KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GLUTENSİZ KURABİYELERİN DEPOLAMA SÜRESİNCE KALİTELERİNİ İYİLEŞTİRMEDE GLUTENSİZ YENİLEBİLİR FİLMLERİN KULLANIMI

ONUR KARAKOYUN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GLUTENSİZ KURABİYELERİN DEPOLAMA SÜRESİNCE KALİTELERİNİ İYİLEŞTİRMEDE GLUTENSİZ YENİLEBİLİR FİLMLERİN KULLANIMI

ONUR KARAKOYUN

Dr. Öğr. Üyesi Semin Özge ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Zehra AYHAN
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi .....

Doç. Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 12.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, glutensiz kurabiyelerin depolama süresince kalitelerinin iyileştirilmesinde, glutensiz yenilebilir filmlerin kullanım olanakları araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, birikim ve tecrübelerini, görüş ve önerileriyle beraber her daim aktaran, çalışmalarımı sonuçlandırabilmemde yol gösterici olan, aynı zamanda kendimi geliştirmemde büyük emekleri bulunan çok değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Semin Özge ÖZKOÇ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Motivasyonumu üst düzeyde tutabilmemde büyük pay sahibi olan, derin bilgi birikimleri ve öngörüleriyle çalışmalarımda büyük yardımları bulunan iki değerli büyüğüm ve hocam Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ ve Doç. Dr. Mehmet KODAL' a; laboratuvarda geçirdiğim zamanı keyifli ve öğretici kılan Buse Nur CAN ve Dr. Nilay Tüccar KILIÇ'a, hiçbir zaman dostluklarını esirgemeyip her daim yanımda olan başta Burak KILIÇ, Kürşat Can ATA ve Ogan KARABAŞ' a da gösterdikleri büyük sabır, fedakârlık ve yakın dostluk için teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın önemli bir kısmında Plastik ve Kauçuk İşleme Laboratuvarı' nın altyapısını kullanma imkânı sağlayan başta Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ olmak üzere katkısı olan herkese teşekkür ederim.

Gaz geçirgenlik testlerindeki yardımları için Dr. Tolga GÖKKURT' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı, BAP 2017/005 no' lu proje kapsamında finansal olarak destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi' ne teşekkür ederim.

Son olarak da hayatımın her alanında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve atmış olduğum her adımda beni daha fazla cesaretlendiren sevgili annem ve babama büyük fedakârlıkları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz-2019 Onur KARAKOYUN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISATLMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 5
1.1. Gluten 5
1.2. Glutensiz Gıda 5
1.3. Gıda Ambalajlama 6
1.4. Yenilebilir Film ve Kaplamalar 6
1.5. Yenilebilir Film ve Kaplamaların Fonksiyonları 7
1.6. Yenilebilir Film ve Kaplamaların Avantajları 7
1.7. Polisakkarit Esaslı Yenilebilir Filmler 8
1.7.1. Nişasta 9
1.8. Protein Esaslı Yenilebilir Filmler 10
1.8.1. Jelatin 10
1.9. Kompozit Yenilebilir Filmler 11
1.10. Yenilebilir Filmlerde Kullanılan Katkı Maddeleri 11
1.10.1. Plastikleştiriciler 11
1.11. Yenilebilir Film Üretim Yöntemleri 12
2. MALZEMELER VE YÖNTEM 14
2.1. Glutensiz Yenilebilir Film Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 14
2.1.1. Örnek hazırlama 14
2.1.2. Yenilebilir film elde etme 15
2.1.3. Yenilebilir film karakterizasyonu 16
2.1.3.1. Film kalınlığı 16
2.1.3.2. Film rengi 16
2.1.3.3. Mekanik özellikler 17
2.1.3.4. Su temas açısı testi (WCA) 18
2.1.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 18
2.1.3.6. Termal gravimetrik analiz (TGA) 19
2.1.3.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 20
2.1.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 20
2.1.3.9. Sudaki çözünürlük 21
2.1.3.10. Bariyer özellikleri 22
2.2. Glutensiz Kurabiye Yapımında Kullanılan Hammaddeler 22
2.3. Glutensiz Kurabiye Formülasyon Geliştirme Çalışmaları 22
2.3.1. Glutensiz kurabiye üretimi 23
2.3.2. Taze glutensiz kurabiyelerde kalite analizleri 23
2.3.2.1. Ağırlık kaybı 23
2.3.2.2. Renk analizi 24

2.3.2.3. Kalınlık, genişlik ve yayılma oranı 24
2.3.2.4. Doku analizi 24
2.3.3. Glutensiz kurabiyelerde depolama süresince kalite analizleri 25
2.3.3.1. Ağırlık kaybı 25
2.3.3.2. Renk analizi 26
2.3.3.3. Doku analizi 26
2.3.3.4. Peroksit sayısı tayini 26
2.3.3.5. pH analizi 27
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 28
3.1. Glutensiz Yenilebilir Film Karakterizasyon Verileri 28
3.1.1. Film kalınlığı ve film rengi 29
3.1.2. Mekanik özellikler 29
3.1.3. Su temas açısı (WCA) 31
3.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 33
3.1.5. Termal gravimetrik analiz (TGA) 33
3.1.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 35
3.1.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 38
3.1.8. Sudaki çözünürlük 38
3.1.9. Bariyer özellikleri 39
3.1.9.1. Oksijen geçirgenlik testi 39
3.1.9.2. Su buharı geçirgenlik testi 40
3.2. Glutensiz Kurabiyelerde Kalite Analiz Sonuçları 41
3.2.1. Taze glutensiz kurabiyelerde kalite analiz sonuçları 41
3.2.2. Glutensiz kurabiyelerde depolama süresince kalite analiz sonuçları 42
3.2.2.1. Ağırlık kaybı 42
3.2.2.2. Renk analizi 43
3.2.2.3. Doku analizi 45
3.2.2.4. Peroksit sayısı tayini 46
3.2.2.5. pH analizi 47
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 49
KAYNAKLAR 51
EKLER 57
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 75
ÖZGEÇMİŞ 76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nişastanın kimyasal yapısı……9
Şekil 1.2. TBC (Tributil sitrat)' nin kimyasal yapısı……12
Şekil 1.3. TIDC (İzodesil sitrat)' nin kimyasal yapısı……12
Şekil 2.1. Laboratuvar ölçekli mini ekstrüder ve sıcak press fotoğrafları……15
Şekil 2.2. Konica Minolta CR-400 kromametre cihazı……16
Şekil 2.3. Mekanik test cihazı……17
Şekil 2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı……18
Şekil 2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı……19
Şekil 2.6. Fourier taramalı kızılötesi spektroskopisi (FTIR) cihazı……20
Şekil 2.7. Sudaki çözünürlük analizi sonrası santrifüj tüplerindeki glutensiz yenilebilir filmler……21
Şekil 2.8. Tekstür analiz cihazı……24
Şekil 2.9. Glutensiz yenilebilir film ile sarılmış glutensiz kurabiye fotoğrafı……25
Şekil 3.1. Glutensiz yenilebilir filmlerin fotoğrafları……28
Şekil 3.2. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin çekme dayanımı değerlerine etkisi……30
Şekil 3.3. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin yüzde uzama değerlerine etkisi……31
Şekil 3.4. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin su temas açısı değerlerine etkisi……32
Şekil 3.5. Glutensiz yenilebilir filmlere ait TGA termogramları……34
Şekil 3.6. Ko-plastikleştirici içermeyen farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait FTIRspektrumları……36
Şekil 3.7. TBC içeren farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait FTIR spektrumları……37
Şekil 3.8. TIDC içeren farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait FTIR spektrumları……37
Şekil 3.9. Glutensiz yenilebilir filmlere ait SEM görüntüleri……38
Şekil 3.10. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin sudaki çözünürlük (%) değerlerine etkisi……39
Şekil 3.11. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince ağırlık kaybı değerlerindeki değişim……43
Şekil 3.12. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince L* değerlerindeki değişim……44
Şekil 3.13. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince a* değerlerindeki değişim……44
Şekil 3.14. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince b* değerlerindeki değişim……45

Şekil 3.15. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince sertlik değerlerindeki değişim.....46
Şekil 3.16. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince peroksit sayısı değerlerindeki değişim.....47

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Glutensiz yenilebilir film formülasyonları……14
Tablo 2.2. Glutensiz kurabiye formülasyonu……23
Tablo 3.1. Glutensiz yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerleri……29
Tablo 3.2. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin termal geçiş sıcaklıklarına etkisi……33
Tablo 3.3. Glutensiz yenilebilir filmlerin termal $T_{\%5}$ ve T_{max} sıcaklık değerleri……35
Tablo 3.4. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin oksijen geçirgenliği değerlerine etkisi……40
Tablo 3.5. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerine etkisi……41
Tablo 3.6. Taze glutensiz kurabiyelerin kalite analiz sonuçları……42
Tablo 3.7. Depolanmış glutensiz kurabiyelerin pH değerleri……48

SİMGELER VE KISATLMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

CIE	: Commission Internationale de l'Eclairage (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu)
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Taramalı IR Spektrometresi)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi
TBC	: Tributhyl citrate (Tributil sitrat)
TGA	: Thermo Gravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TIDC	: Triisodecyl citrate (Triizodesil sitrat)
WCA	: Water Contact Angle (Su Temas Açısı)

GLUTENSİZ KURABİYELERİN DEPOLAMA SÜRESİNCE KALİTELERİNİ İYİLEŞTİRİLMEDE GLUTENSİZ YENİLEBİLİR FİLMLERİN KULLANIMI

ÖZET

Yenilebilir filmler ve kaplamalar, gıda güvenliğinin arttırılmasında gün geçtikçe daha fazla kullanım alanı bulan alternatif gıda ambalajlama uygulamalarıdır. Yenilebilir filmler gıdaları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozulmalardan koruyarak, bu ürünlerin kalitelerini arttırmakta, raf ömürlerini uzatmakta ve güvenliğini arttırmaktadırlar. Bu tez çalışmasının ilk kısmında, glutensiz yenilebilir filmler, farklı oranlarda mısır nişastası (temel biyopolimer) ve jelatinin yanısıra temel plastikleştirici olarak gliserol, ko-plastikleştirici olarak ise tribütil sitrat (TBC) ve triizodesil sitrat (TIDC) kullanılarak kuru proses (ekstrüzyon işleme) yöntemiyle hazırlanmış, fiziksel, mekanik, termal, optik, morfolojik ve bariyer özellikleri açısından karakterize edilmişlerdir. Film formülasyonunda jelatin miktarı artışının, hem TBC hem de TIDC kullanılan filmlerde mekanik dayanımı, termal stabiliteyi ve filmlerin yüzey hidrofobisitesini arttırdığı, bariyer özelliklerinde ise iyileşme sağladığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra TIDC kullanılan film formülasyonlarıyla elde edilmiş glutensiz yenilebilir filmlerin TBC ile formüle edilmiş yenilebilir filmlere göre bariyer özelliklerinin daha iyi olduğu bulunmuştur. Glutensiz yenilebilir filmlerden % 5 ve % 20 jelatin içeren TBC ve TIDC' li filmler, tez çalışması kapsamında üretilen diğer yenilebilir filmlere göre daha iyi bariyer özellik göstermeleri, daha iyi yayılmaları ve yenilebilir film inceliğinde üretilebilmeleri gibi çeşitli avantajlara sahip olmaları nedeniyle tez çalışmasının ikinci kısmında glutensiz kurabiyelerin sarılmasında kullanılmışlardır. Çalışmanın ikinci kısmında, seçilen formülasyonda üretilen glutensiz yenilebilir filmler ile glutensiz kurabiyeler sarılmış ve 84 günlük depolama boyunca glutensiz kurabiyelerin kalite parametrelerinde (ağırlık kaybı, renk, doku, peroksit sayısı ve pH) meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, glutensiz kurabiyelerin glutensiz yenilebilir filmlerle sarılması, glutensiz kurabiyelerin depolama süresince kalitelerini iyileştirmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ekstrüzyon, Glutensiz, Kalite, Kurabiye, Yenilebilir Film.

USE OF GLUTEN-FREE COMPOSITE EDIBLE FILMS TO IMPROVE THE QUALITY OF GLUTEN-FREE COOKIES DURING STORAGE

ABSTRACT

Edible films and coatings are one of the alternative food packaging applications that find increasing application area day by day to improve food safety. Edible films protect foods from physical, chemical and biological deteriorations, improve their quality, increase their shelf-life and safety. In the first part of this thesis, gluten-free edible films formulated with corn starch (main biopolymer), gelatin, glycerol (main plasticizer), tributhyl citrate (TBC) and triisodecyl citrate (TIDC) (co-plasticizers) were prepared by dry process (extrusion) and characterized in terms of physical, mechanical, thermal, optical, morphological and barrier properties. Increase in gelatin concentration in edible film formulation provided increase in tensile strength, thermal stability and surface hydrophobicity and improvement in barrier properties which was valid for both TBC and TIDC added edible films. Moreover, the barrier properties of gluten-free edible films formulated with TIDC had better barrier properties than gluten-free edible films formulated with TBC. Gluten-free edible films formulated with 5 % gelatin, TBC; 20 % gelatin, TBC; 5 % gelatin, TIDC; 20 % gelatin, TIDC were used in the second part of the study to wrap the gluten-free cookies because of their superior barrier properties, appropriate thickness and spreadability. In the second part of the study, changes in quality parameters (weight loss, color, texture, peroxide value and pH) of gluten-free cookies wrapped with selected gluten-free edible films were monitored during 84 days storage. According to the results, wrapping of gluten-free cookies with gluten-free edible films improved the quality of gluten-free cookies during storage.

Keywords: Extrusion, Gluten-free, Quality, Cookie, Edible Film.

GİRİŞ

Glutensiz diyet, çölyak hastalığı ile mücadelede kullanılan en etkin yöntemdir. Glutenin diyetten çıkarılmasıyla çölyak hastalarının şikayetleri azalmakta ve ince bağırsaklarda meydana gelen hasar, geri döndürülebilmektedir (Hager ve diğ., 2017).

Çölyak hastalığı, son zamanlarda çok sık görülen, hayat boyu sürebilen ve tahılların içerdiği prolamin grubu proteinlerin tetiklediği, genetik yatkınlığı olan bireylerde oto-immün mekanizmayla oluşan kronik bir ince bağırsak hastalığıdır. Bu hastalık tedavi edilmezse, uzun vadede ince bağırsak tüycüklerinde hasara ve emilim bozukluklarına yol açmaktadır. Çölyak hastalarının gluten içeren gıdaları tüketmeleri halinde, ince bağırsak villusları düzleşmekte, bu da başta vitamin ve mineraller olmak üzere vücudun gereksinim duyduğu çeşitli besin maddelerinin emilimini azaltmaktadır (Türksoy ve Özkaya, 2006; Korus ve diğ., 2009).

Çölyak hastalığında klinik bulguları ve hastalığın görülme sıklığını, toplumsal ve ırksal farklılıklar önemli ölçüde etkilemektedir. Sıklığın son 20 yılda artış göstermesi, beslenme alışkanlıklarındaki değişimin yanısıra hastalık konusunda farkındalığın artışı ve antikor tarama testlerinin kolayca uygulanması ile ilişkilendirilmektedir. Avrupa' da çölyak hastalığının görülme sıklığı, 1/2000 ila 1/350 arasında değişirken ülkemizde ise 3/1000 ila 1/100 arasında değişmektedir. 2017 yılı verilerine göre tanı konulmuş hasta sayısı, 22.540, hastalığın en fazla görüldüğü bölge ise Marmara Bölgesi' dir (URL-1).

Çocukluk çağının en yaygın emilim bozukluğu nedeninin çölyak hastalığı olduğu ve hem çocukları hem de bu hastalığa sahip yetişkinleri yaşam boyu etkilediği bilinmektedir. Çocuklarda bu hastalık tespit edilip tedavi edilemezse büyüme-gelişme geriliği, ishal, karın şişliği gibi belirtiler ve bu belirtilerin neden olduğu ciddi sonuçlar ortaya çıkabilmektedir (Dalgıç ve diğ., 2011).

Ülkemizde çölyak hastalığı ile ilgili bilinç ve farkındalık gün geçtikçe artmaktadır. Bu kapsamda Nisan 2018' de TBMM' ye "Çölyak Hastalığının Teşhis Aşamasının, Sebeplerinin, Sonuçlarının ve Bu Hastalığa Maruz Kalanlara Sağlanabilecek Yardımların Araştırılarak Alınması Gereken Önlemlerin Belirlenmesi" ne ilişkin Meclis Araştirması Komisyonu Raporu sunulmuştur. Bu raporda, glutensiz ürün miktar ve çeşitliliğinin azlığı, glutensiz ürünlere ulaşılabilirlik, glutensiz ürünlerle ilgili lezzet, kalite sorunları, glutensiz ürünlerin pahalılığı ile ithal glutensiz ürünlerle ilgili sorunlar ele alınmıştır (URL-1).

Çölyak hastalığının tedavisinde en etkili mücadele yöntemi olan glutensiz diyetin hastalar tarafından yaşam boyu sürdürülmesi gerekmektedir. Hastaların glutene olan hassasiyet düzeyleri farklılık gösterebilmektedir. Bazı hastalar, eser miktardaki gluteni tolere edemezken, bazıları ise daha büyük miktarlarda gluteni tolere edebilmektedirler. Bu hastalar için geliştirilen fırıncılık ürünlerinde, genellikle mısır, pirinç, soya ve karabuğday gibi glutensiz unlar ile çeşitli kaynaklardan elde edilen nişastalar kullanılmaktadır (Ciclitira ve diğ., 2005; Gutierrez ve diğ., 2011).

Özellikle ülkemizin temel beslenme alışkanlığının tahıl ürünlerine dayalı olması çölyak hastalarının glutensiz diyet uygulamasını daha da zorlaştırmaktadır. Ülkemizde, glutensiz gıda üretimi yetersiz olduğundan çölyak hastaları büyük oranda ithal ürün tüketmek zorunda kalmakta, istedikleri çeşitte ve tazelikte, ucuz glutensiz ürün bulamamaktadırlar. Çölyak hastaları için geliştirilen ürünler, çoğunlukla çeşitli unlar ve çeşitli nişastalardan oluşmaktadır. Bu hammaddelerden üretilen fırıncılık ürünlerinde ise yapıda suyu tutacak bileşen miktarı az olduğundan ve gluten bulunmadığından, düşük kalite ve erken bayatlama problemleriyle karşılaşılmaktadır (Gutierrez ve diğ., 2011).

Literatürde glutensiz ürünlerin besleme değerini arttırmak, kalite ve raf ömrü sorunlarını azaltmak amacıyla yaygın olarak formülasyon geliştirme ve ürün formülasyonuna ilave edilen yeni bir bileşenin glutensiz ürünün raf ömrüne etkisini belirleme çalışmaları yapılmaktadır.

Ambalaj malzemesinin ve ambalajlama yönteminin glutensiz ürünlerin raf ömürlerine etkisi üzerine ise literatürde sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır (Gutiérrez ve diğ., 2011; Sangiunetti ve diğ., 2016; Jan ve diğ., 2017). Bu

çalışmalardan sadece bir tanesi (Jan ve diğ., 2017), farklı sentetik ambalaj materyalleri ile paketlenmiş glutensiz kurabiyelerin depolama süresince kalitelerinin belirlenmesine yöneliktir.

Gutiérrez ve arkadaşları (2011) çalışmalarında, antimikrobiyel aktif paketleme ile dilimlenmiş glutensiz ekmeğin raf ömrünü uzatmayı amaçlamışlardır. Bu çalışmada, üç çeşit (aktif ambalajlama, modifiye atmosfer ambalajlama (MAP) ve her ikisinin kombinasyonu) paketleme sisteminin ürünün raf ömrüne etkisi incelenmiştir. En iyi seçeneği bulabilmek için mikrobiyolojik sonuçların yanı sıra duyusal kalite de göz önünde bulundurulmuştur. Aktif ambalajlamanın, MAP seçeneğinden daha iyi duyusal özellikler (karakteristik lezzet ve süngerimsi doku gibi) sağladığı bildirilmiştir. Sonuç olarak aktif ambalajlamanın, glutensiz ekmeklerin raf ömrünü arttırmada cazip bir seçenek olabileceği vurgulanmıştır (Gutiérrez ve diğ., 2011).

Sanguinetti ve arkadaşları (2016)'nın yaptığı çalışmada ise, taze glutensiz dolgulu makarnanın raf ömrünü uzatmada MAP kullanımına yönelik yapılan çalışmada, ürünlerin ambalajlanmasında $70N_2$ / $30CO_2$ bileşimindeki atmosfer kullanılmış ve bu ürünlerin raf ömürleri, hava atmorinde paketlenmiş olanların raf ömürleriyle karşılaştırılmıştır. MAP uygulamasının glutensiz dolgulu makarnanın raf ömrünü 42 güne çıkardığı bildirilmiştir (Sangiunetti ve diğ., 2016).

Jan ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, depolama koşullarının ve ambalajlama malzemelerinin çimlendirilmiş *Chenopodium album* unundan yapılmış glutensiz ekstrüdatların ve kurabiyelerin kaliteleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Glutensiz ekstrüdatlar için düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polyester-alüminyum-polyester P(E-AL-PP) lamine ambalaj, glutensiz kurabiyeler için ise düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve metalize polyester polietilen (MET-PPE) lamine ambalaj malzemelerini kullanmışlardır. Glutensiz ürünler, 25 ± 2° C' de 4 ay depolanmışlardır. Depolama süresince 15 günlük periyotlarlarla nem içeriği, su aktivitesi, serbest yağ asitliği, peroksit değeri, yoğunluk, renk, sertlik analizleri ile duyusal ve mikrobiyolojik analizlere tabi tutulmuşlardır. 25 ± 2° C' de 4 aylık depolama süresince en uygun ambalaj malzemesinin ekstrüdatlar için lamine ambalaj polyester-alüminyum-polyester P(E-AL-PP) lamine ambalaj, kurabiyeler için ise

metalize polyester polietilen (MET-PPE) lamine ambalaj olduğunu bildirmişlerdir (Jan ve diğ., 2017).

Glutensiz kurabiyelerin depolama süresince kalitelerinin iyileştirilmesinde yenilebilir filmlerin kullanımına yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, glutensiz kurabiyelerin depolama süresince kalitelerinin iyileştirilmesinde, glutensiz yenilebilir filmlerin kullanım olanaklarının araştırılmasıdır. Bu amaç için öncelikli olarak ön denemelerle yenilebilir film formülasyonuna karar verilmiştir. Yenilebilir film üretiminde, mısır nişastası, gliserol, iki farklı sitrat esteri (TBC, TIDC) ile jelatin kullanılmıştır. Farklı sitrat esterlerinin ve değişen jelatin miktarının glutensiz yenilebilir filmlerin fiziksel, termal, mekanik, morfolojik ve bariyer özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Daha sonra yine ön denemelerle glutensiz kurabiye formülasyonuna karar verilmiş ve elde edilen kurabiyeler, seçilen yenilebilir filmlerle sarılmış ve kurabiyelerin 25° C' de 84 günlük depolama boyunca kalitelerindeki değişim incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Gluten

Gluten, Türk Gıda Kodeksi Gluten İntoleransı Olan Bireylere Uygun Gıdalar Tebliği' nde "Bazı bireylerin tolere edemediği, suda ve 0,5 M NaCl çözeltisinde çözünmeyen; buğday, arpa, yulaf, çavdar veya bunların melezlerinde ve türevlerinde bulunan protein fraksiyonunu ifade eder" şeklinde tanımlanmaktadır (URL-2).

Gluten proteini, gliadin ve glutenin adı verilen iki alt fraksiyondan oluşmaktadır. Tanede hemen hemen eşit oranlarda bulunan glutenin ve gliadin proteinlerinden gliadinin, çölyak hastaları için toksik, glutenin proteininin ise daha az toksik olduğu bilinmektedir (Türksoy ve Özkaya, 2006).

Gliadin proteini, tek zincirli molekül yapısında içerdiği moleküller arası disülfit bağları ile uzayabilirlikten sorumlu iken glutenin proteini ise yapısında moleküller arası disülfit bağları ile birbirine bağlı birçok alt birime sahip ve esneklikten sorumlu fraksiyondur (Kasarda ve diğ., 1978). Gluten, çoğu fırıncılık ürününün kalitesinde önemli rol oynamaktadır (İsleroglu ve diğ., 2009). Formülasyonda glutenin yer almaması, fırıncılık ürünlerinde kalite problemlerine yol açmaktadır.

1.2. Glutensiz Gıda

Glutensiz gıda, Türk Gıda Kodeksi Gluten İntoleransı Olan Bireylere Uygun Gıdalar Tebliği' nde, gluten içeriği 20 mg/kg' ı aşmayan gıda olarak tanımlanmakta, 20 mg/kg' ı aşmayacak miktarda gluten içeren gıdaların etiketinde "glutensiz" ifadesinin kullanılabileceği belirtilmektedir. Ayrıca aynı tebliğde, gıdanın etiketinde "çok düşük glutenli" ifadesinin yer alabilmesi için gluten intoleransı olan bireyler için üretilen, gluten seviyesini düşürmek için özel olarak işlenmiş buğday, arpa, yulaf, çavdar veya bunların melez çeşitlerinden elde edilmiş bir veya daha fazla bileşen içeren veya bunlardan oluşan, son tüketiciye sunulacak gıdada gluten miktarının 100 mg/kg' ı aşmaması gerektiği bildirilmiştir (URL-2).

1.3. Gıda Ambalajlama

Gıdaların organoleptik, besleyici ve hijyenik özellikleri, ürünlerin kalitelerini belirler. Ancak depolama ve ticarileştirme sırasında bu özellikler kaybedilebilir. Bu değişiklikler genellikle ürün ve dış ortam arasındaki etkileşimlerin sonucudur. Gıdaların bozulmasını önlemek ve gıda kalitesini arttırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ancak yine de gıdaları korumanın en etkili yolunun uygun ambalaj kullanımı olduğu bildirilmektedir. Gıdalar, farklı ambalaj talepleri ile sınırlı raf ömrüne sahip dinamik sistemlerdir. Bu nedenle gıdaların ambalajlanması karmaşık bir konudur. Uygun biyo esaslı ambalaj malzemesini seçmek için gıdanın ambalajlamaya tabi özelliklerini bilmek çok önemlidir. Birçok biyokimyasal ve fiziksel özellik (nem içeriği, pH, matris vb.) paketlenecek gıda türüne göre farklılık göstermektedir. Kurabiye gibi nem içeriği düşük, yağ içeriği yüksek gıdalar dikkate alındığında, su buharı ve oksijen geçirgenliği düşük ambalaj malzemelerinin seçimi uygun olmaktadır (Debeaufort ve diğ., 1998; Alyanak, 2004).

Gıda ambalajlama, ürünlerin kalitesini sağlamak için her zaman uygun ambalaj malzemelerinin ve ambalajlama yöntemlerinin kullanımına odaklanmıştır. Son zamanlarda daha kaliteli, daha taze ve daha güvenilir gıdaya ulaşma konusunda tüketici taleplerinin artış göstermesi ve çevre dostu ambalaj üretim bilincinin yaygınlaşması, biyobozunur ambalaj malzemelerinin kullanımına ve farklı ambalajlama teknolojilerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu teknolojilerden biri de yenilebilir film ve kaplamalardır. Yenilebilir film ve kaplamalar, gıdaların kalitelerinin iyileştirilmesi ve raf ömürlerinin uzatılması amacıyla kullanılan ve gıda ile beraber tüketilebilen ambalajlardır. Bu avantajlara ilave olarak yenilebilir film ve kaplamaların biyobozunur olmaları, sentetik polimerlerden elde edilen filmlerin yerine alternatif olarak kullanılabilmelerine olan ilgiyi arttırmıştır (Ghanbarzadeh ve diğ., 2010).

