

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENEBİLİR FİLMLEİN SU BUHARI
GEÇİRGENLİĞİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİNİN
İNCELENMESİ

Ahmet ETÇİ

T909/1-1

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

1997

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

T909

**YENE BİLİR FİMLERİN SU BUHARI GEÇİRGENLİĞİNİN
SICAKLIKLA DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet ETÇİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

1997

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENEBİLİR FİMLERİN SU BUHARI GEÇİRGENLİĞİNİN
SICAKLIKLA DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Ahmet ETÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından ... (.....) not takdir edilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erol AYRANCI
(Danışman)



Prof. Dr. Güler AYRANCI



Prof. Dr. Tevfik BARDAKÇI



ÖZ

**YENEİLİR FİMLERİN SU BUHARI GEÇİRGENLİĞİNİN
SICAKLIKLA DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet ETÇİ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Erol AYRANCI
Haziran 1997, 61 Sayfa

Bu çalışmada, selüloz bazlı yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine sıcaklığın ve filmlerin yapısına eklenen stearik asit ve çeşitli trigliseritlerin etkisi incelenmiştir.

Araştırmanın sonucunda, sıcaklığın artmasıyla yenebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızlarının arttığı, permeans ve permeabilite değerlerinin ise azaldığı görülmüştür. Ayrıca yenebilir filmlerin yapısına eklenen stearik asitin filmlerin su buharı geçirgenliğini azalttığı sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Yenebilir film, su buharı geçirgenliği, denge bağıl nemi, saf suyun buhar basıncı.

ABSTRACT

THE EXAMINATION OF VARIATION IN WATER VAPOR TRANSMISSION OF EDIBLE FILMS WITH TEMPERATURE

Ahmet ETÇİ

M.S. in Chemistry
Adsiver: Prof.Dr.Erol AYRANCI
June 1997, 61 pages.

In this work, the effects of temperature, presence and amount of stearic acid and some triglycerides on water vapor permeability of cellulose based-edible films were examined.

It was found that as the temperature increases, water vapor transmission rates of edible films increase, but permeance and permeability values decrease. In addition, it was concluded that stearic acid added as an additive to film composition causes a decrease in the water vapor permeability of films.

KEY WORDS : Edible films, water vapor transmission, equilibrium relative humidity, vapor pressure of pure water.

ÖNSÖZ

Yenebilir filmlerin gıdaların korunmasındaki önemi ve uygulamalarını inceleyen çalışmaların sayısı artmaktadır. Yapılan çalışmalarda yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine sıcaklığın etkisini inceleyen fazlaca çalışmaya rastlanmadığından dolayı bu konuyla ilgili bir çalışma yapılması planlanmıştır. Bunun yanında yenebilir filmlerin su buharı geçirgenlik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar da denenmiştir.

Bana çalışmalarında destek sağlayan başta danışman hocam Sayın Prof.Dr.Erol AYRANCI 'ya ve Kimya Bölümü'nün diğer Öğretim Üyesi ve Elemanlarına ve proje desteği sağlayan Akdeniz Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRCT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SIMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Yenebilir Filmler Hakkında Genel Bilgi	1
1.2. Yenebilir Filmlerin Özellikleri	2
1.3. Yenebilir Gıda Filmlerinin Avantajları	4
1.4. Su Buharı Geçirgenliğine Etki Eden Faktörler ve Bu Konuda Yapılmış Bazı Çalışmalar	5
1.4.1. Yenebilir Filmlerin Yapısının Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi	6
1.4.2. Yenebilir Filmlerin Hazırlanma Tekniğinin Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi	7
1.4.3. Yenebilir Filmlere Eklenen Çeşitli Katkı Maddelerinin Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi	8
1.4.4. Yenebilir Filmlerin Kalınlığının Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi	9
1.4.5. Ortamın Sıcaklığının Yenebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi	9
1.4.6. Filmlerin İki Tarafındaki Bağıl Nem Farkının Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi	10
1.5. Araştırmanın Amacı	10
2. MATERYAL VE METOD	11
2.1. Materyal	11
2.2. Metod	12
2.2.1. Film Yapıcı Çözeltilerin Hazırlanması	12
2.2.2. Film Tabakaların Hazırlanması	12
2.2.3. Sabit Nem Ortamı Sağlayan Doymun KCl Çözeltisinin Hazırlanması	12
2.2.4. Su Buharı Geçirgenliğinin Ölçülmesi	13
2.2.5. Film Kalınlıklarının Ölçülmesi	14
2.2.6. Su Buharı Geçirgenlik Değerleri ve Bu Değerlerin Hesaplanması	14

3.BULGULAR	17
3.1.Yenebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenliğine Sıcaklık ve Stearik Asit Miktarının Etkisi	17
3.1.1.Stearik Asit İçermeyen Filmler	17
3.1.2.%5 Stearik Asit İçeren Filmler	19
3.1.3.%15 Stearik Asit İçeren Filmler	21
3.1.4.%25 Stearik Asit İçeren Filmler	23
3.1.5.%40 Stearik Asit İçeren Filmler	25
3.2.Yenebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenliğine Sıcaklık ve Trigliserit Etkisi	27
3.2.1.Tristearin İçeren Filmler	27
3.2.2.Tripalmitin İçeren Filmler	29
3.2.3.Trilaurin İçeren Filmler.....	31
4.TARTIŞMA	34
5.SONUÇ	39
6.ÖZET	40
7.SUMMARY	41
8.KAYNAKLAR	42
9.EKLER	45
EK-1a: Şekil 3.1.a 'daki grafiğe ait veriler	46
EK-1b: Şekil 3.1.b 'deki grafiğe ait veriler	47
EK-2a: Şekil 3.2.a 'daki grafiğe ait veriler	48
EK-2b: Şekil 3.2.b 'deki grafiğe ait veriler	49
EK-3a: Şekil 3.3.a 'daki grafiğe ait veriler	50
EK-3b: Şekil 3.3.b 'deki grafiğe ait veriler	51
EK-4a: Şekil 3.4.a 'daki grafiğe ait veriler	52
EK-4b: Şekil 3.4.b 'deki grafiğe ait veriler	53
EK-5a: Şekil 3.5.a 'daki grafiğe ait veriler	54
EK-5b: Şekil 3.5.b 'deki grafiğe ait veriler	55
EK-6a: Şekil 3.6.a 'daki grafiğe ait veriler	56
EK-6b: Şekil 3.6.b 'deki grafiğe ait veriler	57
EK-7a: Şekil 3.7.a 'daki grafiğe ait veriler	58
EK-7b: Şekil 3.7.b 'deki grafiğe ait veriler	59
EK-8a: Şekil 3.8.a 'daki grafiğe ait veriler	60
EK-8b: Şekil 3.8.b 'deki grafiğe ait veriler	60
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

- A : Film alanı
d : Film kalınlığı
 $P_{H_2O}^0$: Saf suyun buhar basıncı
 P_1 : İç basınç
 P_2 : Dış basınç
t : Zaman
w : Ağırlık artışı

Kısaltmalar

- BASBGH : Birim alanın su buharı geçirgenlik hızı
HPMC : Hidroksipropil metil selüloz
MC : Metil selüloz
SA : Stearik asit
SBGH : Su buharı geçirgenlik hızı
PEG 200 : Polietilen glikol 200

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. : SA içermeyen filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	18
Şekil 3.2. : %5 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	20
Şekil 3.3. : %15 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	22
Şekil 3.4. : %25 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	24
Şekil 3.5. : %40 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	26
Şekil 3.6. : Tristearin içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	28
Şekil 3.7. : Tripalmitin içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	30
Şekil 3.8. : Trilaurin içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği	32
Şekil 4.1. : SA içermeyen ve %5 SA, %15 SA, %25 SA ve %40 SA içeren filmlerin (a) BASBGH, (b) permeans ve (c) permeabilite değerlerinin sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 4.2. : 5, 15, 25 ve 35 °C'lerde filmlerin (a) BASBGH, (b) permeans ve (c) permeabilite değerlerinin SA yüzdesi ile değişimi	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. : Farklı sıcaklıklarda KCl ün sağladığı % bağıl nem ve su buharı basıncı değerleri ile bu sıcaklıklardaki saf suyun buhar basıncı değerleri	16
Çizelge 3.1. : SA içermeyen filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	19
Çizelge 3.2. : %5 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	21
Çizelge 3.3. : %15 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	23
Çizelge 3.4. : %25 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	25
Çizelge 3.5. : %40 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	27
Çizelge 3.6. : Tristearin içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	29
Çizelge 3.7. : Tripalmitin içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	31
Çizelge 3.8. : Trilaurin içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri	33

1. GİRİŞ

1.1. Yenebilir Filmler Hakkında Genel Bilgi

Yenebilir gıda filmi yenebilir gıda maddelerinden yapılan, nem, oksijen ve katı hareketliliğine karşı bariyer özelliği gösteren ince bir tabaka olup, tüketici tarafından gıda ile birlikte yenebilmektedir.

Gıda maddesinin çeşitli etkilerden korunarak kalitesinin uzun süre bozulmadan kalması ve sağlıklı bir şekilde tüketilmesi son derece önemlidir. Gıda maddesinin yapısındaki su ve ortamdaki su buharı miktarları, ayrıca sıcaklık değişimleri bozulmayı etkileyen faktörler arasında yer alır. Bu faktörlerin kontrol altına alınması için bir çok teknik denenmiş, bu amaçla içerdiği değişik materyallerle aynı zamanda besin ögesi olan yenebilir filmler kullanılmıştır. Gıdanın bozulmasını hızlandıran su miktarının belirli bir seviyede tutulması, bunun için de filmlerin su buharı geçirgenliğinin mümkün olduğunca az olması gerekir.

Gıda ürünü ile atmosfer arasındaki su buharı geçiş hızı, yenebilir film ya da diğer paketlenme materyalleri ile azaltılabilir. Buna karşın özellikle heterojen gıda ürünlerinde farklı katmanlar arasında istenmeyen nem transferini önlemek çok daha zordur. Gıda ürününün içine sentetik bir materyalin konması düşünülemez. Gıda ürünü düşük sıcaklıkta saklamak veya ürünü oluşturan katmanlardan yüksek su aktivitesine sahip olanın aktivite değerini diğeriyle aynı seviyeye getirmek bilinen yoldur. Yüksek su aktivitesi tuz veya poliol gibi nem çekiciler kullanılarak düşürülebilir. Kullanılacak nem çekicinin miktarının sınırlı olması gerektiği gözönüne alınırsa yöntemin kullanım alanının dar olduğu kolayca anlaşılabilir. Ayrıca katmanlar arasındaki su aktivitesi farkı olduğu sürece suyun difüzyonu önlenemez. İkinci ve en etkili yöntem ise, gıdanın katmanları arasına yenebilir filmlerin yerleştirilmesidir.

Gıdanın su aktivitesi ve su içeriği kimyasal ve enzimatik reaksiyonlarda önemli rol oynamaktadır. Su, ortamda üç değişik etki yapabilir. Çözücü olarak davranabilir, taşıyıcı olabilir veya doğrudan reaksiyonda yer alabilir.

Gıda içerisindeki katmanlar arasında veya gıda ile dış atmosfer arasındaki nem transferi, suyun farklı noktalarda farklı kimyasal potansiyele sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Su aktivitesi bu kimyasal potansiyelin bir ölçüsüdür. Nem transferi, yüksek su aktivitesine sahip fazdan, düşük su aktiviteli faza doğru gerçekleşir. (Biquet ve Labuza 1988).

1.2. Yenebilir Filmlerin Özellikleri

Yenebilir gıda filmlerinin günlük hayatta kullanımı yeni değildir. Örneğin, turuncgillerin balmumu ile kaplandığı öteden beri bilinmektedir. Fakat gıdaların raf ömrünü uzatmak üzere yenebilir filmlerin kullanımı ve bu konuda yapılan çalışmalar yeni sayılabilir. Yenebilir filmler hakkında yapılan çalışmalar son otuz yıl içerisinde hız kazanmasına rağmen sonuçların patentli olması dolayısıyla filmlerin özellikleri hakkında bilgi eksikliği vardır.

Yenebilir gıda filmlerinde kullanılan materyaller (a) Proteinler (jelatin, kazein, zein v.b.), (b) Selüloz, nişasta ve dekstrin bazlı maddeler, (c) Vakslar, yağlar, monogliseritler ve türevleri, (d) Değişik materyallerin karışımı şeklinde gruplandırılabilir.

Bunların yanında filmlerin yapısına çeşitli katkı maddeleri de eklenebilir. Katkı maddelerinin kullanılmasında dikkat edilecek nokta, filmin su buharı, oksijen, karbondioksit geçişini ve katı transferini azaltıcı yönde davranmasının sağlanmasıdır. Katkı maddesi olarak organik asitler, sorbik asit, pimarisin gibi antimikrobiyal, tokoferoller, askorbil palmitat gibi antioksidant maddeler kullanılabilir. (Guilbert 1986).

Yenebilir film yapımında kullanılan materyallerin, tüketicilerin kabul edebileceği bir lezzete sahip olmaları ve tutulduklarında ya da depolama sırasında çatlamamaları veya parçalanmamaları için esnek bir yapıya sahip olmaları gerekir. Yenebilir filmlerin mekanik, bariyer, duysal ve besleyici özelliklerini geliştirmek için plastikleştiriciler, antimikrobiyal, antioksidant, tatlandırıcı ve ışık-enerji emici gibi katkı maddeleri film çözeltisine eklenebilir.

Yenebilir gıda filmleriyle veya kaplama yoluyla gıda ürününün istenilen kısımlarına antimikrobiyal ve antioksidant meddeler yerleştirilebileceği belirtilmiştir. (Guilbert 1986).

Yenebilir filmlere eklenen katkı maddesinin, filmlerin su buharı, gaz ve katı geçiş hızını artırıcı yönde davranmaması gerekir. Katkı maddelerinin su, gaz ve katı geçirgenliğine etkisinin maddenin kimyasal yapısına, film içerisindeki homojenliğine ve filmi oluşturan polimerlerle olan etkileşimine bağlı olduğu bulunmuştur. (Kester ve Fennema 1986)

Yenebilir filmlerde kullanılan plastikleştiriciler son derece önemlidir. İdeal bir plastikleştiricinin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar ;

1.Ucuz olması

2.İyi karışması

3.Yapıyı bozmaması

4.Mobilitesinin yüksek olması

5.Gaz ve su buharı geçirgenliğini artırıcı yönde davranmamasıdır

(Guilbert 1986)

Plastikleştiriciler hidrojen bağları ve moleküller arası etkileşimlerle filmlerin permeabilite değerlerini artırır. Sorbitol, gliserol, PEG 200 ve PEG 400 plastikleştiricilerinin su buharı geçirgenliğine etkisi karşılaştırıldıklarında sorbitol

en az, gliserol en fazla ve PEG 200 ve PEG 400 orta derecede su buharı geçirgenliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca PEG 400, PEG 200 'den daha az su buharı geçirgenliğine sahiptir. (J.M. Krochta 1994). Bu konuda laboratuvarımızda kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiş ve PEG 'ün molekül ağırlığının filmlerin su buharı geçirgenliğine etkisi incelenmiştir (Ayrancı, vd. 1997).

