



T.C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZAMAN-SICAKLIK İNDİKATÖRÜ OLARAK KIRMIZI
PANCARDAN (*Beta vulgaris* L.) ELDE EDİLEN
BETALAINLER İLE AKILLI PAKET OLUŞTURULMASI**

ESRA TEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ORDU 2019

T.C.
ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ZAMAN-SICAKLIK İNDİKATÖRÜ OLARAK KIRMIZI
PANCARDAN (*Beta vulgaris* L.) ELDE EDİLEN BETALAINLER
İLE AKILLI PAKET OLUŞTURULMASI

ESRA TEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2019

TEZ ONAY

Esra TEKİN tarafından hazırlanan “ZAMAN-SICAKLIK İNDİKATÖRÜ OLARAK KIRMIZI PANCARDAN (*Beta vulgaris* L.) ELDE EDİLEN BETALAİNLER İLE AKILLI PAKET OLUŞTURULMASI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.02.2019 tarihinde yapılmış ve jüri tarafından oy birliği ile Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Işıl BARUTÇU MAZI

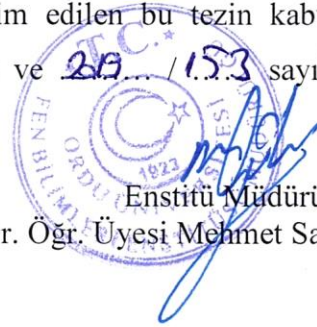
Jüri Üyeleri

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Işıl BARUTÇU MAZI
Gıda Mühendisliği, Ordu Üniversitesi
Üye
Doç. Dr. Mecit Halil ÖZTOP
Gıda Mühendisliği, Orta Doğu Teknik
Üniversitesi
Üye
Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre TUNÇİL
Gıda Mühendisliği, Ordu Üniversitesi

İmza

.....
.....
.....

13 / 03 / 2019 tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 14 / 03 / 2019 tarih ve 219 / 153 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Sami GÜLER

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

ESRA TEKİN



Bu çalışma Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün BAP TF-1528 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

ZAMAN-SICAKLIK İNDİKATÖRÜ OLARAK KIRMIZI PANCARDAN (*Beta vulgaris* L.) ELDE EDİLEN BETALAINLER İLE AKILLI PAKET OLUŞTURULMASI

ESRA TEKİN

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 87 SAYFA

(TEZ DANIŞMANI: Dr. Öğr. Üyesi Işıl BARUTÇU MAZI)

Akıllı paket sistemlerine uygulanabilen zaman-sıcaklık indikatörleri, basit, uygun maliyetli ve kullanıcı dostu sistemler olarak tüketiciye içerisinde bulunan gıdanın kalite ve güvenilirliği konusunda bilgi vermektedir. Bu çalışmadaki esas amaç, betalain pigmentlerince zengin kırmızı pancar (*Beta vulgaris* L.) kökü ekstraktı kullanılarak, buzdolabı sıcaklığında bekletilmesi gereken gıdaların uygun olmayan sıcaklıklarda ve çeşitli sürelerde bekletilmesi ile gıda kalitesinde meydana gelen değişimlerin, paketteki renk değişimi ile gözlenebilmesini sağlayan zaman-sıcaklık indikatörü geliştirmektir.

Çalışmanın ilk kısmında, kırmızı pancar kökünün pH 5.5, 7.5, 9.5 tampon çözeltilerinde ekstrakte edilmesi ile elde edilen betasiyanin pigmentlerinin bozulma kinetiği 4, 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarında bekletilerek incelenmiştir. Ayrıca aynı sıcaklık ve pH koşullarındaki örnekler askorbik asit ilavesinin etkisi de incelenmiştir. Betasiyaninlerin bozunumunun tüm koşullar için birinci dereceden reaksiyon kinetiğini takip ettiği tespit edilmiştir. Reaksiyon hız sabiti (k) değerlerinin artan pH ve sıcaklık ile önemli derecede arttığı gözlenmiştir. Tüm sonuçlar içerisinde en düşük k değerine 4°C'de 5.5 pH'da askorbik asit ilave edilmiş örneklerde $0.006 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ değeri ile ulaşılırken en yüksek k değerlerine 60°C'de 9.5 pH'da askorbik asit ilavesiz örneklerde $28.65 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ değeri ile ulaşılmıştır. Aktivasyon enerjisi değerleri 53.4-87.7 kJ/mol arasında değişmektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında, aljinat (A) (%3) ve polivinil alkol (P) (%1) çözeltileri, bu polimerlerin farklı oranlardaki ((2:3), (1:1) ve (3:2)) karışımları (APVA) ve ayrıca A, P, APVA karışımlarına gliserol ilavesi ile elde edilen çözeltiler kullanılarak filmler oluşturulmuş ve elde edilen filmlerin tekstür analizi, TG/dTGA, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Buna ek olarak APVA (2:3), (1:1) ve (3:2) oranlarındaki karışımlara, gliserol, askorbik asit ve kırmızı pancar kökü ekstraktı ilave edilerek zaman sıcaklık indikatör (ZSİ-APVA) filmleri de oluşturulmuş ve benzer şekilde elde edilen filmlerde tekstür, TG/dTGA, FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. TG/dTGA sonuçlarına bakıldığında tüm filmler için termal parçalanmanın üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Gliserol ilavesiyle filmlerin elastik modülüs ve gerilme direnci değerlerinde azalma, uzama yüzdelerinde ise artış gözlenmiştir. Oluşturulan zaman sıcaklık indikatör filmlerinden, A ve P 'nin sırası ile (3:2) oranındaki karışımı ile oluşturulan filmin, diğer indikatör filmlere oranla daha yüksek uzama yüzdesine (%51.71) sahip olduğu görülmüştür.

Çalışmanın son bölümünde elde edilen sonuçlar neticesinde A ve P ‘nin sırası ile (3:2) oranındaki karışımı kullanılarak hazırlanan zaman sıcaklık indikatörü filminde (ZSİ-APVA(3:2)) renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla elde edilen indikatör filmler 4, 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarında, 0-7 gün süre ile bekletilerek, renkteki değişimler CIE L*a*b* sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 4°C’de bekletilen filmin 7 gün boyunca renk değişimine uğramadığı, daha yüksek sıcaklıklarda bekletilen filmlerin ise sıcaklığa bağlı olarak, artan zaman ile aşamalı olarak renk değiştirdiği gözlenmiştir. Özellikle b* parametresindeki ve hue açısındaki değişimlerin daha belirgin olduğu, genel olarak 4°C dışında tüm sıcaklıklarda bekletilen filmlerin b* ve hue açısı değerlerinin birinci günden itibaren önemli derecede artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akıllı Paketleme, Aljinat, Askorbik Asit, Betalain, Kırmızı Pancar Kökü, PVA, Zaman Sıcaklık İndikatörü

ABSTRACT

DESIGN OF AN INTELLIGENT PACKAGE CONTAINING BETALAINS EXTRACTED FROM RED BEETROOT (*Beta Vulgaris* L.) AS TIME- TEMPERATURE INDICATOR

ESRA TEKİN

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCES

FOOD ENGINEERING

MSc. THESIS, 87 PAGE

(SUPERVISOR: Assist. Prof. Dr. Işıl BARUTÇU MAZI)

Time temperature indicators applied to intelligent packaging inform consumers about quality and safety of food inside as simple, low-cost and user-friendly systems. The main purpose of this study is to develop time temperature indicator from red beetroot (*Beta Vulgaris* L.) extract, which is rich in betalain pigment, in order to monitor the quality changes of the foods, which are improperly stored but normally must be refrigerated, through color changes of the packaging material.

Firstly, kinetic degradation of betacyanin pigments derived from extraction of red beetroot in pH 5.5, 7.5, 9.5 buffer solutions, examined by exposing at 4, 25, 60°C temperatures. Furthermore, the effect of ascorbic acid addition on betacyanin degradation was also investigated at the same conditions. It was established that, degradation of betacyanin follows first order kinetics at all conditions. It was observed that reaction rate constant (k) increased significantly with increasing pH and temperature. The lowest k value was obtained from the sample kept at 4°C and 5.5 pH with ascorbic acid while the highest k value was seen in the sample kept at 60°C and 9.5 pH without ascorbic acid. The activation energy changed between 53.4-87.7 kJ/mole ranges.

Secondly, the films formed by alginate (A) (%3) and polyvinyl alcohol (P) (%1) solutions, the films formed by blending alginate (A) and polyvinyl alcohol (P) solutions (APVA) at different ratios ((2:3), (1:1), (3:2)) and moreover, the films formed by glycerol addition to A, P and APVA solutions were characterized with texture, TG/dTGA, FTIR and SEM analysis. Additionally, time temperature indicator films formed by addition of glycerol, ascorbic acid and red beetroot extract to APVA solutions with different ratios ((2:3), (1:1) and (3:2)) were also analyzed for texture, TG/dTGA, FTIR and SEM images. The results of TG/dTGA showed that thermal degradation of all films occurred at three stages. Upon mixing with glycerol both elastic modulus and tensile strength of films decreased, whereas elongation at break increased. It was observed that, time temperature indicator film with (3:2) ratio (ZSİ-APVA(3:2)), showed higher elongation at break (51.71%) than other time temperature indicator films formed.

Lastly, under the light of the result obtained, time temperature indicator film, formed with A and P solutions of a ratio of 3:2 (ZSİ-APVA(3:2)), respectively, used for colourimetric analysis. For this purpose, obtained time temperature indicator films were stored at 4, 25, 40 and 60°C temperatures and 0-7 days and the color change of

films were measured by using CIE L*a*b* system. The results showed that, the films stored at 4°C, did not undergo color change for 7 days, whereas films that were stored at higher temperatures underwent color changes gradually during storage depending on the storage temperature. It was found that the changes in b* parameters and hue angle values were more pronounced; and generally b* and hue angle values of the samples stored above 4°C started to increase significantly beginning of the first day.

Keywords: Alginate, Ascorbic Acid, Betalain, Intelligent Packaging, PVA, Red Beetroot, Time Temperature Indicator

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi hazırlamamda, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tezimin yürütülmesi ve yazımı esnasında katkılarıyla beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Işıl BARUTÇU MAZI' ya çok teşekkür ederim. Tez jürimde yer alan değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Mecit Halil ÖZTOP ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre TUNÇİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hasan TÜRE'ye, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Bekir Gökçen MAZI' ya teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında bana yardım eden Ordu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanları Hüseyin Ümit UZUNÖMEROĞLU ve Akın ARSLANTÜRK'e teşekkür ederim. Ayrıca, Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne BAP TF-1528 numaralı proje ile çalışmamı desteklediği için teşekkürü bir borç bilirim.

Aynı zamanda, manevi desteklerini her an üzerimde hissettiğim babam, annem ve eşim Tanyel TEKİN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	IV
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ŞEKİL LİSTESİ	IX
ÇİZELGE LİSTESİ	X
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	XI
EKLER LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1 Aktif Paketleme.....	4
2.2 Akıllı Paketleme.....	6
2.2.1 Sensörler.....	7
2.2.1.1. Gaz Sensörleri.....	7
2.2.1.2 Florasan Bazlı Gaz Sensörler.....	8
2.2.1.3 Biyosensörler.....	8
2.2.1.4 Radyo Frekans Tanımlama Etiketleri.....	9
2.2.2 İndikatörler.....	10
2.2.2.1 Zaman Sıcaklık İndikatörleri.....	10
2.2.2.2 Tazelik İndikatörleri.....	15
2.2.2.3 Gaz İndikatörler.....	19
2.3 Gıda Paketinde Kullanılan Biyobozunur Polimerler.....	19
2.3.1 Aljinat.....	20
2.3.2 Polivinil Alkol (PVA).....	21
2.3.3 Betanin Pigmenti.....	22
2.3.3.1 pH Etkisi.....	23
2.3.3.2 Sıcaklık Etkisi.....	24
2.3.3.3 Işık Etkisi.....	26
2.3.3.4 Stabilizatörlerin Etkisi.....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1 Materyal.....	28
3.2 Yöntem.....	28
3.2.1 Betanin Analizi.....	28
3.2.1.1 Betanin Pigmenti Ekstraksiyonu.....	28
3.2.1.2 Betasiyanin Konsantrasyonunun Hesaplanması.....	28
3.2.1.3 Renk Tonu Tayini.....	29
3.2.1.4 Reaksiyon Hız Sabitinin (k) Hesaplanması.....	29
3.2.1.5 Yarılanma Süresinin ($t_{1/2}$) Hesaplanması.....	30
3.2.1.6 Aktivasyon Enerjisinin (E_a) Hesaplanması.....	30
3.2.2 Zaman Sıcaklık İndikatörü İçin Kırmızı Pancardan Betanin Pigmenti Ekstraktının Elde Edilmesi.....	31
3.2.3 Aljinat/PVA Esaslı Zaman Sıcaklık İndikatör Filmi Hazırlanması.....	31

3.2.4 Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi	32
3.2.5 Zaman-Sıcaklık indikatörlerinin renk karakterlerinin incelenmesi.....	33
3.2.6 TG/dTGA Analizi	34
3.2.7 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi	34
3.2.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	34
3.2.9 İstatistiksel Analizler.....	35
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	36
4.1 Kinetik Çalışması	36
4.2 Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi	44
4.3 Zaman-Sıcaklık İndikatörlerinin Renk Karakterlerinin İncelenmesi.....	48
4.4 TGA /dTGA Analizi	54
4.5 FTIR Analizi	59
4.6 SEM Analizi.....	61
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	64
6. KAYNAKLAR	66
EKLER	66
ÖZGEÇMİŞ	87

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Gaz Sensörü.....	7
Şekil 2.2 RFID sisteminin çalışma şeması.....	9
Şekil 2.3 3M Monitör Mark Moleküler Difüzyon Bazlı Zaman-Sıcaklık İndikatörü.....	12
Şekil 2.4 VITSAB Enzimatik Bazlı Zaman-Sıcaklık İndikatörü.....	12
Şekil 2.5 Fresh-Check Polimer Bazlı Zaman-Sıcaklık İndikatörleri.....	13
Şekil 2.6 TRACEO Marka Mikrobiyal Büyümeye Dayalı Zaman-Sıcaklık İndikatör Barkodu.....	14
Şekil 2.7 Aljinat Polimerindeki Monomerler (A), Alinat Polisakkarit Zinciri (B)....	21
Şekil 2.8 Betanın Parçalanmasının İzlediği Yol.....	25
Şekil 3.1 Vakum etüv.....	32
Şekil 3.2 Tekstür Profil Analiz cihazı.....	33
Şekil 3.3 TG-DSC cihazı.....	34
Şekil 4.1 İnkübasyon süresince 4°C(a), 25°C(b), 40°C(c) ve 60°C(d) sıcaklıklarında kalan betasiyanin oranları(%).....	36
Şekil 4.2 25, 40 ve 60 °C'de bekletilen filmlerin 0-7 gün arası renk görüntüleri.....	52
Şekil 4.3 A, P ve APVA filmlerinin termogravimetrik analizinden elde edilen TG ve dTGA eğrileri.....	54
Şekil 4.4 ZSİ-APVA filmlerinin termogravimetrik analizinden elde edilen TG ve dTGA eğrileri.....	57
Şekil 4.5 APVA(3:2), APVA(3:2)-G ve ZSİ-APVA(3:2) filmlerinin termogravimetrik analizinden elde edilen TG ve dTG eğrileri.....	58
Şekil 4.6 Farklı film örneklerinin ve ekstraktın FTIR spektrumları.....	59
Şekil 4.7 P ve A filmlerinin yüzey (250x) (a), ve kesit (3000x) (b) SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.8 APVA(3:2)-G filminin SEM görüntüsü (3000x).....	62
Şekil 4.9 ZSİ-APVA(1:1), ZSİ-APVA(2:3) ve ZSİ-APVA(3:2) filmlerinin yüzey (100x) (a) ve kesit (3000x) (b) SEM görüntüleri.....	63

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bilinen Aktif Paketleme Sistemlerine Örnekler (Lee ve ark., 2015).....	5
Çizelge 2.2 Akıllı Paketleme Teknolojisi Uygulamaları (Lee ve ark., 2015).....	6
Çizelge 2.3 Akıllı Paketleme Teknolojisi İndikatörlerin Kullanımı ve Uygulama Alanları (Gök ve ark., 2006)	10
Çizelge 2.4 Tazelik İndikatörü Çeşitleri ve Etki Mekanizmaları (Gök, 2007).....	16
Çizelge 4.1 Kırmızı pancar betasiyaninlerinin farklı pH ve sıcaklıklarda depolanması sırasında bozulma kinetiğine ait hız sabiti (k) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri.....	39
Çizelge 4.2 Kırmızı pancar betasiyaninlerinin farklı pH'larda depolanması sırasında bozulma kinetiğine ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri.....	40
Çizelge 4.3 Kırmızı pancar ekstraktının farklı pH ve sıcaklıklarda depolanmasında renk tonu değişimine ait hız sabiti (k) değerleri.....	42
Çizelge 4.4 Kırmızı pancar ekstraktının farklı pH'larda depolanmasında renk tonu değişimine ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerler	43
Çizelge 4.5 A, P, P-G ve A-G filmlerin mekanik özellikleri.....	45
Çizelge 4.6 Aljinat ve PVA'nın farklı oranlardaki karışımları kullanılarak hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri	46
Çizelge 4.7 Aljinat ve PVA'nın farklı oranlardaki karışımlarına gliserol ilave edilerek hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri	47
Çizelge 4.8 Zaman sıcaklık indikatör filmlerinin mekanik özellikleri	47
Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca L* renk değerlerinin değişimi.....	48
Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca a* renk değerlerinin değişim	49
Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca b*renk değerlerinin değişimi.....	50
Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca hue açısı değerlerinin değişimi.....	51
Çizelge 4.13 A, P ve APVA filmlerinin $T_{BAŞ, TM}$ ve $T_{BİT}$ değerleri	55
Çizelge 4.14 ZSİ-APVA filmlerinin $T_{BAŞ, TM}$ ve $T_{BİT}$ değerleri.....	57
Çizelge 4.15 APVA(2:3), APVA(2:3)-G ve ZSİ-APVA(2:3) filmlerinin $T_{BAŞ, TM}$ ve $T_{BİT}$ değerleri	59

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

a	:	Ağırlık
A	:	Aljinat (3%) çözeltisi
AB	:	Bulanıklık çıkarıldıktan sonraki absorbands değeri
A-G	:	Aljinat (%3) çözeltisine gliserol (G) eklenerek oluşturulan çözelti
APVA(3:2)	:	Aljinat (%3) ve PVA (%1) çözeltinin, sırasıyla 3:2 oranında karışımı
APVA(2:3)	:	Aljinat (%3) ve PVA (%1) çözeltinin, sırasıyla 2:3 oranında karışımı
APVA(1:1)	:	Aljinat (%3) ve PVA (%1) çözeltinin, sırasıyla 1:1 oranında karışımı
APVA(3:2)-G	:	APVA(3:2) çözeltisine gliserol (G) eklenerek oluşturulan çözelti
APVA(2:3)-G	:	APVA(2:3) çözeltisine gliserol (G) eklenerek oluşturulan çözelti
APVA(1:1)-G	:	APVA(1:1) çözeltisine gliserol (G) eklenerek oluşturulan çözelti
ASTM	:	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
BHA	:	Bütil Hidroksi Anisol
BHT	:	Bütil Hidroksi Toluen
C	:	(t) süre sonundaki betasiyanin konsantrasyonu veya renk tonu değeri
C₀	:	Başlangıç betasiyanin konsantrasyonu veya renk tonu değeri
CO₂	:	Karbondioksit
cm	:	Santimetre
dk	:	Dakika
dTGA	:	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
Ea	:	Aktivasyon Enerjisi (J mol ⁻¹)
EDTA	:	Etilendiamin Tetra Asetik Asit
EFSA	:	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
g	:	Gram
h	:	Hacim
HCl	:	Hidroklorik Asit
H₂S	:	Hidrojen Sülfür
k	:	Reaksiyon Hız Sabiti
kJ	:	Kilojul
l	:	Litre
LLDPE	:	Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
mbar	:	Milibar
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre

MPa	:	Megapaskal
MW	:	Molekül Ağırlığı
mm	:	Milimetre
N	:	Normalite
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
NH₃	:	Amonyak
NH₄	:	Amonyum
nm	:	Nanometre
O₂	:	Oksijen
P	:	PVA(%1) çözeltisi
P-G	:	PVA(%1) çözeltisine gliserol (G) eklenerek oluşturulan çözelti
PANI	:	Polianin
PBS	:	Polibütillen Süksinat
PCL	:	Polikaprolakton
PHA	:	Polihidroksi Alkonat
PHB	:	Polihidroksi Bütirat
PLA	:	Polilaktik Asit
PVA	:	Polivinil Alkol
R	:	Gaz Sabiti (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
RFID	:	Radyo Frekans Tanımlama
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı (Revolutions Per Minute)
SEE	:	Tahminin standart hatası (Standard Error of Estimates)
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SF	:	Seyreltme Faktörü
SO₂	:	Sülfür Dioksit
T	:	Sıcaklık (K)
t_{1/2}	:	Yarılama süresi
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
TVBN	:	Toplam uçucu Bazik Nitrojen
USDA	:	Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı
UV	:	Ultraviyole
UV-VİS	:	Ultraviyole Görünür Işık
ZSİ	:	Zaman Sıcaklık İndikatörü
ZSİ-APVA(2:3)	:	APVA(2:3)çözeltisi kullanılarak elde edilen zaman sıcaklık indikatör çözeltisi
ZSİ-APVA(3:2)	:	APVA(3:2)çözeltisi kullanılarak elde edilen zaman sıcaklık indikatör çözeltisi
ZSİ-APVA(1:1)	:	APVA(1:1) çözeltisi kullanılarak elde edilen zaman sıcaklık indikatör çözeltisi
E	:	Molar sönüm katsayısı (molar extinction coefficient)
ℓ	:	Absorbans ölçüm küvetinin tabaka kalınlığı ya da küvet uzunluğu (1cm)

EKLER LİSTESİ

Sayfa

EK 1: Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmiş kırmızı pancar betasiyaninlerinin bozulma kinetiğine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu.....	80
EK 2: Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmemiş kırmızı pancar betasiyaninlerinin bozulma kinetiğine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu.....	80
EK 3: Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmiş kırmızı pancar ekstraktının renk tonu değişimine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu.....	80
EK 4: Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmemiş kırmızı pancar ekstraktının renk tonu değişimine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu.....	81
EK 5: Aljinat, PVA ve APVA filmlerinin elastik modülüs değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	81
EK 6: Aljinat, PVA ve APVA filmlerinin gerilme direnci değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	82
EK 7: Aljinat, PVA ve APVA filmlerinin kırılma anındaki uzama değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	82
EK 8: APVA ve APVA-G filmlerinin elastik modülüs değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	83
EK 9: APVA ve APVA-G filmlerinin gerilme direnci değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	83
EK 10: APVA ve APVA-G filmlerinin kırılma anındaki uzama değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	84
EK 11: Eklerin genel yazı APVA-G ve ZSİ-APVA filmlerinin elastik modülüs değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	84
EK 12: APVA-G ve ZSİ-APVA filmlerinin gerilme direnci değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	85
EK 13: APVA-G ve ZSİ-APVA filmlerinin kırılma anındaki uzama(%) değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları.....	85
EK 14: Eklerin genel yazım şekli Filmlerin L* değerlerine, sıcaklık ve sürenin etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu.....	86
EK 15: Filmlerin a* değerlerine, sıcaklık ve sürenin etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu.....	86
EK 16: Filmlerin b* değerlerine, sıcaklık ve sürenin etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu.....	86

1. GİRİŞ

Gıdayı dış etkilerden koruyan, içine konan ürünü bir arada tutarak pazarlanmasını ve tüketimini kolaylaştıran kap, kılıf ya da sargılara gıda paketi denir. Paket, ürünün depolama ve taşıma özelliklerini de dikkate alarak en uygun ambalaj malzemesinin seçilmesi ile gıda kalitesinin korunması için gerekli olan önemli bir araçtır (Özçandır ve Yetim, 2010). Gıda paketinin temel görevi gıdayı oksijen, su buharı, ultraviyole ışınlar, kimyasal ve mikrobiyolojik dış etkilerden ve fiziksel zararlardan koruyarak tüketiciye gıdanın besin bilgisi ve içindeki malzemeler ile ilgili bilgi sağlamaktır (Coles, 2003; Pereira ve ark., 2012). Gıda paketi endüstriyel gereklilikleri ve tüketicinin isteklerini karşılayabilecek şekilde uygun fiyatlı olup gıda güvenliğini sağlamalı ve çevresel faktörleri minimize etmelidir. İzlenebilirlik, kullanıma uygunluk ve güvenilirlik ise gıda paketinin önem kazanan ikincil fonksiyonlarıdır (Marsh ve Bugusu, 2007). Gıda paketinin raf ömrü gıdanın içsel yapısı ve dış faktörlere bağlıdır. İçsel faktörler pH, su aktivitesi (aw), besin içeriği, antimikrobiyal bileşenlerin varlığı, redoks potansiyeli, solunum hızı ve biyolojik yapısını içerirken, dışsal faktörler depolama sıcaklığı, nispi nem ve çevredeki gaz bileşenlerini içerir (Day, 2008).

Geleneksel paketleme, gıda dağıtım sisteminin gelişmesine koruma, bütünlük sağlama, bilgilendirme ve kullanım kolaylığı sağlama gibi 4 temel konuda önemli katkılarda bulunmuştur (Robertson, 2013). Ancak, günümüzde teknolojinin daha çok gelişmesi ve tüketicinin bilinçlenmesi ile gıda ile paket arasında minimum etkileşimin olduğu pasif ve inert olan geleneksel paketleme yöntemi tüketicinin ihtiyacını karşılamada yetersiz kalmaktadır. Gıda paketinin kullanımı, bir toplumdaki popülasyonun artan harcamalarının, yerel ve bölgesel gıda ürünlerinin sosyoekonomik göstergesidir. Yenilikçi paketleme sistemine geçmede, tüketicinin yaşam tarzındaki değişim, artan yasal gereksinimler, market globelleşmesi, gıda güvenliği ve gıda biyoterörizmi ile ilgili sorunlar, tüketicinin daha az gıda katkı maddesi kullanılarak minimum işlenmiş gıda tüketme isteği gibi sebepler etkili olmuştur (Yam ve ark., 2005; Lord, 2008; Aaron ve ark., 2008). Akıllı paketleme ve aktif paketleme son zamanlarda öne çıkan yenilikçi paketleme sisteminin en bilinenleridir. Akıllı paketleme çevreyi algılayarak bilgi iletmekle, aktif paketleme

ise gıdayı korumak için harekete geçmekle (antimikrobiyal salınımı gibi) sorumludur (Yam ve ark., 2005).

Akıllı paketlenme algılama, hissetme, kaydetme, izleme ve iletişime geçme gibi ekstra özelliklere sahip olan tüketiciye paketlenmiş gıdaların kalitesi hakkında bilgi vererek gıda güvenilirliğini artıran bir sistem olarak tanımlanabilir (Kuswandi ve ark., 2011; Yam ve ark., 2005). Akıllı paketlenme biosensörler, indikatörler ve radyo frekans tanımlama sistemleri olarak üç grupta incelenmektedir (Kerry ve ark., 2006).

Sıcaklık gıdalarda fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal bozulmanın kinetiğini belirleyen en önemli çevresel faktörlerdendir (Biji ve ark., 2015). Zaman sıcaklık indikatörleri gıdanın üretiminden tüketimine kadar geçen sürede sıcaklığın gıda kalitesi üzerindeki etkisini kaydeden ve gözlemleyen kullanımı kolay ve etkili akıllı paketlenme sistemidir (Giannakourou ve ark., 2005). Zaman sıcaklık indikatörlerinin birçoğu gıda paketinin bir parçası olup gıda kalitesini temsil eden renk değişimleri ile tüketiciyi bilgilendirir (Kim ve ark., 2012).

Bitkisel kaynaklardan elde edilen bazı doğal pigmentler akıllı paketlenme sisteminde indikatör olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Çoğunlukla çiçeklerden ve meyvelerden elde edilen antosiyonin pigmentleri sıcaklık, pH, UV radyasyon, oksijen varlığı gibi çevresel ve yapısal faktörlerden önemli ölçüde etkilenecek renk değiştirirler (Francis, 1989; Gonnet, 1998). Doğal pigment olan betaninler de pH, sıcaklık, ışık, oksijen, enzim gibi faktörlerden etkilenecek renk değiştirirler (Pedreno and Escribano, 2001). Doğal pigmentlerde meydana gelen renk değişiklikleri gıdanın kalitesini izlemede yardımcı oldukları için, doğal pigmentler akıllı paketlenme sistemlerinde gıda bozulmasının indikatörü olarak kullanılabilirler (Golasz ve ark., 2013).

Akıllı paketlenme sistemlerinde petrokimyasal maddeler ya da doğal polimerler kullanılabilir fakat, doğal polimerler çevre dostu oldukları (toksik olmayışı ve geri dönüştürülebilir oluşu) için tüketiciler tarafından daha çok tercih edilmektedir (Avella ve ark., 2005; Yam ve ark., 2005; Yoshida ve ark., 2014). Direk olarak biokütleden elde edilen doğal polimerler (proteinler, lipitler, polisakkaritler) ve polimerizasyon sonucu ortaya çıkan polimerik maddeler yenilenebilir kaynak olarak akıllı paketlenme matrisinde kullanılabilir. (Sıracusa ve ark., 2010).

