

Yenilebilir Filmlerin ve Kaplamaların Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Arzu Çağrı-Mehmetoğlu

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Esentepe, Sakarya
E-posta: acagri@sakarya.edu.tr

ÖZET

Tüketicinin mikrobiyolojik bakımdan güvenli, pratik ve uzun raf ömürlü gıdaya artan talebi gıda endüstrisini yeni proses teknikleri ve paketlenme stratejisi geliştirmeye zorlamıştır. Tüketime hazır gıda ürünlerinin prosten sonraki evrede mikrobiyolojik bulaşma riski bu ürünlerin raf ömrünü önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu soruna alternatif çözüm olabilecek yenilebilir filmlerin kullanımı üzerine çalışmalar son yıllarda artmıştır. Yenilebilir filmler protein, karbonhidrat, lipit veya bunların birlikte kullanılması ile üretilirler. Hidrokolloid filmlere elastikiyet kazandırmak için gliserol eklenirken, su buharı geçirgenliği iyileştirmek amacıyla lipit eklenmesi yapılır. Bunun gibi yenilebilir filmlerin özellikleri farklı işlemler uygulanarak iyileştirme çalışmaları birçok araştırmada yapılmıştır. Bu derlemede yenilebilir filmlerin ve kaplamaların özelliklerini etkileyen faktörlere yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yenilebilir film, Yenilebilir kaplamalar, Özellikler, Faktörler

Factors Affecting Properties of Edible Films or Coatings

ABSTRACT

Increasing consumer demand for safer and more convenient foods with longer shelf life is forcing the food industry to develop new -processing and packaging strategies. Ready-to-eat foods are frequently exposed to post process surface contamination, leading to a reduction in shelf life. Studies on the use of edible films as an alternative solution to this problem have been increased in recent years. Edible films are produced with proteins, carbohydrates, lipids or their combination. While glycerol is added into hydrocolloid films to improve elasticity, lipids are added to improve water vapor transportation rate of films. Various modification processes were proposed in the literature to improve functional properties of edible films. In this present study, factors affecting properties of edible films or coatings were reviewed.

Key Words: Edible films, Edible coatings, Properties, Factors

GİRİŞ

Yenilebilir filmler ve kaplamalar üzerine yapılan bilimsel çalışmalarda son yıllarda bir artış gözlenmektedir. Bunun nedeni bu filmlerin ve kaplamaların gıdaların kalitesini düzeltici potansiyele sahip olabilmesi, raf ömrünü artırması ve ambalajlama materyali olarak kullanılabilir olması sayılabilir. Bunların yanı sıra plastik ambalajların kullanımıyla artan çevre kirliliği de doğada kolayca yok olabilen yenilebilir filmler üzerine yapılan çalışmaları tetikleyici unsurlardan bir tanesidir. Yüzyıllardır insanlar tarafından kullanılmış olan yenilebilir kaplamalar veya filmler değişik proteinlerden,

karbonhidratlardan, lipitlerden veya bunların kombine olarak kullanımından elde edilir.

İlk kullanılan kaplama 12 ve 13. yüzyıllarında Çin'de mumdan yapılan ve turunçgiller üzerine uygulanan kaplamadır [1]. Dünya ülkelerinin bazısında 1930'dan beri parafin mumu kaplamaları ticari olarak portakallar üzerine kullanılmaktadır [2]. Bu kaplamalar taşıma ve depolama sırasında ürünlerdeki su kaybını azaltmak amacıyla kullanılmışlardır. Daha sonra kaplamaların kullanım amacı artırıldı ve bunlara gıdanın özelliklerini iyileştirme ve raf ömrünü artırma gibi amaçlar eklendi.

Yenilebilir filmler veya kaplamalar belirli bir su geçirgenliği veya gaz (oksijen, karbondioksit) geçirgenliğine sahip olduklarından kullanıldıkları gıdanın su kaybını önledikleri gibi oksijen geçirgenliğini azalttığı için mikrobiyolojik ve kimyasal bozulmalara karşı da gıdayı korur. Bu kaplamalar gıdanın yüzeyinin daha parlak ve pürüzsüz görünmesini sağlayarak duyuşal özelliklerini de iyileştirir. Bununla birlikte yenilebilir kaplamalar ve filmler besin ögesinin, antimikrobiyal maddelerin, antioksidanların ve renk maddelerinin çok iyi birer taşıyıcısıdır. Yenilebilir filmler bu özelliklerine karşın gıda endüstrisinde etkin olarak kullanılmamaktadırlar. Endüstride kullanıma uygun hale getirmek için iyileştirme yöntemleri araştırmacılar tarafından denenmiştir. Bu makale yenilebilir filmlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini değiştiren veya iyileştiren yöntemler ve faktörler üzerine derlenmiştir.

FİLM BİLEŞENLERİ

Yenilebilir filmlerin ana maddesi, hidrokolloidler ve lipitler olarak iki gruba ayrılabilir. Polimerleri karbonhidratlar (aljinler, dekstrin, pektin, selüloz) ve proteinler (kollajen, buğday proteini, süt proteinleri, soya proteini, mısır zeini) oluşturur. Lipitleri ise mumlar, yağ asitleri, asilgliseroller oluşturur. Hidrokolloid ve lipitlerin karışımından yapılan filmlere ise emülsiyel filmler denir.