Gıda sanayisinde kullanılan plastikleştiriciler şu şekilde gruplandırılabilir ;

- a. Mono-, di- ve oligo sakkaritler (genelde glikoz, fruktoz-glikoz şurupları, bal vb.),
- b. Polioller (sorbitol, gliserol, gliseril türevleri, polietilen glikol vb.),
- c. Lipidler ve türevleri (yağ asitleri, monoglisidler ve ester türevleri, fosfolipidler, yüzey aktif maddeler vb.),

1.3. Yenebilir Gıda Filmlerinin Avantajları

Polimer sanayinin, paketlenme için ürettiği geleneksel sentetik polimerlerin yenebilir filmlerden daha üstün fiziksel ve bariyer özelliklere sahip olduğu göz önüne alınırsa, yenebilir filmlerin kullanımının yaygınlaşmamasının sebebi anlaşılabilir. Fakat, özellikle son birkaç yılda hız kazanan araştırmalar sonucu üstün özelliklere sahip yenebilir gıda filmi yapılmakta veya yapılmış filmlerin mekanik ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Yenebilir filmlerin, yenemiyen paketlenme ürünlerine göre avantajları şunlardır :

1. Filmler, gıda ürünüyle birlikte tüketilebileceği için çevre kirliliğine yol açmaz.
2. Filmler ürünle birlikte tüketilmesinde bile, doğal maddelerden oluştuğu için kolayca bozunup doğaya geri dönebilir

3. Koku, renk ve tatlandırıcılarla zenginleştirilen filmler, ürünlere ek aroma ve koku verirler.
4. Filmler ürünlerin besleyici değerini artırmaktadır. Bu özellikle proteinlerden yapılmış filmler için geçerlidir.
5. Filmler heterojen gıdalarda, gıda içi nem, yağ ve katı geçişlerini önlemede mükemmel sonuçlar vermektedirler.
6. Yenebilir filmler, antimikrobiyal ve antioksidant maddeleri taşıyabilir. İstenecek kısımda lokal bir koruma sağlar.
7. Filmler, mikrokapsülleme yoluyla gıda ürünündeki uçucu bazı kokuların korunmasını sağlar.
8. Yenebilir gıda filmleri, sentetik filmlerle kullanılması durumunda yenebilen film gıdanın iç kısmında gıdayla direkt temas halinde kullanılır.

1.4. Su Buharı Geçirgenliğine Etki Eden Faktörler ve Bu Konuda Yapılmış Bazı Çalışmalar

Gıdalardaki su aktivitesi veya su içeriği kimyasal ve enzimatik bozunma reaksiyonlarında önemli rol oynamaktadır (Labuza 1980). Kuru gıdalar için maksimum dayanıklılık 0.2-0.3 su aktivitesi değerlerinde olmaktadır. Bu değerlerin üzerinde kimyasal ve enzimatik reaksiyonların hızının artmakta olduğu, ayrıca enzimatik olmayan kararma ve vitamin, pigment, yağ bozunma reaksiyonlarının da başladığı tespit edilmiştir (Labuza 1984).

Su, gıdanın bozunma reaksiyonlarında çözücü, taşıyıcı ve reaktif olarak rol oynamaktadır. Paketlenmiş gıdalarda su hareketliliğinin kontrolünün gıda kalitesi, dayanıklılığı ve sağlığa uygunluğu açısından çok önemli olduğu bilinmektedir.

Dış ortam ile yenebilir filmlerin bozunmasını engellemeye çalıştığı gıda arasında her zaman için belirli bir su buharı geçirgenliği vardır. Bu değer minimumda tutulması gerekir.

Yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine etki eden faktörler şunlardır ;

1. Yenebilir filmlerin yapısı
2. Yenebilir filmlerin hazırlanma tekniği
3. Filmlerin içermiş olduğu çeşitli katkı maddeleri
4. Yenebilir filmlerin kalınlığı
5. Ortamın sıcaklığı
6. Filmlerin iki tarafındaki bağıl nem farkı

1.4.1. Yenebilir Filmlerin Yapısının Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi

Yenebilir filmlerin yapısı, su buharı geçirgenliğine etki eden faktörlerin başında gelir. Filmlerin yapısında çok değişik materyaller kullanılabilmektedir. Kullanılan her materyal filme değişik özellikler kazandırır. Ayrıca filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözücüler ve kullanılan suyun miktarı da önemlidir

Filmi oluşturan materyallerde hidrofilik özellikteki kısımlar ağırlıktaysa, su buharı geçirgenliği fazla olacaktır. Hidrofobik özellikteki kısımlar çoğunlukta ise filmlerin su buharı geçirgenliği azalacaktır.

Metilselüloz, hidroksipropilmetil selüloz ve yağ asitlerini Kamper ve Fennema (1989), karboksimetil selüloz, yağ asit esterleri, mono- ve di- gliseritleri Chu (1986), kazein, monogliserit ve parafini Krochta (1989), protein, waks ve yağ asitlerini Guilbert (1986), zein ve asetil monogliseritleri Cosler (1957) film yapımlarında kullanmışlardır

Selüloz bazlı filmler mükemmel oksijen ve hidrokarbon bariyerleridir (Park ve Weller 1993). Su buharı geçirgenliği ise lipid eklenerek geliştirilmeye çalışılmıştır. Vakslar ve yağ asitleri su buharı geçirgenliğini sınırlamada çok etkilidir. Selüloz türevleri yağ asitleriyle birleştirildiğinde istenilen özelliklerde filmler elde edilebilir.

Film içerisindeki yağ asitlerinin karbon sayısı arttıkça uygulandığı gıdalardaki nem kaybının azaldığı, çalışılan yağ asitleri arasında en uzun hidrokarbon zincirine sahip 18 karbonlu stearik asitin nem kaybını azaltmada en etkin olduğu belirlenmiştir. (Tunç 1996).

Ayrancı ve Çetin (1995), değişen molekül ağırlıklarında HPMC ve MC filmlerin nem transferi özelliklerini incelemişler ve selüloz filmlere sırasıyla Pistacia Terebinthus (PT) protein izolesi ve PT yağı ekleyerek nem bariyer özelliklerinin ne şekilde değişeceğini gözlemişlerdir. Pistacia Terebinthus protein izolesi miktarı arttıkça filmlerin su buharı geçirgenliği de artmıştır. Protein izolesinin amino asit içeriğine bakıldığında, protein izolesinin büyük kısmını glutamik asit, aspartik asit ve arjinin gibi hidrofilik yapıları fazla olan amino asitlerin oluşturduğu görülmektedir. Bu da protein miktarının artması ile su buharı geçirgenliğinin artışı izah etmektedir. (Ayrancı ve Çetin 1995).

1.4.2. Yenebilir Filmlerin Hazırlanma Tekniğinin Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi

Yenebilir filmlerin hazırlanmasında başlıca iki teknik kullanılmaktadır. Bunlar kaplama ve emülsiyon teknikleridir. Emülsiyon tekniğiyle yapılan filmler kaplama tekniğiyle yapılan filmlerden daha üstün bariyer özelliklerine sahiptirler. Ayrıca emülsiyon tekniğiyle hazırlanan filmler daha esnek ve mekanik darbelere karşı daha dayanıklıdırlar.

Kaplama ve emülsiyon teknikleriyle yapılan, HPMC ve değişik yağ asitlerinden oluşan yenebilir filmlerin su buharı geçirgenlikleri Kamper ve Fennema tarafından incelenmiştir (1984). Stearik asit ve palmitik asit (C_{18} - C_{16}) karışımından oluşan film, kaplama tekniğiyle hazırlandığında su buharı geçirgenliği 43.9 g/m^2 iken emülsiyon tekniği ile hazırlandığında su buharı geçirgenliği 3.1 g/m^2 olmuştur. Bu değerlerden de anlaşıldığı üzere emülsiyon tekniği ile hazırlanan filmler çok daha iyi su buharı bariyeri özelliği göstermektedirler.

Ayrıca başka teknikler kullanılarak da yenebilir filmler hazırlanabilir. Örneğin Sian ve Ishak (1990) soya fasüyesinin sütünden değişik pH ortamlarında yenebilir filmler hazırlamışlardır. Bu amaçla soya fasüyesi sütü değişik ortamlarda $84 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış ve her 20 dakikada yüzeyde oluşan filmler alınarak kurutulmuştur.

1.4.3. Yenebilir Filmlere Eklenen Çeşitli Katkı Maddelerinin Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi

Yenebilir filmlerin mekanik, bariyer, duyusal ve besleyici özelliklerini geliştirmek için plastikleştiriciler, antimikrobiyal, antioksidant, tatalandırıcı ve ışık-enerji emici gibi katkı maddeleri film çözeltisine eklenebilir. Bazı bilim çevresince plastikleştiricilerin katkı maddesi olmadığı, filmin ana bileşenlerinden birisi olduğu kabul edilmektedir.

Hidrofilik filmlerin su buharı bariyer özelliklerini artırmak için karşı bağlayıcı ajanlar eklenmektedir. (Çetin 1995). Karşı bağlayıcı olarak CaCl_2 , laktik asit ve MgCl_2 , metilseluloz bazlı filmlere eklenerek permeans ve permeabilite değerleri incelenmiştir. CaCl_2 eklenerek yapılan filmin permeans ve permeabilite değerlerinin daha düşük olduğu bulunmuştur.

CaCl_2 'ün etkili bir karşı bağlayıcı olduğu bilinmektedir. (Avena-Bustillos ve Krochta 1993). Kalsiyum iyonunun film yapısına tutunup, protein-protein etkileşimini artırdığı böylece protein hareketliliğini azaltarak filmin su buharı geçirgenliğini azalttığı düşünülmektedir.

1.4.4. Yenebilir Filmlerin Kalınlığının Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi

Filmlerin kalınlıkları su buharı geçirgenliğine etki eden bir diğer faktördür. Film kalınlığı arttıkça su buharı geçirgenliği azalmaktadır. Filmlerin yenebilir özelliğinden dolayı filmlerin belirli bir kalınlıkta olması gerekir.

Yenebilir filmlerin kalınlıklarının su buharı geçirgenliğine etkisini inceleyen bir çalışma Biquet ve Labuza (1988) tarafından gerçekleştirilmiştir. Filmlerin kalınlıkları 0.612 mm'den 1.192 mm'ye artarken su buharı geçirgenliklerinin 3.21 g/day.m^2 'den 2.30 g/day.m^2 'ye azaldığı gözlenmiştir. Ancak, ileride bahsedileceği gibi kalınlık parametresini de içeren permeabilite değerlerinin kalınlığa bağlı olmayacağını burada vurgulamakta yarar vardır.

1.4.5 Ortamın Sıcaklığının Yenebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi

Gıdaların korunmasında ortamın sıcaklığı oldukça önemlidir. Aynı zamanda ortamın sıcaklığı yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğini ve mekaniksel özelliklerini oldukça etkileyen bir faktördür. Filmlerin yapısında belirli bir sıcaklıktan sonra esneme ve yumuşama gözlenebilir.

Literatürde, yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine sıcaklığın etkisini inceleyen çalışma sayısı fazla değildir. Bu konuyla ilgili olarak Kamper ve Fennema 'nın (1984) çalışması örnek olarak verilebilir. Stearik asit ve palmitik asit karışımından oluşan yenebilir filmlerin 40°C , 25°C , 5°C ve -19°C 'lerdeki su

buharı geçirgenlik değerleri zamana göre incelenmiştir. Sonuç olarak 25°C 'deki su buharı geçirgenlik değerinin en az olduğu grlmştir

1.4.6. Filmlerin İki Tarafındaki Bağıl Nem Farkının Su Buharı Geçirgenliğine Etkisi

Su buharı geçirgenliğine etki eden diğer önemli bir etken filmin iki tarafındaki bağıl nem farkıdır. Su buharı, bağıl nemin fazla olduğu taraftan az olduğu tarafa film üzerinden geçer. Bağıl nem farkı ne kadar fazla olursa su buharı geçirgenliği o kadar fazla olmaktadır. Bazı filmler, özellikle selüloz bazlı olanlar nem miktarı artıkça şişerek elastikleşirler ve su buharı geçirgenlik değeri artar

Sabit sıcaklıkta değişen bağıl nem ortamlarında filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri incelenmiştir. (Kamper 1984). Dış ortamın % bağıl nemi 97 'den 90, 65 ve 43 'e doğru azalırken; su buharı geçirgenliğinde belirgin bir azalma grlmştir.

1.5. Araştırmanın Amacı

Selüloz bazlı yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine sıcaklığın etkisinin incelenmesi tezin en önde gelen amacıdır. Sıcaklık faktörü ile birlikte yağ asiti olarak değişen miktarlardaki stearik asit ve çeşitli trigliseritlerin etkilerinin incelenmesi de amaçlar arasındadır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Film yapımında kullanılan molekül ağırlığı 86.000 olan metilselüloz (MC) Sigma'dan alınmıştır. Film plastikleştiricisi olarak kullanılan polietilen glikol (PEG) 400 ve film yapımında kullanılan stearik asit (SA) ile tristearin, trilaurin ve tripalmitin yine Sigma'dan temin edilmiştir. Film çözeltilerinin hazırlanmasında Merck'in %95'lik etanolü çözücü olarak kullanılmıştır.

İstenen nem ortamı Sigma'dan alınmış olan potasyum klorür ile sağlanmıştır. Desikant olarak Sigma ACS kalsiyum klorür kullanılmıştır.

Bütün çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır.

Film çözeltilerinin homojenize edilmesinde Ultra-turrax T25 marka homojenizatör kullanılmıştır. Film çözeltileri içerisindeki hava kabarcıklarını çıkartmak amacıyla Nüve EV 018 marka vakum etüvü kullanılmıştır. Film çözeltilerini 20x20 cm'lik cam tabakalara yaymak için Camag marka ince tabaka kromotografisinin film yayma ünitesi kullanılmıştır.