Bu çalışmada, doğal polimer ve sentetik polimer (Aljinat/PVA) esaslı Zaman Sıcaklık İndikatör filmi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kırmızı pancardan elde edilen doğal pigment betaninler, indikatör olarak kullanılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Aktif Paketleme

Aktif paketleme, gıdanın raf ömrünü artırmak, gıda kalitesini korumak ve geliştirmek için paketin içine konulan çeşitli özelliklerdeki yardımcı bileşenlerin aktif şekilde paketin iç çevresini etkilediği paketleme sistemidir (Ahvenainen ve ark., 2003). Pakete katılan aktif maddeler organik asitler, enzimler, bakteriosinler, fungusitler, doğal ekstraktlar gibi çok farklı maddeler olabileceği gibi bu aktif maddelerin ekleneceği materyaller de plastik, metal ya da bu maddelerin karışımı gibi birçok çeşitten oluşabilir. (Dainelli ve ark., 2008). Gıda endüstrisinde kullanılan aktif paketleme uygulamaları (1) oksijen, karbondioksit, nem, etilen, UV ışın, aroma emici/bağlayıcı; (2) ethanol, antioksidan, koruyucu, sülfür dioksit ve aroma salınımı/yayılımı; (3) laktoz ve kolestrol gibi gıda bileşenlerinin ayrılması; (4) kendi kendini ısıtan ve soğutan paketler, sıcaklığa duyarlı paketler, yalıtım materyallerinin sıcaklık kontrolü; (5) mikrobiyal ve kalite kontrollü paketler olmak üzere beş katagoride incelenebilir (Restuccia ve ark., 2010; Lee ve ark., 2015). Aktif paketleme çeşitleri ve uygulama alanlarına örnekler, Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Bilinen Aktif Paketleme Sistemlerine Örnekler (Lee ve ark., 2015)

Akıllı paketleme çeşitleri	Materyal	Kullanım alanı ve avantajları
Oksijen bağlayıcılar	Enzimatik sistemler: glikoz oksidaz, alkol oksidaz Demir tozu oksidasyonu: demir oksit tozu, metalik platin, demir karbonat Askorbik asit oksidasyonu: askorbik asit Doymamış yağ asitleri: oleik ya da linoleik asit Mikroorganizmaların katı tutucularda immobilizasyonu Fotosensitif boya oksidasyonu	Düşük, orta, yüksek nemli gıdalar Yağ içeren gıdalar Soğukta, dondurularak muhafaza edilen gıdalar Mikroalgada ısıtılabilen gıdalar Mikrobiyal büyümeyi ve besin kaybını azaltır Gıda kalitesini ve raf ömrünü artırır Renk ve aroma değişikliklerini önler
Karbondioksit tutucu/emici	Demir tozu/kalsiyum hidroksit, demir karbonat/metal halide	Kavrulmuş çekilmiş kahve Çerez gıda ürünleri Fındık, fırın ürünleri Kurutulmuş et ve balık ürünleri Solunum hızını azaltır Raf ömrünü artırır Mikrobiyal büyümeyi engeller Nem veya yağ tarafından emilir
Nem tutucu	Slika jel, polivinil alkol, propilen glikol, Diyatumlu toprak	Gıda kalitesini korur Mikrobiyal büyümeyi ve tekstür, aroma, renk bozulmasını azaltır Raf ömrünü artırır
Etilen bağlayıcı	Aktive olmuş karbon Zeolitler, Potasyum permanganat	Meyve, sebzeler ve diğer bahçe ürünleri Etilen konsantrasyonunu kontrol eder Gıda kalitesini artırır
Antimikrobiyal salınım	Organik asitler: sorbatlar, benzoatlar Bakteriosinler :nisin Baharat, bitki ekstraktları: tarçın, biberiye, hardal, kekik Şelatlama maddesi: EDTA İnorganik asitler: Sülfür dioksit, klorin dioksit Antifungal maddeler: imazalil, benomyl	Taze meyve ve sebzeler Et ürünleri Gıda kalitesini korur Mikroorganizmaları inhibe eder
Diğerleri	BHA, BHT, tokoferol, askorbik asit, enkapsüle etanol, aktif kömür, kabartma tozu	Taze meyve ve sebzeler Et ürünleri Kolay bozulan gıdalar Gıda kalitesini korur ve geliştirir Gıdanın raf ömrünü uzatır

2.2 Akıllı Paketleme

Akıllı paketleme, raf ömrünü uzatmak için alınacak kararları kolaylaştırmak, güvenliği sağlamak, kaliteyi geliştirmek, bilgi sağlamak ve muhtemel problemlere karşı uyarıda bulunmak için akıllı fonksiyonlar (algılama, kayıt etme, izleme, iletişimde bulunma ve bilimsel mantık uygulama gibi) yürütebilen bir paketleme sistemidir. Akıllı paketleme sisteminin eşsiz özelliği tüketiciyle iletişim içerisinde olmasıdır çünkü paket ve gıda tedarik zinciri boyunca sürekli birlikte hareket eder, paket gıdanın durumunu anlayabilecek en yakın pozisyonudadır (Yam ve ark., 2005). Akıllı paketleme sistemi gıda kalitesini ya da paketin etrafındaki çevreyi izleyerek son kullanma tarihinden daha güvenilir bir raf ömrü tahmin etmeyi amaçlar (Jong ve ark., 2005).

Akıllı paketleme sistemi gıda paketine etiket şeklinde yapıştırılarak, gıda paket maddesiyle bütünleşerek ya da gıda paket maddesi üzerine basılarak kritik noktaları izler ve tedarik zinciri hakkında daha detaylı bilgi verir (Han ve ark., 2005). Akıllı paketleme sistemi genel olarak üç grupta incelenir: indikatörler, biosensörler ve paket içerisindeki gıdanın kalitesini direk olarak ölçen radyo frekans tanımlama (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Akıllı Paketleme Teknolojisi Uygulamaları (Lee ve ark., 2015)

Akıllı Paketleme	Uygulama Türü	Avantajları	Gıda
Sensörler	Gaz sensörleri Florasız bazlı oksijen sensörleri Biosensörler	Mikrobiyal kontaminasyonu ya da bozulmaları algılar Bilgi alır, kaydeder ve iletir	Kümes hayvanları Taze et Elma Brokoli Lahana
İndikatörler	Sağlamlık indikatörleri Tazelik indikatörleri Zaman-Sıcaklık İndikatörleri	Gıda kalite bilgisi sağlar Takip ve kontrol eder Sıcaklık geçmişinin görsel kanıtıdır	Domuz eti Mantar Donmuş çilek Çekilmiş sığır eti
Radyo Frekans Tanımlama Etiketleri	RFID etiketleri	Otomatik olarak ürün tanımlar ve takip eder Bilgi depolamayı sağlar	Elle toplanmış meyveler Kivi Şeftali Elma Bozulabilir gıdalar

2.2.1 Sensörler

Sensör, fiziksel ya da kimyasal bir özelliği ölçmek ya da tespit etmek için, sorumlu olduğu araca sinyal veren, enerji ya da maddeyi ölçmek, yerleştirmek, tespit etmek için kullanılan bir araçtır (Kress-Rogers, 1998). Sensörlerin çoğu reseptör ve çevirgeç (transducer) olmak üzere iki ana bölümden oluşurlar. Reseptörler kaynaktan aldığı fiziksel ve kimyasal bir özelliği çevirgeç ölçümüne uygun enerjiye dönüştürürler (Kerry ve Papkovsky, 2002). Sensörler gaz sensörleri, florasan bazlı gaz sensörleri ve biosensörler olmak üzere üç temel başlıkta incelenebilir.

2.2.1.1 Gaz Sensörleri

Gaz sensörleri paket içerisindeki mevcut gazın niceliğini gösteren ve dışarıdan bir kaynakla gözlemlenen araçlardır (Otle ve Yalcin, 2008). Gıda maddelerinin aktiviteleri sonucu, gıda paketinin çevresel koşulları ve gaz kompozisyonu sürekli değişir. Örneğin taze gıdalarda solunumdan dolayı değişen gaz kompozisyonu mikrobiyal bozulmaya ya da paket dışına gaz çıkışı olmasına sebep olabilir (Yam ve ark., 2005). Gaz sensörleri et ürünlerindeki acılaşmayı önlemede (Şekil 2.1), meyve ve sebzelerdeki karbamat pestisitleri ortaya çıkarmada alternatif olarak kullanılabılır (Lee ve ark., 2015). Oksijen sensörleri özellikle vakum paketlenme ve modifiye atmosfer paketlenme sistemlerinde ortamdaki oksijen varlığını tespit etmek için kullanılmaktadır (Fitzgerald ve ark., 2001).



Şekil 2.1 Gaz Sensörü (Yezza, 2008)

2.2.1.2 Floresan Bazlı Gaz Sensörler

Floresan bazlı gaz sensörü paketlerin tepe kısımlarında oluşan gazların uzaktan ölçümüne dayanan bir sistemdir. Bu sensör çeşidinde gaz kompozisyonu hakkında bilgi sağlamak için emici ya da ışık saçan boyalar kullanılır. Sensör boya moleküllerine batırılmış analit bir matriksten ve uygun bir katı destekten oluşur (Papkovsky ve ark., 1998). Floresan bazlı gaz sensörlerinde ruthenium, fosforan palladium (II)- ve platinyum (II)-forfirin karışımları kullanılmaktadır. Gıda paketinde bulunan gaz polimere difuz ederek paketin ışıldamasını sağlar. Paket içerisindeki oksijen miktarı ışıldama parametreleri ile hesaplanır (Gök ve ark., 2006). Son zamanlardaki yayınlar floresan bazlı oksijen sensörlerinin et paketleme uygulamaları için etkili ve uygun olduğunu göstermiştir (Kerry ve ark., 2006).

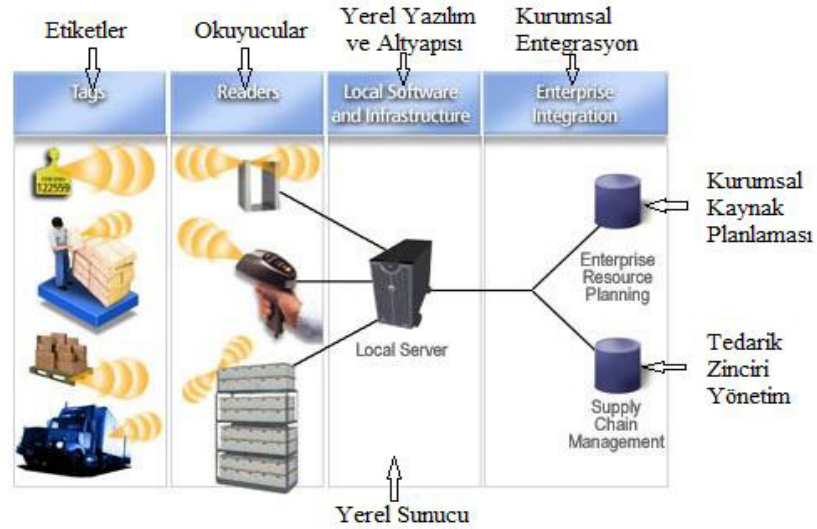
2.2.1.3 Biyosensörler

Biosensör, biyokimyasal reaksiyonlarla ilgili bilgiyi algılayan, kaydeden ve taşıyan küçük cihazlardır. Bu akıllı araçlar hedef kimyasalı tanıyan bir bioresöptör ve biyokimyasal sinyalleri ölçülebilir bir elektriksel cevaba dönüştürebilen enerji dönüştürücü olmak üzere iki temel bileşenden oluşurlar. Bioresöptörler, enzim, antijen, mikroorganizma, hormon ve nükleik asit gibi organik ya da biyolojik metaryalden, enerji dönüştürücüler ise ölçülmekte olan parametreye bağlı olarak birçok formdan (elektrokimyasal, optiksel, kalorimetrik vb.) oluşurlar (Yam ve ark., 2005; Carlo ve ark., 2006). Alocilja ve Radke (2003), biosensörlerin patojen mikroorganizmaları tanımlamada büyüyen bir sektör olduğunu belirtmiştir. Bu sönörlerde dikkat edilmesi gereken konu, patojen mikroorganizmaların gıdalarda çok düşük miktarda bulunmasına rağmen tehlikeli olması ve gıda içinde homojen dağılım göstermemesidir. Bu sebeple kullanılacak biosensör gıda ile son derece hassas bir şekilde temas halinde bulunmalıdır (Jong ve ark., 2005). SIRA teknoloji (USA), gıda patojenlerini tanımlamak amaçlı bir biosensör geliştirmiştir. Sensörün ya da barkodun zar oluşturan kısmına özel antikorlar yerleştirilmiştir ve patojen mikroorganizmalar varlığında barkodu okunmaz hale getiren lokalize koyu çubuk oluşumu gözlemlenmiştir (Yam ve ark., 2005). Toxin Alert Firması (Canada), *Salmonella* sp., *Campylobacter* sp., *E coli.*, *Listeria* sp. gibi patojenleri saptayabilen

ve polietilenden oluşan antikor bazlı plastik paketler içeren bireysel tanı sistemi geliştirmiştir (Bodenhamer ve ark., 2004).

2.2.1.4 Radyo Frekans Tanımlama Etiketleri

Radyo frekans tanımlama (RFID), insan müdahalesi olmadan bilgi toplamak ve ürün tanımlamak için kablosuz sensörlerin kullanıldığı otomatik tanımlama teknolojisidir. RFID etiket ve okuyucuya dayalı bir sistemdir (Tajima, 2007; Hong ve ark., 2011). RFID sisteminin üç temel bileşeni Şekil 2.2’de görüldüğü gibi etiketler, okuyucu ve yazılımdır. Etiketler, elektronik ürün kodu olarak adlandırılırlar ve ürün izleme ve tanımlamayı sağlarlar. Okuyucu, etiket ve yazılım arasında ağ iletişimini sağlar ve sinyalleri yakalar. Yazılım ise tüm sistemi kontrol eder (Lee ve ark., 2015). RFID etiketleri pasif ve aktif olmak üzere iki katogoriden oluşur. Pasif etiketler; okuyucu tarafından sağlanan güce dayalıdır. Aktif etiketler ise kendi bataryasına sahiptir, okuyucuya sinyaller göndermek için ve mikroçip devresini çalıştırmak için kullanılır. Yarı pasif RFID ise etiketler içinde hafızayı tutmak için bataryayı ya da okuyucu tarafından sağlanan gücü kullanır (Angeles, 2005; Vanderroost ve ark., 2014).



Şekil 2.2 RFID sisteminin çalışma şeması (Anonymous, 2011; Kokangül ve Fenercioğlu, 2012)

RFID, ürünlerin sıcaklık, nispi nemlilik verileri, pişme talimatları ve besinsel bilgilerini kaydeder (Lee ve ark., 2015). RFID tedarik zincirinde olabilecek problemlere karşı önlem olarak, ürünlerin son kullanım tarihlerinin izlenebilmesi,

ürünlerin depo ve dağılım kısmında yerleşiminin etkin bir şekilde gerçekleşmesi, israfi önlemek ve iş gücü maliyetini azaltmak gibi konularda yardımcı olur (Angeles ve ark., 2005).

2.2.2 İndikatörler

İndikatör gıda kalitesini süreç aşamasından satın alma aşamasına kadar gözlemleyen, paket içindeki gıdanın tazeliğini ve ürünün sağlamlığını tüketiciye gösteren madde olarak tanımlanabilir (Mills, 2005). İndikatörler genellikle renk değişimi gibi karakteristik bir değişim ile bir maddenin varlığını, yokluğunu ya da yoğunluğunu, iki ya da daha fazla madde arasındaki reaksiyonlarının derecesini gösteren maddelerdir (Hogan ve Kerry, 2008). Akıllı paketleme teknolojisinde kullanılan indikatör çeşitleri, kullanım amacı ve uygulama alanları Çizelge 2.3’ te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Akıllı Paketleme Teknolojisi İndikatörlerin Kullanımı ve Uygulama Alanları (Gök ve ark., 2006)

İndikatörler	Metot	Kullanım Amacı	Uygulama Alanı
Zaman Sıcaklık İndikatörü	Mekanik, Kimyasal, Enzimatik	Depolama koşullarını control	Soğuk ve dondurulmuş koşullarda saklanan gıdalar
O ₂ İndikatörü	Redoks Boyaları pH Boyaları	Depolama koşullarını control	Vakumlu paketleme yapılan gıdalar
CO ₂ İndikatörü	Kimyasal	Paket sızıntısını kontrol	Modifiye ya da kontrollü atmosferde paketlenen gıdalar
Mikrobiyal Üreme İndikatörü	pH Boyaları, Mikrobiyal, Metabolit Boyalar	Gıdaların Mikrobiyal Durumu	Et, balık ve tavuk gibi çabuk bozulan gıdalar
Patojen İndikatörü	Çesitli Kimyasal İmmünokimyasal Metotlar	<i>E. coli O157</i> gibi özül patojenler	Et, balık ve tavuk gibi çabuk bozulan gıdalar
Renk İndikatörü	Mekanik Kimyasal Enzimatik	Gıdanın Sıcaklığı	Mikrodalga fırında hazırlanan gıdalar

2.2.2.1 Zaman Sıcaklık İndikatörleri

Sıcaklık, ısıya hassas gıdaların kalitesini ve güvenliğini önemli derecede etkileyen bir faktördür. Sıcaklık ile meydana gelen değişiklikler istenmeyen fiziksel ya da kimyasal bozulmalara sebep olabilir. Taşıma ve depolama sırasında sıcaklığın takibi raf ömrüne kalan süreyle ilgili doğru bilgiler verir (Shimoni ve ark., 2001). Zaman-sıcaklık indikatörleri gıdanın durumunu gerçek zamanda izleyerek tüketiciye bilgi verdikleri için akıllı paketleme sistemine girerler. Zaman-sıcaklık indikatörleri basit,

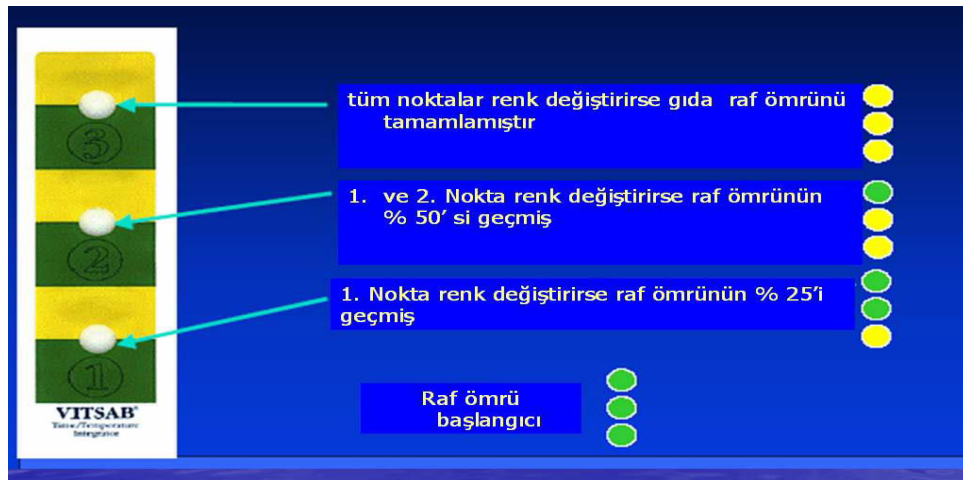
etkili, fiyatı uygun, gözlemlene için kullanımı kolay, sıcaklığın gıda kalitesine etkisini kayıt eden araçlardır. Bu indikatörler gıda paketinin bir parçası olarak gıdalla bütünleşip belirli sıcaklıklarda meydana gelen renk değişimleri ile gıdanın kalitesi arasında ilişki kurar (Kim ve ark., 2012; Giannakourou ve ark., 2005). Zaman sıcaklık indikatörleri balık ve et ürünlerinin soğuk zincir işletmelerinin optimizasyonu için uygulanmaktadır. Ayrıca donmuş sebzeler, süt ürünleri, tavuk eti, taze deniz yiyecekleri ve taze mantarlar gibi birçok gıda ürününün kalitesini değerlendirmek için kullanılır (Vaikousi ve ark., 2008). Zaman sıcaklık indikatörünün bir gıda maddesi için kullanılmasına uygun olması, zaman sıcaklık indikatörü için gerekli olan aktivasyon enerjisinin, gıda ürününün aktivasyon enerjisiyle uyuşmasına bağlıdır. Ayrıca gıdanın raf ömrü zaman sıcaklık indikatörünün etki süresine eşit olmalıdır. (Bobelyn ve ark., 2006). Zaman sıcaklık indikatörleri çalışma prensiplerine (biyolojik, kimyasal, fiziksel), tepkilerine (sinyal, çoklu), kökenlerine (içsel, dışsal), uygulamalarına (dağılarak, geçirgen, izole) ve konumlarına (hacim ortalaması ya da tek nokta) göre sınıflandırılabilir (Loey, 1997). Genel olarak zaman sıcaklık indikatör çeşitleri difüzyon, enzimatik, mikrobiyal büyüme ve polimer bazlı olarak incelenebilir (Kerry ve ark., 2006; Vaikousi ve ark., 2009).

3M Monitor Mark (Şekil 2.3), bir film boyunca sıcaklığa bağlı olarak difüzyonun gerçekleştiği, oksitlenebilir kimyasal sistemlerin renk değişimine dayalı olan difüzyon bazlı indikatör çeşitidir. Bu indikatör çeşidinin ilk önemli kullanımı Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) tarafından gözlemlenen soğutulmuş aşı sevkiyatı uygulamasıdır (Koutsoumanis ve Gougouli, 2015). İndikatörde kullanılan ester boyanın yoğunluğu ve çeşidi sıcaklık ve süre optimizasyonunu belirler. 10 °C'nin altında saklanan gıdalardaki sıcaklık değişimlerini renk değişimlerine bağlı olarak gösterir (Taoukis ve Labuza, 2003).



Şekil 2.3 3M Monitör Mark Moleküler Difüzyon Bazlı Zaman-Sıcaklık İndikatörü

VITSAB (Şekil 2.4) markası enzimatik zaman sıcaklık indikatörlerine örnektir. Lipit maddelerinin kontrollü hidrolizi sonucu, pH düşüşünün sebep olduğu renk değişimine dayalı bir indikatördür (Taukis ve Labuza, 1989). Bu indikatör çeşitinde biri lipolitik enzimın sulu çözeltisini içeren, diğeri pH indikatörü ile birlikte lipit substratını içeren iki küçük poşet bulunur. Sıcaklık gibi bir dış etkiyle iki poşetin karışması sonucu zaman sıcaklık indikatörü aktif hale gelir. Lipit maddelerinin hidrolizi asit yayılımına sebep olur ve indikatörün rengini koyu yeşilden açık sarıya çevirir (Galagan ve Su, 2008). Bu indikatör çeşiti kullanılmadan önce soğutulur saklanırsa daha uzun raf ömrüne sahip olur (Koutsoumanis ve Gougouli, 2015).



Şekil 2.4 VITSAB Enzimatik Bazlı Zaman-Sıcaklık İndikatörü (Gök, 2007)

Fresh-Check polimerizasyon reaksiyonlarına dayalı, oldukça renkli bir polimere sebep olan zaman sıcaklık indikatörüdür (Şekil 2.5). Bu indikatör referans bir halka ile çevrilmiş küçük yuvarlak polimerden oluşur. Eğer paket istenmeyen bir sıcaklığa maruz kalırsa içerdeki polimer koyulaşır (Summers, 1992), ve rengin yoğunluğu ölçülür, çevrili olan referans halkanın rengi ile karşılaştırılır (Kruijfy ve ark., 2002). Sıcaklık artışı ne kadar hızlı ise polimerdeki renk değişimi de o kadar hızlı gerçekleşir. İndikatör kolay bozulan gıdalara uygulanarak, tüketiciye gıdanın taze olduğunu ispatlar. Bu indikatör meyveli kek, marul, süt ve dondurulmuş gıdalarda kullanılmaktadır (Pavelková, 2013).



Şekil 2.5 Fresh-Check Polimer Bazlı Zaman-Sıcaklık İndikatörleri
(Anonim, 2011)

Maciel ve ark., (2012), doğal polimer olarak kitosan ve ısıya duyarlı pigment olarak da antosiyanin kullanıp oluşturdukları filmlerin, 72 saat süre ile farklı sıcaklık (10, 30, 50°C) ve parlaklık (0, 500, 1000 lx) değerlerine maruz bırakılması sonucunda, renk ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Filmlerin ilk andaki mor rengi bu süre sonunda koyulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile L* ve hue değerlerinde artış olduğu, parlaklığın artışı ile ise L* değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklık ve parlaklık değerlerinin mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkisi tespit edilememiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise elde edilen film solüsyonunun, kağıt (card paper triplex TP 250 g·m⁻²) yüzeyine yayılarak kaplanması ve kurutulması ile bir sıcaklık indikatörü prototipi (TIP) elde edilmiştir. Kağıtların kaplanması ile su absorpsiyon oranı azalmıştır. Aydınlik derecesinin artması, prototipteki antosiyaninin bozulmasını artırmıştır. TIP'ın, 40-70°C arasında sıcaklık ile etkili bir şekilde menekşeden açık

sarıya renk değiştirdiği ve sonuç olarak, bu sıcaklık aralığında hassas olan gıda, ilaç, biyolojik ve tarımsal ürünler için indikatör olarak kullanılabilen rapor edilmiştir.

Mikrobiyal büyümeye dayalı zaman sıcaklık indikatörleri bakteriyal büyümeden kaynaklı gıda kalitesindeki bozuklukları kimyasal bir indikatörün renk değişimi ile gösterir. Bu zaman sıcaklık indikatörleri laktik asit bakterileri ya da benzer kinetiğe sahip bakterilerin metabolik aktiviteleri ve büyümeleri sonucu bozulmaya uğrayan gıdaların raf ömrünü izlemeye etkili bir araçtır (Vaikousi ve ark., 2008). TRACEO (şekil 2.6) mikrobiyal büyümeye dayalı zaman sıcaklık indikatrlerine örnek olarak verilebilir. rn bulunması gereken sıcaklık aralığından daha yüksek sıcaklıklarda muhafaza edildiğinde ya da raf ömrü geçtiğinde, bakteri faaliyetleri sonucu gıdanın pH'sı düşer ve indikatör kırmızı rene dönüşerek barkot okunmaz hale gelir (Kokangül ve Fenercioğlu, 2012).



şekil 2.6 TRACEO Marka Mikrobiyal Büyümeye Dayalı Zaman-Sıcaklık İndikatör Barkodu (Anonim, 2008)

Pereira ve ark., (2015), paketlenmiş gıda ürünlerinin, uygun olmayan depolama sıcaklıklarına maruz bırakıldığında, kalitesindeki değişimleri, pH değişiminin tespit edilmesi ile dolaylı olarak gösterecek bir zaman sıcaklık indikatörü (TTI) geliştirmek için yapmış oldukları çalışmalarında doğal polimer olarak kitosan, renk indikatörü olarak ise kırmızı lahana (*Brassica oleraceae*) antosiyanini kullanmışlardır. Elde etmiş oldukları TTI'nın karakterizasyonu için TG-DSC, FT-IR, UV-Vis tekniklerini kullanmışlar, şişme endeksi (swelling index) ve mekanik özelliklerini tespit etmişler ve farklı pH değerlerindeki (1.0-12.0) renk değişimini incelemişlerdir. Geliştirdikleri TTI'nın spektroskopik ve fiziko kimyasal özellikleri akıllı ambalaj kullanımına uygun olmasına rağmen, mekanik özellikleri ticari gıda ambalajı polimerlerinden

farklı bulunmuştur. Ayrıca aynı çalışmada, geliştirilen TTI'nın süt ile aktivasyon testi de yapılmıştır. Bu amaçla kare şeklinde (4cm²) kesilen TTI, pastörize süt içeren petripler içerisine konularak 4gün süreyle 25°C' de bekletilmiş ve sütün pH değişimine bağlı olarak TTI'daki renk değişimi belirlenmiştir. Süt, depolanması gereken ideal sıcaklık (7°C) dışında depolandığında mikrobiyal kontaminasyon, laktik asit birikimi gibi sebeplerden dolayı pH değeri düşmektedir. Zaman sıcaklık indikatörü süt ile temas ettiği andan itibaren önemli değişikliklere uğramıştır. Bozulmamış süt (pH 6.7) ile temas ettiğinde, koyu gri olan indikatörün rengi, pH değeri 6.7'den 5.0'a aşamalı olarak indikçe açılmaya başlamıştır. Süt tamamen bozulduğunda (pH 4.6) ise rengi koyu pembe hale gelmiştir.

2.2.2.2 Tazelik İndikatörleri

Tazelik indikatörleri kimyasal değişimlerden ya da mikrobiyal büyümeden kaynaklı gıda kalite bilgisini tüketiciye sağlar. Gıdaların muhafazaları sırasında mikrobiyal büyümeler ya da gerekli koşulların ihlali sonucu meydana gelen çeşitli metabolitler (CO₂, SO₂, NH₃, aminler, H₂S, organik asitler, etanol, toksin veya enzim) ve gaz yoğunluğundaki değişimler ile çeşitli indikatörlerin renk değişimini gözleme esasına dayanır. Mikrobiyal büyüme sırasında ortaya çıkan ürünler (karbondioksit ve hidrojen sülfid) ve protein içeren gıdaların amino asitlere degradasyonu sonucunda çıkan biyojenik aminler (histamin, kadaverin, putresin) et ve balık ürünlerinin tazeliğini göstermede önemli bir araçtır (Kerry ve ark., 2006; Smolander ve ark., 2002). Ayrıca hidrojen sülfid ve n-bütirik, L-laktik, D-laktik ve asetik asit gibi organik asit kompozisyonundaki değişimler meyve ve sebzelerde meydana gelen metabolit oluşumlarına görsel indikatörlerdir. (Wanihsuksombat ve ark., 2010).

Tazelik indikatörleri pH değişimine duyarlı tazelik indikatörleri, uçucu azot bileşiklerine duyarlı tazelik indikatörleri, hidrojen sülfite duyarlı tazelik indikatörleri ve çeşitli mikrobiyel metabolitlere duyarlı tazelik indikatörleri olarak alt başlıklara ayrılabilir (Smolander, 2003; Gök ve ark., 2006; Gök, 2007). Çeşitli tazelik indikatör metotları ve metabolik ürünleri Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Tazelik İndikatörü Çeşitleri ve Etki Mekanizmaları (Gök, 2007)

Metabolit Ürün	İndikatör Meetodu
CO ₂ , SO ₂ , NH ₄	Bromotimol bileşiğindeki renk değişimi
CO ₂ , NH ₄ , aminler, H ₂ S	Ksilen mavisi, bromokresol mavi, kresol, fenol ftalein gibi indikatörlerin paket malzemelerindeki renk değişimi
Asetik asit, laktik asit, amonyak	CO ₂ ,NH ₄ , amine duyarlı boyalardaki ve H ₂ S'e bağlı olarak oluşan renk değişimleri
<i>E.coli O157</i> enteroteoks	pH boyalarında ve etiketlerinde meydana gelen renk değişimleri
Diasetil	Polidiasetilen bazlı polimerlerdeki renk değişimi
Mikrobiyal Enzimler	Aromatik ortodiaminlerde optiksel değişiklikler

Nopwinyuwong ve ark., (2010), orta nemli tatlılarda mikrobiyal bozulma metaboliti olarak ortaya çıkan CO₂'e bağlı olarak renk değiştiren pH-hassas boyaları (bromotimol mavisi ve metil kırmızısı karışımı) kullanarak akıllı ambalajlamada kullanılabilecek kimyasal bir barkod geliştirmişlerdir. Bu amaçla pH-hassas boyaları içeren metilselüloz ve polietilen glikol karışımı solüsyon, naylon LLDPE (lineer alçak yoğunluklu polietilen) film üzerine dökülerek indikatör etiket oluşturulmuştur. Tatlılar 10 ve 25°C'lerde indikatör etiketin bulunduğu ambalajlarda bekletilmiştir. İndikatör etiket CO₂'e maruz kaldıkça rengi açık parlak yeşilden turuncu-kırmızıya dönüşmüştür. En düşük bozulma sırasıyla 10 ve 25°C için 6 ve 28 günden sonra gözlemlenmiştir. İndikatörün oluşan CO₂'e vermiş olduğu tepki, tatlı örneklerindeki mikrobiyal büyüme ile ilişkili bulunmuştur.