FİLM YAPMA TEKNİĞİ

Film yapmak için birçok teknik geliştirilmiştir. Bunların arasında koaservasyon, ısı jelleşme, çözücü uzaklaştırılarak ve eriyiğın katılaştırılması gibi işlemler sayılabilir. Koaservasyon işleminde, iki zıt yüke sahip hidrokolloidlerin çözeltisi karıştırılarak polimer kompleksi etkileşir ve çökelti oluşturur. Çözücünün uzaklaştırılması hidrokolloid filminin yapımında yaygın olarak kullanılan diğeri bir yöntemdir. Bu işlemde, sürekli bir yapı oluşturulur ve moleküller arası etkileşim değişik fiziksel ve kimyasal muamele ile kararlı hale getirilir. Film çözeltisindeki makromoleküller su, etanol ya da asetik asit gibi çözücü ortamında dispers durumundadırlar. Bu karışıma filmin özelliklerini iyileştirmek için plastikleştirici veya diğeri katkı maddeleri eklenir. Bu film karışımı düz bir yüzeye ince bir tabaka şeklinde dökülür, kurutulur ve yüzeyden soyulur.

Bazı protein filmlerinin (peynir altı proteini, kazein, soya proteini, buğday gluteni) hazırlanmasında, bu makro moleküllerin karışımları proteinin denatürasyonu, jel oluşumu veya çökme işlemlerini kapsayan jelatinizasyonu ve koagülasyonun gerçekleşmesi için ısı işleme tabi tutulur. Isıtmayı hızlı bir soğutma işlemi takip eder. Protein kompleksinde moleküller arası ve moleküllerin iç kısmında disüfit bağları denatürasyon sırasında parçalanır ve sülfidril gruplar azaltılır [3]. Film solüsyonun kurutulması sırasında disüfit bağları tekrar kurulur. Disüfit bağların tekrar oluşumu hidrojen bağları ve hidrofobik bağlar ile birlikte polipeptid zincirlerin birbirlerine bağlantılarını oluşturarak filmin yapısını meydana getirir.

Diğeri yaygın bir film yapma tekniğı ise eritmeyi izleyen katılaştırma işlemidir. Eriyiğın soğutmayla katılaştırılması yaygın olarak lipit filmlere uygulanır. Mum içeren filmler, erimiş mumun metil selülozdan yapılmış kuru filmler üzerine dökülerek ve daha sonra metil selüloz filmini çözüdürerek uzaklaştırılması ile yapılır [4].

HİDROKOLLOİD FİMLERİN ÖZELLİKLERİNİ DEĞİŞTİREN FAKTÖRLER

Tablo 1 ve 2'de farklı malzemelerden ve farklı şartlarda yapılmış yenilebilir filmlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri sırayla gösterilmiştir. Yenilebilir filmlerin veya kaplamaların gıda yüzeyine ya da ambalaj malzemesi olarak kullanım etkinliğini o filmin veya kaplamanın mekanik, fiziksel ve duyuşal özellikleri belirler. Mekanik özelliklerini çekme gerilimi, uzatılabilirlik ve esneklik katsayısı oluşturur. Protein ve karbonhidratlar gibi hidrokarbonlardan yapılan filmlerin esneklik katsayıları, elastikiyet özellikleri yok denecek kadar düşüktür. Bu filmler kırılğan özelliktedir. Bunun nedeni protein ve polisakarit zincirleri arasındaki güçlü bağların molekülerin hareketini kısıtlamasıdır. Bu bağları daha zayıf ve harekete izin veren bir bağ olan hidrojen bağına çevirmek için film çözeltisine plastikleştirici etki yapan gliserol, sorbitol, mannitol, sakaroz gibi maddeler eklenir [5]. Plastikleştiriciler hidrojen bağlarıyla protein polimer zincirleri arasındaki mesafeyi artırarak esneklik sağlarlar.

Kullanılan plastikleştirici maddenin miktarı ve cinsi doğru seçilmelidir çünkü plastikleştirici maddenin miktarı artıça ve molekül ağırlığı yükseldikçe filmin bariyer özelliğı ve çekme gerilimi de düşer [6-10]. Bazı farklı plastikleştiriciler ise aynı etkiyi gösterebilirler. Örneğın, peynir altı suyundan yapılmış yenilebilir filmlerde sorbitol ve gliserol gibi iki farklı plastikleştirici kullanımının filmin mekaniksel özelliklerine bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir [11]. Tablo 3'te eklenen maddelerin filmlere etkileri gözlenebilir.

Filmin fiziksel özelliğini ise filmin oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenliği belirler. Polimerin kimyasal ve yapısal doğası filmin özelliklerini etkileyen faktörlerden birisidir. Herhangi bir gazın ve su buharının filmde difüzyonuna geçiş denir. Geçiş süresince bu gazlar ve su buharı polimerin bir yüzeyinden soğrulurken aksi yüzeyinden salınır [12]. Filmler bileşen özelliklerine göre ve yapıma tekniğine göre farklı bariyer özelliğine sahiptirler. Protein ve karbonhidrat gibi polar polimerler düşük gaz geçirgenliği ve yüksek su buharı geçirgenliği değerleri gösterirler. Bunun aksine, lipit gibi apolar hidrokarbon içeren materyaller su buharı geçişine mükemmel bariyer teşkil etmelerinin yanı sıra gaz geçiş için etkili bir bariyer değillerdir. Filmden geçiş yapan gazın ya da film matriksinde ilerleyen maddenin kimyasal yapısı ve şeklide difüzyonun ve transferinin hızına etkilidir. Örneğın küçük moleküller daha büyük moleküllere göre daha hızlı difüze olur ya da polar filmlerde polar moleküller apolarlara göre daha hızlı difüze olurlar.

