



Derleme Makalesi

Uçucu Yağlar İçeren Kitosan Film ve Kaplamalar: Su Ürünleri Uygulamaları

Levent EKİNCİ¹
Özlem EMİR ÇOBAN²

Özet: Dünyada en çok ticareti yapılan gıda ürünlerinden biri balıktır. Balık ürünlerini korumak için vakumlu ve modifiye atmosfer ambalajlama, soğuk depolama, dondurma sıklıkla kullanılır, ancak bu geleneksel koruma yöntemleri her zaman kaliteyi tam olarak korumaz. Yenilebilir film ve kaplamalar, gıdaların yüzeyini kaplayarak gıdalar ile birlikte tüketilebilen, biyolojik olarak parçalanabilen, gıda ürünlerinin mekanik özelliklerini, nem ve gaz bariyerlerini, mikrobiyal korumayı, duyuşsal algıyı ve raf ömrünü iyileştiren teknolojik ambalajlama sistemleridir. Son zamanlarda, bu sistemlerin etkinliğini daha da artırmak ve antimikrobiyal/antibakteriyel etkilerini geliştirmek için uçucu yağlar (UY) ilave edilmektedir. Bu derlemede, kimyasal yapısından dolayı oldukça erken bozulabilen balık ürünlerinin kalitesinin korunması ve duyuşsal özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılan yenilebilir film ve kaplamaların uygulama şekillerini ve bileşenlerini özetlemek amaçlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Esansiyel yağ, Yenilebilir film ve kaplama, Kitosan, Depolama kalitesi, Raf ömrü.

Chitosan Films and Coatings Containing Essential Oils: Applications for Aquatic Food

Abstract: Fish is one of the most traded food products in the world. Vacuum and modified atmosphere packaging, cold storage, freezing are often used to preserve fish products, but these traditional preservation methods do not always fully preserve quality. Edible films and coatings are packaging systems that can be consumed with foods by covering the surface of foods, biodegradable, improving the mechanical properties of food products, moisture and gas barriers, microbial protection, sensory perception and shelf life. Recently, essential oils (EOs) have been added to further increase the effectiveness of these systems and enhance their antimicrobial/antibacterial effects. In this review, it is aimed to summarize the application forms and components of edible films and coatings used to protect the quality of fish products, which can spoil very early due to their chemical structure, and to improve their sensory properties.

Keywords: Essential oil, Edible film and coating, Chitosan, Storage quality, Shelf-life.

GİRİŞ

Su ürünleri sağlığa yararları nedeniyle gün geçtikçe daha popüler hale gelmektedir (Yu vd., 2020). ABD Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration [FDA]) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (U.S. Environmental Protection Agency [EPA]) tarafından günlük tüketim için önerilen su ürünleri miktarları, özellikle hamile kadınlar ve çocuklar için istikrarlı bir şekilde artmıştır (Food and Drug Administration, 2021). 2018 yılında küresel balık üretimi yaklaşık 179 milyon ton olup, tüm hayvansal proteinlerin %17'sini oluşturmaktadır (Food and Agriculture Organization, 2020). Bununla birlikte,

¹Fırat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Elazığ, Türkiye; leventeknc@gmail.com; ☎ 0000-0001-9239-6847

²**Corresponding author:** Fırat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Elazığ, Türkiye; ocoban@firat.edu.tr; ☎ 0000-0003-1388-0740

balıklar yüksek nem içeriğine ve nötr pH'a sahip olduklarından, mikrobiyal ve biyokimyasal bozulma için ideal koşulları sağladığından kolay bozulabilir (Ojagh vd., 2010a; Ramezani vd., 2015). Balıklarda ölümden kısa bir süre sonra endojen enzimatik reaksiyonlar, oksidasyon ve mikrobiyal aktiviteler meydana gelir ve raf ömrünü sınırlar (Karoui ve Hassoun, 2017; Olatunde ve Benjakul, 2018).