Veiga-Santos ve ark., (2011), cassava nişastası, plastikleştirici olarak sükroz ve invert şeker, renk indikatörü olarak ise üzüm kabuğu ve çekirdeği ekstraktı (antosiyenin) ve ıspanak ekstraktı (klorofil) kullanarak pH indikatör filmi geliştirmişlerdir. Dökme yöntemiyle oluşturdukları filmlerde, farklı yoğunluklarda klorofil ekstraktı ve antosiyenin ekstraktı kullanılmıştır. Filmler farklı pH (0, 2, 7, 10, ve 14) çözeltilerine maruz bırakılarak renk değerleri ölçülmüştür. Film özelliklerinin (mekanik özellikler ve su buharı geçirgenliği) ekstrakt yoğunluğundan önemli ölçüde etkilendiği gözlenmiştir. Yoğun üzüm ekstraktı içeren filmler farklı pH değerlerinde ıspanak ekstraktı içeren filmlere göre önemli renk değişimleri göstererek, antosiyeninlerin klorofillere ve her ikisinin karışımına göre daha etkili pH indikatörü olduğunu kanıtlamıştır.

Kuswandi ve ark., (2012), akıllı ambalajlarda kullanılmak amacıyla, paketlenmiş balıklarda (*Chanos chanos*) mikrobiyal bozulma sonucunda ortaya çıkan toplam uçucu bazik nitrojen (TVBN) seviyesi ile renk değiştirebilen, polianilin (PANI) ile kaplanmış polistiren filminden oluşan, kimyasal bir sensor geliştirmişlerdir. Filmin toplam renk değişimi ile balığın TVBN seviyesi arasında pozitif korelasyon tespit edilmiştir. Balıkların oda sıcaklığında (25°C) bekletilmesi sırasında ilk 6 saatten önceimde belirgin bir renk değişimi kaydedilmemiş, sonrasında ise filmin rengi sürekli değişerek yeşilden maviye dönmüştür. Renk değişimine bağlı olarak, bozulmanın başlangıcının ilk 12 saat içinde olduğu tespit edilmiştir.

Kuswandi ve ark., (2012), toplam uçucu bazik nitrojen (TVBN)'nin tespit edilmesi için, zerdaçal baharatından elde edilen sarı renkli kurkumini kullanarak, akıllı ambalajlarda etiket olarak kullanılmak üzere sensor geliştirmişlerdir. Ekstrakte edilen ve asit-baz reaksiyonlarına oldukça hassas olan kurkumin bakteriyel selüloz membranı içerisine absorpsiyon yöntemi ile immobilize edilmiştir. Artan TVBN'ye bağlı olarak pH'nın artışı, elde edilen sensörün gözle görülür derecede renk değişimine neden olmaktadır. Kurkumin/ bakteriyel selüloz membranı karides ambalajları üzerine etiket sensörü olarak yapıştırılmıştır. Ambalajlanan karidesler, 4 ve 28°C'lerde bekletilmiştir. Zamanla mikrobiyal bozulma nedeniyle ambalaj içerisinde oluşan TVBN, pH artışına ve paralelinde etiket renginin, sarıdan turuncuya ve daha sonra koyu turuncuya değişmesine neden olmuştur. 28°C'de bekletilen karides ambalajındaki etiket, 10 saatte aşamalı olarak sarıdan turuncuya, 10. saatten sonra da koyu turuncuya dönerken, 4°C'de bekletilenler 4 gün sonra sarıdan turuncuya 7 gün sonra ise koyu turuncuya dönmüştür.

Zhang ve ark., (2014), doğal polimer olarak kitosan ve çapraz bağı sağlamak için glütaraldehit kullanarak elde ettikleri film içerisine, *Bauhinia blakeana* Dunn çiçeğinden ekstrakte ettikleri doğal boyayı immobilize ederek, pH 2.2-9.0 aralığında kırmızıdan yeşile dönen, pH duyarlı film geliştirmişlerdir. Oluşturulan filmler domuz ve balık eti ambalajlarına yapıştırılmış ve 25°C'de depolama süresince, pH değişimine bağlı olarak filmlerde oluşan renk değişimi dijital kamera ile izlenmiştir. Oluşturulan indikatör film, her iki örnek için de, gözle görülür bir şekilde pH 6 -7 aralığında kahverengiden yeşile dönmüştür. Filmin renk değiştirme hızı her iki örnek

için farklı bulunmuştur. Bu durumun, balık ve domuz etinin bozulması sırasındaki uçucu amin oluşum hızının farklılığından kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Yoshida ve ark., (2014), pH'ya bağlı renk değişimini hızlıca gözlemleyebilmek için, kitosan ve üzümde elde edilen antosiyaninleri kullanarak film geliştirmişlerdir. Başlangıçta koyu menekşe olan kitosan filminin rengi, farklı pH tamponlarına batırılınca, pembeden (asidik pH) mavi-yeşile (nötr pH) ve sarı (bazik pH) renklere değişmiştir. Antosiyanin içeren kitosan filmlerin elastisite modülü ve çekme kuvveti gibi mekanik özellikleri, içermeyen filmlere nazaran değişmezken kırılma uzanımı %47 azalmıştır. Geliştirilen filmin, taşıma ve depolama sırasında ürünün pH değişimine ait bilgi vermesi sayesinde, güvenilir ve kaliteli gıda paketlenmesinde bir alternatif olabileceği rapor edilmiştir.

Silva-Pereira ve ark., (2015), balık filetosunun bozulmasını gözlemleyebilmek için geliştirmiş oldukları pH indikatör filminde, polimer olarak kitosan çözeltisi kullanmışlardır. Kitosanın mekanik özelliklerinin ve suya direncinin artırılması için, mısır nişastası ile 3-2 (ml/ml) oranında karıştırılarak dökme tekniği ile film oluşturulmuştur. Renk değişim indikatörü olarak ise kırmızı lahanadan (*Brassica oleracea* var. capitata) elde edilmiş olan ekstrakt kullanılmıştır. Oluşturulan filmin balık bozulmasını algılamada sensor olarak kullanılabileceğinin gösterilmesi amacıyla, balık filetoları filmlerle sarılarak buzdolabı sıcaklığında (4-7°C) ve oda sıcaklığında (25°C) 72 saat boyunca bekletilmiştir. Başlangıçta saydam görünümde olan filmlerin, oda sıcaklığında 12 saat boyunca renginin değişmediği, 16 saat sonunda ise pH artışının ve balık bozulmasının başlangıç belirtisi olacak şekilde mavi renge dönüşmeye başladığı görülmüştür. 72 saat sonunda ise filmlerin rengi balığın tamamen bozulduğunu kanıtlayarak sarıya dönmüştür. Buzdolabında ise, filmlerde 72 saat boyunca herhangi bir renk değişimi gözlenmemiş ancak daha sonrasında açık maviye dönüşmeye başlayarak, 7 gün sonunda balık bozulmasını kanıtlayan sarı renge dönüşmüştür.

2.2.2.3 Gaz İndikatörler

Gıda paketinin gaz bileşenleri gıdanın aktivitesi, paketin doğası ya da çevresel koşullar sonucunda sürekli değişir. Taze gıdaların solunumu, mikrobiyal bozulma sonucu gaz üretimi ya da paket sızıntılarından dolayı gıda paketlerinin gaz kompozisyonunda değişimler gözlenebilir. Paket filmlerin üzerine basılmış ya da paket etiketi formundaki gaz indikatörleri paket içerisindeki gaz bileşenlerinin izlenmesini, dolayısıyla gıda kalite ve güvenliğini sağlarlar (Yam, 2005). Havadaki oksijen oksidatif acılaşma, renk değişimi ve mikrobiyal bozulmaya sebep olabileceği için oksijen indikatörleri en yaygın olarak kullanılan gaz indikatörlerindedir. Tipik bir oksijen indikatörü redoks boya (metilen mavisi) ve alkali bileşenden (indirgenmiş şeker) oluşur (Otle ve Yalcin, 2008). Ayrıca su buharı, CO₂, etanol, hidrojen sülfid gibi değişen gaz bileşenleri hakkında nitel ve yarı-nicel bilgi veren gaz indikatörleri de mevcuttur (Vu ve Won, 2013). Paket sızıntısı hakkında bilgi veren ve bütünlüğü sağlayan oksijen ve karbondioksit indikatörlerinin kullanım alanı genellikle kontrollü ve modifiye atmosfer paketleridir.

2.3 Gıda Paketinde Kullanılan Biyobozunur Polimerler

Son 20 yılda, plastiklerin kullanımı ve üretimi, atıkların yok edilmesi problemini kötüleştirerek aşırı derecede artmıştır. Atılan plastiklerin çevreye etkisine verilen önemin artması ile araştırmalar, plastiklerin tamamen biyoasimilasyonuna öncülük eden çevrede daha hızlı parçalanabilen plastik üretme üzerine yoğunlaşmıştır (Aminabhavi ve ark., 1990). Sonuç olarak, tüm ya da bazı parçalanamayan plastiklerin kullanımı yerine biyobozunur maddelerin kullanımı birçok alanda ilgi görmektedir. Biyobozunur madde, bakteri, mantar, maya, alg gibi yaşayan mikroorganizmaların enzimatik aktiviteleri sonucunda aerobik koşullar altında, CO₂, H₂O, anaerobik koşullar altında hidrokarbonlar ve metan gibi son ürünlere parçalanabilen maddeler olarak tanımlanır (Doi ve Fukuda, 1994).

Plastik paketleme pazarı içerisinde, gıda paketi en fazla büyüyen sektördür. Ancak plastik paketlerin atık sahasında bulunması; geri dönüşümü olmayan plastiklerin yer yüzünde sonsuza kadar bozulmadan kalması ve özellikle yoğun nüfusa sahip olan ülkeler olmak üzere birçok ülkenin atık alanının azalması gibi birçok probleme sebep olmaktadır (Comstock ve ark., 2004). Çevresel sorunların yanı sıra tüketicinin

kaliteli gıda üretimine talebi, biyolojik olarak parçalanamayan petrol bazlı plastik paketleme yerine polisakkarit ve protein gibi doğal biyobozunur polimerler kullanımının gelişmesine neden olmuştur (Rhim ve Ng, 2007). Biyopolimerler, aşağıdaki gibi üç grupta incelenebilir (Clarival ve Halleux, 2005; Bordes ve ark., 2009).

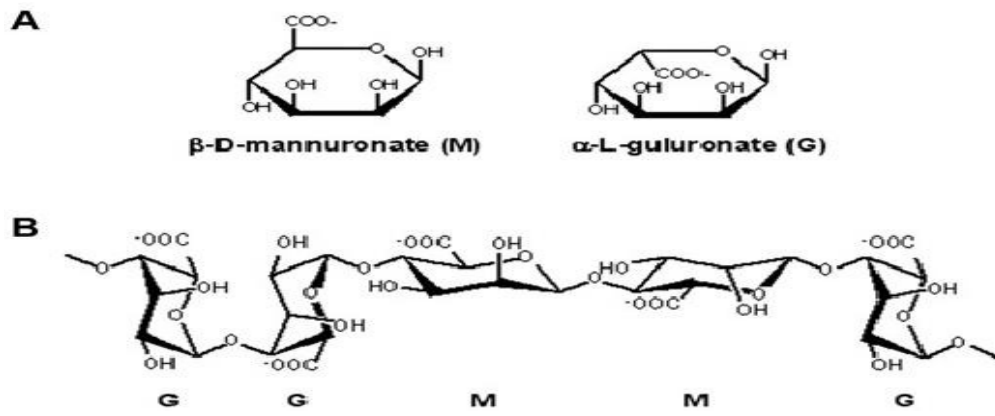
- Karbonhidrat (nişasta, selüloz, kitosan, aljinat, agar, karregen) ve protein (soya proteini, mısır, buğday gluteni, kollajen, jelatin, peynir altı suyu proteini, kazein) gibi doğal polimerler.
- Kimyasal olarak sentezlenebilen, polilaktik asit (PLA), polikaprolakton (PCL), polibütilen süksinat (PBS) ve polivinil alkol (PVA) gibi biyobozunur polimerler.
- Mikrobiyal aktivite sonucu oluşan, polihidroksi alkonat (PHA) ve polihidroksi bütirat (PHB) gibi polimerler.

Biyopolimer bazlı paketler gıdayı neme, gazlara, su buharına, çözünen maddelere karşı korumanın yanı sıra bazı aktif maddelerin taşıyıcısı olarak da kullanılırlar. Ayrıca, antioksidanlar, antimikrobiyaller, anti fungal ajanlar, diğer gıda bileşenleri ve renk maddeleri gibi birçok bileşeni matriksinde hapsedme özelliğine sahiptir (Rhim ve Ng, 2007).

2.3.1 Aljinat

Aljinat, (1,4)-b-D-mannuronik asit (M) ve (1,4)-a-L-guluronik asit (G) olmak üzere iki asidik monomerden oluşan, düz bir zincir boyunca düzensiz bloklar içeren bir polisakkarittir (Grasdalen ve ark., 1981) (Şekil 2.7). Aljinatlar genellikle kahverengi deniz algleri olmak üzere su yosunlarından elde edilen familyaya bağlıdır (Goh ve ark., 2012). Aljinat, gıda ve içecek endüstrisinde önemli bir malzeme olup, şekerleme çikolata tatlılar gibi bir çok yiyecek için kıvam verici ve stabilizatör olarak kullanılmaktadır (Chapman ve Chapman, 1980). Aljinatın en önemli özelliklerinden biri de, güçlü jeller ve suda çözülemeyen polimerler üretmesini ve aljinat filmin suya dayanıklılığını artırmasını sağlayan kalsiyum iyonu gibi çok değerli metal katyonlarla reaksiyona girebilmesidir (Pavlath ve ark., 1999).

Antimikrobiyal maddeler, meyve, et ve balıkta bozulmayı önlemek için aljinat jeli ile birleştirilebilirler. Aljinat jelinin düşük sıcaklıklarda oluşturulması antimikrobiyal maddeye ve gıdaya verilecek zararı minimize eder. Bu sebepten dolayı, raf ömrünü artırmak, kahverengileşmeyi azaltmak, vitamin C kaybını azaltmak ve tazeliği sağlamak için taze meyve ve sebzelere yapılan aljinat kaplama oldukça uygundur (Brownlee ve ark., 2009). Aljinat filmler aynı zamanda donmuş balığı oksijen ve neme geçirimsiz yaparak oksidasyondan ve su kaybından korur. Et karkası ve et parçaları, su kaybı önlediği ve gıda kalitesini geliştirdiği için kalsiyum aljinat filmi ile korunabilir (Onsoyen, 2001).



Şekil 2.7 Aljinat Polimerindeki Monomerler (A), Alinat Polisakkarit Zinciri (B) (Srimornsakand ve Sungthongjeen, 2007)

2.3.2 Polivinil Alkol (PVA)

Polivinil alkol, yenilenemeyen kaynaklardan elde edilen biyoparçalanabilir sentetik bir polimerdir. Polivinil alkol üstün film oluşturma, emülsiyonlaştırma ve yapışma özellikleri ile suda çözünebilir bir polimerdir. Ayrıca iyi bir gerilme dayanımına sahip olan polivinil alkolün, et ve tavuk ürünlerinin paketlenmesinde kullanımı Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı (USDA) tarafından onaylanmıştır (DeMerlis ve Schonek, 2003; Kanatt ve ark., 2012).

Polimer karışımı, istenilen özelliklerde yeni bir madde oluşturmak için yapılan en önemli metotlardan biridir. Polimer karışımlar tarafından oluşturulan filmler, tek oluşturulan filmlere göre genellikle modifiye olmuş fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Sentetik polimerler kolay elde edilebildiği ve düşük üretim masraflarına sahip olduğu için, sentetik ve doğal polimerlerin karışımı oluşacak filmin fiyat randımanını da artırır. PVA gibi esnek olan sentetik bir polimerin kırılğan ve sert

yapıya sahip olan doğal sodyum aljinat ile karışımı oluşturulacak filmin mekanik özelliklerini artırmaktadır (Çaykara ve Demirci, 2006).

2.3.3 Betanin Pigmenti

Betalamik asidin türevi olan betalainler suda çözünebilen ve nitrojen içeren pigmentlerdir. Ancak bu pigmentlerin antosiyaninlerden tamamen farklı olduğu yakın zamanda kanıtlanmıştır. Betalainler, kırmızı-mor renge sahip betasiyanin ($\lambda_{max} \sim 534-555$ nm) ve daha az yaygın olan sarı pigmente sahip betakzantin ($\lambda_{max} \sim 480$ nm) olmak üzere iki gruba ayrılır (Coulter, 2009). Bu durum yer değişimli aromatik bir nükleusun betasiyaninde mevcut olan, 1,7-diazaheptamethinium kromofor ile birleşmesindeki farklılıktan kaynaklanır (Attia ve ark., 2013). Betalainler, çiçeklerde, meyvelerde ve nadiren *Caryophyllales* familyasına ait bitkilerde bulunur. Ayrıca bazı yüksek mantar türlerinde (*Amanitamuscaria*) de mevcuttur. Ancak, betalainlerin meyve ve bitki çiçeklerindeki renklendirme fonksiyonları açıkken, mantarlardaki belirsizdir (Steglich ve Strack, 1990).

Sentetik pigmentlerin tüketiciler tarafından giderek daha çok eleştirilmesi ile doğal pigmentlerin gıda renklendirilmesinde kullanımı önem kazanmıştır. Betalainler gıda işlemlerinde antosiyanin ve karotenoidlere göre daha az kullanılmasına rağmen, pH 3 ve pH 7 aralığında dayanıklıdır ve düşük asitli gıdaları renklendirmek için uygundur (Stintzing ve Carle, 2004). Ancak içermiş olduğu yüksek nitrat konsantrasyonu ve kötü koku veren geosmin sebebiyle kullanımı sınırlıdır (Downham ve Collins, 2000; Castellar ve ark., 2006).

Gıdalara renk vermek için kullanılan en önemli betalain kaynağı kırmızı pancar (*Beta vulgaris subsp. vulgaris*) köküdür (Azeredo, 2009). Ülkemizde gıdalarda renklendirici olarak kullanılan betanin (E162) pancar kırmızı olarak ta adlandırılmakta ve Gıda Maddelerinde Kullanılan Renklendiricilerin Saflık Kriterleri Tebliği'ne (No: 2002/27) göre kırmızı pancar köklerinin sulu ekstraksiyonu ile elde edilen betalain sınıfına ait farklı pigmentlerden oluştuğu ifade edilmektedir. Pancar kırmızısı (E162), dondurma, dondurulmuş tatlılar, yoğurt, peynir, sosis, toz içecekler, kurutulmuş meyve ve sebzeler, jöleler, sert şekerler, sakız, kahvaltılık tahıllar gibi gıdalara renk vermek için kullanılmaktadır ve kullanımına ilişkin herhangi bir üst

sınır belirlenmemiştir (EFSA, 2015). Bitki çeşidine bağlı olmakla birlikte kırmızı pancar kökünün betasiyanin ve betakzantin miktarı sırasıyla %0.04–0.21 ve %0.02–0.14'dır (Nilsson, 1970). Ancak gıda boyaması için kaktüs meyvesinin (Stintzing ve ark., 2005) ve *Amaranthaceae* (Cai ve ark., 2005) bitkilerinin kırmızı pancara alternatif olarak keşfedilmesi ile betalainlere yeni bir ilgi ortaya çıkmıştır (Herbach ve ark., 2006a). Kırmızı pancardan elde edilen betalain pigmentlerinin gıdalara renk vermesine ek olarak, antioksidan ve radikal süpürücü aktiviteye sahip bileşikler olduğu (Escribano ve ark., 1998; Kanner ve ark., 2001; Pedreno ve Escribano, 2001) ve betalain içeren ürünlerin insanlardaki oksidatif stress ilişkili bazı bozukluklara karşı koruma sağlayabileceği (Kanner ve ark., 2001; Gentile ve ark., 2004) rapor edilmiştir. Pancar kökü pigmentlerinin deri, akciğer, kolon kanseri gibi farklı kanser türlerini önlemede önemli etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Kapadia ve ark., 1996; Reddy ve ark., 2005).

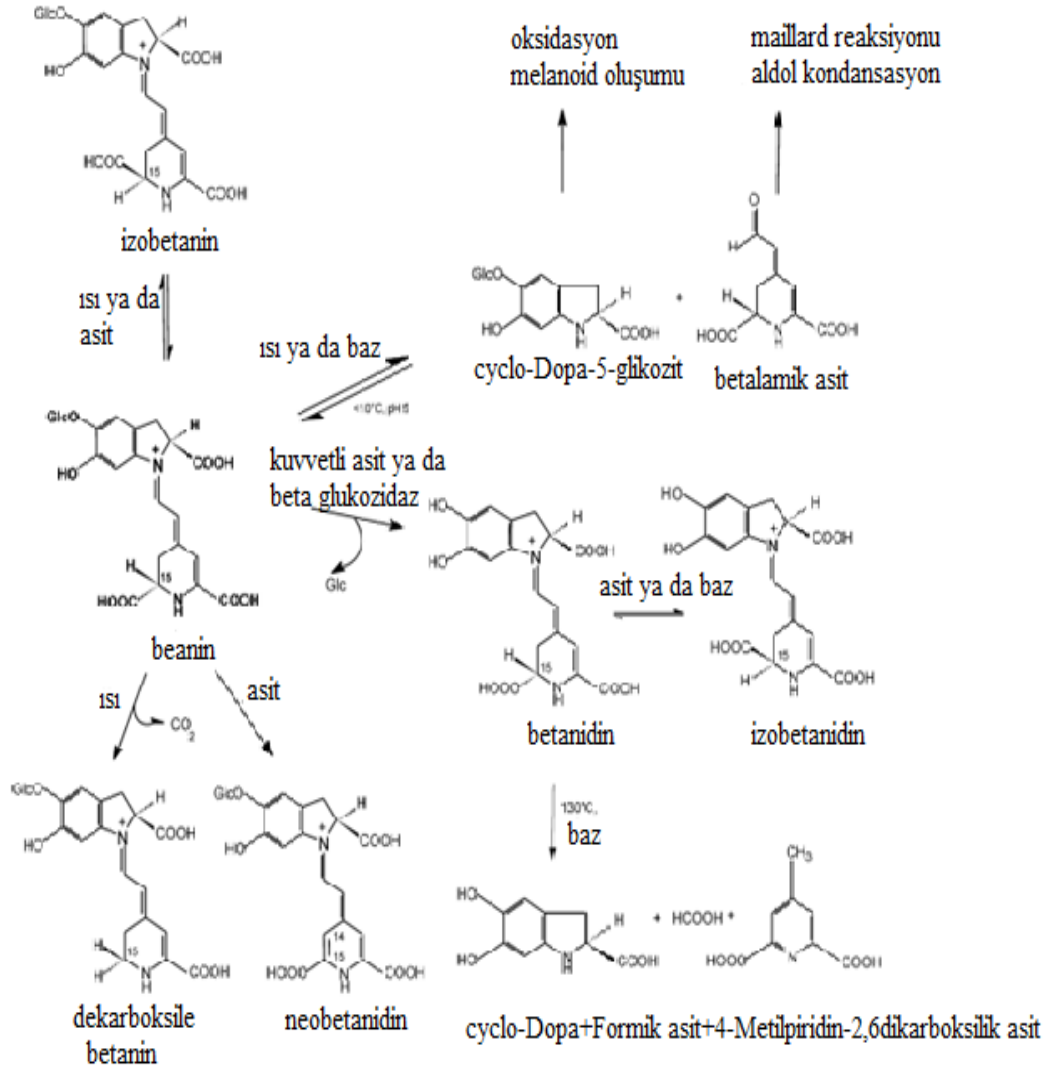
Pigment yapısı ve konsantrasyonu, sıcaklık, pH, oksijen, ışık, su aktivitesi, metal kanyonları, antioksidan ve enzimlerin varlığı depolama süresince betalain pigmentlerinin stabilitesini etkileyen faktörler arasındadır (von Elbe ve ark., 1974; Herbach ve ark., 2006a, 2007; Azeredo, 2009; Sumaya-Martínez ve ark., 2011).

2.3.3.1 pH Etkisi

Antosiyaninlerden farklı olarak betalainler pH 3 ve 7 aralığında dayanıklılık göstererek pH değişiminden daha az etkilenirler. Bu aralık dışına çıktıklarında ise degradasyona uğrarlar (Attia ve ark., 2013; Castellar ve ark., 2003). Betanin için optimum pH aralığı 5 ve 6 (Huang ve von Elbe, 1987; Vaillant ve ark., 2005) iken betakzantin için daha geniş olan optimum pH aralığı 4 ve 7 dir (Cai ve ark., 2005). Bazikleştirme adlimin bağının hidrolizini sağlarken, asitleştirme betalamik asidin ve amino bileşenlerin tekrar yoğunlaşmasını sağlar. Alkali şartlarında ve asit eklendiğinde betanidin 5,6-dihydroxyindole-2-karboksilik asit ve metilpiridin- 2,6-dikarboksilik asitbileşenlerine dönüşür (Wyler ve Dreiding, 1962). Düşük pH değerlerinde ise betanin ve betanidin C₁₅ izomerizasyonuna uğrayarak sırasıyla izobetanin ve izobetanidini oluşturur. (Piattelli ve Minale, 1964; Wyler ve Dreiding, 1984).

2.3.3.2 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık betalainlerin depolama ve işlem sırasında stabiliteyi etkileyen en önemli faktördür (Garcia-Barrera ve ark., 1998). Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ısıtma periyoduna bağlı olarak pigment degradasyonu hızlanır. Isıl işlem sırasında betanin pigmenti izomerizasyon, dekarboksilasyon, hidroliz ve dehidrojenasyon gibi bozulma reaksiyonlarına uğrayabilmektedir (Huang ve von Elbe, 1985, 1987). İzomerizasyon sonucu oluşan izobetaninde herhangi bir renk değişimi olmazken (Schwartz ve von Elbe, 1983), dekarboksilasyon sonucu oluşan dekarboksile betanin stabiliteyi artırır (Huang ve vonElbe, 1987; Herbach ve ark., 2006b), dehidrojenasyon sonucu oluşan neobetanin ise sarı renk oluşmasına sebep olur (Alard ve ark., 1985). Betaninin hidrolizi ise açık sarı betalamik asit ve renksiz cyclo-Dopa-5-O-glikozit oluşmasına neden olur. (Schwartz ve von Elbe; 1983; Schliemann ve ark., 1999; Herbach ve ark., 2005). Huang ve von Elbe (1986), tarafından belirtildiği gibi, betalain termal stabilitesi oksijen varlığında ve uygun olmayan pH aralığında daha çabuk bozulmaktadır. Betanin pigmentinin parçalanmasının izlediği yol Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Betanin Parçalanmasının İzlediği Yol (Schwartz ve von Elbe, 1983; Stintzing ve Carle, 2004)

Savolainen ve Kuusi (1978), kırmızı ve altın pancardan elde ettikleri vulgaxanthin-I (betakzantin) ve betanin (betasiyanin) ekstraktlarını 100°C 'de pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 'de; 50°C ve 25°C 'de pH 3.0, 5.0, 7.0 'de ve 4°C 'de pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 'de bekleterek stabilitelelerini incelemişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda çok hızlı degradasyon gözlemlenirken, optimum pH aralığı 5 ve 6 olarak bulunmuştur.

Pedreno ve Escibano (2001), kırmızı pancar kökü ekstraktından ayırt ettikleri betaninin farklı pH (3.5 ve 8.5) ve sıcaklıklardaki (25, 50, 75°C) stabilitesini inceledikleri çalışmalarında, artan sıcaklık ve pH ile betaninin degradasyon hızının arttığını göstermişlerdir. Asitlendirilmiş etanol ile kırmızı pancardan ekstrakte edilerek elde edilen betaninin stabilitesi üzerine farklı pH (2-10) ve sıcaklığın (40-

100°C) etkilerinin incelendiği bir diğer çalışmada pH 3-7 aralığında ve sıcaklık 40-50°C arasında olduğunda stabilitenin daha yüksek olduğu bulunmuştur (Attia ve ark., 2013).

Attia ve ark., (2013), kırmızı pancar ekstraktının bileşenlerini HPLC kullanarak tanımlamıştır. Betalain ekstraktları, pH 2.0- 10.0 aralığında ve 40-100°C sıcaklıklarında 30 dakika bekletilerek, ayrı ayrı pH ve sıcaklığın stabiliteye etkisi çalışılmıştır. Sonuç olarak pH 3-7 ve 40-50°C sıcaklık aralıklarında betalainlerin yüksek stabiliteye sahip oldukları gözlemlenmiştir.

2.3.3.3 Işık Etkisi

Betanin pigment stabilitesinin ışıktan etkilendiği rapor edilmiştir (von Elbe ve ark., 1974; Attoe ve von Elbe, 1981; Cai ve ark., 1998). Attoe ve von Elbe (1981) betalain stabilitesi ve ışık şiddeti (2200-4400 lux) arasında ters ilişki olduğunu belirtmiştir. Betalain pigmentinin anaerobik ortamda ışığa maruz kalması bir önem taşımadığı için, pigmentin ışık ile bozulması ortamdaki oksijene bağlıdır (Attoe ve von Elbe, 1981; Huang ve von Elbe, 1986).

Woo ve ark., (2011), ejderha meyvesinden etanol ile ekstrakte ettikleri betalaninlerin, farklı pH'larda (pH 3.0, 5.0), 4°C, 25°C (ışıkta ve karanlıkta) ve 85°C sıcaklıklarında stabilitelelerini 3 hafta boyunca gözlemlemiştir. Işık etkisinin betanin degradasyonunda en büyük etkiye sahip olduğunu ve stabiliteyi korumak için optimum koşulların pH 5 ve 4°C sıcaklığı olduğunu rapor etmişlerdir.

2.3.3.4 Stabilizatörlerin Etkisi

Özellikle askorbik asit ve izoaskorbik asit gibi antioksidan ilavesi oksijeni uzaklaştırarak, betalain stabilitesini artırır (Attoe ve von Elbe, 1982). Askorbik asit ilavesi yenilenmeyi sağladığı gibi termal ısınma sırasında pigment bozulmasını da azaltmaktadır (Kirsten ve ark., 2006). Ancak stabiliteyi sağlayan optimum askorbik asit miktarında %0.0003' den (Mariassyova ve Silhar, 2000), %0.2 (Attoe and von Elbe, 1985) ve % 1 (Herbach ve ark., 2006c)' e kadar değişen bir tutarsızlık mevcuttur. Yapılan çalışmalara bakıldığında pigment stabilitesini artırmak amacı ile eklenen antioksidanın etkisinin, sıcaklık, pH, ışık, konsantrasyon gibi faktörlere göre değişim gösterdiği görülmektedir (Mosshammer ve ark., 2007; Elbandy ve Abdelfadeil, 2008; Woo ve ark., 2011).

Elbandy ve Abdelfadeil (2008), pH (1.0-10.5), ısıl proses (85°C-3 dakika), askorbik asit (%0.025, %0.050, %0.075, %0.100), N₂ gazı, hava ve ışık faktörlerinin kırmızı pancardan elde edilen betalainlerin stabilitesi üzerine etkilerine çalışmışlardır. Sonuç olarak ise pH 6.5 ve 7.0'de stabilitenin daha yüksek olduğunu, %0.050 askorbik asidin de kırmızı rengi korumada en iyi oran olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, karanlıkta bekletilen ve N₂ gazına maruz kalan kırmızı pancar pigmentlerinin daha stabil olduğu sonucuna varmışlardır.

