Almanya) bekletilmiştir. Karışım daha sonra kaba filtre kâğıdından süzölmüş, filtre kâğıdında hiç tortu kalmayacak şekilde tekrar tekrar taze n-hekzan ile yıkanmıştır. Çözücü, 35°C'de vakumlu döner buharlaştırıcı (Heidolph, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Almanya) ile uzaklaştırılarak, analizlerde kullanılacak yer fıstığı yağı elde edilmiştir (López-Duarte ve Vidal-Quintanar 2009).



Şekil 3.9. Yer fıstığı yağı ekstraksiyon aşamaları; a) yer fıstığının öğütülmesi ve hekzan eklenmesi; b) karıştırma işlemi; c) süzme işlemi; d) yağ ve hekzan karışımı; e) evaporasyon işlemi; f) yer fıstığı yağı

3.2.13.2. Serbest yağ asitliği

5 g yer fıstığı yağı üzerine 75 mL etil alkol/dietil eter (1:1) karışımından ilave edilerek yağ örneğinin tamamen çözünmesi sağlanmış, 0.1 N etanollü potasyum hidroksit ile fenolftalein (%1 fenolftalein/etanol çözeltisi) indikatörü eşliğinde titrasyon gerçekleştirilmiştir. Serbest yağ asitliği miktarı % oleik asit cinsinden ve asitlik değeri aşağıdaki 3.11 ve 3.12 eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır (Anonim 1999).

$$\text{Serbest yağ asitliği (\% oleik asit)} = (V \times N \times F \times 100) / (m \times 1000) \quad (3.11)$$

$$\text{Asitlik Değeri (mg KOH/g yağ)} = (V \times 56.11 \times N) / m \quad (3.12)$$

V: Harcanan 0.1 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisinin hacmi (mL)

N: Kullanılan etanollü potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi (0.1 N)

F: Sonuçların ifade edileceği serbest yağ asidinin eşdeğer ağırlığı (oleik asit için 282 mL KOH/g oleik asit)

m: Yağ örneğinin ağırlığı (g)

56.11: Potasyum hidroksitin molekül ağırlığı (mg/mmol)

3.2.13.3. Peroksit değeri

Peroksit değeri, 1000 g örneğin içerdiği peroksit miktarının miliekivalent (meq) cinsinden ifade edilmesidir. Peroksit değeri titrimetrik olarak AOCS Standart Metoduna Cd8– 53 (1998)’e göre belirlenmiştir. Peroksit değerinin tespit edilmesi için erlenmayer içerisine tartılan 5 ± 0.05 g yer fıstığı yağı üzerine 30 mL asetik asit: kloroform karışımı (3:2) eklenerek yağın iyice çözünmesi sağlanmış, daha sonra 0.5 mL potasyum iyodür ilave edilerek 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Süre sonunda erlenmayer içerisine 30 mL saf su ve %1’lik nişasta çözeltisi eklendikten sonra oluşan mor renk kaybolana kadar 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler kör örnek içinde yapılmış ve peroksit değeri aşağıdaki Formül 3.13 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit sayısı (meq/kg)} = ((S - K) * N * 1000) / m \quad (3.13)$$

S: Örnek için harcanan sodyum tiyosülfat hacmi (mL)

K: Kör için harcanan sodyum tiyosülfat hacmi (mL)

N: Sodyum tiyosülfatın normalitesi

m: tartılan yer fıstığı yağı miktarı (g)

3.2.13.4. ρ -anisidin değeri

ρ -anisidin değeri yağlarda lipit oksidasyonu sonucu oluşan aldehitlerin miktarı hakkında fikir vermektedir. ρ -anisidin değeri spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir 1 ± 0.001 g yer fıstığı yağı üzerine 25 mL izooktan (2,2,4-trimetil pentan) eklendikten sonra spektrofotometrede (Carry 60 UV-Vis Agilent Technologies, Santa Clara, Amerika Birleşik Devletleri) 350 nm dalga boyunda, izooktan kör çözelti çözeltisine karşı absorbens değeri ölçülmüştür. Daha sonra izooktan-yağ çözeltisinden 5 mL alınarak üzerine 1 mL ρ -anisidin çözeltisi (2.5 g ρ -anisidin/1000 mL asetik asit) ilave edilmiş, kör örnek 5 mL izooktan üzerine 1 mL ρ -anisidin çözeltisi eklenerek hazırlanmıştır. Çözeltiler 10 dk. bekletildikten sonra kör çözelti ile cihaz sıfırlanarak, çözeltinin 350 nm dalga boyunda absorbens değeri ölçülmüştür. Elde edilen absorbens değerleri metotta belirtilen Formül 3.14’de yerine konularak ρ -anisidin değeri hesaplanmıştır (Paquot 2013).

$$\rho - \text{anisidin değeri} = (25 * (1.2A_s - A_b)) / m \quad (3.14)$$

As: Yağ çözeltisinin ρ -anisidin ile reaksiyonu sonrası absorbens değeri

Ab: Yağ çözeltisinin absorbensı

m: Örnek miktarı (g)

3.2.13.5. Konjuge dien değeri

Konjuge dien değeri spektrofotometrik yöntemle Paquot (2013)’e göre belirlenmiştir. Analiz için 25 mL hacimli balon joje içerisine 0.25 g yer fıstığı yağı tartılarak balon hacim çizgisine kadar siklohekzan ile tamamlanmıştır. Çözeltinin

absorbansı 232 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Carry 60 UV-Vis Agilent Technologies, Santa Clara, Amerika Birleşik Devletleri) saf çözücüye karşı ölçülmüştür. Absorbans değerlerinin 0.2 ve 0.8 arasında olabilmesi için, gerektiğinde seyreltmeler sikloheksan ile yapılmıştır. Konjuge dien değerleri aşağıdaki Formüller 3.15 ve 3.16 (Chun vd. 2005) ile hesaplanmıştır.

$$K\lambda = E\lambda / (c \times s) \quad (3.15)$$

$$C_2 = (K_{232} - 0.007) \times 0.84 \quad (3.16)$$

$K\lambda$: 232 nm dalga boyundaki özgül soğurma değeri

$E\lambda$: 232 nm dalga boyunda ölçülen örneğin absorbans değeri

c : Yağ çözeltisinin konsantrasyonu (g/L)

s : Kuvartz küvetin genişliği (cm)

C_2 : Konjuge dien değeri (%)

3.2.13.6. Yer fıstığında uçucu bileşen analizi

Yer fıstığında lipit oksidasyonu sonucu oluşan uçucu bileşenlerin (hekzanal, pentanal, oktanal) analizi GC-MS (QP2010-Plus, Shimadzu, Japonya) kullanılarak yapılmıştır. Uçucu bileşenler statik tepe boşluğu katı faz mikroekstraksiyon (HS-SPME) yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. 5 g ağırlığındaki yer fıstığı numuneleri, bir öğütücü (Arzum Clipper, İstanbul, Türkiye) ile 10 sn. öğütülmüştür. Öğütülen 1 g yer fıstığı 20 mL hacimli vialle aktarılmış, vialler silikon kauçuk teflon kapaklarıyla hemen kapatılmış ve cihazın enjeksiyon ünitesine yerleştirilmiştir. 70°C sıcaklıkta ekstraksiyon işleminden sonra 250 d/dk hızda karıştırılan vialler 5 dk inkübasyona bırakılmış ve 20 dk boyunca uçucu bileşenlerin 50/30 µm divinilbenzen-karboksen-polidimetilsiloksan fiber (Supelco, Pensilvanya, ABD) tarafından absorbe olması sağlanmıştır. Uçucu bileşenlerin desorpsiyonu için fiber 5 dk süre ile enjeksiyon bloğuna yerleştirilerek analiz başlamıştır. GC-MS analiz koşulları aşağıda verilmiştir.

Taşıyıcı gaz: He (70 kPa, 1.29 mL/dk)

Enjeksiyon modu: Split 100

Enjeksiyon blok sıcaklığı: 250°C

Kolon: TRB5-MS

Fırın sıcaklık programı: 40°C (1 dk bekleme), 20°C/dk hızla 120°C yükselme (8 dk bekleme), 20°C/dk hızla 240°C'ye yükselme (2 dk bekleme)

Arayüzey sıcaklığı: 250°C

İyon kaynağı sıcaklığı: 200°C

Kütle aralığı: 35-300 amu

Tarama hızı: 0.45 s⁻¹

Örnekte belirlenen uçucu bileşenlerin kromatografideki pik alanları cihaz yazılımı (GCMSolution 5.60) ile hesaplanmıştır. Bileşenlerin tanımlanması ve alıkonma zamanları kütle spektrumlarının cihaz yazılımında bulunan Wiley 7 ve NIST 02 kütüphanelerine benzetilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Sanches-Silva vd. 2004). Bu analiz PKAs, T ve K örnek grupları için yapılmıştır.

3.2.14. Duyusal değerlendirme

Duyusal değerlendirme depolamanın 6. ve 8. aylarında yapılmıştır. Duyusal değerlendirmede “İkili Gruplanmış Sıralama Testi” (Çeşitli Sayıdaki Örneklerin Tüm Olası İkilerinin Friedman Analizi ile Karşılaştırılması) kullanılmıştır. Yer fıstıkları A (PKAs), B (PK3), C (PAAs), D (T) ve E (K veya P) harfleriyle kodlanmıştır. Parantez içerisindeki harfler yer fıstığının hangi ambalaj içerisinde yer aldığını göstermektedir.

İkili gruplanmış sıralama testi, Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans ve doktora öğrencileri arasından seçilen 20 paneliste yaptırılmıştır. 5 farklı örneğin tüm ikilerinden oluşan on setlik bir grup (AB, AC, AD, AE, BC, BD, BE, CD, CE, DE vb.) oluşturulmuş ve duyusal analiz için panelistlere sunulmuştur. Panelistlerden, her bir set içerisinde yer alan ikilileri ayrı ayrı değerlendirmeleri; ikililer içerisinde en beğendiklerini görünüş, koku, acı tat ve okside tat gibi kriterleri göz önünde bulundurarak Çizelge 3.4’teki duyusal analiz formunu doldurmaları istenmiştir (Meilgaard vd. 2006).

Panelistlerin değerlendirmeleri sonucunda seçilen her bir örneğe 1 puan verilerek Çizelge 3.5’teki örneğe benzer bir çizelge hazırlanmıştır. Daha sonra her bir örneğe ait toplam puan, Formül (3.17) ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara “Friedman’s T Testi” uygulanmış, T değeri Formül (3.18) ile bulunmuştur. T değeri “Ki-Kare Değerleri Dağılımında Değişik Serbestlik Dereceleri ve Değişik Olasılıklar için Kritik Değerler” tablosundan bulunan T_k^1 (Kritik T değeri) ile karşılaştırılmış; örnekler arasındaki fark Formül (3.19) kullanılarak tespit edilmiştir.

1 T_k değeri $\alpha=0.01$ için 13.3, $\alpha=0.05$ için 9.49’dur.

Çizelge 3.4. Duyusal analiz formu

İKİLİ GRUPLANMIŞ SIRALAMA TESTİ			
İSİM:	Yaş:	TARİH:	
ÖRNEK TÜRÜ: Tuzlu kavrulmuş iç yer fıstığı			
ÖZELLİK: Genel Beğeni			
<u>ACIKLAMALAR</u>			
1. Size sunulan ve 10 setten oluşan örnekleri aşağıda verilen kod bölümüne tabaktaki sırasıyla not ediniz.			
2. Soldaki ilk örnek çiftinden başlayarak örnek setlerini sırasıyla tadınız.			
3. Set içerisindeki örnekleri genel beğeni açısından değerlendiriniz.			
4. Set içerisinde hangi örneği daha çok beğenmişseniz kodunu genel beğeni kısmının altına yazınız.			
5. 10 set bitinceye kadar değerlendirme işlemine devam ediniz. Damak tadınızın karıştığını hissettiğinizde ağızınızı su ile çalkalayınız. Lütfen bütün örnekleri değerlendiriniz.			
<u>SET NUMARASI</u>	<u>SOLDAKİ KOD</u>	<u>SAĞDAKİ KOD</u>	<u>GENEL BEĞENİ</u>
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
Not: Örnekler arasında karar veremiyorsanız, tahmin yapınız. Seçtiğiniz örneğin seçilme nedenini ve örneklerin farklı özelliklerine göre olumlu ve olumsuz bir durum varsa görüş kısmında belirtebilirsiniz.			
<u>GÖRÜŞLER</u>			

Çizelge 3.5. Panelistlerin tercihlerini gösteren puan tablosu

Satır (Genel beğeni)	Sütun				
	A	B	C	D	E
	A	-			
	B		-		
	C			-	
	D				-
	E				

Hücrelerdeki her bir puan; o hücrenin bulunduğu satırdaki örneğin, sütundaki örneğe göre panelistler tarafından kaç kere tercih edildiğini göstermektedir.

$$\text{Bir örneğe ait toplam} = \text{Satırlar toplamı} + 2(\text{Sütunlar toplamı}) \quad (3.17)$$

$$T = (4/pt) \sum_{i=1}^t R^2 - (9p[t-1]^2) \quad (3.18)$$

T : Friedman's T değeri

p : Panelist sayısı

t : Örnek (muamele) sayısı

R^2 : Örnek toplamlarının karesi

$$\text{HSD} = q_{\alpha,t,\infty} \sqrt{pt/4} \quad (3.19)$$

HSD: Tukey'in dürüst anlamlılık fark değeri

$q_{\alpha,t,\infty}$: Tukey HSD Çoklu Karşılaştırma Prosedürü için α üst kritik değerleri

$$q_{0.01,5,\infty} = 4.60$$

p : Panelist sayısı

t : Örnek (muamale) sayısı

3.3. İstatistiksel Analiz

Çalışma iki tekerrürlü, analizler ise paralelli olarak yapılmıştır. Çalışma film analizleri ve yer fıstığı analizleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Film analizlerinin her biri analizin amacına göre farklı film gruplarıyla yapılmıştır. Yer fıstığı analizleri ise aynı örnek grupları (kontrol, P, T, PAAs, PKAs, PK3) için farklı depolama sürelerinde (0., 2., 4., 6., ve 8. ay) belirlenmiştir. Elde edilen verilere Varyans Analizi (ANOVA) uygulanmış, önemli bulunan ana varyasyon kaynakları ortalamaları Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine tabi tutulmuştur. Varyans analizlerinde güven sınırı %95 ve %99, Duncan Çoklu Karşılaştırma testlerinde ise güven sınırı %95 olarak alınmıştır (Düzgüneş vd. 1987).

Varyans analizi ve Duncan çoklu karşılaştırma testi SAS Institute (Cary, NC, ABD) tarafından hazırlanan “The SAS system for Windows V9” isimli istatistiksel yazılım programı kullanılarak yapılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aktif Kompozit Film Üretim Çalışmaları

4.1.1. Plastik filmin belirlenmesi

Bu çalışmada oksijen tutucu özellik gösteren çok katmanlı aktif kompozit film üretimi hedeflenmiştir. Bu aktif kompozit filmin ilk katmanı plastik film ve ikinci katmanı antioksidan içeren yenilebilir filmden oluşacak şekilde planlanmıştır. Bu amaçla ilk önce en uygun plastik malzeme ve yenilebilir film üretiminde kullanılacak en uygun polimer madde belirlenmiştir.

Mevcut plastik filmler içerisinde oksijen gazı geçirgenlikleri dikkate alınarak seçim yapılmış ve çok katmanlı aktif kompozit film üretiminde hangi plastik filmin kullanılacağına karar verilmiştir. Bu plastik filmler; 50 µm CLDPE, 80 µm kalınlığında LDPE/PA, 30 µm kalınlığında BOPP ve 65 µm kalınlığında polipropilen/polietilen terafitalat kompozit (PP/PET) filmleridir. Bu filmlere ait oksijen gazı geçirgenlik değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Plastik film çeşidine göre oksijen gazı geçirgenlik değerleri istatistiki açıdan önemli ($P < 0.01$) derecede farklılık göstermiştir (Çizelge 4.2). Bu değerlere göre en düşük oksijen gazı geçirgenlik değerine 65 µm kalınlığındaki P filminin sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Bu nedenle çalışmalarımızda çok katmanlı aktif kompozit film üretimi için en uygun filmin PP/PET kompozit filmi (P) olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 4.1. Plastik filmlere ait oksijen gazı geçirgenlik değerleri

Film	Oksijen miktarı (%)	Film Kalınlığı (mm)	Süre (saat)	Geçirgenlik (cm ³ mm/m ² gün atm)
PP/PET	0.6	0.065	21	11.14
	0.7	0.065	24	11.38
LDPE/PA	1.3	0.080	24	26.00
	0.9	0.080	21	20.57
BOPP	4.8	0.030	20	43.20
	4.7	0.030	18	47.00
CLDPE	2.7	0.050	5	162.00
	2.8	0.050	5	168.00

Çizelge 4.2. Plastik filmlerin oksijen gazı geçirgenlik değerlerine uygulanan varyans analizi

Varyasyon kaynakları	Oksijen gazı geçirgenliği (cm ³ mm/m ² gün atm)		
	S.D	K.O	F
Film içeriği	4	9976.80	801.68*
Hata	3	12.45	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.3. Plastik filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları (± standart sapma)

Film içeriği	N	Oksijen gazı geçirgenliği (cm ³ mm/m ² gün atm)
PP/PET	2	11.26±0.17 ^d
LDPE/PA	2	23.29±3.84 ^c
BOPP	2	45.11±2.69 ^b
CLDPE	2	165.00±4.24 ^a

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Literatürde LDPE filminin oksijen gazı geçirgenliği 165.354 cm³ mm/m² gün atm olarak bildirilmiştir (Butler ve Morris 2016) ve çalışmamızda elde ettiğimiz CLDPE filmine ait sonuçla aynıdır. BOPP filminin oksijen gazı geçirgenliği normal PP filmine göre yaklaşık 2 kat daha düşüktür ve 38 cm³ mm/m² gün atm olarak tespit edildiği bildirilmiştir (Breil 2016). Bu değer BOPP filmine ait elde ettiğimiz 45.11 cm³ mm/m² gün atm sonucu ile uyumludur. Poliamid (PA, 1.024 cm³ mm/m² gün atm ve poletilen terafitalat (PET, 1.38 cm³ mm/m² gün atm)' ın oksijen gazı geçirgenliği oldukça düşük ve birbirine yakındır (Butler ve Morris 2016). PA etkisi ile LDPE/PA kompozit filminin, PET etkisi ile PP/PET kompozit filminin oksijen geçirgenliği değerleri LDPE ve PP filmlerine göre düşmüştür. PP'nin gaz bariyer özelliği LDPE'ye göre daha düşüktür (Robertson 2013) ve bu çalışmada en düşük değer PP/PET filminde elde edilmiştir.

4.1.2. Yenilebilir film türünün belirlenmesi

Yenilebilir film üretimi için, sodyum kazeinat (K), sodyum aljinat (A), hidroksipropil metil selüloz (HPMC) ve gluten/soya proteini (G/S) karışım polimerleri kullanılmıştır. Gluten/soya proteini karışımından hazırlanan çözeltilerin asidik ortamda (pH=3) yeterince iyi karışmadığı belirlenmiştir. Ayrıca belirlenen plastik film (PP/PET kompozit filmi) üzerine bu yenilebilir filmlerden elde edilen çözeltiler dökülerek iletimle hidro-kurutma yöntemi (70°C) ile çok katmanlı kompozit filmler üretilmiştir. Ortalama 150 µm kalınlığındaki filmler iletimle hidro-kurutma yöntemiyle yaklaşık bir saat içerisinde kurumıştır. Bir başka çalışmada aynı kalınlıkta oleoresin içeren sodyum kazeinat bazlı filmlerin ise etüvde (60°C) 8 saatte kuruduğu bildirilmiştir (Küçüközet ve Uslu 2018). Genellikle oda koşullarında ortalama 100 µm kalınlığındaki filmlerin 24 gibi uzun sürelerde kuruduğu bilinmektedir (Arrieta vd. 2014).

Hızlı kurutma, aktif bileşen kayıplarını önleme, düşük kurulum ve işletim maliyeti gibi avantajlara sahip iletimle hidro-kurutma tekniği yenilebilir/aktif kompozit film üretiminde ilk kez kullanılmıştır.

PK, PA, PGS, PH, CLDPE/K ve CLDPE/GS filmlerinin oksijen gazı geçirgenlikleri tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Yenilebilir filmdeki polimer türüne ve plastik film tipine bağlı olarak oksijen gazı geçirgenlik değerleri farklılık ($P<0.01$) göstermiştir (Çizelge 4.5). En düşük oksijen gazı geçirgenliği sırasıyla PK ve PA filmlerinde $4.89 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün atm}$ ve $6.62 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün atm}$ olarak belirlenmiştir. Kazeinat ve aljinat içeren filmlerin HPMC içeren filme (PH) göre önemli ölçüde ($P<0.05$) farklı olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.6). Çalışmamızda polimerlerin çözelti oluşturma durumları ve oksijen gazı geçirgenlik değerleri göz önüne alınarak sodyum kazeinat (K) ve sodyum aljinatın (A) ambalaj üretiminde kullanılmasına karar verilmiştir.

Literatürde de bizim bulgularımıza benzer şekilde kazeinat (Chick ve Hernandez 2002) ve aljinatın (Jost ve Reinelt 2018); glüten (Gennadios vd. 1993), soya proteini (Brandenburg vd. 1993) ve HPMC'den (Akhtar vd. 2013) daha düşük oksijen gazı geçirgenliğine sahip oldukları bildirilmiştir. Aljinatın düşük oksijen gazı geçirgenliğine sahip olması, kendine has zincir yapısı ve aljinatı oluşturan guluronik asidin kuvvetli iyonik bağlar oluşturmamasından kaynaklanmaktadır (Jost ve Reinelt 2018).