Sabit bağıl nem ortamının sağlandığı desikatörler, ± 0.1 °C hassasiyette sabit sıcaklık ortamı sağlayan Sanyo MIR 152 marka inkübatöre yerleştirilmiştir. Tartımlar ± 0.1 mg hasasiyetteki Chyo JL-200 marka elektronik terazi ile gerçekleştirilmiştir. Film kalınlıkları ± 0.001 mm hassasiyetli Mitutoyo M820-25 marka el mikrometresi ile ölçülmüştür. Tabakalara yayılan film çözeltilerinin kurutulması amacıyla Memmert marka etüv kullanılmıştır.

2.2. Metod

2.2.1. Film Yapıcı Çözeltilerin Hazırlanması

3 gram metilselüloz, 100 mL yaklaşık 60 °C sıcaklıktaki çözücü içerisinde çözülmüştür. Çözeltiye plastikleştirici olarak polietilen glikol 400 'den 1 mL eklenerek 24.000 dev /dak. da beş dakika süreyle homojenize edilmiştir. Stearik asit veya trigliseritler istenilen oranlarda eklendikten sonra tekrar homojenize edilmiştir.

Film çözeltileri içerisindeki hava kabarcıklarının çıkartılması amacıyla, çözeltiler 30 °C 'de vakum etüvünde maksimum vakumda tutulmuştur.

2.2.2. Film Tabakalarının Hazırlanması

İnce tabaka kromatografisinin cam tabakaları deterjanlı sıcak su ile yıkanıp destillenmiş sudan geçirildikten sonra etanol ile silinerek kurutulmuştur.

Vakum etüvünden alınan film çözeltileri yaklaşık 60 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Camag marka ince tabaka kromatografisinin yayıcı kısmının kalınlığı 0.3 mm 'ye ayarlanarak film çözeltileri 20x20 cm'lik cam tabakalara kaplanmıştır.

Kaplanan tabakalar 60 °C sıcaklıktaki etüvde yirmibeş dakika süreyle kurutulmuştur. Hazırlanan filmler bir gün laboratuvar ortamında bekletilmiştir.

2.2.3. Sabit Nem Ortamı Sağlayan Doygun KCI Çözeltisinin Hazırlanması

Sabit bağıl nem ortamı sağlamak amacıyla doygun potasyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti doygun olduğu sürece 5 °C, 15 °C, 25 °C ve 35 °C 'de sırasıyla 87.67, 85.92, 84.34 ve 82.95 bağıl nem ortamı

sağlamaktadırlar. (Labuza 1984). Bu doygun tuz çözeltisini hazırlamak için çözünürlüğüne bakılmış ve miktarların biraz daha fazlası kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Tabanda bir miktar çözünmemiş katı kalması sağlanarak çözeltinin sürekli doygun olmasından emin olunmuştur.

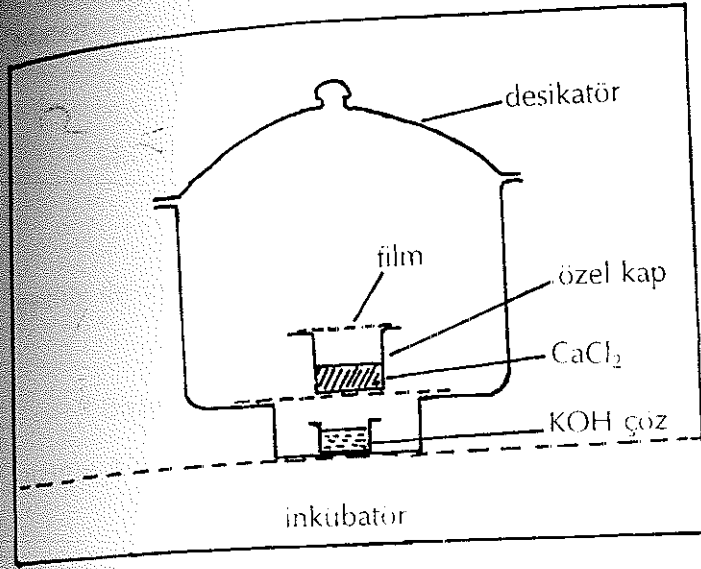
2.2.4. Su Buharı Geçirgenliğinin Ölçülmesi

Filmlerin su buharı geçirgenlikleri ASTM E96-93 metodu kullanılarak tespit edilmiştir. (ASTM 1993) Su buharı geçirgenliğini tespit amacıyla kullanılan özel kapların çapı 4 4 cm ve derinliği 4 cm olup üzerinde filmin kaplanabilmesi için bir oluk bulunmaktadır.

200 °C'lik sıcaklıkta bir saat kurutularak aktif hale getirilen desikant kalsiyum klorürden 3 g her bir kaba tartılarak konmuştur. Daha sonra, hazırlanan filmler tabakalarından dairesel olarak kesilmiş ve kapların üzerine konmuştur. Eritilen parafinle oluklar doldurularak filmin kabın ağzını sıkıca örtmesi sağlanmıştır. Bu yapılırken filmin doğal halinde kalmasına, fazlaca gerilmemesine veya gevşek olmamasına dikkat edilmiştir.

Desikantın hava ile temasının önleendiğinden emin olunduktan sonra kabın tartımı alınmıştır. Tartımları alınan kaplar, içinde doygun potasyum klorür çözeltisi içeren küçük beherler bulunan desikatörlere konmuştur.

Desikatörler Sanyo MIR 152 marka inkübatöre sırayla 5 °C, 15 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda konmuş, izleyen günlerde her yirmidört saatte bir kapların tartımı alınmıştır.



Şekil 2.1. Yenebilir filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerinin ölçümünde kullanılan deney düzeneği.

2.2.5. Film Kalınlıklarının Ölçümü

Film kalınlıkları, 0.001 mm duyarlıklı Mitutoyo M820-25 marka el mikrometresi ile filmin değişik noktalarından ölçülmüş ve bunların ortalaması alınmıştır.

2.2.6. Su Buharı Geçirgenlik Değerleri ve Bu Değerlerin Hesaplanması

Yenebilir filmlerinin su buharı geçirgenlik değerleri; su buharı geçirgenlik hızı (SBGH), birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı (BASBGH), permeans ve permeabilite değerleri olarak tanımlanabilir. (Krochta 1993)

Su Buharı Geçirgenlik Hızı (SBGH) ; Birim zamanda filmlerin su buharı geçirme miktarıdır. Su buharı geçirgenlik hızı, su buharı ağırlık artışının zamana karşı grafiği çizilerek, kararlı doğrusal bölgeye ulaşıldığında doğrunun

eğimi en küçük kareler metodu kullanılarak hesaplanmasıyla elde edilmiştir. Matematiksel olarak,

$$SBGH = \frac{\Delta w}{\Delta t} \quad (1)$$

eşitliği ile verilebilir. Burada Δw , Δt zaman aralığındaki ağırlık artışıdır

Birim Alanın Su Buharı Geçirgenlik Hızı (BASBGH) ; Su buharı hızının filmin alanına (A) bölünmesiyle elde edilir

$$BASBGH = \frac{SBGH}{A} = \frac{\Delta w}{A \cdot \Delta t} \quad (2)$$

Permeans ; Filmlerin birim alan ve birim basınç farkındaki su buharı geçirgenlik hızı olarak tanımlanır. Permeans, BASBGH 'nın filmin iki tarafındaki su buharı basıncı farkına bölünmesiyle elde edilir.

$$\text{Permeans} = \frac{BASBGH}{P_2 - P_1} = \frac{\Delta w}{A \cdot (P_2 - P_1) \Delta t} \quad (3)$$

Permeans değerleri hesaplanmasında filmlerle kaplanan kapların içerisindeki su buharı basıncı, P_1 , o bölümdeki desikant CaCl_2 varlığı nedeniyle sıfır olarak alınmıştır. Kabin dışındaki su buharı basıncı, P_2 , ise

$$\% \text{ denge bağıl nemi} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} \times 100 \quad (4)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Burada % denge bağıl nemi, KCl 'n desikatör ortamına sağladığı sıcaklıkla değişen bağıl nem , $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ saf suyun sıcaklıkla

değişen buhar basıncı ve P_{H_2O} da eşitlik (3) de P_2 olarak verilen desikatör ortamındaki su buharı basıncıdır.

Çalışılan dört sıcaklıktaki KCl 'ün sağladığı yüzde bağıl nem değerleri (Labuza, 1984) , saf suyun buhar basıncı değerleri (Rogers ve Mayhew, 1976) ve bu değerler kullanılarak eşitlik (4) den hesaplanan dış basınç değerleri Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Sıcaklık T (°C)	Yüzde bağıl nem	Saf suyun buhar basıncı, $P_{H_2O}^0$ (Pa.)	Dış basınç , P_2 (Pa)
5	87.67±0.45	872.3	764.8
15	85.92±0.33	1705	1465
25	84.34±0.26	3167	2671
35	82.95±0.25	5623	4664

Çizelge 2.1. Farklı sıcaklıklarda KCl ün sağladığı yüzde bağıl nem ve su buharı basıncı değerleri ile bu sıcaklıklardaki saf suyun buhar basıncı değerleri.

Permeabilite ; Yenebilir filmlerin birim alanında, birim basınç farkında ve kalınlığının birim uzunluğundaki su buharı geçirgenlik hızı olarak tanımlanır. Matematiksel olarak aşağıdaki eşitlikle verilebilir ;

$$\text{Permeabilite} = \text{Permeans} \times d = \frac{d \cdot \Delta w}{A (P_2 - P_1) \cdot \Delta t} \quad (5)$$

Burada d filmin kalınlığıdır.

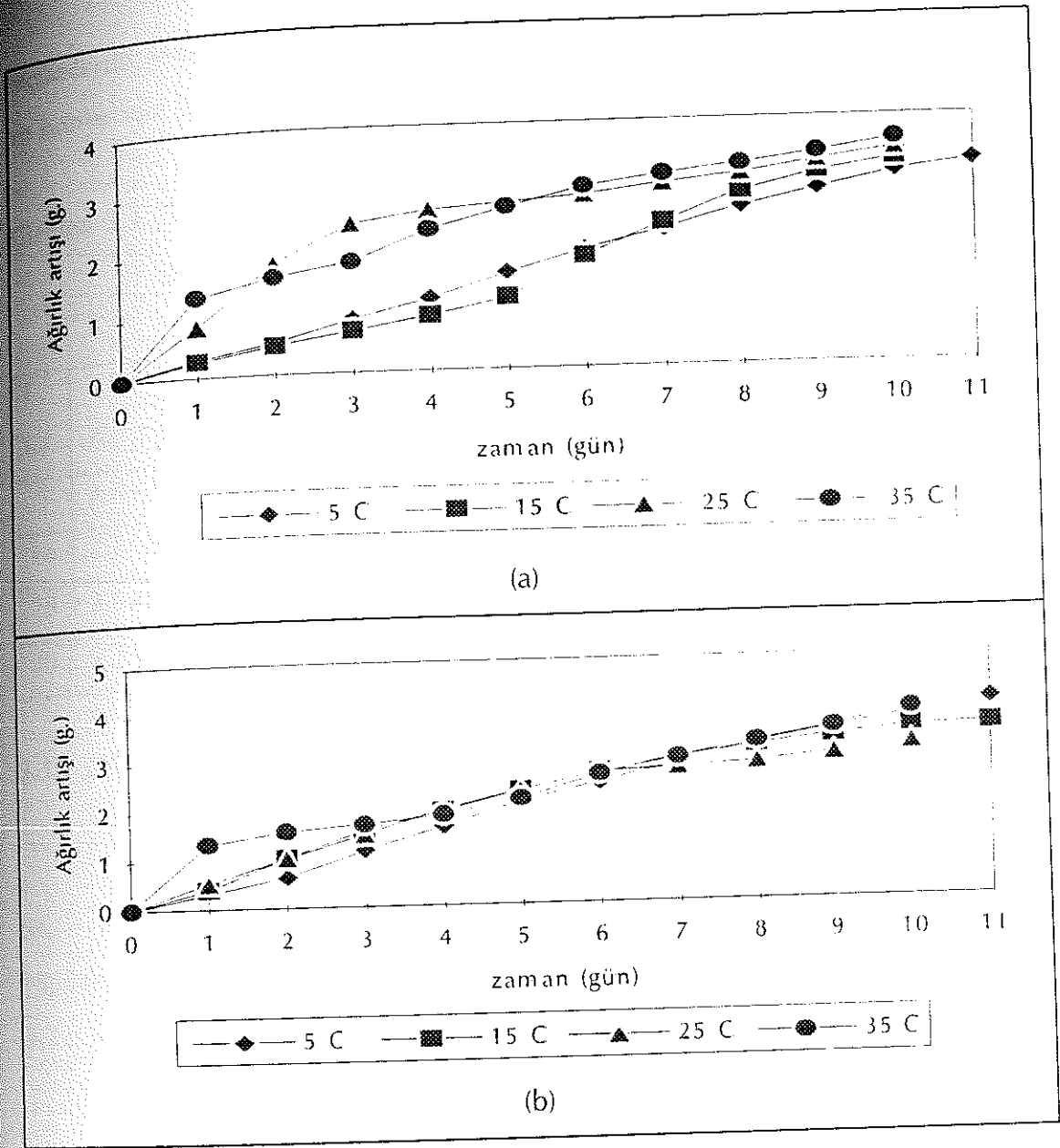
3.BULGULAR

3.1. Yenebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenliğine Sıcaklık ve Stearik Asit Miktarının Etkisi

Yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine sıcaklığın etkisi yanında film bileşenlerinden biri olarak alınan stearik asit miktarının etkisi de incelenmiştir. Elde edilen bulgular stearik asit miktarına göre sırayla aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Stearik Asit İçermeyen Filmler

Stearik asitsiz, 3 g MC ,1 mL PEG 400, 99 mL çözücü (33 mL su + 66 mL etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.1.a ve 3.1.b 'de bu grafiklere ait veriler de Ek 1a ve 1b 'de verilmiştir.