Woo ve ark., (2011), ejderha meyvesinden etanol ile ekstrakte ettikleri betanin ekstaktına %0.1, %0.5 ve %1.0 (a/h) oranlarında askorbik asit ekleyerek farklı sıcaklıklarda (4°C, 25°C) ve ışığın etkisinde stabilitesini incelemişlerdir. %0.1 oranı, ışığa maruz bırakılan örneklerde etki göstermemiş, % 0.5 oranı da 4°C'de karanlıkta bekletilen örnek dışında etkili olmamıştır. Ayrıca genel olarak askorbik asit ilavesinin oda sıcaklığındaki örneklerde olumlu bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir.

Savolainen ve Kuusi (1978), farklı oranlarda eklenen tannin çözeltisi (%0.1), askorbik asit çözeltisi (%0.1) ve EDTA'nın, kırmızı ve altın pancardan elde ettikleri vulgaxanthin-I ve betanin ekstraktlarının stabilitelere etkilerini inceledikleri çalışmalarında, askorbik asidin stabilizeye olumsuz etki ederken EDTA'nın olumlu etki ettiğini, taninin ise etki etmediğini belirtmişlerdir.

Şelatlama ajanı da betanin pigmentinin elektrofilik merkezini nötralize ettiği için stabilizeyi sağlamaktadır (Pasch ve von Elbe 1979). Ayrıca, pektin, guar gam, keçi boynuzu gamı gibi matris bileşenlerde su aktivitesini azaltarak betalain pigmentinin raf ömrü dayanıklılığını artırmaktadır (Lejeune ve ark., 1983).

von Elbe ve ark., (1974), model sistemlerde yaptıkları çalışmada, pancar pigmentlerinin ısıya karşı oldukça hassas olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak pancardan elde edilen betalain pigmentleri, soya proteini, protein jeli, sosis gibi bazı gıdalara eklendiğinde, depolama süresince rengin, model sistemlerle karşılaştırıldığında, oldukça stabil kaldığı gösterilmiştir (von Elbe ve Maing, 1973; von Elbe ve ark., 1974).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan kırmızı pancar (*Beta vulgaris* L.) Ordu ilindeki lokal bir marketten temin edilmiştir ve kullanılıncaya kadar +4°C’de 1 haftayı geçmeyecek şekilde depolanmıştır.

Polivinil alkol (Sigma-Aldrich), aljinat, askorbik asit, gliserol ve NaOH akıllı paket yapımında kullanılan analitik saflıkta kimyasallardır. Potasyum sorbat, asetik asit, sodyum asetat, glisin, magnezyum nitrat, HCl, NaOH ve sodyum fosfat ise betanin pigmentlerinin stabilite çalışması için kullanılan analitik saflıktaki diğer kimyasallardır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Betanin Analizi

3.2.1.1 Betanin Pigmenti Ekstraksiyonu

Yıkanıp kabuğu soyulduktan sonra parçalanan 100 gr kırmızı pancar pH 5.5 (asetik asit + sodyum asetat), pH 7.5 (sodyum fosfat) ve pH 9.5 (glisin + NaOH) bufferlarına (1L) eklenerek bir dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra süzme bezi ile sıkılarak süzölmüş ve süzöntü 4000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Ayrıca askorbik asidin etkisinin gözlenmesi amacı ile de süzöntüye %0.5 (w/v) oranında askorbik asit ilave edilmiştir. Elde edilen süzöntülerin pH’sı NaOH (0,1M) ve HCl (0.1M) kullanılarak ayarlanmıştır. Hazırlanan örneklere koruyucu olarak %0.1 (w/v) oranında sodyum benzoat eklendikten sonra, örnekler 10ml lik amber renkli kapaklı cam şişelere konularak, şişeler parafilmlelenmiş ve 4, 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda bekletilmiştir.

3.2.1.2 Betasiyanin Konsantrasyonunun Hesaplanması

Örneklerin 200 ve 600 nm aralığında UV/Vis spektrofotometrede (UV-mini 1240, SHIMADZU) absorbans değerleri okunmuş ve 536 nm ’de maksimum absorbans değeri verdiği saptanmıştır. Örneklerin 536nm deki absorbans değerleri belirli aralıklarda ölçülmüştür. Toplam betasiyanin konsantrasyonu betanin eşdeğeri cinsinden aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Betasiyanin (betanin eşdeğeri)} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{AB \times SF \times MW \times 1000}{\epsilon \times l} \quad (1.1)$$

şeklinde olup burada,

AB : Bulanıklık çıkarıldıktan sonraki absorbas değeri,

SF : Seyretme faktörü,

MW : Molekük ağırlığı,

ϵ : Molar sönüm katsayısı (molar extinction coefficient),

l : Absorbans ölçüm küvetinin tabaka kalınlığı ya da küvet uzunluğu (1cm)

Betanin için molar absorbans değeri (ϵ) 60.000 L/ mol.cm, molekül ağırlığı (MW) 550 g/mol olarak alınmıştır (Sumaya-Martínez ve ark., 2011; Priatni ve Pradita, 2015).

3.2.1.3 Renk Tonu Tayini

Örneklerin 1 mm kalınlığındaki küvetlerde, 420 nm ve 520 nm’lerde saf suya karşı UV/Vis spektrofotometrede (UV-mini 1240, SHIMADZU) absorbans değerleri belirli aralıklarla okunmuş ve bunların oranları (A_{420}/A_{520}) renk tonu olarak verilmiştir (Tangüler, 2010). Tangüler (2010) farklı yöntemlerle üretilen şalgam sularının 420 nm ve 520 nm’lerde saf suya karşı absorbanslarını belirleyerek bunların oranını renk tonu olarak vermiştir.

3.2.1.4 Reaksiyon Hız Sabitinin (k) Hesaplanması

Literatüre bakıldığında farklı kaynaklardan elde edilen betalain pigmentlerinin, oluşturulan model sistemlerde farklı pH ve sıcaklıklardaki bozunumunun birinci dereceden kinetiği takip ettiği görülmektedir (von Elbe ve ark., 1974; Saguy ve ark., 1978; Priatni ve Pradita, 2015; Sanchez-Chavez ve ark., 2015). Bu nedenle incelenen koşullarda değişik sürelerde elde edilen verilerden, birinci derece kinetik için geçerli olan aşağıdaki eşitlik yardımı ile renk tonu değişimi ve betanin degradasyonu ile ilgili reaksiyonların reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır (Labuza, 1984).

$$\frac{-dC}{dt} = kC \quad (1.2)$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (1.3)$$

şeklinde olup burada,

Co : Başlangıç betasiyanin konsantrasyonu veya başlangıç renk tonu değeri,
C : (t) süre sonundaki betasiyanin konsantrasyonu veya renk tonu değeri,
k : Regresyon hız sabiti değerini ifade etmektedir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde hesaplanan lnC değerleri, bu değerlere karşılık gelen sürelerle karşı çizilerek elde edilen lineer kurveye basit doğrusal regresyon analizi uygulanmış ve belirleme katsayıları (R^2) ile tahminin standart hatası (Standard Error of Estimates-SEE) değerleri belirlenmiştir (Microsoft Excel 2010). Regresyon analizi sonucunda elde edilen denklemin eğim değeri reaksiyon hız sabitini vermektedir.

Belirleme katsayısı (R^2) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (1.4)$$

R^2 değerinin 1'e yakın olması ve SEE değerinin küçük olması doğrusal regresyonun iyi sonuç verdiğinin bir göstergesidir.

3.2.1.5 Yarılanma Süresinin ($t_{1/2}$) Hesaplanması

Başlangıçtaki derişimin yarıya inmesi için geçecek süreyi ifade eden yarılanma süresi ($t_{1/2}$) birinci derece kinetiğe uyan tepkimeler için aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (1.5)$$

3.2.1.6 Aktivasyon Enerjisinin (E_a) Hesaplanması

Tepkime hızı ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi veren Arrhenius eşitliği yardımı ile renk tonu değişimi ve betanın degradasyonu ile ilgili reaksiyonların aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad veya \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (1.6)$$

şeklinde olup burada,

k : Reaksiyon hız sabiti,
A : Frekans faktörü ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),
R : Gaz sabiti,
T : Sıcaklık (K),
 E_a : Aktivasyon enerjisi (J mol^{-1}) değerlerini ifade etmektedir

Hesaplanmış olan k değerlerinin doğal logaritmaları (lnk), bu değerlere karşılık gelen sıcaklık değerlerinin resiprokaline (1/T) karşı çizilerek elde edilen lineer kurveye basit doğrusal regresyon analizi uygulanmıştır. Elde edilen denklemdeki eğim değeri ile gaz sabiti çarpılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Excel kullanılarak uygulanan doğrusal regresyon analizi ile belirleme katsayıları (R^2) ve tahminin standart hatası (Standard Error of Estimates-SEE) değerleri belirlenmiştir.

3.2.2 Zaman Sıcaklık İndikatörü İçin Kırmızı Pancardan Betanin Pigmenti Ekstraktının Elde Edilmesi

100 g kırmızı pancar tartılarak küçük parçalara ayrılmıştır ve 1L' lik saf su ile oda sıcaklığında homojenize edilmiştir. Karışım filtre edildikten sonra 4000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Elde edilen ekstrakt bekletilmeden indikatör çözeltilsinin hazırlanması için kullanılmıştır.

3.2.3 Aljinat/PVA Esaslı Zaman Sıcaklık İndikatör Filmi Hazırlanması

1 g toz PVA polimeri 100 ml distile su içinde 80 - 85°C'de manyetik karıştırıcıda tamamen çözünene kadar karıştırılarak PVA(P) çözeltisi oluşturulmuştur. 3 g aljinat 100 ml distile su içinde 70 - 75°C'de manyetik karıştırıcıda tamamen çözünene kadar karıştırılarak aljinat (A) çözeltisi oluşturulmuştur (Russo ve ark., 2004). Hazırlanan %3 A ve %1 P çözeltilerinin, sırasıyla 3:2 oranında karışımı (APVA(3:2)), 2:3 oranında karışımı (APVA(2:3)) ve 1:1 oranında karışımı (APVA(1:1)) ile aljinat/PVA karışım çözeltiler oluşturulmuştur. Ayrıca aljinat, P, APVA(3:2), APVA(2:3) ve APVA(1:1) çözeltilerinin her birinin 100ml'sine 1 ml gliserol (G) eklenerek A-G, P-G, APVA(3:2)-G, APVA(2:3)-G ve APVA(1:1)-G gliserol ilaveli çözeltiler oluşturulmuştur. Oluşturulan tüm çözeltiler 300 rpm' de 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildikten sonra film hazırlamak için kullanılmıştır.

Zaman sıcaklık indikatör çözeltileri ise 24 saat bekletilerek homojenize edilen APVA(3:2), APVA(2:3) ve APVA(1:1) çözeltilerinin her birinin 100 ml'sine 0.5 gram askorbik asit, 1 ml gliserol ve 10 ml kırmızı pancar ekstraktı konularak hazırlanmıştır. Karışımın pH'sı filmlerin sıcaklıkla istenilen şekilde bozulması için 2 M NaOH ile 9.5 değerine ayarlanmıştır. Böylelikle 3 farklı zaman sıcaklık indikatör (ZSİ) çözeltisi (ZSİ-APVA(3:2), ZSİ-APVA(2:3) ve ZSİ-APVA(1:1)) oluşturulmuştur.

Oluşturulan tüm çözeltilerden dökme (casting) tekniğine göre film oluşturulmuştur (Pereira ve ark., 2015). Filmlerin kurutulması işlemi vakum etüvde (Memmert VO 200), 50 °C sıcaklıkta ve 50 mbar basınç altında yapılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Vakum etüv (Memmert VO 200, Germany)

3.2.4 Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Oluşturulan tüm filmlerin gerilme dayanımı (tensile strength) Tekstür Profil Analiz cihazı (model TA-XT.plus, Stable Micro System, England) ile ölçülmüştür (Şekil 3.3.). Tekstür analizi için hazırlanan çözeltiler 120x120 mm² lik kare petripler kullanılarak 50°C sıcaklıkta 50 mbar basınç altında kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra filmler 48 saat boyunca % 50 bağıl nemlilikte oda sıcaklığında bekletilmiştir (ASTM 1991). Bağıl nemlilik desikatör içerisinde doymuş magnezyum nitrat çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. Şartlandırılmış filmlerin kalınlıkları, 10 mm ene ve 50 mm uzunluğa sahip olacak şekilde kesildikten sonra, beş farklı noktadan dijital kumpas (Alpha-tools, Mannheim, Almanya) ile ölçülmüştür. Filmlerin kalınlığı 0.05 ± 0.02 aralığında değişmektedir. Kesilmiş olan filmler tekstür cihazına Şekil 3.4' deki gibi tutturulmuştur. Filmlerin mekanik özellikleri germe testi yapılarak ölçülmüştür. Test parametreleri; ön test hızı: 1 mm/sn, test hızı: 1 mm/sn, test sonrası hız: 10 mm/sn, mesafe: 15 mm, tetikleme tipi: otomatik- 5g olarak seçilmiştir. Her bir örnek 6 tekrür ile oda koşullarında analiz edilmiştir. Oluşturulan filmlerin gerilme direnci, elastik modülüsü ve kırılma anında uzama yüzdesi ASTM standardının D1708-10 metodu kullanılarak test edilmiştir (ASTM, 2010). Değerler aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Gerilme direnci

filmin kopma noktasındaki gerilme değerini (MPa) ifade etmektedir. Kırılma anındaki uzama yüzdesi filmin kopma noktasında, uzunluğunda oluşan değişimin (ΔL) filmin ilk andaki uzunluğuna (L_0) oranının (gerinim) 100 ile çarpılması ile elde edilmiştir. Elastik modülüs (N/mm^2) değeri gerilme-gerinim eğrisinin elastik bölgesindeki eğimi ifade etmektedir.



Şekil 3.2 Tekstür Profil Analiz cihazı (model TA-XT.plus, Stable Micro System, England)

3.2.5 Zaman-Sıcaklık indikatörlerinin renk karakterlerinin incelenmesi

Oluşturulan zaman sıcaklık indikatör çözeltilerinden, ZSİ-APVA(3:2) çözeltisinden oluşturulan film, diğer indikatör filmlere oranla daha yüksek uzama yüzdesine sahip olmasından dolayı sıcaklıkla renk karakterini inceleme kısmında kullanılmıştır. İndikatör çözelti petrilere 12 gram ayarlanarak dökülüp, vakum etüvde, 50°C sıcaklıkta 3 saat boyunca 50mbar basınç altında kurutulmuştur. Oluşturulan zaman sıcaklık indikatör filmleri 4°C (buz dolabı), 25°C (su banyosu), 40°C (etüv) ve 60°C (etüv) sıcaklıklarında yedi gün boyunca bekletilmiştir. Her günün sonunda filmlerin renk değerleri, yüzeyin 5 farklı noktasından, Konica Minolta Chromameter (CR-400) renk cihazı ile CIE L^* , a^* , b^* sistemi kullanarak ölçülmüştür. Elde edilen değerlern hue açısı aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır (McLellan ve ark., 1994)

$$\text{Hue} = \arctan (b^*/a^*), \quad a^*, b^* > 0 \quad (1.7)$$

$$\text{Hue} = \arctan (b^*/a^*) + 360, \quad a^* > 0 \text{ ve } b^* < 0 \quad (1.8)$$

3.2.6 TG/dTGA Analizi

Oluşturulan tüm filmlerin termal özellikleri TG-DSC analiz cihazı (Labsys Evo, Setaram Instrumentation, Caluire, France) ile ölçülmüştür (Şekil 3.3). Tüm analizler, azot atmosferinde, Al₂O₃ kröze (100 mL) kullanılarak yaklaşık 9 mg örnek ile 10°C min⁻¹ ısıtma hızında ve 20-800°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır.



Şekil 3.3 TG-DSC cihazı (Labsys Evo, Setaram Instrumentation, Caluire, France)

3.2.7 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Oluşturulan A, P, APVA(3:2), APVA(2:3), APVA(1:1) ve zaman-sıcaklık indikatörü (ZSİ) filmlerinin FT-IR spektrum analizleri IR Affinity-1 Spektrometresi (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) ile yapılmıştır. Ölçümler orta IR bölgesinde, 4000-600 cm⁻¹ spektra aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlük ve 64 tarama numarası (number of scan) ile yapılmıştır. Filmler kristal yüzeye yerleştirilmiş ve PeakFit 4.12 software kullanılarak analiz edilmiştir. Analizler iki tekerrür ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Oluşturulan A, P, APVA(3:2), APVA(2:3), APVA(1:1) ve zaman-sıcaklık indikatörü (ZSİ) filmlerinin yüzey ve çapraz kesitlerin SEM görüntüleri, altın-paladyum ile kaplandıktan sonra, Elektron Mikroskobu (JSM-6400 Electron Microscope, JEOL Ltd, Tokyo, Japan) ile 20kV'da elde edilmiştir.

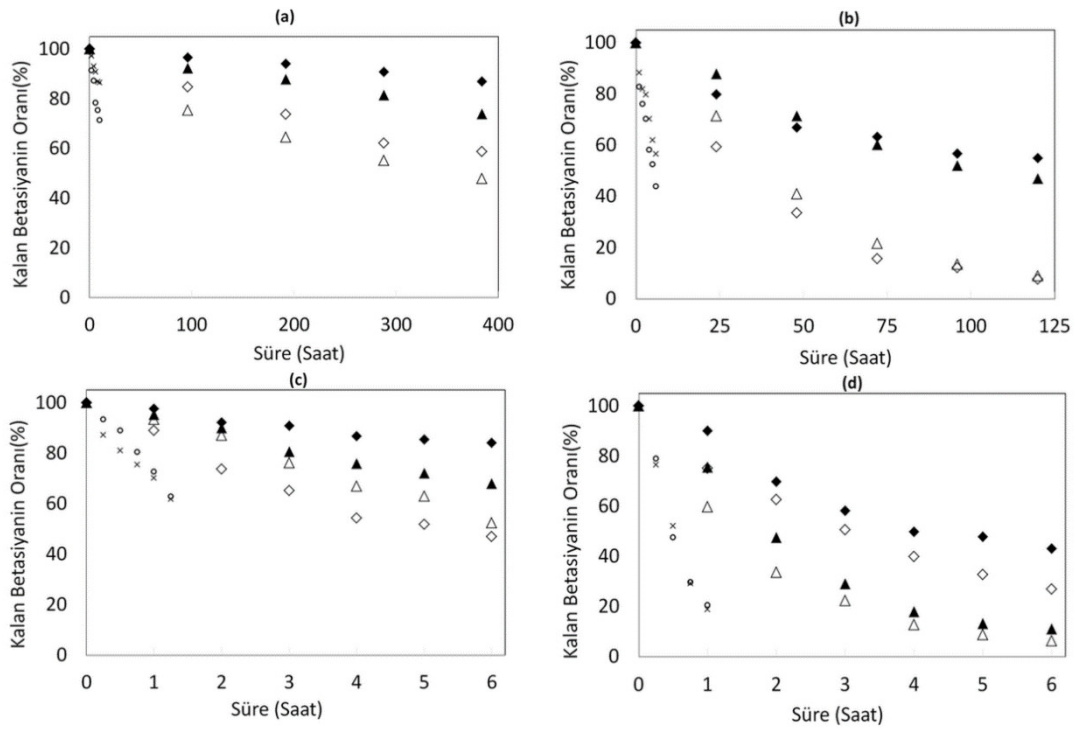
3.2.9 İstatistiksel Analizler

Analizler üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Analizlerden elde edilen verilerin varyans analizi, Minitab 17 istatistik programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarının ortalamaları Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi'yle karşılaştırılmıştır ($p < 0.05$).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Kinetik Çalışması

Kırmızı pancar kökünün farklı tampon çözeltilerinde (pH 5.5, 7.5, 9.5) ekstrakte edilmesi ile elde edilen betasiyanin pigmentlerinin bozulma kinetiği farklı sıcaklıklarda (4, 25, 40, 60 °C) bekletilerek incelenmiştir. Ayrıca aynı sıcaklık ve pH koşullarındaki örneklere askorbik asit ilavesinin etkisi de incelenmiştir. Farklı koşullarda ortamda kalan betasiyanin oranlarının zamanla değişimi Şekil 4.1 'de verilmiştir. Sıcaklık, pH ve askorbik asit ilavesinin betanin stabilitesi üzerine etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 İnkübasyon süresince 4°C(a), 25°C(b), 40°C(c) ve 60°C(d) sıcaklıklarında kalan betasiyanin oranları(%). ◆ pH 5.5, askorbik asit ilaveli, ◇ pH 5.5 askorbik asit ilavesiz, ▲ pH 7.5, askorbik asit ilaveli, △ pH 7.5 askorbik asit ilavesiz, × pH 9.5, askorbik asit ilaveli, ○ pH 9.5, askorbik asit ilavesiz

Kırmızı pancar betasiyanin pigmentlerinin farklı pH ve sıcaklık değerlerinde degradasyon reaksiyonuna ait hız sabiti (k) değerleri ve yarı-ömür süreleri ($t_{1/2}$) Çizelge 4.1 'de özetlenmiştir. Isıl proses süresince betanin izomerizasyon, dekarboksilasyon veya ayrılma reaksiyonları ile bozunuma uğrayabilmektedir (Herbach ve ark., 2006c). Elde edilen sonuçlar, farklı pH larda, betasiyaninlerin degradasyonunun tüm sıcaklıklar için, birinci dereceden bir reaksiyon kinetiğine

uyduğunu göstermektedir. Saguy ve ark., (1978), kırmızı pancar betaninlerinin termal kinetik degradasyonunu inceledikleri çalışmalarında, degradasyonun birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu tespit etmişlerdir. Benzer şekilde, pancardan elde edilen betaninlerin ve pancar suyunun farklı pH ve sıcaklıklarda degradasyon hızına bakıldığında her ikisinin de birinci dereceden reaksiyon kinetiğini takip ettiği rapor edilmiştir (von Elbe ve ark., 1974; Drdák ve Vallová, 1990). Priatni ve Pradita (2015), farklı bir betalain kaynağı olan kırmızı ejder meyvesi kabuklarından su ile ekstrakte edilen betasiyaninlerin 50, 60 ve 70°C'lerdeki bozunumlarının birinci derece kinetiğe uyduğunu rapor etmişlerdir. Varyans analizi sonucunda sıcaklık ve pH 'nın k değerleri üzerine etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcaklık ve pH'nın birlikte etkisinin (interaksiyon etkisi) önemli düzeyde olduğu bulunmuştur (P<0.05) (Ek 1, 2). Tüm pH değerleri için artan sıcaklık ile k değerlerinin önemli ölçüde arttığı, yarılanma sürelerinin ($t_{1/2}$) ise azaldığı görülmektedir. Sıcaklık derecesi yükseldikçe betaninlerin stabilitesinin azalması beklenen bir durumdur (Herbach ve ark., 2006c). Reaksiyon hız sabiti en yüksek artışı pH 5.5'ta sıcaklığın 4°C'den 25°C'ye artması ile göstermiştir. Bu artış askorbik asit içermeyen örnekler için 15.3, içeren örnekler içinse 13.5 kat olarak tespit edilmiştir. Tüm sonuçlar içerisinde en yüksek k değeri ($28.65 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$), 60°C'de 9.5 pH'da askorbik asit ilavesiz örneklerde elde edilmiştir. Drdák ve Vallová (1990) kırmızı pancardan izole ettikleri betaninin (pH=5.0) 60°C'de k değerini $5.96 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplamışlar ve artan sıcaklık ile k değerinin arttığını rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda betalainlerin pH 3-7 gibi geniş bir aralıkta stabilite gösterdiği rapor edilmiştir (Stintzing ve Carle, 2004). Aynı sıcaklıkta, k değerlerinin pH ile değişimine bakıldığında, tüm sıcaklıklar için pH 9.5'ta elde edilen k değerlerinin pH 5.5 ve 7.5'ta elde edilen değerlere göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç literatür ile de uyum içerisindedir. Reshmi ve ark., (2012) *Basella alba* meyvesinden elde ettikleri betasiyanin pigmentlerinin stabilitesi üzerine ışık, sıcaklık (10-70°C) ve pH'nın (1.1-10.5) etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, elde ettikleri betasiyanin ekstraktlarının zayıf asit ve nötral pH değerlerinde, alkali koşullara göre daha stabil olduğunu belirlemişlerdir. Tüm koşullar içinde elde ettikleri ekstraktın pH 4.1 ve 6.0'da, 10, 20 ve 30°C'lerde daha stabil olduğunu rapor etmişlerdir. Betanin pigmentlerinin termostabilitelerinin pH'ya bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (von Elbe ve ark. 1974). Bu çalışmada

askorbik asit ilave edilmemiş örnekler için, pH değerinin 5.5'tan 7.5 'a yükselmesinin k değeri üzerindeki etkisinin 60°C'de en fazla olduğu (yaklaşık 2.2 kat artış) görülmektedir. Askorbik asit ilave edilmiş örneklerde de k değerinin aynı sıcaklıkta artan pH ile arttığı görülmektedir. pH 9.5'ta reaksiyon hız sabiti değeri, pH 5.5 ve 7.5'taki örneklere göre, en düşük sıcaklıkta bile oldukça yüksek bulunmuştur. pH 5.5 'ta stabilitenin yüksek olması beklenen bir durumdur. Literatüre bakıldığında betasiyanin pigmentlerinin ısıya karşı stabilitelerinin pH 4-6 arasında maksimum olduğu görülmektedir (von Elbe ve ark., 1974; Reshmi ve ark., 2012).

Örneklerin reaksiyon hız sabiti değerlerinin askorbik asit ilavesi ile önemli oranda azaldığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuç literatürle de uyum içerisindedir. Cai ve Corke (1999) *Amaranthus* bitkisinden elde ettikleri betasiyaninleri jöle, dondurma ve model bir içecek içerisine ekleyerek farklı sıcaklıklarda renk stabilitesini inceledikleri çalışmalarında, askorbik asit ilavesinin *Amaranthus* betasiyaninleri üzerine koruyucu etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Betasiyanin kaynağı olarak kırmızı pancara alternatif olarak düşünülen mor pitaya suyunun renk stabilitesinin araştırıldığı bir çalışmada, %0.1 ve %1.0 oranlarında askorbik asit ilavesinin, 85°C'de 1 saat ısı işlem görmüş pitaya suyunun (pH 4 ve 6) renk stabilitesini önemli oranda artırdığı tespit edilmiştir (Herbach ve ark., 2006a). Bu çalışmada askorbik asit ilavesi sonucu hız sabiti değerindeki düşüş en fazla pH 5.5'ta 25 ve 40°C'lerde sırasıyla %77.9 ve %76.9 oranlarında gerçekleşmiştir. Aynı sıcaklık değerleri için artan pH ile askorbik asit ilavesi etkisinin daha az olduğu tespit edilmiştir. pH 9.5'ta düşük sıcaklıklarda askorbik asit eklenmesi ile %29.0-54.1 oranında bir azalma olsa da, 40 ve 60°C'lerde askorbik asit eklenmesinin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu durum betanin degradasyon hızının yüksek sıcaklık ve pH değerinde yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.1 Kırmızı pancar betasiyaninlerinin farklı pH ve sıcaklıklarda depolanması sırasında bozulma kinetiğine ait hız sabiti (k) ve yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri

pH	Sıcaklık (°C)	Askorbik asit ilaveli					Askorbik asit ilavesiz				
		Denklemler	R ²	SEE	kx10 ³ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ x10 ⁻³ (dak)	Denklemler	R ²	SEE	kx10 ³ (dak ⁻¹)	$t_{1/2}$ x10 ⁻³ (dak)
5.5	4	y= -6.00*10 ⁻⁶ x+2.706	0.993	0.005	0.006aA**	116.969	y=2.40*10 ⁻⁵ x+2.664	0.979	0.024aB	0.036	29.085
	25	y= -8.10*10 ⁻⁵ x+2.621	0.921	0.071	0.081aA	8.558	y=3.66*10 ⁻⁴ x+2.659	0.986	0.367bB	0.132	1.895
	40	y= -5.03*10 ⁻⁴ x+3.100	0.968	0.013	0.503bA	1.380	y=2.18*10 ⁻³ x+3.086	0.980	2.179cB	0.044	0.318
	60	y= -2.46*10 ⁻³ x+3.080	0.962	0.069	2.458cA	0.282	y=3.60*10 ⁻³ x+3.071	0.998	3.600dB	0.024	0.193
7.5	4	y= -1.30*10 ⁻⁵ x+2.251	0.989	0.014	0.013aA	54.385	y= -3.10*10 ⁻⁵ x+2.437	0.978	0.031aB	0.049	22.360
	25	y= -1.10*10 ⁻⁴ x+2.505	0.991	0.031	0.110aA	6.330	y= -3.61*10 ⁻⁴ x+2.560	0.994	0.361aB	0.084	1.921
	40	y= -1.12*10 ⁻³ x+2.821	0.989	0.017	1.123bA	0.618	y= -1.78*10 ⁻³ x+2.866	0.982	1.784bB	0.035	0.390
	60	y= -6.60*10 ⁻³ x+2.827	0.986	0.112	6.596cA	0.105	y= -7.79*10 ⁻³ x+2.751	0.993	7.791cB	0.093	0.089
9.5	4	y= -2.59*10 ⁻⁴ x+2.626	0.983	0.011	0.259aA	2.681	y= -5.64*10 ⁻⁴ x+2.686	0.983	0.564aB	0.019	1.229
	25	y= -1.54*10 ⁻³ x+2.624	0.984	0.028	1.543bA	0.449	y= -2.17*10 ⁻³ x+2.685	0.987	2.175bB	0.035	0.319
	40	y= -5.96*10 ⁻³ x+2.547	0.985	0.023	5.958cA	0.116	y= -6.11*10 ⁻³ x+2.523	0.970	6.108cA	0.033	0.114
	60	y= -2.77*10 ⁻² x+2.664	0.984	0.098	27.667dA	0.025	y= -2.86*10 ⁻³ x+2.574	0.989	28.650dA	0.078	0.024

*Her pH değeri için, aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b, c, d) ile gösterilen ortalama k değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05). **Verilen bir pH'da, her sıcaklık değeri için, aynı satır içinde bulunan farklı büyük harfler (A, B) ile gösterilen ortalama k değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05).

Askorbik asitli ve askorbik asitsiz betanin pigmenti örnekleri için 3 farklı pH değerinde (5.5, 7.5, 9.5) elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri ve regresyon denklemlerine ait R^2 ve SEE değerleri Çizelge 4.2’de özetlenmiştir. Tüm örnekler için belirleme katsayıları (R^2), 0.94 değeri üzerindedir. Aktivasyon enerjisi, k değerinin sıcaklığa bağımlılığını göstermektedir. pH 9.5’te sıcaklık derecesindeki değişimin reaksiyon hızına en az etki ettiği görülmektedir. Bu durumun yüksek pH değerinde degradasyonun hızlı gerçekleşiyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. pH 7.5’te sıcaklık artışı reaksiyon hızını pH 5.5’a göre daha fazla etkilemektedir. Askorbik asit eklenmesi ile aktivasyon enerjisi tüm pH değerleri için artış göstermiştir. Drdák ve Vallová (1990), kırmızı pancardan izole ettikleri betaninlerinden hazırladıkları model solüsyonda (pH=5.0), termal degradasyon için aktivasyon enerjisini 144.8 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri 53.42-87.76 kJ/mol değerleri arasındadır. Betalain pigmentlerinin stabilitesinin pancar türüne göre değiştiği bilinmektedir (Sapers ve Hornstein, 1979). Ayrıca, betalain pigmentlerinin stabilitesinin degradasyonun gerçekleştiği ortamda bulunan bileşiklere bağlı olarak değiştiği (Sumaya-Martínez ve ark., 2011) ve ekstrakt içerisinde iken saflaştırılmış haline göre daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (von Elbe ve ark., 1974; Cai ve ark., 2001).