Tablo 1. Yenilebilir Filmlerin su buharı geçirgenliği ve oksijen geçirgenliği [5]

Filmler	Su Buharı Geçirgenliği (g.mm/m ² .dk Pa)	Oksijen Geçirgenliği (cm ³ .µm/m ² .dk Pa)
Kollajen	-	<0.04 ^a
Zein	12-24 ^a	11.8 ^c
Buğday gluteni	53 ^b	3.9-6.1 ^d
Soya proteini	72-154 ^a	1.6-4.5 ^c
Peynir altı proteini	62.0-70.2 ^c	18.5-76.1 ^e
Kazein	45.2 ^d	1.8 ^a
Aljinat	42.2 ^e	-
Çitosan	1.6 ^f	90.2 ^c
MS	7.7 ^f	187.4 ^c
HPMS	9.5 ^f	297.3 ^c
Pektin	41.4 ^f	57.0 ^c
Nişasta	220 ^g	2.9 ^c
Arımumu	0.05 ^f	1.3 ^c
Kandelila	0.02 ^f	0.3 ^c
Karnauba	0.03 ^f	0.2 ^c
Mikrokristal	0.03 ^f	2.2 ^c
Asetilaldehit monogliserid	20.04 – 53.7 ^f	-

HPMS: Hidropropiyanat metilselüloz, MS: Metilselüloz, Su buharı geçirgenliği: Temp. (°C), Bağıl Nem (BN) (%) a= 25°C, %50/100 BN, b= 21°C, %85/0 BN, c= 25°C, % 0/79 BN, d= 37.8°C, %100/90 BN, e=30°C, % 0/100 BN, f=25°C, 0/100% BN, g=38°C, 30/100% BN Oksijen geçirgenliği: Temp. (°C), Bağıl Nem (BN) (%), a= 23°C, % 0 BN, b= 25°C, % 63 BN, c= 25°C, %0 BN, d=23-38°C, %0 BN, e= 23°C, % 50 BN

Tablo 2. Yenilebilir filmlerin gerilme gücü ve uzama yüzdesi (23°C, %50 Bağıl nem) [5]

Filmler	Gerilme Gücü (MPa)	Uzama (%)
Kol: Sor: Gli (3.4:0.8:1)	8.1	25.0
Kol: Sor: Gli (8.8:0.8:1)	9.1	38.0
Mısır Zein: Gli (1:0.5)	2.7-15.7	43.0-198.0
BG: Gli (2.5:1)	4.4	194.7
SPI: Gli (2:1)	4.3	78.0
PAPI: Gli (5.7:1)	29.1	4.1
PAPI: Gli (2.3:1)	13.9	30.8
PAPI: Gli (1.5:1)	18.2	5.0
Kazein: Gli (1.4:1)	4.5	223.0
Aljinat: Gli (2:0.7)	2.5	7.9
Pektin: Gli (3:0.5)	2.3	5.0
Çitosan	6.3-31.8	14.0-70.0
MS	12.5	20.0
Nişasta: etilen-akrilik asit (2:0.8)	23.9	260.0
Pektin: Nişasta: Gli (1:1:0.5)	27.0-34.0	1.8-13.0

Kol: Kollajen, Gli: Gliserin, MS: Metilselüloz, BG: Buğday gluteni, PAPI: Peynir altı proteini izolatu, SPI: Soya proteini izolatu, Sor: Sorbitol

Protein ve karbonhidrat gibi hidrokarbon temelli yenilebilir filmlere lipit eklenmesi su geçirgenliğini azaltabilir. Değişik mumlar, asetil monogliseridler, yağ alkoller ve yağ asitlerinin yenilebilir filmlerin su geçirgenliklerini ve bağıl neme karşı hassasiyetlerini azalttığı görülmüştür [13, 14]. Lipit eklenerek yapılan filmlere emülsiyel film adı verilir.

Kullanılan lipit çeşidi de emülsiyel filmlerin su geçirgenliğini etkileyen faktörlerden bir tanesidir. Genellikle, filmin su geçirgenlik hızı lipit hidrokarbon

zincirinin uzunluğunun azalması ve doymuşluk derecesinin artmasıyla artar [15, 16, 17]. Hidrofobik alkanlar, parafin ve arı mumu gibi mumlar su geçirgenliğini azaltmak için kullanılabilen en etkili bariyerlerdir [13, 17, 18]. Örneğin kazeinden elde edilmiş filmlerde denenen arı mumu, parafin ve karnauba mumuna göre su buharı geçirgenliği azaltmada daha etkili olmuştur [19]. Başka bir örnekte, arı mumu ve yağ asitleri peynir altı suyu proteininden yapılmış filmlerde su buharı geçirgenliğini yağ alkollerine göre daha fazla etkilemiştir [13].