Bir yenilebilir filmin kütle tranferi özellikleri difüzyon, çözünürlük ve geçirgenlik kavramlarıyla ifade edilmekte ve filmlerdeki gaz geçirgenliği doğrudan film üretiminde kullanılan polimer maddeye göre değişmektedir. Polimerin bariyer özelliklerini ise; kimyasal yapı, kohezif enerji yoğunluğu, serbest hacim, kristallik, polimer zincir yapısı ve çapraz bağlanma gibi faktörler belirlemektedir. Genel olarak protein bazlı filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri, özellikle iyonik olmayan polisakkarit filmlerden daha düşüktür (Miller ve Krochta 1997; Bonilla vd. 2012). Bu durum proteinlerin daha yüksek kohezyon enerjisi ve daha düşük serbest hacme sahip olmasını sağlayan daha fazla polar ve doğrusal (halka içermeyen) yapı göstermeleriyle açıklanmaktadır (Miller ve Krochta 1997). Protein filmler içerisinde de genel olarak kazeinat bazlı filmlerin, soya proteini, glüten ve peyniraltı suyu proteini bazlı filmlere göre daha düşük oksijen gazı geçirgenlik değerlerine sahip oldukları bildirilmiştir (Wihodo ve Moraru 2013). Ayrıca yenilebilir filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri sıcaklık ve bağıl nem gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Hong ve Krochta 2006).

Çizelge 4.4. Bazı çok katmanlı kompozit filmlere ait oksijen gazı geçirgenlik değerleri

Film	Oksijen miktarı (%)	Film Kalınlığı (mm)	Süre (saat)	Geçirgenlik (cm ³ mm/m ² gün atm)
PK	0.20	0.213	64	3.99
	0.30	0.225	70	5.79
PA	0.40	0.161	63	6.13
	0.50	0.149	63	7.10
PGS	0.50	0.197	64	9.23
	0.50	0.203	60	10.15
PH	1.10	0.158	66	15.80
	1.20	0.145	72	14.50
CLDPE/K	1.70	0.172	93	18.86
	1.50	0.178	72	22.25
CLDPE/GS	2.90	0.200	92	37.83
	2.60	0.204	68	46.80

PK: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film, PA: PET/PP kompozit filmi/sodyum aljinatlı film, PGS: PET/PP kompozit filmi/glüten-soya protein karışımı film, PH: PET/PP kompozit filmi/hidroksipropil metil selülozlu film, CLDPE/K: Koronalı düşük yoğunluklu polietilen filmi/sodyum kazeinatlı film, CLDPE/GS: Koronalı düşük yoğunluklu polietilen filmi/ gluten-soya proteini karışımı film.

Çizelge 4.5. Bazı çok katmanlı kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenlik değerlerine ait varyans analizi

Varyasyon kaynakları	Oksijen gazı geçirgenliği (cm ³ mm/m ² gün atm)		
	S.D	K.O	F
Film içeriği	5	385.42	61.76*
Hata	5	6.24	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.6. Bazı çok katmanlı kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film içeriği	N	Oksijen gazı geçirgenliği ($\text{cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün atm}$)
PK	2	4.89 $\pm$ 1.27 ^d
PA	2	6.62 $\pm$ 0.69 ^d
PGS	2	9.69 $\pm$ 0.65 ^{cd}
PH	2	15.15 $\pm$ 0.92 ^{bc}
CLDPE/K	2	20.56 $\pm$ 2.40 ^b
CLDPE/GS	2	42.32 $\pm$ 6.34 ^a

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $P < 0.05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.1.3. Oksijen tutucuların ve oranlarının belirlenmesi

Aktif kompozit film üretiminde oksijen tutucu olarak; sodyum askorbat (As), yeşil çay ekstraktı (Y), nar kabuğu ekstraktı (N), D- α - tokoferol (T) ve BHT (B) antioksidanları kullanılmıştır. İstenilen özellikte yenilebilir film hazırlayabilmek için aktif bileşenlerin belirli oranlarda karıştırılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda sodyum askorbat (Alves vd. 2017; Kurek vd. 2021), α - tokoferol (Bonilla vd. 2013; Anbinder vd. 2015; Zhang vd. 2020) ve BHT (Anbinder vd. 2015; Ashwar vd. 2015) için ideal oranın genellikle film oluşturu polimerin %10 ve %15'i kadar olduğu görülmektedir. Bu amaçla hazırlanan çözeltilere öncelikle film oluşturu polimerin %15'i kadar antioksidan ilave edilerek çok katmanlı aktif filmler üretilmiştir. Bu filmlerin içerisindeki antioksidanların etkinliğini belirlemek için sulu ortamda (23°C, RH %99) oksijen tutma kapasiteleri Shin vd. (2011) tarafından kullanılan yöntemle göre belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Sulu ortamda oksijen tutma kapasite değerleri susuz ortama göre (Çizelge 4.10) daha yüksek bulunmuştur.

Sulu ortamda (%99 RH) oksijen tutma kapasitesi değerleri antioksidan çeşidine göre bütün analiz günlerinde farklılık ($P < 0.01$) göstermiştir (Çizelge 4.8). Sodyum askorbat içeren PKAs ve PAAs filmlerin oksijen tutma kapasitesi sırasıyla 18.78 mL/g ve 10.23 mL/g olarak bulunmuştur. İki film arasında farklılık ($P < 0.05$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.9).

Ancak ambalajlanacak ürünler yer fıstığı gibi yağlı tohumlar yani kuru gıdalardır ve başlangıç su aktivite değeri (aw) 0.330 $\pm$ 0.005 olarak belirlenmiştir. Yer fıstığının bulunduğu ambalaj ortamının düşük nemli olmasından dolayı, oksijen tutma kapasitesi analizinin modifiye edilerek susuz ortam (oda koşullarındaki bağıl nem değeri) şartlarında gerçekleştirilmesinin daha doğru olacağı düşünülmüştür. Ayrıca film özellikleri, kullanılan antioksidanın film çözeltisine karışma yeteneği ve etkinliği (oksijen tutma kapasitesi) göz önüne alınarak sodyum askorbat, yeşil çay ekstraktı ve nar kabuğu tozu ekstraktının oranı %30'a çıkarılmıştır.

Çizelge 4.7. Bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasiteleri (%99 RH)

	Film ağırlığı (g)	7. gün mL/g	14. gün mL/g	21. gün mL/g	28. gün mL/g
PeAAs15	1.85	5.05	10.80	12.64	11.26
	2.08	4.50	8.79	11.24	9.19
PeAB	1.62	1.05	1.31	0.79	1.57
	1.92	1.11	1.55	0.66	1.55
PeAY15	1.99	1.50	1.50	0.64	1.92
	1.74	1.47	1.96	0.98	2.20
PeKAs15	2.35	7.05	13.38	17.71	18.98
	2.31	6.25	13.05	16.73	18.57

PeAAs15: CLDPE filmi/sodyum aljinatlı film + sodyum askorbat (0.15 g/polimer madde), PeAB: CLDPE filmi/sodyum aljinatlı film + BHT (0.15 g/polimer madde), PeAY15: CLDPE filmi/sodyum aljinatlı film + yeşil çay ekstraktı (0.15 g/polimer madde), PeKAs15: CLDPE filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.15 g/polimer madde).

Çizelge 4.8. Bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi (%99 RH) değerlerine ait varyans analizi

Varyasyon kaynakları	Oksijen tutma kapasitesi (mL/g)								
	7. gün			14. gün		21. gün		28. gün	
	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Antioksidan çeşidi	3	14.3	167.9*	69.6	111.5*	136.5	436.6*	131.8	239.7*
Hata	3	0.08		0.62		0.31		0.55	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.9. Bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi (%99 RH) değerleri ortalamalarına uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Oksijen tutma kapasitesi (mL/g)			
		7. gün	14. gün	21. gün	28. gün
PAAAs	2	4.775 $\pm$ 0.389 ^b	9.795 $\pm$ 1.421 ^b	11.940 $\pm$ 0.990 ^b	10.225 $\pm$ 1.464 ^b
PAB	2	1.080 $\pm$ 0.042 ^c	1.430 $\pm$ 0.170 ^c	0.725 $\pm$ 0.092 ^c	1.560 $\pm$ 0.014 ^c
PAY	2	1.485 $\pm$ 0.021 ^c	1.730 $\pm$ 0.325 ^c	0.810 $\pm$ 0.240 ^c	2.060 $\pm$ 0.198 ^c
PKAs	2	6.650 $\pm$ 0.566 ^a	13.215 $\pm$ 0.233 ^a	17.220 $\pm$ 0.693 ^a	18.775 $\pm$ 0.290 ^a

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Oksijen tutma kapasitesi ile ilgili yapılan ön deneme çalışmalarında önce %15 ve %30 oranında oksijen tutucu içeren bazı filmler (PKAsBY15 ile PKAsBY30; PKAs15 ile PKAs30) arasında kıyaslama yapılmıştır. Bu filmlerin oksijen tutma kapasite değerleri incelendiğinde antioksidan miktarı artırıldığında beklenildiği gibi oksijen tutma kapasitesinin de hemen hemen aynı oranda arttığı belirlenmiştir (Çizelge 4.12). Oksijen tutucu oranının yüzde %30 olmasına karar verilmiştir. Ayrıca aynı plastik film (P) ve oksijen tutucu olarak %30 oranında sodyum askorbat (As) içeren farklı yenilebilir film polimerleri kullanılarak üretilen PKAs, PAAs, PGSAs ve PHAs aktif kompozit filmlerinin de oksijen tutma kapasiteleri belirlenmiştir (Çizelge 4.10). Oksijen tutma kapasitesi üzerinde yenilebilir film çözeltisinde kullanılan polimer madde türünün etkisinin olmadığı, oksijen tutma kapasitesinin çözelti içerisindeki polimer madde miktarına (film ağırlığı) dolayısıyla kalınlığa bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak oksijen tutma kapasitesini kullanan antioksidanın miktarı ve türü belirlemektedir (Çizelge 4.11). Antioksidanlar içinde de en iyi sonuç sodyum askorbattan elde edilen aktif kompozit filmlerde görülmüştür (Çizelge 4.12).

BHT'nin film çözeltisindeki çözünürlüğü oldukça düşük olduğu için homojen bir karışım elde edebilmek için üretilen filmlerde farklı oranlar denenmiş (%5, %10, %15) ve farklı yardımcı maddeler (lesitin, ayçiçek yağı) kullanılmıştır. Ancak her seferinde film içerisinde BHT'nin homojen dağılmadığı, topaklandığı ve pütürlü film oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. BHT'nin kullanımından vazgeçilmiştir.

Bir çalışmada pirogallol (%20 oranında) ilave edilen LDPE filminin oksijen tutma kapasitesi 8. günde 3.54 mL/g (23°C ve %99 RH) olarak bulunmuştur (Gaikwad vd. 2017). Benzer şekilde yapılan bir başka çalışmada LDPE filmine farklı oranlarda gallik asit ve potasyum karbonat (%1, %3, %5, %10, %20) eklenerek elde edilen aktif filmin sabit bağıl nemde (%95 RH) ve farklı sıcaklıklardaki (4°C, 23°C, 50°C) oksijen tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça oksijen tutma kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. LDPE/gallik asit (%20) aktif filminin oksijen tutma kapasitesi 4.96 mL/g (23°C ve %95 RH) olarak bulunmuştur (Ahn vd. 2016). İki farklı ticari markanın oksijen tutucularının (demir bazlı) %30 oranında ilave edildiği LLDPE ile yapılan bir çalışmada oksijen tutucu içeren aktif filmlerin oksijen tutma kapasiteleri 3.36 ve 3.63 mL/g (%99 RH) olarak belirlenmiştir (Shin vd. 2011). %15 askorbik asit içeren termoplastik nişasta bazlı filmin 30. günde oksijen tutma kapasitesi 3.57 mL/g olarak bildirilmiştir. Ayrıca film içerisine askorbid asitle beraber ayrı ayrı demir tozu ve bakır klorit ilave edildiğinde her iki film içinde oksijen tutma kapasitesinin arttığı belirlenmiştir (Mahieu vd. 2015). PKAs ve PAAs filmlerinin 7. günde oksijen tutma kapasitesi değerleri (Çizelge 4.9) sırasıyla 6.65±0.40 ve 4.77±0.28 mL/g (25°C ve %99 RH) olarak bulunmuştur. Bu değerlerin bildirilen değerlerden yüksek olmasının sodyum askorbatın etkinliğinden ve oranından (%30) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nar kabuğu ve yeşil çay diğer antioksidanlardan farklı olarak ekstrakte edilip kullanılmıştır. Bu nedenle ekstraksiyon verimleri (suda çözünme miktarları) hesaplanmıştır. Ekstraksiyon verimleri nar kabuğu tozu için %61 ve yeşil çay için %23 bulunmuştur. Ancak işlem kolaylığı olması açısından verimler nar kabuğu için %50 yeşil çay için ise %20 olarak kabul edilmiştir. Bu verim hesaplarına göre film çözeltisinde ne kadar kullanılmaları gerektiğine karar verilmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı içerikteki bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasiteleri (oda koşullarında RH)

	Film ağırlığı (g)	14. gün mL/g	28. gün mL/g	42. gün mL/g	56. gün mL/g
PKAsBY15	2.44	0.70	0.70	0.87	0.87
	2.68	0.48	0.64	0.79	0.95
PKAsBY	3.19	0.93	1.07	1.20	1.60
	3.05	0.70	0.98	1.25	1.53
PKAs15	2.45	0.52	0.87	1.04	1.21
	2.32	0.37	0.55	1.47	1.65
PKAs	2.67	0.64	1.27	1.75	2.07
	2.72	0.78	1.72	1.88	2.19
PAAAs	2.11	0.60	1.01	1.21	1.61
	1.98	0.43	1.08	1.51	1.51
PGSAs	3.06	0.69	1.25	1.53	1.95
	3.10	0.82	1.10	1.64	2.05
PHAs	2.64	0.48	0.97	1.29	1.61
	2.60	0.65	0.98	1.47	1.80
PHY	3.06	0.14	0.14	0.14	0.28
	2.88	0.15	0.15	0.15	0.30
PKY	2.58	0.16	0.33	0.33	0.49
	3.07	0.00	0.28	0.42	0.42

PKAs15: PP/PET filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.15 g/polimer madde), PKAs: PP/PET filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PAAAs: PP/PET filmi/sodyum aljinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PGSAs: PP/PET filmi/glüten-soya protein karışımı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PHAs: PP/PET filmi/hidroksipropil metil selülozlu film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PHY: PP/PET filmi/hidroksipropil metil selülozlu film + yeşil çay ekstraktı (0.3 g/polimer madde), PKAs: PP/PET filmi/sodyum kazeinatlı film + yeşil çay ekstraktı (0.3 g/polimer madde), PKAsBY15: PP/PET filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.05 g/polimer madde), BHT (0.05 g/polimer madde), yeşil çay ekstraktı (0.05 g/polimer madde), PKAsBY: PP/PET filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.1 g/polimer madde), BHT (0.1 g/polimer madde), yeşil çay ekstraktı (0.1 g/polimer madde).

Plastik filmler (4 farklı), polimer maddeler (4 farklı) ve antioksidanlar (5 farklı) göz önünde bulundurulduğunda ve ayrıca antioksidan maddelerin ikili veya üçlü kullanımı da hesaba katıldığında çok farklı sayıda çok katmanlı kompozit film kombinasyonu ortaya çıkmaktadır. Bunların tek tek üretimi ve ayrı ayrı her birine analizlerin yapılması hem maddi açıdan hem de zaman açısından mümkün değildir. Bu nedenle aktif kompozit film üretim çalışmaları ile en uygun plastik malzeme 65 µm kalınlığındaki PP/PET kompozit filmi (P) ve yenilebilir film üretiminde kullanılacak en uygun polimer madde sodyum kazeinat ve sodyum aljinat olarak belirlenmiştir. Tezin bundan sonraki aşamaları bu malzemeler ile yürütülmüştür.

Çizelge 4.11. Farklı içerikteki bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitelerine ait varyans analizi

Varyasyon kaynakları	Oksijen tutma kapasitesi (mL/g)								
	14. gün			28. gün		42. gün		56. gün	
	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Antioksidan çeşidi	8	0.13	9.62*	0.36	16.83*	0.61	51.95*	0.84	60.01*
Hata	8	0.01		0.02		0.01		0.01	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.12. Farklı içerikteki bazı aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi değerleri ortalamalarına uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları (± standart sapma)

Film tipi	N	Oksijen tutma kapasitesi (mL/g)			
		14. gün	28. gün	42. gün	56. gün
PKAsBY15	2	0.590±0.156 ^{abc}	0.670±0.042 ^d	0.830±0.057 ^d	0.910±0.057 ^c
PKAsBY30	2	0.815±0.163 ^a	1.025±0.064 ^{bcd}	1.225±0.035 ^c	1.565±0.049 ^b
PKAs15	2	0.445±0.106 ^c	0.710±0.226 ^{cd}	1.255±0.304 ^c	1.430±0.311 ^b
PKAs30	2	0.710±0.099 ^{abc}	1.495±0.318 ^a	1.815±0.092 ^a	2.130±0.085 ^a
PAAs30	2	0.515±0.120 ^{bc}	1.045±0.049 ^{bc}	1.360±0.212 ^{bc}	1.560±0.071 ^b
PGSAs30	2	0.755±0.092 ^{ab}	1.175±0.106 ^{ab}	1.585±0.078 ^{ab}	2.000±0.071 ^a
PHAs30	2	0.565±0.120 ^{abc}	0.975±0.007 ^{bcd}	1.380±0.127 ^{bc}	1.705±0.134 ^b
PHY30	2	0.145±0.007 ^d	0.145±0.007 ^e	0.145±0.007 ^e	0.290±0.014 ^d
PKY30	2	0.080±0.113 ^d	0.305±0.035 ^e	0.375±0.064 ^e	0.455±0.049 ^d

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.2. Film Analizleri

Film analizleri iki kısma ayrılmıştır. İlk üç analiz (filmlerin oksijen tutma kapasitesi, oksijen gazı geçirgenliği ve antioksidan aktivite (DPPH tayini) yer fıstığı ambalajlamasında kullanılacak aktif kompozit filmlerin seçimi için kullanılmış, en ideal film için polimerler (sodyum aljinat ve sodyum kazeinat ve antioksidanlar (sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, α-tokoferol ve yeşil çay ekstraktı) arasından seçim yapılmıştır. Örneğin filmlerin oksijen tutma kapasitesi belirlenirken tek bir plastik (PP kompozit filmi) ve yenilebilir (sodyum kazeinat) film belirlenmiş, sodyum kazeinatlı

yenilebilir film içerisine farklı antioksidanlar ilave edilerek analizler yapılmıştır. Oksijen gazı geçirgenliği analizinde plastik film kısmı (PP kompozit) yine sabit tutulmuş, yenilebilir film kısmı değiştirilerek en ideal polimer tespit edilmiştir. DPPH serbest radikalinin indirgenmesine göre belirlenen antioksidan aktivite tayini ise aktif yenilebilir filmler üretilerek gerçekleştirilmiştir. Polimer madde (sodyum kazeinat) sabit tutulmuş, hangi antioksidanın en yüksek aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Sonraki film analizleri ise yer fıstığı ambalajlanmasında kullanılmasına karar verilen kompozit filmler üzerinden yürütülmüştür.

4.3. Filmlerin Antioksidan Aktivitesi

Filmlerin antioksidan aktivite değerleri DPPH radikalini indirgeme yöntemine göre belirlenmiştir. Bu analiz sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, alfa tokoferol, yeşil çay ekstraktı veya sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, yeşil çay ekstraktı karışımı eklenerek üretilen sodyum kazeinat bazlı yenilebilir film gruplarında (KAs, KN, KT, KY, K3) yapılmıştır. Farklı antioksidan içeren aktif yenilebilir filmlerin antioksidan aktivite değerleri ($\mu\text{mol TEAA/g film}$) Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Aktif yenilebilir filmlerin antioksidan aktivite değerlerine ait bulgular

Antioksidan çeşidi	DPPH çözeltisi indirgeme etkisi (%)	Antioksidan aktivite değeri ($\mu\text{mol TEAA/g film}$)
1.tekerrür		
KAs	50.78 $\pm$ 1.86	253.64 $\pm$ 8.17
KN	3.25 $\pm$ 1.83	45.37 $\pm$ 8.04
KT	6.13 $\pm$ 0.51	58.00 $\pm$ 2.25
KY	5.97 $\pm$ 0.22	57.31 $\pm$ 0.97
K3	22.17 $\pm$ 0.38	128.27 $\pm$ 1.69
2.tekerrür		
KAs	52.10 $\pm$ 0.73	259.38 $\pm$ 3.2
KN	5.92 $\pm$ 0.83	57.83 $\pm$ 3.61
KT	5.97 $\pm$ 0.46	57.31 $\pm$ 2.03
KY	6.50 $\pm$ 2.28	59.61 $\pm$ 10.00
K3	23.38 $\pm$ 0.39	133.55 $\pm$ 1.72

Her bir değer 3 değer in ortalamasıdır ($\pm$ standart sapma)

K: Sodyum kazeinat filmi, KAs: sodyum askorbat eklenmiş film, KN: nar kabuğu ekstraktı eklenmiş film, KT: α -tokoferol eklenmiş film, KY: yeşil çay ekstraktı eklenmiş film, K3: sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, yeşil çay ekstraktı (1:1:1) eklenmiş film.

Antioksidan aktivite değerlerine uygulanan varyans analizi sonucunda antioksidan aktivitesi açısından film örnekleri arasında farklılık ($P<0.01$) bulunmuştur (Çizelge 4.14). 256.51 ± 7.49 $\mu\text{mol TEAA/g}$ değeri ile sodyum askorbat içeren KA filminin en yüksek antioksidan aktivite değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun sodyum askorbatın antioksidan özellik gösteren bileşenlerinin film çözeltisinde daha iyi çözünüp filme daha çok geçmesinden ve/veya film ortamı ve üretim şartlarından daha az etkilenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. K3 (130.91 ± 3.44 $\mu\text{mol TEAA/g}$) filminin de antioksidan aktivite değerinin KN, KT ve KY filmlerinden önemli ölçüde ($P<0.05$) yüksek olduğu bulunmuştur. Ancak nar kabuğu ekstraktı, α - tokoferol veya yeşil çay ekstraktı içeren filmlerin benzer antioksidan aktivite değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.15).

Aynı miktar olmak şartıyla, nişasta bazlı yenilebilir film içerisine askorbik asit veya sodyum askorbat eklendiğinde benzer şekilde çözündüğü, çözeltiye eşit miktarda askorbat iyonları verdiği bulunmuştur. Ayrıca filmlerin benzer antioksidan aktivite gösterdikleri ve kontrol grubuna göre antioksidan aktivite değeri (ABTS) 20 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Kowalczyk vd. 2018). Ayrıca sodyum askorbatın çay polifenollerinden, jelatin-kalsiyum karbonat bazlı kompozit filmi içerisinde, daha yüksek antioksidan aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Antioksidanların benzer koşullarda farklı antioksidan aktivite göstermeleri farklı kimyasal yapılara sahip olmalarından kaynaklanmaktadır (Wang vd. 2015).