Çizelge 4.2 Kırmızı pancar betasiyaninlerinin farklı pH’larda depolanması sırasında bozulma kinetiğine ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

	pH	Denklem	R^2	SEE	E_a (kJ/mol)
Askorbik asit ilaveli	5.5	$y = -10044.42x + 24.28$	0.997	0.178	83.51
	7.5	$y = -10554.92x + 26.67$	0.990	0.339	87.76
	9.5	$y = -7728.60x + 19.56$	0.998	0.099	64.26
Askorbik asit ilavesiz	5.5	$y = -8.592.10x + 20.68$	0.947	0.638	71.44
	7.5	$y = -9199.21x + 22.89$	0.997	0.158	76.49
	9.5	$y = -6425.20x + 15.569$	0.989	0.212	53.42

Kırmızı pancar esas olarak betanin (kırmızı) ve vulgaksantin I (sarı) çözümler pigmentlerinden oluşmaktadır (Stintzing ve Carle, 2004; Azeredo, 2009). Bozulma gerçekleştiğinde tüm örneklerin renk tonu değerlerinin zamanla doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Renk tonundaki değişimin birinci dereceden kinetiği takip ettiği tespit edilmiş ve her koşul için reaksiyon hız sabiti (k) değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Chandran ve ark., (2014) pancar renginin sıcaklık ile bozunum kinetiğini araştırdıkları çalışmalarında, püre haline getirdikleri pancarı 50-120°C arasında

değişen sıcaklıklarda 60dakika süresince bekleterek belirli periyotlarda örneklerde Hunter L, a, b değerlerini ölçmüşlerdir. Elde ettikleri Hunter 'a/b'değerindeki değişimin birinci derece kinetiği takip ettiğini ve hız sabitinin artan sıcaklık ile arttığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen değerler incelendiğinde, sıcaklık, pH ve sıcaklık x pH interaksiyonunun renk tonunun değişim hızı üzerinde etkili birer faktör olduğu ($p<0.05$) (EK 3, 4) ve artan sıcaklık ile renk tonundaki değişimin daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. pH 5.5 ve 7.5 değerlerinde sıcaklığın 4-40°C arasındaki artışının renk tonundaki değişim üzerine etkisi, 40-60°C arasındaki sıcaklık değişiminin etkisine oranla daha fazladır.

Çizelge 4.3 Kırmızı pancar ekstraktının farklı pH ve sıcaklıklarda depolanmasında renk tonu değişimine ait hız sabiti (k) değerleri

pH	Sıcaklık (°C)	Askorbik asit ilaveli				Askorbik asit ilavesiz			
		Denklem	R ²	SEE	kx10 ³ (dak ⁻¹)	Denklem	R ²	SEE	kx10 ³ (dak ⁻¹)
5.5	4	y=1.20*10 ⁻⁵ x-1.09	0.962	0.028	0.012a**A**	y=4.40*10 ⁻⁵ x-1.23	0.996	0.029	0.040aB
	25	y=9.20*10 ⁻⁵ x-1.66	0.953	0.061	0.092bA	y=2.88*10 ⁻⁴ x-1.12	0.937	0.225	0.288bB
	40	y=9.18*10 ⁻⁴ x-1.29	0.981	0.018	0.918cA	y=2.9810 ⁻³ x-1.15	0.966	0.079	2.987cB
	60	y=3.59*10 ⁻³ x-1.10	0.918	0.152	3.588dA	y=4.25*10 ⁻³ x-1.03	0.949	0.141	4.255dB
7.5	4	y=2.20*10 ⁻⁵ x-1.21	0.975	0.037	0.022aA	y=3.53*10 ⁻⁵ x-0.82	0.975	0.051	0.0353aA
	25	y=1.93*10 ⁻⁴ x-1.12	0.960	0.119	0.193aA	y=1.57*10 ⁻⁴ x-0.29	0.957	0.086	0.157aA
	40	y=2.08*10 ⁻³ x-1.25	0.995	0.021	2.083bA	y=3.18*10 ⁻³ x-1.19	0.972	0.077	3.185bB
	60	y=4.25*10 ⁻³ x-0.98	0.949	0.232	4.255cA	y=8.47*10 ⁻³ x-0.85	0.942	0.298	8.472cA
9.5	4	y=5.65*10 ⁻⁴ x-0.66	0.981	0.019	0.565aA	y=6.12*10 ⁻⁴ x-0.55	0.920	0.045	0.612aA
	25	y=2.30*10 ⁻³ x-0.62	0.985	0.041	2.302aA	y=2.19*10 ⁻³ x-0.52	0.975	0.050	2.192bA
	40	y=8.95*10 ⁻³ x-0.67	0.996	0.015	8.950bA	y=5.01*10 ⁻³ x-0.70	0.933	0.037	5.0106cA
	60	y=2.93*10 ⁻² x-0.65	0.981	0.111	29.257cA	y=3.15*10 ⁻² x-0.74	0.965	0.166	31.508dB

*Her pH değeri için, aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b, c, d) ile gösterilen ortalama k değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05). **Verilen bir pH'da, her sıcaklık değeri için, aynı satır içinde bulunan farklı büyük harfler (A, B) ile gösterilen ortalama k değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

Genellikle betanin pigmentlerinin stabilitesinin pH 3-7 aralığında değişmeden kaldığı, pH 3'ün altında mor renge dönüştüğü, pH 7'den sonra mavi renge dönüşmeye başladığı ancak en önemli dönüşümün pH 9'dan sonra olduğu rapor edilmiştir (Jackman ve Smith, 1996; Stintzing ve Carle, 2004). Yüksek pH değerlerinde alkali hidrolizi gerçekleşmekte, betanin ve izobetanin pigmentleri açık sarı betalamik asit ve renksiz cyclodopa-5-O-glikosite çevrilmektedir (Jackman ve Smith, 1996). Bu çalışmada, aynı sıcaklık değerleri için, artan pH ile renk tonu değişimi reaksiyon hız sabiti değerlerinin de arttığı görülmektedir. Askorbik asit ilavesiz örneklerde, en düşük sıcaklıkta (4°C), pH 5.5, 7.5 ve 9.5 değerlerindeki hız sabiti değerleri sırası ile $0.040 \times 10^{-3} \text{dak}^{-1}$, $0.0353 \times 10^{-3} \text{dak}^{-1}$ ve $0.612 \times 10^{-3} \text{dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Renk tonunun en hızlı pH 9.5'ta değişiyor olması beklenen bir durumdur. Mikolajczyk-Bator ve Czapski, (2017) kırmızı pancardan elde ettikleri betalain çözeltilerini 4.0-9.0 arasında değişen pH'larda 90°C'de 30 dakika ısıl işleme tabi tuttıkları çalışmalarında, artan pH ile çözeltilerde kırmızı pigmentlerin miktarının azaldığını, sarı pigmentlerin miktarının ise tersine arttığını rapor etmişlerdir. Askorbik asit ilavesinin renk tonu değişim hızını pH 5.5 te önemli derecede azalttığı görülmektedir. pH 7.5'ta da askorbik asit ilavesi renk değişim hızını düşürmüştür ancak bu düşüş istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Ancak pH 9.5 taki örnekler için genel olarak askorbik asit ilavesinin negatif etki gösterdiği görülmektedir. Kırmızı pancar ekstraktının renk tonu değişimine ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Regresyon denklemi, R^2 ve SEE değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 Kırmızı pancar ekstraktının farklı pH'larda depolanmasında renk tonu değişimine ait aktivasyon enerjisi (E_a) değerler

	pH	Denklem	R^2	SEE	E_a (kJ/mol)
Askorbik asit ilaveli	5.5	$y = -9763.9x + 23.81$	0.985	0.382	81.2
	7.5	$y = -9167.6x + 22.44$	0.962	0.571	76.2
	9.5	$y = -6613.5x + 16.31$	0.994	0.166	54.9
Askorbik asit ilavesiz	5.5	$y = -8224.1x + 19.68$	0.939	0.661	68.4
	7.5	$y = -9670.1x + 24.44$	0.942	0.754	80.4
	9.5	$y = -6328.2x + 15.26$	0.969	0.355	52.6

Sonuç olarak, pigmentlerin bozunumuna ait hız sabiti değerlerinin sıcaklık, pH ve askorbik asit etkisine bağlı olarak önemli derecede değiştiği görülmektedir. pH 5.5 değerinde pigmentlerin daha stabil olduğu ve tüm pH değerleri için artan sıcaklık ile bozunum hızının da arttığı tespit edilmiştir. Askorbik asit, en yüksek pH 5.5'ta olmak

üzere, tüm koşullar için betasiyanin pigmentleri stabilitesini artırıcı etki göstermiştir.

4.2 Filmlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

A ve P filmlerinin ve bu filmlere gliserol ilavesi ile hazırlanmış olan A-G. P-G filmlerinin mekanik özellikleri Çizelge 4.5'te verilmektedir. A filminin gerilme direnci ve kırılma anındaki yüzdesi sırası ile 49.63 MPa ve %4.72 olarak bulunmuştur. A filmi P filminin yaklaşık 7 katı elastik modülüs değerine ve yaklaşık 1/22 katı uzama yüzdesine sahiptir. Çaykara ve Demirci (2006), sodyum aljinattan (%1 a/h) hazırlanmış olan filmin gerilme direncini 33 MPa ve kırılma anındaki yüzdesini %6.5 olarak hesaplamıştır. Yapılan bir başka çalışmada ise sodyum aljinattan (%1 a/h) hazırlanmış olan filmin gerilme direnci 147 MPa ve kırılma anındaki yüzdesi %2.6 olarak rapor edilmiştir (Russo ve ark., 2004).

Gliserol eklenince her iki filmin de elastik modülüs değerleri azalmış, uzama yüzdeleri ise artmıştır. Gliserol ilavesi ile aljinat filmin elastik modülüs değerinde yaklaşık 27 kat düşüş, uzama yüzdesinde ise 9.3 kat artış gözlenmiştir. Bu sonuç literatür ile de uyum içerisindedir. Russo ve ark., (2004), aljinat filminin yüzde uzama değerinin gliserol ilavesi ile (1:1), 10.4 kat artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Gliserol ilavesi P filmini A filmine göre elastik modülüs yönünden daha çok, uzama yüzdesi yönünden ise daha az etkilemiştir. Gliserol, aljinatı plastikleştirmek için kullanılan en popüler plastikleştiricidir. Gliserolün aljinat matriksi içine nüfuz etmesi aljinatın camsı geçiş sıcaklığını ve termal stabilitesini düşürür ve bu durum gerilme direncinde düşüşe, kırılma anındaki uzama yüzdesinde ise artışa sebep olur (Santana ve Kieckbusch, 2013). Aynı şekilde gliserol, PVA molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını yıkarak erime noktasını ve kristallenmeyi azaltır ve bu durum gerilme direncinde düşüşe kırılma anındaki uzama yüzdesinde ise artışa sebep olur (Pu-you ve ark., 2014).

Çizelge 4.5 A, P, P-G ve A-G filmlerin mekanik özellikleri

Film	Elastik modülüs (N/mm²)	Gerilme direnci (MPa)	Kırılma Anındaki Uzama (%)
P	466.40 ^{b*} ±67.70	22.97 ^a ±3.00	105.64 ^a ±16.80
P-G	4.43 ^c ±0.58	4.31 ^b ±0.50	223.35 ^b ±48.50
A	3376.00 ^a ±332.00	49.63 ^c ±2.92	4.72 ^c ±1.31
A-G	126.43 ^{bc} ±26.90	12.55 ^d ±1.51	43.91 ^d ±4.45

*Aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b, c, d) ile gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

A ve P çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılması ile elde edilen filmlerin ve bu filmlere gliserol ilavesi ile hazırlanmış olan filmlerin mekanik özellikleri sırası ile Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de gösterilmektedir. A ve P çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, artan PVA oranı ile filmlerin elastik modülüs değerinin azaldığı görülmektedir. Elastik modülüs değerleri istatistiksel olarak karşılaştırıldığında APVA(3:2) filminin elastik modülüsünün en yüksek APVA(2:3) filminin ise en düşük olduğu tespit edilmiştir. APVA(1:1) filmi ise diğer filmler ile benzer elastik modülüs değerine sahiptir. Uzama yüzdelere bakıldığında ise APVA(2:3) filminin en yüksek değere sahip olduğu ancak APVA(3:2) filmi ile karşılaştırıldığında aradaki farkın istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmektedir. Maksimum gerilme kuvvetleri ise istatistiksel olarak benzer olsa da APVA(2:3)’te en düşük APVA (1:1)’de ise en yüksektir. Çaykara ve Demirci (2006), % 1’lik sodyum aljinat ve %’1 lik PVA’nın farklı oranlardaki (sırasıyla 9:81, 20:80, 33:67, 43:57, 50:50) karışımlarını içeren filmlerin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, aljinat oranının (43:57) ‘den (50:50)’ye artırılması ile filmlerin gerilme kuvveti ve elastik modülüs değerlerinde bir miktar artış gözlemişlerdir. Ancak aynı çalışmadaki diğer filmler karşılaştırıldığında genel olarak artan aljinat oranı ile filmlerin gerilme kuvveti ve elastik modülüs değerlerinde bir artış olduğunun söylenmesinin mümkün olmadığı görülmektedir.

APVA filmlerin mekanik özellikleri P filmi ile karşılaştırıldığında, P filminin APVA filmlerine göre daha düşük elastik modülüs ve gerilme direnci ile daha yüksek kırılma anında uzama değeri sağladığı görülmektedir. APVA filmlerinin A filmi ile karşılaştırıldığında ise elastik modülüs değerlerinde azalma, gerilme direnci değerlerinde ise artma olduğu görülmektedir. Russo ve ark., (2004), 1:1 oranında aljinat (%1)-PVA(%1) içeren filmin elastik modülüs değerinin, %1’lik aljinat ile

hazırlanmış olan filmin elastik modülüs değerine göre %40 oranında düşük olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada 1:1 oranında aljinat (%3)-PVA (%1) içeren filmin elastik modülüs değerinin, %3'lik aljinat ile hazırlanmış olan filmin elastik modülüs değerine göre %5.2 oranında daha düşük olduğu görülmektedir. Filmdeki PVA oranının artırılması ile elde edilen APVA (2:3) filminin elastik modülüs değeri ise A filminin elastik modülüs değerine göre %13.6 oranında düşüktür. Ancak elastik modülüs değerindeki bu düşüş oranları istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (EK 5) Aljinat filminin uzama yüzdesi değeri %4.72 iken, A çözeltilisine P çözeltisi eklenerek hazırlanan APVA (2:3) filminin uzama yüzdesi değeri %5.85 olarak tespit edilmiştir. Ancak genel olarak bakıldığında A çözeltilisine 3:2, 1:1 ve 2:3 oranlarında P çözeltisi eklenmesinin gerilme direnci (EK 6) ve uzama yüzdesi (EK 7) değerlerinde istatistiksel anlamda önemli bir değişim yaratmadığı söylenebilir

Çizelge 4.6 Aljinat ve PVA'nın farklı oranlardaki karışımları kullanılarak hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri

Film	Elastik modülüs (N/mm²)	Gerilme direnci (MPa)	Kırılma Anındaki Uzama (%)
APVA(3:2)	3370.00 ^{a*} ±399.00	53.93 ^a ±10.53	4.74 ^{ab} ±0.91
APVA(2:3)	2918.20 ^b ±314.10	50.39 ^a ±4.93	5.85 ^a ±0.99
APVA(1:1)	3201.00 ^{ab} ±536.00	54.91 ^a ±0.28	4.32 ^b ±2.67

*Aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b) ile gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

APVA filmlerine gliserol ilave edilmesi ile elde edilen APVA-G filmlerinin elastik modülüs değerlerinde yaklaşık olarak % 99, gerilme dirençlerinde %94-96 oranında azalma, yüzde uzama değerlerinde ise yaklaşık 10 kat artış meydana gelmiştir (EK 8, 9, 10). Benzer olarak Russo ve ark. (2004), APVA filmlerine gliserol ilavesinin, filmlerin elastik modülüs ve gerilme direncini düşürdüğünü, yüzde uzama değerlerini ise artırdığını rapor etmişlerdir. Gliserollü filmlerin tekstür özellikleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise APVA(3:2)-G filmlerinin elastik modülüs ve maksimum gerilim kuvveti değerlerinin diğerlerinden önemli derecede yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7). Uzama yüzdeleri ise 3 film için de benzerdir.

Çizelge 4.7 Aljinat ve PVA'nın farklı oranlardaki karışımlarına gliserol ilave edilerek hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri

Film	Elastik modülüs (N/mm ²)	Gerilme direnci (MPa)	Kırılma Anındaki Uzama (%)
APVA(3:2)-G	40.26 ^{a*} ±6.42	3.08 ^a ±0.42	50.25 ^a ±2.52
APVA(2:3)-G	26.42 ^b ±4.45	1.94 ^b ±0.12	47.27 ^a ±3.22
APVA(1:1)-G	31.23 ^b ±5.59	2.24 ^b ±0.28	49.44 ^a ±2.67

*Aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b) ile gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

A, P ve gliserol içeren karışımlara (APVA-G), askorbik asit ve kırmızı pancar ekstraktı eklenilmesi ile hazırlanan zaman sıcaklık indikatör filmlerinin (ZSİ-APVA) mekanik özellikleri Çizelge 4.8'de verilmektedir. Zaman sıcaklık indikatör (ZSİ-APVA) filmlerinin elastik modülüs değerlerinde, ilave edilen askorbik asit ve pancar ekstraktı nedeni ile yaklaşık %86-%79 oranında azalma tespit edilmiştir (Ek 11) Ayrıca APVA-G filmleri ile karşılaştırıldığında zaman sıcaklık indikatör filmlerinin gerilme direnci değerlerinin de azaldığı görülmektedir (EK 12). Zaman sıcaklık indikatör filmlerinin yüzde uzamaları ZSİ-APVA(3:2) filmi haricinde düşüş göstermiştir (Ek 13)

Genel olarak indikatör film elde ederken, askorbik asit ve kırmızı pancar ekstraktı ilavesiyle, APVA(3:2)-G filminin yüzde uzaması hariç diğer mekanik özelliklerde azalma görülmüştür. Zaman sıcaklık indikatör filmleri kendi aralarında karşılaştırıldığında; ZSİ-APVA(2:3) filminin diğerlerine göre daha düşük elastik modülüs, gerilme direnci ve uzama yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. En yüksek uzama yüzdesi ise ZSİ-APVA(3:2) filmi ile elde edilmiştir. En düşük elastik modülüs değerine sahip olmasa da, diğer indikatör filmlere oranla 1.7-2.1 kat daha yüksek uzama yüzdesine sahip olmasından dolayı ZSİ-APVA(3:2) filmi çalışmanın devamındaki renk analizlerinde kullanılmıştır.

Çizelge 4.8 Zaman sıcaklık indikatör filmlerinin mekanik özellikleri

Film	Elastik modulus (N/mm ²)	Gerilme direnci (MPa)	Kırılma Anındaki Uzama (%)
ZSİ-APVA(3:2)	6.32 ^{a*} ±1.98	1.57 ^a ±0.10	51.71 ^a ±3.17
ZSİ-APVA(2:3)	4.41 ^b ±0.44	0.71 ^b ±0.01	24.38 ^b ±1.07
ZSİ-APVA(1:1)	6.45 ^a ±0.33	1.36 ^c ±0.11	30.32 ^c ±3.10

*Aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b) ile gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

4.3 Zaman-Sıcaklık İndikatörlerinin Renk Karakterlerinin İncelenmesi

Betanin pigmenti ile hazırlanan zaman sıcaklık indikatör filmleri (ZSİ-APVA(3-2)) yedi gün boyunca 4 farklı sıcaklığa (4, 25, 40, 60 °C) maruz bırakılmıştır. Farklı sıcaklıklarda bekletilen filmlerin renk parametreleri (L*, a*, b*) yedi gün süresince her gün ölçülmüştür. Elde edilen L*, a* ve b* renk değerleri sırası ile Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11’de verilmektedir. Ayrıca bu süre içerisinde filmlerin her gün elde edilen görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir.

Açıklık koordinatı olan L* parametresi diğer renk parametrelerine kıyasla (a* ve b*) oldukça az değişime uğramıştır. Sıcaklık, süre ve sıcaklık x süre interaksyonunun L* parametresi üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Ek 14). 4 °C, 25 °C ve 40 °C’ lerde bekletilen filmlerin L* değerleri, 7 gün süresince istatistiksel olarak önemli bir değişime uğramazken, 60 °C’de bekletilen filmin L* değeri birinci gün önemli derecede düşüş göstermiş daha sonrasında ise dalgalanmalar göstererek 58.00±3.69 ile 69.24±1.61 aralığında değişmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca L* renk değerlerinin değişimi

Gün	Sıcaklık			
	4 °C	25 °C	40 °C	60 °C
0	77.4 ^{a*} ±0.91	78.99 ^{aA} ±0.74	75.40 ^{aA} ±2.88	75.55 ^{aA} ±2.05
1	76.76 ^{aA} ±1.25	78.66 ^{aA} ±0.77	74.52 ^{aA} ±2.61	58.00 ^{dB} ±3.69
2	78.47 ^{aA} ±1.77	79.26 ^{aA} ±1.04	75.70 ^{aA} ±2.33	56.93 ^{dB} ±3.70
3	76.53 ^{aA} ±0.48	78.36 ^{aA} ±0.52	73.37 ^{aA} ±4.70	61.84 ^{cdB} ±2.61
4	76.46 ^{aA} ±0.33	78.49 ^{aA} ±1.31	68.18 ^{aB} ±4.61	66.45 ^{bcB} ±0.22
5	76.83 ^{aA} ±1.60	79.94 ^{aA} ±0.58	75.10 ^{aA} ±2.27	66.53 ^{bcB} ±0.18
6	77.17 ^{aAB} ±0.29	79.47 ^{aA} ±0.29	73.34 ^{aB} ±3.86	64.34 ^{bcC} ±1.70
7	76.60 ^{aA} ±0.53	79.17 ^{aA} ±0.31	73.57 ^{aB} ±2.16	69.24 ^{bc} ±1.60

Her sıcaklık için aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b, c, d) ile gösterilen ortalama L değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

**Her gün için aynı satır içinde bulunan farklı büyük harfler (A, B, C) ile gösterilen ortalama L* değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05).

Sıcaklık ve sürenin yeşil (-a), kırmızı (+a) koordinatları temsil eden a* parametresi üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Ek 15). Buzdolabında (4 °C) bekletilen filmlerde a* değeri, 28.77±0.11 başlangıç değerinden yedinci günün sonunda 28.20±0.42 değerine düşmüştür ancak bu değişim istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. 25 °C’de bekletilen akıllı filmlerin a* değerleri ise üçüncü güne kadar yaklaşık sabit kalmış daha sonrasında ise azalarak yedinci gün sonunda 22.26±0.25 değerine düşmüştür. 40 °C de bekletilen filmlerin a* renk değerindeki azalma altıncı

günde istatistiksel olarak önemli bulunmuş, a* değeri yedinci gün sonunda 22.61 ± 0.25 değerine düşmüştür. 60 °C de bekletilen filmlerin a* değerleri ise 1. günde önemli bir azalış göstererek 21.92 ± 0.90 değerine düşmüştür ve bu örnekler birinci günden itibaren en düşük a* değerine sahiptir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca a* renk değerlerinin değişim

Gün	Sıcaklık			
	4 °C	25 °C	40 °C	60 °C
0	28.77 ^{aA} ±0.11	26.76 ^{aA} ±0.48	30.67 ^{aA} ±3.80	30.71 ^{aA} ±2.82
1	29.02 ^{aA} ±1.08	26.94 ^{aA} ±0.85	29.98 ^{abA} ±3.26	21.92 ^{bB} ±0.90
2	28.31 ^{aA} ±1.39	26.28 ^{abA} ±0.82	28.10 ^{abA} ±2.42	20.97 ^{bB} ±0.89
3	28.81 ^{aA} ±0.49	24.82 ^{bcA} ±0.56	26.30 ^{abA} ±4.00	19.81 ^{bcB} ±0.28
4	28.88 ^{aA} ±0.55	24.08 ^{cdB} ±0.87	25.83 ^{abB} ±1.67	20.30 ^{bcC} ±0.93
5	28.89 ^{aA} ±0.80	23.11 ^{deB} ±0.69	24.36 ^{abB} ±2.00	20.23 ^{bcC} ±0.27
6	28.66 ^{aA} ±0.36	22.27 ^{deB} ±0.20	23.90 ^{bcB} ±2.93	18.78 ^{bcC} ±0.53
7	28.20 ^{aA} ±0.42	22.26 ^{deB} ±0.25	22.61 ^{cb} ±0.25	16.09 ^{cc} ±0.53

Her sıcaklık için aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b, c, d) ile gösterilen ortalama a değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

**Her gün için aynı satır içinde bulunan farklı büyük harfler (A, B, C) ile gösterilen ortalama a* değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05).

Mavi (-b), sarı (+b) koordinatları temsil eden b* parametresi, diğer parametrelere göre daha belirgin değişime uğramıştır. Sıcaklık ve sürenin b* parametresi üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Ek 16). Elde edilen filmlerin başlangıçtaki b* değeri ortalama -9.478 ± 0.238 olarak tespit edilmiştir. Buzdolabında bekletilen filmin b* değeri üçüncü günde -9.72 değerinden -9.57 değerine yükselmiş, takip eden günlerdeki artış ise önemsiz bulunmuştur. 25 °C’de ise b* değeri her gün önemli derecede artarak yedinci günün sonunda 1.28 ± 0.58 değerine ulaşmıştır. 40 °C’de bekletilen filmlerin b* değeri de önemli derecede artarak yedinci günün sonunda 6.77 ± 2.28 değerine yükselmiş ve filmler kiremit kırmızısı rengine dönüşmüştür (Şekil 4.2). b* değerindeki en yüksek değişim 60 °C’de bekletilen filmlerde meydana gelmiştir. 60 °C’de, b* değeri her gün önemli derecede artış göstererek yedinci günün sonunda 12.79 ± 0.72 değerine yükselmiştir. 60°C’de bekletilen filmlerin rengi ilk günden itibaren gözle görülür derecede değişime uğramıştır. Genel olarak 4 °C dışında tüm sıcaklıklarda bekletilen filmlerin b* değerlerinin birinci günden itibaren önemli derecede artış gösterdiği görülmektedir. Sıcaklığın filmlerin b* değerini önemli derecede etkilediği ve bu etkinin birinci günden itibaren istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur. Artan sıcaklık ile daha yüksek b* değerleri elde

edilmiştir (Çizelge 4.11). Benzer şekilde, Maciel ve ark., (2012)'nin antosiyaninler ile yapmış oldukları kolorometrik zaman sıcaklık indikatör kart modeli araştırmasında, çalışılan tüm sıcaklık (20, 40, 60 °C) ve aydınlatma (0.1000 lx) değerlerinde, indikatörün b* parametresinin önemli derecede değiştiği ve en önemli değişimin 60 °C, 1000 lx değerlerindeki hafif sarıya dönen kartlarda olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca b*renk değerlerinin değişimi

Gün	Sıcaklık			
	4 °C	25 °C	40 °C	60 °C
0	-9.72 ^{aA} ±0.18	-9.64 ^{aA} ±0.05	-9.23 ^{aA} ±0.17	-9.32 ^{aA} ±0.41
1	-9.703 ^{aA} ±0.20	-8.49 ^{bB} ±0.25	-5.02 ^{cC} ±0.40	-0.37 ^{bD} ±0.44
2	-9.66 ^{abA} ±0.10	-6.71 ^{cB} ±0.44	-0.86 ^{cC} ±0.68	3.84 ^{cD} ±0.39
3	-9.57 ^{bcA} ±0.10	-4.52 ^{dB} ±0.25	3.10 ^{dC} ±1.41	6.15 ^{dD} ±0.14
4	-9.47 ^{bcA} ±0.03	-3.85 ^{dB} ±0.21	4.10 ^{dC} ±1.21	7.06 ^{deD} ±0.06
5	-9.19 ^{cA} ±0.24	-2.12 ^{eB} ±0.13	5.38 ^{dC} ±1.75	8.00 ^{eD} ±0.22
6	-9.03 ^{cA} ±0.29	0.29 ^{fB} ±0.11	6.16 ^{dC} ±2.65	9.73 ^{fD} ±1.16
7	-9.00 ^{cA} ±0.03	1.28 ^{gB} ±0.58	6.77 ^{dC} ±2.28	12.79 ^{gD} ±0.72

Her sıcaklık için aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b, c, d) ile gösterilen ortalama b değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

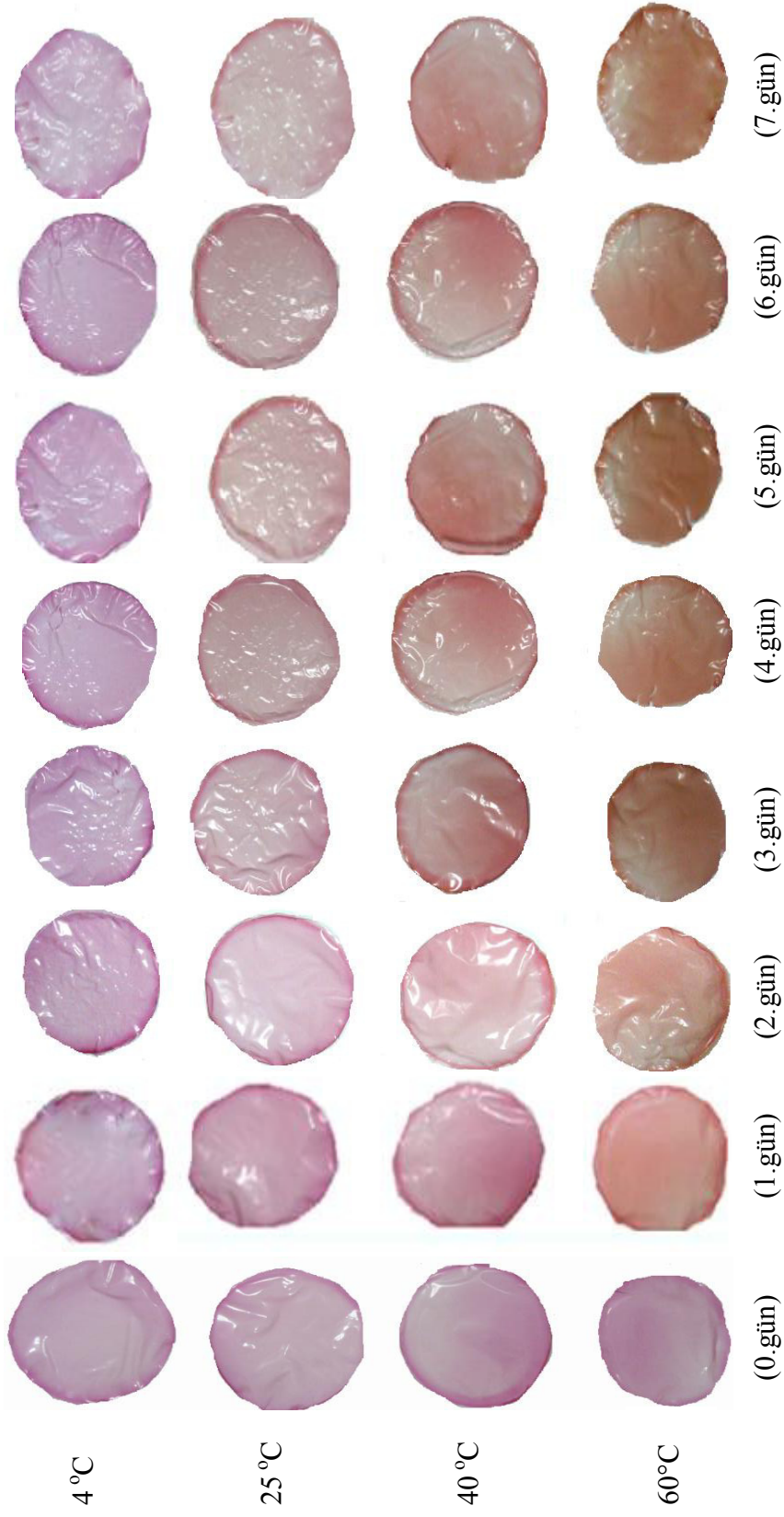
**Her gün için aynı satır içinde bulunan farklı büyük harfler (A, B, C) ile gösterilen ortalama b* değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05).