1.4. Yenilebilir Film ve Kaplamalar

Gıdaların raf ömrünü uzatmak için gıdaların ambalajlanmasında (sarılmasında/kaplanmasında) kullanılan ve uzaklaştırılmadan gıda ile beraber tüketilebilen, genellikle kalınlığı 0,3 mm' den daha az materyallere yenilebilir film / kaplama denilmektedir (Pavlat ve Orts, 2009). Film ve kaplamaları birbirinden

ayıran temel fark, filmlerin genel olarak önceden hazırlanıp gıdadan bağımsız olmasıyken, kaplamalar gıda üzerine direkt olarak yapılan uygulamalardır. Yenilebilir film ve kaplamalar, solunumda rol oynayan oksijen, karbondioksit ve etilen gibi önemli gazların kontrollü değişimine seçici izin verirken, nem kayıplarını engellemek için doğal katmanların güçlendirilmesini sağlamaktadırlar. Bir film veya kaplama, üründe yüzey sterilitesi sağlamakta ve diğer önemli bileşenlerin kaybını önlemektedir (Kester ve Fennema, 1986; Pavlat ve Orts, 2009).

Yenilebilir filmlerde genel olarak kullanılan proteinler, soya proteini, buğday gluteni, jelatin, mısır zeini, kazein, keratin ve peyniraltı suyu proteinleridir. En çok kullanılan polisakkaritler ise aljinat, dekstrin, pektin, kitosan, karragenan, nişasta ve selüloz türevleridir. Filmlerde kullanılan lipitlere örnek olarak mumlar, trigliseritler, asetillenmiş monogliseritler, vakslar ve serbest yağ asitleri verilebilir (Kester ve Fennema, 1986).

1.5. Yenilebilir Film ve Kaplamaların Fonksiyonları

Yenilebilir film ve kaplamalar, nem göçünü ve O_2 ve CO_2 gibi gıdaların bozulmasına etki eden gazların difüzyonunu önleyerek koruma sağlarlar. Ayrıca gıdada meydana gelebilecek tat değişimlerini ve aroma kayıplarını engelleyerek, gıdanın yapısal bütünlüğünün, kalite ve görünüşünün korunmasında da önemli rol oynarlar. Aynı zamanda yenilebilir film ve kaplamalar, antioksidan ve antimikrobiyal maddelerin, besinlerin, baharatların ve renk maddelerinin taşıyıcısı olabilirler (Ustunol ve diğ., 2009).

Bisküviler, kurabiyeler ve bunlar gibi fırıncılık ürünleri gevrek bir yapıya sahiptirler. Yüksek bağıl nemli ortamlarda depolama sırasında bu ürünlerde gevreklik kaybı ve yumuşama gibi kalite problemleriyle karşılaşılmaktadır. Bu tür ürünlere uygulanan yenilebilir film ve kaplamalar ile ortamdan ürüne su buharı transferi kontrol altına alınarak yaşanması muhtemel kalite kayıpları engellenebilmektedir (Bravin ve diğ., 2005).

1.6. Yenilebilir Film ve Kaplamaların Avantajları

Sentetik ve yenilebilir olmayan polimerlerden üretilen ambalaj malzemelerine

kıyasla yenilebilir filmlerin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

-İsimlerinden de anlaşılacağı üzere gıdalarla beraber tüketilebilirler. Bir başka deyişle tüketilmeseler bile diğer sentetik polimerlerden üretilmiş ambalaj malzemelerinden daha hızlı bir şekilde doğada parçalanmaktadırlar.
-Formüllerine eklenebilen birçok katkı maddeleriyle (aroma maddeleri, renk maddeleri) desteklenerek, uygulandıkları gıdaların duyusal özelliklerini iyileştirebilmektedirler.
-Özellikle protein içeriğine sahip filmler, gıdaların besin değerlerini arttırabilmektedir.
-Fasulye, bezelye, çilek, fındık ve baharatlar gibi ayrı ayrı ambalajlanamayan ürünlerin küçük porsiyonlar halinde ambalajlanmasında kullanılmaktadırlar.
-Pizza, börek ve şeker gibi heterojen gıdalarda, farklı niteliklerdeki maddeler arası nem göçünün sebep olduğu bozulmaları önleyebilmek için tabakalar arasına uygulanabilmektedirler.
-Antioksidan ve antimikrobiyal maddeler için taşıyıcı olarak kullanılabilmektedirler.
-Aroma gibi maddelerin mikrokapsülasyonunda, bu maddelerin gıdaya geçişlerini kontrol edebilmek için kullanılabilmektedirler.
-İç ambalaj olarak, yenilemeyen filmler ile beraber çok katlı ambalaj malzemeleri olarak da kullanılabilmektedirler (Gennadios ve diğ., 1993).

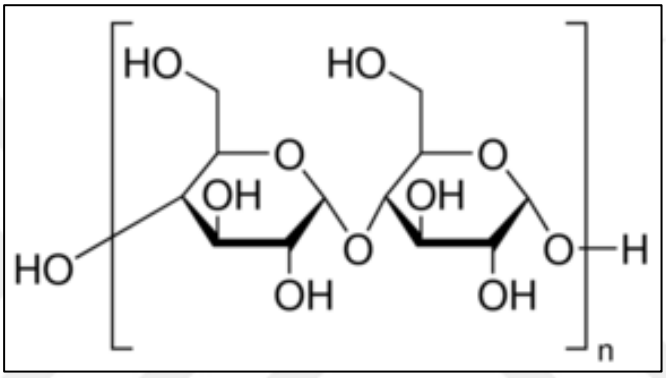
1.7. Polisakkarit Esaslı Yenilebilir Filmler

Bu grupta pektin, aljinat, karragenan, dekstrin, nişasta, nişasta hidrolizatları, selüloz türevleri, kitosan, pullulan vb. polisakkaritler yer almaktadır. Hidrofilik yapılarından dolayı polisakkarit filmlerde su tutumu yüzeyde meydana gelmektedir. Bazı polisakkaritlerin (selüloz türevleri gibi) su direnci, polisakkaritlerin su direnci ortalamasından yüksek olsa da, vakslara göre zayıf kalmaktadırlar. Polisakkarit filmlerin esas avantajı, oksijen transferini azaltmaları ve yapısal kararlılıklarıdır. Fakat hidrofilik özellikleri sebebiyle nem bariyeri özellikleri düşük olmaktadır. Buna rağmen bazı polisakkaritler, jelatin kaplamaların içine ilave edildiklerinde kısa süreli depolamalarda nem kaybını azaltmak için kullanılmaktadırlar. Diğer yandan, lipid ve diğer gıda bileşenlerinin oksidasyonunu engellemek amacıyla da

kullanılabilmektedirler (Kester ve Fennema, 1986; Baldwin ve diğ., 1995; Gontard ve diğ., 1996).

1.7.1. Nişasta

Nişasta, biyolojik olarak parçalanabilir olmasının yanı sıra düşük maliyeti, yenilenebilirliği, doğal bolluğu ve termoplastik özelliği nedeniyle oldukça yaygın olarak kullanılan polisakkarit yapıdaki hammaddelerden biridir. Sürekli matris oluşturma yeteneğine sahip olduğundan biyobozunur film elde etmede kullanılmaktadır (Rodriguez ve diğ., 2006; Ghanbarzadeh ve diğ., 2010).



Şekil 1.1.Nişastanın kimyasal yapısı

Nişasta, kaynağına göre değişik oranlarda amiloz ve amilopektin içeren iki farklı polisakkarit biriminden meydana gelmektedir. Amilopektin birimleri daha büyük ve dallanmış yapıya sahipken, amiloz birimleri daha çok lineer (doğrusal) bir yapı sergilemektedir (Liu ve diğ., 2009).

Ambalaj üretimi söz konusu olduğunda, plastikleştirme, başka malzemelerle karıştırma veya kimyasal modifikasyon olmaksızın tek başına nişastadan uygun mekanik özelliklere (çekme dayanımı ve yüzde uzama) sahip filmler elde etmek mümkün olamamaktadır.

Nişasta molekülleri arasında, granüllerin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları nedeni ile kuvvetli hidrojen bağları bulunmakta ve bu bağlar nişasta molekülleri arasında kuvvetli moleküller arası bağları oluşturmaktadır. Amiloz ve amilopektin birimlerinin çok düzenli olması ve oluşan kuvvetli moleküller arası bağlar, nişasta moleküllerinin hareketliliğini kısıtlamaktadır. Moleküllerin hareketliliğinin kısıtlanması ise nişastanın taşınabilirliğini ve işlenebilme kabiliyetini sınırlamaktadır.

Moleküllerin daha düzensiz bir yapıya geçerek, işlenebilirlik özelliğini arttırmak için nişastanın su, gliserol, sorbitol veya bitkisel yağlar gibi bazı plastikleştiricilerin varlığında plastikleştirilmesi gerekmektedir (Lu ve diğ., 2009).

1.8. Protein Esaslı Yenilebilir Filmler

Hem bitkisel hem de hayvansal kaynaklardan elde edilebilen proteinler, birçok gıdanın kaplanmasında kullanılmaktadırlar. Mükemmel film oluşturma kabiliyetine sahip bu proteinlerden yenilebilir film ve kaplama üretiminde yaygın olarak kullanılanlar, mısır zeini, peyniraltı suyu proteini, jelatin ve soya proteinleridir. Protein içeriğine sahip bu filmler, gıdayla birlikte tüketildiklerinde sarıldıkları gıdaların besin değerine de katkıda bulunmaktadırlar (Gontard ve diğ., 1992; Baldwin ve diğ., 1995).

Protein esaslı yenilebilir filmlerin bariyer özelliklerinin (oksijen ve karbondioksit geçirgenliği) iyi oluşu, gıdayı koruma potansiyellerini açıkça ortaya koymaktadır (Park ve diğ., 2002).

Protein esaslı yenilebilir filmlerin mekanik dayanımı, içerdiği disülfit bağlarına, hidrofobik etkileşimlere ve hidrojen bağlarına bağlı olmaktadır. Bu etkileşimleri etkileyen faktörler, protein esasalı yenilebilir filmlerin bariyer ve mekanik özelliklerini değiştirmektedir (Park ve diğ., 2002).

1.8.1. Jelatin

Jelatin, kollajenin kısmi hidrolizi ile elde edilen bir proteindir. Bu hidroliz su varlığında, kollajenin alkali veya asite maruz bırakılıp ısıtılmasıyla gerçekleşmektedir (Eastoe ve Leach, 1978; Rose ve diğ., 1987).

Jelatin içeren yenilebilir filmler, iyi gaz bariyer özelliği göstermektedirler. Jelatin yenilebilir filmler esnek ve güçlü olmaktadır. Jelatinin film oluşturma özelliklerini etkileyen ana parametreler, ham madde kaynağı, ekstraksiyon metodu, moleküler ağırlık, film hazırlama tekniği ve plastikleştirici varlığıdır (Arvanitoyannis, 2002).

1.9. Kompozit Yenilebilir Filmler

Yenilebilir film ve kaplamalar, farklı özelliklerdeki polimerlerin avantajlarından yararlanabilmek amacıyla polisakkarit, protein ve/veya lipidlerin bir karışımı şeklinde de üretilebilmektedir. Yapılan çalışmalar, polisakkarit esaslı yenilebilir filmlerin gıdaları, oksijen ve esmerleşme reaksiyonlarından koruduğunu fakat su kaybını önleyemediğini, yağ esaslı filmlerin suyu uzak tutabildiğini fakat yağlarla katı ve stabil bir film hazırlanamadığını, proteinlerin ise su kaybına karşı gıdayı koruyamamasına rağmen film bütünlüğünün muhafazası için önemli moleküller olduğunu göstermiştir (Kester ve Fennema, 1986). Bu polimerlerin yenilebilir film elde etmede birlikte kullanımı, bu filmlerin bariyer ve mekanik özellikleri başta olmak üzere birçok özelliğini iyileştirmektedir.

1.10. Yenilebilir Filmlerde Kullanılan Katkı Maddeleri

Yenilebilir filmlerde istenilen film oluşumunu sağlayabilmek için temel film bileşenlerine yardımcı katkı maddeleri de ilave edilmektedir. Bu katkı maddeleri, plastikleştiriciler, solventler, emülgatörler ve yüzey aktif maddeler, fungisitler ve biyokontrol ajanları, koruyucular, antioksidanlar, mineraller ve gelişmeyi düzenleyici ajanlar olarak sınıflandırılmaktadır (Baldwin, 2007).

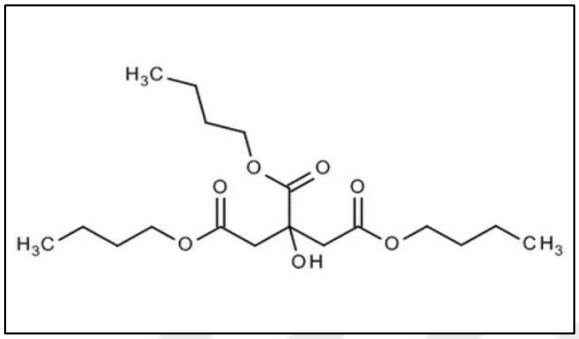
1.10.1. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler film formülasyonlarına filmin özelliklerini geliştirmek için ilave edilir. Genellikle düşük molekül ağırlıklı, yüksek kaynama noktasına sahip ve polimer matrisiyle son derece uyumlu küçük moleküllerdir. Gıdalarda yaygın olarak kullanılan gliserol, sorbitol, mannitol, polietilen glikol ve sukroz gibi plastikleştiriciler, filmin kırılganlığını azaltıp elastikiyetini arttırmaktadırlar (Lieberman ve Guilbert, 1973).

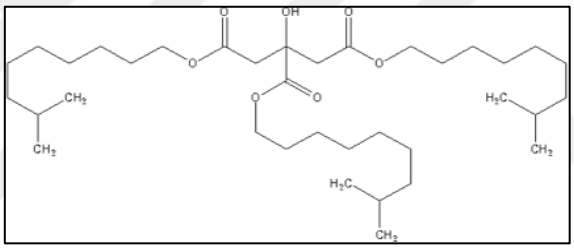
Bu tez çalışması kapsamında temel plastikleştirici olarak gliserol, ko- plastikleştirici olarak ise TBC (tribütil sitrat) ve TIDC (triizodesil sitrat) kullanılmıştır.

Yenilebilir filmlerde; işlenebilirliği ve elastikiyeti arttırmak amacıyla genellikle polioller kullanılmaktadır. En çok tercih edilen poliollerden biri ise gliseroldür (Araujo-Farro ve diğ., 2010). Gliserol hidrofilik bir plastikleştiricidir. Film

formülasyonlarına doğru seviyelerde eklendiğinde, moleküller arası kuvvetleri azaltarak polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini arttırdığı için yenilebilir filmlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılabilmektedir (Ghasemlou ve diğ., 2011).



Şekil 1.2. TBC (Tribütil sitrat)' nin kimyasal yapısı



Şekil 1.3. TIDC (Triizodesil sitrat)' nin kimyasal yapısı

TBC (Tributil sitrat) ve TIDC (Triizodesil sitrat) gibi sitrik asitten türetilen sitrat esterleri, ticari olarak gıda ambalajlarında ve medikal ürünlerde kullanılabilen hidrofobik plastikleştiricilerdir. Bu sitrat esterleri, kullanılan yenilebilir ambalaj malzemesinin biyobozunurluğunu etkilememekte ve toksik olmadıkları için de gıda maddelerine temas etmelerinde herhangi bir sakınca bulunmamaktadır (Andreuccetti ve diğ., 2009).

1.11. Yenilebilir Film Üretim Yöntemleri

Yenilebilir filmlerin üretiminde ıslak ve kuru proses olmak üzere 2 temel yöntem kullanılmaktadır. Bu tekniklerden ıslak proses (çözeltiden dökme yöntemi olarak da ifade edilmektedir) yönteminde, film oluşturacak çözelti, düzgün bir yüzey üzerine (akrilik, silikon ya da teflon plakalara) dökülmekte, yayılmakta ve sonrasında normal oda koşullarında ya da kontrollü şartlarda (kontrollü bağıl nem, kuru hava, kızılötesi

ya da mikrodalga enerjisi kullanılarak) kurutma işlemi uygulanmaktadır (Suput ve diğ., 2015).

Kuru proses, yani ekstrüzyon yönteminde ise yüksek sıcaklık ve kesme kuvvetinden yararlanılarak polimer, film matriksi oluşturmak üzere yumuşatılmakta ve eritilmektedir (Suput ve diğ., 2015). Bu yöntem, çözücü ilavesi ve kurutma işlemi gerektirmemesi sebebiyle ıslak proses yöntemine göre endüstriyel uygulamalara daha uygun bir proses olarak kabul edilmektedir (Tural ve diğ., 2017).

2. MALZEMELER VE YÖNTEM

2.1. Glutensiz Yenilebilir Film Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Glutensiz yenilebilir film üretiminde kullanılan mısır nişastası (CAS: 9005-25-8, Sigma Kodu: S4126), jelatin (CAS: 9000-70-8, Sigma Kodu: G9391) ve gliserol (CAS: 56-81-5, Sigma Kodu: G6279) Sigma Aldrich' ten, iki sitrat esteri, tribütilsitrat (TBC) ve triizodesilsitrat (TIDC) ise Pulcra Kimya' dan tedarik edilmiştir.

2.1.1. Örnek hazırlama

Yenilebilir film formülasyonunda, mısır nişastası ve farklı konsantrasyonlarda jelatin (% 0, % 5, % 20) ile plastikleştirici olarak gliserol, ko-plastikleştirici olarak ise tribütilsitrat (TBC) ve triizodesilsitrat (TIDC) kullanılmıştır. Film formülasyonlarında, bu bileşenlerin oranlarına (Tablo 2.1) ön denemelerle karar verilmiştir.

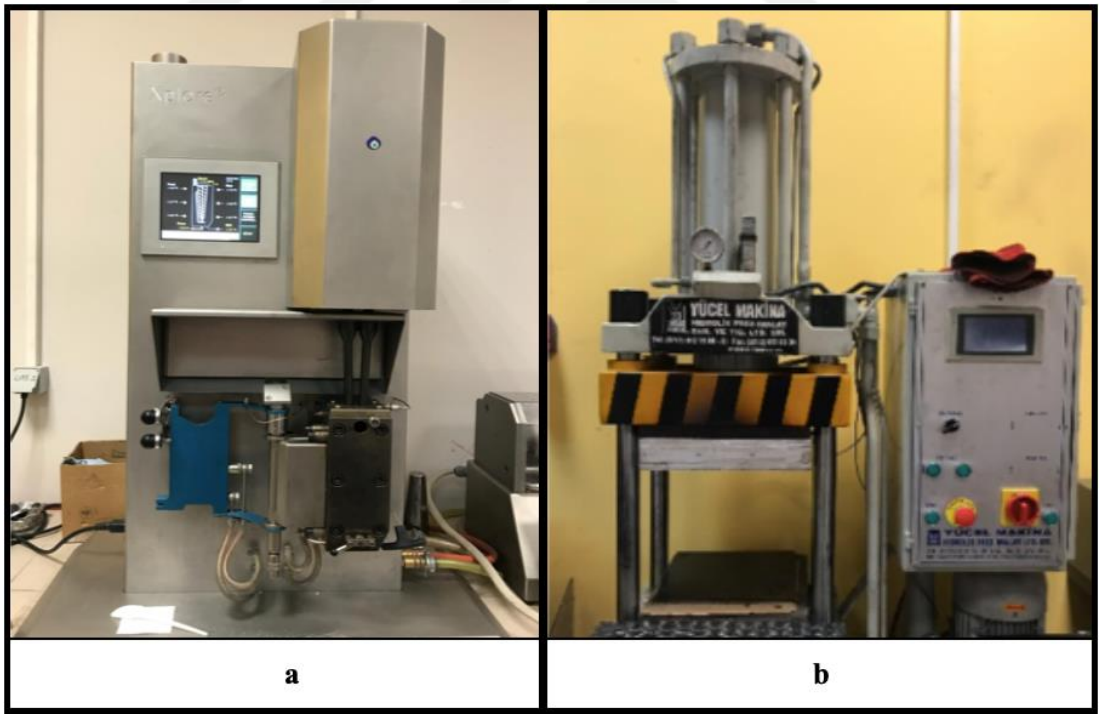
Tablo 2.1. Glutensiz yenilebilir film formülasyonları

Örnek Kısaltmaları	Mısır nişastası (%)	Jelatin (%)	Gliserol (%)	TBC (%)	TIDC (%)
% 0 Jelatin	70	0	30	-	-
% 5 Jelatin	65	5	30	-	-
% 20 Jelatin	50	20	30	-	-
% 0 Jelatin, TBC	70	0	27	3	-
% 5 Jelatin, TBC	65	5	27	3	-
% 20 Jelatin, TBC	50	20	27	3	-
% 0 Jelatin, TIDC	70	0	27	-	3
% 5 Jelatin, TIDC	65	5	27	-	3
% 20 Jelatin, TIDC	50	20	27	-	3

Glutensiz yenilebilir film karışımları hazırlanmadan bir gün önce, formülasyonda kullanılan jelatin ve mısır nişastası, vakumlu etüvde 40 °C' de kurutularak malzemelerdeki nemin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra mısır nişastası, jelatin, gliserol ve ko-plastikleştirici (TBC ya da TIDC), cam beherde karıştırılıp oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu karışım yenilebilir film üretiminde kullanılmıştır.

2.1.2. Yenilebilir film elde etme

Katı halde bulunan bir malzemeyi, eriyik viskoz bir akışkana ve sonrasında ise kullanışlı esnek bir katı ya da filme dönüştürme sürecine ekstrüzyon denilmektedir. Birçok plastik ürün üretimine uygun sürekli bir proses olan bu işlem, katı malzemenin eriyik hale gelmesi, ekstrüderin kovan kısmında dönen vidaların kayma kuvveti ve ısıtıcılardan sağlanan ısı enerjisi yardımı ile gerçekleşmektedir (Can, 2017).



Şekil 2.1. Laboratuvar ölçekli a) mini ekstrüder ve b) sıcak press fotoğrafları

Çift vidalı ekstrüder kullanılarak hazırlanan 20 gramlık karışımlar, 100 rpm vida hızında, 130 °C' de 5 dakika süresince ekstrüderde (15 ml Xplore Microcompounder) harmanlanıp makarnalar haline getirilmiştir. Elde edilen makarnalardan, hiç zaman kaybetmeden Şekil 3.1' de gösterilen, Yücel Makina

Hidrolik Sıcak-Pres' te teflon bantla kaplanmış iki alüminyum levha arasında 130 °C sabit sıcaklıkta 1 bar' dan 15 bar' a kademeli olarak basınç arttırılarak filmler elde edilmiştir. Toplam baskı uygulama süresi 5 dakikadır. Daha sonra levhalar presten alınarak soğumaya bırakılmıştır. Levhalar tamamen soğuduktan sonra levhalar arasından film dikkatlice çekilerek ayrılmıştır.

2.1.3. Yenilebilir film karakterizasyonu

2.1.3.1. Film kalınlığı

Üretilen filmlerin kalınlığı, Peacock Model H komparatör cihazıyla ölçülmüştür. Filmin en az 5 noktasından ölçüm yapılıp, bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

2.1.3.2. Film rengi

Filmlerin rengi, Konica Minolta CR-400 kromametre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. CIE L*, a*, b* skalası kullanılmıştır. Bu sistemdeki L, rengin parlaklığını ifade etmekte ve 0-100 arasında değer almaktadır (0: Siyah, 100: Beyaz). a*, rengin kırmızılık ve yeşilliğini ifade etmekte ve -60 ile +60 arasında değer almaktadır (-60: Yeşil, +60: kırmızı). b* ise rengin sarılık ve maviliğini ifade etmektedir ve -60 ile +60 arasında değer almaktadır (60: Mavi, +60: Sarı).



Şekil 2.2. Konica Minolta CR-400 kromametre cihazı

Filmler, beyaz tabaka üzerine yerleştirildikten sonra renkleri ölçülmüştür. Beyaz tabakanın L*, a*, b* değerleri sırasıyla, 93,4, 2,26 ve -2,4' tür. Her filmin en az 5

farklı yerinden okuma yapılmış olup sonuçlar bu 5 değerin ortalaması olarak verilmiştir.

2.1.3.3. Mekanik özellikler

Malzemelerin mekanik özelliklerinin (kopma dayanımı ve yüzde uzama) belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntem olan çekme testi, sabit çekme kuvveti altında, malzemenin gösterdiği direncin uygulanan deformasyon miktarına karşı olan değişiminin belirlenmesinde kullanılır ve malzemenin dayanıklılığı hakkında bilgi verir (Doğan, 2014). Çekme testinin gerçekleştirildiği mekanik sistem Şekil 2.3' te, sabit bir alt çene ve hareketli bir üst çeneden oluşan mekanizmasıyla birlikte gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Mekanik test cihazı

Filmler hazırlandıktan 48 saat sonra çekme testine tabi tutulmuşlardır. Film örnekleri, 2 cm genişliğinde, 8 cm uzunluğunda kesilerek, Instron (Model 3345) çekme test cihazı ile ASTM D 882 numaralı standarda uygun olarak 10 mm/dk çekme hızında test edilmişlerdir. Her bir karışımdan 5 numune test edilerek, kopma dayanımı ve yüzde uzama değerleri elde edilmiştir.

2.1.3.4. Su temas açısı testi (WCA)

Katı yüzeylerin su yardımı ile hidrofilikliğinin veya hidrofobikliğinin ölçülmesi için kullanılan bu yönteme, "su temas açısı" analizi adı verilmektedir. Katı ve sıvı yüzeylerin birbiri ile etkileşimleri esnasında iki yüzey arasında bir açı oluşmaktadır. İki yüzey arasında meydana gelen bu açıya ise "temas açısı" denilmektedir. Temas açısı değerinin $0 \leq \theta \leq 90°$ olduğu durumlarda yüzey hidrofilik özellik gösterirken, katı yüzeye düşürülen su damlası, yüzeyi ıslatabilmektedir. Temas açısı değerinin $90° \leq \theta \leq 150°$ arasında olması yüzeyin hidrofobik özellik sergilediğini göstermektedir. Temas açısı değeri $150° \leq \theta \leq 180°$ arasında olduğunda ise su, katı yüzeyini ıslatamamakta ve katı üzerinde bir küre şeklinde durmaktadır (Can, 2017).

Filmlerin, su temas açıları, Terra Lab Attension cihazı ile distile su kullanılarak test edilmiştir. Böylece elde edilen film yüzeylerinin hidrofilik mi hidrofobik karakterde mi olduğu hakkında bilgi edinilmiştir.

2.1.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), malzemenin ısı kapasitesinin (C_p) sıcaklıkla değişimini gösteren bir metottur. DSC cihazının çalışma prensibi, referans kap ile örneğin bulunduğu kap arasındaki sıcaklık farkını sıfıra indirmek için gereken enerji miktarını hesaplamak ve sıcaklık değişimine maruz bırakılan malzemenin termal geçişlerini göstermeye dayanmaktadır. DSC analizi ile malzemelerin, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), entalpi değişimi değerleri ile söz konusu enerji miktarlarını belirlemek mümkündür (Höhne ve diğ., 2003).



Şekil 2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

Filmlere uygulanan bu termal test, azot atmosferinde, Şekil 2.4' te gösterilen Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Mettler Toledo DSC 1 Star) cihazıyla yapılmıştır. Termal analizde, biyokompozit filmlerden 5-10 mg alınmış ve numuneler -40°C'den 150 °C' ye 10 °C/dk hızla ısıtılarak test edilmiştir.

2.1.3.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA), genellikle azot atmosferi altında, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir malzemenin kütlesindeki değişim hızını ölçmek için kullanılan bir termal analiz yöntemidir. TGA analizi sayesinde malzemenin bozunma sıcaklıkları, bileşimi, ısıl kararlılığı, nem ve uçucu madde içeriği belirlenebilmektedir. TGA analizinde örnek, öncelikle cihazın fırın kısmında bulunan hassas teraziye, bu analiz yöntemi için özel üretilmiş seramik bir kap içerisinde yerleştirilir. Daha sonrasında ise fırın kapatılarak istenilen sıcaklıkta örnek analize tabi tutulur. Isıtma işlemi esnasında örnekte meydana gelen kütlesel değişimler cihaz tarafından belirlenerek kaydedilir (Kodal, 2014).