Çizelge 4.14. Aktif kompozit filmlerin antioksidan aktivitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Antioksidan aktivite ($\mu\text{mol TEAA/g}$ film)		
	S.D	K.O	F
Antioksidan içeriği	4	46120.34	1167.39*
Hata	20	39.51	

(*) $P<0.01$ düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.15. Aktif kompozit filmlerin antioksidan aktivitesi ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Antioksidan tipi	N	Antioksidan aktivite ($\mu\text{mol TEAA/g}$ film)
KAs	6	256.51 ± 7.49^a
KN	6	51.23 ± 9.37^c
KT	6	57.66 ± 2.38^c
KY	6	58.46 ± 7.89^c
K3	6	130.91 ± 3.44^b

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $P<0.05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.4. Filmlerin Oksijen Tutma Kapasitesi

Filmlerin oksijen tutma kapasitesi kapalı ortamda bekletilen aktif filmlerin, bulunduğu ortamdaki başlangıç oksijenin miktarı (hacimsel) ile belli bir zaman sonraki oksijen miktarı arasındaki farkın film ağırlığına bölünmesiyle bulunmuştur. Farklı plastik film ve yenilebilir film kullanımının oksijen tutma kapasitesini etkilemeyeceği

varsayılarak PET/PP filmi üstüne (P) oksijen tutucu içeren sodyum kazeinat filmi (K) dökülerek aktif kompozit filmler üretilmiştir. Oksijen tutucu olarak sodyum kazeinat filmine %30 oranında sodyum askorbat (As), nar kabuğu ekstraktı (N), yeşil çay ekstraktı (Y), bu üç oksijen tutucunun karışımı (As, N, Y, 1:1:1) ve %15 oranında α -tokoferol (T) eklenmiştir.

Aktif kompozit filmlerin (PKAs, PKN, PKT, PKY, PK3) oksijen tutma kapasiteleri 56 gün boyunca takip edilmiş ve 14 gün ara ile filmlerin bulunduğu absorpsiyon hücresinden gaz ölçümü yapılmıştır (Çizelge 4.16). Oksijen tutma kapasitesi değerine, antioksidanların farklı günlerdeki etkisi araştırılmış hem antioksidan çeşidinin hem de zamanın istatistiksel açıdan önemli ($P<0.01$) olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.17). Duncan çoklu karşılaştırma testi ile de film tipi ve analiz zamanları bakımından örnekler arasındaki farklılıklar tespit edilerek en iyi antioksidan belirlenmiştir (Çizelge 4.18).

İlk ölçümden itibaren (14. gün) örnekler arasında farklılık ($P<0.05$) bulunmuş ve aynı farklılık diğer ölçüm günleri olan 28, 42 ve 56. günlerde de görülmüştür. Tüm ölçüm günlerinde sodyum askorbat içeren (PKAs) aktif kompozit filminin önemli ölçüde ($P<0.05$) diğer filmlerden yüksek oksijen tutma kapasitesine sahip olduğu, daha sonra da PK3 aktif kompozit filmlerinin en yüksek oksijen tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Nar kabuğu ekstraktı (PKN), alfa-tokoferol (PKT) ve yeşil çay ekstraktı (PKY) içeren filmleri arasında oksijen tutma kapasitesi açısından herhangi bir farklılık görülmemiştir (Çizelge 4.18). Film gruplarında günler ilerledikçe oksijen tutma kapasitesi genellikle artmış ve bütün filmlerde en yüksek oksijen tutma miktarı 56. günde tespit edilmiştir. Bu durum antioksidanların oksijen tutma faaliyetlerinin bu süre içerisinde devam ettiğini göstermektedir. 56. günde PKAs aktif kompozit filminin oksijen tutma kapasitesinin 2.26 mL/g olduğu bulunmuştur. Sodyum askorbatın nar kabuğu ekstraktı, alfa-tokoferol ve yeşil çay ekstraktına göre daha yüksek oksijen tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Düşük bağıl nemli ortamda da askorbik asit içeren filmlerin (PKAs, PK3) diğer oksijen tutucu içeren filmlerden önemli derecede ($p<0.05$) daha yüksek oksijen tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca düşük bağıl nem tüm filmlerin oksijen tutma kapasitelerini önemli derecede azaltmıştır. Bu nedenle düşük bağıl nemli ortamlarda oksijen tutucuların yeterince etki gösterebilmesi için daha uzun süreli ölçümler yapmak gerekmektedir. Benzer şekilde yapılan bir çalışmada sodyum karbonat ile modifiye edilmiş LDPE filmine farklı oranlarda pirogallol eklenerek üretilen oksijen tutucu filmlerin sabit bağıl nem (%99), farklı sıcaklık (5°C , 23°C ve 60°C); sabit sıcaklık (23°C), farklı bağıl nem (%11, %33 ve %75) koşullarındaki oksijen tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Hem bağıl nem hem de sıcaklık arttıkça oksijen tutma kapasitesinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca 23°C %33 bağıl nemde yapılan analizde ise LDPE/pirogallol (%20) filminin oksijen tutma kapasitesi 8. günde yaklaşık olarak 0.91 mL/g olarak bulunmuştur (Gaikwad vd. 2017). Aynı şekilde bu çalışmada da PKAs filminin 14. günde oksijen tutma kapasitesi değeri 0.91 mL/g olarak bulunmuştur.

Literatürde yapılan çalışmalar ve bu çalışma sonuçları dikkate alındığında oksijen tutucuların oksijen tutma kapasiteleri bağıl nem, sıcaklık ve depolama süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.16. Aktif kompozit filmlerin ağırlıkları ve farklı günlerdeki oksijen tutma kapasiteleri

	Film ağırlığı (g)	14. gün mL/g	28. gün mL/g	42. gün mL/g	56. gün mL/g
1.Tekerrür					
PKAs	3.1763	0.80	1.34	1.47	2.01
	3.0383	0.98	2.10	2.24	2.38
PKN	3.1028	0.00	0.14	0.14	0.27
	3.0955	0.00	0.14	0.27	0.41
PKT	2.8351	0.00	0.30	0.30	0.30
	3.2674	0.13	0.26	0.26	0.26
PKY	3.1871	0.00	0.13	0.27	0.27
	3.3384	0.13	0.13	0.13	0.13
PK3	3.0462	0.42	1.26	1.26	1.53
	3.0828	0.55	1.38	1.52	1.65
2.Tekerrür					
PKAs	3.4759	0.86	1.59	1.83	2.32
	3.8114	1.00	1.67	1.90	2.34
PKN	3.5067	0.12	0.36	0.36	0.48
	3.7145	0.23	0.46	0.46	0.46
PKT	3.5221	0.12	0.24	0.24	0.36
	3.7114	0.11	0.34	0.34	0.34
PKY	3.6853	0.12	0.23	0.23	0.23
	3.9417	0.22	0.22	0.22	0.22
PK3	4.3985	0.48	0.97	1.26	1.55
	4.6298	0.73	1.10	1.29	1.38

PK: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film, PKAs: sodyum askorbat eklenmiş film, PKN: nar kabuğu ekstraktı eklenmiş film, PKT: α -tokoferol eklenmiş film, PKY: yeşil çay ekstraktı eklenmiş film, PK3: sodyum askorbat, nar kabuğu ekstraktı, yeşil çay ekstraktı (1:1:1) eklenmiş film.

Çizelge 4.17. Aktif kompozit filmlerin oksijen tutma kapasitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Oksijen tutma kapasitesi (mL/g)								
	14. gün			28. gün		42. gün		56. gün	
	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Antioksidan çeşidi	4	0.41	159.90*	1.80	56.75*	2.23	78.82*	3.33	294.27*
Hata	13	0.003		0.03		0.03		0.01	

(*) $P < 0.01$ düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.18. Oksijen tutma kapasitesinin film tipi ve zamana bağlı değişimleri ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Oksijen tutma kapasitesi (mL/g)			
		14. gün	28. gün	42. gün	56. gün
PKAs	4	0.910 $\pm$ 0.096 ^a	1.675 $\pm$ 0.316 ^a	1.860 $\pm$ 0.316 ^a	2.263 $\pm$ 0.170 ^a
PKN	4	0.175 $\pm$ 0.078 ^c	0.275 $\pm$ 0.161 ^c	0.338 $\pm$ 0.162 ^c	0.375 $\pm$ 0.081 ^c
PKT	4	0.120 $\pm$ 0.061 ^c	0.285 $\pm$ 0.044 ^c	0.285 $\pm$ 0.044 ^c	0.315 $\pm$ 0.044 ^c
PKY	4	0.157 $\pm$ 0.055 ^c	0.178 $\pm$ 0.055 ^c	0.213 $\pm$ 0.059 ^c	0.213 $\pm$ 0.059 ^c
PK3	4	0.545 $\pm$ 0.134 ^b	1.177 $\pm$ 0.180 ^b	1.333 $\pm$ 0.126 ^b	1.528 $\pm$ 0.111 ^b

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $P < 0.05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.5. Filmlerin Oksijen Gazı Geçirgenliği

Filmlerin oksijen gazı geçirgenliği ASTM F3136 standart metodu modifiye edilerek yapılmıştır. Bu metot test hücresinin azotla doldurulmuş kısmına filminden geçerek biriken oksijenin dinamik olarak ölçümüne dayanmaktadır. P, PA, PK, PAs, PKAs ve PK3 filmlerine ait, film kalınlığı ve hesaplanan oksijen gazı geçirgenlik değerleri Çizelge 4.19’da verilmiştir. Bu değerlere uygulanan varyans analizi Çizelge 4.20’de ve değer ortalamalarına uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Film çeşidinin oksijen gazı geçirgenliğine önemli ölçüde ($P < 0.01$) etki ettiği bulunmuştur (Çizelge 4.20). Üretilen çok katmanlı bütün filmlerin, aktif olsun veya olmasın, P filmine kıyasla oksijen gazı geçirgenliklerinin istatistiksel açıdan ($P < 0.05$) düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Çizelge 4.21). Plastik film üzerindeki yenilebilir film katmanının hidrofilik yapıya sahip olması, pek çok literatürde de belirtildiği gibi, apolar bir molekül olan oksijen molekülünün film içerisinde çözünmesini zorlaştırmış ve bu da kompozit filmlerin gaz geçirgenliğinin düşmesinde etkili olmuştur.

Çizelge 4.19. Kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenliği değerlerine ait bulgular

Film	Oksijen miktarı (%)	Film Kalınlığı (mm)	Süre (saat)	Geçirgenlik ($\text{cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün atm}$)
P	0.6	0.065	21	11.14
	0.7	0.065	24	11.38
PA	0.4	0.161	63	6.13
	0.5	0.149	63	7.10
PK	0.2	0.213	64	3.99
	0.3	0.225	70	5.79
PAs	0.3	0.160	64	4.50
	0.4	0.163	79	4.95
PKAs	0.3	0.197	135	2.63
	0.2	0.205	124	1.98
PK3	0.4	0.257	84	5.51
	0.4	0.245	86	5.13

P: PET/PP kompozit filmi, PA: PET/PP kompozit filmi/sodyum aljinatlı film, PK: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film, PAs: PET/PP kompozit filmi/sodyum aljinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PKAs: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PK3: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.1 g/polimer madde), nar kabuğu ekstraktı (0.1 g/polimer madde), yeşil çay ekstraktı (0.1 g/polimer madde).

Çizelge 4.20. Kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenliği değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Oksijen gazı geçirgenliği ($\text{cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün atm}$)		
	S.D	K.O	F
Film içeriği	5	18.53	95.55*
Hata	5	0.19	

(*) $P < 0.01$ düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Sodyum kazeinatın, kalınlık farkına rağmen sodyum aljinata kıyasla oksijen gazı geçirgenliğini düşürmekte daha başarılı olduğu görülmüştür. Ayrıca sodyum askorbat ilavesi sodyum aljinatlı ve sodyum kazeinatlı filmlerin oksijen gazı geçirgenliğini sırasıyla yaklaşık %28 ve %46 oranında düşürmüştür. En düşük gaz geçirgenliğine sahip PKAs filminin oksijen gazı geçirgenlik değeri ($2.31 \pm 0.46 \text{ cm}^3 \text{ mm/m}^2 \text{ gün atm}$) P filmine kıyasla yaklaşık 5 kat daha düşük olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.21. Kompozit filmlerin oksijen gazı geçirgenliği ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film içeriği	N	Oksijen gazı geçirgenliği ($\text{cm}^3 \text{ mm/m}^2$ gün atm)
P	2	11.26 $\pm$ 0.17 ^a
PA	2	6.62 $\pm$ 0.69 ^b
PK	2	4.30 $\pm$ 0.43 ^c
PAA's	2	4.73 $\pm$ 0.32 ^c
PKA's	2	2.31 $\pm$ 0.46 ^d
PK3	2	5.32 $\pm$ 0.27 ^c

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $P < 0.05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Yapılan bir çalışmada koekstrüzyon yöntemi ile ticari oksijen tutucu içeren çok katmanlı aktif PET folyo üretilmiş, sade PET ve PET//PE/EVOH/PE laminasyonlu folyolara kıyasla aktif PET folyonun oksijen gazı geçirgenlik değerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Tergip 2016). Plastik filme eklenen yenilebilir film katmanı genellikle oksijen gazı geçirgenliğini düşürücü etkiye sahiptir. Lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)'e kitosan ve zein eklenerek üretilen çok katmalı filmlerde kitosanın standart LLDPE'ye oksijen gazı geçirgenliğini 10 kat, zeinin ise 70 kat düşürdüğü belirlenmiştir (Shin vd. 2002). PET/Aljinat filminin oksijen gazı geçirgenliği 0.13 cm^3 $100 \mu\text{m/m}^2$ gün bar olarak sade PET filmine (13.40 cm^3 $100 \mu\text{m/m}^2$ gün bar) göre daha düşük bulunmuştur (Jost ve Reinelt 2018).

Filmlerin antioksidan aktivite ve oksijen tutma kapasitesi sonuçları benzerlik göstermektedir. Bu iki analiz ve oksijen gazı geçirgenlik değerleri beraber değerlendirilerek yer fıstığı ambalajlamasında kullanılacak filmlerin üretiminde oksijen tutucu olarak sodyum askorbat kullanımına karar verilmiştir.

4.6. Filmlerin Su Buharı Geçirgenliği

Filmlerin su buharı geçirgenliği analizinde yer fıstığı ambalajlamasında kullanılmasına karar verilen aktif kompozit filmler PKA's ve PAA's ile bu filmlerin antioksidan içermeyen halleri (PK ve PA) ve tek başına P filmi kullanılmıştır. Farklı filmlere ait kalınlık, eğim, su buharı geçirgenliği hızı (SBGH) ve su buharı geçirgenliği (SBG) değerleri Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Su buharı geçirgenlikleri değerlerine ait varyans analiz sonuçlarına göre filmler arasında film içeriği bakımından istatistiksel açıdan ($P < 0.01$) farklılık tespit edilmiştir (Çizelge 4.23). En düşük su buharı geçirgenliği ortalama değeri P filminde 0.038 ± 0.004 g mm/sa m^2 kPA bulunmuştur. P filminin hidrofilik yapıdaki sodyum kazeinat ve sodyum aljinat ile kaplanması filmlerin su buharı geçirgenlik değerini önemli ölçüde ($P < 0.05$) artırmıştır (Çizelge 4.24). PK filminin su buharı geçirgenlik değeri, PA filmine göre biraz daha düşük olsa da istatistiksel açıdan bir farklılık tespit edilememiştir. Ayrıca sodyum askorbat ilavesi filmlerin su buharı geçirgenliği üzerine etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.22. Kompozit filmlere ait kalınlık, eğim, su buharı geçirgenliği hızı ve su buharı geçirgenlik değerleri

		Eğim	Kalınlık	SBGH	SBG
	Filmler	(g/sa)	(mm)	(g/sa m²)	(g mm/sa m² kPa)
1.Tekerrür	P	0.0074	0.065	0.9426	0.0387
		0.0068	0.065	0.8694	0.0357
	PA	0.0083	0.139	1.0575	0.0926
		0.0093	0.131	1.1814	0.0975
	PK	0.0046	0.174	0.5859	0.0645
		0.0066	0.164	0.8362	0.0864
	PAA's	0.0086	0.143	1.0941	0.0985
		0.0083	0.141	1.0612	0.0942
	PKA's	0.0053	0.176	0.6785	0.0753
		0.0055	0.181	0.7021	0.0803
2.Tekerrür	P	0.0081	0.065	1.0355	0.0425
		0.0066	0.065	0.8349	0.0342
	PA	0.0084	0.122	1.0704	0.0827
		0.0091	0.119	1.1594	0.0871
	PK	0.0058	0.186	0.7423	0.0869
		0.0066	0.188	0.8411	0.0996
	PAA's	0.0081	0.159	1.0351	0.1036
		0.0093	0.154	1.1783	0.1145
	PKA's	0.0063	0.193	0.7970	0.0972
		0.0068	0.186	0.8680	0.1021

P: PET/PP kompozit filmi, PA: PET/PP kompozit filmi/sodyum aljinatlı film, PK: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film, PAA's: PET/PP kompozit filmi/sodyum aljinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PKA's: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde).

Çizelge 4.23. Su buharı geçirgenliği (g mm/sa m² kPa) değerlerine uygulanan varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Su buharı geçirgenliği ($\frac{g \cdot mm}{sa \cdot kPa \cdot m^2}$)		
	S.D	K.O	F
Film içeriği	4	0.002490	28.80*
Hata	12	0.000086	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.24. Su buharı geçirgenliği (g mm/sa m² kPa) ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Su buharı geçirgenliği ($\frac{g \cdot mm}{sa \cdot kPa \cdot m^2}$)
P	4	0.038 $\pm$ 0.004 ^c
PA	4	0.090 $\pm$ 0.006 ^{ab}
PK	4	0.084 $\pm$ 0.015 ^b
PAA's	4	0.103 $\pm$ 0.009 ^a
PKAs	4	0.089 $\pm$ 0.013 ^{ab}

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.7. Filmlerin Mekanik Özellikleri

Filmlerin su buharı geçirgenliği analizinde olduğu gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesi için de yer fıstığı ambalajlamasında kullanılmasına karar verilen aktif kompozit filmler PKAs ve PAA's ile bu filmlerin antioksidan içermeyen halleri (PK ve PA) ve yalın P filmi kullanılmıştır. Farklı içerikteki kompozit filmlerin kalınlık, gerilme mukavemeti (GM) ve yüzde uzama miktarı değerleri Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.25. Kompozit filmlere ait kalınlık, gerilme mukavemeti ve yüzde uzama miktarı sonuçları

Film tipi	1.Tekerrür			2.Tekerrür		
	Kalınlık (mm)	GM (MPa)	UM (%)	Kalınlık (mm)	GM (MPa)	UM (%)
P	0.065	41.11	28.99	0.065	44.62	53.01
	0.065	41.49	44.81	0.065	52.27	51.98
	0.065	46.81	54.05	0.065	49.02	33.27
	0.065	50.26	36.69	0.065	43.77	25.44
PA	0.121	26.68	65.51	0.169	19.75	48.92
	0.173	20.83	49.29	0.150	20.24	43.67
	0.159	22.62	39.13	0.130	23.30	30.51
	0.169	21.90	-	0.166	21.45	45.74
PK	0.187	18.20	43.68	0.171	17.70	57.74
	0.182	18.18	48.65	0.178	16.98	37.97
	0.174	17.17	48.37	0.176	18.51	47.09
	0.172	17.71	38.60	0.146	21.22	33.07
PAA's	0.164	21.65	48.31	0.141	22.69	49.76
	0.151	21.43	72.43	0.163	19.02	41.60
	0.178	17.39	64.07	0.181	17.19	-
	0.174	-	72.51	0.161	19.82	73.59
PKAs	0.177	16.36	79.37	0.178	15.64	53.17
	0.180	15.03	48.06	0.192	15.10	70.68
	0.181	13.91	60.06	0.154	18.04	47.41
	0.191	15.20	68.15	0.174	16.05	55.82

P: PET/PP kompozit filmi, PA: PET/PP kompozit filmi/sodyum aljinatlı film, PK: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film, PAA's: PET/PP kompozit filmi/sodyum aljinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde), PKAs: PET/PP kompozit filmi/sodyum kazeinatlı film + sodyum askorbat (0.3 g/polimer madde)

Varyans analizi sonucuna göre film tipi bakımından; filmlerin gerilme mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve kalınlık değerleri arasında önemli ölçüde ($P<0.01$) farklılık belirlenmiştir (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26. Gerilme mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve kalınlık değerlerine uygulanan varyans analizi

Varyasyon kaynakları	GM			% UM			Kalınlık (mm)		
	S.D	K.O	F	S.D	K.O	F	S.D	K.O	F
Film tipi	4	1220.35	176.94*	4	598.51	4.41*	4	0.0175	95.34*
Hata	27	6.90		26	135.69		28	0.00018	

(*) $P<0.01$ düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Sodyum kazeinat bazlı filmler %7'lik çözeltiden, sodyum aljinat bazlı filmler %2.5'lük çözeltiden hazırlandığı için sodyum kazeinat bazlı kompozit filmlerin diğer filmlerden daha kalın bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Antioksidan (sodyum askorbat) ilavesinin film kalınlığı üzerine herhangi bir etkisi olmamıştır. Ortalama gerilme mukavemeti değeri en yüksek P filminde (46.17 ± 4.11 MPa) bulunmuştur. Yenilebilir filmlerin gerilme mukavemetleri plastik filmlere kıyasla oldukça yüksektir (Baldwin vd. 2011). Bu nedenle kompozit film üretiminde kullandığımız sodyum kazeinat ve sodyum aljinat bazlı filmler kompozit filmin kalınlığını artırırken gerilme mukavemeti değerinin azalmasına neden olmuştur. PK ve PKAs daha kalın yapıda olduğu için en düşük gerilme mukavemeti değerine sahip olduğu görülmektedir. Filmlerin uzama miktarı değerleri üzerine ise sadece askorbik asit ilavesi etki etmiştir. P filmin yüzde uzama miktarı değeri %41 iken sodyum askorbat içeren PKA ve PAA filmlerinde ortalama yüzde uzama miktarı değerleri %60.3'e yükselmiştir (Çizelge 4.27).