Tablo 3. Yenilebilir filmlerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan yöntemler [11]

Filmler	Uygulanan İyileştirme Yolları
<i>Protein İçerikli</i>	
Kazein	Laktik asit, tannik asit ve lipit eklenmesi, UV ve gamma radyasyon ışınlarına maruz bırakılmasıyla su buharı geçirgenliği iyileşir
Kollajen	Gliseraldehid ve alkil dioller mekanik özelliklerini iyileştirir UV ışınlarına maruz bırakılarak çekme gücü artırılır Proteolitik enzimler duvar kalınlığının ve çapının tekdüze olmasını sağlar Formaldehit ve krom tannik asit gaz geçişini azaltır
Mısır zeini	Aldehitler su buharı geçirgenliğini ve çekme gücünü iyileştirir
Jelatin	Laktik ve tannik asit su buharı geçirgenliğini iyileştirir
Gluten	Keratin Oksijen geçirgenliğini, su buharı geçirgenliğini ve çekme gücü özelliklerini iyileştirir
Peynir altı suyu proteini	Mısır zeini, soya proteini ve sistin çekme gücünü iyileştirir Isıtma işlemi çekme gücünü, su buharı geçirgenliğini ve oksijen geçirgenliğini iyileştirir
Soya Proteini	Lipit eklenmesi su buharı geçirgenliğini artırır UV ve gamma radyasyon uygulaması çekme gücünü artırır, Isıtma işlemi çekme gücünü, su buharı geçirgenliğini ve oksijen geçirgenliğini iyileştirir Kalsiyum klorit ve kalsiyum sülfat eklenmesi çekme gücünü artırır
<i>Karbonhidrat içerikli</i>	
Aljinler	Katyon çözeltisine daldırılması ile çekme gücü artırılır
Selüloz	Lipit eklenmesi su buharı geçirgenliğini düşürür
Nişasta	NaOH ile muamele oksijen geçirgenliğini, su buharı geçirgenliğini ve karbondioksit geçirgenliğini azaltır.

Lipit parçacıklarının film içerisindeki dağılımı da su buharı geçirgenliğini etkileyen faktörlerdendir. Bu hidrokarbon zincirinin uzunluğuna bağlıdır. Örneğin, küçük yağ partikülleri büyüklerine kıyasla daha homojen bir dağılım sağlar ve bu da daha düşük su buharı geçirgenliğine sebebiyet verir [17, 18, 20]. Filmin kuruma sıcaklığı da film aşında lipit parçacıklarının dağılımını etkileyen faktörlerdendir. Film emülsiyeye çözeltisinin kuruması sırasında gerçekleşen evaporasyon olayı, yağ moleküllerinin birleşme, birikme ve yüzeye çıkma eğilimlerinden dolayı emülsiyonun yapısını değiştirebilir. Bu nedenle kurutma sıcaklığının artışı emülsiyon yapısını değiştirdiğinden protein ve lipitten yapılmış filmlerin su buharı geçirgenlikleri kuruma sırasında değişebilir (18).

Katkı Maddelerinin Etkisi

Plastikleştirici maddelerin yanı sıra antioksidan, antimikrobiyal veya besin değerlerini geliştirmek içinde film solüsyonuna bazı maddeler eklenebilir. Eklenen maddelerin polar veya apolar olmasının yanı sıra molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları filmin özelliklerini etkileme derecesini belirler. Düşük molekül ağırlığı olan katkı maddeleri polimerlere eklendiğinde bariyer ve mekaniksel özelliklerini kimyasal yapılarına göre düzeltirler ya da bozabilirler. Örneğin, filme elastikiyet özellik kazandırmak için eklenen plastikleştirici maddeler filmin geçirgenliğini de olumsuz yönde etkilemektedir [11, 21, 22]. Eklenen maddelerin etkisi hidrofilik karakterdeki filmlerde artan nem oranıyla artar. Filmin su buharı geçiş özelliğindeki artış ise eklenen maddenin camsılık geçişi sıcaklığını düşürmesi ile ilgilidir. Bu sıcaklık amorf yapıdaki polimerin yapısındaki viskoz camsı formdan daha sıvı-lastiksi forma geçiş için gerekli ısıdır. Bir durumdan diğerine geçiş ortamda bulunan su miktarı ve diğer plastikleştirici maddelerle çok yakından ilgilidir. Camsı-lastiksi geçişin sistemin kıvamı, elasti-

elastikiyeti, moleküler hareketliliği ya da madde dağılım özelliğini değiştirdiği gözlenilebilir [11, 23].

Film bünyesine eklenen kimyasal maddenin molekül ağırlığı kadar şekli de filmin özelliğini etkiler. Örneğin, Çağrı ve ark [24] peynir altı suyu proteininden yapılmış sorbat veya para-benzoat içeren filmlerin farklı mekaniksel ve fiziksel özelliğe sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Sonuçlara göre sorbat içeren filmlerin benzoat içerenlere göre uzatılabilirliği fazla ve çekme kuvveti az bulunmuştur. Bunun nedenini ise düz zincir yapılı sorbatın halka yapısında olan benzoata göre protein zincirleri arasında kolay difüze ederek protein zincirlerinin birbirleri ile olan etkileşimine daha etkili olmasıdır.