Şekil 2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı

Filmlerin, azot atmosferinde termal stabilitesini belirlemek için, Şekil 2.5' te gösterilen Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı (Mettler Toledo TGA1) kullanılmıştır. Örnekler, 10 °C/dk ısıtma hızında 25 °C' den 600 °C' ye kadar ısıtılmışlardır.

2.1.3.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Film içeriğindeki kimyasal grupları karakterize edebilmek için, 4000-600 cm^{-1} aralığında tarama yapabilen elmas ATR kristal içeren bir FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100) cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Fourier taramalı kızılötesi spektroskopisi (FTIR) cihazı

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, organik grupları karakterize etmek için kullanılan etkin bir spektroskopik analiz yöntemidir. Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerjinin yanı sıra atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen spekturumları referans ile karşılaştırarak fonksiyonel gruplar tanımlanır (Bower, 2002).

2.1.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

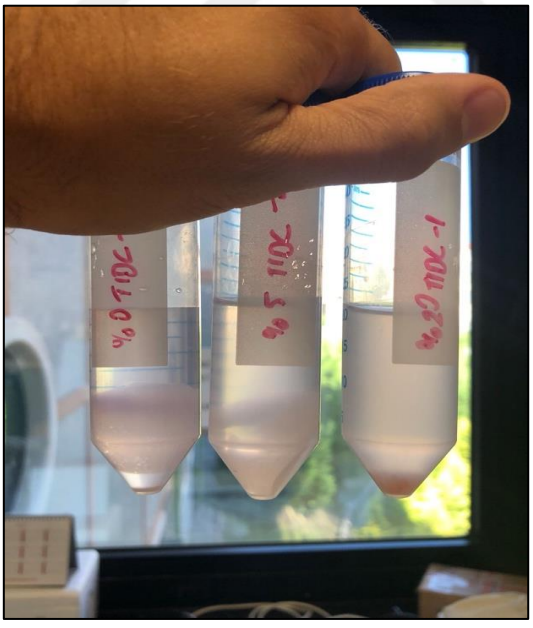
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron ışınları yardımı ile örnek yüzeylerinin taranarak, yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskobudur. Bu mikroskopta yüksek çözünürlükte görüntüler elde edebilmek için örneğin elektirik iletkenliğine sahip olması gerekmektedir. Analizi yapılacak numune şayet elektiriği iletmiyorsa numuneye paladyum ya da altın gibi iletkenliği yüksek malzemeler ile kaplama yapılarak

analizleri gerçekleştirilir (Brundle ve diğ., 1992). ASTM D882 standardına göre çekme testine tabi tutulmuş film örneklerinin kopma yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanarak SEM görüntüleri elde edilmiştir. SEM analizleri, Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme Merkezi (SARGEM)' nde yapılmıştır.

2.1.3.9. Sudaki çözünürlük

Her film grubundan, 3 farklı bölgeden 2 cm çapında kesilmiş örnekler, öncelikli olarak 70 °C' de ve vakum etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

Daha sonra, hassas terazi ile ilk kuru ağırlıkları ölçülen her bir film örneği 50 ml hacmindeki santrifüj tüpleri içerisine doldurularak, üzerlerine 20 ml distile su ilave edilmiştir. Hazırlanan bu tüpler, ultrasonik su banyosu içerisinde kontrollü olarak karıştırılmışlardır. Son olarak toplam çözünmüş madde ile çözünmemiş katı maddeyi tam olarak ayırabilmek için santrifüj işlemi uygulanmış, tüplerin içerisindeki sıvı kısım dikkatli bir şekilde süzülmüş ve kalan katı kısımlar yeniden 70 °C' de vakum etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmış ve son ağırlıklar tespit edilmiştir.



Şekil 2.7. Sudaki çözünürlük analizi sonrası santrifüj tüplerindeki glutensiz yenilebilir filmler

Filmlerin sudaki yüzde çözünürlükleri, denklem (2.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Çözünürlük (\%)} = \frac{\text{İlk Ağırlık-Son Ağırlık}}{\text{İlk Ağırlık}} \times 100 \qquad (2.1)$$

2.1.3.10. Bariyer özellikleri

Film geçirgenliğini etkileyen en önemli parametre, polimerin yapısıdır. Polimer matrislerinin kimyasal kompozisyonu, içerdiği bileşenler ve bu bileşenlerin özellikleri (polaritesi, kristal-amorf yapısı, yoğunluğu, vb), film geçirgenliğini etkilemektedir (Duncan, 2011; IUPAC, 2.501).

2.1.3.10.1. Oksijen geçirgenlik testi

Glutensiz yenilebilir filmlerin oksijen geçirgenlik değerlerini tespit etmek amacı ile ExtraSolution Multiperm O_2/CO_2 test cihazı kullanılmıştır. Analiz, ASTM D3985 nolu standarta göre gerçekleştirilmiştir.

2.1.3.10.2. Su buharı geçirgenlik testi

Film örneklerinin su buharı geçirgenlikleri, ASTM E-96 standardına uygun olarak 23 °C ve %35 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir. Su buharı geçirgenliklerinin belirlenebilmesi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gıda Analiz Laboratuvarı' ndan hizmet alımı yapılmıştır.

2.2. Glutensiz Kurabiye Yapımında Kullanılan Hammaddeler

Glutensiz kurabiye formülasyonunda kullanılan hammaddelerden şeker, esmer şeker, yağsız süt tozu, tuz, sodyum bikarbonat, margarin, pirinç unu, patates nişastası, patates unu ve susam Metro Toptancı Market' ten, jelatin (CAS: 9000-70-8, Sigma Code: G 9391) ise Sigma Aldrich' ten tedarik edilmiştir.

2.3. Glutensiz Kurabiye Formülasyon Geliştirme Çalışmaları

Tezin bu kısmında, glutensiz kurabiye formülasyonuna karar vermek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Ön denemelerde, glutensiz kurabiye formülasyonunda, kurabiye yapımında kullanılan standart maddelere (kabartıcılar, yağ, su, süttozu, vb.) ilave olarak çeşitli kaynaklardan nişastalar (patates nişastası, mısır nişastası), çeşitli unlar (pirinç unu, patates unu, kinoa unu, karabuğday unu, nohut unu, vb.) ve jelatin kullanılmıştır. Elde edilen kurabiyelerin duyusal özelliklerine bakılarak formülasyona karar verilmiştir. Kinoa unu, patates unu, karabuğday unu, nohut unu tek başlarına ya da çeşitli kombinasyonlarda birarada kullanıldıklarında,

kurabiyelerde, ilave edilen unlara özgü belirgin koku, istenmeyen renk ve tat oluşumu ve dağılan yapı gibi olumsuz duyusal sonuçlara sebep olmuşlardır.

Tablo 2.2. Glutensiz kurabiye formülasyonu

İçindekiler	Miktar (g)
Beyaz şeker	50
Esmer şeker	35
Yağsız süt tozu	6
Tuz	0,5
Sodyum bikarbonat	1,6
Bitkisel katı yağ	80
Su	80
Pirinç unu	144
Patates nişastası	72
Patates unu	24
Jelatin	10
Susam	10

Temel kuru karışım olarak pirinç unu, patates unu, patates nişastası ve jelatin kullanılarak üretilen glutensiz kurabiyelerin duyusal özelliklerinin diğer denemelere göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle kurabiye formülasyonunda temel kuru karışım olarak bu bileşenlerin kullanılmasına karar verilmiştir. Glutensiz kurabiye formülasyonu Tablo 2.2' de verilmiştir.

2.3.1. Glutensiz kurabiye üretimi

Tablo 2.2' de verilen formülasyonda elde edilen kurabiye hamurları, 1 saat +4 °C' de dinlendirilip, 7 cm çapında, 1 ± 0,15 cm kalınlığında yuvarlaklar olacak şekilde kesildikten sonra konvansiyonel fırında 170 °C' de 18 dk pişirilmişlerdir. Pişirilen kurabiyeler, kalite analizleri için 1 saat oda sıcaklığında bekletilmişlerdir.

2.3.2. Taze glutensiz kurabiyelerde kalite analizleri

Taze (Piştikten sonra 1 saat bekletilmiş) glutensiz kurabiyelerin ağırlık kaybı, renk, kalınlık, genişlik, yayılma oranı ve sertlik değerleri belirlenmiştir.

2.3.2.1. Ağırlık kaybı

Glutensiz kurabiyelerin ağırlık kaybı değerleri, pişirme öncesi ve pişirme sonrası ağırlıkları tartılıp, farkları alınıp, pişirme öncesi ağırlıklarına bölünüp 100 ile

çarpılmasıyla elde edilmiştir. 4 kurabiyeden elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır.

2.3.2.2. Renk analizi

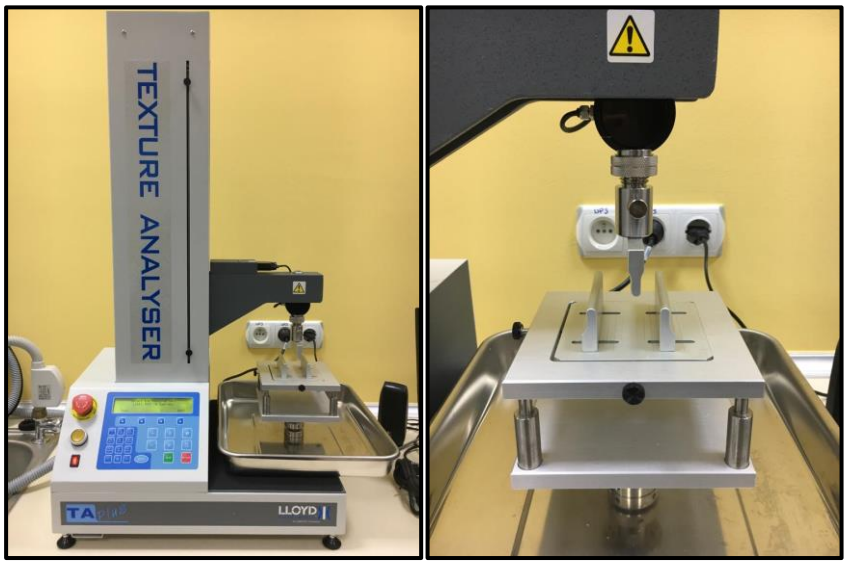
Kurabiyelerin renk değerleri ise Konica Minolta CR-400 kromametre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. CIE L*, a*, b* renk tanımlama sistemi kullanılmıştır. En az 4 kurabiyede, her kurabiyenin de en az 3 farklı yerinden okuma yapılmış olup ortalama değer verilmiştir.

2.3.2.3. Kalınlık, genişlik ve yayılma oranı

Glutensiz kurabiyelerin kalınlık ve genişlikleri, dijital caliper (Mitutuyo, Japonya) cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Yayılma oranları ise kurabiyelerin genişliklerinin kalınlıklarına oranlanmasıyla bulunmuştur. 4 kurabiyeden elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır.

2.3.2.4. Doku analizi

Glutensiz kurabiyelerin tekstür değerleri, 3 nokta bükme aparatı takılmış doku profil analiz cihazı (TA Plus, Lloyd Instruments, UK) kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 2.8. Tekstür analiz cihazı

Kurabiyeyi kırmak için uygulanması gereken maksimum güç değerleri dikkate alınmıştır. 4 kurabiyeden elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. Kullanılan yük

hücresi 500 N' dur ve 3 nokta eğme aparatının alt destek çubukları arasındaki mesafe 40 mm olacak şekilde test gerçekleştirilerek, 4 kurabiyeden elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır.

2.3.3. Glutensiz kurabiyelerde depolama süresince kalite analizleri

Glutensiz kurabiyeler, farklı formülasyonlarda hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlerle sarıldıktan (Şekil 2.9) sonra 84 gün boyunca polietilen kilitli poşetlerde 23 ± 2 °C' de tutulmuştur. Depolamanın 14., 28., 56. ve 84. günlerinde glutensiz kurabiyelerde ağırlık kaybı, renk, doku analizi, peroksit sayısı ve pH (pH analizi, sadece taze ve 84. gün kurabiyelerinde yapılmıştır) analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.9. Glutensiz yenilebilir film ile sarılmış glutensiz kurabiye fotoğrafı

Glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmamış glutensiz kurabiyeler, tez metni içinde "kontrol" örneği olarak ifade edilmiştir. Glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış kurabiyelerin verileri, kontrol kurabiyelerinin verileriyle karşılaştırılmıştır.

2.3.3.1. Ağırlık kaybı

Glutensiz kurabiyelerin depolama süresince (14. gün, 28. gün, 56. gün, 84. gün) ağırlık kaybı değerleri, her bir depolama günü ayrı ayrı dikkate alınarak pişirme sonrası ağırlıkları ve depolama günü sonundaki ağırlık değerleri tartılıp, farkları alınıp, pişirme sonrası ağırlıklarına bölünmesiyle tespit edilmiştir. 4 kurabiyeden elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır.

2.3.3.2. Renk analizi

Kurabiyelerin depolama süresince (14. gün, 28. gün, 56. gün, 84. gün) renk değerleri ise Konica Minolta CR-400 kromametre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. CIE L*, a*, b* renk tanımlama sistemi kullanılmıştır. En az 4 kurabiyede, her kurabiyenin de en az 3 farklı yerinden okuma yapılmış olup ortalama değer verilmiştir.

2.3.3.3. Doku analizi

Glutensiz kurabiyelerin depolama süresince (14. gün, 28. gün, 56. gün, 84. gün) tekstür değerleri, 3 nokta bükme aparatı takılmış doku profil analiz cihazı (TA Plus, Lloyd Instruments, UK) kullanılarak belirlenmiştir. Kurabiyeyi kırmak için uygulanması gereken maksimum güç (sertlik) değerleri dikkate alınmıştır. Kullanılan yük hücresi 1 kN' dur ve 3 nokta eğme aparatının alt destek çubukları arasındaki mesafe 40 mm olacak şekilde test gerçekleştirilerek, 4 kurabiyeden elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır.

2.3.3.4. Peroksit sayısı tayini

Kurabiyelerden soğuk ekstraksiyon ile elde edilmiş olan yağ örneğinden 1 g erlen içerisine tartıldıktan sonra üzerine 10 ml kloroform-asetik asit (1/3) çözeltisinden ilave edilmiş, erlen hızla çalkalanmıştır. Tartılmış olan yağ örneği, çözücü içinde çözdürülmüştür. Öncesinde hazırlanmış doymuş potasyum iyodür çözeltisinden 0,2 ml ilave edilmiş, 1 dakika boyunca karıştırılmış, 5 dakika karanlık bir yerde bekletilmiştir. Bu süre sonunda 20 ml saf su ve 0,5 ml nişasta çözeltisi ilave edilmiş, mavi-siyah renk oluşumu beyaza dönene kadar 0,01 N Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiş, meydana gelen sarfiyat not edilmiştir. Denklem (2.2) kullanılarak peroksit sayısı değerleri, meqO_2/kg cinsinden hesaplanmıştır (IUPAC, 1992).

$$PV=((S-B) \times N \times 1000) / Ö \qquad (2.2)$$

S: Sodyum Tiyosülfat Sarfiyatı B: Şahit Deneme Sodyum Tiyosülfat Sarfiyatı
N: Sodyum Tiyosülfat Normalitesi Ö: Örnek Ağırlığı (g)

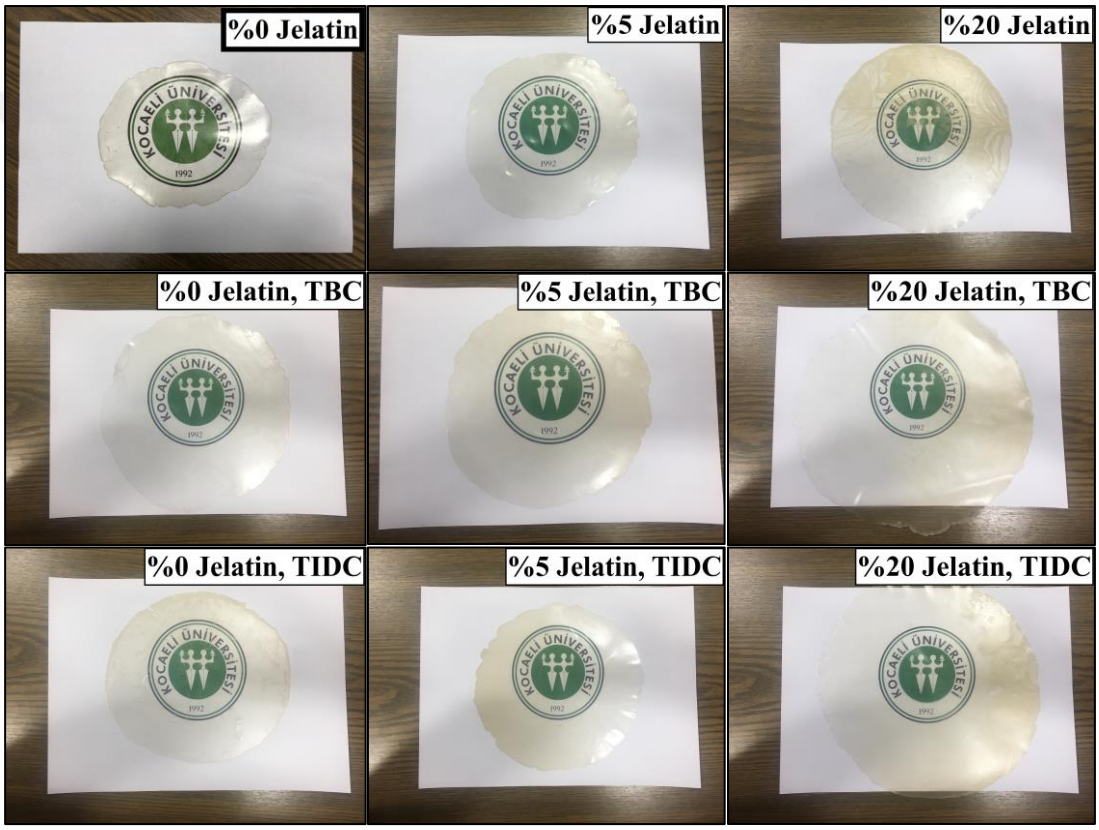
2.3.3.5. pH analizi

Kurabiyelerin pH değerleri, pH-metre (Mettler Toledo, FP-20) kullanılarak ölçülmüştür. 150 ml' lik behere 25 g kurabiye örneği tartılmış, saf su ile 100 ml' ye tamamlanmış, iyice karıştırıldıktan sonra pH-metre elektrodu çözeltiye daldırılarak ölçülmüştür. 4 kurabiyeden elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Glutensiz Yenilebilir Film Karakterizasyon Verileri

Tablo 2.1’ de yer alan film formülasyonlarına göre elde edilen glutensiz yenilebilir filmlerin fotoğrafları, Şekil 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. Glutensiz yenilebilir filmlerin fotoğrafları

Şekil 3.1 incelendiğinde, jelatin içermeyen filmlerde çatlakların oluştuğu ve film bütünlüğünün bozulduğu, % 20 jelatin içeren film örneğinde ise homojen bir film elde edilemediği görülmektedir. Diğer yandan, glutensiz yenilebilir filmlerin yayılma oranları dikkate alındığında, jelatin ve ko-plastikleştirici içermeyen (% 0 Jelatin) yenilebilir filmlerin diğer filmlere oranla daha az yayıldığı görülmektedir.

Film formülasyonunda jelatin miktarı arttıkça glutensiz yenilebilir filmlerin yayılma oranlarının arttığı söylenebilir. Bu durum, yenilebilir film formülasyonlarında

proteinlerin kullanım amaçlarından olan film oluşturma ve iyi şekil alabilme kabiliyetlerini destekler niteliktedir.

3.1.1. Film kalınlığı ve film rengi

Çalışma kapsamında üretilen glutensiz yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerleri Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Glutensiz yenilebilir filmlerin kalınlık ve renk değerleri

Film Örnekleri	Kalınlık (mm)	L*	a*	b*
% 0 Jelatin	0,65 ± 0,09	83,97 ± 0,43	1,43 ± 0,02	0,75 ± 0,08
% 5 Jelatin	0,50 ± 0,05	83,81 ± 0,24	0,96 ± 0,03	2,78 ± 0,14
% 20 Jelatin	0,24 ± 0,06	84,58 ± 0,23	0,64 ± 0,02	3,71 ± 0,17
% 0 Jelatin, TBC	0,30 ± 0,01	83,56 ± 0,64	1,27 ± 0,05	0,33 ± 0,19
% 5 Jelatin, TBC	0,25 ± 0,03	87,51 ± 0,35	0,85 ± 0,07	5,26 ± 0,81
% 20 Jelatin, TBC	0,15 ± 0,04	89,00 ± 0,03	0,85 ± 0,06	5,71 ± 0,26
% 0 Jelatin, TIDC	0,29 ± 0,01	84,03 ± 0,47	1,23 ± 0,06	0,59 ± 0,19
% 5 Jelatin, TIDC	0,25 ± 0,04	87,84 ± 0,16	0,87 ± 0,07	5,32 ± 0,16
% 20 Jelatin, TIDC	0,14 ± 0,05	88,49 ± 0,19	0,83 ± 0,11	5,53 ± 0,47

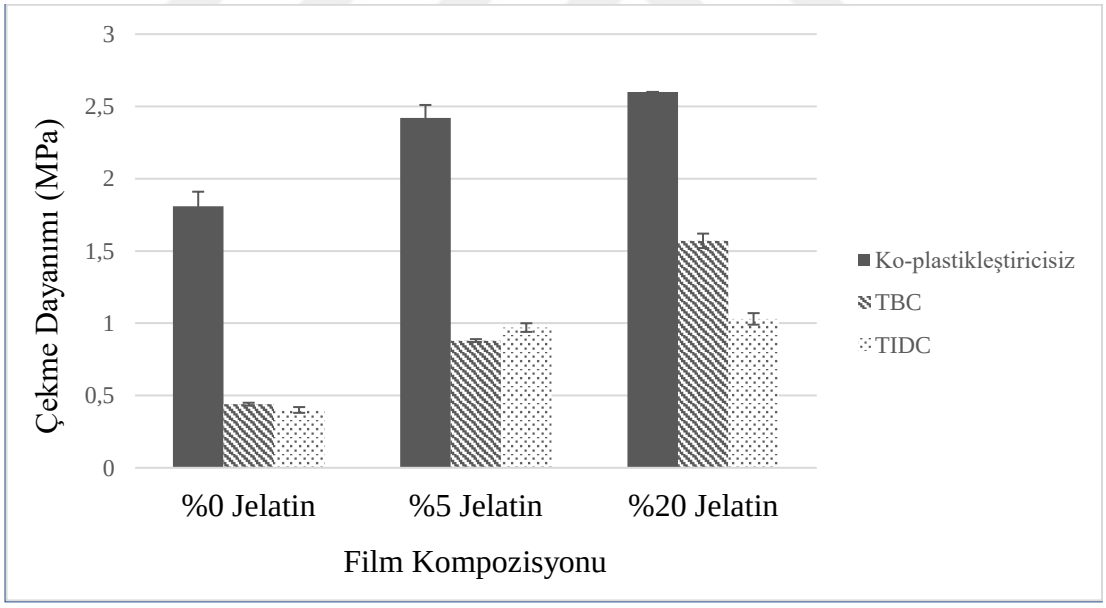
% 0 Jelatin ve % 5 Jelatin içeren film örneklerinin kalınlıklarının, 0,3 mm' den fazla olması yenilebilir film olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. % 0 Jelatin ve % 5 Jelatin film örneklerinin, kalın olmalarıyla uyumlu olarak daha az yayıldıkları görülmektedir. Özellikle ko-plastikleştirici içeren yenilebilir filmlerin renk değerleri dikkate alındığında, yenilebilir film formülasyonuna jelatin ilavesiyle yenilebilir filmlerin L* ve b* değerlerinde artış, a* değerlerinde ise düşüş gözlenmiştir. Ko-plastikleştirici tipinin ise filmlerin renk değerlerini etkilemediği görülmüştür (Şekil 3.1 ve Tablo 3.1).

3.1.2. Mekanik özellikler

Glutensiz yenilebilir filmlerin çekme dayanımı değerleri dikkate alındığında, bütün yenilebilir filmler için film formülasyonunda jelatin miktarı arttıkça çekme dayanımı

değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Bu artış özellikle % 20 jelatin içeren filmlerde bariz olarak görülmektedir. Bunun nedeni, jelatinin rijit ve elastik, termoplastik nişastanın ise esnek ve plastik özellik göstermesidir. Formülasyona jelatin ilavesi filmlerin dayanımını arttırmıştır.

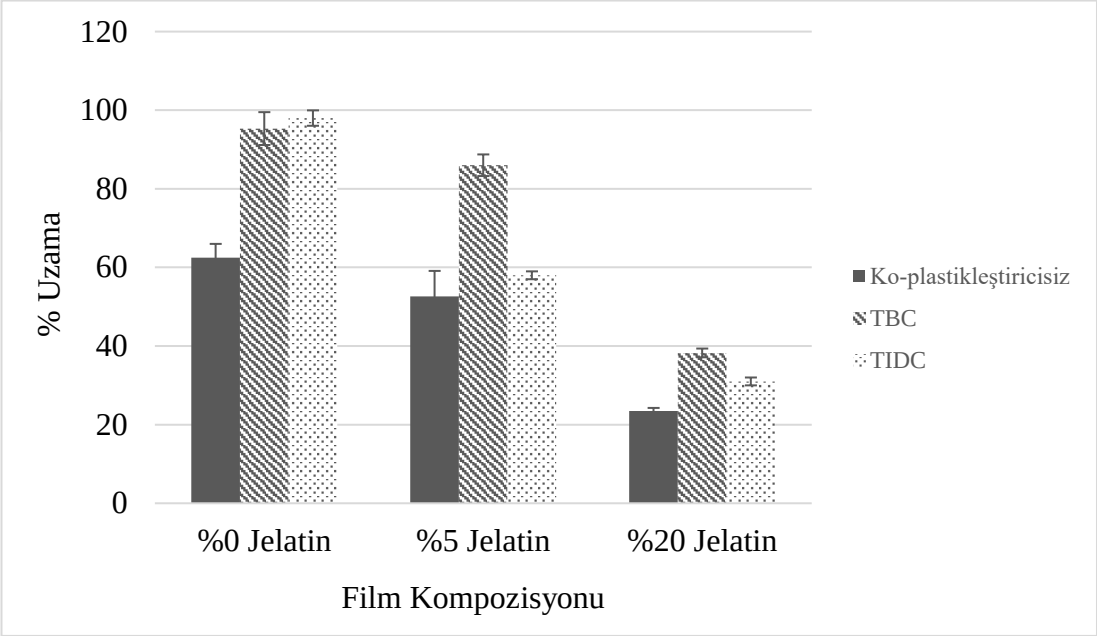
Ko-plastikleştirici tipinin çekme dayanımı değerlerine etkisine bakıldığında, jelatin içermeyen TBC ve TIDC' li filmlerin (% 0 Jelatin, TBC; % 0 Jelatin TIDC) çekme dayanımı değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Benzer şekilde, %5 jelatin içeren TBC ve TIDC' li filmlerin (% 5 Jelatin, TBC; % 5 Jelatin TIDC) de çekme dayanımı değerleri birbirine yakın bulunmuştur. % 20 jelatin içeren TBC ve TIDC' li filmlerin çekme dayanımı değerlerine bakıldığında, % 20 jelatin ve TBC içeren filmlerin (%20 Jelatin, TBC) çekme dayanımı değerlerinin % 20 jelatin ve TIDC içeren filmlerin (% 20 Jelatin, TIDC) çekme dayanımı değerlerinden büyük olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.2). Bu sonuca göre yüksek jelatin konsantrasyonunda, ko-plastikleştiricilerden TBC' nin kompozit film matrisine daha uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 3.2. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin çekme dayanımı değerlerine etkisi

Glutensiz yenilebilir filmlerin yüzde uzama değerleri dikkate alındığında, formülasyonda jelatin miktarı arttıkça yüzde uzama değerlerinde düşüş olmuştur. Bu düşüş özellikle % 20 jelatin içeren filmlerde bariz olarak görülmektedir. Yüzde uzama miktarındaki bu düşüşün sebebinin, jelatin ilavesinin polimer matriksinin mobilitesini azaltması olduğu düşünülmektedir.