Çizelge 4.27. Gerilme mukavemeti, yüzde uzama miktarı ve film kalınlığı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film içeriği	N	GM (MPa)	N	UM (%)	N	Kalınlık (μ m)
P	8	46.17 ± 4.11^a	8	41.03 ± 11.42^b	8	0.065 ± 0.000^c
PA	8	22.10 ± 2.20^b	7	46.11 ± 10.74^b	8	0.155 ± 0.019^b
PK	8	18.21 ± 1.32^{cd}	8	44.40 ± 07.77^b	8	0.173 ± 0.012^a
PAAs	7	19.88 ± 2.15^{bc}	7	60.32 ± 13.48^a	8	0.164 ± 0.014^{ab}
PKAs	8	15.66 ± 1.21^d	8	60.34 ± 11.46^a	8	0.178 ± 0.012^a

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $P<0.05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.8. Yer Fıstığı Ambalajlarındaki Oksijen Gazı Miktarının Tespiti

Yer fıstıkları modifiye atmosfer paketlenme makinasında başlangıç gaz miktarı %5 olacak şekilde aktif kompozit PAAs, PKAs, PK3 ve yalın P filmleriyle ambalajlanmıştır. C/LDPE ambalajlı ticari ürün (T) ambalajlandığı gün satın alınmış ve satın alınır alınmaz gaz ölçümü yapılarak ambalaj içerisindeki başlangıç oksijen gazı miktarı belirlenmiştir. Kontrol grubu (K) ise atmosfer koşullarında (%20.9 O_2) depolanmıştır. Ambalajlı yer fıstıklarındaki oksijen gazı miktarı 0, 2, 4, 6 ve 8. ayda ölçülmüştür (Çizelge 4.28).

Çizelge 4.28. Yer fıstıklarının bulunduğu farklı ambalajlar içerisindeki oksijen gazı miktarlarına (%) ait bulgular

Ambalaj çeşidi	Yüzde oksijen gazı miktarı (v/v)				
	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	20.90	20.90	20.90	20.90	20.90
	20.90	20.90	20.90	20.90	20.90
	20.90	20.90	20.90	20.90	20.90
	20.90	20.90	20.90	20.90	20.90
P	5.20	6.20	8.4	11.2	14.2
	5.50	6.30	8.7	12.2	13.5
	5.40	6.90	9.9	11.3	15.2
	5.30	6.20	7.9	10.9	15.5
T	5.20	0.00	0.00	0.00	0.00
	5.30	0.20	0.00	0.00	0.00
	5.30	0.30	0.00	0.00	0.00
	5.20	0.20	0.00	0.00	0.00
PAAs	5.20	1.50	2.40	3.70	4.40
	5.50	1.40	2.80	3.80	4.90
	5.40	1.60	2.60	3.70	5.10
	5.30	1.50	2.60	4.00	4.10
PKAs	5.20	0.60	1.50	2.80	2.90
	5.50	1.00	1.70	2.50	3.00
	5.40	0.80	1.60	2.70	3.30
	5.30	0.90	1.50	2.30	3.60
PK3	5.20	1.00	2.30	3.10	4.90
	5.50	1.40	2.50	3.60	4.50
	5.40	1.30	2.40	3.00	5.30
	5.30	1.20	2.50	3.70	5.10

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, P: PP/PET kompozit filmi ile ambalajlı yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PAAs: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PKAs: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PK3: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

Çizelge 4.29. Yer fıstıklarının bulunduğu farklı ambalajlar içerisindeki oksijen gazı miktarlarına (%) ait varyans analizi

Oksijen gazı miktarı (%)			
2. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	257.445	8050.41*
Hata	16	0.032	
4. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	247.895	1726.99*
Hata	16	0.144	
6. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	243.770	3103.71*
Hata	16	0.079	
8. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	254.152	1469.80*
Hata	16	0.173	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.30. Oksijen gazı miktarlarının film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Oksijen miktarı (%)				
		0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	4	20.90 $\pm$ 0.00	20.90 $\pm$ 0.00 ^a	20.90 $\pm$ 0.00 ^a	20.90 $\pm$ 0.00 ^a	20.90 $\pm$ 0.00 ^a
P	4	5.35 $\pm$ 0.11	6.40 $\pm$ 0.34 ^b	8.73 $\pm$ 0.85 ^b	11.40 $\pm$ 0.56 ^b	14.60 $\pm$ 0.92 ^b
T	4	5.25 $\pm$ 0.05	0.18 $\pm$ 0.13 ^f	0.00 $\pm$ 0.00 ^e	0.00 $\pm$ 0.00 ^f	0.00 $\pm$ 0.00 ^e
PAA's	4	5.35 $\pm$ 0.11	1.50 $\pm$ 0.08 ^c	2.53 $\pm$ 0.19 ^c	3.80 $\pm$ 0.14 ^c	4.63 $\pm$ 0.46 ^c
PKA's	4	5.35 $\pm$ 0.11	0.83 $\pm$ 0.17 ^e	1.58 $\pm$ 0.10 ^d	2.58 $\pm$ 0.22 ^e	3.20 $\pm$ 0.32 ^d
PK3	4	5.35 $\pm$ 0.11	1.23 $\pm$ 0.17 ^d	2.43 $\pm$ 0.10 ^c	3.35 $\pm$ 0.30 ^d	4.95 $\pm$ 0.34 ^c

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Oksijen gazı miktarı film tipine bağlı olarak, tüm ölçüm yapılan aylarda farklılık (P<0.01) göstermiştir (Çizelge 4.29). Aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıklarında ve örnek grupları arasında farklılıklar tespit edilmiştir (Çizelge 4.30).

Yalın P filminden üretilmiş ambalaj içerisindeki oksijen gazı miktarı depolamaya bağlı olarak sürekli artmış ve 8. ayda %14.60 gibi çok yüksek bir değere çıkmıştır. İkinci ayda PAA's, PKA's ve PK3 ambalajları içerisindeki oksijen gazı miktarı başlangıca göre aktif film etkisi ile düşüş göstermiştir. İkinci aydan sonra ise oksijen gazı miktarı yavaşça yükselmeye başlamıştır. Ancak 8. ayda dahi hiçbir aktif kompozit filmde üretilen ambalaj içerisinde oksijen seviyesi başlangıç seviyesi olan %5.35'e ulaşmamıştır. Ticari ürün ambalajı (C/LDPE) içerisindeki oksijen miktarı da ikinci ayda %0.18, diğer aylarda ise %0 olarak ölçülmüştür. Başlangıçta oksijen miktarının %5.25'den %0'a düşmesinin

yer fıstığına kavurma işlemi sırasında eklenildiği düşünülen sodyum askorbattan kaynaklandığı öngörülmektedir. Ticari ürünün ambalajlanmasında kullanılan C/LDPE ambalajının 45 µm LDPE ve 20 µm alüminyum filmlerinden oluştuğu belirlenmiştir. 20 µm alüminyum filminin oksijen geçirgenliği çok çok düşük olduğu için, oksijen geçirgenliğinin sıfıra yakın kabul edilebileceği bildirilmiştir (Üçüncü 2007). Bu nedenle depolama boyunca T filmle ambalajlanmış ürünlerde oksijen miktarı %0'a düştükten sonra oksijen miktarında herhangi bir artış gözlenmemiştir. PKAs filmin oksijen geçirgenliği daha düşük olduğu için bu filmle ambalajlanan örneklerde depolama boyunca oksijen miktarı PAAs ve PK3 ile ambalajlanmış örneklerdeki oksijen miktarından önemli derecede ($P<0.05$) düşük olduğu bulunmuştur.

4.9. Yer Fıstıklarında Su Aktivite (aw) Değerleri

Su aktivite değerlerine ait bulgular Çizelge 4.31'de, bu değerlere ait farklı aylardaki varyans analiz sonuçları Çizelge 4.32'de ve su aktivitesi değerlerinin farklı aylardaki film tipine bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.33'te verilmiştir.

Çizelge 4.31. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki su aktivite (aw) değerlerine ait bulgular

Ambalaj çeşidi	Su aktivite değerleri (aw)				
	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	0.331	0.326	0.302	0.311	0.598
	0.327	0.331	0.275	0.321	0.601
	0.337	0.329	0.286	0.318	0.607
	0.324	0.334	0.301	0.350	0.605
P	0.331	0.343	0.346	0.382	0.481
	0.327	0.352	0.351	0.343	0.476
	0.337	0.342	0.338	0.356	0.492
	0.324	0.354	0.340	0.380	0.504
T	0.331	0.302	0.305	0.322	0.325
	0.327	0.290	0.315	0.312	0.342
	0.337	0.321	0.324	0.314	0.368
	0.324	0.326	0.310	0.320	0.374

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.31'in devamı

Ambalaj çeşidi	Su aktivite değerleri (aw)				
	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
PAAs	0.331	0.340	0.308	0.345	0.446
	0.327	0.342	0.297	0.350	0.468
	0.337	0.336	0.305	0.335	0.457
	0.324	0.332	0.298	0.362	0.464
PKAs	0.331	0.301	0.327	0.332	0.429
	0.327	0.314	0.329	0.326	0.416
	0.337	0.291	0.297	0.349	0.420
	0.324	0.308	0.292	0.318	0.404
PK3	0.331	0.311	0.301	0.345	0.441
	0.327	0.298	0.293	0.353	0.451
	0.337	0.329	0.295	0.350	0.484
	0.324	0.305	0.298	0.330	0.470

Çizelge 4.32. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki su aktivitesi (aw) değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Su aktivite değerleri (aw)			
2. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0014	17.19*
Hata	16	0.00008	
4. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0014	12.22*
Hata	16	0.00011	
6. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0015	8.97*
Hata	16	0.00016	
8. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0276	177.84*
Hata	16	0.00016	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.33. Su aktivitesi değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Su aktivite değerleri (aw)			
		2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	4	0.330 $\pm$ 0.003 ^b	0.291 $\pm$ 0.013 ^c	0.325 $\pm$ 0.017 ^{cd}	0.603 $\pm$ 0.004 ^a
P	4	0.348 $\pm$ 0.006 ^a	0.344 $\pm$ 0.006 ^a	0.370 $\pm$ 0.013 ^a	0.488 $\pm$ 0.012 ^b
T	4	0.310 $\pm$ 0.017 ^c	0.314 $\pm$ 0.008 ^b	0.317 $\pm$ 0.005 ^d	0.352 $\pm$ 0.023 ^e
PAA's	4	0.338 $\pm$ 0.004 ^{ab}	0.302 $\pm$ 0.005 ^{bc}	0.348 $\pm$ 0.011 ^b	0.459 $\pm$ 0.010 ^c
PKA's	4	0.304 $\pm$ 0.010 ^c	0.311 $\pm$ 0.019 ^b	0.331 $\pm$ 0.013 ^{bcd}	0.417 $\pm$ 0.010 ^d
PK3	4	0.304 $\pm$ 0.010 ^c	0.297 $\pm$ 0.004 ^{bc}	0.345 $\pm$ 0.010 ^{bc}	0.462 $\pm$ 0.019 ^c

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $P < 0.05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Film tipinin su aktivitesi değeri üzerine önemli ($P < 0.01$) etkisi olduğu bulunmuştur. 6. aya kadar su aktivitesinde çok da önemli olmayan değişimler gözlenmiştir. Ancak 8. ayda bütün fıstık örneklerinde su aktivitelerinde bir artış gözlenmiştir. Ambalajlanmamış kontrol örneklerinde su aktivitesi değeri en fazla artarken, LDPE/Al kompozit malzeme (T) ile ambalajlanmış ticari örneklerde ise su aktivitesi en az artmıştır. Bunun nedeni alüminyumun su buharı geçirgenliğinin çok düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 8. ayda P, PAA's, PKA's ve PK3 filmleriyle ambalajlanmış yer fıstığı örneklerinin su aktivitesi değerleri 0.417-0.488 arasında değiştiği görülmektedir. Her ne kadar “Duncan çoklu karşılaştırma testine” göre P filmiyle ambalajlanan yer fıstıkları örneklerinin su aktivitesi değeri diğer filmler ile ambalajlanan yer fıstıkları örneklerindeki kadar yüksek olduğu bulunmuşsa da bunun nedeninin film tipinden ziyade başlangıçta örneklerin farklı su aktivitesi değerlerine sahip olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira P filminin su buharı geçirgenliği değeri PAA's, PKA's ve PK3 filmlerinin su buharı geçirgenliğinden daha düşüktür. Lipit oksidasyonu ile su aktivitesi arasında bir ilişki olduğu bilinmektedir. Su aktivitesi 0.2-0.3 iken lipit oksidasyonu minimum, 0.3 değerinden sonra su aktivitesi arttıkça lipit oksidasyonu da artmaktadır (Fennema 1996). Özellikle 8. ayda su aktivitesi 0.4 olduğu için lipit oksidasyonunun da arttığı düşünülmektedir.

4.10. Yer Fıstıklarında L*, a* ve b* Renk Değerleri

Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış (P, PAA's, PKA's, PK3 ve T) ve kontrol grubundaki (K) yer fıstıklarının L*, a*, b* renk değerleri Çizelge 4.34'te verilmiştir. Film içeriğine bağlı olarak L* renk değeri açısından hiçbir ayda farklılık görülmezken, 8. ayda a* ve b* renk değerleri için sırasıyla $P < 0.05$, $P < 0.01$ önem düzeyinde farklılık tespit edilmiştir (Çizelge 4.35).

Çizelge 4.34. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki L*, a*, b* renk değerlerine ait bulgular

Ambalaj	Ay	1.tekerrür			2.tekerrür		
		L	a	b	L	a	b
K	0	60.70±3.07	9.41±0.24	32.71±1.02	65.24±0.57	9.08±0.52	32.26±1.14
	2	67.52±0.95	8.52±0.22	32.10±1.26	60.78±2.28	10.45±0.72	30.31±0.32
	4	61.14±4.64	9.23±1.94	31.61±0.52	61.10±4.81	7.55±2.30	32.86±3.67
	6	66.93±2.71	6.91±1.60	28.46±0.80	65.27±6.85	9.41±2.56	30.60±2.52
	8	66.76±2.29	7.76±0.34	29.04±0.76	64.38±3.85	7.40±0.40	28.15±1.65
P	0	60.70±3.07	9.41±0.24	32.71±1.02	65.24±0.57	9.08±0.52	32.26±1.14
	2	61.44±3.38	9.04±0.78	31.18±2.25	65.02±2.27	6.21±0.53	31.24±2.61
	4	64.48±2.51	8.45±0.28	31.46±3.68	62.52±1.43	8.17±0.59	29.92±2.66
	6	64.30±3.22	8.59±2.49	30.46±2.30	64.96±5.05	7.41±2.21	32.33±3.16
	8	66.67±2.40	7.87±0.15	28.47±1.64	66.91±4.32	7.45±2.03	27.83±0.98
T	0	60.70±3.07	9.41±0.24	32.71±1.02	65.24±0.57	9.08±0.52	32.26±1.14
	2	66.76±5.05	8.15±1.12	31.92±0.89	65.83±0.93	7.86±0.23	31.29±0.67
	4	63.03±2.57	9.48±1.51	30.49±2.03	63.15±1.46	7.45±1.21	29.21±0.96
	6	61.79±3.79	9.62±2.77	28.11±2.56	67.89±2.64	8.46±1.08	31.69±2.00
	8	61.23±0.22	8.87±0.29	32.27±0.77	67.74±0.56	10.68±0.58	32.89±0.86
PAAs	0	60.70±3.07	9.41±0.24	32.71±1.02	65.24±0.57	9.08±0.52	32.26±1.14
	2	62.78±0.41	9.90±0.03	32.79±0.59	68.24±1.19	10.13±0.38	32.53±3.60
	4	62.81±1.32	9.61±0.94	31.20±0.63	59.78±0.91	10.84±0.75	30.80±1.33
	6	66.96±2.53	8.80±0.31	33.19±1.51	64.44±1.78	9.63±1.59	31.23±2.36
	8	61.36±0.36	10.97±0.59	32.42±0.75	66.46±1.32	8.87±0.25	33.95±0.59
PKAs	0	60.70±3.07	9.41±0.24	32.71±1.02	65.24±0.57	9.08±0.52	32.26±1.14
	2	63.30±0.86	8.76±0.25	32.93±0.83	64.74±1.14	8.99±0.12	30.29±2.70
	4	61.02±2.26	10.53±0.70	29.99±1.31	61.74±1.90	10.72±0.64	32.62±0.69
	6	64.68±1.98	9.54±1.00	31.76±0.99	62.62±2.30	9.92±0.45	31.73±1.52
	8	64.13±3.16	8.94±1.06	32.71±0.95	64.78±1.63	10.54±1.13	32.96±0.40
PK3	0	60.70±3.07	9.41±0.24	32.71±1.02	65.24±0.57	9.08±0.52	32.26±1.14
	2	65.10±1.73	8.75±2.80	33.24±1.30	67.38±3.08	9.25±3.54	32.09±4.19
	4	59.33±2.86	8.75±3.00	31.91±2.10	63.28±2.62	10.48±2.07	32.14±0.83
	6	63.30±4.41	9.22±3.12	32.48±1.05	63.04±2.24	9.52±0.35	33.08±0.97
	8	62.39±0.85	9.38±1.71	33.83±0.67	66.63±2.57	8.51±1.74	33.12±1.34

Çizelgedeki her bir değer, 3 ölçümün ortalamasıdır. (± standart sapma)

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, P: PP/PET kompozit filmi ile ambalajlı yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PAAs: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PKAs: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PK3: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

Çizelge 4.35. Farklı ambalajlar ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki L*, a*, b* renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları

		L*		a*		b*	
2. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film içeriği	5	9.89	0.85	2.76	0.77	2.17	0.35
Hata	27	11.59		3.56		6.21	
4. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film içeriği	5	6.67	0.69	6.72	1.56	3.96	0.73
Hata	27	9.68		4.31		5.44	
6. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film içeriği	5	7.72	0.43	2.78	0.68	8.77	1.44
Hata	27	17.89		4.10		6.09	
8. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film içeriği	5	6.62	0.71	7.55	3.70**	35.23	22.20*
Hata	27	9.33		2.04		1.59	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı ve (**) P<0.05 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.36. a* ve b* renk değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları (± standart sapma)

Film tipi	N	a* renk değeri			
		2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	6	9.49±1.21 ^a	8.39±2.51 ^a	8.16±2.71 ^a	7.58±0.45 ^b
P	6	8.81±2.33 ^a	8.28±0.57 ^a	8.00±2.66 ^a	7.66±1.60 ^b
T	6	8.01±0.90 ^a	8.27±2.54 ^a	9.04±2.39 ^a	9.78±1.11 ^a
PAAs	6	10.02±0.32 ^a	10.22±1.15 ^a	9.13±1.24 ^a	9.92±1.25 ^a
PKAs	6	8.88±0.25 ^a	10.63±0.75 ^a	9.73±0.87 ^a	9.74±1.49 ^a
PK3	6	9.00±3.51 ^a	9.62±2.98 ^a	9.37±2.44 ^a	9.72±1.95 ^a
		b* renk değeri			
		2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	6	31.21±1.41 ^a	32.24±2.95 ^a	29.53±2.36 ^a	28.60±1.49 ^b
P	6	32.00±3.19 ^a	30.69±3.61 ^a	31.39±3.19 ^a	28.15±1.52 ^b
T	6	31.60±0.93 ^a	29.85±1.88 ^a	29.90±3.19 ^a	32.58±0.95 ^a
PAAs	6	32.66±2.83 ^a	31.00±1.16 ^a	31.37±2.92 ^a	33.19±1.12 ^a
PKAs	6	31.61±2.62 ^a	31.31±1.84 ^a	31.75±1.40 ^a	32.83±0.81 ^a
PK3	6	32.67±3.45 ^a	31.58±1.82 ^a	32.78±1.16 ^a	33.48±1.22 ^a

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Film tipi ve zamana bağlı olarak yer fıstığı L* renk değerlerinde herhangi bir farklılık gözlenmemiştir. 8. ayda K ve P örneklerinin a* ve b* renk değerleri hem başlangıçtaki değerlerden hem de diğer örneklerin renk değerlerinden daha düşük bulunmuştur. K ve P grubu örneklerinde tüm aylarda a* ve b* renk değerleri açısından herhangi bir farklılık görülmemiştir. Ayrıca hem a* hem de b* renk değerleri için tüm

aylarda T, PAAs, PKAs ve PK3 örnekleri arasında da farklılık yoktur. K ve P grupları ile T, PAAs, PKAs ve PK3 grupları arasında 8. ayda farklılık ($P<0.05$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.36). Yer fıstığı olgunlaştıkça sarı renkten sorumlu olan β -karoten ve luteinin miktarının azalmasına bağlı olarak yer fıstığı rengi açılmaktadır (Dean vd. 2011).

4.11. Yer Fıstıklarında Lipit Oksidasyon Takibi

Lipit oksidasyonu yer fıstığı gibi yüksek oranda doymamış yağ içeren kuruyemişlerde önemli bir bozulma etkenidir ve bu nedenle takibi önemlidir. Farklı filmler ile ambalajlanmış (P, PAAs, PKAs, PK3 ve T) ve kontrol grubu örneklerindeki lipit oksidasyonu; serbest yağ asitliği, peroksit değeri, p -anisidin değeri, konjuge dien değeri ve uçucu bileşen (hekzanal, pentanal ve oktanal) analizi yapılarak takip edilmiştir.

4.11.1. Serbest yağ asitliği ve asitlik değeri

Serbest yağ asitleri yağın yapısında trigliserit yapıya bağlı olmayan, serbest haldeki yağ asitlerini ifade etmektedir. Yağlardaki asitlik değeri ise 1 g yağın nötrleştirilmesi için gerekli potasyum hidroksit veya sodyum hidroksitin mg olarak ağırlığı şeklinde ifade edilmektedir. Serbest yağ asitliği veya asitlik değeri uzun süreli depolanan yağ ve yağlı ürünlerde yükselebilmektedir. Trigliserid yapıdaki yağ çeşitli etkilere kısmen hidrolize olarak serbest yağ asitleri ortaya çıkmaktadır. Serbest yağ asitliği arttıkça, yağın oksidasyona karşı direnci azalmaktadır. Triaçilgliserollerin (trigliserit) hidrolizi ile serbest yağ asitliği artmaktadır (Dean vd. 2011).

Depolama süresince P, PAAs, PKAs, PK3, T ve K grubu örneklerine ait serbest yağ asitliği değeri % oleik asit cinsinden ve asitlik değeri ise “mg KOH/g yağ” olarak Çizelge 4.37’de verilmiştir. Serbest yağ asitliği ve asitlik değerleri paralellik gösterdiği için yalnızca asitlik değeri üzerinden sonuçlar değerlendirilmiştir. Yer fıstıklarında asitlik değeri ambalaj tipine bağlı olarak bütün aylarda farklılık ($P<0.01$) göstermiştir (Çizelge 4.38).