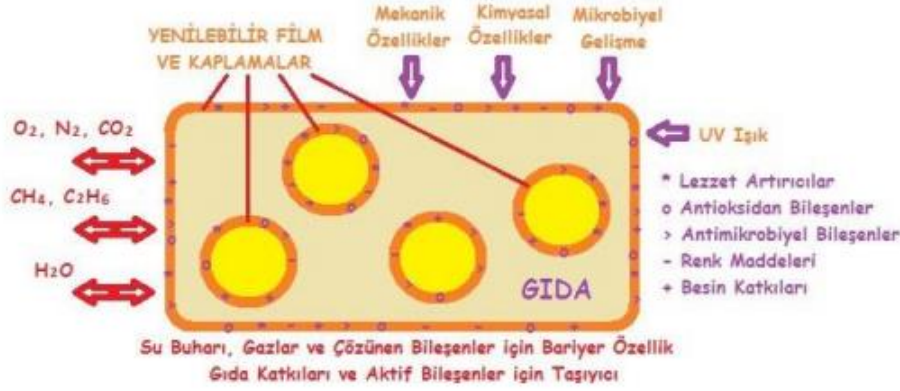
Balığın kalitesini korumak ve raf ömrünü uzatmak için uygun muhafaza yöntemleri benimsenmelidir (Kaale vd., 2011). Süper soğutma, modifiye atmosfer paketleme (MAP), vakum paketleme, ışınlama ve yüksek basınçlı işleme (HPP) gibi özel koruma teknikleri, soğutma, dondurma, tuzlama ve kurutma gibi geleneksel yöntemlerle birlikte balık işleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yu vd., 2019). Bu koruma yöntemleri, mikrobiyal reaksiyonları ve lipid oksidasyonunu tamamen engellemek için hala yeterli değildir (Sampels, 2015). Sodyum benzoatlar, sodyum nitrit, bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) gibi çeşitli sentetik veya kimyasal koruyucular, doku ve renkteki değişiklikleri, istenmeyen tat ve kokuyu ve besin kaybını önleme konusunda umut vaat etmiştir (Gökoğlu, 2019; Olatunde ve Benjakul, 2018). Ancak, günümüzde tüketicilerin çoğu kimyasal koruyucuların potansiyel olumsuz sağlık etkilerinin farkında olup, gıda endüstrisini doğal alternatifler aramaya zorlamaktadır (Calo vd., 2015; Mei vd., 2019).

Balık ürünleri için doğal koruyucular, son zamanlarda kapsamlı araştırmaların odak noktası olmuştur ve sürekli olarak yeni doğal koruyucular keşfedilmektedir (Gökoğlu, 2019). Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar ve ekstraktlar bu doğal ürünlerin en yaygın kaynaklarından (Olatunde ve Benjakul, 2018). Ayrıca, biyolojik olarak parçalanabilen ve genel olarak oksidatif ve fiziksel strese karşı iyi bir bariyer oluşturmaları nedeniyle kitosan biyopolimerinden üretilen yenilebilir film ve kaplamalar son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Bu doğal katkı maddeleri, balıkları taze tutmaya ve raf ömrünü uzatmaya yardımcı olan çok çeşitli antimikrobiyal ve antioksidan özelliklere sahiptir (Karoui ve Hassoun, 2017; Gökoğlu, 2019).

Uçucu yağlar ve kitosan, geniş kapsamlı antimikrobiyal ve etkileyici antioksidan aktiviteleri göz önüne alındığında, sentetik katkı maddelerinin umut verici ikameleri olarak ortaya çıkmıştır (Hassoun ve Emir Çoban, 2017; Dehghani vd. 2018; Baptistavd, 2020; Kumar vd., 2020). Bu çalışma, su ürünlerinin raf ömrünü uzatmaya, tazeliğini ve kalitesini korumaya yönelik uçucu yağ içeren kitosan yenilebilir film ve kaplamalara ve bu doğal koruyucuların etkinliğine odaklanmaktadır.

Yenilebilir Film ve Kaplamalar

Sentetik ambalajların insan ve çevre sağlığı üzerindeki zararlı etkileri, biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilebilir ambalajların geliştirilmesine zemin hazırlamıştır. Yenilebilir paketleme, genel olarak yenilebilir filmleri ve kaplamaları ifade eder. Yenilebilir filmler ve kaplamalar, polisakkaritler, proteinler, lipitler veya bunların kombinasyonları gibi yenilebilir polimerlerden yapılan solüsyonların uygulanmasıyla gıda yüzeyinin etrafında oluşturulan koruyucu tabakalar olarak tanımlanabilir. Bu şekilde oluşturulan koruyucu tabaka, gıda yüzeyi ile bozulmaya neden olan faktörler arasında bir bariyer görevi görerek kaplanmış gıdanın raf ömrünü uzatır. Bu koruyucu tabaka, kaplanmış/sarılmış gıdaların gaz ve nem bariyeri özelliklerinin, mekanik özelliklerinin, duyu kalitesinin ve hatta beslenme özelliklerinin iyileştirilmesine neden olur (Salgado vd., 2015).