Şekil 3.1. SA içermeyen filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir

Şekil 3.1a ve 3.1b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğim bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alanın su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.1 'de verilmiştir. Paralel

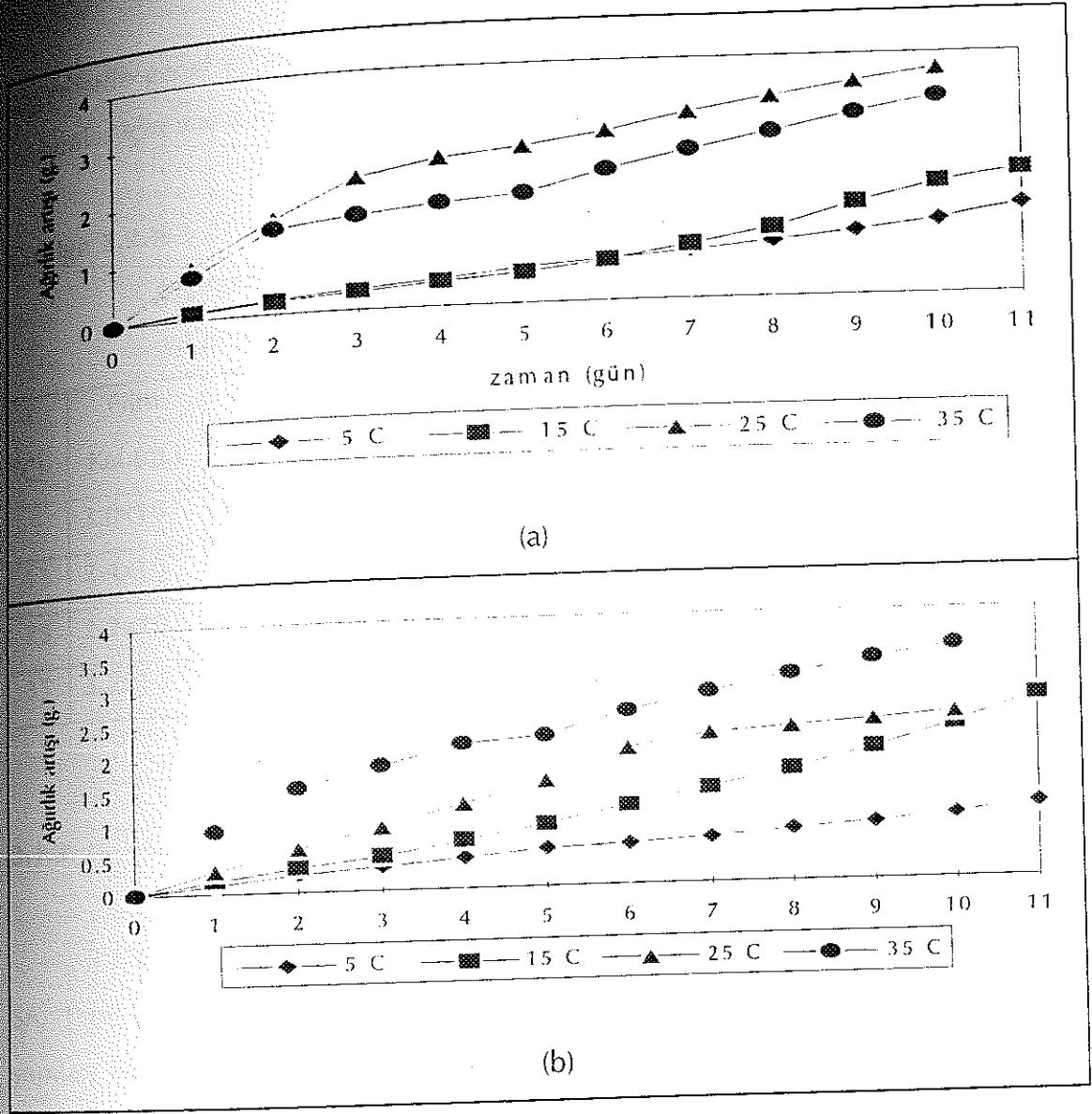
ölçümlerde genel eğilime çok aykırı olan değerler atılarak bir ölçümle yetinilmiş ve bunlar için standart sapma verilmemiştir.

Çizelge 3.1. SA içermeyen filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

T (°C)	Film Kal.(m.)	SBGH (g/sa)	BASBGH (g/sa.m ² .)	Permeans (g/sa.m ² .Pa.)	Permeabilite (g/sa.m.Pa.)
5	3.0×10^{-5}	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	6.9 ± 1.8	$(10.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
15	2.6×10^{-5}	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	8.3 ± 1.7	$(5.7 \pm 1.2) \times 10^{-3}$	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-7}$
25	2.1×10^{-5}	2.1×10^{-2}	14.0	5.2×10^{-3}	1.1×10^{-7}
35	2.2×10^{-5}	$(5.5 \pm 0.0) \times 10^{-2}$	36.4 ± 0.1	$(7.7 \pm 0.0) \times 10^{-3}$	$(1.7 \pm 0.0) \times 10^{-7}$

3.1.2..% 5 SA İçeren Filmler

(MC + SA) karışımındaki SA oranı % 5 olacak şekilde 3 g. MC, 0.15 g. SA, 1 mL. PEG-400, 99 mL. çözücü (33 mL. su + 66 mL. etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.2.a ve 3.2.b 'de, bu grafiklere ait veriler de Ek 2a ve 2b 'de verilmiştir.



Şekil 3.2. % 5 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir.

Şekil 3.2 a ve 3.2.b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğimi bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alanın su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.2 'de verilmiştir. Paralel

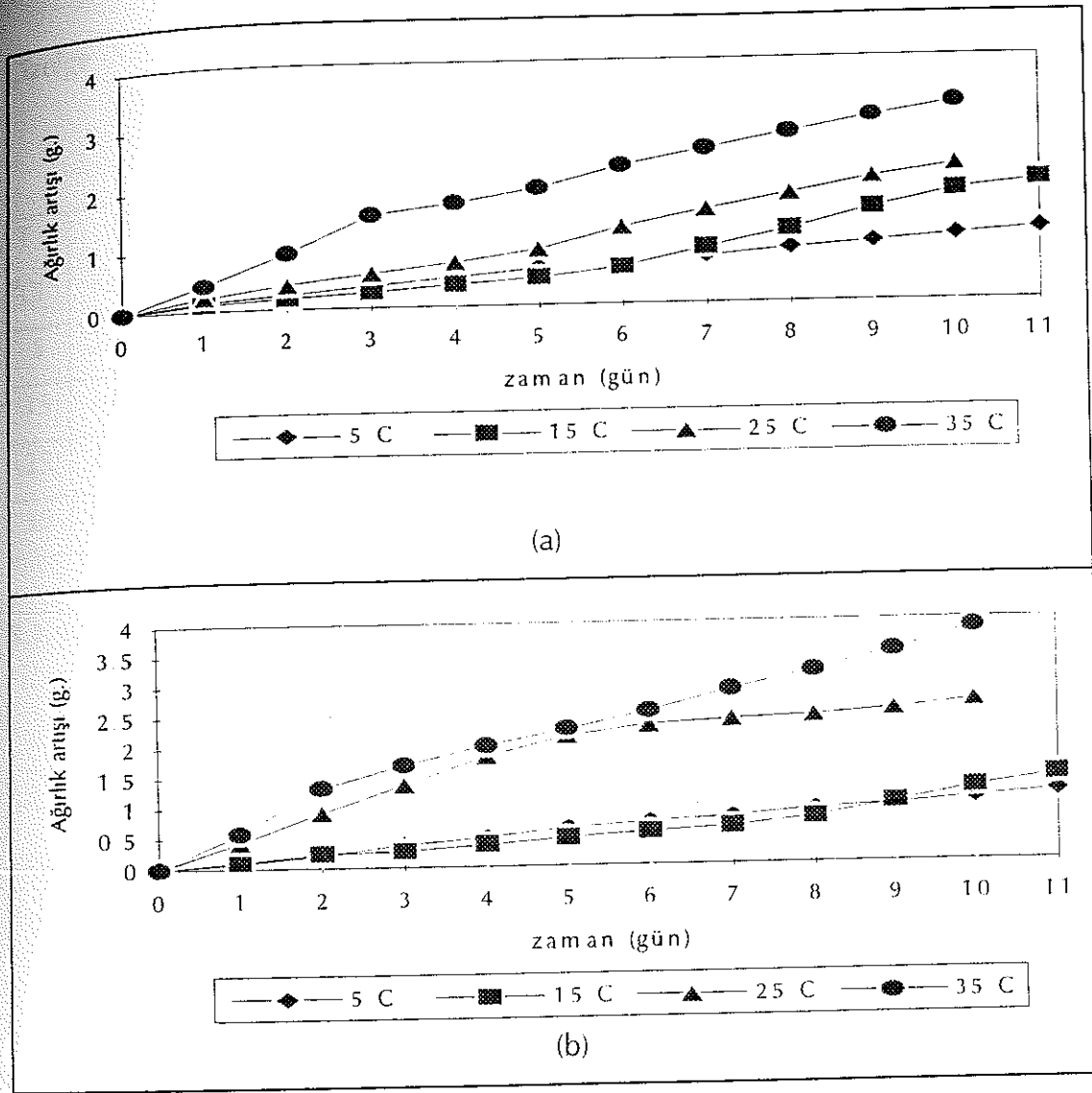
ölçümlerde genel eğilime çok aykırı olan değerler atılarak bir ölçümle yetinilmiş ve bunlar için standart sapma verilmemiştir.

Çizelge 3.2. % 5 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

T °C)	Film Kal.(m.)	SBGH (g/sa.)	BASGH (g/sa.m ² .)	Permeans (g/sa.m ² .Pa.)	Permeabilite (g/sa.m.Pa)
5	3.0×10^{-5}	$(4.9 \pm 0.0) \times 10^{-3}$	3.2 ± 0.0	$(4.2 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.0) \times 10^{-7}$
15	2.4×10^{-5}	7.0×10^{-3}	4.6	3.1×10^{-3}	0.76×10^{-7}
25	2.2×10^{-5}	13.0×10^{-3}	8.5	3.2×10^{-3}	0.70×10^{-7}
35	3.2×10^{-5}	29.7×10^{-3}	19.6	4.2×10^{-3}	1.34×10^{-7}

3.1.3. % 15 SA İçeren Filmler

(MC + SA) karışımındaki SA oranı %15 olacak şekilde 3 g MC, 0.53 g SA, 1 mL PEG-400, 99 mL çözücü (33 mL su + 66 mL etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.3.a ve 3.3.b 'de, bu grafiklere ait veriler de Ek 3a ve 3b 'de verilmiştir.



Şekil 3.3. %15 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir.

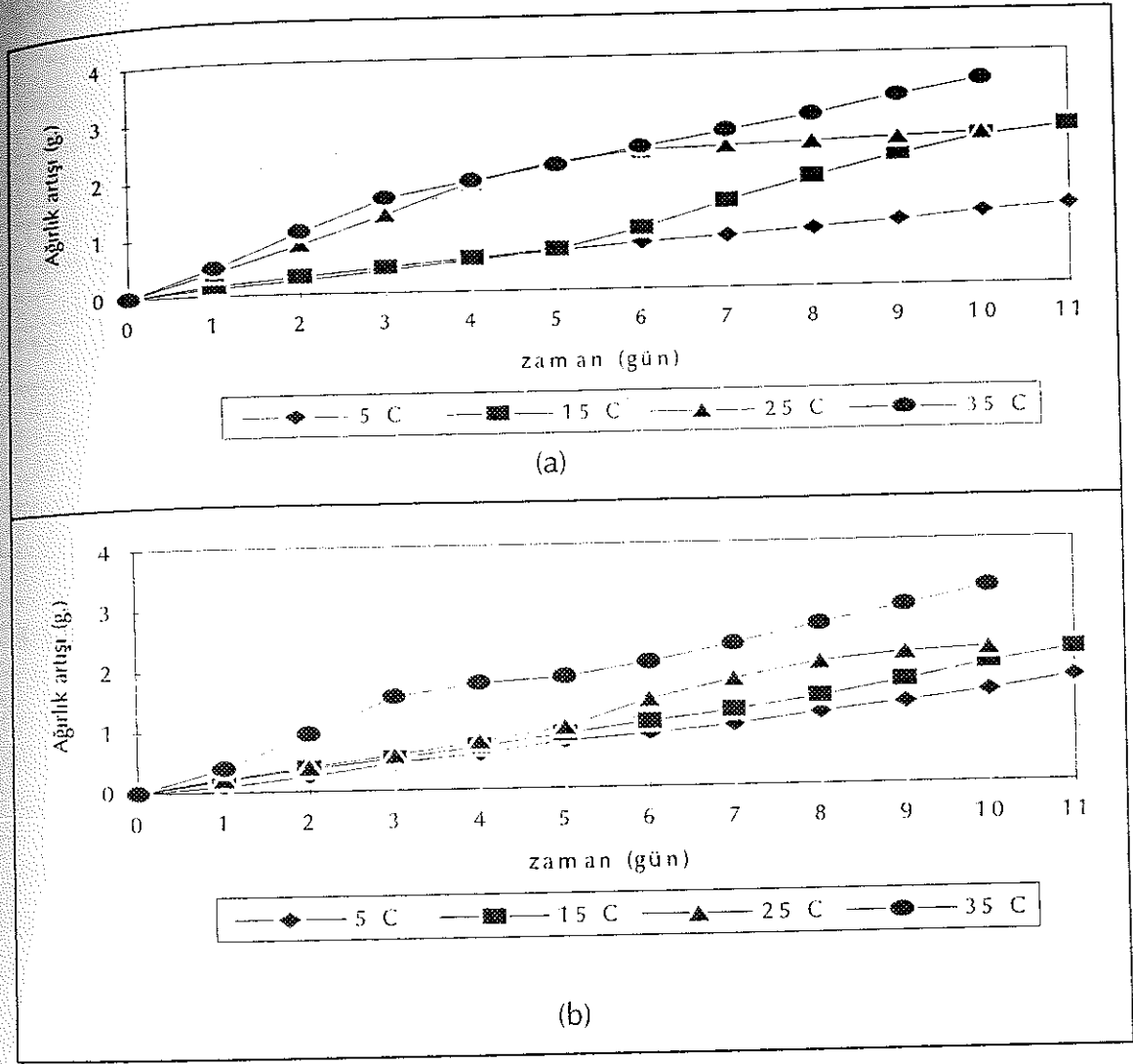
Şekil 3.3.a ve 3.3.b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğimi bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alanın su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.3 'de verilmiştir. Paralel ölçümlerde genelleme için çok aykırı olan değerler atılarak bir ölçümle yetinilmiş ve bunlar için standart sapma verilmemiştir.