Depolama süresince asitlik değeri ambalajlama tipinden etkilenmiştir. Yer fıstıklarının 0. gündeki asitlik değeri olan 0.45 mg KOH/g yağ depolama boyunca arttığı K ve P grubu örneklerindeki asitlik değerindeki artış hızının diğer ambalajlı örneklerden önemli ölçüde ($P<0.05$) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özellikle K grubu örneklerinin 8. aydaki asitlik değeri 1.922 mg KOH/g yağ gibi çok yüksek bir değere ulaştığı bulunmuştur. PAAs, PKAs, PK3 ve T filmleri ile ambalajlanmış yer fıstıklarındaki asitlik değerleri benzer bir şekilde artmıştır. Depolamanın sonunda PAAs, PKAs ve T filmleri ile ambalajlanmış örneklerin asitlik değerlerinin yaklaşık 0.7 mg KOH/g yağ civarında olduğu ve bu örneklerin asitlik değerleri arasında herhangi bir fark olmadığı bulunmuştur (Çizelge 4.39). Ham yer fıstığında serbest yağ asitliği 1 değerini geçmemelidir (Codex 1994). Buna göre baktığımızda K grubu dışındaki örnek gruplarında serbest yağ asitliği sayısı 8. ayda bile oldukça düşüktür.

Çizelge 4.37. Yer fıstığı yağı serbest yağ asitliği (% oleik asit) ve asitlik değerlerine (mg KOH/g yağ) ait bulgular

Ambalaj çeşidi	Serbest yağ asitliği (% oleik asit)					Asitlik değeri (mg KOH/g yağ)				
	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	0.22	0.38	0.39	0.60	0.99	0.45	0.76	0.77	1.19	1.96
	0.22	0.31	0.41	0.55	0.95	0.44	0.62	0.82	1.10	1.88
	0.22	0.37	0.43	0.59	0.94	0.44	0.73	0.86	1.18	1.86
	0.22	0.33	0.42	0.63	1.00	0.44	0.65	0.84	1.25	1.98
P	0.22	0.33	0.39	0.50	0.66	0.45	0.66	0.78	1.00	1.30
	0.22	0.32	0.39	0.50	0.66	0.44	0.64	0.78	0.99	1.31
	0.22	0.33	0.39	0.51	0.61	0.44	0.65	0.78	1.01	1.22
	0.22	0.28	0.39	0.54	0.61	0.44	0.55	0.78	1.07	1.21
T	0.22	0.28	0.28	0.34	0.33	0.45	0.56	0.56	0.67	0.67
	0.22	0.28	0.27	0.34	0.33	0.44	0.56	0.55	0.68	0.66
	0.22	0.23	0.22	0.34	0.34	0.44	0.45	0.44	0.67	0.67
	0.22	0.28	0.28	0.33	0.34	0.44	0.56	0.55	0.66	0.67
PAA's	0.22	0.28	0.34	0.38	0.38	0.45	0.55	0.67	0.76	0.76
	0.22	0.27	0.35	0.39	0.38	0.44	0.54	0.70	0.77	0.75
	0.22	0.21	0.34	0.34	0.38	0.44	0.42	0.67	0.67	0.75
	0.22	0.27	0.37	0.38	0.33	0.44	0.53	0.73	0.75	0.66
PKA's	0.22	0.28	0.22	0.37	0.33	0.45	0.56	0.44	0.74	0.66
	0.22	0.25	0.26	0.33	0.34	0.44	0.50	0.52	0.65	0.67
	0.22	0.22	0.22	0.33	0.39	0.44	0.44	0.44	0.66	0.78
	0.22	0.26	0.27	0.35	0.39	0.44	0.52	0.54	0.70	0.78
PK3	0.22	0.27	0.27	0.39	0.39	0.45	0.54	0.54	0.77	0.77
	0.22	0.28	0.31	0.38	0.38	0.44	0.55	0.62	0.75	0.76
	0.22	0.22	0.33	0.34	0.38	0.44	0.44	0.66	0.67	0.76
	0.22	0.27	0.33	0.39	0.39	0.44	0.55	0.66	0.78	0.78

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, P: PP/PET kompozit filmi ile ambalajlı yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PAA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PKA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PK3: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

Çizelge 4.38. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı asitlik değerlerine ait varyans analizi

Asitlik değeri (mg KOH/g yağ)			
2. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0234	8.58*
Hata	16	0.0027	
4. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0736	47.53*
Hata	16	0.0015	
6. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.1747	85.28*
Hata	16	0.0020	
8. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.9859	427.94*
Hata	16	0.0023	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.39. Yer fıstığı yağı asitlik değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Asitlik değeri (mg KOH/g yağ)			
		2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	4	0.691 $\pm$ 0.066 ^a	0.821 $\pm$ 0.039 ^a	1.177 $\pm$ 0.062 ^a	1.922 $\pm$ 0.056 ^a
P	4	0.625 $\pm$ 0.050 ^a	0.780 $\pm$ 0.003 ^a	1.019 $\pm$ 0.036 ^b	1.261 $\pm$ 0.051 ^b
T	4	0.531 $\pm$ 0.055 ^b	0.524 $\pm$ 0.059 ^d	0.671 $\pm$ 0.006 ^c	0.666 $\pm$ 0.005 ^d
PAAs	4	0.512 $\pm$ 0.062 ^b	0.691 $\pm$ 0.028 ^b	0.738 $\pm$ 0.046 ^c	0.730 $\pm$ 0.049 ^{cd}
PKAs	4	0.504 $\pm$ 0.047 ^b	0.484 $\pm$ 0.055 ^d	0.685 $\pm$ 0.041 ^c	0.722 $\pm$ 0.064 ^{cd}
PK3	4	0.518 $\pm$ 0.052 ^b	0.620 $\pm$ 0.059 ^c	0.741 $\pm$ 0.047 ^c	0.768 $\pm$ 0.007 ^c

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.11.2. Peroksit değeri

Peroksitler yağın oksidasyonu sırasında ortaya çıkan birincil bileşiklerdir. Peroksit değeri kısa ömürlü bileşikler olan peroksit ve hidroperoksitlerin oluşumu hakkında fikir vermektedir. Peroksit değeriyle yağın bozulmuşluk düzeyi arasında pozitif bir ilişki bulunmaktadır. Ancak bazı durumlarda peroksit değeri tek başına yeterli bir sonuç ifade etmeyebilir, diğer analizler ile desteklenmelidir.

K, T, P, PAAs, PKAs ve PK3 grubu örneklerine ait 0, 2, 4, 6 ve 8. aylardaki peroksit değerleri (meq/kg) Çizelge 4.40'ta verilmiştir. Peroksit değeri film tipine bağlı olarak bütün aylarda farklılık (P<0.01) göstermiş, en büyük farklılık 8. ayda ortaya çıkmıştır (Çizelge 4.41).

Çizelge 4.40. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı peroksit değerlerine ait bulgular

Ambalaj çeşidi	Peroksit değeri (meq/kg)				
	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	8.97	32.13	40.21	43.85	48.96
	7.99	31.67	36.17	44.83	49.88
	8.28	31.95	38.28	45.26	50.64
	8.73	31.58	38.14	46.67	50.46
P	8.97	25.97	34.14	37.89	45.91
	7.99	27.81	33.34	37.44	47.22
	8.28	28.29	33.38	38.86	43.46
	8.73	27.46	32.97	37.65	46.26
T	8.97	20.27	25.00	24.16	23.32
	7.99	19.34	24.24	22.41	25.67
	8.28	19.27	24.19	25.49	23.07
	8.73	21.16	24.59	23.81	24.51
PAA s	8.97	20.12	24.20	30.61	32.74
	7.99	21.25	25.46	30.41	31.45
	8.28	18.79	24.83	30.93	31.48
	8.28	20.06	24.55	30.58	31.66
PKA s	8.97	21.18	24.15	22.32	25.89
	7.99	18.81	22.75	23.05	26.76
	8.28	21.45	23.62	23.21	27.47
	8.73	21.43	24.42	25.54	27.32
PK3	8.97	20.33	24.10	30.22	31.21
	7.99	22.26	23.70	31.94	31.51
	8.28	21.11	24.53	31.20	34.01
	8.73	21.87	23.57	32.91	33.71

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, P: PP/PET kompozit filmi ile ambalajlı yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PAA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filmde üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PKA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filmde üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PK3: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filmde üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

Çizelge 4.41. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı peroksit değerlerine ait varyans analizi

Peroksit değeri (meq/kg)			
2. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	96.56	105.52*
Hata	16	0.9151	
4. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	152.69	233.49*
Hata	16	0.6540	
6. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	277.38	354.62*
Hata	16	0.7822	
8. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	431.18	356.72*
Hata	16	1.2087	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.42. Yer fıstığı yağı peroksit değerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Peroksit değeri (meq/kg)			
		2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	4	31.83 $\pm$ 0.25 ^a	38.20 $\pm$ 1.65 ^a	45.15 $\pm$ 1.17 ^a	49.99 $\pm$ 0.76 ^a
P	4	27.38 $\pm$ 1.00 ^b	33.46 $\pm$ 0.49 ^b	37.96 $\pm$ 0.63 ^b	45.71 $\pm$ 1.60 ^b
T	4	20.01 $\pm$ 0.89 ^c	24.51 $\pm$ 0.38 ^c	23.97 $\pm$ 1.27 ^d	24.14 $\pm$ 1.20 ^e
PAAs	4	20.06 $\pm$ 1.05 ^c	24.76 $\pm$ 0.53 ^c	30.63 $\pm$ 0.22 ^c	31.83 $\pm$ 0.61 ^c
PKAs	4	20.72 $\pm$ 1.28 ^c	23.74 $\pm$ 0.74 ^c	23.53 $\pm$ 1.40 ^d	26.86 $\pm$ 0.72 ^d
PK3	4	21.39 $\pm$ 0.85 ^c	23.98 $\pm$ 0.43 ^c	31.57 $\pm$ 1.14 ^c	32.61 $\pm$ 1.45 ^c

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Yer fıstıklarının 0. gündeki peroksit değeri 8.50 meq/kg olarak bulunmuştur. Oksidasyona uğramamış yağlarda peroksit değeri sıfıra yakın çıkmaktadır (O'keefe ve Pike 2010). Ham yer fıstığında peroksit değeri 5 meq/kg değerini geçmemelidir (Codex 1994). Kavrulmamış yer fıstığında peroksit değerinin tespit edilemediği ancak kavrulmuş yer fıstıkları örneklerinde ise peroksit değerinin 3.5-5.5 meq/kg arasında değiştiği bildirilmiştir (Adebisi vd. 2002). Bu çalışmada başlangıç peroksit değerinin yüksek çıkmasının nedeni olarak kavurma sıcaklığı ve süresi görülmektedir. Yapılan bir çalışmada 185°C ve 30 dakika tuzsuz kavrulmuş yer fıstıklarında başlangıç peroksit değeri 12.14 meq/kg, çiğ yer fıstıklarında 8.58 meq/kg olarak tespit edilmiştir. Ayrıca vakumlu ve vakumsuz paketleme yapılarak, yer fıstıkları farklı sıcaklık (4°C, 16°C, 20°C) ve koşullarda (çiğ, tuzlu kavrulmuş ve tuzsuz kavrulmuş) 180 gün depolanmıştır. Aynı sıcaklık ve koşullardaki vakumlu paketlenmiş yer fıstıkları peroksit değerlerinin vakumsuz paketlenmiş olanlara göre, daha düşük olduğu bildirilmiştir (Altunbaş 2018).

Tüm yer fıstığı örneklerinin peroksit değeri 2. aya kadar hızlı bir şekilde artmıştır. Bu durum peroksit oluşumu için ilk iki aylık sürenin daha kritik olduğunu göstermektedir. 2 ay depolama sonrasında T, PKAs, PAAs ve PK3 filmleriyle ambalajlanmış örneklerin peroksit değerleri 20.0-21.4 meq/kg arasında değiştiği, K (31.8 meq/kg) ve P (27.4 meq/kg) örneklerinin peroksit değerlerinden önemli ölçüde düşük olduğu bulunmuştur. K ve P örneklerinde peroksit değerindeki artış hızı düşmekle beraber peroksit değerinin depolama boyunca sürekli arttığı belirlenmiştir. 4. ayda T, PKAs, PAAs ve PK3 filmlerinin peroksit değeri yaklaşık 24 meq/kg civarına çıktığı, daha sonraki depolama sürecinde T ve PKAs filminin peroksit değerinin fazla değişmediği bulunmuştur. Kabul edilebilir peroksit değeri yer fıstığı yağında 25-30 meq/kg olarak bildirilmiştir (St. Angelo vd. 1996). Peroksit değeri K grubu örneklerinde 2. ayda, P grubunda 4. ayda, PAAs ve PK3 grubu örneklerinde ise 6. ayda 30 meq/kg üzerine çıkmıştır. PKAs film ve T filmle ambalajlanmış örneklerde ise 8. ayda bile peroksit değeri 26.86 ve 24.15 meq/kg olarak tespit edilmiş ve kabul edilebilir seviyelerde seyrettiği bulunmuştur (Çizelge 4.42). Yer fıstığı ambalajlarında başlangıçtaki %5 oksijen varlığının peroksit oluşumunu tetiklediği, lipid oksidasyonu sürecini hızlandırdığı düşünülmektedir. Ambalaj içi oksijen gazı miktarı (%) kısa sürede, olabildiğince düşük seviyelere indirilebilirse bu artış hızının yavaşlatılabileceği ve hatta durdurulabileceği öngörülmektedir. Nitekim aktif ambalajlarda (PAAs, PKAs ve PK3) filmlerin yapısındaki oksijen tutucular sayesinde bu hızın düşürüldüğü, daha sonraki süreçte K ve P'ye göre daha düşük seyrettiği tespit edilmiştir. Bu durum paket içi oksijen seviyesi düştükçe peroksit değerinin de azaldığını göstermektedir. Adebii vd. (2002)'e göre kavurma öncesi farklı tuzlama yöntemlerinin, LDPE (50 µm) ve PP (45 µm) ambalajlarının, %20, %50 ve %80 bağıl nem miktarlarının, 3 ay boyunca depolanan yer fıstığı örneklerinin peroksit değerlerine etkilerini incelemişlerdir. 30 dk. tuz çözeltisiyle muamele etmek, PP ile ambalajlamak ve düşük bağıl nemde depolamak yer fıstığı örneklerinde peroksit değerini düşürdüğü bulunmuştur. Çalışmada PP ile ambalajlanmış yer fıstıklarının peroksit değerlerinin tuzlama yöntemi ve bağıl neme bağlı olarak 14 ile 33 meq/kg olduğu belirtilmiştir. Bu değerler bu çalışmada PP ile ambalajlanan yer fıstıklarının 2. ay ve 4. aydaki peroksit değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

Oda koşullarında kilitli poşet ile depolanmış kaplamalı (şerbet ve un karışımı) yer fıstıklarında başlangıç peroksit değeri yaklaşık 10 meq/kg iken 112. gün sonunda yaklaşık 75 meq/kg değerine yükselmiştir. BHT antioksidanı, defne, kekik ve biberiye esansiyel yağları eklenmiş kaplamalı yer fıstığı örneklerinde ise 112. günde daha düşük değerler (40-60 meq/kg arasında) elde edilmiştir (Olmedo vd. 2012).

4.11.3. p-anisidin değeri

p-anisidin değeri yağlardaki oksidasyon sonucu oluşan ikincil bozulma bileşiklerinden olan alfa ve beta doymamış aldehitlerin (başlıca 2-al-kenal ve 2-4-dienaller) miktarı hakkında fikir vermektedir.

K, P, T, PAAs, PKAs, ve PK3 grubu örneklerine ait 0, 2, 4, 6 ve 8. aylardaki p-anisidin değerleri Çizelge 4.43'te verilmiştir. p-anisidin değeri film tipine bağlı olarak bütün aylarda farklılık ($P < 0.01$) göstermiş, en fazla farklılık 6. ve 8. ayda bulunmuştur (Çizelge 4.44).

Çizelge 4.43. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı ρ -anisidin değerlerine ait bulgular

Ambalaj çeşidi	ρ -anisidin değerleri				
	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	1.71	4.93	5.41	5.35	5.88
	1.53	4.71	4.66	5.33	5.82
	1.70	5.03	5.13	5.37	6.11
	1.32	3.85	5.25	5.51	6.09
P	1.71	2.94	4.29	3.87	3.95
	1.53	2.77	3.36	4.12	4.07
	1.70	2.89	3.75	3.85	4.22
	1.32	2.74	3.88	4.20	4.30
T	1.71	2.89	2.39	2.74	2.96
	1.53	2.43	2.13	2.18	2.40
	1.70	2.00	2.27	2.39	2.70
	1.32	2.68	3.32	2.58	2.41
PAA s	1.71	1.50	3.86	3.42	3.70
	1.53	2.50	3.32	2.61	3.76
	1.70	3.12	3.09	3.54	3.32
	1.32	2.77	2.69	3.61	3.16
PKA s	1.71	2.91	2.39	2.55	2.53
	1.53	2.87	2.45	2.63	2.58
	1.70	1.21	2.33	2.56	3.03
	1.32	2.22	2.97	2.31	3.06
PK3	1.71	3.63	3.22	3.12	3.85
	1.53	2.19	3.08	3.56	3.82
	1.70	1.67	3.84	3.63	3.40
	1.32	2.53	3.55	3.84	3.40

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, P: PP/PET kompozit filmi ile ambalajlı yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PAA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PKA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PK3: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

Çizelge 4.44. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı p-anisidin değerlerine ait varyans analizi

		p-anisidin değeri	
		2. ay	
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	3.08	7.94*
Hata	16	0.3877	
		4. ay	
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	3.71	21.32*
Hata	16	0.1739	
		6. ay	
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	4.72	67.78*
Hata	16	0.0696	
		8. ay	
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	5.90	93.19*
Hata	16	0.0633	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.45. Yer fıstığı yağı p-anisidin değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	p-anisidin değeri			
		2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	4	4.63 $\pm$ 0.54 ^a	5.11 $\pm$ 0.32 ^a	5.39 $\pm$ 0.08 ^a	5.98 $\pm$ 0.15 ^a
P	4	2.84 $\pm$ 0.09 ^b	3.82 $\pm$ 0.38 ^b	4.01 $\pm$ 0.18 ^b	4.14 $\pm$ 0.16 ^b
T	4	2.50 $\pm$ 0.38 ^b	2.53 $\pm$ 0.54 ^c	2.47 $\pm$ 0.24 ^d	2.61 $\pm$ 0.27 ^d
PAA's	4	2.47 $\pm$ 0.70 ^b	3.24 $\pm$ 0.49 ^b	3.30 $\pm$ 0.46 ^c	3.49 $\pm$ 0.29 ^c
PKAs	4	2.30 $\pm$ 0.79 ^b	2.54 $\pm$ 0.29 ^c	2.51 $\pm$ 0.14 ^d	2.80 $\pm$ 0.28 ^d
PK3	4	2.51 $\pm$ 0.83 ^b	3.42 $\pm$ 0.34 ^b	3.54 $\pm$ 0.30 ^c	3.62 $\pm$ 0.25 ^c

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Depolamanın ilk iki ayında örneklerin p-anisidin değeri, peroksit değerine benzer şekilde hızlı bir şekilde artmıştır. Yer fıstıklarının başlangıç p-anisidin değeri 1.57 iken 2. ayın sonunda T, PKAs, PAAs ve PK3 filmleriyle ambalajlanmış örneklerde p-anisidin değeri yaklaşık 2.5'a çıkmış T ve PKAs örneklerinde depolamanın daha sonraki aylarında p-anisidin değerlerinde fazla bir değişim olmamıştır. p-anisidin değeri K grubu yer fıstıklarında sürekli artarak, 2. ayda 4.63 ve 8. ayda 5.98 değerlerine ulaşmıştır. K örneklerinden sonra en yüksek p-anisidin değerleri P ambalajlı yer fıstıklarında ölçülmüştür. PAAs ve PK3 filmleriyle ambalajlanmış örneklerde de p-anisidin değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. 8. ayın sonunda en düşük p-anisidin değerleri ise peroksit değerinde olduğu gibi T ve PKAs ambalajlı yer fıstıklarında tespit edilmiştir (Çizelge 4.45). T ve PKAs filmleriyle ambalajlanmış örneklerde, lipit oksidasyonunun bir göstergesi olan, p-anisidin değerleri arasında istatistiksel açıdan herhangi bir fark

olmaması, PKAs aktif kompozit filminin yer fıstığı ambalajlamasında sıklıkla kullanılan piyasadaki C/LDPE (T) ambalajlar yerine kullanılabileceğini göstermiştir.

Kaplamalı (şerbet ve un karışımı) yer fıstıklarına aynı miktarda BHT antioksidanı, defne, kekik ve biberiye esansiyel yağları eklenmiş kaplamalı yer fıstığı örnekleriyle, sade kaplamalı yer fıstığı örnekleri 112 gün boyunca oda koşullarında kilitli poşetle depolanmış, 28. günde bir ρ -anisidin değerleri belirlenmiştir. En yüksek değerlere sade kaplamalı yer fıstıklarında ulaşılırken, esansiyel yağlar ve BHT ilavesi ρ -anisidin değerini düşürücü etki göstermiştir. En düşük değerler BHT içeren kaplamalı yer fıstıklarında elde edilmiştir. 112. günde ρ -anisidin değerleri 2.5-5.5 arasında değişmiştir (Olmedo vd. 2012).

4.11.4. Konjuge dien değeri

Çoklu doymamış yağların etkisiyle oluşan konjuge dien bileşikleri, lipit oksidasyonunun ilk aşamaları hakkında fikir veren hassas bir yöntemdir (Sangatash vd. 2016).

Farklı ambalajlardaki yer fıstıklarından elde edilen yer fıstığı yağı konjuge dien değerine ait bulgular Çizelge 4.46'da, bu değerlere ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.47'de ve yer fıstığı yağı konjuge dien değerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ise Çizelge 4.48'de verilmiştir.