Hue açısı (h), (0°, 360°) kırmızı rengi, (90 °) sarı, (180°) yeşil ve (270°) mavi rengi temsil eden 4 çeyrek daireden oluşmaktadır (McLellan ve ark., 1994). Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi 4°C' de bekletilen filmin hue açısı değerleri kırmızı-mor rengi temsil eden 341.32±0.32 ve 342.28±0.31 (0-7 gün) değerleri arasında değişmiştir. Bu durum 4°C'de bekletilen filmler için gözle görülür herhangi bir renk değişimi olmadığını göstergesidir. 25 °C'de bekletilen filmin hue açısı ise ilk günden itibaren önemli derecede artış göstermiş ve 6.gün 0°/360° eksenini aşarak +0.75 değerine ulaşmıştır. 40 °C'de bekletilen filmin hue değeri de ilk günden itibaren önemli derecede artmış ve 343.93±0.78 değerinden 3. gün 0°/360° eksenini aşarak 8.08±1.97 değerine ulaşmıştır. 7.günün sonunda ise 21.28±0.17 değerine ulaşarak kırmızı eksenden sarı eksene kaymıştır. 60 °C'de bekletilen filmlerin hue açısı değeri ise benzer şekilde ilk günden itibaren önemli derecede artarak 7. günün sonunda 35.27±1.55 değerine ulaşmıştır. Genel olarak sıcaklık arttıkça filmlerin hue açısı değerlerinin artarak sarı eksene yaklaştığı ve renk değişimlerinin gözle görülür hale geldiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan filmlerin 7 gün boyunca hue açısı değerlerinin değişimi

Gün	Sıcaklık			
	4 °C	25 °C	40 °C	60 °C
0	341.32 ^{ab} ±0.32	340.18 ^g ±0.39	343.93 ^f ±0.78	343.048 ^g ±1.16
1	341.49 ^{ab} ±0.93	342.49 ^f ±0.78	351.23 ^e ±0.35	359.011 ^f ±1.47
2	341.11 ^b ±1.01	345.64 ^e ±1.26	358.15 ^d ±1.63	10.36 ^e ±0.63
3	341.61 ^{ab} ±0.29	349.65 ^d ±0.79	8.08 ^c ±1.97	17.25 ^d ±0.61
4	341.84 ^{ab} ±0.37	350.89 ^d ±0.83	8.04 ^c ±1.28	19.22 ^{cd} ±0.72
5	342.34 ^{ab} ±0.55	354.74 ^c ±0.47	13.51 ^b ±2.07	21.59 ^c ±0.53
6	342.50 ^a ±0.46	0.75 ^b ±0.20	18.130 ^{ab} ±2.90	27.35 ^b ±2.69
7	342.28 ^{ab} ±0.31	1.30 ^a ±0.28	21.28 ^a ±0.17	35.27 ^a ±1.55

*Her sıcaklık için aynı sütun içinde bulunan farklı küçük harfler (a, b, c, d) ile gösterilen ortalama hue değerleri arasında istatistiksel olarak fark vardır (P<0.05)

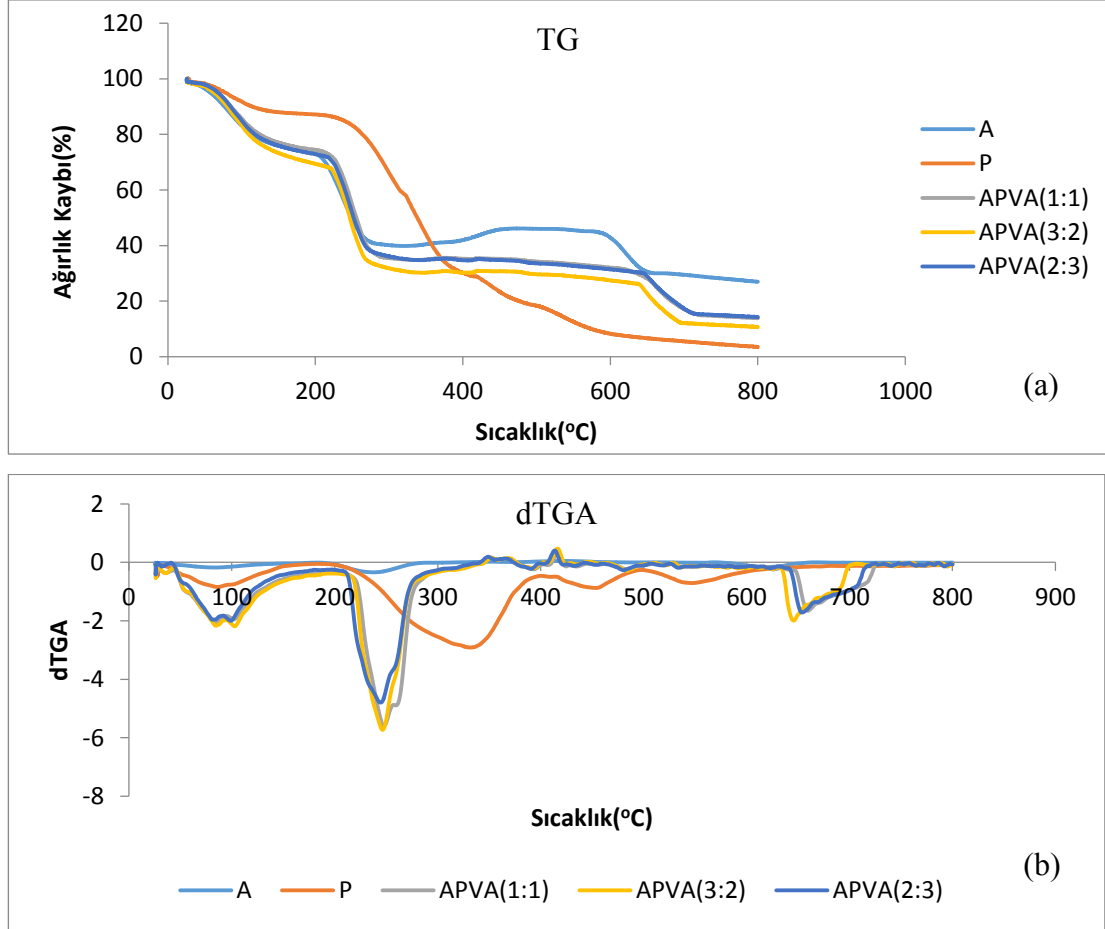


Şekil 4.2 25, 40 ve 60 °C'de bekletilen filmlerin 0-7 gün arası renk görüntüleri

Sıcaklık gıda işleme ve depolama sırasında betanin pigmentinin stabilitesinde en önemli etkiye sahip olan parametredir (Garcia-Barrera ve ark., 1998). Betanin bozulma hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır (Saguy ve ark., 1978; Havlíková ve ark., 1983). Isıl işlem ile meydana gelen dehidrojenasyon sonucu oluşan neobetanın sarı renk oluşmasına sebep olur (Alard ve ark., 1985). Betaninin hidrolizi de açık sarı betalamik asit ve renksiz cyclo-Dopa-5-O-glikozit oluşmasına neden olur. (Schwartz ve von Elbe; 1983; Schliemann ve ark., 1999; Herbach ve ark., 2005). Ayrıca Herbach ve ark. (2004) betaninin renginin C15 izomerizasyonu ya da dekarboksilasyonu sonucunda değişmediğini, ancak C17 dekarboksilasyonu sonucunda turuncu-kırmızı rengin oluştuğunu ifade etmişlerdir. 4 °C’ de bekletilen filmler 7 gün boyunca gözle görülür bir renk değişimine uğramamış, hue açısı parametresi de bu süre boyunca sabit kalmıştır. Öte yandan sıcaklık arttıkça filmlerin aşamalı olarak renk değiştirmesi ve birinci günden itibaren hue açısı değerlerindeki önemli derecedeki artış oluşturulan zaman-sıcaklık indikatörünün buzdolabı sıcaklığında bekletilmesi gereken gıdalar için kullanılabileceğine kanıt olmuştur.

4.4 TGA /dTGA Analizi

Termal gravimetrik analiz (TGA), doğrusal olarak artan sıcaklık ile analizi yapılan maddenin ağırlık kaybını tespit etmektedir. TGA materyallerin termal stabilitesini belirlemede önemli rol oynamaktadır. A, P ve APVA filmlerinin termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTGA) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.3 A, P ve APVA filmlerinin termogravimetrik analizinden elde edilen TG (a) ve dTGA (b) eğrileri

Ağırlık kaybı hızı (DTGA) eğrilerine bakıldığında P, A ve APVA filmleri için üç pik olduğu görülmektedir. Bu filmler için termal parçalanmanın üç aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Her aşama için, DTGA grafiklerinden elde edilen, ağırlık kayıplarının gerçekleştiği bozulmaya başlama sıcaklık değerleri ($T_{BAŞ}$), maksimum ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerleri (T_M) ve bozulma bitiş sıcaklık değerleri T_{BIT} Çizelge 4.13 'de verilmektedir.

Çizelge 4.13 A, P ve APVA filmlerinin T_{BAS} , T_M ve T_{BIT} değerleri

Örnek	1.Aşama			2.Aşama			3.Aşama		
	T_{BAS}	T_M	T_{BIT}	T_{BAS}	T_M	T_{BIT}	T_{BAS}	T_M	T_{BIT}
P	28	86.2	184.6	184.6	336.3	402.3	410.1	455	496.8
A	26	83.6	185	185	237.2	292.3	568.4	619.3	667.4
APVA (1:1)	43	95	195.2	195.2	247.7	287.8	644.1	659.7	726.
APVA (3:2)	44.1	95	193.1	193.1	246.4	289.3	633.8	646	727.8
APVA (2:3)	40.8	92.6	197.1	197.1	244.6	289.4	640.7	654.2	725.5

Birinci aşamada tüm örnekler için T_M değerinin 83-95 °C aralığında olduğu görülmektedir. Bu aşama serbest ya da bağlı durumda bulunan suyun dehidrasyonu sonucu meydana gelen ağırlık kaybını göstermektedir. İlk aşamada meydana gelen ağırlık kaybının az olması değişimin fiziksel olduğunun ve nemin buharlaşması ya da küçük moleküllerin uçmasıyla meydana geldiğinin göstergesidir (Kim ve ark., 1992).

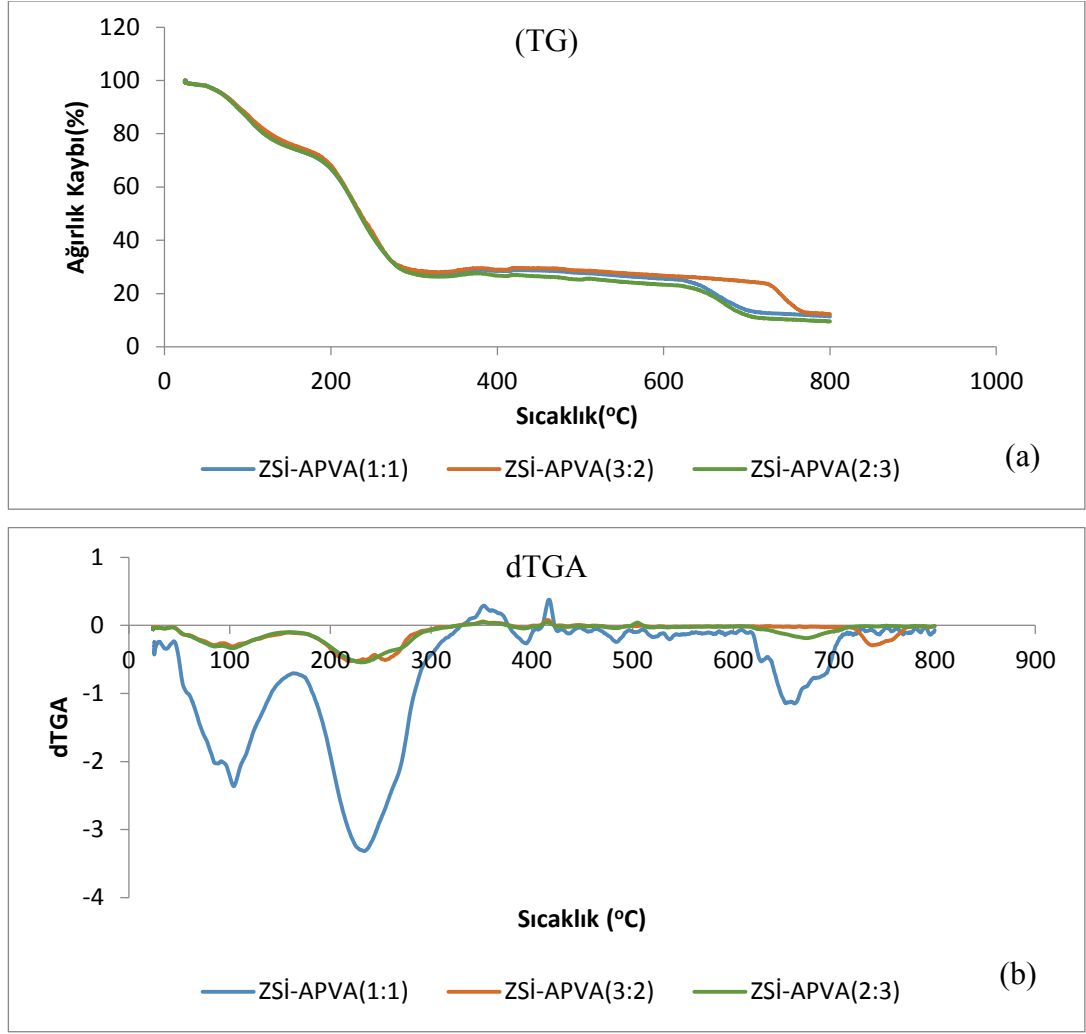
P filminin ilk aşamada T_M değeri 86.2°C'dir. Guirguis ve Moselhey (2012), PVA filminin 20-400°C aralığında elde ettikleri TGA sonuçlarına göre iki degradasyon bölgesi tespit etmişler, yaklaşık 20°C civarında başlamış olan ilk ağırlık kaybının, suyun buharlaşmasının yanında küçük moleküllerin ve/veya monomerlerin parçalanması veya buharlaşması nedeniyle de olabileceğini belirtmişlerdir. Bu aşamada P ve A filmlerinin bozulmaya başlama sıcaklığı APVA filmlerinden daha düşüktür bu durum karışımların daha dayanıklı olduğunu göstermektedir.

Bozulma eğrisinde görülen ikinci aşama, tüm örnekler için ağırlık kaybının en yüksek olduğu aşamadır. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı, polimer zincirindeki bağların (karbon-karbon bağları) kopmasından kaynaklanan kimyasal bozulmanın varlığını göstermektedir (Guirguis ve Moselhey, 2012). Ayrıca ilk aşamanın ester bağlarının kopmasına ikincisinin ise tüm polimerin degradasyonuna karşılık gelmiş olabileceği bildirilmiştir (Gullis ve ark., 1981; Guirguis ve Moselhey, 2012). İkinci aşamada P filmi diğer filmlere göre daha yüksek T_M ve T_{BIT} değerlerine (336.3, 402.3) sahiptir ve bu aşamada P filminin diğer örneklere kıyasla daha çok ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Literatüre bakıldığında saf PVA'nın 100°C nin altında yoğunlaşan birinci kütle kaybının %4-9 aralığında olduğu ve polimer matriksine zayıf fiziksel bağlarla veya kimyasal bağlarla bağlanmış olan su moleküllerinin ayrılmasından kaynaklandığı, ikinci ve en büyük kütle kaybının ise 173 ile 381°C arasında gerçekleştiği rapor edilmiştir (El-Sayed ve ark., 2001;

Anbarasan ve ark., 2010; Ahad ve ark., 2012; Guirguis ve Moselhey, 2012; Söylemez, 2016). Anbarasan ve ark., (2010), PVA'nın termal bozunmasında, en büyük kütle kaybının 200°C nin üzerinde gerçekleşen ikinci aşamada oluştuğunu ve bu kaybın PVA'nın yapısının bozunması ile ilgili olduğunu rapor etmiştir. 2. aşamada A ve P filmleri sırasıyla benzer şekilde 185, 184.6 °C'de bozulmaya başlarken APVA (1:1), (3:2), (2:3) sırasıyla 195.2, 193.1 ve 197.1 °C'de bozulmaya başlamıştır. Bu durum 2. aşamada A ve P filmlerinin kendi arasında benzer olduğunu APVA karışımlarının ise onlardan daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Çaykara ve Demirci (2006), yapmış oldukları çalışmada bu çalışmaya benzer olarak 2. aşamada A ve PVA'nın bozulmaya başlama sıcaklığını birbirlerine benzer şekilde 229 ve 230 °C olarak hesaplamış ve karışımların bozulmaya başlama sıcaklığının A ve PVA'ya göre daha yüksek sıcaklıkta başladığını rapor etmişlerdir.

Degradasyonun 3. aşamasında P filmi 410.1 °C de bozunmaya başlayarak 450 °C'de T_M değerine sahip olmuştur. Awada ve Daneault (2015), çalışmalarında saf PVA örneği için 351°C (2.aşama) ve 423°C (3.aşama) de pik yapan 2 bozulma aşaması rapor etmişlerdir. Pirzada ve Shah (2014) saf PVA örneğinde 250° C'de oluşan kütle kaybının yan zincirlerin kopmasıyla, yaklaşık 450°C'de gerçekleşen kütle kaybının ise ana zincirin parçalanması sonucu oluştuğunu rapor etmişlerdir. Üçüncü aşamada A filminin bozulmaya başlama sıcaklığı ise 568.4'tür. APVA(1:1) ,(3:2), (2:3) örnekleri için termal bozulmaya başlama sıcaklığı sırasıyla 644.1, 633.8 ve 640.7'dir. Bu aşamada APVA (1:1) filminin bozulmaya başlama sıcaklığı daha yüksek olduğu için diğerlerinden daha dayanıklı, APVA (3:2) filminin bozulmaya başlama sıcaklığı ise en düşük olduğu için diğerlerinden daha hassas olduğu söylenebilir. Bu durum 3.aşamada A ve P filmlerinin karışımlara göre daha hassas olduğunu ve A ve P çözeltilerinin karıştırılmasının, elde edilen filmin termal bozulmaya karşı dayanıklılığının artırılması açısından avantajlı olduğunu gösterir.

Şekil 4.4 ZSİ-APVA filmlerinin termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTGA) değerlerinin sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir. Grafikte tüm örneklerin 3 aşamada degradasyona uğradığı ve ilk aşamada üç örnek için T_M değerlerinin (90-95°C) benzer olduğu gözlemlenmektedir.



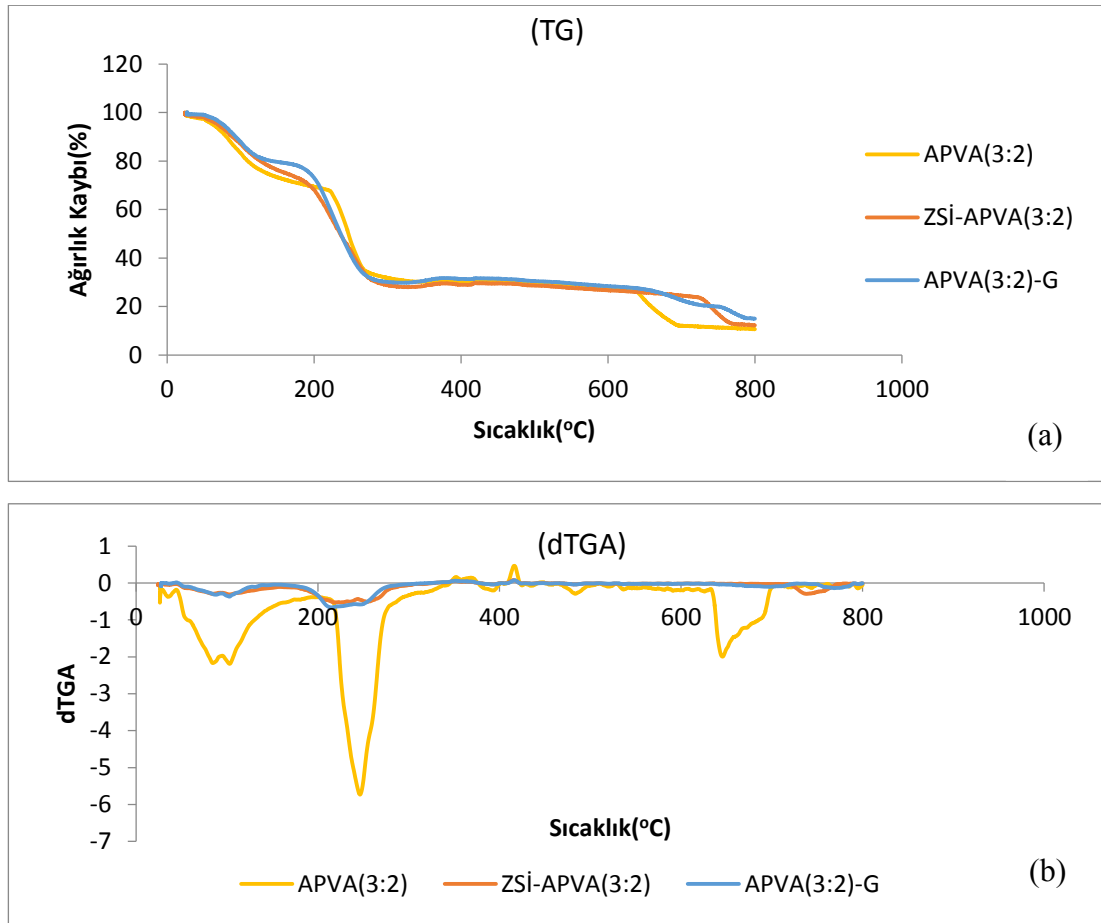
Şekil 4.4 ZSİ-APVA filmlerinin termogravimetrik analizinden elde edilen TG (a) ve dTGA (b) eğrileri

Termal bozunmanın ikinci aşamasında ZSİ-APVA örneklerinin bozulmaya başlama sıcaklığı APVA örneklerine göre daha düşüktür (Çizelge 4.14). Bu durum oluşan zaman sıcaklık indikatörlerinin (ZSİ-APVA) 2. aşamada ikili karışımlara göre (APVA) daha hassas olduğunu gösterir. 2. aşamada ZSİ-APVA filmlerinin kendi aralarında $T_{BAŞ}$, T_M ve T_{BIT} değerleri benzerdir. 3. aşamada ise ZSİ-APVA(1:1), (2:3) (3:2) filmlerinin bozulmaya başlama sıcaklıkları sırası ile 620.5, 612.9, 707.4 ‘tür. Bu durum üçüncü aşamada renk değişimi için seçilen ZSİ-APVA (3:2) filminin diğerlerine göre daha dayanıklı olduğunu gösterir.

Çizelge 4.14 ZSİ-APVA filmlerinin $T_{BAŞ}$, T_M ve T_{BIT} değerleri

Örnek	1. Aşama			2. Aşama			3. Aşama		
	T _{BAŞ}	T _M	T _{BIT}	T _{BAŞ}	T _M	T _{BIT}	T _{BAŞ}	T _M	T _{BIT}
ZSİ-APVA(1:1)	44.7	92.2	163.2	163.2	234	288.6	620.5	652.1	707.5
ZSİ-APVA(2:3)	42.4	95	160.4	160.4	230.6	293.8	612.9	673.1	717.5
ZSİ-APVA(3:2)	44.1	93	158.9	158.9	243.7	286.2	707.4	738.3	774.3

Şekil 4.5, renk değişimi için seçilen (3:2) oranına ait olan APVA(3:2), APVA(2:3)-G ve ZSİ-APVA(3-2) filmlerinin termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTGA) değerlerinin sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir.



Şekil 4.5 APVA(3:2), APVA(3:2)-G ve ZSİ-APVA(3:2) filmlerinin termogravimetrik analizinden elde edilen TG (a) ve dTG (b) eğrileri

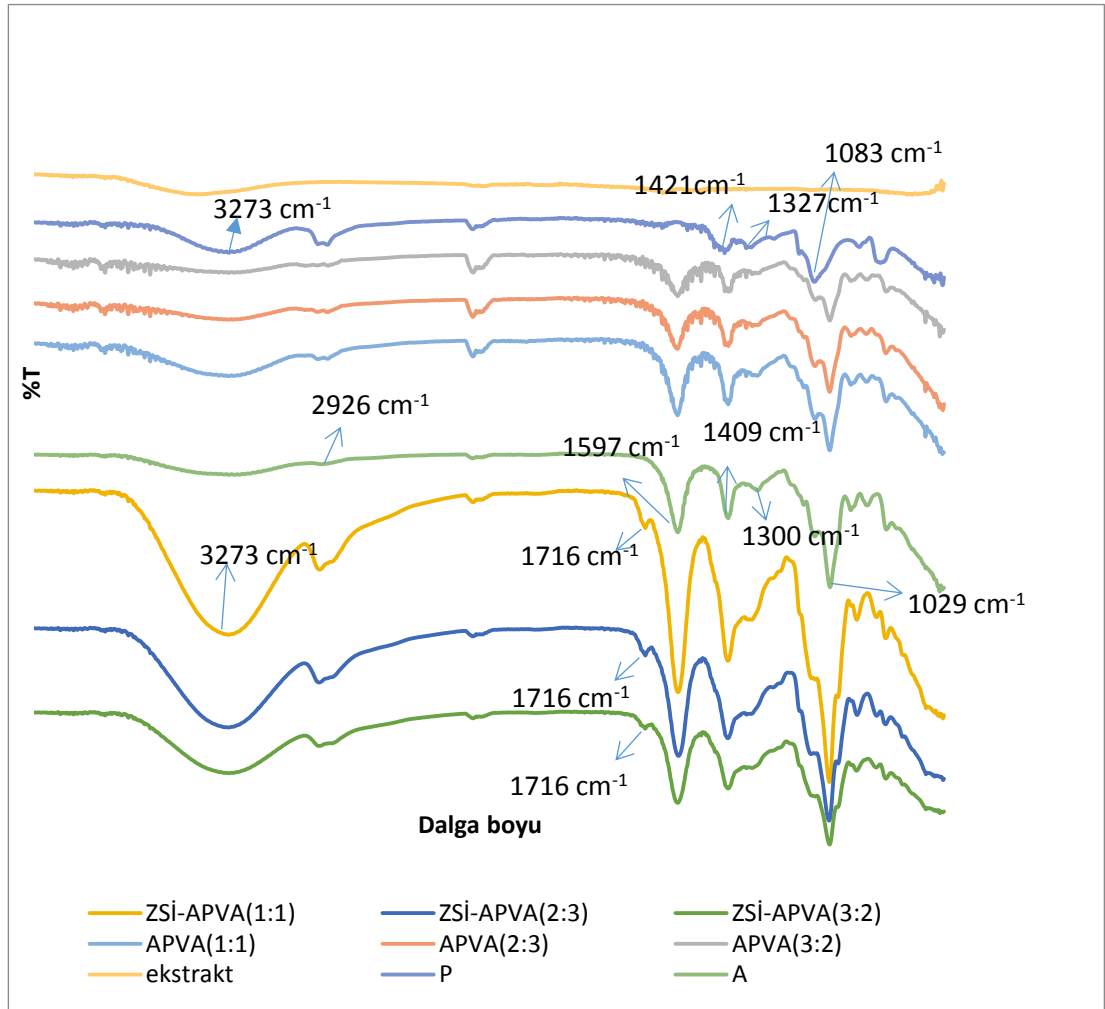
İlk aşamada APVA(3:2), APVA(3:2)-G ve ZSİ-APVA(3:2) filmlerinin T_M değerleri benzer olarak 90-95°C arasında iken T_{BAŞ} değerleri 44 °C civarındadır (Çizelge 4.15). İkinci aşamada APVA (3-2) örneği daha yüksek sıcaklıkta degradasyona uğramıştır ve 246.4 °C'de ağırlık kaybının gerçekleştiği maksimum sıcaklığa sahip olarak diğerlerinden daha dayanıklıdır. ZSİ-APVA(3:2) ise 3. aşamada 707.4 °C'de bozulmaya başlayarak diğerlerinden daha dayanıklı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.15 APVA(2:3), APVA(2:3)-G ve ZSİ-APVA(2:3) filmlerinin $T_{BAŞ}$, T_M ve $T_{BİT}$ değerleri

Örnek	1.Aşama			2.Aşama			3.Aşama		
	$T_{BAŞ}$	T_M	$T_{BİT}$	$T_{BAŞ}$	T_M	$T_{BİT}$	$T_{BAŞ}$	T_M	$T_{BİT}$
APVA(3:2)	44.1	95	193.1	193.1	246.4	289.3	633.8	646.0	727.8
APVA(3:2)-G	44.2	94.1	154.8	154.8	230.6	288.8	632.1	697.2	728.2
ZSİ-APVA(3:2)	44.1	93	158.9	158.9	243.7	286.2	707.4	738.3	774.3

4.5 FTIR Analizi

ZSİ-APVA, APVA, A, P filmlerinin ve kullanılan ekstraktın FTIR spektrumları Şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6 Farklı film örneklerinin ve ekstraktın FTIR spektrumları

FTIR polimer karışımların etkileşim tiplerini ve şiddetlerini gösteren çok önemli bir araçtır (Silva Peraira ve ark., 2015). 3000-3700 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlemlenen piklerin moleküller arası ve molekül içi O-H gerilme titreşimi ile ilgili

olduğu bilinmektedir (Mansur ve ark., 2008; Kumar ve ark., 2016; Lawrie ve ark., 2007). PVA ve aljinatın yapısındaki O-H grupları nedeniyle bu bant geniş bir aralığa sahiptir (Kahya, 2009). Bu çalışmada filmler için O-H gerilme titreşimlerine ait pik değerleri tüm örneklerde 3273-3312 cm^{-1} aralığındadır.