Ko-plastikleştirici içeren glutensiz yenilebilir filmlerin yüzde uzama değerlerinin ko-plastikleştirici içermeyenlere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen sonucun sebebinin, ko-plastikleştiricilerin nişasta zincirleri arasına girerek zincirlerarası mesafeyi arttırması olduğu düşünülmektedir. Plastikleştiricilerin, zincirlerarası mesafeyi arttırıp, elastikiyeti ve uzamayı arttırdığı daha önce yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Donhowe ve Fennema, 1993; McHugh ve Krochta, 1994; Irissin-Mangata ve diğ., 2001; Bourtoom, 2009; Silva ve diğ., 2009; Sanyang ve diğ., 2015; Arham ve diğ., 2016).



Şekil 3.3. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin yüzde uzama değerlerine etkisi

Ko-plastikleştirici tipinin yüzde uzama değerlerine etkisine bakıldığında, jelatin içermeyen filmler hariç, TBC içeren glutensiz yenilebilir filmlerin uzama değerlerinin TIDC içerenlere oranla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ko-plastikleştiricilerden TBC' nin kompozit film matrisine daha uyumlu olduğu söylenebilir (Şekil 3.3).

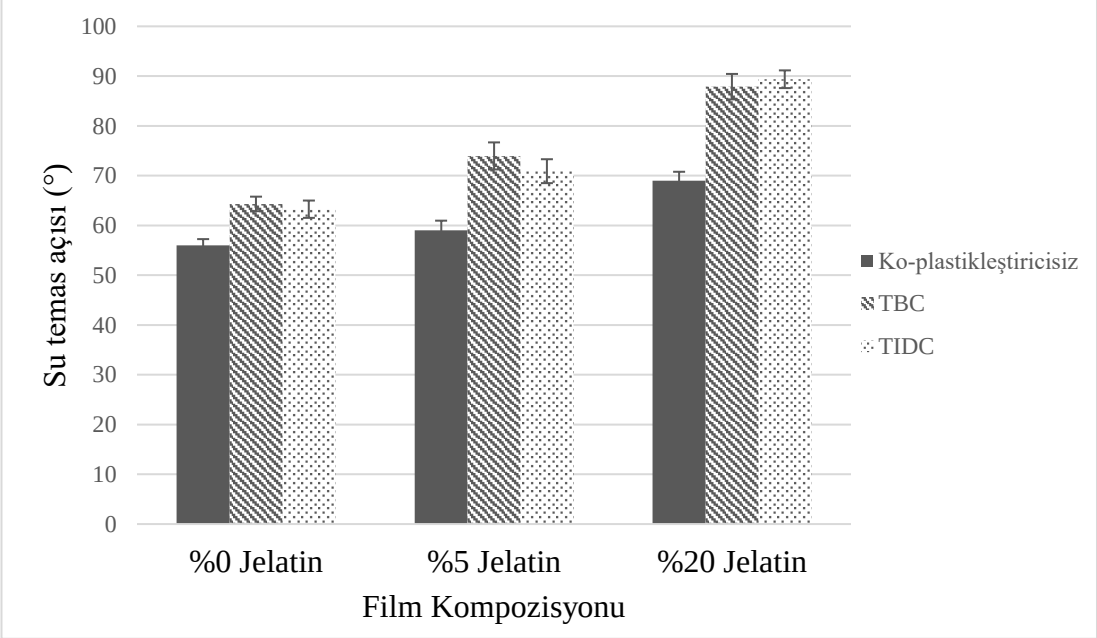
3.1.3. Su temas açısı (WCA)

Film yüzeylerinin su temas açısı değerleri belirlenerek yüzey hidrofilitesi ve hidrofobisitesi hakkında bilgi edinilmektedir. Bir yüzeyin su temas açısı, 90°' den küçükse, yüzey hidrofilik olarak değerlendirilmektedir. Glutensiz yenilebilir

filmlerin su temas açıları dikkate alındığında, bütün yenilebilir filmlerin su temas açılarının 90°’ den küçük olduğu ve hidrofilik özellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.4).

Film formülasyonuna jelatin ilavesinin glutensiz yenilebilir filmlerin yüzey hidrofobisitesini arttırdığı görülmüştür (Şekil 3.4). Film formülasyonunda jelatin miktarı arttıkça su temas açısı değerleri artmıştır. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır (Zhang ve diğ., 2013; Shi ve diğ., 2018). Bu sonucun nişasta-jelatin arasında kurulan çapraz bağlanmadan kaynaklandığı ve hidrofilik grupların bu bağlanmada kullanıldığı düşünülmektedir (Shi ve diğ., 2018).

Ko-plastikleştirici içeren glutensiz yenilebilir filmlerin su temas açısı değerlerinin ko-plastikleştirici içermeyenlere oranla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonucun ko-plastikleştiricilerin Şekil 1.2 ve 1.3’ te verilen kimyasal yapıları gereği film yüzeyini hidrofobikleştirmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.4. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin su temas açısı değerlerine etkisi

Ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin “su temas açısı” değerlerini değiştirmediği görülmüştür (Şekil 3.4).

3.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Glutensiz yenilebilir filmlerin DSC sonuçları, Tablo 3.2' de verilmiştir. Kullanılan esterlerin plastikleştirici etkisi, T_g değerlerinde meydana getirdiği düşüşle kendini göstermektedir. Plastikleştiricilerin polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri azalttığı, T_g değerinde düşüş meydana getirdiği çeşitli bilimsel çalışmalarla ortaya konmuştur (McHugh ve Krochta, 1994; Forssell ve diğ., 1997; Mali ve diğ., 2006).

Tablo 3.2. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin termal geçiş sıcaklıklarına etkisi

Film Örnekleri	**T_g (°C)**	**T_m (°C)**
% 0 Jelatin	62	130
% 5 Jelatin	54	128
% 20 Jelatin	50	135
% 0 Jelatin, TBC	53	120
% 5 Jelatin, TBC	45	143
% 20 Jelatin, TBC	42	120
% 0 Jelatin, TIDC	55	103
% 5 Jelatin, TIDC	48	132
% 20 Jelatin, TIDC	46	123

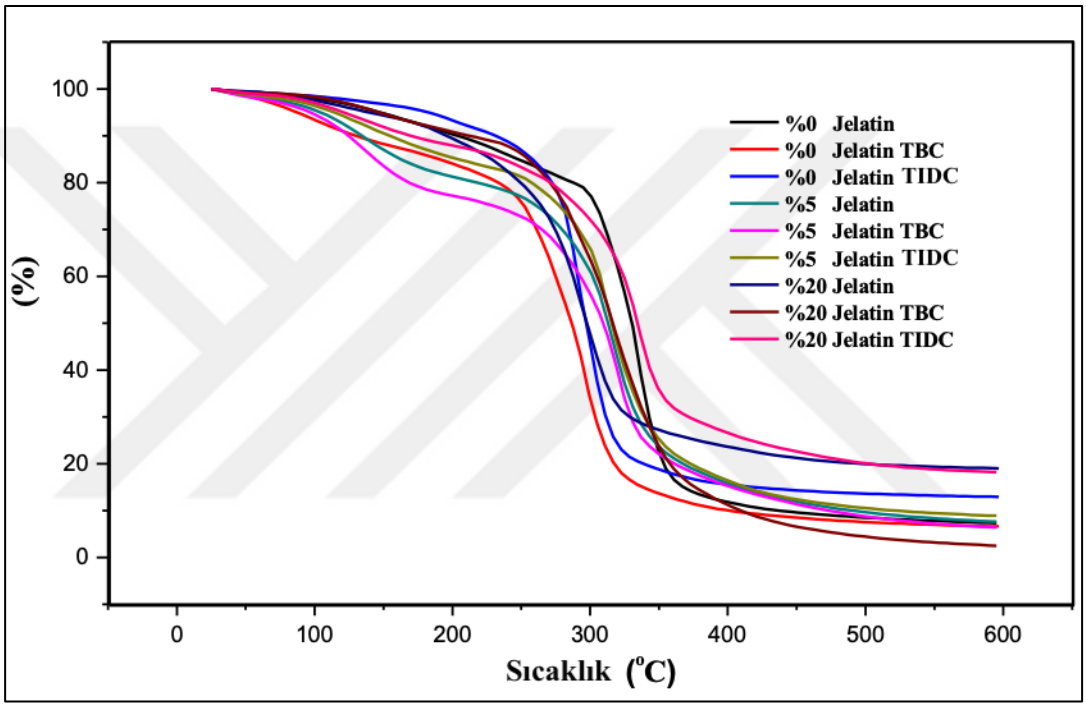
Bu sonuçlara göre; koplastikleştirici ilavesiyle beraber T_g değerlerinde meydana gelen kısmi düşüşler için, TBC' nin TIDC' ye nazaran daha iyi bir plastikleştirici olduğu söylenebilir. Film formülasyonunda jelatin miktarındaki artışla T_g değerlerinde meydana gelen kısmi düşüşün sebebinin ise jelatinin sahip olduğu aminoasitlerin uçlarında yer alan hidrofilik grupların plastikleştirici davranış sergilemesi olduğu düşünülmektedir.

3.1.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Glutensiz yenilebilir filmlerin TGA sonuçları incelendiğinde, biri 180 °C' den küçük, diğeri 180-400 °C arasında olmak üzere 2 basamaklı bir ısıl bozunma görülmüştür. İlk basamaktaki ağırlık kaybı, film örneklerinden uzaklaşan su ile ilişkilendirilirken, ikinci basamaktaki ağırlık kaybı, özellikle nişasta-jelatin örnekleri

dikkate alındığında, biyopolimerlerin ve bunların düşük molekül ağırlıklı protein/polisakkarit bileşenlerinin bozunmasıyla ilişkilendirilmektedir (Ahmad ve diğ., 2015; Wang ve diğ., 2017b). Jelatin ve nişasta için tek bir pik görülme sebebinin ise mısır nişastası ve jelatin arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir.

Jelatinin film formülasyonuna ilave edilmesinin glutensiz yenilebilir filmlerin termal dayanımlarını arttırdığı söylenebilir.



Şekil 3.5. Glutensiz yenilebilir filmler ve temel film bileşenlerine ait TGA termogramları

Ko-plastikleştirici içermeyen yenilebilir filmlerin $T_{\%5}$ ve T_{max} değerlerinin ko-plastikleştirici içeren filmlerin $T_{\%5}$ ve T_{max} değerlerinden farklı olmadığı bulunmuştur. Film formülasyonuna ko-plastikleştirici ilavesinin filmlerin $T_{\%5}$ ve T_{max} değerlerini etkilemediği söylenebilir.

Tablo 3.3. Glutensiz yenilebilir filmlerin ve temel film bileşenlerinin termal $T_{\%5}$ ve T_{max} sıcaklık değerleri

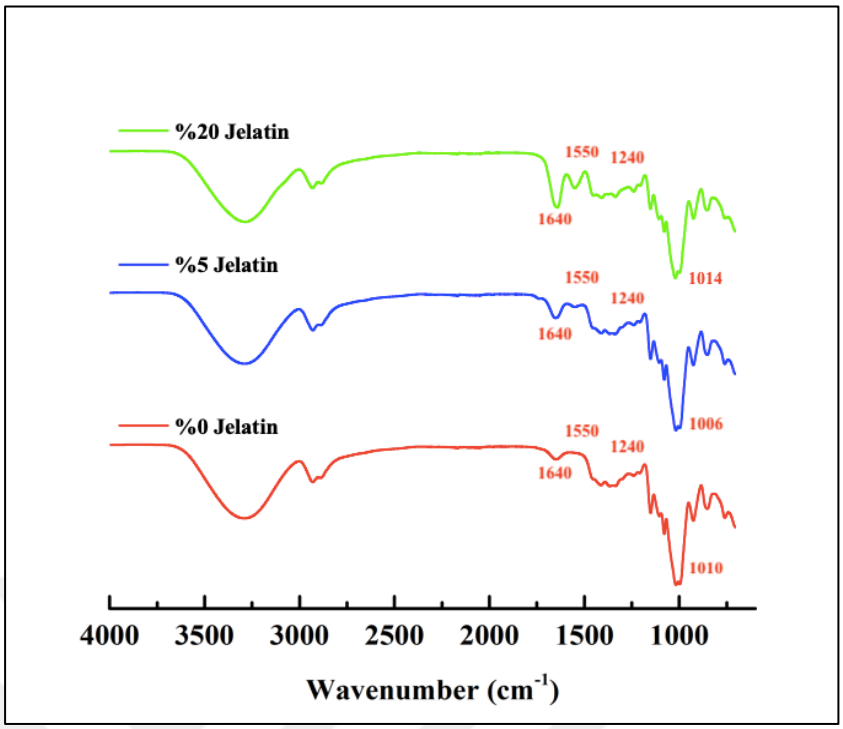
Örnekler	**$T_{\%5}$ (°C)**	**T_{max} (°C)**
% 0 Jelatin	236	298
% 5 Jelatin	250	313
% 20 Jelatin	255	323
% 0 Jelatin, TBC	217	294
% 5 Jelatin, TBC	253	315
% 20 Jelatin, TBC	256	321
% 0 Jelatin, TIDC	248	292
% 5 Jelatin, TIDC	255	313
% 20 Jelatin, TIDC	250	336
Jelatin	250	322
Mısır Nişastası	255	286

Ko-plastikleştirici tipinin $T_{\%5}$ ve T_{max} değerlerini etkilemediği görülmüştür.

3.1.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

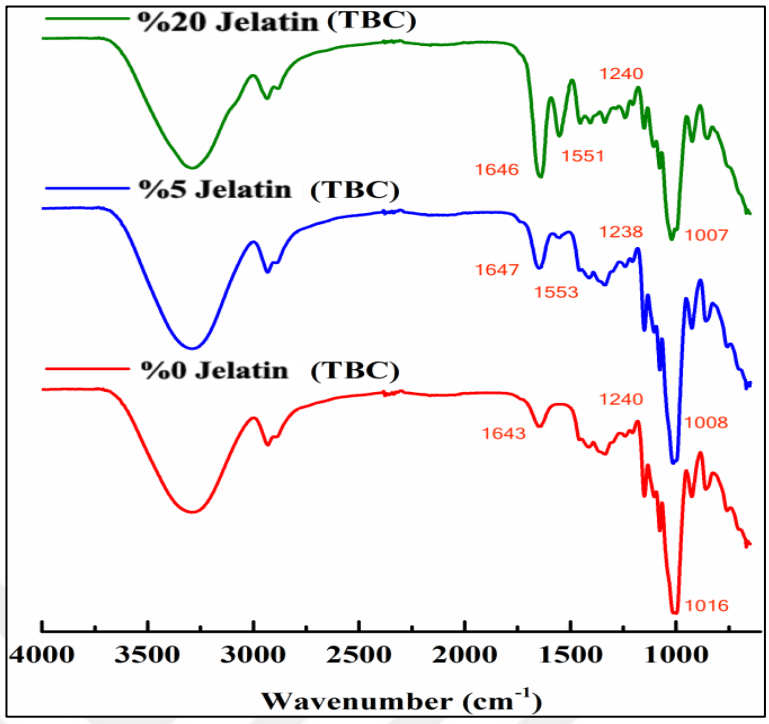
Glutensiz yenilebilir filmlerin sahip olduğu karakteristik kimyasal bağlar, Şekil 3.6, 3.7 ve 3.8' de verilmiştir.

1750-1735 cm^{-1} bandında oluşan pikin ester karbonil grupları sonucu oluştuğu, 1640 cm^{-1} bandında oluşan pikin C=O (peptid bağı) çift bağından, 1550 cm^{-1} bandında yer alan pikin C-N-H bağından, 1240 cm^{-1} bandındaki pikin ise amid gruplarında yer alan C-N ve N-H bağlarının etkileşimi kaynaklı olduğu bilinmektedir (Muyonga ve diğ., 2004; Wang ve diğ., 2017a). 1750-1735 cm^{-1} bandındaki piklerin film formülasyonuna ilave edilen esterlerden, 1640 cm^{-1}, 1550 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} bandında oluşan üç pikin de kompozit film içeriğinde yer alan jelantinden kaynaklandığı, sakkarit bandı olarak bilinen 1000 cm^{-1} bandındaki piklerin ise nişasta molekülleri arasında oluşan sayısız hidrojen bağı kaynaklı titreşimleri temsil ettiği bilinmektedir (Van Soest ve diğ., 1995).

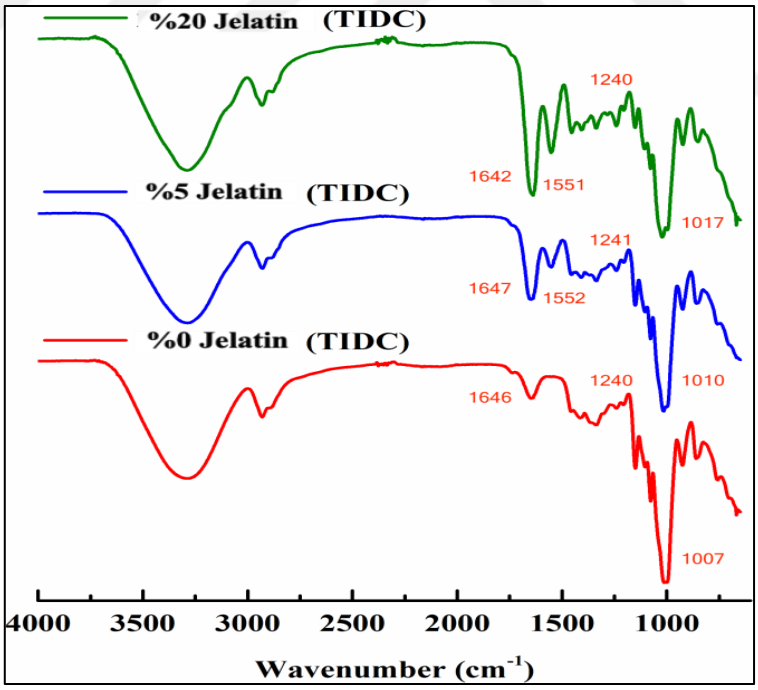


Şekil 3.6. Ko-plastikleştirici içermeyen farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait FTIR spektrumları

Film formülasyonunda artan jelatin miktarıyla 1640 cm^{-1}, 1550 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} bantlarında yer alan piklerin yüksekliklerinin arttığı, bununla beraber 1000 cm^{-1} bandında yer alan sakkarit pikinin yüksekliğinin ise azalan nişasta miktarıyla düştüğü görülmüştür (Şekil 3.6).



Şekil 3.7. TBC içeren farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait FTIR spektrumları

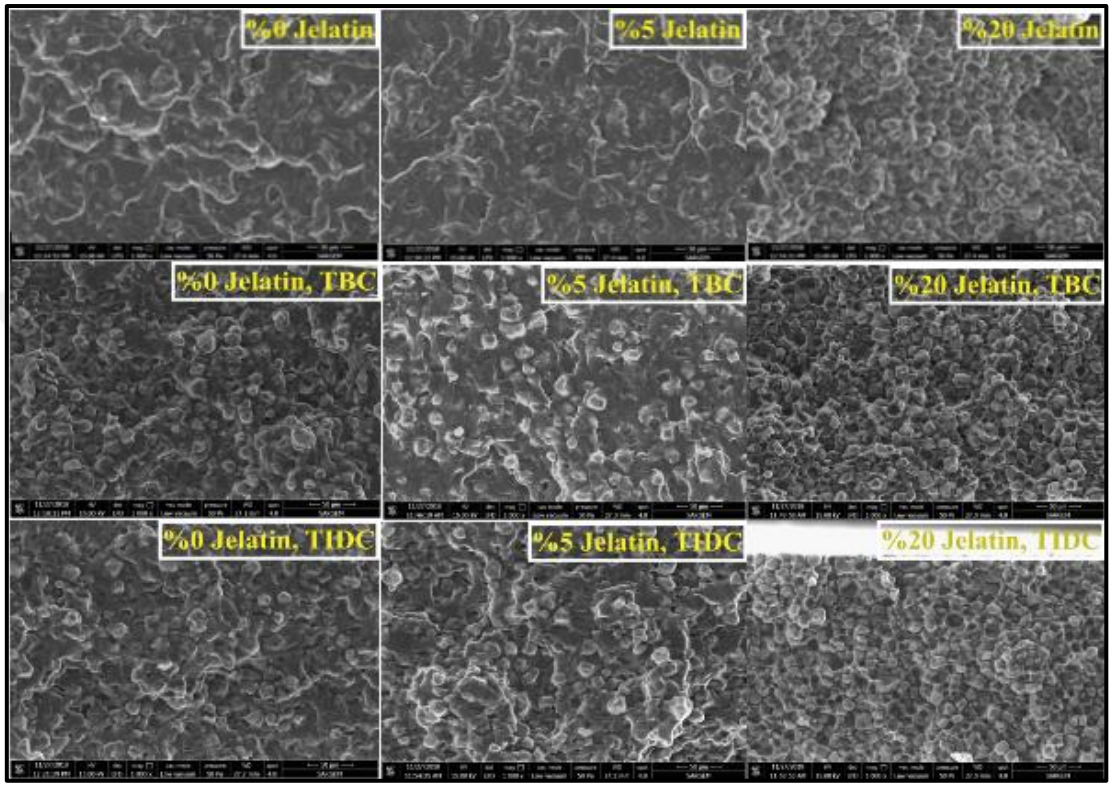


Şekil 3.8. TIDC içeren farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait FTIR spektrumları

1735 cm^{-1} bandındaki pikler, sadece TBC ve TIDC içeren filmlerin spektrumlarında gözlenmiştir (Şekil 3.6, 3.7 ve 3.8, EK C)

3.1.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çekme testi uygulanmış film örneklerinin kopma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri, Şekil 3.9' da verilmiştir. % 20 jelatin içeren örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, nişasta yapılarının daha ayırt edilebilir olduğu görülmektedir.



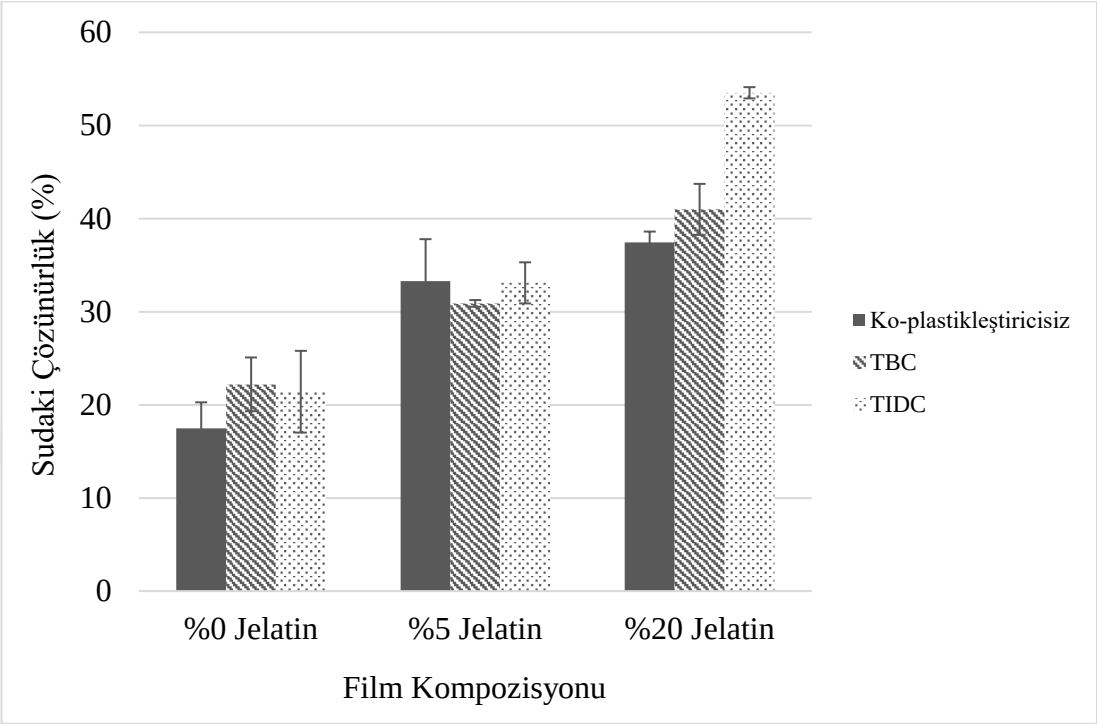
Şekil 3.9. Glutensiz yenilebilir filmlere ait SEM görüntüleri

Jelatin ilavesiyle beraber daha kompakt ve yoğun bir görünüm sağlandığı görülmektedir (Tongdeesoontorn ve diğ., 2012; Alves ve diğ., 2015). Film formülasyonunda artan jelatin miktarıyla daha düzenli görüntüler elde edildiği için, jelatin ilavesinin filmin iç yapısını iyileştirdiğini ve jelatinin dolgu maddesine benzer nitelikte davranış sergilediğini söyleyebiliriz. Bu görüntüler aynı zamanda, jelatin ilavesiyle birlikte iyileşme gösteren mekanik test sonuçlarını da destekler niteliktedir (Jagadeesh ve diğ., 2016).

3.1.8. Sudaki çözünürlük

Şekil 3.10' da verilen sonuçlara göre glutensiz yenilebilir filmlerin sudaki çözünürlükleri, formülasyonda jelatin miktarının artmasıyla artmıştır. Bu sonucun

jelatinin sahip olduğu hidrofilik karakterdeki amino ve karboksil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Shi ve diğ., 2018).



Şekil 3.10. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin sudaki çözünürlük (%) değerlerine etkisi

Literatürde benzer sonuçlara rastlandığı gibi tam tersi sonuçlar da yer almaktadır (Tongdeesontorn ve diğ., 2012; Fakhouri ve diğ., 2015; Shi ve diğ., 2018). Bu farklılığın formülasyonda kullanılan bileşenlerin, film elde etme yönteminin ve koşullarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.1.9. Bariyer özellikleri

3.1.9.1. Oksijen geçirgenlik testi

Tablo 3.4' te verilen sonuçlara göre formülasyonda jelatin miktarındaki artış, glutensiz yenilebilir filmlerin oksijen bariyer özelliklerini iyileştirmiştir. Bunun sebebinin jelatinin, nişasta molekülleri arasındaki boşlukları doldurarak daha homojen bir yapı oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksijen geçirgenlik testleri sonucunda, formülasyonda jelatin miktarının artmasıyla bariyer özelliklerinin geliştiği literatürdeki çalışmalarda da belirtilmektedir (Zhong ve Xia, 2008).

Tablo 3.4. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin oksijen geçirgenliği değerlerine etkisi

Film Örnekleri	**Oksijen geçirgenliği (**cm^3 .m/m^2.s.Pa**)**
% 0 Jelatin	31,2 x 10^{-14}
% 5 Jelatin	14,6 x 10^{-14}
% 20 Jelatin	4,08 x 10^{-14}
% 0 Jelatin, TBC	20,7 x 10^{-14}
% 5 Jelatin, TBC	8,44 x 10^{-14}
% 20 Jelatin, TBC	2,33 x 10^{-14}
% 0 Jelatin, TIDC	14,6 x 10^{-14}
% 5 Jelatin, TIDC	6,11 x 10^{-14}
% 20 Jelatin, TIDC	1,74 x 10^{-14}

Ko-plastikleştiriciler yapıya eklendiğinde ise özellikle jelatin içermeyen yenilebilir filmlerin oksijen bariyer özelliklerinin nispeten iyileştiği görülmüştür. Her ne kadar DSC analiz sonuçlarında tartışıldığı gibi koplastikleştirici ilavesiyle birlikte nişastanın serbest hacmi artsa da nişasta zincirleri arasında koplastikleştiricinin konumlanması nişastanın gaz bariyer özelliklerinin iyileşmesine sebebiyet vermiştir.

Ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin oksijen bariyer özelliklerine olan etkisi incelendiğinde, özellikle jelatin içermeyen yenilebilir filmler için TIDC' nin TBC' ye göre nispeten daha iyi oksijen bariyer özelliği sağladığı görülmektedir. Bu durum TIDC' nin TBC ile kıyaslandığında daha yüksek molekül ağırlığına sahip olması ile açıklanabilir (Tablo 3.4, EK D).

3.1.9.2. Su buharı geçirgenlik testi

Glutensiz yenilebilir filmlere ait su buharı geçirgenlik değerleri, Tablo 3.5' de verilmiştir.

Tablo 3.5. Jelatin miktarı ile ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerine etkisi

Film Örnekleri	**Su buharı geçirgenliği (g m^{-1} s^{-1} Pa^{-1})**
% 0 Jelatin	3,43 x 10^{-10}
% 5 Jelatin	1,65 x 10^{-10}
% 20 Jelatin	2,43 x 10^{-10}
% 0 Jelatin, TBC	3,64 x 10^{-10}
% 5 Jelatin, TBC	1,61 x 10^{-10}
% 20 Jelatin, TBC	2,46 x 10^{-10}
% 0 Jelatin, TIDC	1,79 x 10^{-10}
% 5 Jelatin, TIDC	1,92 x 10^{-10}
% 20 Jelatin, TIDC	2,05 x 10^{-10}

Ko-plastikleştirici tipinin glutensiz yenilebilir filmlerin su buharı bariyer özelliklerine olan etkisi incelendiğinde, özellikle jelatin içermeyen yenilebilir filmler için TIDC' nin TBC' ye göre nispeten daha iyi su buharı bariyer özelliği sağladığı görülmektedir. Glutensiz yenilebilir filmlerin karakterizasyon verileri dikkate alındığında, film örneklerinden % 5 ve % 20 Jelatin içeren TBC ve TIDC' li filmlerin (% 5 Jelatin, TBC, % 20 Jelatin, TBC, % 5 Jelatin, TIDC ve % 20 Jelatin, TIDC) tez çalışması kapsamında üretilen diğer yenilebilir filmlere göre daha iyi oksijen bariyer özellik göstermeleri, daha iyi yayılmaları ve yenilebilir film inceliğinde üretilebilmeleri, gibi çeşitli avantajlara sahip olduğu görülmüştür. Bu sebeple tez çalışmasının 2. kısmında glutensiz kurabiyelerin sarılmasında % 5 ve % 20 Jelatin içeren TBC ve TIDC' li yenilebilir filmler kullanılmıştır.

3.2. Glutensiz Kurabiyelerde Kalite Analiz Sonuçları

3.2.1. Taze glutensiz kurabiyelerde kalite analiz sonuçları

Taze (fırından çıktıktan sonra 1 saat bekletilmiş) glutensiz kurabiyelerde ağırlık kaybı (hamur-pişirme sonrası), renk, kalınlık, genişlik, yayılma oranı ile doku analizi yapılmıştır. Taze glutensiz kurabiyelerin kalite verileri, Tablo 3.6' da verilmiştir.

Tablo 3.6. Taze glutensiz kurabiyelerin kalite analiz sonuçları

Kalite parametresi	Değerler
Ağırlık kaybı (%)	13,70 ± 1,10
Renk değerleri:	
*L**	72,18 ± 0,18
*a**	1,76 ± 0,12
*b**	28,79 ± 0,33
Yayılma oranı (mm / mm)	7,94 ± 0,15
Sertlik (N)	10,72 ± 1,19
Peroksit sayısı ($meqO_2$ / kg yağ)	15,00 ± 0,10
pH	8,50 ± 0,10

Taze glutensiz kurabiyeler için elde edilen bu veriler, depolama süresince glutensiz kurabiyelerin kalitelerinde meydana gelen değişimin belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2.2. Glutensiz kurabiyelerde depolama süresince kalite analiz sonuçları

Kurabiyeler, depolama süresince nem almaya müsait nem içeriği düşük fırıncılık ürünleridir. Kurabiyelerin bayatlaması denildiğinde, genel olarak nem alıp, sertliklerini kaybetmeleri ve okside olmaları anlaşılmaktadır. Bu nedenle depolama süresince kurabiye kalitesindeki değişimi belirlemek için lipid oksidasyon analizleri ile doku analizi başta olmak üzere çeşitli analizler yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında, glutensiz kurabiyelerde 14, 28, 56 ve 84 günlük depolama süresince kalite değişimini belirlemek için ağırlık kaybı, renk, doku analizi, peroksit sayısı ve pH analizleri yapılmıştır.

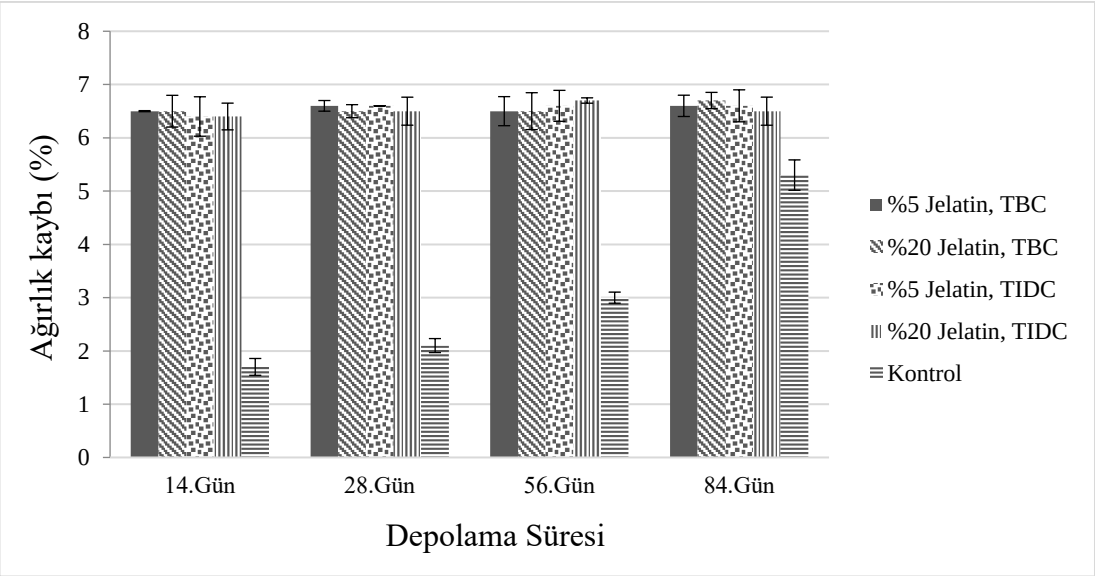
3.2.2.1. Ağırlık kaybı

Taze glutensiz kurabiyeler ile depolanmış glutensiz kurabiyelerin ağırlık kaybı değerleri karşılaştırıldığında, glutensiz kurabiyelerin ağırlık kaybı değerlerinin bütün kurabiyeler için 14 günlük depolama sonunda arttığı görülmüştür (Şekil 3.11).

Glutensiz kurabiyelerde depolama süresince ağırlık kaybı değerlerindeki değişim dikkate alındığında, glutensiz yenilebilir filmle sarılmış kurabiyelerin 14. gün ağırlık kaybı değerlerinin kontrol örneklerinin ağırlık kaybı değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonucun kurabiyelerden hidrofilik karakterdeki glutensiz yenilebilir filmlere nem geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Glutensiz

yenilebilir filmlerin nem içerikleri yaklaşık % 5 civarında iken glutensiz kurabiyelerin nem içerikleri, % 10 civarındadır.

84. gün verilerine bakıldığında, glutensiz yenilebilir filmle sarılmış ve kontrol örneklerinin ağırlık kaybı değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir (Şekil 3.11).

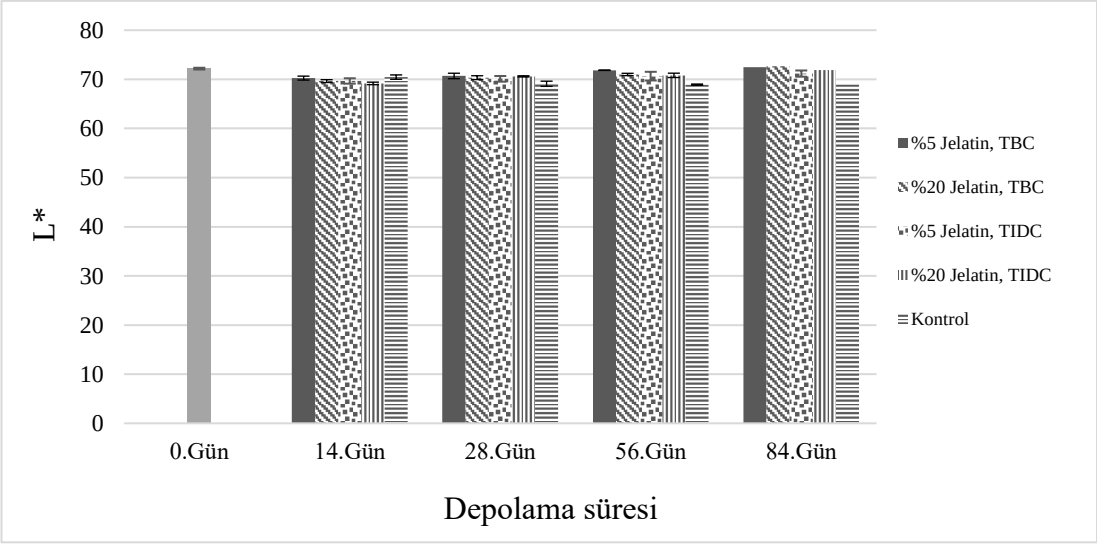


Şekil 3.11. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince ağırlık kaybı değerlerindeki değişim

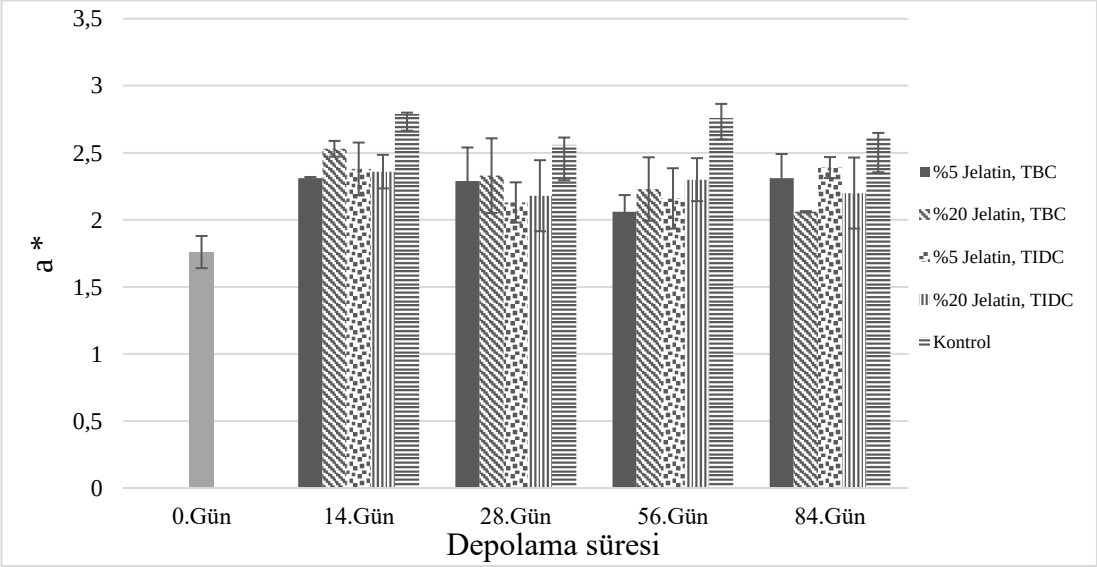
Diğer yandan, jelatin konsantrasyonu ve ko-plastikleştirici tipinden bağımsız olarak farklı formülasyonlarda hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış kurabiyelerin depolama süresince ağırlık kayıpları değişmezken, kontrol örneklerinin depolama süresince ağırlık kayıplarının arttığı görülmektedir (Şekil 3.11). Bu sonuç, glutensiz kurabiyelerden glutensiz yenilebilir filmlere nem geçişinin en geç 14 gün içinde tamamlandığını göstermektedir.

3.2.2.2. Renk analizi

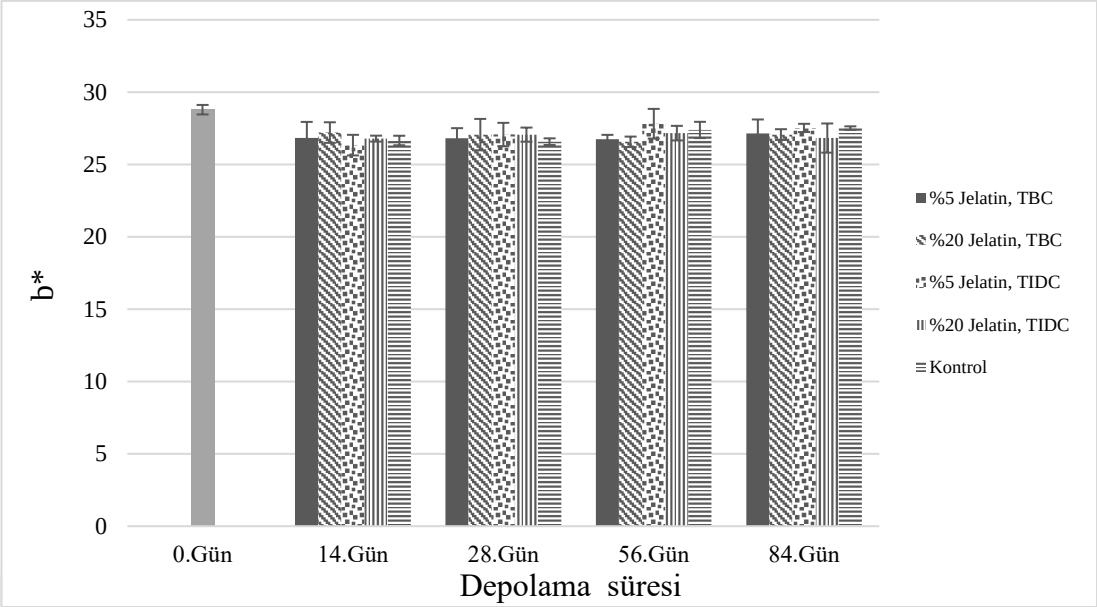
Taze glutensiz kurabiyeler ile depolanmış glutensiz kurabiyelerin renk değerleri (L*, a* ve b*) karşılaştırıldığında, depolama süresince glutensiz kurabiyelerin renk değerlerinin değişmediği görülmektedir (Tablo 3.6 ve Şekil 3.12, 3.13, 3.14).



Şekil 3.12. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince L* değerlerindeki değişim



Şekil 3.13. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince a* değerlerindeki değişim



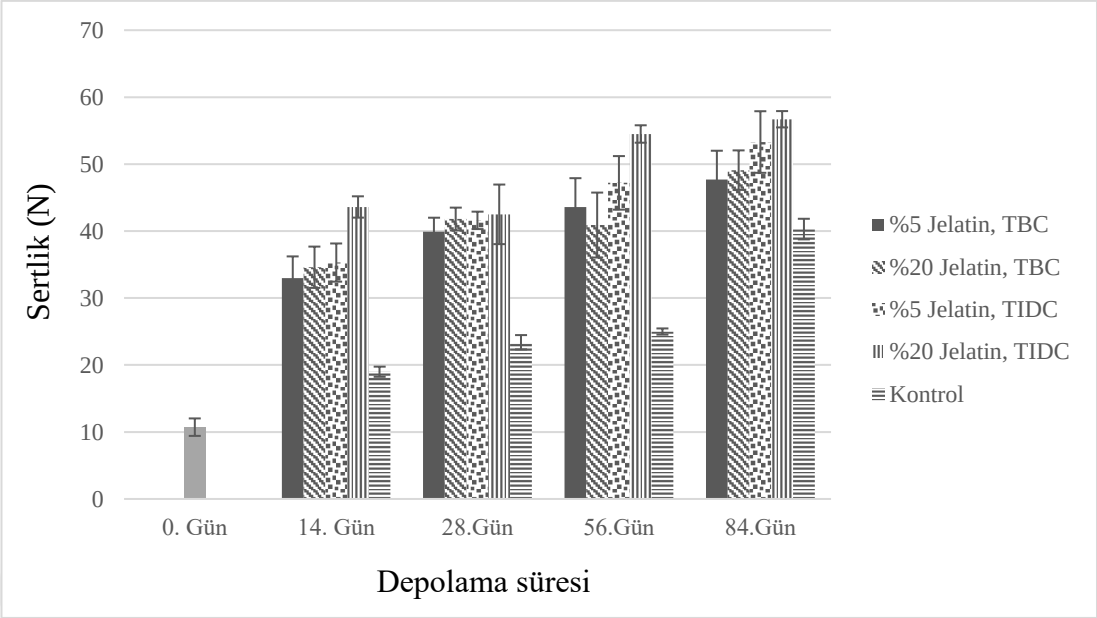
Şekil 3.14. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince b* değerlerindeki değişim

Farklı formülasyonda hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış glutensiz kurabiyelerin depolama süresince L*, a* ve b* değerlerinin birbirine yakın olduğu Şekil 3.12, 3.13 ve 3.14' de görülmektedir.

3.2.2.3. Doku analizi

Farklı formülasyonda hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmler ile sarılmış glutensiz kurabiyelerin depolama süresince sertlik değerlerindeki değişim dikkate alındığında, özellikle 14. gün ve 84. gün kurabiye sertlik değerleri karşılaştırıldığında, depolama süresi arttıkça kurabiyelerin sertlik değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir (Şekil 3.15). Depolama süresince kurabiyelerde dokusal sertleşme farklı bilimsel çalışmalarda da gözlenmiştir (Giannou ve diğ., 2014; Pestoric ve diğ., 2017).

Kontrol kurabiyelerinde depolama süresi arttıkça sertlik değerlerinde meydana gelen artış daha belirgindir. Bunun nedeninin, kontrol kurabiyelerin nem içeriklerinin, depolama boyunca azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.15. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince sertlik değerlerindeki değişim

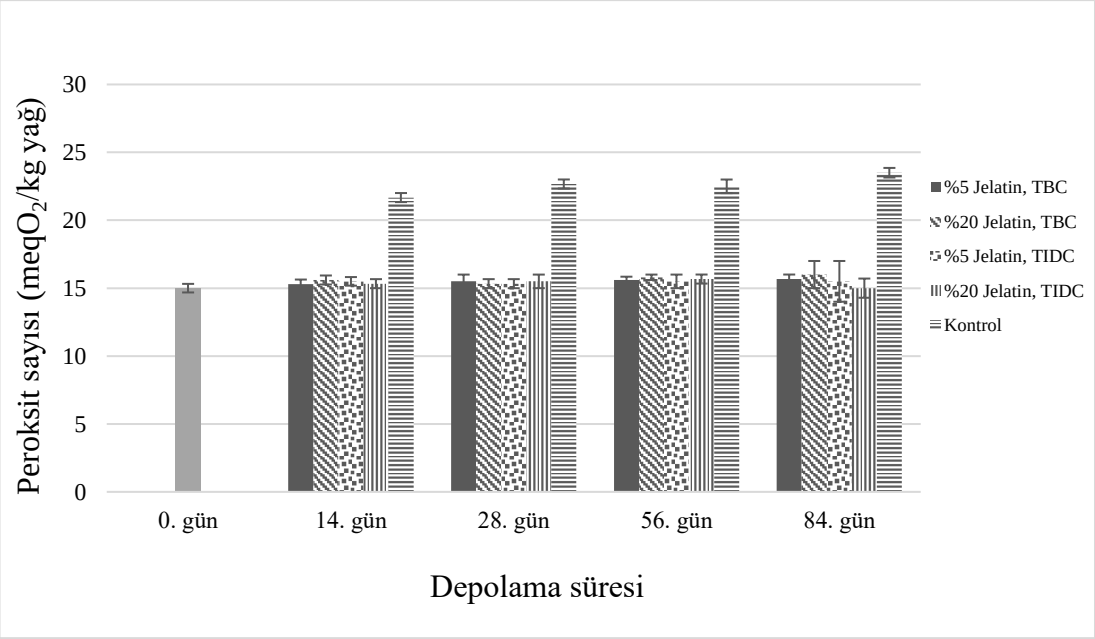
Glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış kurabiyelerin sertlik değerlerinin kontrol kurabiyelerin sertlik değerlerinden depolama boyunca yüksek olmasının nedeninin glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış kurabiyelerin nem içeriklerinin daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Su, gıdalarda plastikleştirici görevi görmektedir ve suyun yapıdan uzaklaşması, dokunun sertleşmesine neden olmaktadır.

Farklı formülasyonda hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmler ile sarılmış glutensiz kurabiyelerin sertlik değerlerinin yenilebilir film formülasyonundan etkilenmediği görülmüştür (Şekil 3.15).

3.2.2.4. Peroksit sayısı tayini

Peroksit sayısı, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekuvalan gram olarak miktarıdır ve oksidasyon derecesini gösteren bir parametredir (Nas ve diğ., 2001). Peroksit sayısı değeri, kurabiyelerde ve bütün yağ içeren ürünlerde oksidasyonun ve bundan kaynaklanan bayatlamanın bir göstergesi olarak kabul edilmektedir (Magda ve diğ., 2008).

Kurabiyelerin peroksit değerleri, Şekil 3.16' da verilmiştir. Kontrol kurabiyelerinin peroksit sayılarının, 14 günlük depolama sonrasında arttığı gözlenmiştir. Formülasyondan bağımsız olarak glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış kurabiyelerin peroksit sayısı değerlerine bakıldığında ise depolama süresince taze kurabiyelerin peroksit sayısı değerleri ile aynı olduğu ve depolama süresince değişmediği bulunmuştur.



Şekil 3.16. Farklı formülasyondaki glutensiz yenilebilir filmlerle sarılmış ve sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiyelerin depolama süresince peroksit sayısı değerlerindeki değişim

Bu sonuçlar, glutensiz yenilebilir filmle kurabiyeleri sarmanın oksidasyonu geciktirdiğini göstermektedir. Glutensiz yenilebilir filmlerin oksijen geçirgenliklerinin düşük depolama süresince glutensiz kurabiyelere oksijen geçişini sınırlandırmıştır (Tablo 3.4).

3.2.2.5. pH analizi

pH değeri de peroksit değeri gibi depolama süresince kurabiyelerin kalitesini belirlemede kullanılan önemli parametrelerdendir. Depolama süresince kurabiyelerin pH değerlerindeki düşüş, yağ hidrolizi ve serbest yağ asitlerinin açığa çıkmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Tablo 3.7’ de kurabiyelerin 14. gün ve 84. gün pH değerleri görülmektedir. Depolama süresi arttıkça kontrol kurabiyelerinin pH değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, kontrol kurabiyelerinin depolama süresince nem içeriklerinin glutensiz yenilebilir filmle sarılmış kurabiyelere oranla daha yüksek olması olduğu düşünülmektedir. Yüksek nem, lipid hidrolizini ve serbest yağ asidi oluşumunu desteklemektedir ve düşük pH değerlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Açığa çıkan serbest yağ asitlerinden özellikle doymamış olanları, oksijen varlığında otooksidasyon reaksiyonlarına girmekte, yani oksidasyona ve kalite kayıplarına neden olmaktadır. Kontrol kurabiyelerinin bu düşük pH sonuçları, peroksit sayılarının yüksekliği ile de uyumludur (Şekil 3.16).

Tablo 3.7. Depolanmış glutensiz kurabiyelerin pH değerleri

Glutensiz kurabiyelerin sarıldığı yenilebilir filmler	**Glutensiz kurabiyelerin pH değerleri**		
	0. Gün	**14. Gün**	**84. Gün**
% 5 Jelatin, TBC	8,50 ± 0,10	8,22 ± 0,05	8,12 ± 0,01
% 20 Jelatin, TBC		8,34 ± 0,03	8,14 ± 0,09
% 5 Jelatin, TIDC		8,18 ± 0,07	8,08 ± 0,02
% 20 Jelatin, TIDC		8,27 ± 0,07	8,14 ± 0,07
Kontrol		6,80 ± 0,06	6,40 ± 0,05

Glutensiz yenilebilir filmle sarılmış örneklerin depolama süresince pH değerlerindeki değişim incelendiğinde, glutensiz yenilebilir filmle sarılmış örneklerin depolama süresince pH değerlerindeki azalmanın kontrol örneklerinin pH değerlerindeki azalmaya oranla oldukça küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca glutensiz yenilebilir filmle sarılmış örneklerin depolama süresince pH değerlerinin, taze kurabiyenin pH değerine yakın olduğu görülmüştür (Tablo 3.7). Glutensiz yenilebilir filmle sarılmış kurabiyelerin nem değerlerinin düşük olmasının lipid hidroliz reaksiyonlarının meydana gelmesini ve serbest yağ asidi oluşumunu sınırlandırdığı ve kurabiyelerin pH değerinde dikkate değer bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

Elde edilen sonuçlara göre, glutensiz kurabiyelerin glutensiz yenilebilir filmlerle sarılması, 84 günlük depolama süresince glutensiz kurabiyelerin kalitesini iyileştirmiştir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında glutensiz kurabiyelerin depolama süresince kalitelerinin iyileştirilmesinde glutensiz yenilebilir filmlerin kullanım olanakları araştırılmıştır.

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Nişasta ve jelatin, gliserol ve diğer plastikleştiricilerin yardımıyla çift vidalı mini harmanlayıcıda eriyik haline gelmiş, makarna şeklinde ekstrüderden alındıktan sonra sıcak presleme işlemi uygulanarak başarılı bir şekilde yenilebilir filmler elde edilmiştir.

Elde edilen kompozit yenilebilir filmler ile gerçekleştirilen mekanik test sonuçlarına göre, film formülasyonunda jelatin miktarındaki artış, filmlerin kopma dayanımı değerlerini arttırırken yüzde uzama değerlerini azaltmıştır. Film formülasyonuna ko-plastikleştirici ilavesi ise mekanik dayanımı azaltırken yüzde uzama değerlerini arttırmıştır. Tez çalışması kapsamında kullanılan ko-plastikleştiricilerin filmlere elastikiyet kabiliyeti kazandırdığı görülmüştür.

Su temas açısı ölçümleri sonucunda, tüm filmlerin hidrofilik yapıya sahip olduğu, formülasyonda artan jelatin miktarıyla filmlerin hidrofobisitesinin arttığı belirlenmiştir. Ko-plastikleştirici içeren yenilebilir filmlerin su temas açısı değerlerinin ise ko-plastikleştirici içermeyen filmlere oranla daha yüksek olduğu, bununla beraber ko-plastikleştirici tipinin su temas açısı değerlerine bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Glutensiz yenilebilir filmlerin termal özellikleri incelendiğinde, film formülasyonlarında jelatin miktarı arttıkça yenilebilir filmlerin termal dayanımlarının arttığı, formülasyona ko-plastikleştirici ilavesinin ise termal dayanıma bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Glutensiz yenilebilir filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliği testleri sonuçlarına göre film formülasyonuna jelatin ve ko-plastikleştirici ilavesinin, filmlerin bariyer

özelliklerini nispeten geliştirdiği görülmektedir. Bunun nedeninin de jelatin ve ko-plastikleştiricilerin nişasta matrisi ile uyumluluk göstererek daha homojen bir yapı meydana getirmesi olduğu düşünülmektedir.