Konjuge dien değeri bütün örnek grupları için zamana bağlı olarak sürekli bir artış göstermiştir. En yüksek kontrol grubunda görülmüştür. PKAs ambalajlı yer fıstıkları ile T ambalajlı yer fıstıkları arasında istatistiksel açıdan bir farklılık bulunamamıştır. Konjuge dien değeri analizi diğer lipit oksidasyonu analizleri paralellik göstermiştir. PKAs aktif filminin iyi bir oksijen tutucu özellik gösterdiği, yer fıstığında lipit oksidasyonunu engelleyerek raf ömrüne olumlu bir etki yaptığı belirlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada oda koşullarında 675 gün depolanmış yüksek oranda oleik asit (%55) içeren ve normal oranda (%55) oleik asit içeren yer fıstığı örneklerinde konjuge dien değeri değişimi belirlenmiştir. Yüksek oranda oleik asit içeren yer fıstıklarında konjuge dien değeri 3.70 (E %1/1cm) ve normal oranda oleik asit içeren yer fıstıklarında 4.97 (E %1/1 cm) bulunmuş, yer fıstığında oleik asit miktarı artıka lipit oksidasyonunun yavaşladığı tespit edilmiştir (Martín vd. 2018).

Çizelge 4.46. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı özgül soğurma değeri ve konjuge dien değerlerine ait bulgular

Ambalaj çeşidi	Özgül soğurma değeri (K_{232})					Konjuge dien değeri (%)				
	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	0.24	0.43	0.49	0.58	0.66	0.14	0.30	0.36	0.43	0.50
	0.23	0.43	0.49	0.59	0.76	0.14	0.30	0.35	0.44	0.58
	0.21	0.38	0.49	0.53	0.68	0.11	0.26	0.35	0.39	0.51
	0.23	0.40	0.46	0.52	0.71	0.14	0.27	0.32	0.38	0.54
P	0.24	0.34	0.42	0.52	0.63	0.14	0.23	0.30	0.38	0.47
	0.23	0.33	0.47	0.51	0.67	0.14	0.22	0.33	0.37	0.51
	0.21	0.34	0.48	0.50	0.71	0.11	0.23	0.34	0.36	0.54
	0.23	0.37	0.47	0.50	0.64	0.14	0.25	0.34	0.36	0.48
T	0.24	0.25	0.31	0.41	0.43	0.14	0.15	0.20	0.28	0.30
	0.23	0.31	0.37	0.37	0.39	0.14	0.20	0.25	0.25	0.27
	0.21	0.31	0.31	0.40	0.37	0.11	0.20	0.20	0.28	0.25
	0.23	0.31	0.34	0.35	0.42	0.14	0.20	0.23	0.24	0.29
PAA s	0.24	0.25	0.36	0.45	0.48	0.14	0.15	0.24	0.32	0.35
	0.23	0.28	0.37	0.44	0.52	0.14	0.17	0.25	0.31	0.37
	0.21	0.30	0.36	0.43	0.52	0.11	0.19	0.24	0.31	0.38
	0.23	0.27	0.40	0.43	0.52	0.14	0.17	0.28	0.31	0.37
PKA s	0.24	0.27	0.35	0.36	0.43	0.14	0.17	0.24	0.24	0.30
	0.23	0.31	0.32	0.42	0.42	0.14	0.20	0.21	0.29	0.30
	0.21	0.27	0.29	0.39	0.43	0.11	0.17	0.18	0.27	0.31
	0.23	0.28	0.34	0.39	0.45	0.14	0.17	0.23	0.27	0.32
PK3	0.24	0.25	0.37	0.45	0.52	0.14	0.15	0.25	0.32	0.38
	0.23	0.28	0.34	0.43	0.58	0.14	0.18	0.23	0.30	0.43
	0.21	0.30	0.35	0.42	0.52	0.11	0.19	0.24	0.30	0.38
	0.23	0.28	0.38	0.44	0.53	0.14	0.17	0.26	0.31	0.39

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, P: PP/PET kompozit filmi ile ambalajlı yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PAA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filmde üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PKA's: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filmde üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PK3: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filmde üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

Çizelge 4.47. Farklı ambalajlardaki yer fıstığı yağı konjuge dien değerlerine ait varyans analizi

Konjuge dien değeri (%)			
2. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0080	21.86*
Hata	16	0.00037	
4. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0126	34.09*
Hata	16	0.00037	
6. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0131	43.22*
Hata	16	0.00030	
8. ay			
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F
Film tipi	5	0.0413	67.79*
Hata	16	0.00061	

(*) P<0.01 düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.48. Yer fıstığı yağı konjuge dien değerlerinin film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Film tipi	N	Konjuge dien değeri (%)			
		2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	4	0.284 $\pm$ 0.022 ^a	0.346 $\pm$ 0.014 ^a	0.408 $\pm$ 0.030 ^a	0.532 $\pm$ 0.039 ^a
P	4	0.233 $\pm$ 0.014 ^b	0.327 $\pm$ 0.020 ^a	0.367 $\pm$ 0.007 ^b	0.497 $\pm$ 0.030 ^a
T	4	0.188 $\pm$ 0.027 ^c	0.219 $\pm$ 0.025 ^c	0.263 $\pm$ 0.022 ^d	0.277 $\pm$ 0.021 ^c
PAA's	4	0.173 $\pm$ 0.017 ^c	0.254 $\pm$ 0.015 ^b	0.310 $\pm$ 0.006 ^c	0.369 $\pm$ 0.015 ^b
PKA's	4	0.177 $\pm$ 0.014 ^c	0.214 $\pm$ 0.024 ^c	0.266 $\pm$ 0.021 ^d	0.306 $\pm$ 0.012 ^c
PK3	4	0.174 $\pm$ 0.019 ^c	0.244 $\pm$ 0.013 ^{bc}	0.306 $\pm$ 0.009 ^c	0.392 $\pm$ 0.023 ^b

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre P<0.05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

4.11.5. Yer fıstığında uçucu bileşen analizi

Yer fıstığında depolama koşullarına bağlı olarak lipit oksidasyonu sonucu istenmeyen uçucu aldehit bileşikler oluşabilmektedir. Yer fıstığının ileri derece oksidasyonu ile oluşan bu bileşiklerin en önemlileri hekzanal, pentanal ve oktanaldır. Bu analiz için K, T ve PKA's grupları içerisinde yer alan yer fıstığı örnekleri kullanılmıştır. Analizler depolamanın 0, 2, 4, 6 ve 8. aylarında yapılmıştır. GC-MS'de statik tepe boşluğu analizi ile yer fıstığındaki hekzanal, pentanal ve oktanal oluşumu gözlenmiştir (EK-4). Analiz sonucunda pentanal, hekzanal ve oktanal oluşumuna ait pik alanları Çizelge 4.49'da verilmiştir.

Çizelge 4.49. Yer fıstıklarında depolama sürecinde oluşan pentanal, hekzanal ve oktanal uçucu bileşenleri ait pik alanları

Ambalaj çeşidi	Pentanal miktarı	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	Alan	36933	52730	71585	80374	92842
		43478	43939	77309	79753	81953
T	Alan	36933	38192	46263	48816	55409
		43478	37932	41787	46816	53528
PKAs	Alan	36933	44102	46502	57869	59159
		43478	35140	55673	54220	60206
Ambalaj çeşidi	Hekzanal miktarı	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	Alan	405850	670150	929935	1010810	1045998
		342416	710264	945190	980885	1001382
T	Alan	405850	473293	573191	678124	705596
		342416	463328	559473	601305	649749
PKAs	Alan	405850	505539	685052	720652	891741
		342416	441627	661274	711224	808486
Ambalaj çeşidi	Oktanal miktarı	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	Alan	144041	168509	206699	292970	282463
		104279	110869	246451	288227	283170
T	Alan	144041	115652	120811	146931	173702
		104279	108608	123824	152696	166668
PKAs	Alan	144041	135658	142931	172162	188144
		104279	111095	140875	178612	211193

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PKAs: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

K, T, PKAs filmleriyle ambalajlanmış yer fıstığı örnekleri arasında 2. ayda pentanal ve oktanal oluşumu açısından herhangi bir farklılık görülmezken, sadece hekzanal oluşumu açısından farklılık ($P<0.05$) tespit edilmiştir. Pentanal ve oktanal oluşumu 4. aydan itibaren örnekler arasında $P<0.05$ (6. aydaki pentanal oluşumu hariç) önem düzeyinde farklılığına neden olurken, hekzanal oluşumu açısından farklılık bütün aylarda $P<0.01$ önem düzeyinde gerçekleşmiştir (Çizelge 4.50). Yer fıstığı örneklerindeki farklılığı tespit etmede hekzanal oluşumunun takibi, pentanal ve oktanala göre daha belirleyicidir.

Çizelge 4.50. Pentanal, hekzanal ve oktanal uçucu bileşen miktarlarına (alan) ait varyans analizi

		Pentanal miktarı (Alan)		Hekzanal miktarı (Alan)		Oktanal miktarı (Alan)	
2. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film tipi	2	6.1x10 ⁷	4.95	3.2x10 ¹⁰	23.69 ^{**}	3.8x10 ⁸	1.16
Hata	2	1.2x10 ⁷		1.4x10 ⁹		3.3x10 ⁸	
4. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film tipi	2	5.1x10 ⁸	20.14 ^{**}	7.3x10 ¹⁰	355.70 [*]	6.1x10 ⁹	23.59 ^{**}
Hata	2	2.5x10 ⁷		2.1x10 ⁸		2.6x10 ⁸	
6. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film tipi	2	5.6x10 ⁸	488.63 [*]	7.0x10 ¹⁰	117.86 [*]	1.1x10 ¹⁰	571.59 ^{**}
Hata	2	1.2x10 ⁶		6.0x10 ⁸		2.0x10 ⁷	
8. ay							
Varyasyon kaynakları	S.D	K.O	F	K.O	F	K.O	F
Film tipi	2	6.3x10 ⁸	32.38 ^{**}	6.0x10 ¹⁰	303.07 [*]	6.8x10 ⁹	55.92 ^{**}
Hata	2	1.9x10 ⁷		2.0x10 ⁸		1.2x10 ⁸	

(*) $P<0.01$ düzeyinde farklılığı ve (**) $P<0.05$ düzeyinde farklılığı göstermektedir.

Çizelge 4.51. Pentanal, hekzanal ve oktanal uçucu bileşen miktarlarının (alan) film tipine ve zamana bağlı ortalama değerlerine uygulanan Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları ($\pm$ standart sapma)

Pentanal miktarı (Alan)					
Film tipi	N	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	2	48335 $\pm$ 6216 ^a	74447 $\pm$ 4047 ^a	800064 $\pm$ 439 ^a	87398 $\pm$ 7700 ^a
T	2	38062 $\pm$ 184 ^a	44025 $\pm$ 3165 ^b	47816 $\pm$ 1414 ^c	54469 $\pm$ 1330 ^b
PKAs	2	39621 $\pm$ 6337 ^a	51087 $\pm$ 6485 ^b	56044 $\pm$ 2580 ^b	59682 $\pm$ 740 ^b
Hekzanal miktarı (Alan)					
Film tipi	N	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	2	690207 $\pm$ 28365 ^a	937563 $\pm$ 10787 ^a	995848 $\pm$ 21160 ^a	1023690 $\pm$ 31548 ^a
T	2	468311 $\pm$ 7046 ^b	566332 $\pm$ 9700 ^c	639715 $\pm$ 54319 ^b	677673 $\pm$ 39490 ^b
PKAs	2	473583 $\pm$ 45193 ^b	673163 $\pm$ 16814 ^b	715938 $\pm$ 6667 ^b	850114 $\pm$ 58870 ^b
Oktanal miktarı (Alan)					
Film tipi	N	2. ay	4. ay	6. ay	8. ay
K	2	139689 $\pm$ 40758 ^a	226575 $\pm$ 28109 ^a	290599 $\pm$ 3354 ^a	282817 $\pm$ 500 ^a
T	2	112130 $\pm$ 4981 ^a	122317 $\pm$ 2131 ^b	149814 $\pm$ 4077 ^c	170185 $\pm$ 4974 ^b
PKAs	2	123377 $\pm$ 17369 ^a	141903 $\pm$ 1454 ^b	175387 $\pm$ 4561 ^b	199669 $\pm$ 16298 ^b

Değişik harfler ortalamaların Duncan çoklu karşılaştırma testine göre $P < 0.05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Depolama süresi boyunca pentanal, hekzanal ve oktanal miktarı sürekli artış göstermiştir. Gıdalarda kötü tat ve kokuya en çok katkı sağlayan bileşik hekzanal olduğu bunun yanı sıra pentan ve pentanalın da kötü tat ve kokuya neden olduğu bildirilmiştir (O'keefe ve Pike 2010). 2. ayda K grubu örneklerindeki hekzanal miktarının diğer örneklerden önemli derecede yüksek olduğu görülmüştür. Depolamanın diğer aylarında ise K grubu örneklerinin hekzanal, pentanal ve oktanal miktarının T ve PKAs örneklerinden önemli derecede yüksek olduğu, ancak T ve PKAs arasında fark bulunmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.51).

4.12. Duyusal Değerlendirme

Depolamanın 6. ve 8. aylarında duyusal değerlendirme yapılmış, 6. ayda duyusal değerlendirmede panelistlere T, PKAs, PAAs ve PK3 filmleri ile ambalajlanmış ve kontrol grubu (K) yer fıstığı örnekleri sunulmuştur. 8. ayda kontrol grubu örnekleri tüketilemeyecek kadar kötü olması ve böceklenmesi nedeniyle duyusal olarak değerlendirmeye alınmamıştır. Duyusal değerlendirmede panelistlere 8 ay depolanmış T, PKAs, PAAs ve PK3 filmleri ile ambalajlanmış örnekler ve 6 ay depolanmış P örnekleri sunulmuştur (EK-5). Duyusal değerlendirmede eşlenmiş kıyaslama testi kullanılmış, duyusal değerlendirmede yer alan 20 panelist 10 adet ikili set içerisindeki tercih ettiği örnekleri belirtmesi istenmiştir. Panelistlerin tercih ettikleri örnekler sayılmış ve örneklerin 6. ve 8. aydaki genel beğeni durumunu gösteren puantaj Çizelge 4.52'de verilmiştir.

Çizelge 4.52. Panelistlerin genel beğeni durumunu gösteren puantaj

Satır (Genel Beğeni)	Sütun (6. ay)						
		(K)	(T)	(PKAs)	(PAAs)	(PK3)	Toplam
	K	-	3	3	6	4	16
	T	17	-	12	10	10	49
	PKAs	17	8	-	11	11	47
	PAAs	14	9	9	-	14	46
	PK3	16	10	9	7	-	42
	Toplam	64	30	33	34	39	
Satır (Genel Beğeni)	Sütun (8. ay)						
		(P)	(T)	(PKAs)	(PAAs)	(PK3)	Toplam
	P	-	2	1	4	2	9
	T	18	-	7	13	13	51
	PKAs	19	13	-	8	13	53
	PAAs	16	7	12	-	9	44
	PK3	18	7	7	11	-	43
	Toplam	71	29	27	36	37	

Hücrelerdeki her bir puan; o hücrenin bulunduğu satırdaki örneğin, sütundaki örneğe göre panelistler tarafından kaç kere tercih edildiğini göstermektedir.

K: Ambalajlanmamış yer fıstıkları, P: PP/PET kompozit filmi ile ambalajlı yer fıstıkları, T: C/LDPE ambalajlı ticari yer fıstıkları, PAAs: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum aljinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PKAs: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları, PK3: PP/PET kompozit filmi ve sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı (1:1:1) içeren sodyum kazeinat bazlı yenilebilir filminden üretilen aktif ambalajla ambalajlanmış yer fıstıkları.

Eşlenmiş kıyaslama testi düşük puanlı örneklerin panelistler tarafından daha çok tercih edildiğini göstermekte; yani örneklerin daha çok beğenildiğini belirtmektedir. Tukey HSD çoklu karşılaştırma testi sonuçlarına göre 6. ayda kontrol örneklerinin beğenilmediği bulunmuştur. 8 ay depolanmış T, PKAs, PAAs ve PK3 örneklerinin 6 ay depolanmış P örneklerinden daha çok beğenildiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.53). Ayrıca panelistler duyusal değerlendirmenin 6. ayında hem kontrol hem de P gruplarında okside ve acı tadın çok belirgin olduğunu belirtmişlerdir. Lipit oksidasyonunu belirlemek üzere 6. ve 8. ayda yapılan kimyasal analizler (asitlik, peroksit, ρ -anisidin ve konjuge dien değerleri) T ve PKAs filmleriyle ambalajlanan örneklerin, PAAs ve PK3 filmleriyle ambalajlanan örneklerden daha az okside olduğunu göstermektedir. Ancak duyusal değerlendirmede T, PKAs, PAAs ve PK3 örnekleri arasında hem 6. ayda hem de 8. ayda istatistiksel ($p < 0.01$) açıdan farklılık olmadığı tespit edilmiştir. 6 ay depolanan Kontrol ve P ile ambalajlanmış örneklerde kötü tat ve koku oluştuğu tespit edilmiştir. T ve aktif filmler ile ambalajlanmış örneklerde 8. ayda dahi kötü koku algılanmamıştır. 6. ayda kontrol örneklerinde ölçülen pentanal, hekzanal ve oktanal miktarının T ve PKAs

örneklerinden çok daha yüksek olması duysal değerlendirme sonuçlarını desteklemektedir.

Çizelge 4.53. Genel beğeni bakımından 6 ve 8. aydaki örneklere ait toplam puanlar ve Tukey HSD çoklu karşılaştırma testine göre örnekler arasındaki farklılıklar

Örnekler	Genel beğeni (6. ay)	Örnekler	Genel beğeni (8. ay)
K	144 ^a	P*	151 ^a
T	109 ^b	T	109 ^b
PKAs	113 ^b	PKAs	107 ^b
PAAs	114 ^b	PAAs	116 ^b
PK3	120 ^b	PK3	117 ^b

* 6 ay depolanmış örnek.

Değişik harfler ortalamaların Tukey HSD çoklu karşılaştırma testine göre $P < 0.01$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada çok katmanlı aktif kompozit film üretimi için en ideal plastik film ve yenilebilir film türü seçimi yapılmış, oksijen tutucu (sodyum askorbat, α - tokoferol, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktı) içeren veya içermeyen yenilebilir filmlerin plastik film ile birleştirilmesiyle çok katmanlı kompozit filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerin antioksidan aktiviteleri oksijen tutma kapasiteleri, oksijen gazı geçirgenlikleri, su buharı geçirgenlikleri ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Film analizleri sonucunda yer fıstığı ambalajlamasında kullanılacak aktif kompozit filmler (PAAs, PKAs ve PK3) belirlenmiştir. İkinci aşamada yer fıstığı bu aktif kompozit filmler ile ambalajlanmış ve P, T ve K grubu örnekleri ile 8 ay boyunca depolanmıştır. Depolama boyunca yer fıstığı ambalajlarındaki yüzde oksijen miktarları değişimi, yer fıstığı su aktivitesi ve renk değerleri tespit edilmiştir. Depolama sırasında yer fıstığında lipit oksidasyonu; asitlik, peroksit, p -anisidin ve konjuge dien değerleri ve uçucu bileşen (pentanal, hekzanal ve oktanal) analizleri ile takip edilmiş, depolamanın 6. ve 8. aylarında yer fıstığı örnekleri duyuşsal olarak değerlendirilmiştir. Tüm bu analizler sonucunda ambalajların etkinliği ve yer fıstığının raf ömrüne etkisi belirlenmiştir.

Yenilebilir filmler sodyum aljinat (%2.5 w/v), sodyum kazeinat (%7 w/v), hidroksipropil metil selüloz (%5 w/v) ve glüten/soya proteini karışımlarından (%8) hazırlanmıştır. Oksijen tutucu olarak antioksidan aktiviteye sahip sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstraktları polimer miktarının %30'u kadar, α - tokoferol polimer miktarının %15'i kadar eklenmiştir. Hazırlanan film çözeltileri polimer konstrasyonuna bağlı olarak iletimle hidro-kurutma sisteminde 70°C ortalama 45-60 dakika gibi kısa bir sürede kurutulmuş, zaman ve enerji tasarrufu sağanmıştır.

BOPP, CLDPE, LDPE/PA ve PP/PET plastik filmleri arasında en düşük oksijen gazı geçirgenlik değeri PP/PET (P) kompozit filminde elde edilmiş ve çok katmanlı aktif kompozit film üretimi için en uygun plastik filmin P filmi olduğuna karar verilmiştir. P filmi üzerine farklı yenilebilir filmler (sodyum aljinat (A), sodyum kazeinat (K), HPMC (H) ve glüten/soya proteini karışım (GS) bazlı) dökülerek çok katmanlı filmler üretilmiştir. Plastik filme hem sodyum kazeinat hem de sodyum aljinat katmanı eklenmesi oksijen gaz geçirgenliğini düşürmüştür. Kompozit filmler arasında en düşük oksijen gazı geçirgenlik değerine PK ve PA kompozit filmlerinin sahip olduğu ve bu filmlerin oksijen gazı geçirgenlikleri sırasıya 4.89 cm³ mm/m² gün atm ve 6.62 cm³ mm/m² gün atm olduğu bulunmuştur. Bu nedenle çok katmanlı aktif kompozit film üretiminde en ideal polimerlerin sodyum aljinat ve sodyum kazeinat olduğuna karar verilmiştir.

Oksijen tutma kapasitelerini belirlemek için sodyum askorbat (As), nar kabuğu (N) ve yeşil çay (Y) ekstraktları, α - tokoferol (T) ve üçlü antioksidan karışım (sodyum askorbat, nar kabuğu ve yeşil çay ekstrakt karışımı) sodyum kazeinat film çözeltisine eklenip, plastik film üzerine dökülerek PKAs, PKN, PKY, PKT ve PK3 aktif kompozit filmleri üretilmiştir. En yüksek oksijen tutma kapasitesine sodyum askorbat (As) içeren filmlerin sahip olduğu ve %30 sodyum askorbat içeren PKAs filminde 56. günde sodyum askorbatın gram başına 2.26 mL oksijen gazı tuttuğu bulunmuştur. Filmlere oksijen tutucu olarak ilave edilen maddelerin antioksidan aktivitelerinin (DPPH indirgeme yöntemi) tayini için sodyum kazeinat bazlı oksijen tutucu içeren KAs, KN, KY, KT ve K3 yenilebilir filmleri üretilmiştir. Filmler içerisinde en yüksek antioksidan aktiviteyi, 250.51 μ mol TEAA/g film değeri ile sadece sodyum askorbat içeren KAs yenilebilir filmi

göstermiştir. Bu çalışmalar sonucunda en iyi oksijen tutma özelliğine sodyum askorbatın sahip olduğu belirlenmiştir.