Bağıl Nemin Etkisi

Bağıl nemde yenilebilir filmlerin özelliğini etkileyen unsurlardan bir diğeridir. Bu konudaki çalışmaların çoğu bağıl nemin filmin bariyer özelliğine ve mekaniksel özelliğine etkili olduğunu göstermiştir [11, 25-30]. Daha öncede söylendiği gibi protein içerikli filmlerin gaz geçirgenliğinin bağıl nemle birlikte artışı onların ne kadar hidrofilik özellik taşıdıklarına bağlıdır. Örneğin buğday glutenin yüksek amit grubundan dolayı oksijen geçirgenlik dereceleri bağıl neme karşı hassasiyet içerir [31]. Su molekülleri ile amit grupları arasında etkileşim yüksek bağıl nemde filmin fazla su içermesine ve protein ağı yapısında modifikasyonlara sebebiyet verecektir. Hidrojen bağlarının parçalanması çözünen oksijenler için ek bağlar kurmasını sağlar ve oksijen molekülünün polimer yığın fazının içinde hareketini artırır [6, 26, 32]. Bu modifikasyon camsı durumdan viskoelastik duruma geçişten kaynaklanır. Kuru şartlar altında, zincirler arası hidrojen bağları güçlü bir ağı yapısı oluşturacaktır ve gaz geçişleri daha fazla engellenecektir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin en önemli özelliklerinden birisi olarak

gazların geçirgenliğini etkileyen yapısal modifikasyonlarla direk ilgilidir. Protein zincirlerini hareketliliği ne kadar azsa gaz difüzyonu o kadar zordur [33]. Aynı zamanda yükselen bağıl nem ortamında polimerler arası su moleküllerinin artışı plastikleştirici görevi görecektir. Protein zincirler arası hidrojen bağları azaldığından ve zincirlerin hareketliliği arttığından filmin çekme kuvveti azalırken, elastikiyeti ve uzama katsayısı artmaktadır.

Çapraz Bağlama Yapan Maddeler ve İşlemlerin Etkisi

Filmlerin özelliklerini iyileştirmek için yapılan diğer bir işlem ise kimyasal çapraz bağlama maddelerinin film ile muamelesidir. Kimyasal çapraz bağlayıcılar iki fonksiyonel gruba sahiptir ve ikisi de moleküller içinde ve arasında kovalent bağ yapma yetisine sahiptir [34]. Kimyasal çapraz bağ yapan maddelerin bilinen üç tipi vardır; homobifonksiyonel (iki aynı fonksiyonel grup arasında), heteribifonksiyonel (üç farklı grup arasında) ve sıfır-uzunlukta kimyasal olarak aktif grup içeren amino asitler arasında kovalent bağ ile çapraz bağ yapanlardır [35]. Proteinlerde bulunan aktif gruplar glutamik ve aspartik asitlerin γ ve β karboksil grupları, lisinin ϵ -amino grubu, tirozinin fenolik hidroksil grubu olarak sayılabilir. Gluteralehit, dialdehit nişasta ve glioksal gibi homobifonksiyonel çapraz bağlayıcı maddeler yaygın olarak bazı protein filmlerde kullanılmıştır [36-41]. Diğer kullanılan çaprazlama maddeleri ise kalsiyum klorit, sistein, sodyum dodesil sulfat, tannik ve asetik asit olarak sayılabilir [15, 42]. Örneğin, laktik asit ve kalsiyum klorit ile muamele görmüş kazein proteini, buğday gluteni veya soya proteini içeren filmlerde çekme kuvveti ve bariyer özelliklerinin geliştirildiği gözlenmiştir [15, 43]. Film solüsyonuna CaCl_2 eklenmesi kalsiyumun divalent katyon olarak proteinde ki negatif yükler arasında çapraz bağlama yapacak ve bunun sonucu olarak protein zincirleri arasındaki mesafe ve hareketlilikleri azalırken, çekme kuvveti ve su buharı geçirgenliği özellikleri iyileştirilecektir [19].

Yenilebilir filmlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için ısıtma ile iyileştirme yöntemi de kullanılmıştır. Isıtma işlemi sentetik polimerlerde çapraz bağlama sağlayarak mekaniksel özelliklerini artırır [44]. Isıtma peynir altı suyundan ve soya proteininden elde edilmiş iki farklı protein içerikli yenilebilir filmlere uygulanmış ve sonuç olarak çekme kuvvetini artırdığı fakat elastikiyet ve çözünürlüğü azalttığı tespit edilmiştir [45, 46]. Bu işlemde kurutulmuş filmler, 80 ile 90°C arasındaki sıcaklığa ayarlanmış vakumlu fırınlarda 12-36 saat ısıtma işlemine tabi tutulabilir. Ölçümler yapılmadan önce filmler bağıl nemi ayarlı odalarda 24 saat bekletilir. Isıtma işlemi peptit zincirler birbirine daha fazla yaklaşarak daha kuvvetli bağlar oluştururlar. Aynı zamanda serbest sülfidril grupları ısının etkisiyle moleküller arası disülfid bağları oluşturur. Bu da çekme kuvveti daha yüksek ve su buharı geçirgenliği ve çözünürlüğü az filmler elde edilmesini sağlar.