Glutensiz kurabiyelerin 84 günlük depolama süresince glutensiz yenilebilir filmlerle sarılması, yağ oksidasyonunu geciktirmiş, daha gevrek ve daha geç bayatlayan kurabiye elde edilmesini sağlamıştır.

Gıda ambalajlama endüstrisinde, petrokimyasal hammadde kullanımının çevre sorunlarına neden olduğu dikkate alındığında, alternatif hammadde kaynaklarının kullanılabilirliğinin araştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada üretilen glutensiz yenilebilir filmlerin, doğada kolaylıkla kısa sürede bozunabilecek doğal tarımsal polimerlerden elde edilmiş olmaları, günümüz gıda ambalajlama endüstrisi için gelecek vaadetmektedir.

Bu tez çalışması sonucunda, nişasta ve jelatin gibi tamamen gıdayla birlikte tüketilebilen ve gluten içermeyen yenilebilir filmlerin, çölyak hastalarının tüketimine sunulan glutensiz kurabiyelerin depolama süresince kalitelerinin iyileştirilmesinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Daha sonra yapılacak çalışmalar için öneriler aşağıda belirtilmiştir:

- Glutensiz ürünlerin depolanmaları süresince kalitelerinin iyileştirilmesinde farklı film bileşenleri (biyopolimerler, plastikleştiriciler, vb.) denenebilir.

- Farklı glutensiz fırıncılık ürünleri için mevcut film formülasyonu denenebilir ya da mevcut formülasyon modifiye edilebilir.

- Mevcut glutensiz yenilebilir film formülasyonu temel alınarak kaplama solüsyonları elde edilebilir ve glutensiz fırıncılık ürünlerinin kaplanmasında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Ahmad M., Hani N.M., Nirmal N.P., Fazial F.F., Mohtar N.F., Romli S.R., Optical and Thermo-mechanical Properties of Composite Films Based on Fish Gelatin/Rice Flour Fabricated by Casting Technique, *Prog. Org. Coat.*, 2016, **84**, 115-127.

Alves J. S., Dos Reis K. C., Menezes E. G. T., Pereira F. V., Pereira J., Effect of Cellulose Nanocrystals and Gelatin in Corn Starch Plasticized Films, *Carbohydrate Polymers*, 2015, **115**, 215-222.

Alyanak D., Water Vapour Permeable Edible Membranes, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2004.

Andreuccetti C., Carvalho R. A., Grosso C. R. F., Effect of Hydrophobic Plasticizers on Functional Properties of Gelatin-based Films, *Food Res. Int.*, 2009, **42**, 1113−1121.

Araujo-Farro P. C., Podadera G., Sobral P. J. A., Menegalli F. C., Development of Films Based on Quinoa (Chenopodium quinoa, Willdenow) Starch, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **81**, 839–848.

Arham R., Mulyati M.T., Metusalach M., Salengke S., Physical and Mechanical Properties of Agar Based Edible Film with Glycerol Plasticizer, *International Food Research Journal*, 2016, **23**(4): 1669-1675.

Arvanitoyannis I., Formation and properties of collagen and gelatin films and coatings, Editor: Gennadios A., *Protein-based Films and Coatings*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 275–304, 2002.

Baldwin E. A., Surface Treatments and Edible Coatings in Food Preservation, Editor: Rahman M. S., *Handbook of Food Preservation*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 478-498, 2007.

Baldwin E. A., Nisperos-Carriedo M. O., Baker R. A., Use of Edible Coatings to Preserve Quality of Lightly (and Slightly) Processed Products, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1995, **35**, 509–524.

Bourtoom T., Edible Protein Films: Properties Enhancement, *International Food Research Journal*, 2009, **16**(1), 1-9.

Bower D.I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st ed., Cambridge University Press, UK, 41-43, 2002.

Bravin B., Peressini D., Sensidoni A., Development and Application of Polysaccharide–Lipid Edible Coating to Extend Shelf-life of Dry Bakery Products, *Journal of Food Engineering*, 2006, **76**, 280-290.

Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S., *Encyclopedia of Materials Caharacterization*, 1st ed., Reed Publishing, Boston, 1992.

Can B. N., Poli(bütilen adipat-ko-teraftalat)/Termoplastik Nişasta Karışımlarında Okside Termoplastik Nişasta ve Uyumlaştırı Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017, 494781.

Ciclitira P. J., Ellis H. J., Lundin K. E. A., Gluten Free Diet-What is Toxic?, *Best Practice and Research Clinical Gastroenterology*, 2005, **19**(3), 359-371.

Dalgıç B., Sarı S., Özcan B., Baştürk B., Ensari A., Eğritaş Ö., Bükülmez A., Barış Z., Türk Çocuklarında Çölyak Hastalığına ile İlişkili Olası Etmen ve Belirtilerin Değerlendirilmesi, *Türk Pediatri Arşivi Dergisi*, 2011, **46**, 323-330.

Debeaufort F, Quezada-Gallo J. A., Voilley A., Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review, *Critical Reviews in Food Science*, 1998, **38**(4), 299–313.

Doğan Ş., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.

Donhowe I.G., Fennema O., The Effects of Plasticizers on Crystallinity, Permeability and Mechanical Properties of Methylcellulose Films, *Journal of Food Processing and Preservation*, 1993, **17**(4), 247-257.

Duncan, T.V., Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Biomaterials, Antimicrobials and Sensors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **1**(363), 1-24.

Eastoe J. E., Leach A. A., Chemical Constitution of Gelatin, Editors: Ward A. G., Courts A., *The Science and Technology of Gelatin*, 1st ed. Academic Press, New York, 73–107, 1977.

Fakhouri F.M., Martelli S.M., Caon T., Velasco J.I., Mei L.H.I., 2015. Edible Films and Coatings Based on Starch/Gelatin: Film Properties and Effect of Coatings on Quality of Refrigerated Red Crimson Grapes, *Post Harvest Biology and Technology*, 2015, **109**, 57-64.

Forssell P. M., Mikkila J. M., Moates G. K., Parker R., Phase and Glass Transition Behavior of Concentrated Barley Starch-Glycerol-Water Mixtures, a Model for Thermoplastic Starch, *Carbohydrate Polymers*, 1997, **34**, 275-282.

Gennadios A., Weller C. L., Testin R., F., Modification of Physical and Barrier Properties of Edible Wheat Gluten-Based Films, *Cereal Chem.*, 1993, **70**(4), 426–429.

Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A. A., Improving the Barrier and Mechanical Properties of Corn Starch-based Edible Films: Effect of Citric Acid and Carboxymethyl Cellulose, *Industrial Crops and Products*, 2011, **23**(1), 229-235.

Ghasemlou M., Khodaiyan F., Oromiehie A., Yarmand M. S., Development and Characterization of a New Biodegradable Edible Film Made from Kefiran, an Exopolysaccharide Obtained from Kefir Grains, *Food Chemistry*, 2011, **127**, 1496–1502.

Giannou V., Lebesi D., Tzia C., Packaging and Shelf-life Prediction of Bakery Products, Editors: Zhou W., Hui Y.H., De Leyn I., Pagani M.A., Rosell C.M., Selman J.D., Therdthai N., *Bakery Products Science and Technology*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., UK, 354-371, 2014.

Gontard N., Guilbert S., Cuq J. L., Edible Wheat Gluten Film: Influence of the Main Process Variableson Film Properties Using Response Surface Methodology, *Journal of Food Science*, 1992, **57**, 190–199.

Gontard N., Thibault R., Cuq B., Guilbert S., Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbondioxide Permeabilities of Edible Films, *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 1064-1069.

Gutierrez L., Batlle R., Andujar S., Sanchez C., Nerin C., Evaluation of Antimicrobial Active Packaging to Increase Shelf Life of Gluten-Free Sliced Bread, *IAPRI Symposium*, Berlin, Germany, 2011.

Hager A.S., Taylor J.P., Waters D.M., Arendt E.K., Gluten Free Beer - A Review, *Trends in Food Science and Technology*, 2014, **36**, 44-54.

Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., Diffrential Scanning Calorimetry, 2nd ed., *Springer-Verlag*, Berlin, 2003.

Irissin-Mangata J., Bauduin G., Boutein V., Gontard N., New Plasticizers for Wheat Gluten Films, *European Polymer Journal*, 2001, **37**(8), 1533- 1541.

IUPAC 2.501, Peroxide Value (PV) was Determined by the Iodometric Assay According to IUPAC Standard Method 2.501, *IUPAC*, 1992.

İşleroglu H., Dirim S. N., Ertekin K. F., Gluten İçermeyen, Hububat Esaslı Alternatif Ürün Formülasyonları ve Üretim Teknolojileri, *Gıda*, 2009, **34**(1), 29-36.

Jagadeesh D., Prashantha K., Nayunigari N., Maity A., Effect of Gelatin Content on Potato Starch Green Composite Films, *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, 2016, **4**, 355-361.

Jan, R., Saxena, D. C., Singh, S., Effect of Storage Conditions and Packaging Materials on the Quality Attributes of Gluten-free Extrudates and Cookies Made From Germinated Chenopodium (Chenopodium album) Flour, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2017, **11**(3), 1071-1080.

Kasarda D. D., Nimmo C. C., Kohler G. O., Proteins and Amino Acids Composition of Wheat Fractions, Editor: Pomeranz Y., *Wheat Chemistry and Technology*, 3rd ed., American Association of Cereal Chemists, St Paul, 227-299, 1978.

Kester J. J., Fennema O., Edible Films and Coatings: A Review, *Food Technology*, 1986, **40**(12), 47-59.

Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.

Korus J., Witczak M., Ziobro R., Juszczak L., The Impact of Resistant Starch on Charactheristic of Gluten-free Dough and Bread, *Food Hydrocolloids*, 2009, **23,** 988-995.

Lieberman E. R., Guilbert S. G., Gas Permeation of Collagen Films as Affected by Cross-Linkage, Moisture, and Plasticizer Content, *J. PolymerSci.*, 1973, **41**, 33–43.

Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L., Thermal Processing of Starch-Based Polymers, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 1348-1368.

Lu D. R., Xiao C. M., Xu S. J., Starch-Based Completely Biodegradable Polymer Materials, *Express Polymer Letters*, 2009, **3**, 366-375.

Magda R.A., Awad A.M., Selim K.A., Evaluation of Mandarin and Novel Orange Peels as Natural Sources of Antioxidant in Biscuits, *J. Food Sci. Technol.*, 2008, 75-82.

Mali S., Grossman M. V. E., Garcia M. A., Martino M. N., Zaritzky N. E., Effects of Controlled Storage on Thermal, Mechanical and Barrier Properties of Plasticized Films from Different Starch Sources, *Journal of Food Engineering*, 2006, **75**, 453-460.

McHugh T. H., Krochta J. M., Sorbitol vs Glycerol Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1994, **42**(4), 841-845.

Muyonga J. H., Cole C. G. B., Duodu K. G., Extraction and Physicochemical Characterization of Nile Perch (*Lates niloticus*) Skin and Bone gelatin, *Food Hydrocolloids*, 2004, **18**, 581-592.

Nas S., Gökalp H. Y., Ünsal M., Bitkisel Yağ Teknolojisi, Pamukkale Üniversitesi, Ders Kitapları, Denizli, 005, 2001.

Park S. K., Hettiarachchy S. N., Ju S. Y., Gennadios A., Formation and Properties of Soy Protein Films and Coatings, Editor: Gennadios A., *Protein-based Films and Coatings*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 123-137, 2002.

Pavlath A.E., Orts W., Edible Films and Coatings: Why, What, and How?, Editors: Embuscado M. E., Huber K.C., *Edible Films and Coatings for Food Applications*, Springer, New York, 1-24, 2009.

Pestoric M., Sakac M., Pezo L., Skrobot D., Nedeljkovic N., Jovanov P., Simurina, O., Mandic A., Physicochemical Charactheristics as the Markers in Predicting the Self-life of Gluten-free Cookies, *Journal of Cereal Science*, 2017, **77**, 172-179.

Rodriguez M., Oses J., Ziani K., Mate J. I., Combined Effect of Plasticizers and Surfactants on the Physical Properties of Starch Based Edible Films, *Food Research International*, 2006, **39**, 840-846.

Rose P. I., Gelatin, Editors: Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 488–513, 1987.

Tural S., Saricaoğlu F. T., Turhan S., Yenilebilir Film ve Kaplamalar: Üretimleri, Uygulama Yöntemleri, Fonksiyonları ve Kaslı Gıdalarda Kullanımları, *Akademik Gıda*, 2017, **15**(1), 84-94.

Sanguinetti A. M., Del Caro A., Scanu A., Fadda C., Milella G., Catzeddu,P., Piga A., Extending the Shelf Life of Gluten-free Fresh Filled Pasta by Modified Atmosphere Packaging, *LWT-Food Science and Technology*, 2016, **71**, 96-101.

Sanyang M. L., Sapuan S. M., Jawaid M., Ishak M. R., Sahari J., Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (*Arenga pinnata*) Starch, *Polymers*, 2015, **7**(6), 1106-1124.

Shi C., Tao F., Cui Y., New Starch Ester/Gelatin Based Films: Developed and Physicochemical Characterization, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, **109**, 863-871.

Silva M. A., Bierhalz A. C. K., Kieckbusch T. G., Alginate and Pectin Composite Films Crosslinked with Ca^{2+} Ions: Effect of the Plasticizer Concentration, *Carbohydrate Polymers*, 2009, **77**(4), 736-742.

Suput D. Z., Lazic V. L., Popovic S. Z., Hromis N. M., Edible Films and Coatings-Sources, Properties and Application, *Food and Feed Research*, 2015, **42**(1), 11-22.

Tongdeesoontorn W., Mauer L. J., Wongruong S., Sriburi P., Rachtanapun P., Mechnaical and Physical Properties of Cassava Starch-Gelatin Composite Films, *Internatioanl Journal of Polymeric Materials*, 2012, **61**, 778-792.

Türksoy S., Özkaya B., Gluten ve Çölyak Hastalığı, *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, Bolu, Türkiye, 24-26 Mayıs 2006.

URL-1: http://www.tbmm.gov.tr/develop/owa/sirasayi_sd.sorgu_baslangic/ (Ziyaret tarihi: 15 Ekim 2018)

URL-2 http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/01/20120104-8.htm/ (Ziyaret tarihi: 15 Ekim 2018)

Ustunol Z., Edible Films and Coatings for Meat and Poultry, Editors: Embuscado M., E., Huber K. C., *Edible Films and Coatings for Food Applications*, Springer, New York, 245-269, 2009.

Van Soest J. J. G. V., Tournois H., Wit D. D., Vliegenthart J. F. G., Short-range Structure in (partially) Crystalline Potato Starch Determined with Attenuated Total Reflectance Fourier-transform IR Spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 1995, **279**, 201-214.

Wang K., Wang W., Ye R., Liu A., Xiao J., Liu Y., Zhao Y., Mechanical Properties and Solubility in Water of Corn-Starch-Collagen Composite Films: Effect of Starch Type and Concentrations, *Food Chemistry*, 2017a, **216**, 209-216.

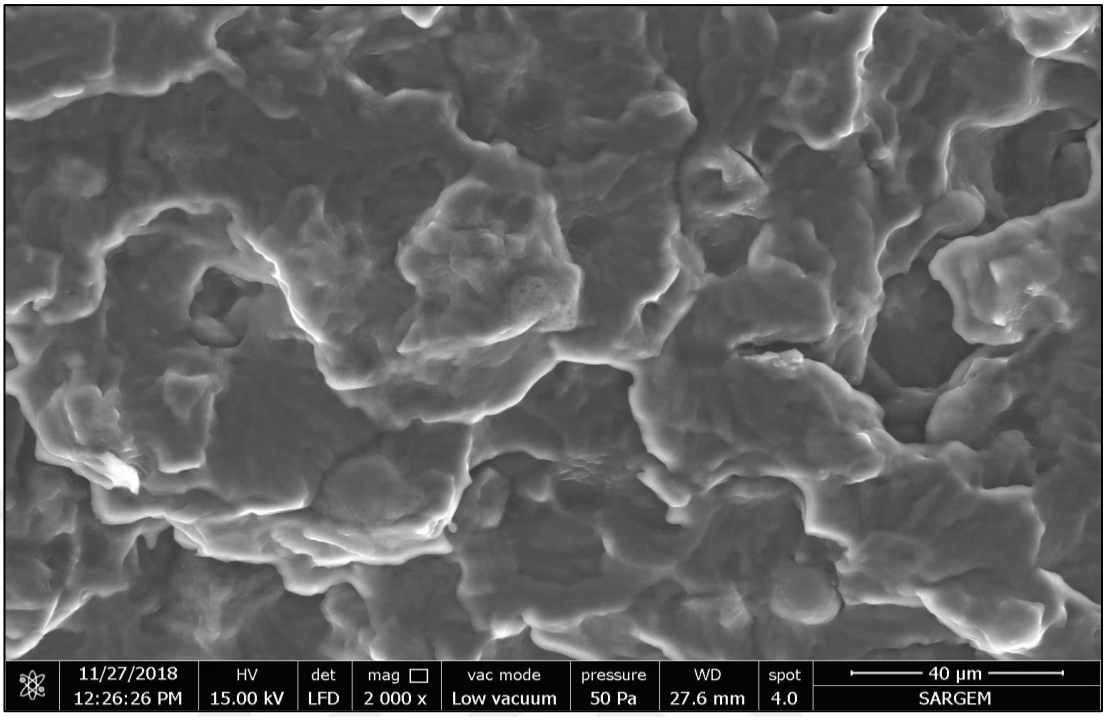
Wang K., Wang W., Ye R., Xiao J., Liu Y., Ding J., Zhang S., Liu A., Mechanical and Barrier Properties of Maize-Starch-Gelatin Composite Films: Effects of Amylose Content, *Journal of Food Science and Agriculture*, 2017b, **97**, 3613-3622.

Zhang N., Liu H., Yu L., Liu X., Zhang L., Chen L., Shanks R., Developing Gelatin-Starch Blends for Use as Capsule Materials, *Carbohydrate Polymers*, 2013, **92**: 455-461.

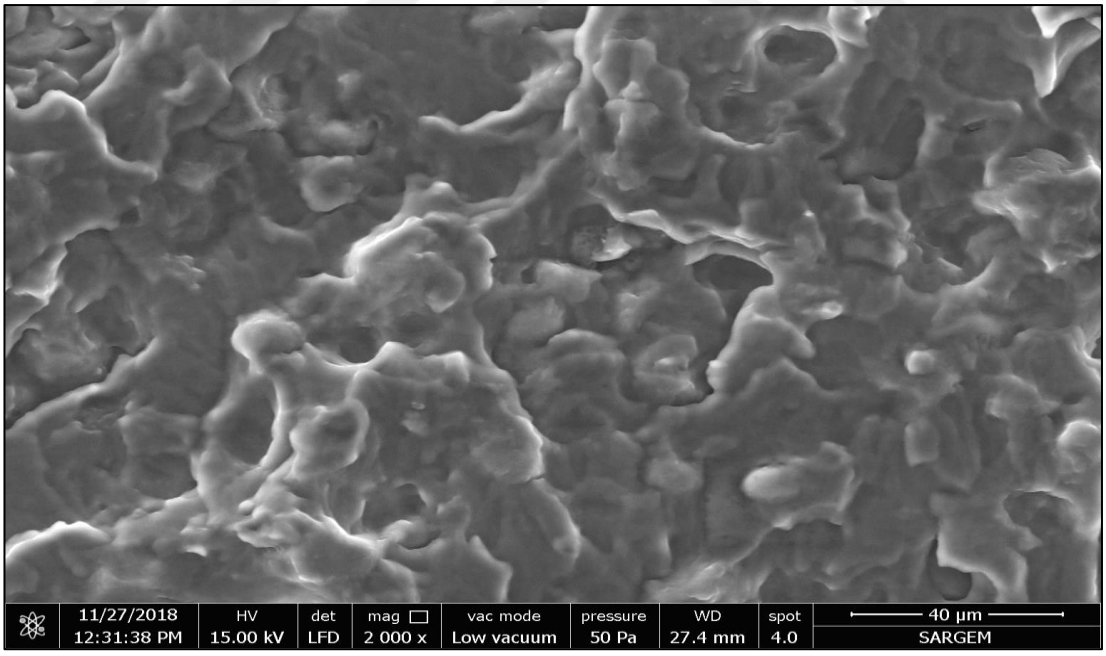
Zhong Q., Xia W., Physicochemical Properties of Edible and Preservative Films from Chitosan/Cassava Starch/Gelatin Blend Plasticized with Glycerol, *Food Technology and Biotechnology*, 2008, **46**(3), 262-269.

EKLER

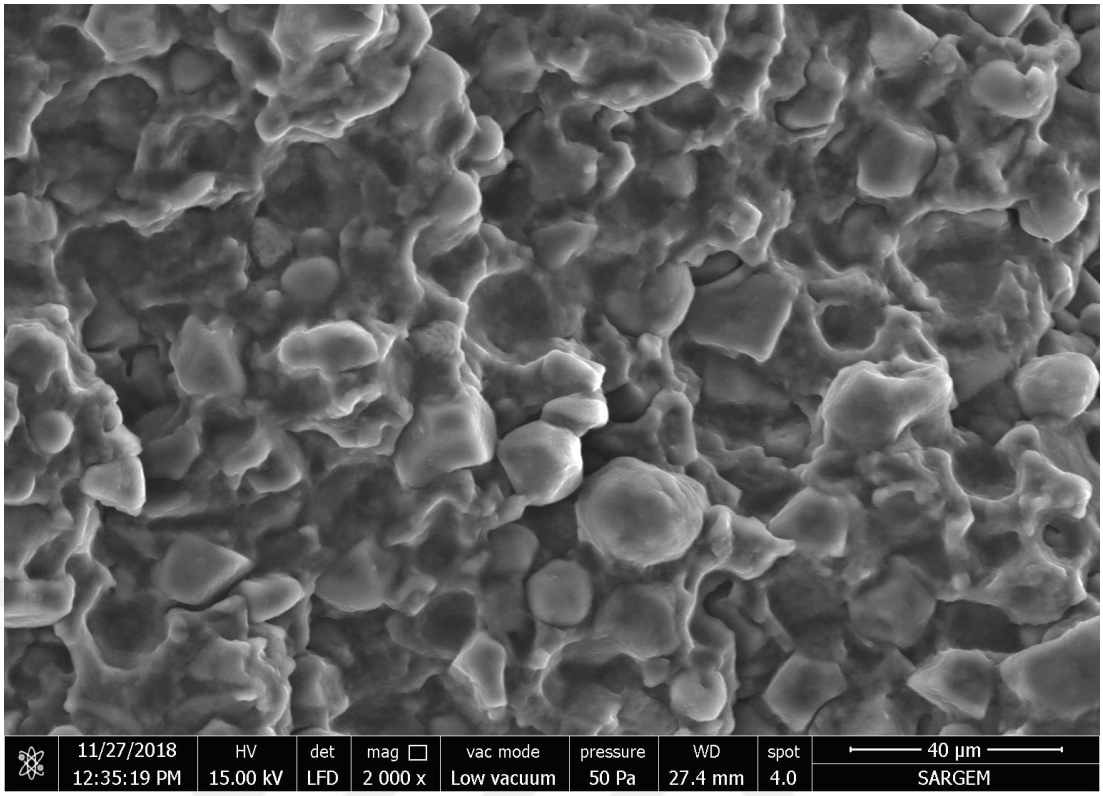
EK-A



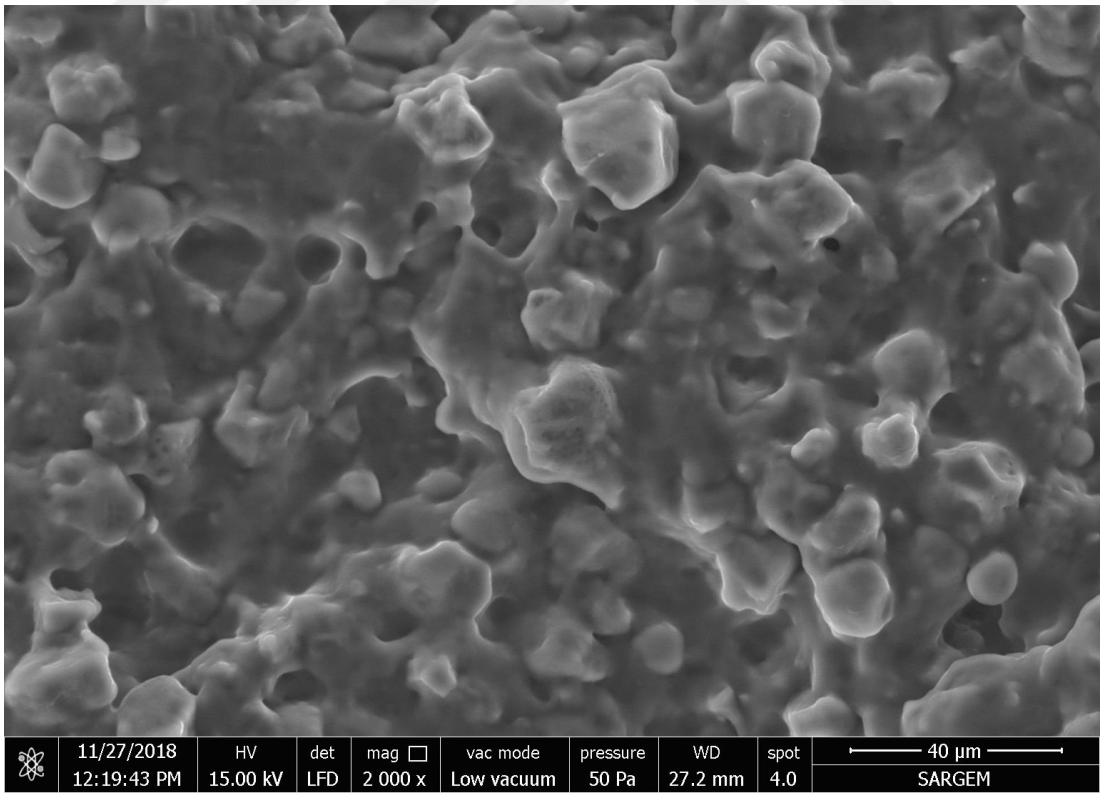
Şekil A.1. % 0 jelatin içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