Şekil 1. Yenilebilir film ve kaplamaların fonksiyonel kullanımı (Salgado vd., 2015).

Yenilebilir filmler ve kaplamalar, herhangi bir yenilebilir film/kaplamanın temel ve en önemli gereksinimi olan yenilebilirlik ve toksik olmama temelinde biyolojik olarak parçalanabilen ambalajlardan ayırt edilebilir.

Yenilebilir bir kaplama veya film, yürürlükteki gıda yasalarına göre yasal olan maddelerle formüle edilmeli ve kaplanmış gıdanın duyuşal profiline veya diğer kalite özelliklerine müdahale etmemelidir. Gıdaların raf ömrünü uzatmak için yenilebilir kaplamaların kullanımı yüzyıllar öncesine dayanmaktadır. Bununla birlikte, ilk kaydedilen kullanım, narenciye meyvelerinin raf ömrünü uzatmak için mum kaplamaların kullanıldığı Çin'de olmuştur. Daha sonra İngiltere'de et ürünlerinin raf ömrünü uzatmak için uygulanmıştır. Günümüzde nem kaybını önlemek ve meyve ve sebzelere parlaklık katmak için farklı ticari yenilebilir kaplama türleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer ticari uygulamalar ise, kabuklu yemişlerin, işlenmiş gıdaların, deniz ürünlerinin, minimum düzeyde işlenmiş meyve ve sebzelerin vs. kaplanmasını içermektedir (Mostafavi vd., 2016).

Bir film ve bir kaplama arasındaki farklar konusunda fikir birliği yoktur. Bununla birlikte, yenilebilir bir film yenilebilir bir kaplamadan, yenilebilir bir filmin gıdanın etrafına sarılabilen bağımsız bir malzeme olduğu, oysa yenilebilir kaplamanın kaplanmış gıdaya bağlı kalan bir dış tabaka olduğu fikriyle ayırt edilebilir. Yenilebilir filmler ve kaplamalarla ilgili son gelişmeler, bunların fiziksel ve bariyer özelliklerinde önemli gelişmeler sağlayarak sentetik ambalaj malzemelerine bir alternatif olarak değerlendirilmelerinin yolunu açmıştır. Yenilebilir filmlerin ve kaplamaların sentetik ambalajlara göre en büyük avantajı, film oluşturucu maddeler, yani proteinler, polisakkaritler ve lipitler doğal olarak biyolojik olarak parçalanabilir olduklarından, biyolojik olarak parçalanabilir olmalarıdır (Valenzuela vd., 2013).

Yenilebilir filmler ve kaplamalardaki son gelişmeler genel olarak; i) kompozit filmler, ii) biyoaktif bileşiklerin taşıyıcıları olarak yeteneklerinin araştırılması ve iii) fiziksel, mekanik ve işlevsel özelliklerini geliştirmek için nanoteknolojinin kullanımı şeklinde üç kategoriye ayrılabilir. Kompozit yenilebilir filmler veya kaplamalar, birden fazla film oluşturucu madde ile oluşturulur ve böylece farklı maddeler arasında aditif veya sinerjistik etkinin faydalarını sağlar (Dhaka ve Upadhyay, 2018).

Yenilebilir Filmlerin ve Kaplamaların Sınıflandırılması

Yenilebilir filmler ve kaplamalar, proteinler, polisakkaritler, lipitler ve kompozitler olarak ayrılabilir. Bir gıda yüzeyinde kaplama olarak oluşturulan veya gıda bileşenleri arasına yerleştirilmiş ince tabakalar olarak tanımlanırlar. Amaçları, gıda ürününün raf ömrünü uzatmak ve tehlikelere karşı bir bariyer sağlamaktır. Nem geçişini ve uçucu bileşiklerin kaybını geciktirebilir, solunum hızını azaltabilir

ve dokusal özelliklerdeki değişiklikleri geciktirebilirler. Ayrıca katı ve sıvı yağlara karşı mükemmel bariyerlerdir ve geleneksel sentetik filmlerle karşılaştırıldığında yüksek seçici gaz geçirgenlik oranı CO₂/O₂'ye sahiptirler. Ayrıca antioksidanlar ve/veya antimikrobiyal ajanlar gibi gıda katkı maddelerinin taşıyıcıları olarak hareket edebilirler ve gıdanın mekanik bütünlüğünü veya işleme özelliklerini geliştirebilirler (Kamal, 2019).