Filmlere ultraviyole ışını veya gamma-radyasyon uygulanması da protein içerikli filmlerin mekaniksel

özelliklerini etkileyen diğer bir yöntemdir. Sıvı protein solüsyonunun radyasyona tabi tutulması ile hidroksil radikaller ($^*\text{OH}$) oluşur. Sülfür ve özellikle aromatik amino asitler alifatik amino asitlere kıyasla bu radikallerle daha fazla reaksiyona girmeye uygundur [47]. Örnek verecek olursak, ne zaman fenilalanin $^*\text{OH}$ ile reaksiyona girerse tirozin izomeri oluşur. Tirozin de $^*\text{OH}$ saldırısına hassas olduğundan tirozil radikalleri meydana gelir. Bu tirozil radikalleri daha sonra birbirleriyle reaksiyona girerek kovalent bağlı kararlı bifenolik maddeleri oluştururlar. Protein filmlerin bünyesinde artan çapraz bağlama bu mekanizma ile gerçekleşir.

Bu, değişik proteinlerden yapılmış filmlere uygulanmıştır. Örneğin, kalsiyum kazein içerikli filmlere uygulanan 16-64 kGy veya UV uygulaması bu filmlerin çekme gücünü ve su buharı geçirgenliğini iyileştirici etki yapmıştır [48, 49]. Fakat bunun aksine Rhim ve arkadaşlarının [50] çalışmasında kazeinden yapılan filmlerin çekme kuvvetleri UV ışığı muamelesinden önemli derecede etkilenmemiştir. Bununla birlikte aynı çalışmada, UV ışığı muamelesi gluten, zengin ve albüminde yapılan filmlerin çekme kuvvetlerini ve su buharı geçirgenliklerini iyileştirdiği bulunmuştur. Soya proteini, peynir altı suyu proteini ve kazeinden yapılan filmin çekme kuvveti de 5-128 kGy dozunda gamma radyasyon ışınlanması veya UV radyasyonu uygulamasında önemli derecede artmıştır [51-53]. Bu uygulamanın tek dezavantajı filmin elastikiyetini önemli derecede azaltıyor olmasıdır.

Hidrojen İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

Proteinden yapılmış filmlerin özellikleri içerdikleri asitlik miktarına göre değişir. Bunun nedeni filmin özelliklerini oluşturan bağlar ve yükülük tam olarak pH'ya bağımlıdır [54]. Bu nedenle araştırmacılar değişik pH aralığında film karışımlarının özelliklerini gözlemlemişlerdir. Protein filmlerinin alkali pH değerlerinde düşük pH değerlerine göre daha iyi özelliğe sahip olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni filmin yapısını oluşturan disülfid bağlarının pH 8'den daha yüksek değere ulaştığıdır [55, 56]. Bu bilimsel gerçeği destekleyen Gennadios ve arkadaşları [57] tarafından yapılan çalışmada izoelektrik noktasına yakın olan pH değerlerinde gluten (pH 7.6) ve soya proteininden (pH 4.5) film yapılmasının imkânsız olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu çalışmada alkali pH değerinde hazırlanan soya proteini filmlerinin asidik şartlarda hazırlananlara göre daha yüksek çekme kuvveti, uzama katsayısı ve daha düşük su buharı geçirgenliğine sahip olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmanın aksine kazein proteininden veya peynir altı suyu proteininden elde edilmiş filmlerin izoelektrik noktasına yakın pH değerlerinde yapılması mümkün kılınmış ve hatta kazein filmlerinin mekaniksel ve su buharı geçirgenliği özelliklerinin diğer pH değerlerinde elde edilmiş filmlere göre daha iyi olduğu rapor edilmiştir [24, 36]. Gluten filmlerde yapılan çalışmada da filmin pH'sının filmin opaklığı, çözünürlüğü, su buharı geçirgenliği ve çekme gücü ile güçlü bir ilişkisi olduğu bulunmuştur [31]. Asitli ortamda hazırlanan gluten filmlerin duyuusal ve görsel özellikleri alkali ortamda hazırlananlara göre daha iyi

olduğu bildirilmiştir. Soya sütünden yapılan filmler ise sadece pH 1.5-2.5 ve pH 6.3-12.3 arasında yapılabildiği tespit edilmiştir [12]. Filmin renginin pH 9'un üzerinde kararmaya başlaması nedeniyle soya sütünden optimum film yapımı ise pH 7 ile 8 arasında mümkün olduğu bulunmuştur. Başka bir çalışmada ise pH 7.5 - 9 arası soya sütünden yapılan filmlerin kaynamaya daha dayanıklı ve proteinler arasındaki bağların daha güçlü olduğu bulunmuştur [12].

Hidrokoloidlerin yüklü hali film yapımı için elverişlidir. Bu nedenle aljin ve pektinden film yapımı için kalsiyum gibi polivalent iyonların eklenmesi gereklidir. Protein filmler gibi polisakkarit filmlerin özellikleri de yüklerini değiştiren pH değişiminden etkilenirler. Örneğin, karboksimetil selüloz çözeltisi sadece pH 7-9 arasında kararlıdır. Daha yüksek pH'larda ise viskozitede azalması görülür ve film yapımı imkânsızdır.