Çizelge 3.3. % 15 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

T °C	Film Kal. (m.)	SBGH (g/sa.)	BASBGH (g/sa.m ² .)	Permeans (g/sa.m ² .Pa.)	Permeabilite (g/sa.m.Pa.)
5	3.1×10^{-5}	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	3.1 ± 0.0	$(4.0 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
15	3.0×10^{-5}	$(4.3 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	2.8 ± 0.4	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(0.6 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
25	2.3×10^{-5}	7.4×10^{-3}	4.9	1.8×10^{-3}	0.4×10^{-7}
35	2.2×10^{-5}	21.0×10^{-3}	13.8	3.0×10^{-3}	0.7×10^{-7}

3.1.4. % 25 SA İçeren Filmler

(MC + SA) karışımındaki SA oranı %25 olacak şekilde 3 g MC, 10 g SA, 1 mL PEG-400, 99 mL çözücü (33 mL su + 66 mL etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.4.a ve 3.4.b 'de bu grafiklere ait veriler de Ek 4a ve 4b 'de verilmiştir



Şekil 3.4. % 25 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir.

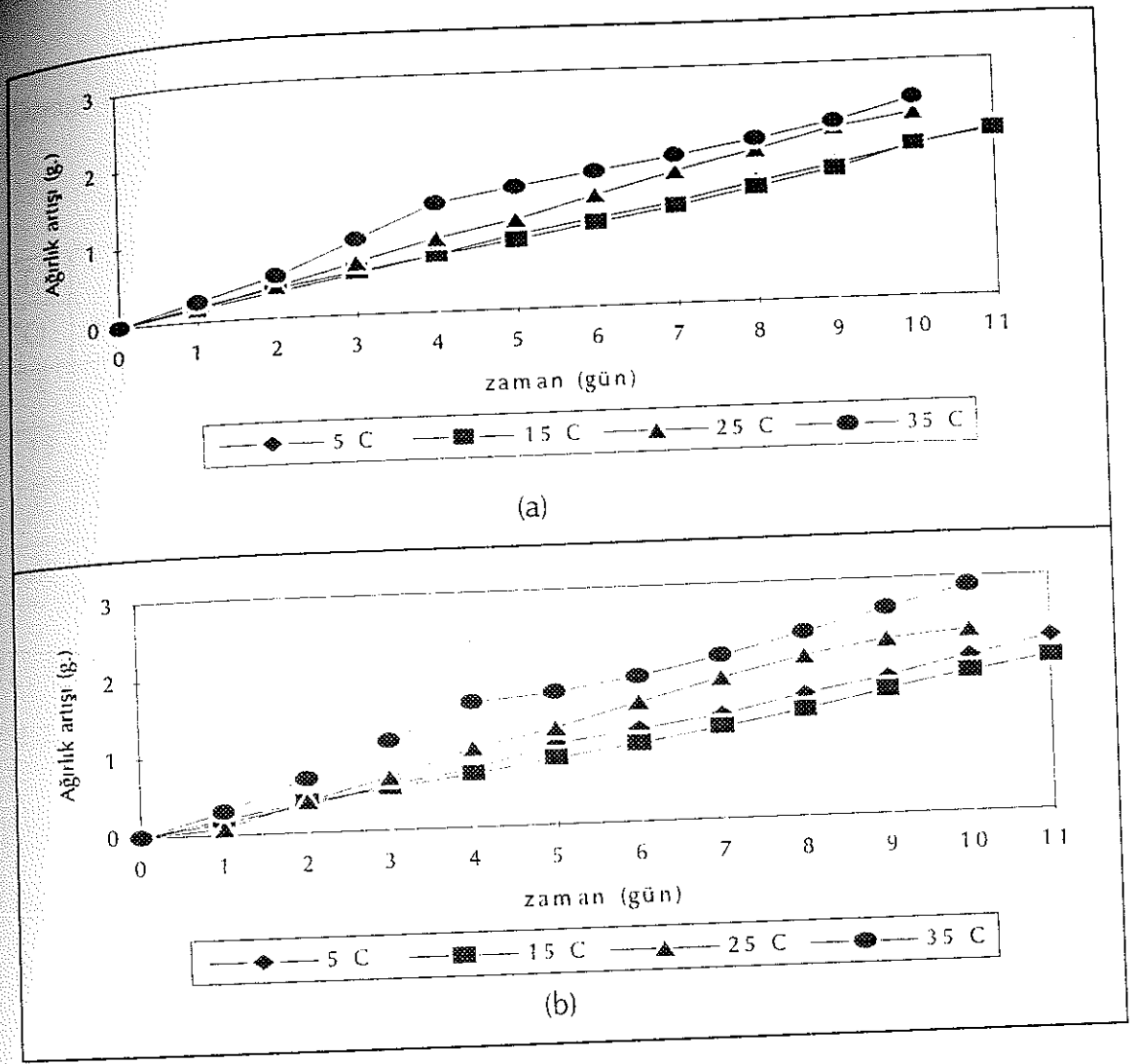
Şekil 3.4 a ve 3.4 b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğimi bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alanın su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.4 'de verilmiştir. Paralel ölçümlerde genel eğilime çok aykırı olan değerler atılarak bir ölçümle yetinilmiş ve bunlar için standart sapma verilmemiştir.

Çizelge 3.4. % 25 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

T °C	Film Kal.(m.)	SBGH (g/sa)	BASBGH (g/sa.m ² .)	Permeans (g/sa.m ² Pa.)	Permeabilite (g/sa m.Pa.)
5	3.7×10^{-5}	$(5.9 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	3.9 ± 0.2	$(5.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
15	5.7×10^{-5}	$(6.7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	4.4 ± 0.3	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.72 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
25	2.2×10^{-5}	7.9×10^{-3}	5.2	2.0×10^{-3}	0.43×10^{-7}
35	2.3×10^{-5}	$(21.5 \pm 0.0) \times 10^{-3}$	14.2 ± 0.0	$(3.1 \pm 0.0) \times 10^{-3}$	$(0.7 \pm 0.0) \times 10^{-7}$

3.1.4. % 40 SA İçeren Filmler

(MC + SA) karışımındaki SA oranı % 40 olacak şekilde 3 g. MC, 2.0 g SA, 1 mL. PEG-400, 99 mL. çözücü (33 mL. su + 66 mL. etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.5.a ve 3.5.b 'de bu grafiklere ait veriler de Ek 5a ve 5b 'de verilmiştir.



Şekil 3.5. % 40 SA içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir.

Şekil 3.5 a ve 3.5.b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğimi bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alanın su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.5 'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. % 40 SA içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

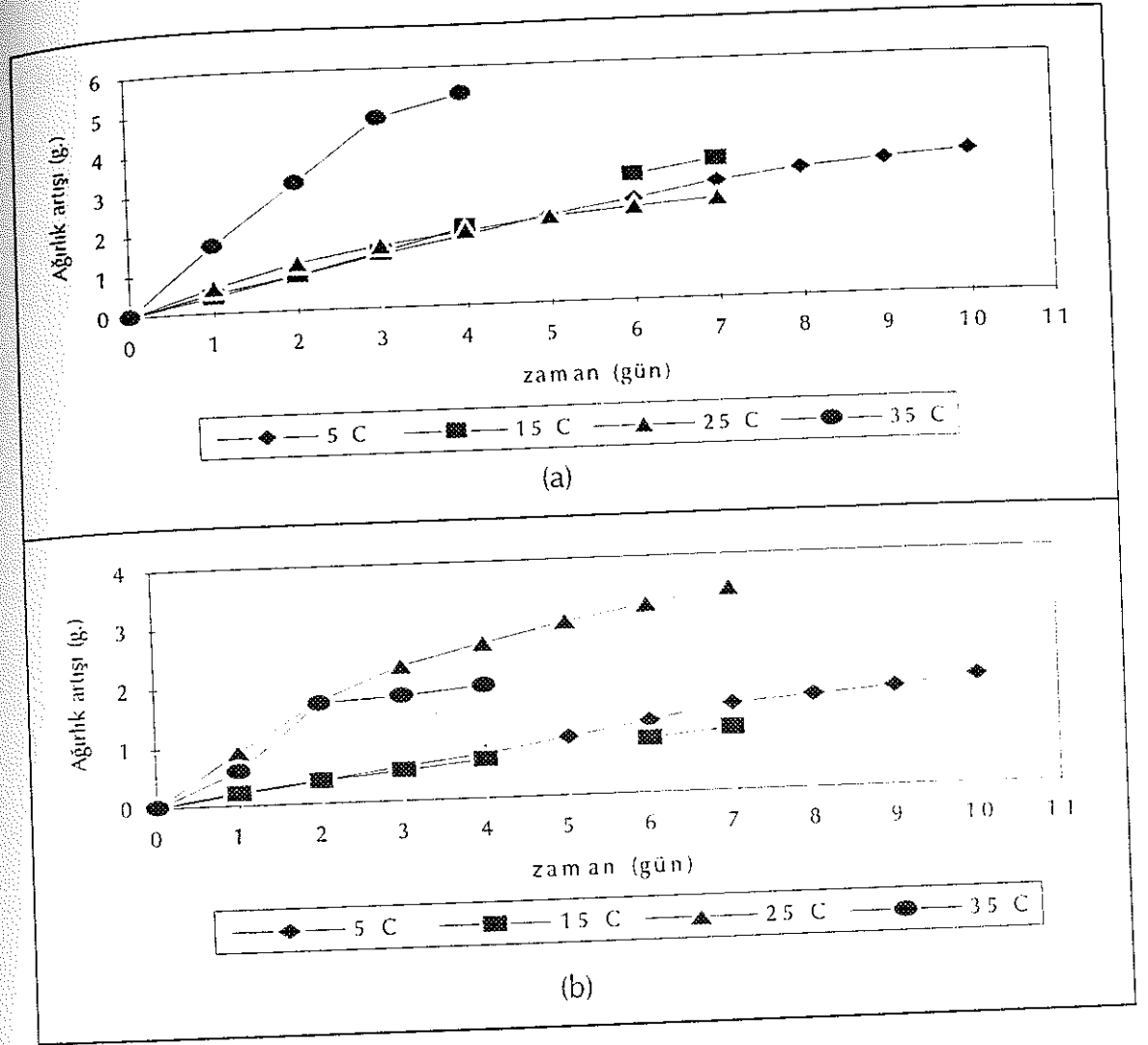
T (°C)	Film Kal.(m)	SBGH (g/sa)	WVTR (g/sa.m ² .)	Permeans (g/sa.m ² .Pa.)	Permeabilite (g/sa.m.Pa.)
5	3.5×10^{-5}	$(7.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	4.9 ± 0.3	$(6.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(2.25 \pm 0.16) \times 10^{-7}$
15	4.1×10^{-5}	$(7.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	5.0 ± 0.3	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.39 \pm 0.09) \times 10^{-7}$
25	2.0×10^{-5}	$(9.6 \pm 1.2) \times 10^{-3}$	6.3 ± 0.8	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(0.54 \pm 0.00) \times 10^{-7}$
35	2.6×10^{-5}	$(14.0 \pm 2.9) \times 10^{-3}$	9.2 ± 1.9	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(0.51 \pm 0.11) \times 10^{-7}$

3.2. Yenebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenliğine Sıcaklık ve Trigliserit Etkisi

Stearik asit dışında filmlerin su buharı geçirgenliğini daha da azaltacağı düşünülen bazı trigliseritlerin etkisi sıcaklık etkeniyle birlikte çalışılmış ve bulgular trigliserit çeşidine göre aşağıda verilmiştir.

3.2.1. Tristearin İçeren Filmler

3 g. MC, 1.0 g. tristearin, 1 mL. PEG-400, 99 mL. çözücü (33 mL. su + 66 mL. etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.6.a ve 3.6.b 'de, bu grafiklere ait veriler de Ek 6a ve 6b 'de verilmiştir.



Şekil 3.6. Tristearin içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir.

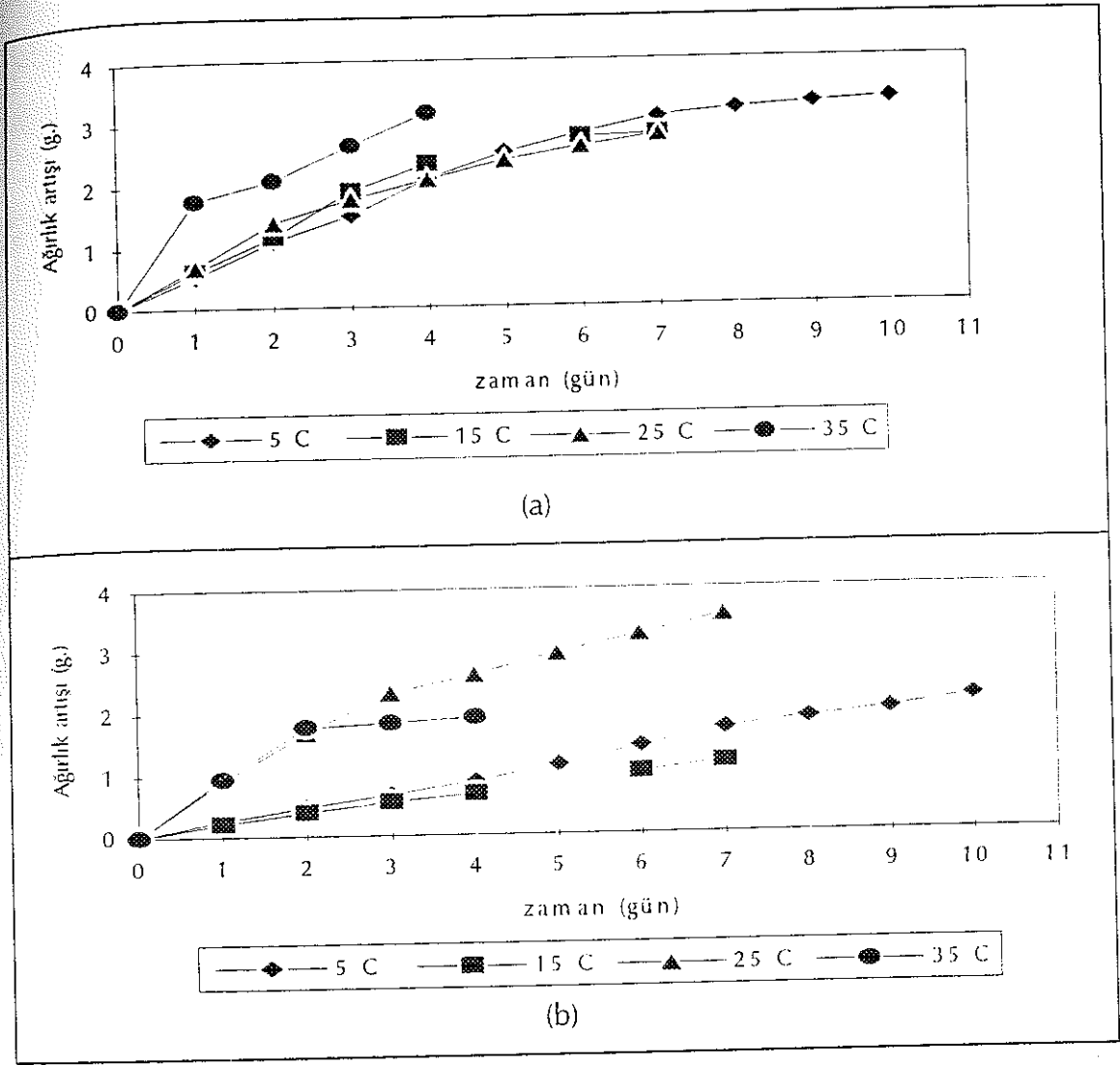
Şekil 3.6 a ve 3.6.b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğimi bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte olarak Çizelge 3.6 'da verilmiştir. Paralel ölçüm sonuçlarının çok düzensiz olması nedeniyle (bunun nedenleri tartışma bölümünde açıklanacaktır) sadece SBGH değerlerinin arttığı veriler çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.6. Tristearin içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