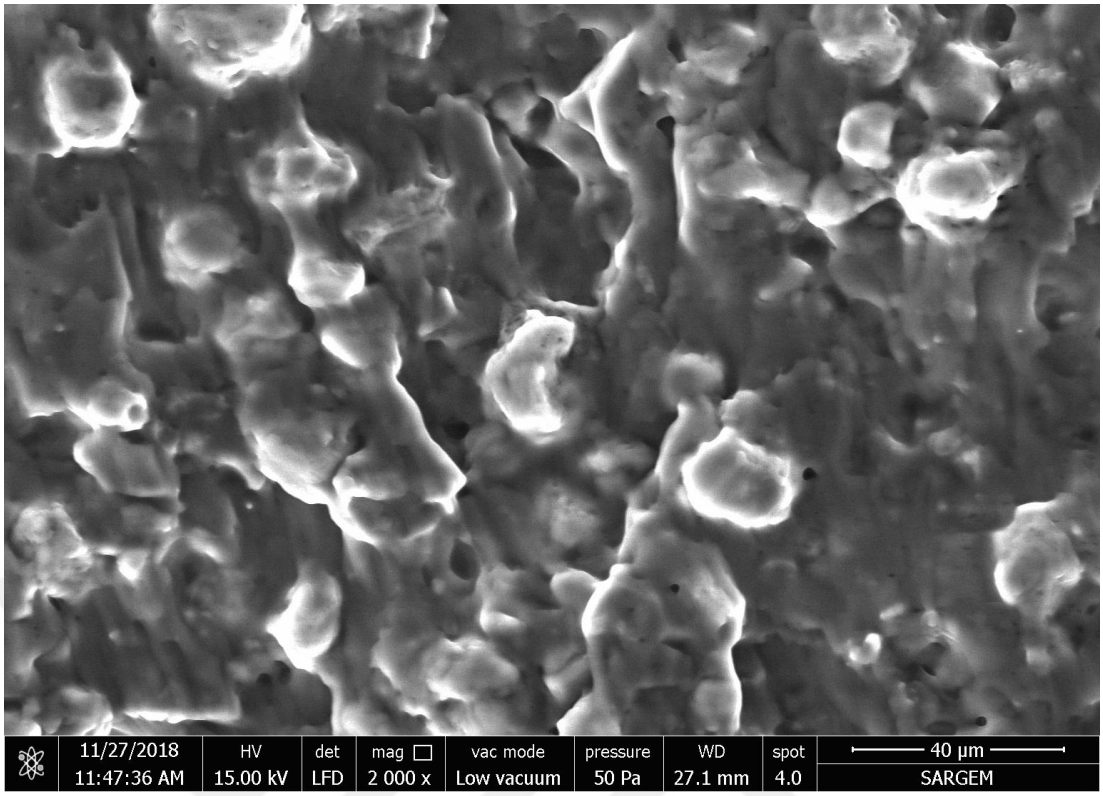
Şekil A.2. % 5 jelatin içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



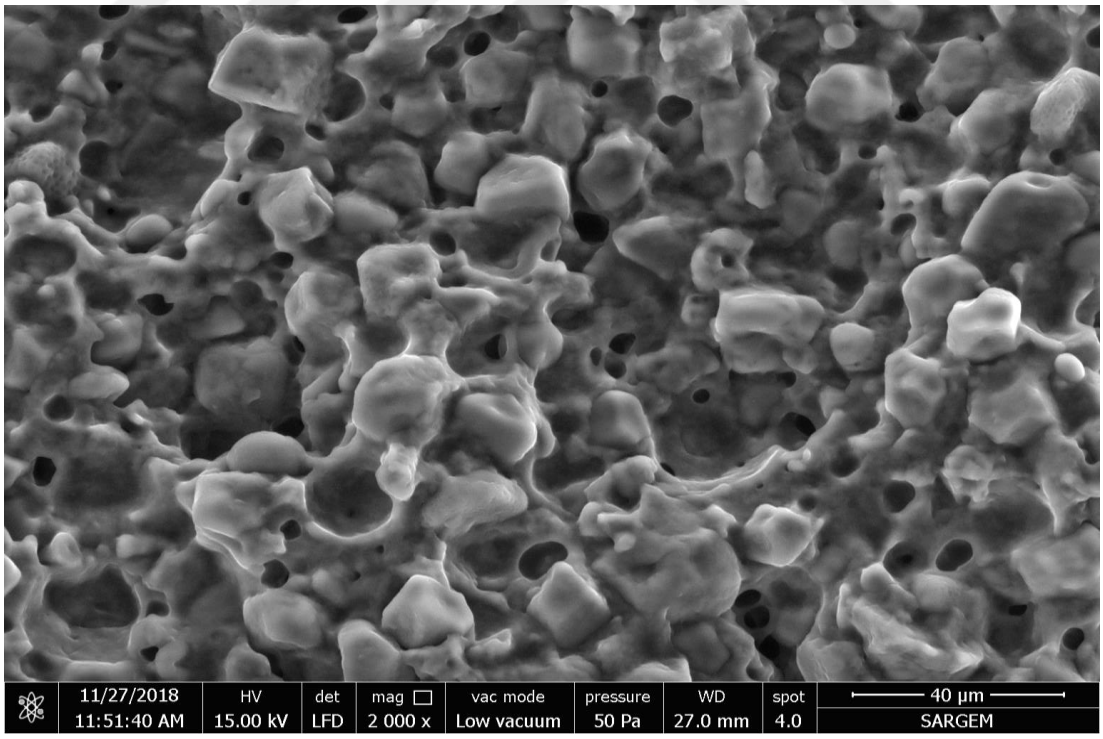
Şekil A.3. % 20 jelatin içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



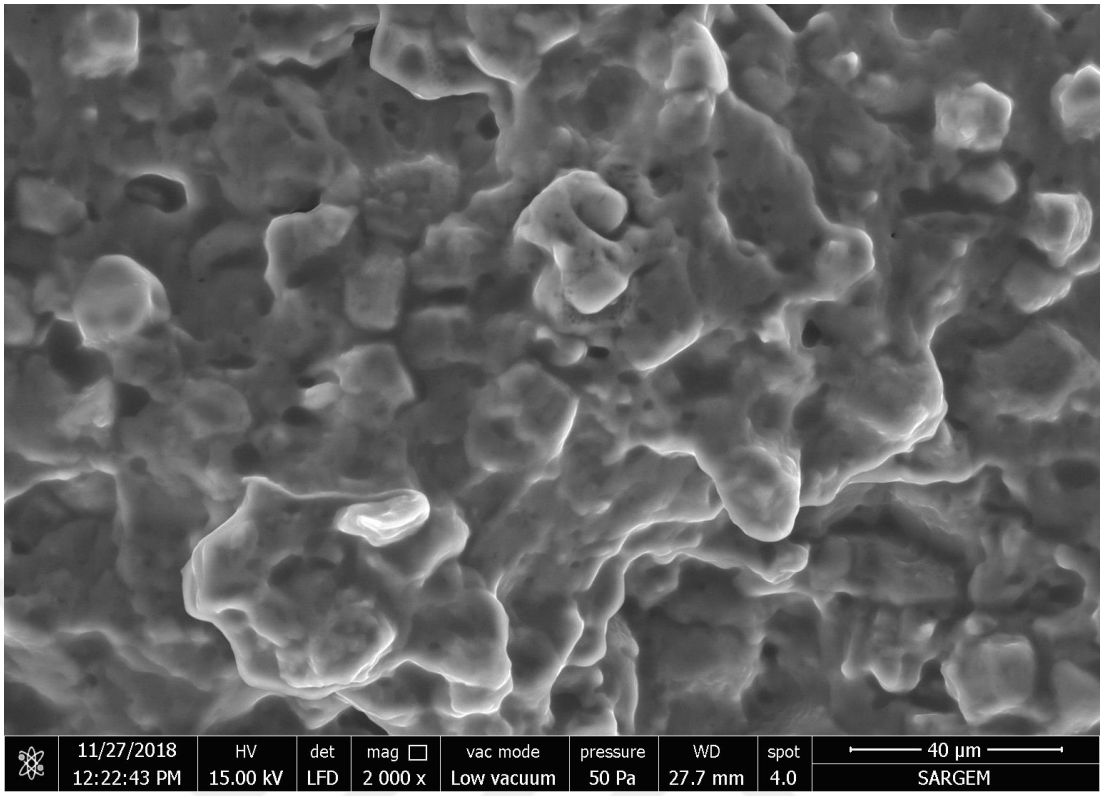
Şekil A.4. % 0 jelatin, TBC içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



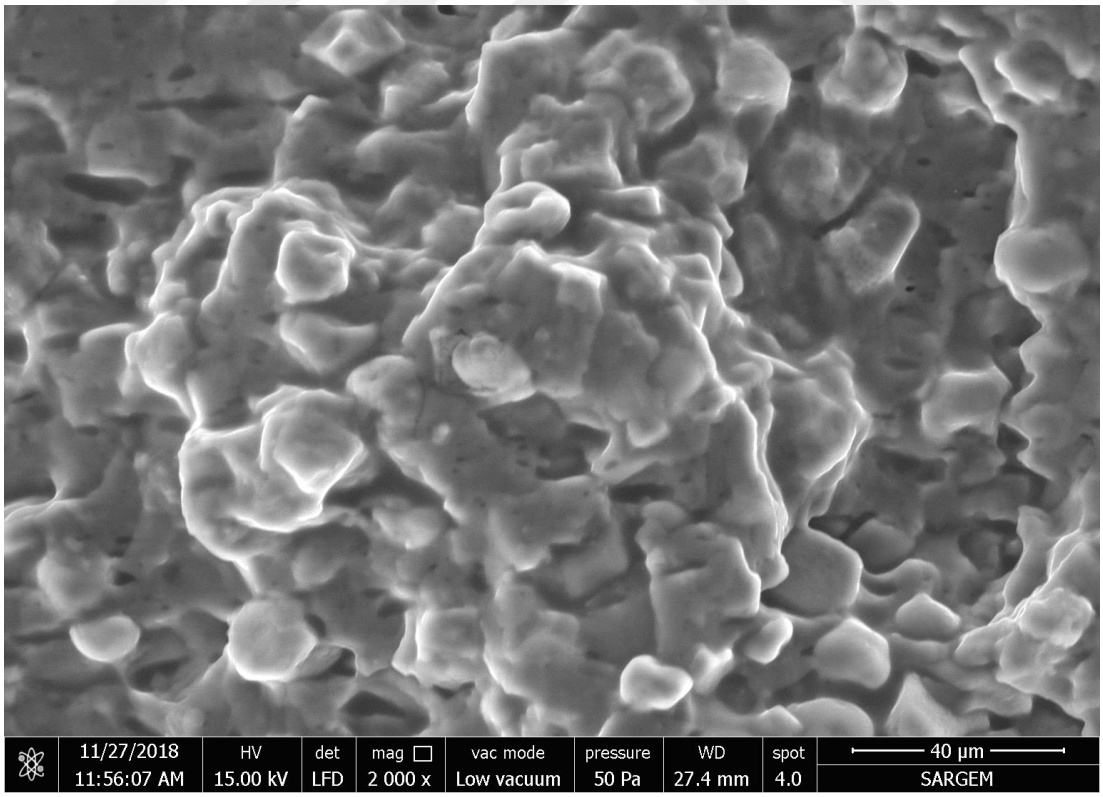
Şekil A.5. % 5 jelatin, TBC içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



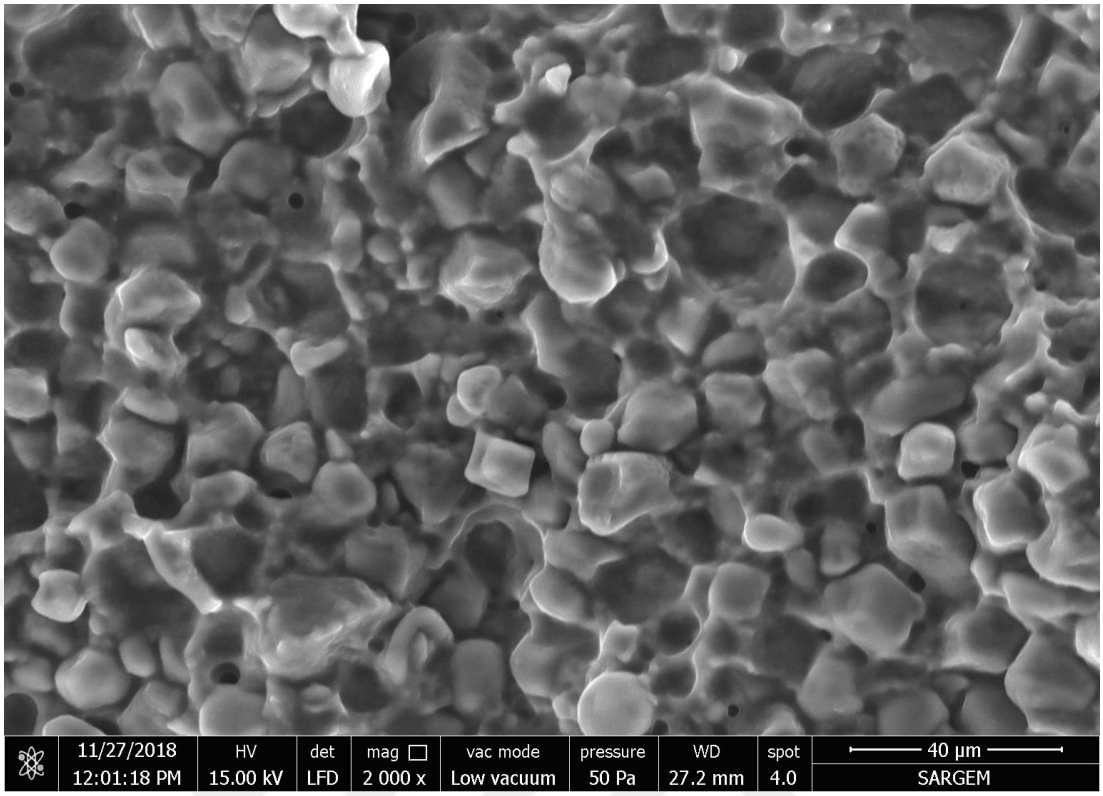
Şekil A.6. % 20 jelatin, TBC içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



Şekil A.7. % 0 jelatin, TIDC içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



Şekil A.8. % 5 jelatin, TIDC içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü



Şekil A.9. % 20 jelatin, TIDC içeren glutensiz yenilebilir filmin SEM görüntüsü

EK-B

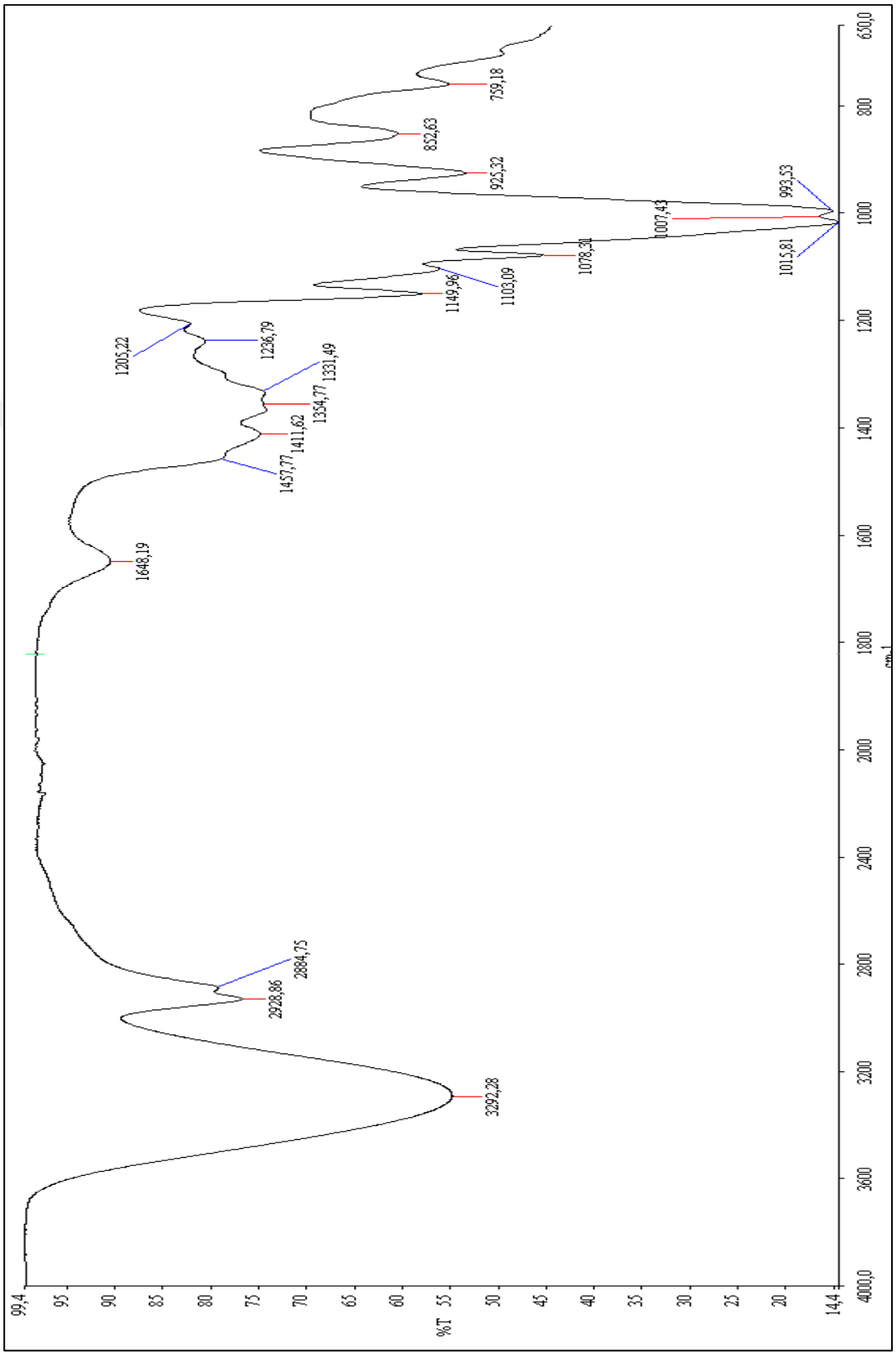


Şekil B.1. Glutensiz yenilebilir film ile sarılmış glutensiz kurabiye, 84.gün

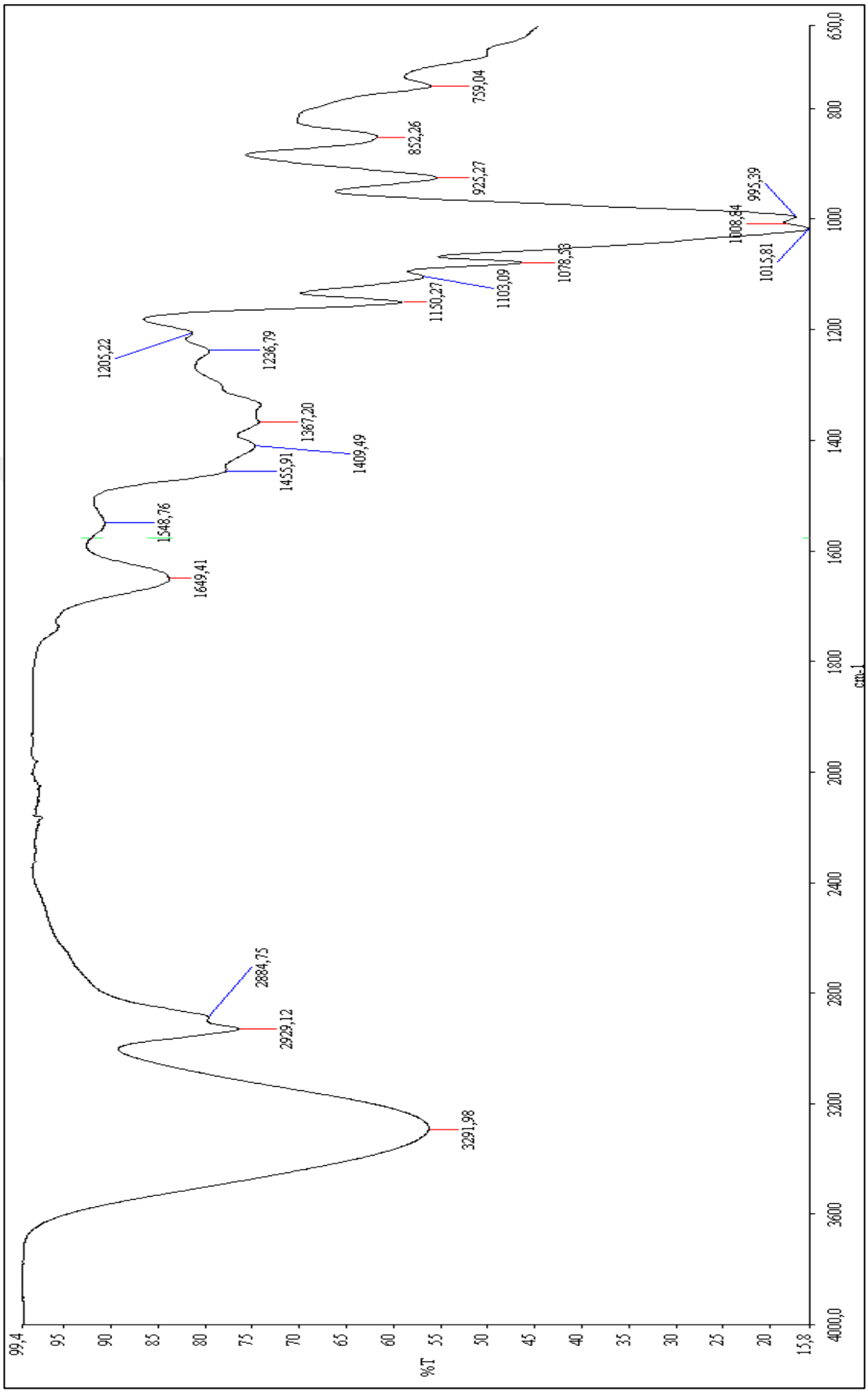


Şekil B.1. Glutensiz yenilebilir film ile sarılmamış (kontrol) glutensiz kurabiye, 84.gün

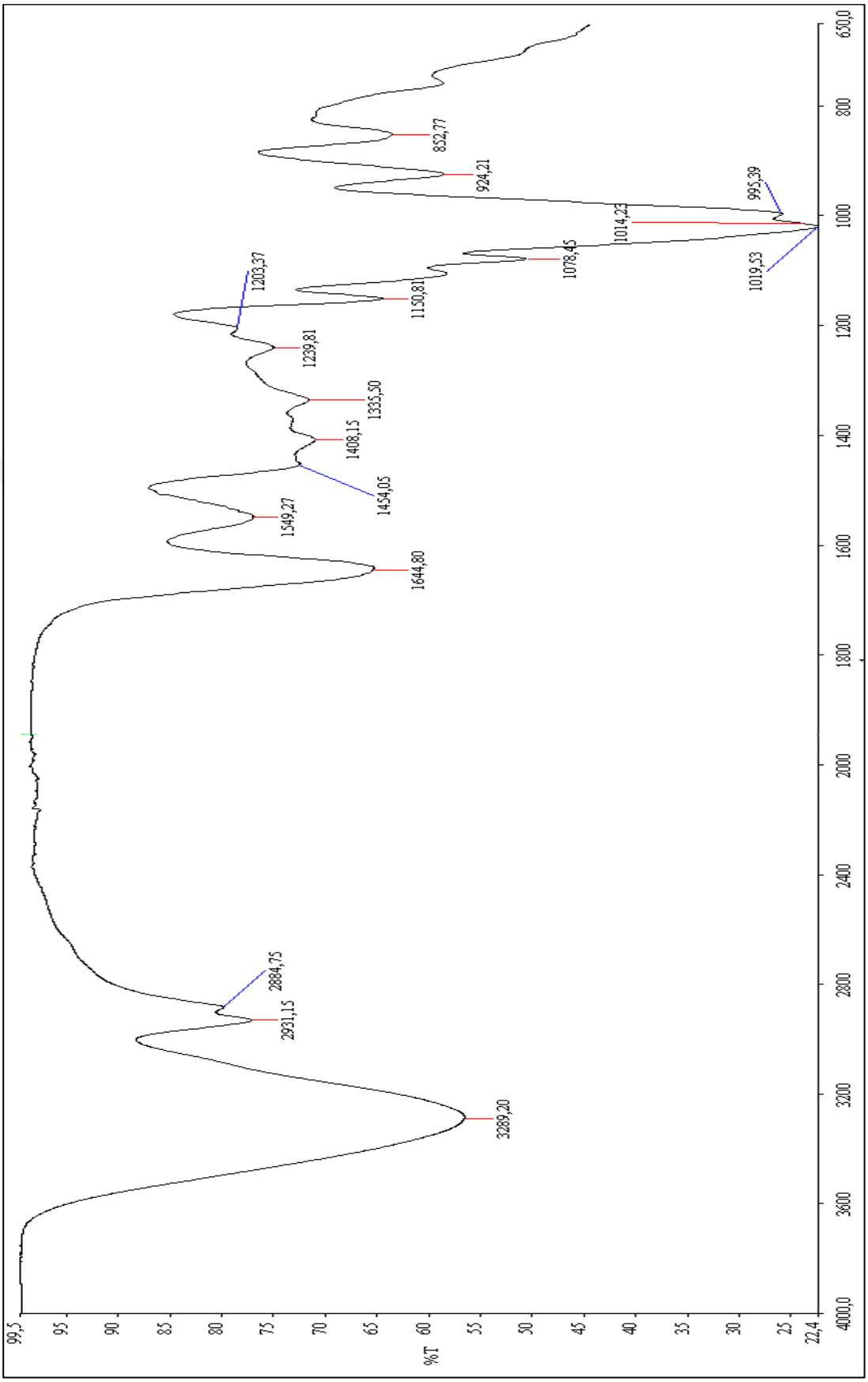
EK-C



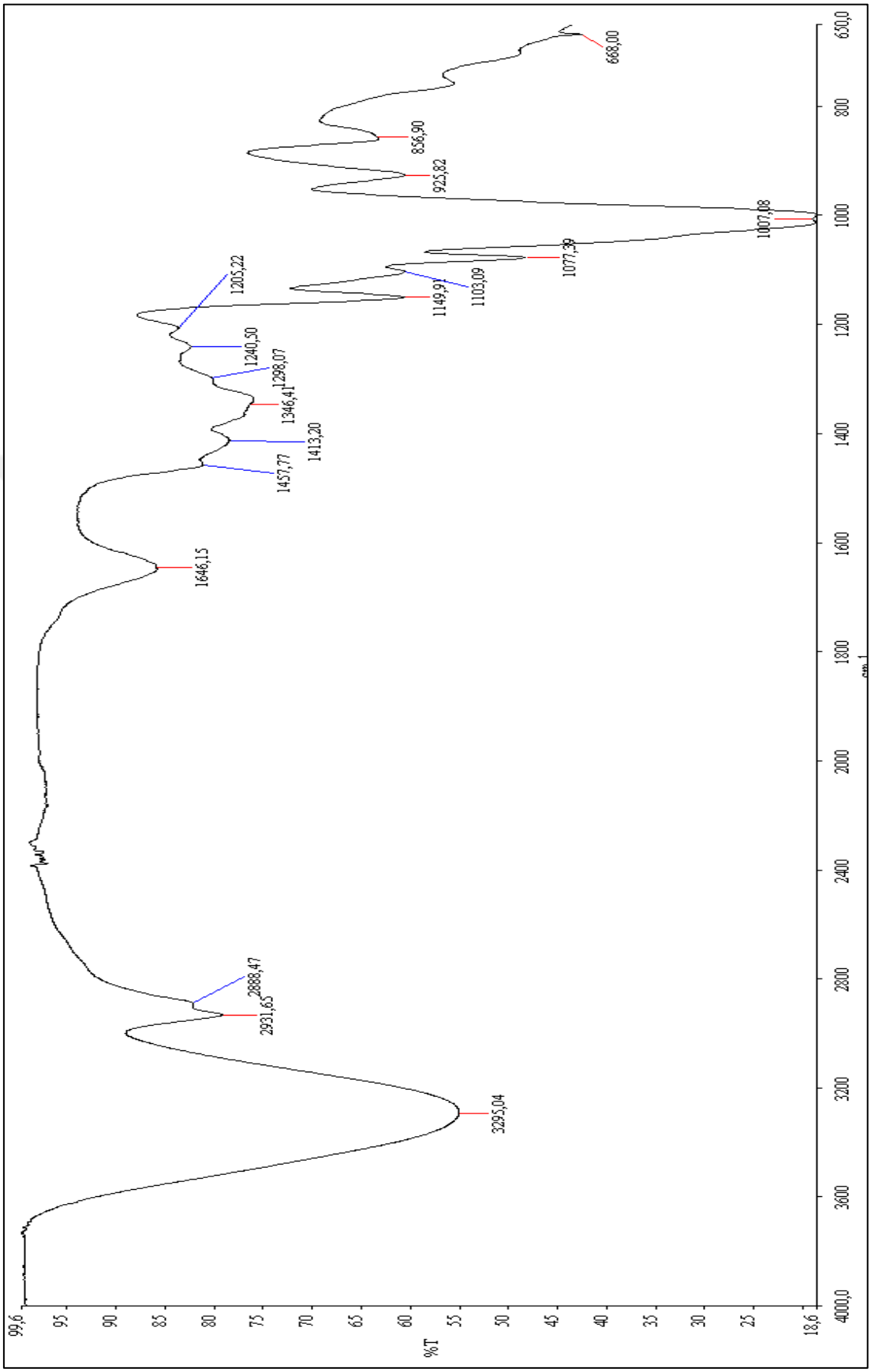
Şekil C.1. % 0 Jelatin içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu



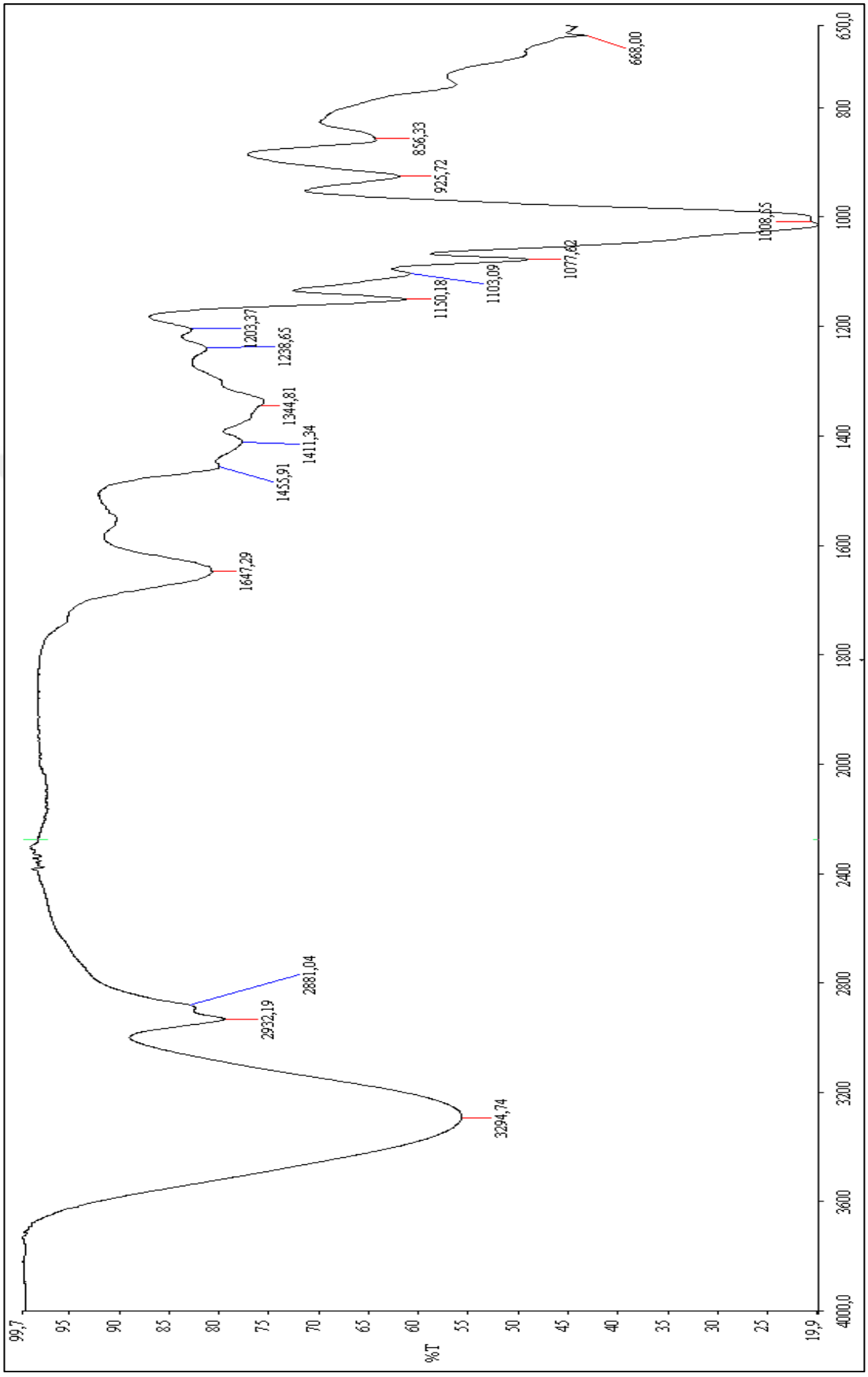
Şekil C.2. % 5 Jelatin içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu



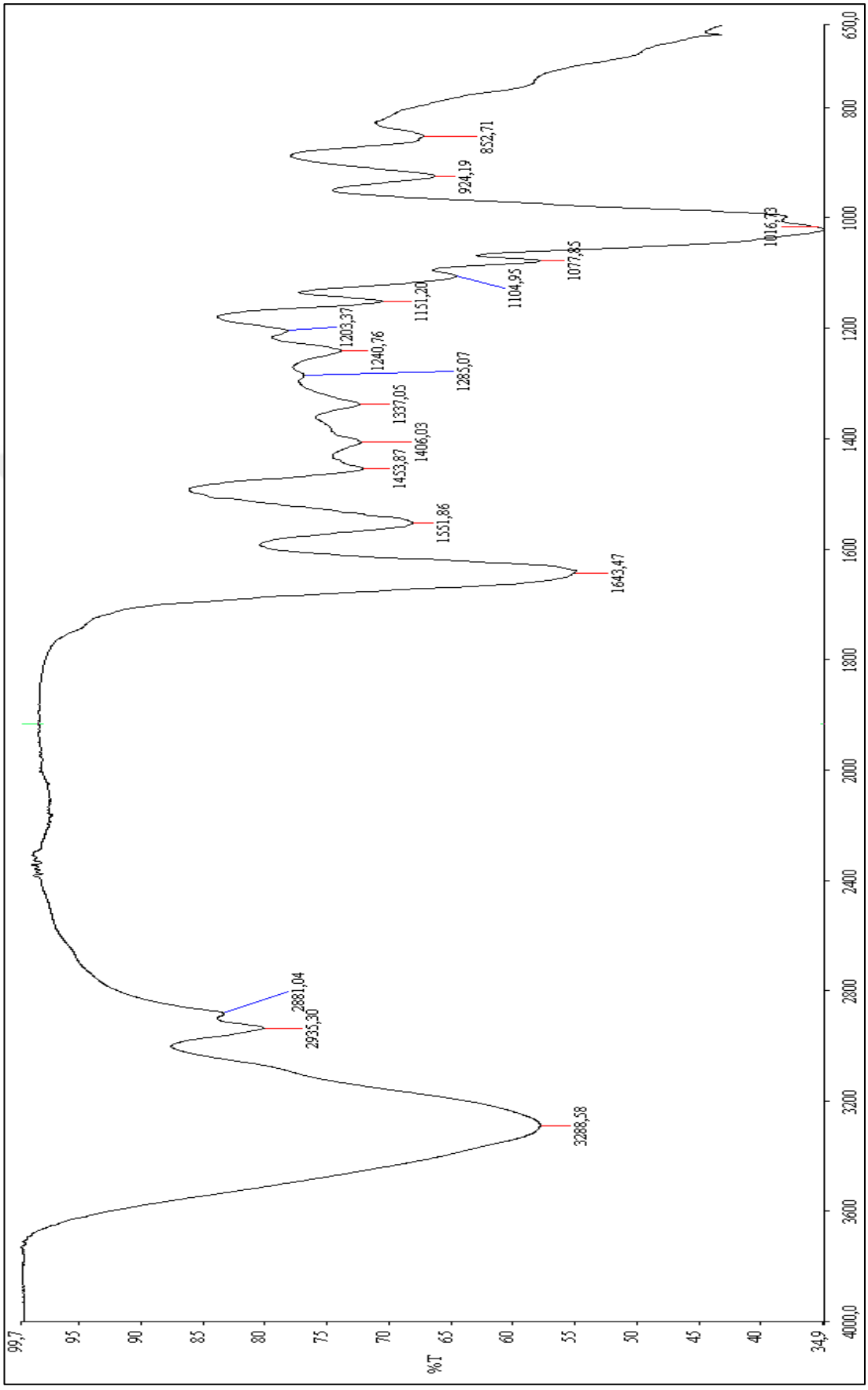
Şekil C.3. % 20 Jelatin içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu



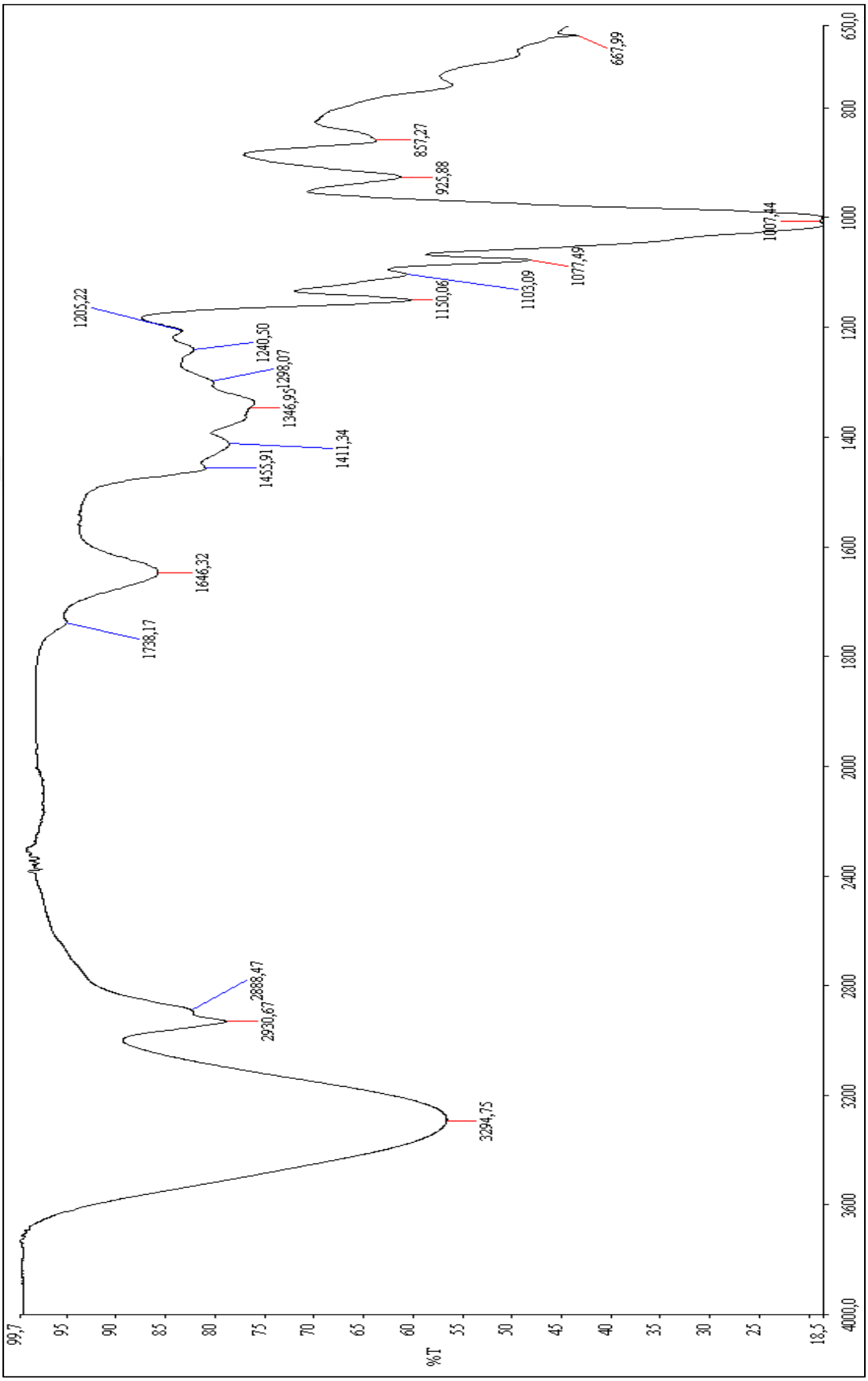
Şekil C.4. % 0 Jelatin, TBC içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu



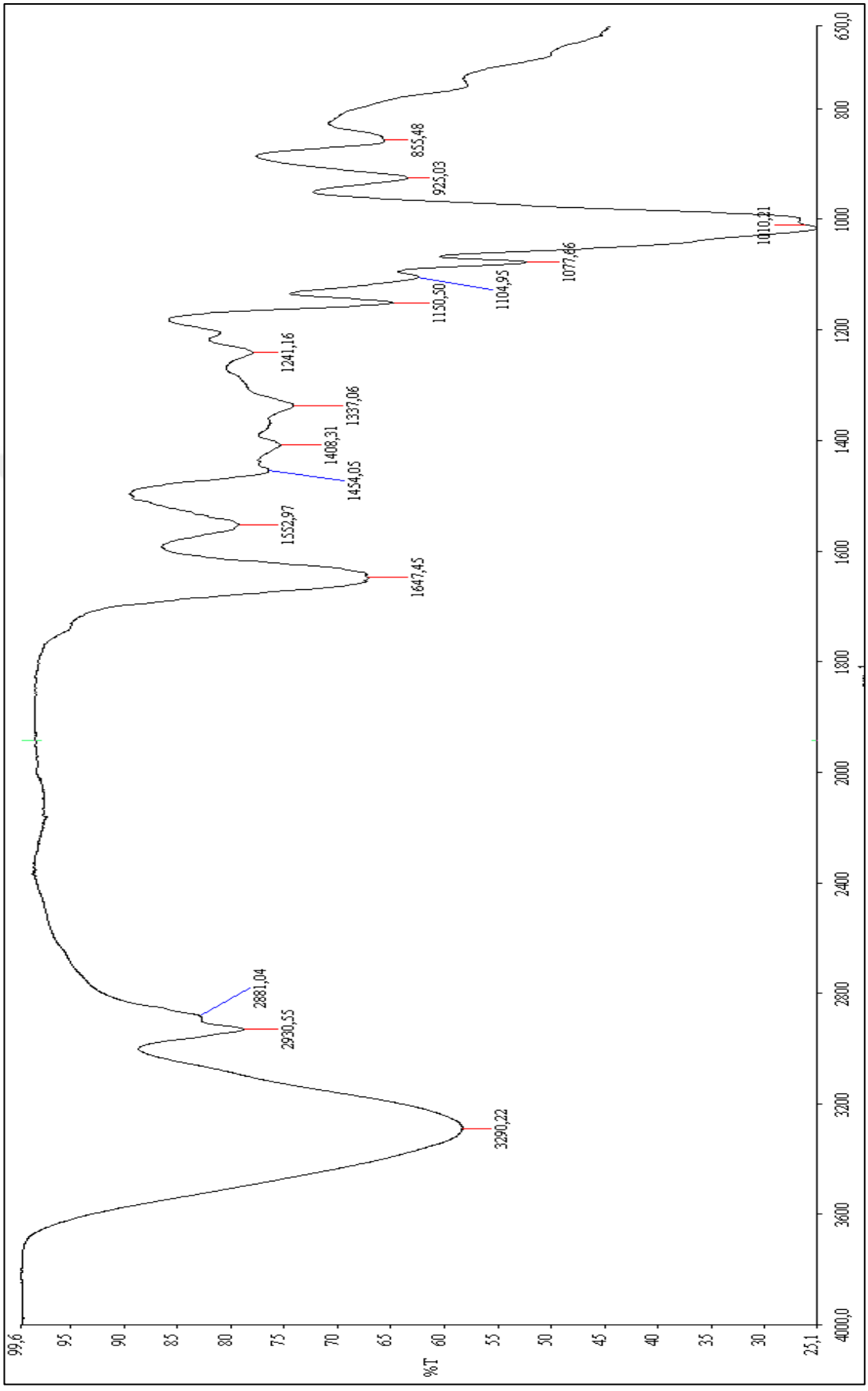
Şekil C.5. % 5 Jelatin, TBC içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu



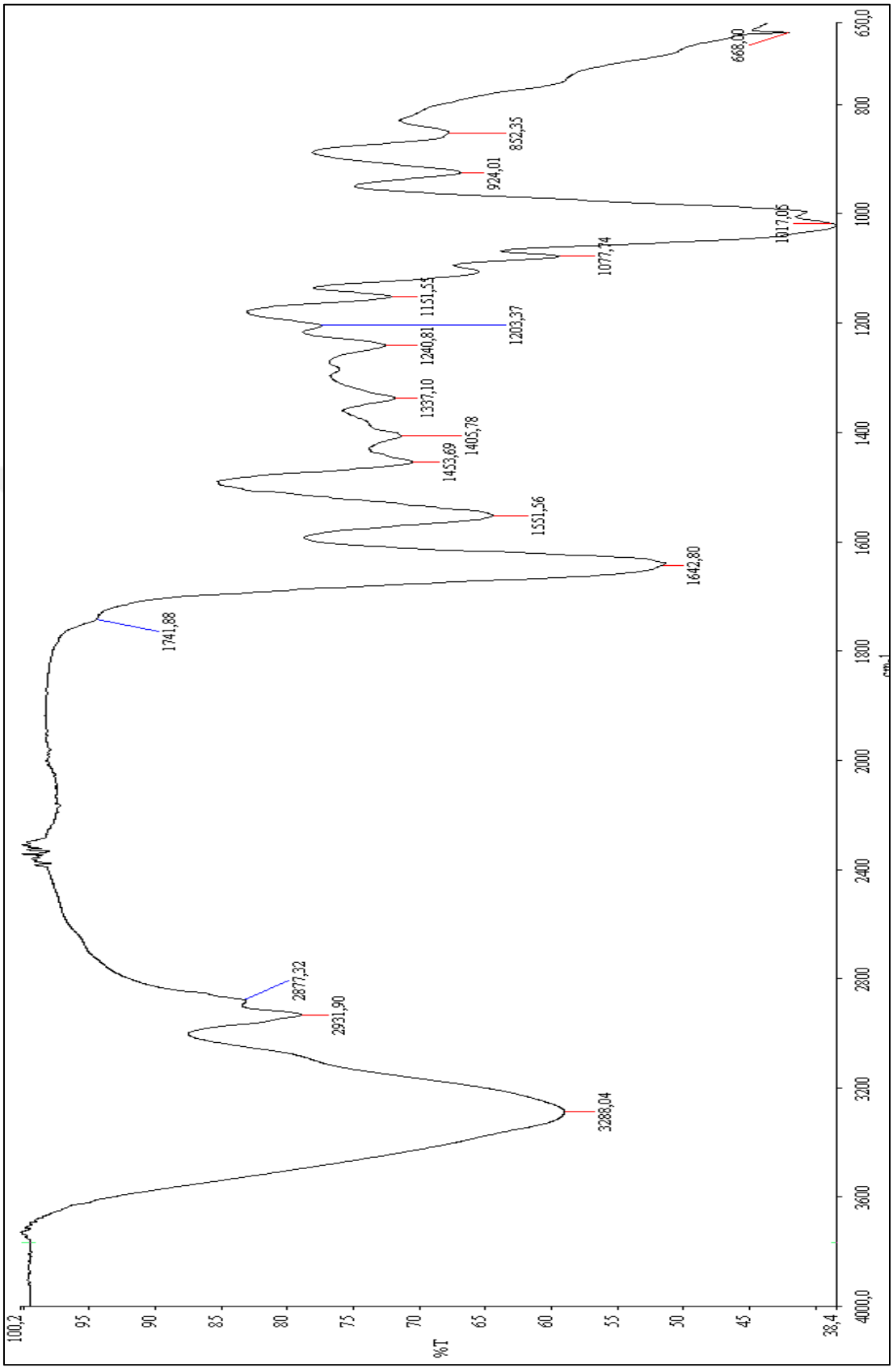
Şekil C.6. % 20 Jelatin, TBC içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu



Şekil C.7. % 0 Jelatin, TIDC içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu

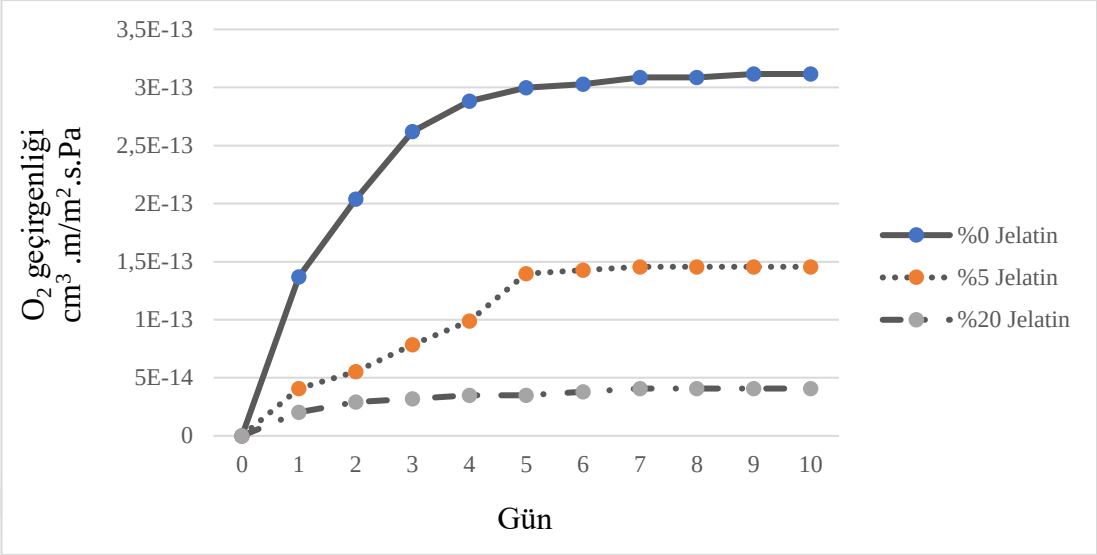


Şekil C.8. % 5 Jelatin, TIDC içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu

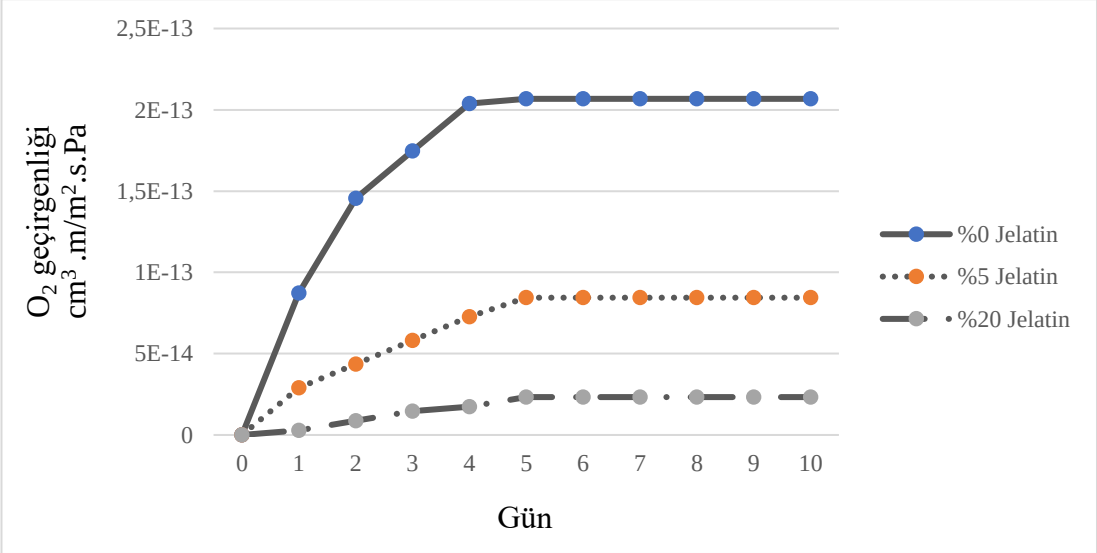


Şekil C.9. % 20 Jelatin, TIDC içeren glutensiz yenilebilir filmin FTIR spektrumu

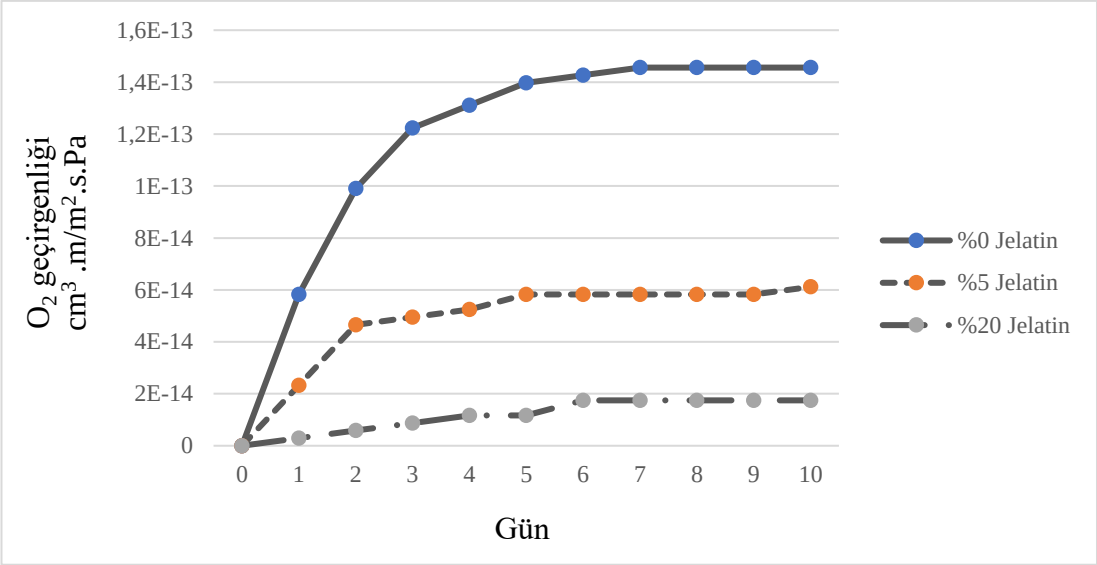
EK-D



Şekil D.1. Ko-plastikleştirici içermeyen farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait oksijen geçirgenliği değerleri



Şekil D.2. Ağırlıkça %3 TBC içeren farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait oksijen geçirgenliği değerleri



Şekil D.3. Ağırlıkça %3 TIDC içeren farklı jelatin oranlarında hazırlanmış glutensiz yenilebilir filmlere ait oksijen geçirgenliği değerleri

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Karakoyun O.**, Ozkoc S.O**.** Mechanical, physical and thermal properties of starch-gelatin composite edible films. 2nd Innovations in Food Packaging, Shelf Life and Food Safety Conference 2017, Münih, Almanya, 2017.

[2] **Karakoyun O.**, Özkoç S.Ö. Nişasta-jelatin yenilebilir kompozit filmlerin mekanik, fiziksel ve termal özellikleri. 10. Gıda Mühendisliği Kongresi, Antalya, 2017.

[3] **Karakoyun O.**, Ozkoc S.O**.** Quality of gluten-free cookies wrapped with gluten-free edible films during storage. 3rd International Conference on Food & Beverage Packaging, p: 57, Roma, İtalya, 2018.

[4] **Karakoyun O.,** Özkoç S.Ö. Jelatin konsantrasyonu ile ko-plastikleştirici tipinin nişasta-jelatin yenilebilir kompozit filmlerin bariyer ve termal özelliklerine etkisi. Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Eskişehir, Türkiye, 2018.

[5] **Karakoyun O.,** Özkoç S.Ö**.**, Glutensiz kurabiyelerin raf ömürlerinin arttırılmasında glutensiz yenebilir filmlerin kullanım olanaklarının araştırılması, Kocaeli Bilimsel Araştırma Projesi, 2017/005, 2017-2018.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Bursa' da doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Bursa' da tamamladı. 2014 yılında, Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nden mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojileri Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Mart 2019 tarihinden itibaren Ravago Petrokimya Üretim A.Ş. Arge Merkezi' nde Arge Mühendisi olarak çalışmaktadır.