Sonuç olarak, yenilebilir filmlerin ve kaplamaların gıda ürünleri üzerine kullanımı artmaya devam etmektedir. Fakat hala bazı yenilebilir filmlerin yapıma teknikleri ve özellikleri bakımından ekonomik olarak gıda endüstrisinde kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle bu doğrultuda yapılan çalışmalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- [1] Hardenberg, R.E., 1967. Wax and related coatings for horticultural products-a bibliography. *Agric Res Bull* 965: 1-123.
- [2] Kaplan, H.J. 1986. Washing and color adding. In *Fresh Citrus Fruits* Edited by W.F. Wardowski, S Nagy and W Grierson, AVI Publishing Co, Westport, CT, 379p.
- [3] Okamoto, S. 1978. Factors affecting protein film formation. *Cereal Foods World*. 23: 256-262.
- [4] Donhowe, I.G., Fennema, O., 1993. Water vapor and oxygen permeability of wax films. *J Am Oil Chem Soc* 70: 867-873.
- [5] Lieberman, E.R., Gilbert, S.G., 1973. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content. *J Polymer Sci* 41:33-43.
- [6] Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J.L., 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J Food Sci* 58: 201-211.
- [7] Cherian, G., Gennadios, A., Weller, C., Chinachoti, P., 1995. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. *Cereal Chem* 72: 1-6.
- [8] Galiotta, G., Di-Gioia, L., Guilbert, S., Cuq, B., 1998. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents. *J Dairy Sci* 81: 3123-3130.
- [9] Cuq, B., Gontard, N., Cuq, J.L., Guilbert, S., 1997. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J Agric Food Chem* 45: 622-626.
- [10] Gueguen, J., Viroben, G., Noireaux, P., Subirade, M., 1998. Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins. *Ind Crop Prod* 7:149-157.
- [11] McHugh, T.H., Krochta, J.M., 1994a. Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J Agric Food Chem* 42: 841-845.
- [12] Krochta, J.M., Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M.O. 1994. Edible coatings and films to improve food quality. Technomic Publ. Co. Lancaster, PA.
- [13] McHugh, T.H., Krochta, J.M., 1994b. Dispersed phase particle size effects on water vapor permeability of whey protein-beeswax edible emulsion films. *J Food Process Preserv* 18: 173-188.
- [14] Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A., 2008. Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *J Food Eng.* 85(3): 393-400.
- [15] Gennadios, A., Park, H.J., Weller, C.L. 1993. Relative humidity and temperature effects on tensile strength of edible protein and cellulose ether films. *Trans ASAE*, 36:1867-1872.
- [16] Debeaufort, F., Martin-Polo, M., Voilley, A., 1993. Polarity, homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. *J Food Sci* 58: 426-434.
- [17] Park, H.J., Bunn, J.M., Vergano, P.J., Testin, R.F., 1994. Gas permeation and thickness of the sucrose polyesters, Semperfresh™ coatings on apples. *J Food Process Preserv* 18: 349-358.
- [18] Perez-Gago, M.B., Krochta, J.M., 2001. Lipid particle size effect on the water vapor permeability and mechanical properties of whey protein/beeswax emulsion films. *J Agric Food Chem* 49: 996-1002.
- [19] Krochta, J.M., Pavlath, A.E., Goodman, N., 1990. Edible films from casein-lipid emulsions for lightly processed fruits and vegetables. In *Engineering and Food*, Edited by WEL Spiess, H Schubert, Elsevier Applied Science Publ. Co, New York, 329p.
- [20] Debeaufort, F., Voilley, A., 1995. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. *Int J Food Sci Technol* 30: 183-190.
- [21] Mate, J.I., Krochta, J.M., 1996. Whey protein coating effect on the oxygen uptake of Dry roasted peanuts. *J Food Sci* 61:1202-1206, 1210
- [22] McHugh, T.H., Aujard, J.F., Krochta, J.M., 1994. Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *J Food Sci* 59: 416-419,423.
- [23] Roos, Y., Karel, M., 1991. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *J Food Sci* 56: 38-43.
- [24] Cagri, A., Ustunol, Z., Ryser, E.T., 2001. Antimicrobial, mechanical, and moisture barrier properties of low pH whey protein-based edible films containing p-aminobenzoic or sorbic acids. *J Food Sci* 66:865-870.
- [25] Rico-Pena, D.C., Torres, J.A., 1991. Sorbic acid and potassium sorbate permeability of an edible methycellulose-palmitic acid film: water activity and pH effects. *J Food Sci* 56: 1991-1995.
- [26] Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B., Guilbert, S., 1996. Influence of Relative Humidity and Film

- Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films. *Agric Food Chem* 44(4): 1064 -1069.
- [27] Mujica-Paz, H., Gontard, N., 1997. Oxygen and Carbon Dioxide Permeability of Wheat Gluten Film: Effect of Relative Humidity and Temperature. *J Agric Food Chem* 45(10): 4101 -4105.
- [28] Miller, K.S., Krochta, J.M., 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends Food Sci Tech* 8 (7):228-237.
- [29] Cisneros-Zevallos, L., Krochta, J.M., 2003. Whey protein coatings for fresh fruits and relative humidity effects, *J Food Sci* 68: 176-181.
- [30] Olivas, G.I., Barbosa-Cánovas, G.V., 2008. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *LWT-Food Sci Tech* 41(2):359-366.
- [31] Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J.L., 1992. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using Response Surface Methodology. *J Food Sci Off Publ Inst Food Technol* 57: 190-195, 199.
- [32] Gennadios, A., Weller, C.L., 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol* 44: 63-67.
- [33] Slade, L., Levine, H. 1987. Polymer chemical properties of gelatin in foods, In *Advances in meat research*, Edited by A.M. Pearson, T.R. Dutson, AQJ Bailey, Vol. 4, Van Nostrand Reinhold, New York, 251p.
- [34] Wong, S.S. 1991. *Chemistry of Protein Conjugation and Cross-Linking*, CRC Press, New York.
- [35] Brinkley, M., 1992. Brief survey of methods for preparing protein conjugates with dyes, haptens, and cross-linking reagents. *Bioconjugate Chem* 3: 2-13
- [36] Avena-Bustillos, R.J., Krochta, J.M., 1993. Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH calcium crosslinking and lipid content. *J Food Sci* 58: 904-907.
- [37] Jane, J.L., Wang, S., 1994. Iowa State University Research Foundation, Inc., assignee. Soy protein-based thermoplastic composition for preparing molded articles. U.S. patent 5,523,293
- [38] Guilbert, S., Gontard, N., Raoult-Wack, A.L. 1995. Superficial edible films and osmotic dehydration: Application of hurdle technology without affecting the food integrity. In *Food Preservation by Moisture Control*, Edited by J. Welti-Chanes, Technomic Publishing, CO, 125p.
- [39] Marquie, C., Aymard, C., Cuq, J.L., Guilbert, S., 1995. Biodegradable packaging made from cottonseed flour: formation and improvement by chemical treatments with gossypol, formaldehyde, and glutaraldehyde. *J Agric Food Chem* 43: 2762–2767.
- [40] Rhim, J.W., Gennadios, A., Handa, A., Weller, C.L., Hanna, M.A., 2000. Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films. *J Agric Food Chem* 48: 4937-4941.
- [41] Ciesla, K., Salmieri, S., Lacroix, M., Le Tien, C., 2002. Gamma irradiation influence on physical properties of milk proteins. *Radiation Physics and Chemistry*, 71(1-2): 95-99.
- [42] Rhim, J.W., Gennadios, A., Weller, C.L., Hanna, M.A., 2002. Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate. *Industrial Crops Products* 15(3):199-205.
- [43] Park, S.K., Rhee, C.O., Bae, D.H., Hettiarachchy, N.S., 2001. Mechanical properties and water-vapor permeability of soy-protein films affected by calcium salts and glucono-delta-lactone. *J Agric Food Chem* 49: 2308-2312.
- [44] Gennadios, A., Ghorpade, V.M., Weller, C.L., Hanna, M.A., 1996 Heat curing of soy protein films. *Transactions of the ASAE* 39: 575–579.
- [45] Miller, K.S., Chiang, M.T., Krochta, J.M. 1997. Heat curing of whey protein films. *J Food Sci* 62:1189-1193.
- [46] Gennadios, A., Weller, C.L., Ghorpade, V.M., Hanna, M.A., 1994. Heat curing of protein films. *Pap Am Soc Agric Eng* (94-6550/94-6571):13-19.
- [47] Thajur, R.P.S., Singh, R., 1994. Thermal budget consideration in rapid isothermal processing. *Appl Phys Lett* 64: 327-335.
- [48] Brault, D., D'Aprano, G., Lacroix, M., 1997. Formation of free-standing sterilized edible films from irradiated caseinates. *J Agric Food Chem* 45: 2964-2969.
- [49] Ressouany, M., Vachon, C., Lacroix, M. 1998. Irradiation dose and calcium effect on the mechanical properties of cross-linked caseinate films. *J Agric Food Chem*, 46:1618-1623.
- [50] Rhim, J.W., Gennadios, A., Fu, D., Weller, C.L., Hanna, M.A., 1999. Properties of ultraviolet irradiated protein films- *LWT-Food Sci Tech* 32:129-133.
- [51] Ghorpade, V.M., Gennadios, A., Hanna, M.A., Weller, C.L., 1995. Soy protein isolate/poly(ethylene oxide) films. *Cereal Chem* 72: 559-563.
- [52] Gennadios, A., Rhim, J.W., Handa, A., Weller, C.L., Hanna, M.A., 1998. Ultraviolet radiation affects physical and molecular properties of soy protein films. *J Food Sci* 63: 225-228.
- [53] Lacroix, M., Le, T.C., Ouattara, B., Yu, H., Letendre, M., 2002. Use of γ -irradiation to produce films from whey, casein and soy proteins: structure. *Radiation Physics Chemistry* 63: 827-832.
- [54] Hamaguchi, P.Y., Yin, W.W., Tanaka, M., 2007. Effect of pH on the formation of edible films made from the muscle proteins of Blue marlin (Makaira mazara) *Food Chemistry* 100(3): 914-920.
- [55] Kella, N.K., Kinsella, J.E., 1988. Enhanced thermodynamic stability of β -lactoglobulin at low pH. *Biochem. J* 255:113-118.
- [56] Banerjee, R., Chen, H., Wu, J., 1996. Milk protein-based edible film mechanical strength changes due to ultrasound process. *J Food Sci* 61: 824-828.
- [57] Gennadios, A., Brandenburg, A.H., Weller, C.L., Testin, R.F., 1993. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. *J Agric Food Chem* 41:1835-1839.