T (°C)	Film Kal. (m.)	SBGH (g/sa)	BASBGH (g/sa.m ²)	Permeans (g/sa m ² .Pa.)	Permeabilite (g/sa.m.Pa.)
5	2.8x10 ⁻⁵	7.79x10 ⁻³	5.1	6.7x10 ⁻³	1.9x10 ⁻⁷
15	2.2x10 ⁻⁵	19.3x10 ⁻³	12.7	8.7x10 ⁻³	1.9x10 ⁻⁷
25	2.9x10 ⁻⁵	24.7x10 ⁻³	16.3	6.1x10 ⁻³	1.8x10 ⁻⁷
35	2.4x10 ⁻⁵	35.5x10 ⁻³	23.3	5.0x10 ⁻³	1.2x10 ⁻⁷

3.2.2. Tripalmitin İçeren Filmler

3 g. MC, 1.0 g. tripalmitin, 1 mL. PEG-400, 99 mL. çözücü (33 mL. su + 66 mL. etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.7.a ve 3.7.b 'de, bu grafiklere ait veriler de Ek 7a ve 7b 'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Tripalmitin içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir.

Şekil 3.7.a ve 3.7.b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğimi bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.7 'de verilmiştir. Paralel ölçümlerde genel eğilime çok aykırı olan değerler atılarak bir ölçümle yetinilmiş ve bunlar için standart sapma çizelgede verilmeye

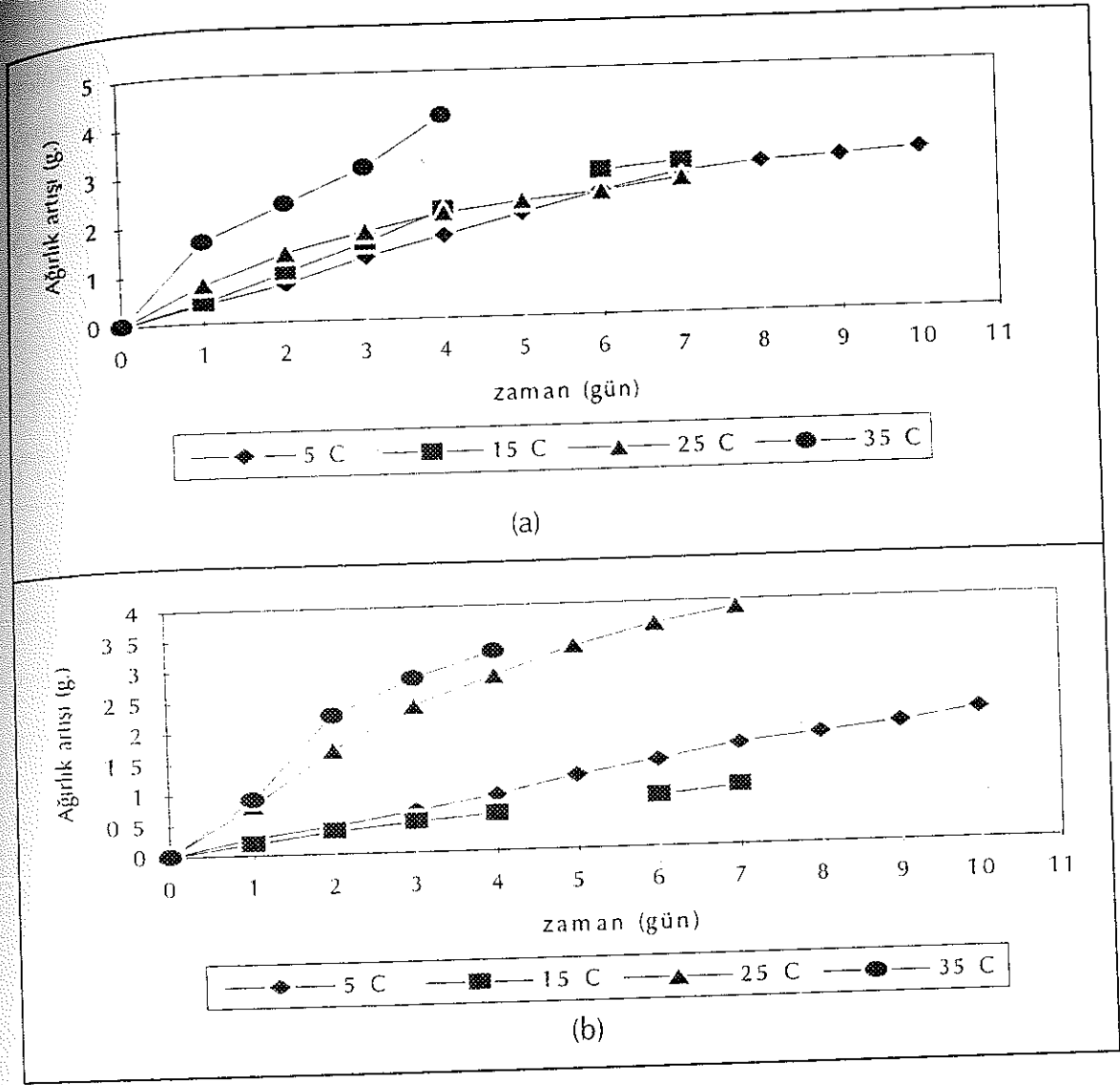
çalışılmıştır. Ancak 5°C ve 15°C sıcaklıklarda her iki paralel ölçümünün de bu eğilime uymadığı görülmüştür.

Çizelge 3.7. Tripalmitin içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

T (°C)	Film Kal.(m.)	SBGH (g/sa)	BASBGH (g/sa.m ²)	Permeans (g/sa m ² .Pa)	Permeabilite (g/sa m.Pa)
5	2.1x10 ⁻⁵	15.8x10 ⁻³	10.4	13.6x10 ⁻³	2.9x10 ⁻⁷
15	5.1x10 ⁻⁵	8.25x10 ⁻³	5.43	3.71x10 ⁻³	1.9x10 ⁻⁷
25	2.6x10 ⁻⁵	29.0x10 ⁻³	19.1	7.14x10 ⁻³	1.9x10 ⁻⁷
35	2.8x10 ⁻⁵	36.8x10 ⁻³	24.2	5.19x10 ⁻³	1.5x10 ⁻⁷

3.2.3. Trilaurin İçeren Filmler

3 g. MC, 1.0 g. trilaurin, 1 mL. PEG-400, 99 mL. çözücü (33 mL. su + 66 mL. etanol) kullanılarak yapılan filmlerin paralel olarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.8.a ve 3.8.b 'de, bu grafiklere ait veriler de Ek 8a ve 8b 'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Trilaurin içeren filmlerin değişik sıcaklıklardaki ağırlık artışı-zaman grafiği. (a) ve (b) paralel ölçümlerdir.

Şekil 3.8.a ve 3.8.b 'de verilen eğrilerin doğrusal olduğu yani geçirgenlik hızının sabit olduğu bölgenin en küçük kareler metodu ile eğimi bulunmuş buradan hesaplanan su buharı geçirgenlik hızı, birim alanın su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanarak film kalınlıklarıyla birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.8 'de verilmiştir. Paralel ölçüm sonuçlarının çok düzensiz olması nedeniyle (bunun nedenleri tartışma

bölümünde açıklanacaktır) sadece SBGH değerlerinin arttığı veriler çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.8. Trilaurin içeren filmlerin, kalınlıkları, değişen sıcaklıklardaki su buharı geçirgenlik hızı, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri.

T (°C)	Film Kal.(m.)	SBGH (g/sa)	BASBGH (g/sa.m ² .)	Permeans (g/sa.m ² .Pa)	Permeabilite (g/sa.m.Pa)
5	1.7×10^{-5}	18.2×10^{-3}	12.0	15.6×10^{-3}	2.7×10^{-7}
15	3.0×10^{-5}	21.9×10^{-3}	14.2	9.8×10^{-3}	3.0×10^{-7}
25	2.6×10^{-5}	33.5×10^{-3}	22.1	8.3×10^{-3}	2.2×10^{-7}
35	2.2×10^{-5}	47.0×10^{-3}	30.9	6.6×10^{-3}	1.5×10^{-7}

4.TARTIŞMA

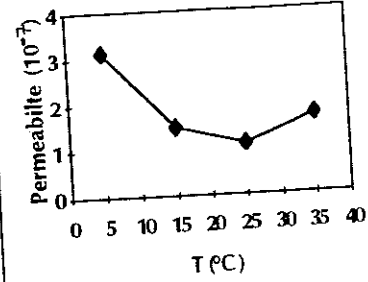
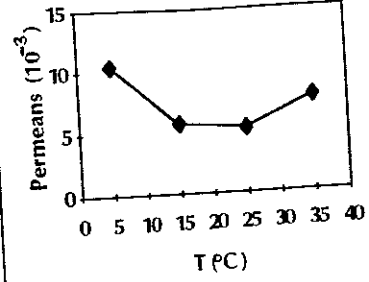
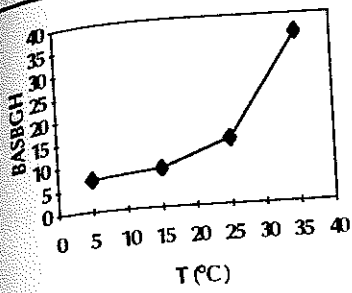
Yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine etki eden önemli faktörlerden birisi de ortamın sıcaklığıdır. Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla MC bazlı yenebilir filmlerin 5, 15, 25 ve 35°C 'lerdeki su buharı geçirgenlikleri incelenmiştir. Çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5 de sunulan veriler Şekil 4.1 'de grafik halinde bir araya getirilerek birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin sıcaklıkla değişim trendi saptanmaya çalışılmıştır.

Şekil 4.1 deki (a) grubu grafiklerinde birim alanda su buharı geçirgenlik hızının bütün filmlerde sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Sadece %15 SA içeren filmin 5°C deki verisinin bu trende uymadığı belirtilmelidir.

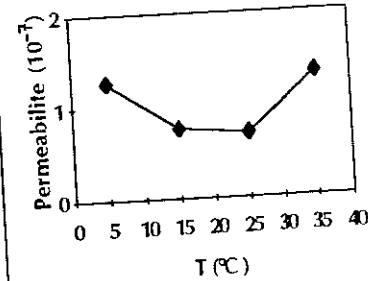
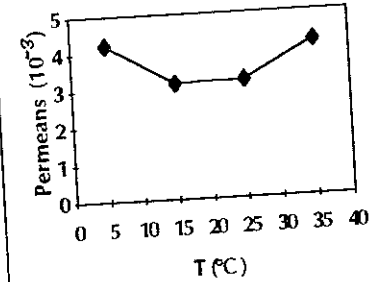
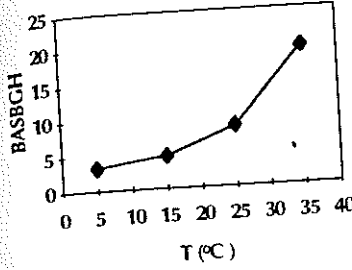
Sıcaklık artışı ile birlikte su buharı basıncı da artmaktadır. Su buharı basıncının artması filmlerin su buharı geçirgenlik hızlarını artırmaktadır.

Yine Şekil 4.1 de (b) ve (c) grubu grafiklerine bakıldığında filmlerin permeans ve permeabilite değerlerinin sıcaklıkla değişiminin su buharı geçirgenlik hızında olduğu kadar düzenli olmadığı görülmektedir. Bütün filmlerin 5°C 'deki permeabilite değerleri en yüksek olurken 25°C 'de en az olmaktadır. Permeans ve permeabilite değerleri birim alandaki su buharı geçirgenlik hızının filmin iki tarafındaki basınç farkına bölümünden elde edildiğinden ve sıcaklık artınca bu basınç farkı da arttığından, normalde beklenen sonuç sıcaklık artışıyla permeans ve permeabilite değerlerinin düşmesi idi. Genel olarak sıcaklık artışıyla permeans ve permeabilite değerlerinde belirgin bir azalma söz konusudur. Ancak 25°C deki permeans ve permeabilite değerleri çalışılan sıcaklık aralığında bütün filmler için bir minimum göstermektedir. -

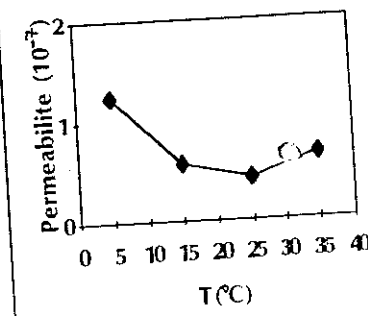
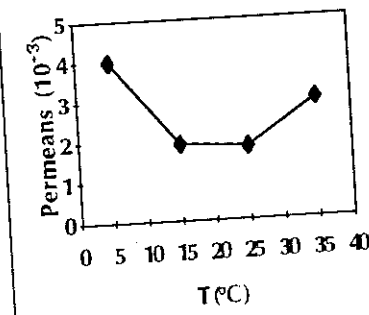
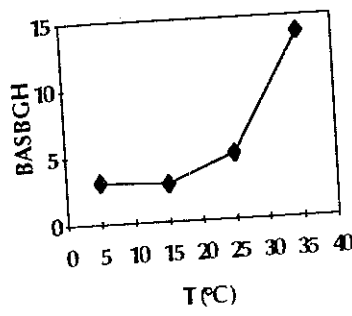
%0 SA