Sodyum askorbatın (As) ve üçlü antioksidan karışımın (3) plastik/sodyum kazeinat (PK), plastik/sodyum aljinat (PA) filmlerinin oksijen gazı geçirgenliği üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla PKAs, PAAs ve PK3 filmleri hazırlanmıştır. Sodyum askorbat ilavesi filmlerin oksijen gazı geçirgenliğini düşürmüştür. PKAs, PAAs ve PK3 filmlerinin oksijen gazı geçirgenlikleri sırasıyla 2.31, 4.73, 5.32 cm³ mm/m² gün atm olarak bulunmuştur. En düşük oksijen gaz geçirgenliğine sahip PKAs filminin P filmine kıyasla (11.26 cm³ mm/m² gün atm) oksijen gazı geçirgenliğini yaklaşık 5 kat düşürdüğü tespit edilmiştir.

P, PA, PK, PAAs, PKAs filmlerinin su buharı geçirgenliği ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. 0.038 g mm/sa m² kPa değeri ile P filminin en düşük su buharı geçirgenliği değerine sahip olduğu bulunmuştur. PK ve PA filmlerinin su buharı geçirgenlikleri arasında istatistiksel açıdan bir farklılık tespit edilmemiştir. Ayrıca sodyum askorbat ilavesi filmlerin su buharı geçirgenliğini artırmıştır. Gerilme mukavemeti değeri en yüksek P filminde (46.17 MPa) bulunmuş, P filmi üzerine yenilebilir film ilavesi farklı oranda film kalınlıklarını artırmış ve gerilme mukavemetini azaltmıştır. Yenilebilir filmler içerisine sodyum askorbat ilavesi filmlerin gerilme mukavemetini azaltırken, kopma anındaki yüzde uzama miktarını artırmıştır.

Oksijen tutma kapasitesi, antioksidan aktivite, oksijen gazı geçirgenliği analizleri sonucunda aktif kompozit filmlerden PKAs, PAAs ve PK3 filmlerinin, tek başına P filminin yer fıstığı ambalajlamasında kullanılmasına karar verilmiştir. Bu filmlerle ambalajlanan kavrulmuş yer fıstığı örnekleri, ticari bir firma tarafından C/LDPE filmi (T) ile ambalajlanmış ve kontrol grubu (K) yer fıstığı örnekleri 8 ay boyunca depolanmış paketler içerisindeki oksijen gazı miktarı ve yer fıstığı örneklerinde renk değeri, su aktivitesi takip edilmiştir. Depolamanın ikinci ayında muhtemelen yer fıstığı kavurma işlemi sırasında eklenen sodyum askorbattan dolayı T ambalajı içerisinde oksijen gazı miktarı %0.18 daha sonraki aylarda ise %0 olarak ölçülmüştür. PKAs, PAAs ve PK3 filmlerinin hepsi de oksijen tutucu özellik göstermiş ve bu filmler ile ambalajlanmış yer fıstıklarının ambalaj içerisindeki oksijen miktarı %5.35'den, 2. ayda sırasıyla %0.83, 1.50, 1.23 değerlerine düşmüş ve depolamanın sonunda ise geçirgenlik değerleri sırasıyla %3.20, 4.63, 4.95 olarak ölçülmüştür. PKAs filminin hem oksijen tutma ve hem de oksijene karşı bariyer özelliğinin en yüksek olduğu bu sonuçlarla teyit edilmiştir. P ambalajı içerisindeki oksijen miktarı sürekli yükselmiş ve 8. ayda %14.60 değerine ulaşmıştır. Bütün yer fıstığı örneklerinde su aktivite değerleri 6. aya kadar fazla değişmezken, 6. aydan sonra arttığı bulunmuştur. Kontrol grubu ve P filmi ile ambalajlı yer fıstıklarının a* ve b* renk değerleri depolamanın sonuna doğru düşerken, diğer örnek gruplarının renk değerleri değişmemiştir.

Yer fıstığı örneklerindeki lipid oksidasyonunu takip etmek için kullanılan asitlik, peroksit, p-anisidin, konjuge dien değerleri ve uçucu bileşen (pentanal, hekzanal ve oktanal) miktarları depolama süresince genellikle artmıştır. Asitlik, peroksit, p-anisidin değerleri K grubu örneklerinde 4. ayda sırasıyla 0.821 mg KOH/g yağ, 38.20 meq/kg, 5.11, P filmi ile ambalajlanmış örneklerde ise 6. ayda sırasıyla 1.019 mg KOH/g yağ, 37.96 meq/kg, 4.01 değerlerine ulaşmıştır. Diğer örneklerin (T, PKAs, PAAs ve PK3) asitlik (0.66-0.77 mg KOH/g yağ), peroksit (24.14-32.61 meq/kg), p-anisidin (2.61-3.62)

değerlerinin 8. ayda, K grubunun 4. aydaki, P grubunun 6. aydaki değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Depolamanın 8. ayında K (%0.53) ve P (%0.50) grubu örneklerinin konjuge dien değeri diğer örnek gruplarından, PAAs (%0.37 ve PK3 (%0.39) örneklerinin konjuge dien değerinin de T (%0.28) ve PKAs (%0.31) örneklerinden önemli ölçüde yüksek olduğu bulunmuştur. Bu değerler K grubu örneklerinin 4. ayda ve P grubu örneklerinin 6. ayda raf ömrünün dolduğunu, diğer örnek gruplarında ise 8 aydan fazla raf ömrünün olduğunu göstermektedir. T ve PKAs örneklerinin 8. aydaki pentanal, hekzanal ve oktanal miktarları da K grubunun 4. aydaki miktarlarından düşük olduğu görülmüştür. Duyusal değerlendirmede kontrol grubu ve P filmi ile ambalajlı örnekleri 6. ayda beğenilmezken, diğer örnek grupları (T, PKAs, PAAs ve PK3) 8. ayda bile beğenilmiştir. Duyusal değerlendirmede panelistlerce 6. ayda hem K hem de P gruplarında ransit tadın çok belirgin olduğu vurgulanmıştır.

Bu çalışma ile yer fıstığında lipit oksidasyonunu önlemede en başarılı filmin PKAs olduğu ve PKAs aktif filminin kuruyemiş ambalajlamasında ticari olarak yaygın kullanılan “düşük yoğunluklu polietilen/alüminyum kompozit filmine (C/LDPE)” iyi bir alternatif olabileceği tespit edilmiştir. PAAs filmiyle ambalajlı yer fıstıklarından elde edilen lipit oksidasyonu analiz sonuçları PKAs filmiyle ambalajlı yer fıstıklarından daha yüksek olarak bulunsa da içerdikleri sodyum askorbat miktarındaki farklılıklar hesaba katılarak, doğrudan PAAs ambalajının başarısız olduğu sonucuna varılamaz ve bu nedenle C/LDPE yerine ticari olarak kullanımı göz ardı edilmemelidir. Ayrıca PKAs ve PAAs çok katmanlı aktif kompozit filmlerinin kullanımıyla geri dönüşüm açısından da kolaylık sağlanacak ve alüminyum kullanımı azalacaktır.

Sonuç olarak oksijen gazı geçirgenliği daha düşük, oksijen tutucu özellik gösteren çok katmanlı aktif kompozit filmlerden yeni ambalajlar geliştirilmiş, yer fıstığı üzerinde uygulaması başarılı bir şekilde yapılmıştır. Piyasadaki ticari ambalajlarla rekabet edebilecek daha çevreci yeni ambalajlar elde edilmiş ve bu ambalajların yer fıstığında lipit oksidasyonunu yavaşlatarak raf ömrüne olumlu bir etki yaptığı belirlenmiştir. Yenilikçi bir yaklaşım olarak aktif kompozit film üretiminde ilk kez uygulanan iletimle hidro-kurutma yöntemi ile film üretiminde ciddi bir zaman tasarrufu sağlanmıştır. Bu film kurutma yönteminin, film içerisine katılan aktif bileşenlerin aktivitesinde en az kayba yol açacak ideal bir yöntem olduğu düşünülmekte ve bu durumun tespiti için, kurutma yöntemlerinin film içerisindeki aktif bileşenler üzerine etkisi gibi çalışmalar yapılabileceği fikri ortaya çıkmaktadır. Ayrıca depolama boyunca oksijen tutucu maddelerin oksijen ile etkileşimleri sonucu renk değiştirdiği gözlenmiştir. Bu maddelerin indikatör olarak kullanılabilme olanakları araştırılmalıdır. Bu çalışma ışığında aktif ambalajlarda oksijen tutucu maddelerin etkinlik gösterdiği zaman aralığı, etkinlik süresi, etkinlik gösterme koşulları ve yenilebilir film oluşturuca madde ile etkileşimleri daha ayrıntılı bir şekilde tespit edilerek, yeni çalışmalar yapılabileceği öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Adebiyi, A.P., Adeyemi, I.A. and Olorunda, A.O. 2002. Effects of processing conditions and packaging material on the quality attributes of dry-roasted peanuts. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82 (13): 1465-1471.
- Ahn, B.J., Gaikwad, K.K. and Lee, Y.S. 2016. Characterization and properties of LDPE film with gallic-acid-based oxygen scavenging system useful as a functional packaging material. *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (43):
- Ahvenainen, R. 2003. Active and intelligent packaging: an introduction. In: Ahvenainen, R. (Ed.), *Novel food packaging techniques*, CRC Press, Boca Raton, pp. 5-21.
- Akhtar, M.-J., Jacquot, M., Jamshidian, M., Imran, M., Arab-Tehrany, E. and Desobry, S. 2013. Fabrication and physicochemical characterization of HPMC films with commercial plant extract: Influence of light and film composition. *Food Hydrocolloids*, 31 (2): 420-427.
- Altunbaş, N. 2018. Yer fıstığının depolanma sürecinde tuzlama, kavurma ve depolama sıcaklığının mikrobiyolojik kalite üzerine etkilerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel, Isparta, 48 s.
- Alves, M.M., Gonçalves, M. and Rocha, C.M. 2017. Effect of ferulic acid on the performance of soy protein isolate-based edible coatings applied to fresh-cut apples. *LWT-Food Science and Technology*, 80: 409-415.
- Anbinder, P.S., Peruzzo, P.J., Martino, M.N. and Amalvy, J.I. 2015. Effect of antioxidant active films on the oxidation of soybean oil monitored by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 151: 43-50.
- Anonim. 1999. Determination of Free Fatty Acids. AACC International Method 58-15.01.
- AOAC. 2000. Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, 17th edition. AOAC, Washington DC.
- AOCS. 1998. Official method of analysis. Washington, DC: American Oil Chemical Society.
- Arrieta, M.P., Peltzer, M.A., López, J., Del Carmen Garrigós, M., Valente, A.J. and Jiménez, A. 2014. Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol. *Journal of Food Engineering*, 121: 94-101.
- Arya, S.S., Salve, A.R. and Chauhan, S. 2016. Peanuts as functional food: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 53 (1): 31-41.

- Ashwar, B.A., Shah, A., Gani, A., Shah, U., Gani, A., Wani, I.A., Wani, S.M. and Masoodi, F.A. 2015. Rice starch active packaging films loaded with antioxidants—development and characterization. *Starch-Stärke*, 67 (3-4): 294-302.
- ASTM. 1995a. “Standard test methods for water vapor transmission of materials”. In: Annual Book of ASTM Standard, vol. 4.06. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 697–704.
- ASTM. 1995b. “Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting”. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 8.01. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 182–190.
- ASTM F3136. 2015. “Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a dynamic accumulation method”. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Audic, J.-L., Chaufer, B. and Daufin, G. 2003. Non-food applications of milk components and dairy co-products: A review. *Le Lait*, 83 (6): 417-438.
- Ayranci, E. and Tunc, S. 2004. The effect of edible coatings on water and vitamin C loss of apricots (*Armeniaca vulgaris* Lam.) and green peppers (*Capsicum annuum* L.). *Food Chemistry*, 87 (3): 339-342.
- Baeghbali, V. and Niakousari, M. 2018. A review on mechanism, quality preservation and energy efficiency in Refractance Window drying: a conductive hydro-drying technique. *Journal of Nutrition, Food Research and Technology*, 1 (2): 50-54.
- Baldwin, E.A., Hagenmaier, R. and Bai, J. 2011. Edible Coatings and Films to Improve Food Quality. CRC press, 415 p.
- Bonilla, J., Atarés, L., Vargas, M. and Chiralt, A. 2012. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. *Journal of Food Engineering*, 110 (2): 208-213.
- Bonilla, J., Talón, E., Atarés, L., Vargas, M. and Chiralt, A. 2013. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 118 (3): 271-278.
- Brandenburg, A., Weller, C. and Testin, R. 1993. Edible films and coatings from soy protein. *Journal of Food Science*, 58 (5): 1086-1089.
- Breil, J. 2016. Oriented film technology. In: Multilayer Flexible Packaging, Elsevier, Oxford, UK, pp. 153-172.
- Brewer, M. 2011. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food safety*, 10 (4): 221-247.

- Butler, T.I. and Morris, B.A. 2016. PE-based multilayer film structures. In: Multilayer Flexible Packaging, Elsevier, Oxford, UK, pp. 281-310.
- Calhoun, A. 2016. Polypropylene. In: Wagner Jr, J.R. (Ed.), Multilayer Flexible Packaging, Elsevier, Oxford, UK, pp. 35-45.
- Caparino, O., Tang, J., Nindo, C., Sablani, S., Powers, J. and Fellman, J. 2012. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine ‘Carabao’ var.) powder. *Journal of Food Engineering*, 111 (1): 135-148.
- Cardona, E.D., Del Pilar Noriega, M. and Sierra, J.D. 2012. Oxygen scavengers impregnated in porous activated carbon matrix for food and beverage packaging applications. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 28 (1): 63-78.
- Carrizo, D., Taborda, G., Nerín, C. and Bosetti, O. 2016. Extension of shelf life of two fatty foods using a new antioxidant multilayer packaging containing green tea extract. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33: 534-541.
- Cemeroğlu, B. 2010. Gıda Analizleri Genişletilmiş 2. Baskı. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*. Ankara, 535 s.
- Chen, H., Wang, J., Cheng, Y., Wang, C., Liu, H., Bian, H., Pan, Y., Sun, J. and Han, W. 2019. Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review. *Polymers*, 11 (12): 2039.
- Chick, J. and Hernandez, R. 2002. Physical, thermal, and barrier characterization of casein-wax-based edible films. *Journal of Food Science*, 67 (3): 1073-1079.
- Chiralt, A., González-Martínez, C., Vargas, M. and Atarés, L. 2018. Edible films and coatings from proteins. In: Yada, Y.R. (Ed.), Proteins in Food Processing, Woodhead Publishing,, Cambridge, pp. 477-500.
- Cho, S.Y. and Rhee, C. 2002. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. *LWT-Food Science and Technology*, 35 (2): 151-157.
- Chun, J., Lee, J. and Eitenmiller, R.R. 2005. Vitamin E and oxidative stability during storage of raw and dry roasted peanuts packaged under air and vacuum. *Journal of Food Science*, 70 (4): C292-C297.
- Codex Alimentarius Commission. 1994. “Report of the Ninth Session of the Codex Committee on Cereals, Pulses and Legumes”. Washington, D.C.
- Çam, M. and Hışıl, Y. 2010. Pressurised water extraction of polyphenols from pomegranate peels. *Food Chemistry*, 123 (3): 878-885.

- Day, B.P. 2008. Active packaging of food. In: Kerry, J. and Butler, P. (Eds.), Smart packaging technologies for fast moving consumer goods, John Wiley & Sons, Ltd, New York, pp. 1-18.
- De Souza, P.M., Fernández, A., López-Carballo, G., Gavara, R. and Hernández-Muñoz, P. 2010. Modified sodium caseinate films as releasing carriers of lysozyme. *Food Hydrocolloids*, 24 (4): 300-306.
- Dean, L.L., Davis, J.P. and Sanders, T.H. 2011. Groundnut (peanut) oil. In: Gunstone, F.D. (Ed.), Vegetable Oils In Food Technology: Composition, Properties and Uses, Wiley-Blackwell, Oxford, UK, pp. 225-242.
- Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O., Gürbüz, F. 1987. Araştırma ve Deneme Metotları (İstatistik II). Ankara: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:1021.
- Evrendilek, Z.K., Mehmetoğlu, A.Ç., Çoşansu, S. and Erkmen, O. 2010. Yeni yöntemlerle gıdaların korunması. In: Erkmen, O. (Ed.), Gıda Mikrobiyolojisi, Efil Yayınevi, Ankara, ss. 313-350.
- Fabra, M., Hambleton, A., Talens, P., Debeaufort, F. and Chiralt, A. 2011. Effect of ferulic acid and α -tocopherol antioxidants on properties of sodium caseinate edible films. *Food Hydrocolloids*, 25 (6): 1441-1447.
- Fakhouri, F.M., Martelli, S.M., Caon, T., Velasco, J.I., Buontempo, R.C., Bilck, A.P. and Mei, L.H.I. 2018. The effect of fatty acids on the physicochemical properties of edible films composed of gelatin and gluten proteins. *LWT*, 87: 293-300.
- Fenaille, F., Visani, P., Fumeaux, R., Milo, C. and Guy, P.A. 2003. Comparison of mass spectrometry-based electronic nose and solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry technique to assess infant formula oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (9): 2790-2796.
- Fennema, O.R. 1996. Water and ice. In: Fennema, O.R. (Ed.), Food Chemistry, CRC Press, pp. 18-88.
- Fernández-León, M., Fernández-León, A., Lozano, M., Ayuso, M., Amodio, M.L., Colelli, G. and González-Gómez, D. 2013. Retention of quality and functional values of broccoli 'Parthenon' stored in modified atmosphere packaging. *Food Control*, 31 (2): 302-313.
- Gaikwad, K.K., Singh, S. and Lee, Y.S. 2017. A pyrogallol-coated modified LDPE film as an oxygen scavenging film for active packaging materials. *Progress in Organic Coatings*, 111: 186-195.
- Gaikwad, K.K., Singh, S. and Lee, Y.S. 2018. Oxygen scavenging films in food packaging. *Environmental Chemistry Letters*, 16 (2): 523-538.

- Gennadios, A., Weller, C. and Testin, R. 1993. Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *Journal of Food Science*, 58 (1): 212-214.
- Graciano-Verdugo, A.Z., Soto-Valdez, H., Peralta, E., Cruz-Zárate, P., Islas-Rubio, A.R., Sánchez-Valdes, S., Sánchez-Escalante, A., González-Méndez, N. and González-Ríos, H. 2010. Migration of α -tocopherol from LDPE films to corn oil and its effect on the oxidative stability. *Food Research International*, 43 (4): 1073-1078.
- Gramza, A., Khokhar, S., Yoko, S., Gliszczynska-Swiglo, A., Hes, M. and Korczak, J. 2006. Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108 (4): 351-362.
- Han, J.H. and Gennadios, A. 2005. Edible films and coatings: a review. In: Han, J.H. (Ed.), *Innovations in Food Packaging*, Elsevier, Amsterdam, pp. 239-262.
- Hanani, Z.N., Yee, F.C. and Nor-Khaizura, M. 2019. Effect of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel powder on the antioxidant and antimicrobial properties of fish gelatin films as active packaging. *Food Hydrocolloids*, 89: 253-259.
- Haq, M.A., Azam, M. and Hasnain, A. 2015. Gum cordia as carrier of antioxidants: effects on lipid oxidation of peanuts. *Journal of Food Science and Technology*, 52 (4): 2366-2372.
- Heber, D. 2012. Pomegranate ellagitannins. In: *Herbal Medicine: Biomolecular and Clinical Aspects*. Second edition. Boca Raton (FL): CRC Press/Taylor & Francis, Chapter 10.
- Ho, C.T., Jin, Q.Z., Lee, M.H. and Chang, S.S. 1983. Positive identification of new alkyloxazoles, alkylthiazoles, and piperidine in roasted peanut flavor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31 (6): 1384-1386.
- Hong, S.-I. and Krochta, J.M. 2006. Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastic films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. *Journal of Food Engineering*, 77 (3): 739-745.
- Janjarasskul, T. and Suppakul, P. 2018. Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58 (5): 808-831.
- Joo, E., Chang, Y., Choi, I., Lee, S.B., Kim, D.H., Choi, Y.J., Yoon, C.S. and Han, J. 2018. Whey protein-coated high oxygen barrier multilayer films using surface pretreated PET substrate. *Food Hydrocolloids*, 80: 1-7.
- Jost, V. and Reinelt, M. 2018. Effect of Ca^{2+} induced crosslinking on the mechanical and barrier properties of cast alginate films. *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (5): 45754.

- Kaiser, K., Schmid, M. and Schlummer, M. 2017. Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review. *Recycling*, 3 (1): 1.
- Kim, K.M., Weller, C.L., Hanna, M.A. and Gennadios, A. 2002. Heat curing of soy protein films at selected temperatures and pressures. *LWT-Food Science and Technology*, 35 (2): 140-145.
- Kowalczyk, D., Kazimierzak, W., Zięba, E., Mężyńska, M., Basiura-Cembala, M., Lisiecki, S., Karaś, M. and Baraniak, B. 2018. Ascorbic acid and sodium ascorbate loaded oxidized potato starch films: Comparative evaluation of physicochemical and antioxidant properties. *Carbohydrate Polymers*, 181: 317-326.
- Kurek, M., Repajić, M., Marić, M., Ščetar, M., Trojić, P., Levaj, B. and Galić, K. 2021. The influence of edible coatings and natural antioxidants on fresh-cut potato quality, stability and oil uptake after deep fat frying. *Journal of Food Science and Technology*, 58 (8): 3073-3085.
- Küçüközet, A.O. and Uslu, M.K. 2018. Cooking loss, tenderness, and sensory evaluation of chicken meat roasted after wrapping with edible films. *Food Science and Technology International*, 24 (7): 576-584.
- Lee, C.H., An, D.S., Lee, S.C., Park, H.J. and Lee, D.S. 2004. A coating for use as an antimicrobial and antioxidative packaging material incorporating nisin and α -tocopherol. *Journal of Food Engineering*, 62 (4): 323-329.
- Li, Y., Guo, C., Yang, J., Wei, J., Xu, J. and Cheng, S. 2006. Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract. *Food Chemistry*, 96 (2): 254-260.
- López-Duarte, A.L. and Vidal-Quintanar, R.L. 2009. Oxidation of linoleic acid as a marker for shelf life of corn flour. *Food Chemistry*, 114 (2): 478-483.
- Mahieu, A., Terrié, C. and Youssef, B. 2015. Thermoplastic starch films and thermoplastic starch/polycaprolactone blends with oxygen-scavenging properties: Influence of water content. *Industrial Crops and Products*, 72: 192-199.
- Martelli, S.M., Motta, C., Caon, T., Alberton, J., Bellettini, I.C., Do Prado, A.C.P., Barreto, P.L.M. and Soldi, V. 2017. Edible carboxymethyl cellulose films containing natural antioxidant and surfactants: α -tocopherol stability, in vitro release and film properties. *LWT-Food Science and Technology*, 77: 21-29.
- Martín-Belloso, O., Rojas-Graü, M.A. and Soliva-Fortuny, R. 2009. Delivery of flavor and active ingredients using edible films and coatings. In: *Edible Films and Coatings For Food Applications*, Springer, pp. 295-313.
- Martín, M.P., Grosso, A.L., Nepote, V. and Grosso, N.R. 2018. Sensory and chemical stabilities of high-oleic and normal-oleic peanuts in shell during long-term storage. *Journal of Food Science*, 83 (9): 2362-2368.