P filminin FTIR spektrumu 3273 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimini gösteren geniş bir pik göstermiştir (Mansur ve ark., 2008; Kumar ve ark., 2016). 2900-2940 cm^{-1} bölgesinde alkil grupların C-H gerilme bantları (Reis ve ark., 2006; Mansur ve ark., 2008), 1327 cm^{-1} ve 1421 cm^{-1} 'de CH_2 düzlem dışı sallanma ve eğilme titreşimleri (Kumar ve ark., 2016), 1083 cm^{-1} 'de C-O gerilme bandı (Pawde ve Deshmukh 2008; Kumar ve ark., 2016) gözlenmiştir. 1141 cm^{-1} 'de PVA'nın kristalleşmeye duyarlı bandı görülmektedir (Reis ve ark., 2006; Tretinnikov ve Zagorskaya, 2012). Bazı araştırmacılar bu bandın kristal polimer fazın C-OH gruplarındaki gerilme titreşimlerinden veya kristal fazdaki polimer zincirinin karbon frameworkunun gerilme titreşimlerinden kaynaklandığını bildirmektedir (Pawde ve Deshmukh, 2008).

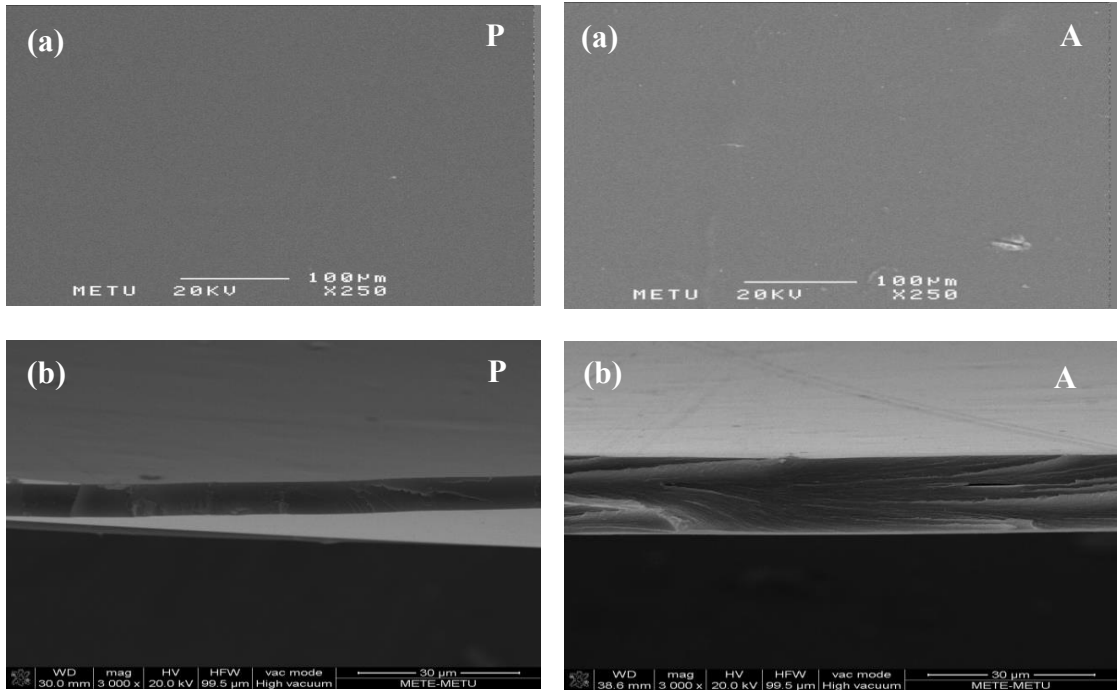
A filminin FTIR spektrumu 3000-3700 cm^{-1} aralığında O-H gerilme titreşimini gösteren geniş bir banda sahiptir. Spektrum incelendiğinde, 2926 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme bandı, 1597 cm^{-1} 'de asimetrik COO^- gerilme ve 1409 cm^{-1} 'de simetrik COO^- gerilme bandı, 1300 cm^{-1} 'de iskelet yapı titreşimleri (Lawrie ve ark., 2007; Çaykara ve ark., 2005; Xiao ve ark., 2014) olduğu görülmektedir. 1029 cm^{-1} 'de oluşan sivri pikin C-O-C gerilme titreşiminden (Lawrie ve ark., 2007; Gao ve ark., 2017) kaynaklandığı düşünülmektedir.

APVA filmlerinin -OH bandının PVA'ya göre daha geniş olduğu görülmektedir. Bu durum karışım filmlerinde H-bağı oluşumunun daha fazla olmasından kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca, kendi aralarında karşılaştırdığımızda ise APVA(3:2) filminin -OH bandının daha geniş olduğu görülmektedir. APVA filmlerine bakıldığında, COO^- gerilme titreşimlerinin APVA(1:1) filminde daha fazla olduğu görülmektedir. P, A ve APVA filmleri ile karşılaştırıldığında, ZSİ-APVA filmlerinde O-H gerilme titreşiminin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum zaman sıcaklık indikatör filmlerinin hazırlanmasında kullanılan pancar ekstraktı, gliserol, NaOH ve askorbik asit ilavesi ile -OH gruplarının sayının artmasından kaynaklanmış olabilir. Gao ve

ark., (2017) aljinat filmine gliserol eklenmesi ile hidroksil gruplardaki artıştan dolayı 3258cm^{-1} de gözlemlenmiş oldukları O-H gerilme şiddetinde artış rapor etmişlerdir. Yine aynı çalışmada ile aljinat filmlerinde 1594cm^{-1} de gözlenmiş olan asimetrik COO^- gerilme ve 1025cm^{-1} de gözlenmiş olan C–O–C gerilme piklerinin artan gliserol oranı ile su-aljinat arasındaki hidrojen bağlarının zayıflaması nedeniyle daha yüksek frekanslara kaydığını belirtmişlerdir. Ancak bu çalışmada benzer bir sonuç elde edilmemiştir. Bu durumun gliserol: aljinat oranının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ZSİ-APVA filmlerinin COO^- gerilme ve C–O–C gerilme titreşimi şiddeti de diğer filmlere göre artış göstermiştir. Buna ek olarak ZSİ-APVA filmlerinde 1716cm^{-1} de diğer filmlerde olmayan askorbik asitten gelen karbonil bağı (C=C) görülmektedir.

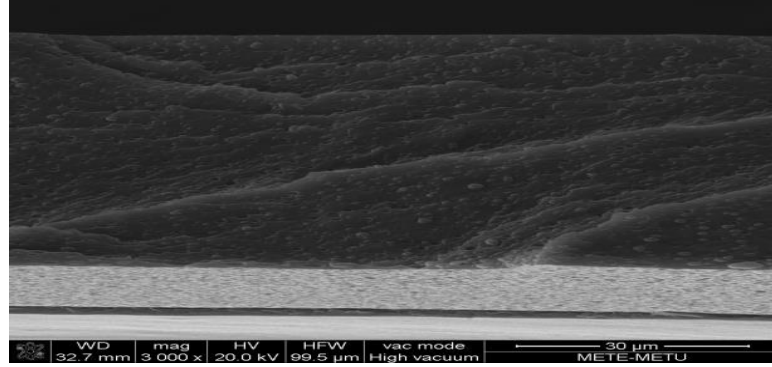
4.6 SEM Analizi

P ve A filmlerinin elde edilen yüzey ve kesit SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi P ve A filmleri gözeneksiz ve pürüzsüz yüzey ve kesit görüntülerine sahiptir.



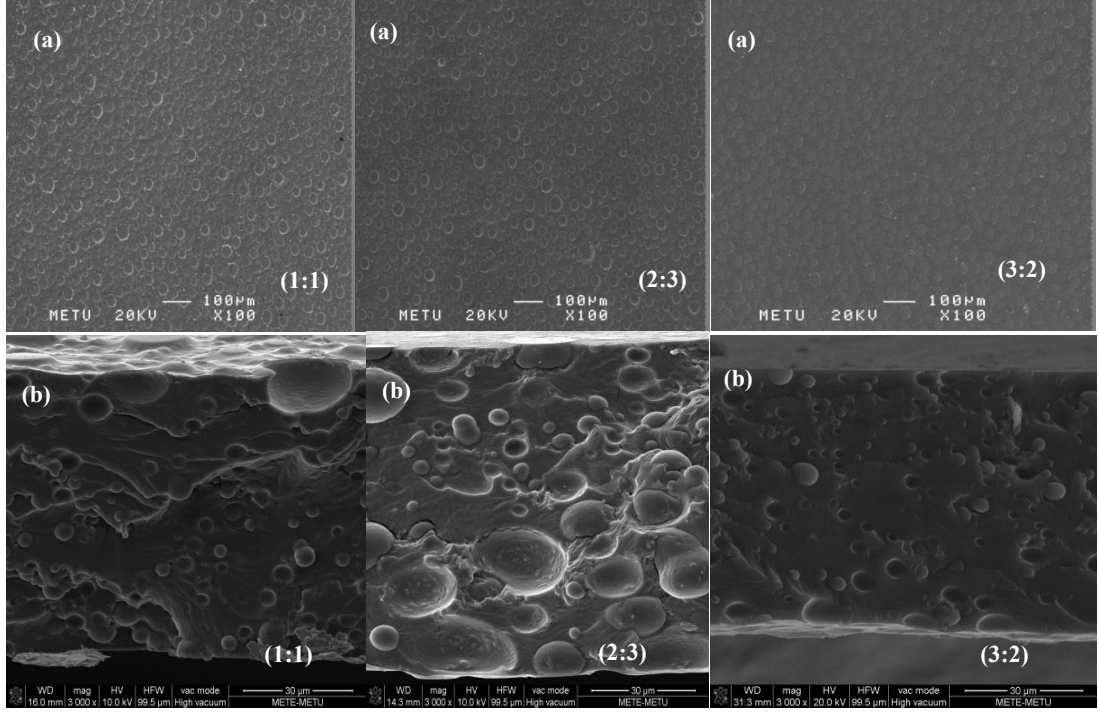
Şekil 4.7 P ve A filmlerinin yüzey (250x) (a), ve kesit (3000x) (b) SEM görüntüleri
 Şekil 4.8’ de renk analizlerinde kullanılan 3:2 oranına sahip APVA (3:2)-G filminin kesit görüntüsü verilmektedir. Elde edilen görüntünün Yeom ve Lee, (1998) tarafından elde edilen görüntülere oldukça benzer olduğu görülmektedir. Yeom ve

Lee, (1998), Aljinat çözeltisine %0, %20, %30, %40 oranlarında katmış oldukları PVA çözeltisi ile oluşturmuş oldukları filmlerin kesit alanlarının SEM görüntülerini elde ettikleri çalışmalarında, sadece Aljinat çözeltisinden oluşan filmin düzenli ve sıkı bir kesit yapısına sahip olduğunu, ancak PVA çözeltisi eklendikçe faz ayrılmasının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca filmin genel yapısını aljinatın oluşturduğu, PVA'nın ise ayrılmış olan alanlara ait olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.8 APVA(3:2)-G filminin SEM görüntüsü (3000x)

Şekil 4.9' da ise ZSİ-APVA filmlerinin hem yüzey hem kesit görüntülerinde oldukça fazla damlacık ve çıkıntılar bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmada, Aljinat ve PVA'nın faz ayrımının yanı sıra, ZSİ-APVA filmlerine eklenmiş olan askorbik asit ve betanin ekstraktının, matriks içerisinde tam olarak çözünmemesinin de etkili olduğu düşünülmektedir. Yeom ve Lee, (1998), aljinat-PVA filminde PVA çözeltisi miktarı arttıkça faz ayrımının arttığını rapor etmişlerdir. Şekil 4.9 (b) incelendiğinde PVA'nın konsantrasyonunun daha yüksek olduğu ZSİ-APVA(2:3) filminde de benzer bir durum olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9 ZSİ-APVA(1:1), ZSİ-APVA(2:3) ve ZSİ-APVA(3:2) filmlerinin yüzey (100x) (a) ve kesit (3000x) (b) SEM görüntüleri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Zaman-sıcaklık indikatörleri çabuk bozulabilen gıdaların zaman-sıcaklık durumunun izlenmesinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada uygun olmayan depolama sıcaklıklarında renk değiştirebilen zaman-sıcaklık indikatörü geliştirilmesi amacıyla aljinat (%3) ve polivinil alkol (%1) biyopolimerleri ve kırmızı pancar (*Beta vulgaris* L.) kökü ekstraktı kullanılmıştır. Kırmızı pancar (*Beta vulgaris* L.) kökü betasiyanin pigmentlerinin, farklı sıcaklık, pH ve askorbik asit varlığında bozunmasının birinci derece kinetiği takip ettiği tespit edilmiştir. Pigmentlerin bozunumuna ait hız sabiti değerlerinin sıcaklık, pH ve askorbik asit etkisine bağlı olarak önemli derecede değiştiği görülmektedir. pH 5.5 değerinde pigmentlerin daha stabil olduğu ve tüm pH değerleri için artan sıcaklık ile bozunum hızının da arttığı gözlenmiştir. Askorbik asit, en yüksek pH 5.5'ta olmak üzere, tüm koşullar için betasiyanin pigmentlerinin stabilitesini artırıcı etki göstermiştir.

Elde edilen tüm filmlerin (A, P, A-G, P-G, APVA (3:2, 1:1, 2:3), APVA-G (3:2, 1:1, 2:3) ve ZSİ-APVA (3:2, 1:1, 2:3)) mekanik özellikleri incelenmiştir. A filminin P filmine göre yaklaşık 7 katı elastik modülüs değerine ve yaklaşık 1/22 katı uzama yüzdesine sahip olduğu görülmüştür. Gliserol eklenince her iki filmin de elastik modülüs değerleri azalmış, uzama yüzdeleri ise artmıştır. A çözeltisine P çözeltisinin karıştırılması ile oluşan APVA filmlerinin, A filmine göre elastik modülüs değerlerinde azalma, gerilme direnci değerlerinde ise artma olduğu tespit edilmiştir. APVA filmlerinde artan PVA oranı ile filmlerin elastik modülüs değerinin azaldığı görülmektedir. APVA filmlerine gliserol ilave edilmesi ile elde edilen APVA-G filmlerinin ise elastik modülüs değerlerinde büyük oranda azalma yüzde uzama değerlerinde ise yaklaşık 10 kat artış meydana gelmiştir. ZSİ-APVA filmleri, APVA-G filmleri ile karşılaştırıldığında ise ZSİ-APVA(3:2) filminin yüzde uzaması hariç tüm mekanik özelliklerinde azalma görülmüştür.

A, P, APVA, APVA(3:2)-G ve ZSİ-APVA(3:2, 1:1, 2:3) filmlerinin TG/dTGA analizleri yapılmıştır. Ağırlık kaybı hızı (DTGA) eğrilerine bakıldığında tüm filmler için üç pik olduğu görülmektedir. Üç aşamada da P ve A filmlerinin bozulmaya başlama sıcaklığı APVA filmlerinden daha düşüktür bu durum karışımların daha dayanıklı olduğunu ve A ve P çözeltilerinin karıştırılmasının, elde edilen filmin

termal bozulmaya karşı dayanıklılığının artırılması açısından avantajlı olduğunu gösterir. 2. aşamada ZSİ-APVA filmlerinin bozulmaya başlama sıcaklığı APVA filmlerine göre daha düşüktür. Bu durum oluşan zaman sıcaklık indikatörlerinin 2. aşamada ikili karışımlara göre (APVA) daha hassas olduğunu gösterir. 3. aşamada ise renk değişimi için seçilen ZSİ-APVA (3:2) filminin diğerlerine göre daha dayanıklı olduğu tespiti yapılmıştır. A, P, APVA ve ZSİ-APVA filmlerinin ve kullanılan ekstraktın FTIR spektrumları incelenmiştir. A, P, APVA(3:2)-G ve ZSİ-APVA(3:2, 1:1, 2:3) filmlerinin SEM görüntüleri incelenmiştir. A ve P filminin kesit ve yüzey görüntüleri pürüzsüzken APVA(3:2)-G filmi faz ayrımı olması sebebi ile homojen olmayan bir yapıya sahiptir. ZSİ-APVA filmlerinde ise ZSİ-APVA(3:2)'de en az olmak üzere faz ayrımında artış olduğu görülmektedir.

Oluşturulan zaman sıcaklık indikatörü filmi (ZSİ-APVA(3:2)) 4, 25, 40, 60 °C de 0-7 gün arası bekletilmiştir. 4 °C' de bekletilen filmler 7 gün boyunca renk değişimine uğramazken sıcaklık ve süre arttıkça aşamalı olarak filmlerin renk değiştirmesi, oluşturulan zaman-sıcaklık indikatörünün buzdolabı sıcaklığında 0-7 gün arasında bekletilmesi gereken gıdalar için kullanılabileceğinin göstergesi olmuştur.

Zaman sıcaklık indicator filmi oluştururken sıcaklıkla renk değiştirme kapasitesi olan ve betanin pigmenti içeren kırmızı pancar kökü yerine yine sıcaklıkla renk değiştirebilen ve daha çok kaynağı olan antosiyanin pigmenti kullanımı ve PVA polimeri ile birlikte kullanılan aljinat polimeri yerine toksik olmayan ve antimikrobiyal özelliklere sahip kitosan polimeri kullanımının araştırılması tavsiye edilebilir. Çalışmanın sonraki aşamasında, oluşturulan zaman sıcaklık indikatörünün, buzdolabı sıcaklığında bekletilmesi gereken bir gıda ürünü üzerine uygulanması ve sonuçların incelenmesi yararlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Aaron, L., Bugusu, B.B., Han, J.H., Sand, C.K., & Mchug, T.H. (2008). Innovative food packaging solutions. *Journal of Food Science*, 73(8), 107–116.
- Ahad, N., Saion, E., & Gharibshahi, E. (2012). Structural, thermal, and electrical properties of PVA-sodium salicylate solid composite polymer electrolyte. *Journal of Nanomaterials*, doi:10.1155/2012/857569.
- Ahvenainen, R. (2003). Active and intelligent packaging: an introduction: novel food packaging techniques, Ed.: Ahvenainen, R., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 5-21.
- Alard, D., Wray, V., Grotjahn, L., Reznik, H., Strack, D. (1985). Neobetanin: isolation and identification from Beta vulgaris. *Phytochemistry*, 24,2383–5.
- Allegra, M., Furtmuller, P.G., & Jantschko, W. (2005). Mechanism of interaction of betanin and indicaxanthin with human myeloperoxidase and hypochlorous acid. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 332, 837–844.
- Alocilja, E.C., & Radke, S.M. (2003). Market analysis of biosensors for food safety. *Biosens Bioelectronics*, 18 (5-6), 841–846.
- Aminabhavi, T. M., Balundgi, R. H., & Cassidy, P. E. (1990). A review on biodegradable plastics. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 29, 235–262.
- Anbarasan, R., Pandiarajaguru, R., Prabhu, R., Dhanalakshmi, V., Jayalakshmi, A., Dhanalakshmi, B., Nisha, S.U., Gandhi, S., & Jayalakshmi, T. (2010). Synthesis, characterizations, and mechanical properties of structurally modified poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 117(4), 2059-2068.
- Angeles, R. (2005). RFID technologies: Supply chain applications and implementation issues. *Information Systems Management*, 22(1), 51–56.
- Anonim, (2008). Packaging of the week: Ecolean sustainable pckaging. http://pakbec.blogspot.com.tr/2008_08_01_archive.html-(Erişim tarihi: 02.10.2017).
- Anonim, (2011). Identifying objects, animals, or people using radio waves and microchip tags. Explanation of RFID technology. http://www.12manage.com/methods_rfid_technology.html-(Erişim tarihi: 02.10.2017).
- Anonim, (2011). Intelligent packaging. <https://www.slideshare.net/nithyac12/intelligent-packaging> (Erişim tarihi: 02.10.2017).
- ASTM. (1991). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Annual Book of American Society for Testing Methods. Philadelphia, Pa, ASTM, 313-321.
- ASTM. (2010). Standart test metod for tensile properties of plastics by use of microtensile specimens. Annual book of American Society for Testing Methods. Philladelphia. Pa, ASTM, 1708-1710.

- Attia, G.Y., Moussa, M.E.M., & Sheashea, E.R. (2013). Characterization of red pigments extracted from red beet (*Beta vulgaris*, L.) and its potential uses as antioxidant and natural food colorants. *Egyptian Journal of Agricultural Research*, 91(3), 1095-1110.
- Attoe, E.L., & von Elbe, J.H. (1981). Photochemical degradation of betanine and selected anthocyanins. *Journal of Food Science*, 46, 1934–1937.
- Attoe, E.L. & von Elbe, J.H. 1982. Degradation kinetics of betanine in solutions as influenced by oxygen. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 30, 708–712.
- Attoe, E.L. & von Elbe. J.H. 1985. Oxygen involvement in betanine degradation: effect of antioxidants. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 50, 106–110.
- Avella, M., Vliieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., & Volpe, M. G. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93(3), 467-474.
- Awada, H., & Daneault, C. (2015). Chemical modification of poly(vinyl alcohol) in water. *Applied Science*, 5, 840-850.
- Azeredo, H.M.C . (2009). Betalains: properties, sources, applications and stability – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 2365–2376.
- Clarinval, A.M., & Halleux, J. (2005). Classification of biodegradable polymers: Biodegradable polymers for industrial applications, Ed.: Smith, R., Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 3-31.
- Biji, K.B., Ravinhankar, C.N., Mohan, C.O., & Gopal, T.K.S. 2015. Smart packaging systems for food applications: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 52(10), 6125–6135.
- Bobelyn, E., Maarten, L., Hertog, A.T.M., & Nicola, B. M. (2006). Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain, *Biology and Technology*, 42, 104–114.
- Bodenhamer, W.T., Jackowski, G., & Davies, E. (2004). Toxin alert: Surface binding of an immunoglobulin to a flexible polymer using a water soluble varnish matrix. United States, patent: 66992973
- Bordes, P., Pollet, E., & Averous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34, 125-155.
- Brownlee, I.A., Seal, C.J., Wilcox, M., Peter, P.W., & Pearson, J.P. 2009. applications of alginates in food. *Microbiology Monographs*, 13, 211-228.
- Cai, Y., Sun, M., & Corke, H. (1998). Colourant properties and stability of *Amaranthus* betacyanin pigments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4491–4495.
- Cai, Y., & Corke, H. (1999). *Amaranthus* betacyanin pigments applied in model food systems. *Journal of Food Science*, 64 (5), 869–873.
- Cai, Y., Sun, M., Schliemann, W., & Corke, H. (2001). Chemical stability and colorant properties of betaxanthin pigments from *Celosia argentea*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (9), 4429-35.

- Cai, Y., Sun, M., & Corke, H. (2005). Characterization and application of betalain pigments from plants of the *Amaranthaceae*. *Trends Food Science Technology*, 16, 370–6.
- Carlo, M.D., Nistor, M., Campagnone, D., Mattiasson, B., & Csoregi, E. (2006). Biosensors for food quality assessment: food biotechnology, Ed.: Shetty, K., Paliyath, G., Pometto, A., Levin, R.E., CRC Taylor&Francis, London, New York, 1567–1597.
- Castellar, M.R., Obo'n, J.M., Alacid, M., & Fernandez- Lopez, J.A. (2003). Color properties and stability of betacyanins from Opuntia fruits. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 51 2772-2776.
- Castellar, M.R., Obo'n, J.M., & Fernandez-Lopez, J.A. (2006). The isolation and properties of a concentrated red-purple betacyanin food colourant from *Opuntia stricta* fruits. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 122–128.
- Chandran, J., Nisha, P., Singhal, R.S., & Pandit, A.B. (2014). Degradation of colour in beetroot (*Beta vulgaris* L.): a kinetics study. *Journal of Food Science and Technology*, 51 (10), 2678-2684.
- Chapman, V. J., & Chapman, D. J. (1980). Algin and alginates: seaweeds and their uses, Ed.: Chapman, V.J., Chapman and Hall, London, New York, 194 – 225.
- Clarival, A.M., & Halleux, J. (2005). Classification of biodegradable polimers: biodegradable polimers for industrial applications, Ed.:Smith, R., Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 3-31.
- Coles, R., McDowell, D., & Kirwan. (2003). Food packaging technology. Blackwell Publishing, CRC Press, Oxford, U.K, 346 pp.
- Comstock, K., Farrell, D., Godwin, C., & Xi, Y. (2004). From hydrocarbons to carbohydrates: food packaging of the future. <https://tr.scribd.com/document/19697458/Food-Packaging-of-the-Future> (Erişim tarihi:28.07.2017)
- Coultate, T.P. (2009). Food: The chemistry of its components. Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge, UK, 500 pp.
- Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M., & Güven, O. (2005). Poly (ethylene oxide) and its blends with sodium alginate. *Polymer*, 46(24),10750-10757.
- Çaykara, T., & Demirci, S. (2006). Preparation and characterization of blend films of poly(vinylalcohol) and sodiualginate . *Journal of Macromolecular Science Part A Pure and Applied Chemistry*, 43,1113–1121.
- Dainelli, D., Gontard, N., Spyropoulos, D., Beuken, E.Z., & Tobback, P. (2008). Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends Food Science and Technology*, 19, 99–108.
- Day, B. (2008). Active packaging of food: smart packaging technologies for fast moving consumer goods, Ed.: Kerry, J., Butler, P., Chichester, UK, 1–18.
- DeMerlis, C. C., & Schonek, D. R. (2003). Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*, 41, 319-326.

- Doi, Y., & Fukuda, K.C. (1994). Studies in polimer science. Amsterdam, The Netherlands, 479–497
- Downham, A., & Collins, P. (2000). Colouring our foods in the last and next millennium. *International Journal Food Science Technology*, 35, 5–22.
- Drdák, K.M., & Vallová, M. (1990). Kinetics of the thermal degradation of betanine. *Die Nahrung*, 34, 307–310.
- Dubravko, P., & Marijana, K. (2011). Complex biochemistry and biotechnological production of betalains. Biotechnological production of betalains. *Food Technology and Biotechnology*, 49(2), 145- 155.
- European Food Safety Authority. (2015). Scientific opinion on the re-evaluation of beetroot red (E 162) as a food additive. *EFSA Journal*, 13(12), 4318.
- Elbandy, M.A., & Abdelfadeil, M.G.(2008) .Stability of betalain pigments from red beetroot (*Beta vulgaris*). *Egyptian Journal Food Science*, 36: 49- 60.
- El-Sayed, S.M., Hamid, H.M.A., & Radwan, R.M. (2004). Effect of electron beam irradiation on the conduction phenomena of unplasticized PVC/PVA copolymer. *Radiation Physics and Chemistry*, 69(4), 339-345.
- Escribano, J., Pedreno, M.A., Garcia-Carmona, F., & Munoz, R. (1998). Characterization of the antiradical activity of betalains from *Beta vulgaris* L. roots, *Phytochemical Analysis*, 9 (3), 124–127.
- Fitzgerald, M., Papkovsky, D.B., Kerry, J.P., O’Sullivan, C.K., Buckley, D.J., & Guilbault, G.G. (2001). Nondestructive monitoring of oxygen profiles in packaged foods using phase-fluorimetric oxygen sensor. *Journal of Food Science*, 66,105-110.
- Francis, F.J . (1989). Food colorants: anthocyanins.*Critical Review of Food Science and Nutrition*, 28(4), 273-314.
- Gao, C., Pollet, E., & Averous, L. (2017). Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermomechanical mixing. *Food Hydrocolloids*, 63, 414-420.
- Galagan, Y., & Su, W.F. (2008). Fadable ink for time–temperature control of food freshness: novel new time–temperature indicator. *Food Research International*, 41(6), 653–657.
- Garcia-Barrera, F.A., Reynoso, C.R., & Gonzalez de Mejia, E. (1998). Estabilidad de las betalainas extraídas del garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*)/ Stability of betalains extracted from garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*). *Food Science and Technology International*, 4, 115–120.
- Gentile, C., Tesoriere, L., Allegra, M., Livrea, M.A., & D’Alessio, P. (2004). Antioxidant betalains from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) inhibit endothelial ICAM-1 expression. *Annals of the New York Academy Science*, 1028,481–486.
- Giannakourou, M.C., Koutsoumanis, K., Nychas, G.J.E., & Taoukis, P.S. (2005). Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain. *International Journal of Food*

- Microbiology*, 102, 323-336.
- Goh, C.H., Heng, P.W.S., & Chan, L.W. (2012). Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. *Carbohydrate Polymers*, 88, 1–12.
- Golasz, L.B., Silva, J., & Silva, S.B. (2013). Film with anthocyanins as an indicator of chilled pork deterioration. *Ciência e Tecnologia Alimentos*, 33, 155-162.
- Gonnet, J.F. (1998). Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited: a colorimetric definition using the CIELab scale. *Food Chemistry*, 63(3), 409-415.
- Gök, V., Batu, A., & Telli, R. (2006). Akıllı paketleme teknolojisi, Türkiye 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs, Bolu.
- Gök, V. (2007). Gıda paketleme sanayinde akıllı paketleme teknolojisi. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 1, 45-58.
- Grasdalen, H., Larsen, H.B., & Smidsrød, O. (1981). C-NMR studies of alginate. *Carbohydrate Research*, 89, 179–191.
- Guirguis, O.W., & Moselhey, T.H.M. (2012). Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. *Natural Science*, 4, 57-67.
- Gullis, C.F., & Hirshler, M.M. (1981). The combustion of organic polymers, Clarendon Press, Oxford, 419 pp.
- Han, J. H., Ho, C. H. L., & Rodrigues, E. T. (2005). Intelligent packaging. innovations in food packaging, Ed.: Han, J. H., Elsevier Academic Press, London, UK, 138-155.
- Havlíková, L., Míková, K., & Kyzlink, V. (1985). Red beet pigments as soft drinkcolorants. *Molecular Nutrition Food Research*, 29(8), 723-730.
- Herbach, K.M., Stintzing, F.C., Carle, R. (2004). Impact of thermal treatment on color and pigment pattern of red beet (*Beta vulgaris* L.) preparations. *Journal Food Science*, 69, 491–498.
- Herbach, K.M., Stintzing, F.C., Carle, R. 2005. Identification of heat-induced degradation products from purified betanin, phyllocactin and hylocerenin by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Comm Mass Spectrom*, 19, 2603–16.
- Herbach, K.M., Rohe, M., Stintzing, F.C., & Carle, R. (2006a). Structural and chromatic stability of purple pitaya (*Hylocereus polyrhizus* [Weber] Britton&Rose) betacyanins as affected by the juice matrix and selected additives. *Food Research International*, 39(6), 667–677.
- Herbach, K.M., Stintzing, F.C., Carle, R. (2006b). Stability and color changes of thermally treated betanin, phyllocactin, and hylocerenin solutions. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 54, 390–8.
- Herbach, K.M., Stintzing, F.C., & Carle, R. (2006c). Betalain stability and degradation-structural and chromatic aspects. *Journal of Food Science*, 71 (4), 41-50.