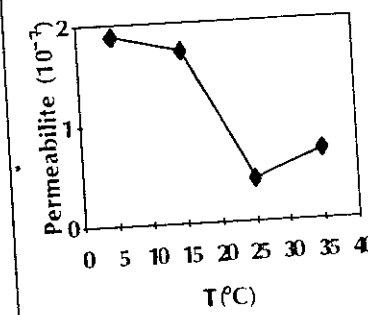
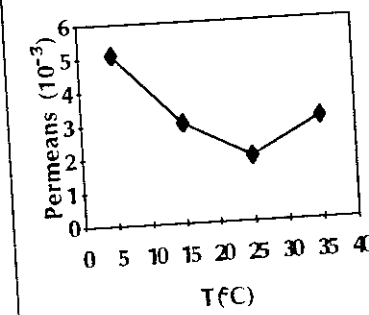
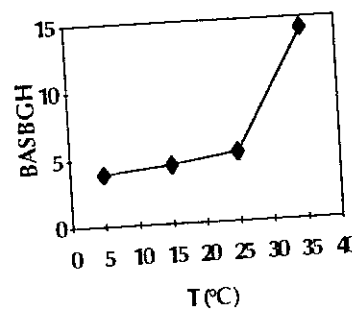
%5 SA



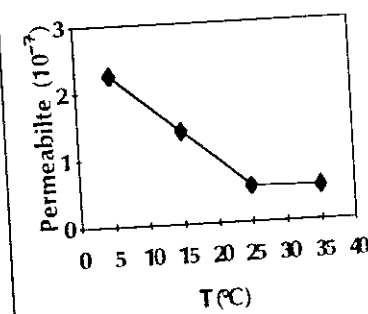
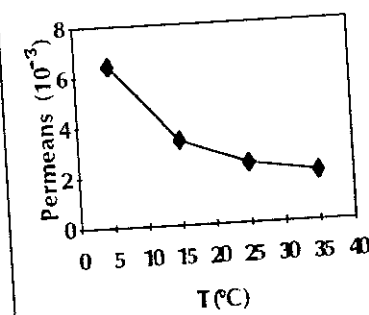
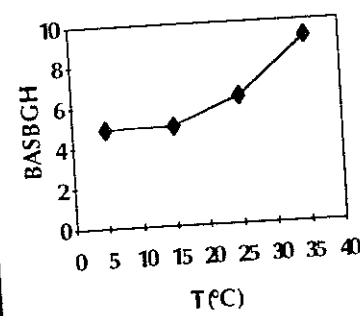
%15 SA



%25 SA



%40 SA



(a)

(b)

(c)

Şekil 4.1. SA içermeyen ve %5 SA, %15 SA %25 SA, %40 SA içeren MC filmlerin (a) BASBGH , (b) permeans ve (c) permeabilite değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Benzer bir çalışma Kamper ve Fennema (1984) tarafından yapılmış ve yine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kamper ve Fennema stearik asit-palmitik asit (C_{18} - C_{16}) karışımlı HPMC filmlerin -19, 5, 25 ve 40°C 'lerdeki su buharı geçirgenliklerini incelemişler ve filmlerin 25 °C 'deki permeabilite değerlerinin en az olduğu sonucuna varmışlardır. Dolayısıyla bu çalışma sonuçlarının Kamper ve Fennema'nın sonuçlarıyla uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır.

25°C deki permeans ve permeabilite değerlerinin en düşük olması beklenmemektedir. 25°C 'den daha düşük sıcaklıklarda filmlerin hidratlaşması artmakta dolayısıyla permeans ve permeabilite değerleri de artmaktadır. Noguchi (1981) çalışmasında sıcaklığın azalmasıyla polar grupların çevresindeki hidratlaşmanın arttığını ve polisakkarit gibi biopolimerlerin 0°C civarındaki hidratlaşmasının 25°C 'dekinden iki kat daha fazla olduğunu göstermiştir. Ayrıca 25°C 'den düşük sıcaklıklarda, permeans ve permeabilite değerlerinin artışına filmdeki konsantrasyonuna bağlı olarak lipidlerin sertleşip kırılmalıklarının artmasının da katkıda bulunabileceği Kamper ve Fennema (1984) tarafından öne sürülmüştür.

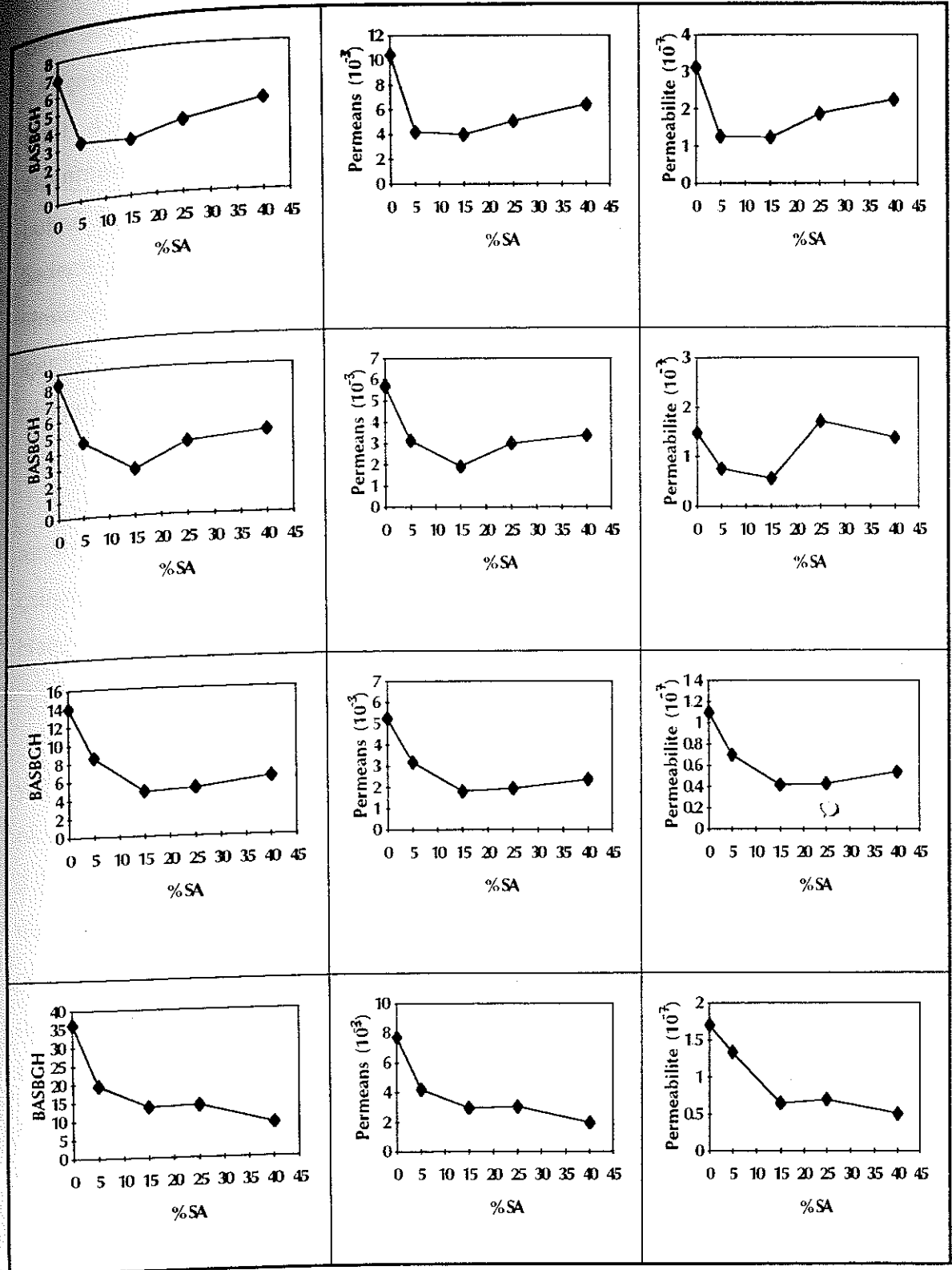
Yine çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5 de sunulan veriler, birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin sabit sıcaklıkta bu defa SA yüzdesiyle değişimini incelemek amacıyla Şekil 4.2 de grafik halinde tekrar biraraya getirilmiştir. Şekil 4.2 'ye bakıldığında (15°C de %25 ve %40 SA içeren filmlerin permeabilite değerleri hariç olmak üzere) bütün sıcaklıklarda SA içermeyen filmlere ait olan birim alandaki su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin SA içeren filmlere ait olan diğer verilerden yüksek olduğu, dolayısıyla filmlere eklenen SA sayesinde filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak SA yüzdesinin değişimi ile su buharı geçirgenlik değerlerinin düzenli bir değişim göstermediği görülmektedir. 5, 15 ve 25°C 'lerde % 15 SA içeren filmlerin birim alandaki su buharı geçirgenlik değerlerinin en az olduğu, aynı filmin 35°C deki

5°C

15°C

25°C

35°C



(a)

(b)

(c)

Şekil 4.2. 5, 15, 25 ve 35 °C 'lerde filmlerin (a) BASBGH , (b) permeans ve (c) permeabilite değerlerinin SA yüzdesi ile değişimi.

birim alandaki su buharı geçirgenlik hızının en düşük olmadığı, % 15 SA ile %40 SA içerikli filmlerin değerlerinin birbirine yakın olduğu sonucu elde edilmiştir. Şekil 4.2 'deki bu sonuçlar, su buharı geçirgenliğinin SA gibi bir lipid eklenmesiyle azaltılabileceğini göstermiştir. Ayrıca % 15 SA içerikli filmlerin su buharı bariyeri olarak diğerlerine göre daha etkili olduğu sonucuna varılabilir. Sadece 35°C deki veriler bu yargıya uymamakta, bu sıcaklıkta % 40 SA içeren filmlerin daha etkili olduğu görülmektedir. Ancak, uygulamada yüksek oranda SA içerikli yenibilir filmlerde tat problemiyle karşılaşılabileceği de unutulmamalıdır. (Hagenmaier ve Shaw 1990)

Bu çalışmada olduğu gibi, selüloz bazlı yenibilir filmlere çeşitli yağ asitlerinin eklenmesiyle su buharı geçirgenliklerinin düşürüldüğü pek çok çalışmada gösterilmiştir (Kamper ve Fennema 1984, Koelsch ve Labuza 1992, Hagenmaier ve Shaw 1990).

Yenibilir filmlerin su buharı geçirgenliklerini daha da azaltabilmek için yağ asitlerinden daha hidrofob özelliğe sahip trigliseritler yenibilir filmlere eklenmiş ve su buharı geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Bu değerler Çizelge 3.6, 3.7 ve 3.8'de verilmiştir. Trigliserit olarak tristearin, tripalmitin ve trilaurin filmlere % 25 oranında eklenmiştir. Trigliseritli filmlerin yapımında homojen bir çözelti elde edilememiş ve bunun sonucu olarak su buharı geçirgenlik değerlerinde belirli bir düşüş ve düzenli bir trend gözlenememiştir. Bu nedenle bu filmlerle elde edilen sonuçlar sadece çizelge halinde sunulmuş kapsamlı bir yorum yapılamamıştır. Film çözelti ve yapısının homojen olamayışından dolayı sonuçların tekrarlanabilirliği de sağlanamamıştır. Bu sonuçlardan sonra, yüksek moleküllü trigliseritlerin düşük çözünürlükleri dolayısıyla film özelliklerini geliştirmek amacıyla film bileşeni olarak fazlaca etkili olamayacağı anlaşılmıştır. Bununla birlikte yağ asitlerinden daha hidrofob ancak çözünürlük problemi de olmayan yenibilir bileşenler bulunup film bileşimine dahil edilirse, daha etkili kütle transferi kontrolü gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir.

5.SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen veriler ve yapılan tartışma aşağıdaki sonuçlar şeklinde özetlenebilir.

1. Sıcaklığın artmasıyla yenebilir filmlerin birim alandaki su buharı geçirgenlik hızları artmaktadır.
2. Yine sıcaklığın artmasıyla yenebilir filmlerin permeans ve permeabilite değerlerinin 25°C'ye kadar azaldığı bu sıcaklıktan sonra arttığı veya deneysel sınırlar içinde aynı düzeyde kaldığı saptanmıştır
3. Yağ asiti olarak eklenen SA 'in su buharı geçirgenlik değerlerini azalttığı azalmanın % 15 SA oranına kadar devam ettiği ancak bu orandan yüksek SA içeren filmlerde su buharı geçirgenlik değerlerinin düzenli bir eğilim göstermediği tespit edilmiştir.
4. Filmlerin yapısına eklenen trigliseritlerin düşük çözünürlükleri nedeniyle homojenlik sağlanamadığından geçirgenlikte beklenen düzeyde azalma görülememiştir. Çözünürlük problemi çözüldüğü taktirde SA 'den daha hidrofob olan trigliseritler, digliseritler ve benzeri lipidlerin film özelliklerini geliştireceği düşünülebilir

6.ÖZET

Yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine etki eden önemli faktörlerden birisi ortamın sıcaklığıdır. Yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 5, 15, 25 ve 35°C 'lerde metilselüloz filmlerin su buharı geçirgenlikleri zamana karşı ölçülerek su buharı geçirgenlik hızı, birim alanın su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birim alandaki su buharı geçirgenlik hızlarının arttığı, permeans ve permeabilite değerlerinin 25°C 'ye kadar azaldığı bu sıcaklıktan sonra ise arttığı veya aynı düzeyde kaldığı saptanmıştır.

Selüloz filmlerine, yağ asitleri gibi hidrofobik maddeler ekleyerek filmlerin su buharı geçirgenliğinin azaltılabileceği bilinmektedir. Bu amaçla metilselüloz bazlı film çözeltisine değişik oranlarda stearik asit katarak emülsiyon tekniğiyle yenebilir filmler yapılmış ve bu filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Sonuç olarak stearik asitin yenebilir filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerini azalttığı ancak miktarının artmasıyla su buharı geçirgenlik değerlerinin her koşulda beklenen azalmayı göstermediği saptanmıştır. Çalışmada bu koşullar ve gözlenen trendler açıklanmaya ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmaya çalışılmıştır.

Yenebilir filmlerin su buharı geçirgenliğini daha da azaltabilmek amacıyla stearik asitten daha hidrofob olan tristearin, tripalmitin ve trilaurin gibi trigliseritlerin film yapısına eklenmesi denenmiş ancak trigliseritlerin çözünürlüklerinin az olması nedeniyle homojen bir film çözeltisi ve dolayısıyla homojen filmler elde edilememiştir. Bu filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri düzenli sonuçlar vermemiştir.