- Mastrodi Salgado, J., Baroni Ferreira, T.R., De Oliveira Biazotto, F. and Dos Santos Dias, C.T. 2012. Increased antioxidant content in juice enriched with dried extract of pomegranate (*Punica granatum*) peel. *Plant Foods For Human Nutrition*, 67 (1): 39-43.
- Mchugh, T.H., Avena-Bustillos, R. and Krochta, J. 1993. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58 (4): 899-903.
- Meilgaard, M.C., Carr, B.T. and Civille, G.V. 2006. *Sensory Evaluation Techniques*. CRC press, 448 p.
- Miller, K.S. and Krochta, J. 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 8 (7): 228-237.
- Morsy, M.K., Mekawi, E. and Elsabagh, R. 2018. Impact of pomegranate peel nanoparticles on quality attributes of meatballs during refrigerated storage. *LWT, Food Science and Technology*, 89: 489-495.
- Nieto, M.B. 2009. Structure and function of polysaccharide gum-based edible films and coatings. In: *Edible Films and Coatings For Food Applications*, Springer, pp. 57-112.
- Nindo, C. and Tang, J. 2007. Refractance window dehydration technology: a novel contact drying method. *Drying Technology*, 25 (1): 37-48.
- O'keefe, S.F. and Pike, O.A. 2010. Fat characterization. In: Nielsen, S.S. (Ed.), *Food Analysis*, Springer, West Lafayette, USA, pp. 241-260.
- Olmedo, R.H., Nepote, V. and Grosso, N. 2012. Sensory and chemical stability in coated peanuts with the addition of essential oils and synthetic antioxidants. *Grasas Y Aceites*, 63 (1): 5-13.
- Orgil, O., Schwartz, E., Baruch, L., Matityahu, I., Mahajna, J. and Amir, R. 2014. The antioxidative and anti-proliferative potential of non-edible organs of the pomegranate fruit and tree. *LWT-Food Science and Technology*, 58 (2): 571-577.
- Ortiz-Jerez, M. and Ochoa-Martínez, C. 2015. Heat transfer mechanisms in conductive hydro-drying of pumpkin (*Cucurbita maxima*) pieces. *Drying Technology*, 33 (8): 965-972.
- Ortiz-Jerez, M.J., Gulati, T., Datta, A.K. and Ochoa-Martínez, C.I. 2015. Quantitative understanding of Refractance Window™ drying. *Food and Bioprocess Processing*, 95: 237-253.
- Pagliarulo, C., De Vito, V., Picariello, G., Colicchio, R., Pastore, G., Salvatore, P. and Volpe, M.G. 2016. Inhibitory effect of pomegranate (*Punica granatum* L.)

- polyphenol extracts on the bacterial growth and survival of clinical isolates of pathogenic *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Food Chemistry*, 190: 824-831.
- Pappenberger, G. and Hohmann, H.-P. 2013. Industrial production of L-ascorbic acid (vitamin C) and D-isoascorbic acid. *Biotechnology of Food and Feed Additives*: 143-188.
- Paquot, C. 2013. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. Elsevier, 170 p.
- Parashar, S., Sharma, H. and Garg, M. 2014. Antimicrobial and antioxidant activities of fruits and vegetable peels: A review. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 3 (1).
- Parris, N., Dickey, L.C., Kurantz, M.J., Moten, R.O. and Craig, J.C. 1997. Water vapor permeability and solubility of zein/starch hydrophilic films prepared from dry milled corn extract. *Journal of Food Engineering*, 32 (2): 199-207.
- Pavlat, A.E. and Orts, W. 2009. Edible films and coatings: why, what, and how? In: *Edible Films and Coatings For Food Applications*, Springer, pp. 1-23.
- Pereira De Abreu, D., Cruz, J.M. and Paseiro Losada, P. 2012. Active and intelligent packaging for the food industry. *Food Reviews International*, 28 (2): 146-187.
- Phupoksakul, T., Leuangsuksak, M., Numpiboonmarn, P., Somwangthanaroj, A. and Janjarasskul, T. 2015. Properties of poly (lactide)-whey protein isolate laminated films. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95 (4): 715-721.
- Quezada-Gallo, J.-A. 2009. Delivery of food additives and antimicrobials using edible films and coatings. In: *Edible Films and Coatings For Food Applications*, Springer, pp. 315-333.
- Rajen, M., Patel 2016. Polyethylene. In: Wagner Jr, J.R. (Ed.), *Multilayer Flexible Packaging*, William Andrew of Elsevier, Oxford, UK, pp. 17-34.
- Ramos, Ó.L., Reinas, I., Silva, S.I., Fernandes, J.C., Cerqueira, M.A., Pereira, R.N., Vicente, A.A., Poças, M.F., Pintado, M.E. and Malcata, F.X. 2013. Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*, 30 (1): 110-122.
- Reed, K.A., Sims, C.A., Gorbett, D.W. and O'keefe, S. 2002. Storage water activity affects flavor fade in high and normal oleic peanuts. *Food Research International*, 35 (8): 769-774.
- Rhim, J.-W. 2004. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *LWT-Food Science and Technology*, 37 (3): 323-330.

- Robertson, G.L. 2013. Food Packaging: Principles and Practice. CRC Press, 686 p.
- Ruiz, J., Ventanas, J. and Cava, R. 2001. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (11): 5115-5121.
- Ryu, S., Rhim, J., Roh, H. and Kim, S.S. 2002. Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. *LWT-Food Science and Technology*, 35 (8): 680-686.
- Sabaghi, M., Maghsoudlou, Y., Khomeiri, M. and Ziaiiifar, A.M. 2015. Active edible coating from chitosan incorporating green tea extract as an antioxidant and antifungal on fresh walnut kernel. *Postharvest Biology and Technology*, 110: 224-228.
- Sanches-Silva, A., De Quirós, A.R.-B., López-Hernández, J. and Paseiro-Losada, P. 2004. Determination of hexanal as indicator of the lipidic oxidation state in potato crisps using gas chromatography and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1046 (1-2): 75-81.
- Sanchez-Gonzalez, L., Vargas, M., Gonzalez-Martinez, C., Chiralt, A. and Cháfer, M. 2009. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. *Food Hydrocolloids*, 23 (8): 2102-2109.
- Sangatash, M.M., Niazmand, R., Jamab, M.S. and Modaressi, A.S. 2016. Development of antioxidant active films containing sodium ascorbate (SA) and ethylene vinyl alcohol (EVOH) to extend the shelf life of peanut. *Journal of Food Science and Technology*, 53 (4): 1766-1783.
- Schubert, S.Y., Lansky, E.P. and Neeman, I. 1999. Antioxidant and eicosanoid enzyme inhibition properties of pomegranate seed oil and fermented juice flavonoids. *Journal of Ethnopharmacology*, 66 (1): 11-17.
- Seacheol, M. and Krochta, J.M. 2007. Ascorbic acid-containing whey protein film coatings for control of oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (8): 2964-2969.
- Shimao, M. 2001. Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*, 12 (3): 242-247.
- Shin, G.H., Lee, Y.H., Lee, J.S., Kim, Y.S., Choi, W.S. and Park, H.J. 2002. Preparation of plastic and biopolymer multilayer films by plasma source ion implantation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (16): 4608-4614.
- Shin, Y., Shin, J. and Lee, Y.S. 2011. Preparation and characterization of multilayer film incorporating oxygen scavenger. *Macromolecular Research*, 19 (9): 869-875.

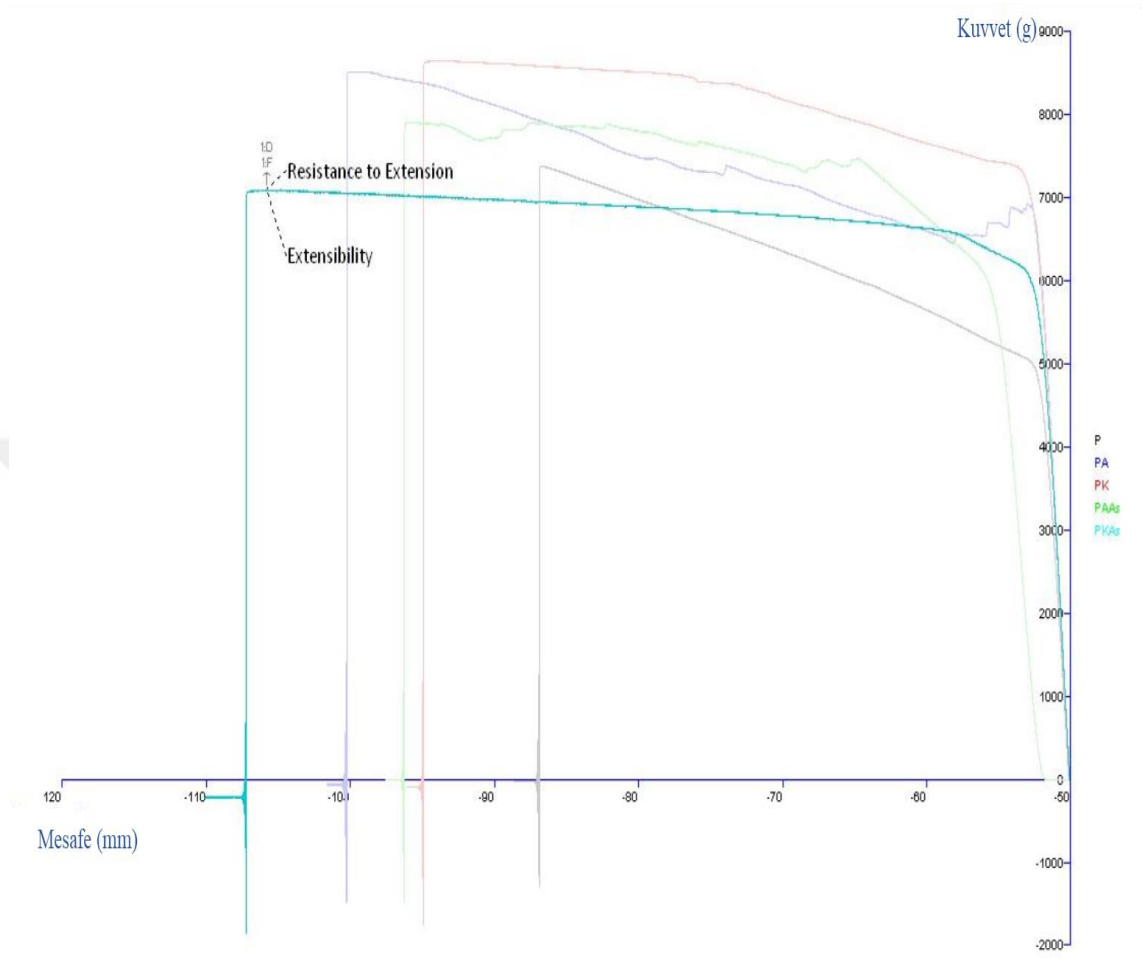
- Solovyov, S.E. 2014. Oxygen scavengers. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, pp. 1-31.
- St. Angelo, A.J., Vercellotti, J., Jacks, T. and Legendre, M. 1996. Lipid oxidation in foods. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 36 (3): 175-224.
- Şahin, G. 2014. Türkiye’de Yerfıstığı (*Arachis hypogaea* L.) Yetiştiriciliği ve Bir Coğrafi İşaret Olarak Osmaniye Yerfıstığı. *Gaziantep University Journal of Social Sciences*, 13 (3):
- Tavassoli-Kafrani, E., Shekarchizadeh, H. and Masoudpour-Behabadi, M. 2016. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. *Carbohydrate Polymers*, 137: 360-374.
- Tergip, M. 2016. Yüksek bariyerli pet folyoların geliştirilmesi ve termal, mekanik ve oksijen bariyer özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, 56 s.
- Tharanathan, R. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14 (3): 71-78.
- Üçüncü, M. 2007. Gıda Ambalajlama Teknolojisi. Meta Basım, İzmir, 896 s.
- Vermeiren, L., Heirlings, L., Devlieghere, F. and Debevere, J. 2003. Oxygen, ethylene and other scavengers. In: Ahvenainen, R. (Ed.), *Novel Food Packaging Techniques*, pp. 22-49.
- Wagner Jr, J.R. and Marks, S.B. 2016. Introduction. In: Wagner Jr, J.R. (Ed.), *Multilayer Flexible Packaging*, William Andrew of Elsevier, Oxford, UK, pp. 1-13.
- Wang, A., Siddique, B., Wu, L., Ahmad, I. and Liu, X. 2020. Sodium alginate edible coating augmented with essential oils maintains fruits postharvest physiology during preservation: A review. *International Journal of Multidisciplinary Research and Development*, 7 (8): 135-140.
- Wang, Y., Liu, A., Ye, R., Li, X., Han, Y. and Liu, C. 2015. The production of gelatin-calcium carbonate composite films with different antioxidants. *International Journal of Food Properties*, 18 (11): 2442-2456.
- Wihodo, M. and 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.
- Wilkin, J.D., Ashton, I.P., Fielding, L.M. and Tatham, A.S. 2014. Storage stability of whole and nibbed, conventional and high oleic peanuts (*Arachis hypogaea* L.). *Food and Bioprocess Technology*, 7 (1): 105-113.

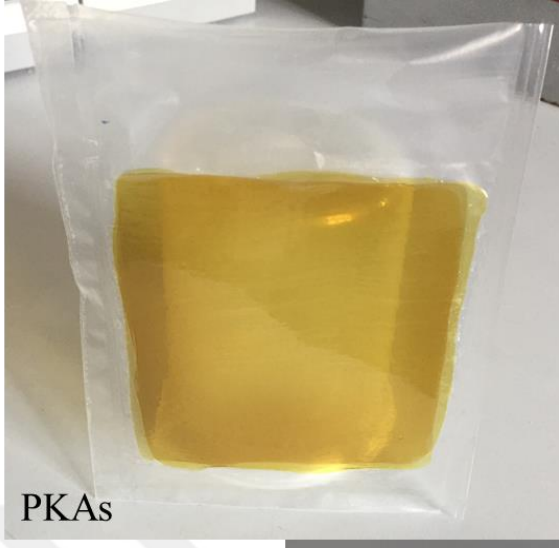
- Yang, H.-J., Lee, J.-H., Won, M. and Song, K.B. 2016. Antioxidant activities of distiller dried grains with solubles as protein films containing tea extracts and their application in the packaging of pork meat. *Food Chemistry*, 196: 174-179.
- Yang, L. and Paulson, A. 2000. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food Research International*, 33 (7): 571-578.
- Yol, E., Ustun, R., Golukcu, M. and Uzun, B. 2017. Oil content, oil yield and fatty acid profile of groundnut germplasm in Mediterranean climates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94 (6): 787-804.
- Zhang, L., Liu, Z., Sun, Y., Wang, X. and Li, L. 2020. Effect of α -tocopherol antioxidant on rheological and physicochemical properties of chitosan/zein edible films. *LWT-Food Science and Technology*, 118: 108799.



7. EKLER

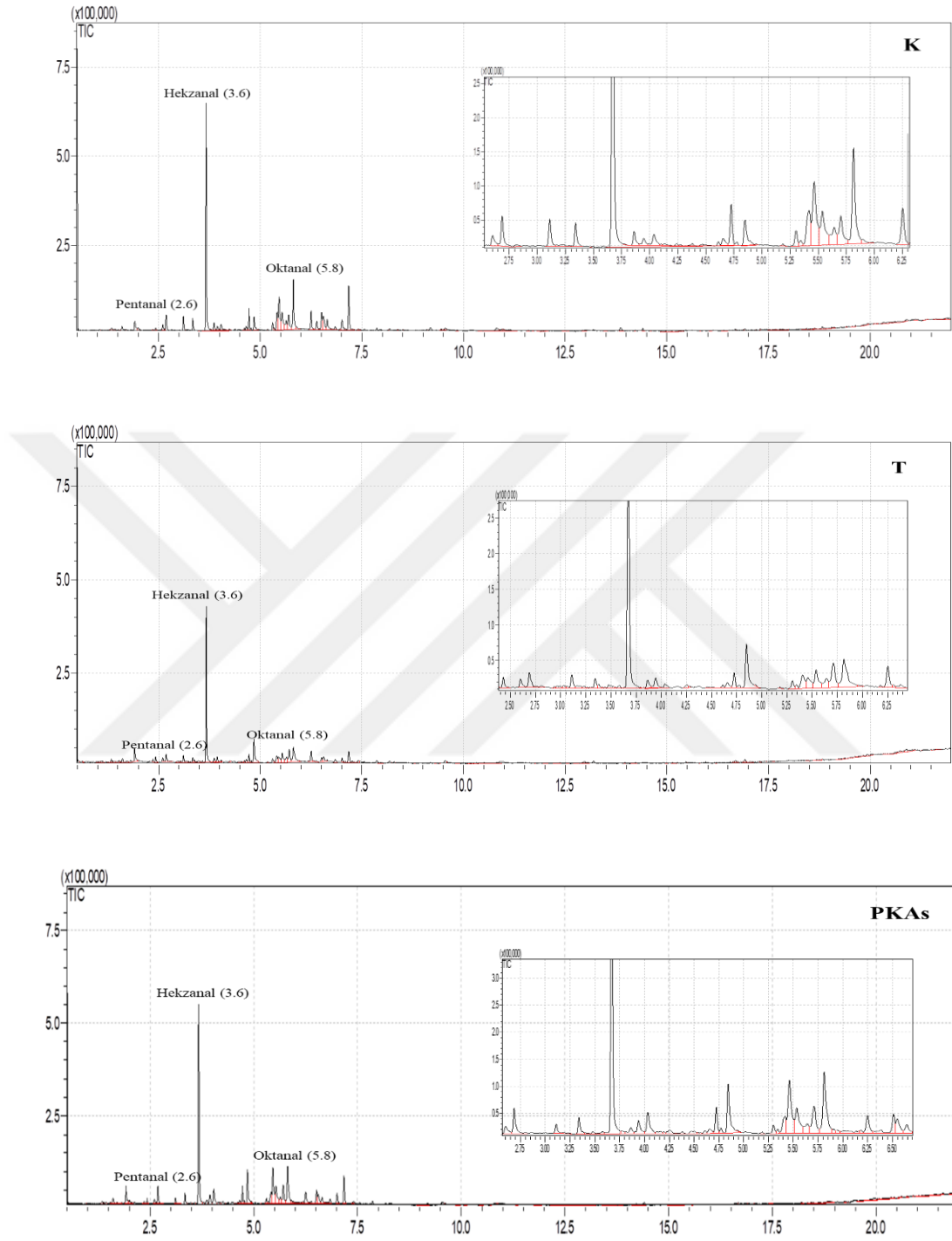
EK-1: Film germe testine ait kuvvet-film uzama miktarı grafiği



EK-2: Aktif kompozit filmlerden elde edilen ambalajlar

EK-3: PKAs, PAAs ve PK3 aktif filmleri ile ambalajlanmış yer fıstığı örnekleri



EK-4: Farklı yer fıstığı örneklerinin 8. aydaki uçucu bileşen kromatogramları

EK-5: Farklı yer fıstığı örneklerinin 8. aydaki görselleri

ÖZGEÇMİŞ

AHMET OKTAY KÜÇÜKÖZET

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2015-	Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2012-2015	Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2007-2012	Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Küçüközet, A.O. and Uslu, M.K. 2018. Cooking loss, tenderness, and sensory evaluation of chicken meat roasted after wrapping with edible films. Food Science and Technology International, 24 (7): 576-584. Doi: 10.1177/1082013218776540.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- Uslu, M. K., Küçüközet, A. O. “Zaman-Sıcaklık ve Tazelik İndikatörleri”, 8. Gıda Mühendisliği Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, 7-9 Kasım 2013, s.75-75.

2- Uslu M.K., Küçüközet A.O., Aygün A. "Yenilebilir Filmle Sarılarak Pişirilen Piliç Eti Üzerine Filmin Etkisinin Belirlenmesi", Türkiye 12. Gıda Kongresi, EDİRNE, TÜRKİYE, 5-7 Ekim 2016, s.60-60.

3- Küçüközet A.O., Uslu M.K., Aygün A., "Oleoresin İçeren Yenilebilir Filmlerin Üretimi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi", Türkiye 12. Gıda Kongresi, EDİRNE, TÜRKİYE, 5-7 Ekim 2016, s.77-77. (SÖZLÜ SUNUM)

4- Uslu M.K., Aygün A, Küçüközet A.O. “Effects of edible coatings before drying on some properties of dried banana” XIIIth International Conference of Food Physicists, ANTALYA, TÜRKİYE 23-25 Ekim 2018, pp. 111

Projeler

- 1- “Oleoresin İçeren Yenebilir Filmlerin Piliç Etinin Raf mr ve Pime Kalitesi zerine Etkisi”, TÜBİTAK Projesi, 114O042, Bursiyer, 2015.
- 2- “Kırınım Pencereli Kurutma Tekniği ile Döküm Polipropilen ve Oksijen Tutuculu Yenilebilir Filmlerden Aktif Kompozit Film retimi”, TÜBİTAK Projesi, 220O038, Bursiyer, 2022.
- 3- “Oksijen Tutucu İçeren Aktif Kompozit Film retimi ve Yer Fıstığı Ambalajlamada Kullanımı”, BAP Tez Projesi, FDK5348, 2023.

Tez

Yüksek Lisans Tezi: “Oleoresin İçeren Yenebilir Filmlerin Piliç Etinin Raf mr ve Pime Kalitesi zerine Etkisi” Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Haziran, 2015.