- Herbach, K.M., Maier, C., Stintzing, F.C., & Carle, R. (2007). Effects of processing and storage on juice color and betacyanin stability of purple pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) juice. *European Food Research and Technology*, 224 (5), 649-658.
- Huang, A.S., & von Elbe, J.H. (1985). Kinetics of the degradation and regeneration of betanine. *Journal Food Science*, 50, 1115–1120.
- Huang, A.S., & von Elbe, J.H. (1986). Stability comparison of two betacyanine pigments – amaranthine and betanine. *Journal of Food Science*, 51, 670–674.
- Huang, A.S., & von Elbe, J.H. (1987). Effect of pH on the degradation and regeneration of betanine. *Journal Food Science*, 52, 1689–93.
- Hogan, S.A., & Kerry, J.P. (2008). Smart packaging of meat and poultry products: smart packaging technologies for fast moving consumer goods, Ed.: Kerry, J. ve Butler, P., JohnWiley&Sons Limited, West Sussex, England, 33–59.
- Hong, H., Dang, J., Tsai, Y., Liu, C., Lee, W., & Chen, P. (2011). An RFID application in the food supply chain: a case study of convenience stores in Taiwan. *Journal of Food Engineering*, 106, 119–126.
- Jackman, R.L., & Smith, J.L. (1996). Anthocyanins and betalains: Natural food colorants, Ed.: Hendry, G.A.F., Houghton, J.D, Blackie Academic & Professional, London, UK, 244–309.
- Jong, A.R., Boumans, H., Slaghek, T., Veen, J., Rijk, R., & Zandvoort, M. (2005). Active and intelligent packaging for food: is it the future?. *Food Additives and Contaminants*, 22(10), 975–979.
- Jung, J., Puligundla, P., & Ko, S. (2012). Proof-of-concept study of chitosan-based carbon dioxide indicator for food packaging applications. *Food Chemistry*, 135(4), 2170-2174 .
- Kahya, S. (2009). Dimetilformamit/su karışımlarının sodyum aljinat, sodyum aljinat/poli(vinil alkol), sodyum aljinat/zeolit ve sodyum aljinat/poli(vinil alkol)/zeolit membranlar kullanılarak ayrılması. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kanatt, R.S., Rao, M.S., Chawla, S.P., & Sharma, A. (2012). Active chitosanepolyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocolloids*, 29, 290-297.
- Kanner, J., Harel, S., & Granit, R. (2001). Betalains—a newclass of dietarycationized antioxidants. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 49, 5178–5185.
- Kapadia, G.J., Tokuda, H., Konoshima, T., & Nishino, H. (1996). Chemoprevention of lung and skin cancer by *Beta vulgaris* (beet) root extract. *Cancer Letters*, 100 (1-2), 211–214.
- Kerry, J.P., O’Grady, M.N., & Hogan, S.A. (2006). Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: a review. *Meat Science*, 74,113–130.
- Kerry, J.P., & Papkovsky, D.B. (2002). Development and use of non-destructive,

- continuous assessment, chemical oxygen sensors in packs containing oxygen sensitive foodstuffs. *Research Advances in Food Science*, 3, 121-140.
- Kress-Rogers, E., & Brimelow, C.J.B. (1998). Chemosensors, biosensors and immune sensors: Instrumentation and sensors for the food industry, Ed.: Kress-Rodgers, E., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 581–669.
- Kirsten, M., Herbach, K.M., Stintzing, F.C., & Carle, R. (2006). Betalain stability and degradation—structural and chromatic aspects. *Journal of Food Science*, 71(4), 41–50.
- Kim, M. J., Jung, S.W., Park, H. R., & Lee, S. J. (2012). Selection of an optimum pH indicator for developing lactic acid bacteria-based time temperature integrators(TTI). *Journal of Food Engineering*, 113(3), 471-47.
- Kim, J.H., Kim, J.Y., Lee, Y.M., & Kim, K.Y. (1992). Properties and swelling characteristics of cross-linked poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 45, 1711-1717.
- Kokangül, G., & Fenercioğlu, H. (2012). Gıda endüstrisinde akıllı ambalaj kullanımı. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2), 31-43.
- Koutsoumanis, K.P., & Gougouli, M. (2015). Use of time temperature integrators in food safety management. *Trends in Food Science and Technology*, 43, 236-244.
- Kruijff, N.D., Beesty, M.V., Rijky, R. Sipiläinen-Malm, T., Losada, P.P., & Meulenaer, B.D. (2002). Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects. *Food Additives and Contaminants*, 19, 144-162.
- Kumar, K.N., Padma, R. Rao, J.L., & Kang, M. (2016). Dazzling green emission from graphene oxide nanosheet-embedded co-doped Ce³⁺ and Tb³⁺:PVA polymer nanocomposites for photonic applications. *The Royal Society of Chemistry*, 6, 54525– 54538.
- Kuswandi, B., Wicaksono, Y., Abdullah, A., Heng, L.Y., & Ahmad, M. (2011). Smart packaging: sensors for monitoring of food quality and safety. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 5, 137-146.
- Kuswandi, B., Restyana, A., Abdullah, A. Heng, L. Y., & Ahmad, M. (2012). A novel colourimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food Control*, 25(1), 184-189.
- Labuza, T.P. (1984). Application of chemical kinetics to deterioration of foods, *Journal of Chemical Education*, 61 (4), 348-358.
- Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Chandler-Temple, A., Rintoul, L., Fredericks, P, & Grøndahl, L.(2007). Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, 8, 2533-2541.
- Lee, S.Y., Lee, S.J., Choib, D.S., & Hura. S.J. (2015). Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95, 2799–2810.
- Lejeune, B., Pouget, M.P., & Pourrat, A. (1983). Le rouge de betterave. Essais de stabilisation et utilisation dans la formulation desgels. *Problems and*

- Technology*, 31, 638–43.
- Loey, A.V., Arthawan, A., Hendrickx, M., Haentjens, T., & Tobback, P. (1997). The development and use of an amylase-based time–temperature integrator to evaluate in-pack pasteurization processes. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 30, 94–100.
- Lord, J.B. (2008). The food industry in the United States: Developing new food products for a changing market place, Ed.: Brody, A.L., Lord, J.B., CRSPress Taylor&Francis Group, Boca Raton, 1–23.
- Maciel, V.B. Yoshida, C.M., & Franco, T.T. (2012). Development of a prototype of a colourimetric temperature indicator for monitoring food quality. *Journal of Food Engineering*, 111, 21–27.
- Mansur, H.S., Sadahira, C.M., Souza, A.N., & Mansur, A.A.P. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Scienceand Engineering*, 28, 539-548.
- Mariassyova, M., & Silhar, S. (2000). Conversion of betalains in the presence of antioxidants. *Czech Journal of Food Science*, 18, 220–221.
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). food packaging-roles. Materials and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72(3), 39-55.
- McLellan, M. R., Lind, L. R. & Kime, R. W. (1995). Hue angle determinations and statistical analysis for multiquadrant Hunter L, a, b data. *Journal of Food Quality*, 18(3): 235–240.
- Mikolajczyk-Bator, K., & Czapski, J. (2017). Effect of pH changes on antioxidant capacity and the content of betalain pigments during the heating of a solution of red beet betalains. *Polish Journal of Food and Nutrition Science*, 67(2), 123-128.
- Mills, A. (2005). Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food. *Chemical Society Reviews*, 34, 1003–1011.
- Mosshammer, M.R., Rohe, M., Stintzing, F.C., & Carle, R. (2007). Stability of yellow-orange cactus pear (*Opuntia ficus-indica* [L.] Mill. cv. 'Gialla') betalains as affected by the juice matrix and selected food additives. *European Food Research and Technology*, 225 (1), 21-32.
- Nilsson, T. (1970). Studies into the pigments in beetroot (*Beta vulgaris* L. ssp. *vulgaris* var. *rubra* L). *Lantbrukshogskolans Annaler*, 36, 179– 219.
- Nopwinyuwong, A., Trevanich, S., & Suppakul, P. (2010). Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage. *Talanta*, 81, 1126–1132.
- Onsoyen, E. (2001). Alginate production, composition, physicochemical properties, physiological effects, safety and food applications: handbook of dietary fiber, Ed.: Cho, S.S., Marcel Dekker, New York, 659-674.
- Otles S., & Yalcin B. (2008). Intelligent food packaging. *LogForum*, 4(3).
- Özçandır, S., & Yetim, H. (2010). Akıllı ambalajlama teknolojisi ve gıdalarda

- izlenebilirlik. *Electronic Journal of Food Technologies*, 5(1), 1-11.
- Pawde, S.M., & Deshmukh, K. (2008). Characterization of polyvinyl alcohol/gelatin blend hydrogel films for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3431–3437.
- Pasch, J.H. & von Elbe, J.H. (1979). Betanine stability in buffered solutions containing organic acids, metal cations, antioxidants, or sequestrants. *Journal Food Science*, 44: 72–74.
- Pavelková, A. (2013). Time temperature indicators as devices intelligent packaging. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 1, 245–251.
- Papkovsky, D.B., Ovchinnikov, A.N., Ogurtsov, V.I., Ponomarev, G.V., & Korpela, T. (1998). Biosensors on the basis of luminescent oxygen sensor: the use of microporous light-scattering support materials. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 51, 137-145.
- Pavlath, A.E., Gossett, C., Camirand, W., & Robertson, G.H. (1999). Innomeric films of alginate. *Journal of Food Science*, 64, 61–63.
- Pedreno M.A., & Escribano J. (2001). Correlation between antiradical activity and stability of betanine from L roots under different pH, temperature and light conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 627-631.
- Pereira, D.A.A., Cruz, J. M., & Paseiro, L.P. (2012). Active and intelligent packaging for the food industry. *Food Reviews International*, 28(2), 146-187.
- Pereira, Jr. V. A., Arruda, I.N.Q., & Stefani, R. (2015). Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleracea* (red cabbage) as time temperature indicators for application in intelligent food packaging. *International Journal of Food Microbiology*, 133, 272–278.
- Piattelli, M., & Minale, L. (1964). Pigments of Centrospermae-II distribution of betacyanins. *Phytochemistry*, 3, 547–57.
- Priatni, S., & Pradita, A. (2015). Stability study of betacyanin extract from red dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels, *Procedia Chemistry*, 16, 438-444.
- Pu-you, J., Cai-ying, B. Li-hong, H., & Young-hong, Z. (2014). Properties of poly(vinylalcohol) plasticized by glycerin. *Journal of Forest Products and Industries*, 3(3), 151-153.
- Reddy, M.K., Alexander-Lindo, R.L., & Nair, M.G. (2005). Relative inhibition of lipid peroxidation, cyclooxygenase enzymes, and human tumor cell proliferation by natural food colors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(23), 9268–9273.
- Reis, E.F., Campos, F.S., Lagea, A.P., Leitea, R.C., Heneineb, L.G., Vasconcelos, W.L., Lobatoa, Z.I.P., & Mansur, H.S. (2006). Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. *Materials Research*, 9(2), 185-191.

- Reshmi, S.K., Aravindhan, K.M., & Devi, S.P. (2012). The effect of light, temperature, pH on the stability of betacyanin pigments in *Basella alba* fruit. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 5(4), 107-110.
- Restuccia, D., Spizzirri, U.G., Parisi, O.I., Cirillo, G., Curcio, M., & Iemma, F. (2010). New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, 21, 1425–1435.
- Rhim, J. W., & Ng, P. K. W. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411-433.
- Pirzada, T., & Shah, S.S. (2014). Water resistant poly (vinyl alcohol)silica hybrids through sol gel processing. *Chemical Engineering and Technology*, 37 (4), 620-626.
- Robertson, G.L. (2013). Food packaging principles and practice, CRC Press, Boca Raton, Florida, 703 pp.
- Russo, R.A., Giuliani, B., Immirzi, M., Malinconico, M., & Romano, G. (2004). Alginate/polyvinylalcohol blends for agricultural applications: structure-properties correlation, mechanical properties and greenhouse effect evaluation. *Macromolecular Symposia*, 218, 241-250.
- Saguy, I., Kopelman, I.J., & Mizrahi, S. (1978). Thermal kinetic degradation of betanin and betalamic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26, 360–362.
- Sanchez-Chavez, W., Cortez-Arredondo, J., Solano-Cornejo, M., & Vidaurre-Ruiz, J. (2015). Kinetics of thermal degradation of betacyanins, betaxantins and vitamin C in a juice-based drink beet (*Beta vulgaris* l.) and honey. *Scientia Agropecuaria*, 6(2), 111-118.
- Santana, A. A., & Kieckbusch, T. G. (2013). Physicalevaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(4), 835-845.
- Sapers, G.M., & Hornstein, J.S. (1979). Varietal differences in colorant properties and stability of red beet pigments. *Journal of Food Science*, 44 (4), 1245–1248.
- Savolainen, K., & Kuusi, T. (1978). The stability properties of golden beet and red beet pigments:influence of pH, temperature and some stabilizers. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 166, 19-22.
- Schliemann, W., Kobayashi, N., & Strack, D. (1999). The decisive step in betaxanthin biosynthesis is a spontaneous reaction. *Plant Physiology*, 119, 1217–1232.
- Schwartz, S.J., & von Elbe, J.H. (1983). Identification of betanin degradation products. *European Food Research and Technology*, 176, 448–453.
- Shimoni, E., Anderson, E.M., & Labuza, T.P. (2001). Reliability of time temperature indicators under temperature abuse. *Journal of Food Science*, 66(9), 1337-1340.

- Siracusa, V. Ve Rosa, M.D., Romani, S., & Rocculi, P. (2010). Biodegradable polymers for foodpackaging - a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19(12), 634-643.
- Silva-Pereira, C. M., Teixeira, J.A., Pereira-Júnior, V.A., & Ricardo Stefani. (2015). Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *LWT Food Science and Technology*, 61, 258-262.
- Smolander, M. (2003). The use of freshness indicators in packaging: Novel food packaging Techniques, Ed.:Ahvenainen, R., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 127- 143.
- Smolander, M., Hurme, E., Latva-Kala, K., Louma, T. Alakomi, H., & Ahvenainen, R. (2002). Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts. *Innovative Food Science Emerging Technologies*, 3, 279–288.
- Söylemez, E. (2016). Polivinil alkol - polietilenimin (pva -pei) kompozit nanolifleri n elektrosplinleme yöntemi ile üretimi, karakterizasyonu ve çeşitli kullanım alanlarına uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çorum.
- Sriamornsakand, P., & Sungthongjeen, S. (2007). Modification of theophylline release with alginate gel formed in hard capsules. *AAPS Pharmaceutical Science Technology*, 8(3), 1-8.
- Steglich, W., & Strack, D. (1990). Betalains:the alkaloids: Chemistry and pharmacology, Ed.: Brossi, A.A., Academic Press, San Diego, 1- 62.
- Strack, D., Vogt, T., & Schliemann, W. (2003). Recent Advances in betalain research. *Phytochemistry*, 62, 247–269.
- Stintzing, F.C., & Carle, R. (2004). Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food and in human nutrition. *Trends Food Science Technology*, 15,19–38.
- Stintzing, F.C., Herbach, K.M., Mosshammer, M.R., Carle, R., Yi, W., Sellappan, S., Akoh, C.C. Bunch, R., & Felker, P. (2005). Color, betalain pattern and antioxidant properties of cactus pear (*Opuntia* Spp.) clones. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26;53(2), 442-51.
- Sumaya-Martínez, M.T., Cruz-Jaime, S., Madrigal-Santillán, E., García-Paredes, J.D., Cariño-Cortés, R., Cruz-Cansino, N., Valadez-Vega, Martínez-Cardenas, L., & Alanís-García, E. (2011). Betalain, acid ascorbic, phenolic contents and antioxidant properties of purple, red, yellow and white cactus pears. *International Journal of Molecular Sciences*, 12 (10), 6452-6468.
- Summers, L. (1992). Intelligent packaging for quality. *SoDrinks Management International*, 36, 32–33.
- Tajima, M. (2007). Strategic value of RFID in supply chain management. *Journal of Purchasing and Supply Management*, 13, 261–273.

- Tangüler, H. (2010). Şalgam suyu üretiminde etkili olan laktik asit bakterilerinin belirlenmesi ve şalgam suyu üretim tekniğinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Taoukis, P. S., & Labuza, T. P. 1989. Time-temperature indicators. *Food Technology*, 45(10), 70–82.
- Taoukis, P. S., & Labuza, T. P. (2003). Time-temperature indicators (TTIs): Novel food packaging techniques, Ed.:Ahvenainen, R., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 103–126.
- Tretinnikov, O.N., & Zagorskaya, S.A. (2012). Determination of the degree of crystallinity of poly(vinyl alcohol) by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 79(4), 538–543.
- Vaikousi, H., Biliaderis, C.G., & Koutsoumanis, K.P. (2008). Development of a microbial time/temperature indicator prototype for monitoring the microbiological quality of chilled foods. *Applied and Environmental Microbiology*, 74, 3242–3250.
- Vaikousi, H., Biliaderis, C.G., & Koutsoumanis, K.P. 2009. Applicability of a microbial time temperature indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat. *International Journal of Food Microbiology*, 133(3) ,272–27.
- Vaillant, F., Perez, A., Davila, I., Dornier, M., & Reynes, M. (2005). Colourant and antioxidant properties of red-purple pitahaya (*Hylocereus sp.*). *Fruits*, 60(1), 3-12.
- Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F., & Meulenaer, B.D. (2014). Intelligent food packaging: the nextgeneration. *Trends in Food Science and Technology*, 39, 47–62.
- Vinicius, B.V., Maciel, V.B.V., Yoshida, C.M.P., & Franco, T.T. (2012). Development of a prototype of a colourimetric temperature indicator for monitoring food quality. *Journal of Food Engineering*, 111, 21–27.
- Veiga-Santos, P., Ditchfield, D., & Tadini, C.C. (2010). Development and evaluation of a novel pH indicator biodegradable film based on cassava starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1069–1079.
- Vu, C.H.T., & Won, K. (2013). Novel water-resistant uv-activated oxygen indicator for intelligent food packaging. *Food Chemistry*, 140, 52-56.
- von Elbe, J.H., Maing, I., & Amundson, C.H. (1974). Colour stability of betanin. *Journal of Food Science*, 39(2) 334–337.
- Wanihsuksombat, C., Hongtrakul, V., & Suppakul, P. (2010). Development and characterization of a prototype of a lactic acid-based time-temperature indicator for monitoring food product quality. *Journal of Food Engineering*, 100, 427–434.
- Woo, K.K., Ngou, F.H., Ngo, L.S., Song, W.K., & Tang, P.Y. (2011). Stability of betalain pigment from red dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*).*American Journal of Food Technology*, 6(2), 140-148.

- Wyler, H., & Dreiding, A.S. (1962). Constitution of the beet pigment betanin. IV. Degradation products of betanidin. *Helvetica Chimica Acta*, 45, 638-40.
- Wyler, H., & Dreiding, A.S. (1984). Deuteration of betanidin and indicaxanthin, (e/z)- stereoisomerism in betalaines. *Helvetica Chimica Acta*, 67, 1793–800.
- Yam, K.L., Takhistov, P.T., & Miltz, J. (2005). Intelligent packaging: concepts and applications. *Journal of Food Science*, 70(1), 1-10.
- Yeom, C.K., & Lee, K.H. (1998). Characterization of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) blend membranes in pervaporation separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 949–959.
- Yeza, I.A. (2008). Active/intelligent packaging: concept, applications and innovations. 2008 Technical Symposium New Packaging Technologies to Improve and Maintain Food Safety, 18-19 September, Toronto.
- Yoshida, C.M.P., Maciel, V.B., Mendonça, M.E., & Franco, T.T. (2014). Chitosan biobased and intelligent films: monitoring pH variations. *LWT - Food Science and Technology*, 55, 83-89.
- Zhang, X., Lub, S., & Chenb, X. (2014). A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 198, 268-273.
- Zou, D., Brewer, M., Garcia, F., Feugang, J. M., Wang, J., Zang, R., Liu, H., & Zou, C. (2005). Cactuspear: a natural product in cancer chemoprevention. *Nutrition Journal*, 4(25).
- Xiao, Q., Gu, X., & Tan, S. (2014). Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy. *Food Chemistry*, 164, 179-184.

EKLER

EK 1: Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmiş kırmızı pancar betasiyaninlerinin bozulma kinetiğine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu

Faktör	Levels		Değerler		
Sıcaklık			4 °C; 25 °C; 40 °C; 60 °C		
pH			5.5; 7.5; 9.5		
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Sıcaklık	3	0.000582	0.000194	9789.87	0.000***
pH	2	0.000305	0.000153	7708.23	0.000***
Sıcaklık x pH	6	0.000464	0.000077	3905.50	0.000***
Hata	12	0.000000	0.000000		
Toplam	23	0.001352			

***, Varyans analizi sonucun göre istatistik olarak önemlidir (p<0.05)

EK 2: Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmemiş kırmızı pancar betasiyaninlerinin bozulma kinetiğine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu

Faktör	Levels		Değerler		
Sıcaklık			4 °C; 25 °C; 40 °C; 60 °C		
pH			5.5; 7.5; 9.5		
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Sıcaklık	3	0.000663	0.000221	16897.03	0.000***
pH	2	0.000292	0.000146	11176.47	0.000***
Sıcaklık x pH	6	0.000455	0.000076	5803.99	0.000***
Hata	12	0.000000	0.000000		
Toplam	23	0.001411			

***, Varyans analizi sonucun göre istatistik olarak önemlidir (p<0.05)

EK 3: Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmiş kırmızı pancar ekstraktının renk tonu değişimine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu

Faktör	Levels		Değerler		
Sıcaklık			4 °C; 25 °C; 40 °C; 60 °C		
pH			5.5; 7.5; 9.5		
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Sıcaklık	3	0.000678	0.000226	1864.50	0.000***
pH	2	0.000394	0.000197	1625.19	0.000***
Sıcaklık x pH	6	0.000461	0.000077	634.38	0.000***
Hata	12	0.000001	0.000000		
Toplam	23	0.001334			

***, Varyans analizi sonucun göre istatistik olarak önemlidir (p<0.05)

EK 4:Farklı pH ve sıcaklıkların, askorbik asit ilave edilmemiş kırmızı pancar ekstraktının renk tonu değişimine ait hız sabiti üzerine etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu

Faktör	Levels	Değerler			
Sıcaklık		4 °C; 25 °C; 40 °C; 60 °C			
Ph		5.5; 7.5; 9.5			
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Sıcaklık	3	0.000788	0.000263	7673.44	0.000***
pH	2	0.000302	0.000151	4416.33	0.000***
Sıcaklık x pH	6	0.000527	0.000088	2564.53	0.000***
Hata	12	0.000000	0.000000		
Toplam	23	0.001618			

***, Varyans analizi sonucun göre istatistik olarak önemlidir (p<0.05)

EK 5: Aljinat. PVA ve APVA filmlerinin elastik modülüs değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film tipi	5				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	4	341999875	8549994	59.59	0.000
Hata	38	5452216	143479		
Toplam	42	39652190			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
PVA	466.400 ^a ±67.700
A	3376.000 ^b ±332.000
APVA(3:2)	3370.000 ^b ±399.000
APVA(2:3)	2918.200 ^b ±314.100
APVA(1:1)	3201.000 ^b ±536.000

EK 6:Aljinat, PVA ve APVA filmlerinin gerilme direnci değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film tipi	5				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	4	3946	986.40	12.90	0.000
Hata	38	2905	76.44		
Toplam	42	6850			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
PVA	22.970 ^a ±3.000
A	49.630 ^b ±2.920
APVA(3:2)	53.930 ^b ±10.530
APVA(2:3)	50.390 ^b ±4.930
APVA(1:1)	54.910 ^b ±14.380

EK 7:Aljinat. PVA ve APVA filmlerinin kırılma anındaki uzama değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film tipi	5				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	4	44780	11194.9	361.06	0.000
Hata	38	1178	31		
Toplam	42	45958			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
PVA	105.640 ^a ±16.800
A	4.718 ^b ±1.309
APVA(3:2)	4.738 ^b ±0.911
APVA(2:3)	5.853 ^b ±0.993
APVA(1:1)	4.321 ^b ±1.591

EK 8:APVA ve APVA-G filmlerinin elastik modülüs değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film tipi	6				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	5	101766704	20353341	174.66	0.000
Hata	40	4661254	116531		
Toplam	45	106427958			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
APVA(3:2)	3370.000 ^a ±399.000
APVA(2:3)	2918.000 ^b ±314.100
APVA(1:1)	3201.000 ^{ab} ±536.000
APVA(3:2)-G	40.260 ^c ±6.420
APVA(2:3)-G	26.420 ^c ±4.450
APVA(1:1)-G	31.4230 ^c ±5.590

EK 9:APVA ve APVA-G filmlerinin gerilme direnci değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film tipi	6				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	5	26631	5326.25	75.81	0.000
Hata	40	2810	70.26		
Toplam	45	29441			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
APVA(3:2)	53.930 ^a ±10.530
APVA(2:3)	50.390 ^a ±4.930
APVA(1:1)	54.910 ^a ±14.380
APVA(3:2)-G	3.079 ^b ±0.423
APVA(2:3)-G	1.940 ^b ±0.117
APVA(1:1)-G	2.244 ^b ±0.277

EK 10: APVA ve APVA-G filmlerinin kırılma anındaki uzama değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film tipi	6				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	5	20198.600	4039.710	1149.650	0.000
Hata	40	140.600	3.510		
Toplam	45	20339.100			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
APVA(3:2)	4.738 ^a ±0.911
APVA(2:3)	5.853 ^a ±0.993
APVA(1:1)	4.321 ^a ±1.591
APVA(3:2)-G	50.250 ^b ±2.520
APVA(2:3)-G	47.27 ^b ±3.220
APVA(1:1)-G	49.440 ^b ±2.670

EK 11: Eklerin genel yazı APVA-G ve ZSİ-APVA filmlerinin elastik modülüs değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film tipi	6				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	5	6677.4	1335.48	92.84	0.000
Hata	28	402.8	14.38		
Toplam	33	7080.2			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
APVA(3:2)-G	40.260 ^a ±6.420
APVA(2:3)-G	26.420 ^b ±4.450
APVA(1:1)-G	31.230 ^b ±5.590
ZSİ-APVA(3:2)	5.513 ^c ±0.228
ZSİ-APVA(2:3)	4.412 ^c ±0.439
ZSİ-APVA(1:1)	6.607 ^c ±0.423

EK 12: APVA-G ve ZSİ-APVA filmlerinin gerilme direnci değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film Tipi	6				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	5	17.879	3.575	76.540	0.000
Hata	28	1.308	0.046		
Toplam	33	19.187			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
APVA(3:2)-G	3.079 ^a ±0.423
APVA(2:3)-G	1.940 ^{bc} ±0.117
APVA(1:1)-G	2.244 ^b ±0.277
ZSİ-APVA(3:2)	1.580 ^{cd} ±0.111
ZSİ-APVA(2:3)	0.712 ^e ±0.060
ZSİ-APVA(1:1)	1.405 ^c ±0.118

EK 13: APVA-G ve ZSİ-APVA filmlerinin kırılma anındaki uzama(%) değerlerinin tek yönlü ANOVA ve Tukey Çoklu Karşılaştırma Test Tabloları

Faktör	Levels	Değerler			
Film Tipi	6				
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Film Tipi	5	3255.500	651.107	100.34	0.000
Hata	28	181.700	6.489		
Toplam	33	3437.200			

Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi

N	Ortalamalar ± Standart Sapma
APVA(3:2)-G	50.250 ^{ab} ±2.520
APVA(2:3)-G	47.270 ^b ±3.220
APVA(1:1)-G	49.440 ^{ab} ±2.67
ZSİ-APVA(3:2)	52.807 ^a ±1.860
ZSİ-APVA(2:3)	24.383 ^d ±1.075
ZSİ-APVA(1:1)	39.330 ^c ±3.140

EK 14: Eklerin genel yazım şekli Filmlerin L* değerlerine. sıcaklık ve sürenin etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu

Faktör	Levels	Değerler			
Sıcaklık		4 °C; 25 °C; 40 °C; 60 °C			
Süre		0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7			
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Sıcaklık	3	4448.60	1482.88	320.15	0.000***
Süre	7	514.40	73.49	15.87	0.000***
Sıcaklık x Süre	21	1419.50	67.59	14.59	0.000***
Hata	96	444.70	4.63		
Toplam	127	6827.1			

***, Varyans analizi sonucun göre istatistik olarak önemlidir (p<0,05)

EK 15: Filmlerin a* değerlerine. sıcaklık ve sürenin etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu

Faktör	Levels	Değerler			
Sıcaklık		4 °C; 25 °C; 40 °C; 60 °C			
Süre		0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7			
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Sıcaklık	3	948.70	316.23	229.82	0.000***
Süre	7	591.20	84.45	61.37	0.000***
Sıcaklık x Süre	21	351.20	16.72	12.15	0.000***
Hata	87	114.200	1.38		
Toplam	118	1954.4			

***, Varyans analizi sonucun göre istatistik olarak önemlidir (p<0,05)

EK 16: Filmlerin b* değerlerine. sıcaklık ve sürenin etkisini gösteren ANOVA (Genel Doğrusal Model) Test Tablosu

Faktör	Levels	Değerler			
Sıcaklık		4 °C; 25 °C; 40 °C; 60 °C			
Süre		0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7			
Varyasyon Kaynağı	DF	Adj SS	Adj MS	F	P
Sıcaklık	3	3727.70	1242.57	1500.59	0.000***
Süre	7	1926.10	275.16	332.29	0.000***
Sıcaklık x Süre	21	778.61	37.08	44.78	0.000***
Hata	96	79.49	0.83		
Toplam	127	6511.90			

***, Varyans analizi sonucun göre istatistik olarak önemlidir (p<0,05)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	ESRA TEKİN
Doğum Yeri	SİVAS
Doğum Tarihi	24.01.1990
Uyruğu	x T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05318179144
E-Posta Adresi	esra.yildirim58@gmail.com
Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik
Bölümü	Gıda Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	14.06.2014
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Yayımlar	
SSCI, SCI-Expanded, AHCI Kapsamındaki Makaleler	
Yıldırım E., Barutçu Mazı I., (2016). Effect of zein coating enriched by addition of functional constituents on the lipid oxidation of roasted hazelnuts. Journal of Food Process Engineering. doi: 10.1111/jfpe.12515 (Yayın No: 3178962)	
Ulusal Hakemli Dergilerdeki Makaleler	
Tekin E., Türe H., Barutçu Mazı I., (2018). Sıcaklık, askorbik asit ve pH'nin kırmızı pancar (<i>Beta vulgaris</i> L.) betasiyaninlerinin bozunma kinetiği üzerine etkilerinin incelenmesi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 23 (2). doi 10.17482/uumfd.371118	
Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler:	
Yıldırım, E., Barutçu Mazı I., Islam, A., (2015). Color analysis and total phenolic contents of fresh, dried and pickled cherry laurel fruit and its marmalade. The 3rd International Symposium on Traditional Foods from Adriatic to Caucasus , Bosnia	