7.SUMMARY

One of the important factors affecting the water vapor permeability of edible films is the temperature of medium. In order to study the effect of temperature on water vapor permeability of edible films, the parameters water vapor transmission rate, permeance and permeability were determined from the measurements of water vapor transmission as a function of time at 5, 15, 25 and 35°C. It was found that water vapor transmission rate per unit area increase with increasing temperature up to 25°C, but above that they increase or remain at the same level.

It is known that the water vapor permeability of cellulose films decreases with the addition of hydrophobic materials such as fatty acids. For this purpose, varying amounts of stearic acid were added to methyl cellulose films and water vapor permeability values of these emulsion films were examined. It was found that presence of stearic acid in film composition causes a decrease in the water vapor permeability values of films. However, it was also found that as the amount of stearic acid is increased, water vapor permeability of films does not show the expected decrease in every condition. In this work, these conditions and observed trends were tried to be explained and compared with the results of similar works in the literature.

In order to cause a further decrease in the water vapor permeability of edible films, tristearin, tripalmitin and trilaurin which are known to be more hydrophobic than stearic acid were added to film composition. However, low solubility of these triglycerides, did not allow the preparation of homogeneous film solution and film. Water vapor permeability values of these films did not show a regular trend.

8.KAYNAKLAR

- ASTM 1993. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Annual Book of ASTM Standard, Designation: E96-93, p.701-708.
- AVENA-BUSTILLOS, R.J. and KROCHTA, J.M. 1993. Water Vapor Permeability of Caseinate-based edible films as affected by pH, Calcium crosslinking and lipid content. Journal of Food Science,58(4), 904-907.
- AYRANCI, E., BUYUKTAŞ, B.Ş. and ÇETİN, E. (1997). The effect of molecular weight of constituents on properties of cellulose-based edible films. Lebensm.-Wiss u-Technol , 30, 101-104.
- AYRANCI, E. and ÇETİN, E. 1995. The effect of protein isolate of pistacia terebinthus on moisture transfer properties of cellulose based edible films. Lebensm. -Wiss.u. Technol., 28(2),241-244.
- GHU, C.L. 1986. Post-storage application of Tal-Prolong on appler from controlled atmosphere storage. Horticultural Science, 21(2), 267-280.
- COSLER, H.B. 1957. Methods of producing zein-coated confectionery. U.S. patent No:2, 791,509.
- ÇETİN, E. 1995. Yenebilir filmlerin nem transfer özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 47 ss.

- HAGENMAIER, R.D. and SHAW, P.E. 1990. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (hydroxypropyl) methyl cellulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38:1799-1803.
- GUILBERT, S. and BIQUET, B. 1989. Les films et enrobages comestibles, Ch 22. In: *L'emballage des Denrées Alimentaires de Grande Consommation*. Pp.371, New York : Elsevier Applied Science Publishers.
- GUILBERT, S. 1986. Food Packaging and Preservation Theory and Practice: Technology and application of edible protective films. p.371-393, Montpellier.
- GUILBERT, S. GRAMAKAPOULAS, A. and CHEFTEL, J.C. 1986. In " Properties of Water in Foods in Relation to Quality and Stability " , Martinus Nijhoff, Dordrecht, 343-356.
- KAMPER, S.L. and FENNEMA, O. 1984 . Water vapor permeability of edible bilayer films. *Journal of Food Science*, 49:1478-1481.
- KESTER, J.J. and FENNEMA, O.R. 1986. Edible films and coating: A review "Food Technology " , December: 47-59.
- KOELSCH, C.M. and LABUZA, T.P. 1992. Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid based edible barriers. *Lebensm.-wiss.u. -Technol.*, 25(5):404-411
- KROCHTA, J.M., Mc HUGH, T.H., AUJARD J.F. 1994 Plasticized Whey Protein Edible Films : Water vapor permeability properties *Journal of Food Science*, 59(2), 416-419.

- KROCHTA, J.M., Mc HUGH and AVENA-BUSTILLOS, R. 1994 Hydrophilic Edible Films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of food thickness effects. *Journal of Food Science*, 58(4) : 889-903.
- MAYHEW, Y.R. and ROGERS, G.F.G (1976) *Thermodynamic and transport properties of fluids. SI units* Oxford Basil Blackwell.
- LABUZA, T.P. and BIQUET, B. 1988. Evaluation, of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. *Journal of Food Science*, 53(4) : 989-996.
- LABUZA, T.P. 1980. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*, 34(4) : 36.
- LABUZA, T.P. 1984. Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherms Measurement and Use American Association Cereal Chemists, p 65, Minnesota.
- NOGUCHI, H. Hydration around hydrophobic groups. In " Water Activity Influences on Food Quality " (Ed.) Rockland. L.B and Stewart, G.F Academic Press Inc. New York, 1981
- PARK, H.J., WELLER, C.L., WERGANO, P.J., and TESTIN, R.F. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *Journal of Food Science*, 58(16) : 1361-1364.
- SIAN, N.K. and ISHAK, S 1990. Effect of pH on yield, chemical composition, and boiling resistance of soybean protein-lipid film. The American Association of Cereal Chemist, Inc.

TUNÇ, S. 1996. Yenebilir filmlerin gıdalar üzerine uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 51 ss.

EK -1a: Şekil 3.1.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.2893	0.2647	0.8357	1.3123
2	0.5303	0.4810	1.8138	1.5931
3	0.8689	0.6837	2.4204	1.8025
4	1.1771	0.8961	2.6092	2.2958
5	1.5605	1.1596	2.7032	2.6230
6	1.9100	1.7979	2.7934	2.9310
7	2.2180	2.3158	2.9557	3.1044
8	2.5498	2.7943	3.0940	3.2520
9	2.8169	3.0910	3.2834	3.4094
10	3.0832	3.2925	3.4569	3.6136
11	3.2459	-	-	-

EK -1b: Şekil 3.1.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.3093	0.3953	0.5227	1.3182
2	0.6333	1.0280	1.0214	1.5785
3	1.1535	1.5701	1.4898	1.6884
4	1.6212	1.9325	1.9680	1.8480
5	2.0965	2.3301	2.3310	2.1475
6	2.4645	2.6606	2.6675	2.6197
7	2.8318	2.9503	2.7333	2.9358
8	3.2213	3.1640	2.8266	3.2402
9	3.4902	3.3351	2.9805	3.5125
10	3.7607	3.4985	3.1729	3.8618
11	4.0413	3.5268	-	-

EK -2a: Şekil 3.2.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.1252	0.1179	0.8851	0.7243
2	0.2373	0.2131	1.5941	1.4283
3	0.3563	0.3071	2.2160	1.5869
4	0.4560	0.4151	2.4746	1.7215
5	0.6025	0.5113	2.6156	1.8266
6	0.6949	0.6725	2.8155	2.1736
7	0.7964	0.8934	3.0936	2.4627
8	0.9274	1.1480	3.3199	2.7308
9	1.0618	1.5237	3.5402	3.0167
10	1.2301	1.8416	3.7384	3.2697
11	1.4667	2.0384	-	-

EK -2b: Şekil 3.2.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.1248	0.1888	0.3303	0.9294
2	0.2603	0.3588	0.6455	1.5407
3	0.3465	0.5041	0.9343	1.8436
4	0.4474	0.7088	1.2485	2.1341
5	0.5545	0.9194	1.5595	2.2284
6	0.5954	1.1594	2.0092	2.5586
7	0.6653	1.4001	2.2029	2.8170
8	0.7627	1.6534	2.2780	3.0610
9	0.8399	1.9451	2.3644	3.2772
10	0.9439	2.2793	2.4500	3.4546
11	1.0945	2.6815	-	-

EK -3a: Şekil 3.3.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.1333	0.1043	0.2189	0.4161
2	0.2391	0.1796	0.3942	0.9127
3	0.3596	0.2580	0.5563	1.5135
4	0.4782	0.3552	0.7245	1.6908
5	0.6022	0.4431	0.9096	1.9153
6	-	0.5977	1.2549	2.2612
7	0.7645	0.8977	1.5213	2.5253
8	0.8727	1.1790	1.7632	2.7738
9	0.9623	1.5181	2.0177	3.0174
10	1.0656	1.7975	2.2108	3.2375
11	1.1652	1.9496	-	-

EK -3b: Şekil 3.3.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.0988	0.1042	0.4379	0.5726
2	0.2081	0.2372	0.9052	1.3194
3	0.3725	0.2714	1.3538	1.6814
4	0.4887	0.3653	1.8186	1.9978
5	0.6229	0.4602	2.1380	2.2529
6	0.7085	0.5446	2.3076	2.5314
7	0.7729	0.6136	2.3836	2.8742
8	0.8855	0.7445	2.4353	3.1660
9	0.9515	0.9821	2.5242	3.4773
10	1.0367	1.2110	2.6494	3.8530
11	1.1375	1.4092	-	-

EK -4a: Şekil 3.4.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.1293	0.1691	0.3980	0.4775
2	0.2371	0.3009	0.8506	1.0653
3	0.3918	0.4370	1.3388	1.6208
4	0.5353	0.5705	1.8618	1.8971
5	0.6818	0.6975	2.2028	2.1533
6	0.7991	1.0358	2.3691	2.4263
7	0.8882	1.4844	2.4258	2.6867
8	0.9961	1.8790	2.4741	2.9438
9	1.1111	2.2318	2.5301	3.2475
10	1.2422	2.5312	2.5887	3.5088
11	1.3522	2.7030	-	-

EK -4b: Şekil 3.4.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.091	0.1987	0.2130	0.3843
2	0.2445	0.3685	0.3955	0.9488
3	0.4499	0.5184	0.5719	1.5376
4	0.5802	0.7014	0.7815	1.7408
5	0.7763	0.8899	1.0027	1.8329
6	0.8751	1.0680	1.4297	2.0460
7	1.0016	1.2394	1.7526	2.3387
8	1.1881	1.4462	2.0165	2.6424
9	1.3354	1.6925	2.1541	2.9278
10	1.4979	1.9660	2.2134	3.2133
11	1.7373	2.1826	-	-

EK -5a: Şekil 3.5.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.1603	0.1918	0.1706	0.2503
2	0.3341	0.3845	0.4023	0.5291
3	0.5246	0.5479	0.6626	0.9476
4	0.7267	0.7229	0.9345	1.3720
5	0.9416	0.8727	1.1320	1.5428
6	1.1053	1.0484	1.3945	1.7016
7	1.2752	1.2220	1.6684	1.8706
8	1.5010	1.4351	1.9184	2.0508
9	1.6955	1.6418	2.1699	2.2452
10	1.9047	1.9255	2.3241	2.5162
11	2.1221	2.0986	-	-

EK -5b: Şekil 3.5.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.1536	0.1952	0.0762	0.2870
2	0.3527	0.3892	0.3980	0.6835
3	0.5758	0.5374	0.6674	1.1447
4	0.7460	0.6781	1.0032	1.6007
5	1.0327	0.8449	1.2342	1.6976
6	1.1807	0.9960	1.5300	1.8604
7	1.3326	1.1725	1.8047	2.0842
8	1.5668	1.3648	2.0539	2.3522
9	1.7545	1.5913	2.2358	2.6234
10	1.9965	1.8006	2.3284	2.8888
11	2.2244	1.9718	-	-

EK -6a: Şekil 3.6.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.4856	0.4137	0.6297	1.6891
2	0.8727	0.8684	1.1868	3.2112
3	1.3446	1.3907	1.5517	4.7688
4	1.7459	1.9482	1.8545	5.3027
5	2.1827	-	2.1517	-
6	2.5323	3.1405	2.3314	-
7	2.9211	3.4818	2.4871	-
8	3.1947	-	-	-
9	3.3812	-	-	-
10	3.5615	-	-	-

EK -6b: Şekil 3.6.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.2339	0.2047	0.9054	0.5840
2	0.3898	0.3939	1.7383	1.7022
3	0.5923	0.5118	2.2843	1.7838
4	0.7560	0.6621	2.6224	1.9133
5	0.9930	-	2.9445	-
6	1.2298	0.9244	3.1906	-
7	1.4787	1.0578	3.4353	-
8	1.5809	-	-	-
9	1.6893	-	-	-
10	1.8469	-	-	-

EK -7a: Şekil 3.7.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.5135	0.6040	0.6701	1.7527
2	1.0847	1.1590	1.3914	2.0663
3	1.4991	1.8846	1.7592	2.6223
4	2.0771	2.3214	2.0689	3.1485
5	2.4958	-	2.3680	-
6	2.7902	2.7330	2.5814	-
7	3.0580	2.7672	2.7646	-
8	3.1703	-	-	-
9	3.2551	-	-	-
10	3.3199	-	-	-

EK -7b: Şekil 3.7.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.2642	0.2157	0.9106	0.9411
2	0.4781	0.3962	1.6757	1.7656
3	0.6750	0.5567	2.3175	1.8350
4	0.8780	0.6758	2.6106	1.9174
5	1.1384	-	2.9505	-
6	1.4271	1.0104	3.2511	-
7	1.7058	1.1615	3.5538	-
8	1.8535	-	-	-
9	1.9896	-	-	-
10	2.1796	-	-	-

EK -8a: Şekil 3.8.a 'daki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.3758	0.4197	0.7778	1.6536
2	0.7593	0.9972	1.3774	2.3800
3	1.2696	1.5615	1.7801	3.0641
4	1.6697	2.1753	2.1118	4.0787
5	2.0807	-	2.3205	-
6	2.4853	2.8962	2.4693	-
7	2.8346	3.0396	2.7089	-
8	3.0014	-	-	-
9	3.0877	-	-	-
10	3.1997	-	-	-

EK -8b: Şekil 3.8.b 'deki grafiğe ait veriler

(ölçüm kabı + CaCl₂ + Film) sisteminin ağırlık artışı (g.)

Gün	T=5°C	T=15°C	T=25°C	T=35°C
1	0.2811	0.1958	0.8136	0.9139
2	0.4621	0.3760	1.6899	2.2565
3	0.6864	0.5022	2.3898	2.8288
4	0.9191	0.6120	2.8572	3.2564
5	1.2063	-	3.3077	-
6	1.4224	0.8373	3.6449	-
7	1.6625	0.9679	3.8788	-
8	1.7969	-	-	-
9	1.9421	-	-	-
10	2.1361	-	-	-

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet ETÇİ, 1972 yılında Ermenek / Karaman'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ermenek'te tamamladı. 1990 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1994 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevini sürdürmektedir.