Yenilebilir Film/Kaplama Materyali Olarak Kitosan

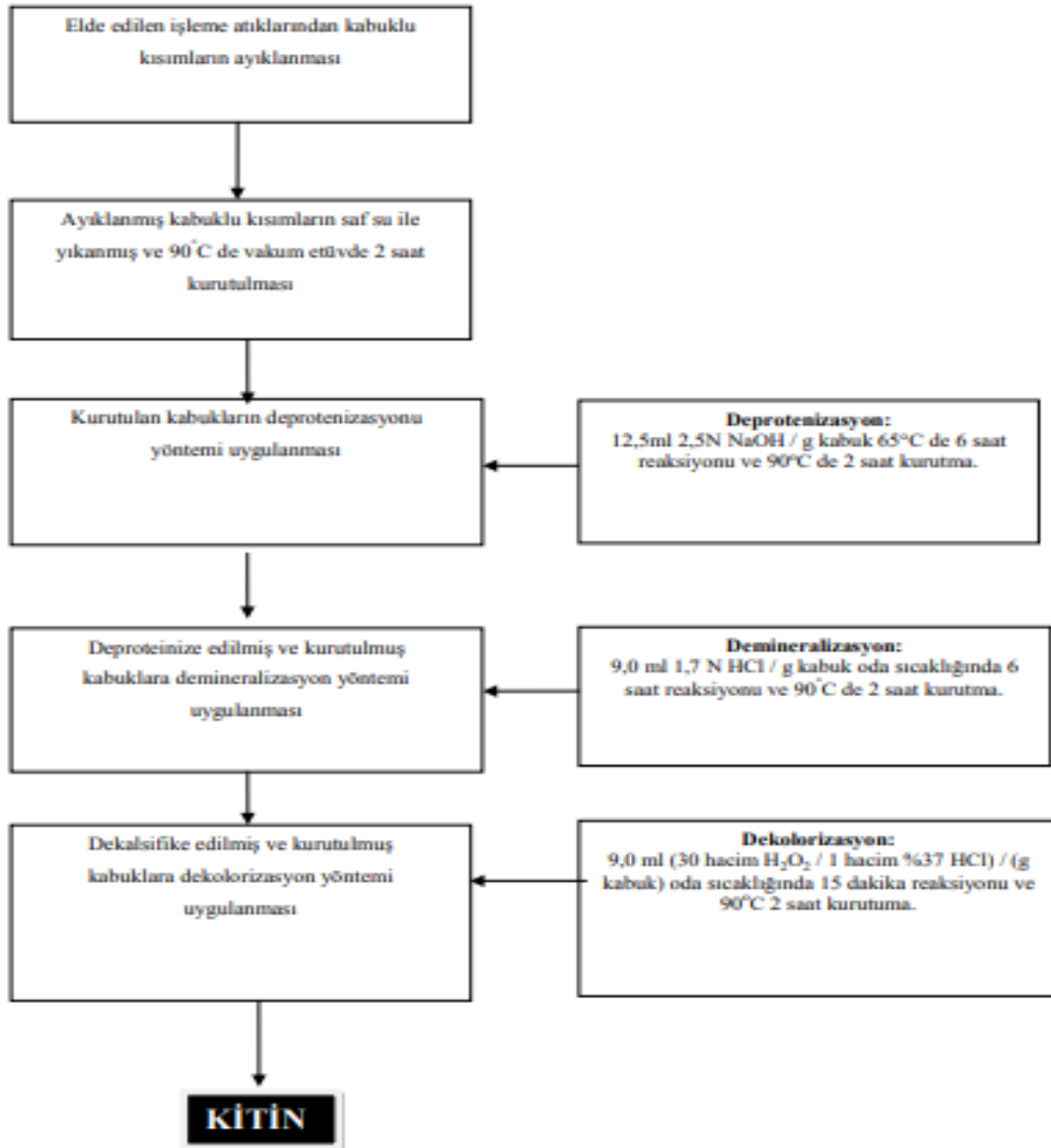
Kitosan, yenilebilir film/kaplama materyali olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. 1859 yılında Rouget tarafından keşfedilmiş ve moleküler ağırlığı 50-2000 kDa arasında değişen lineer polikationik bir polisakkarittir. Bazı mantar hücre duvarlarının yanı sıra deniz diatomları ve alglerin; böcekler ve kabukluların dış iskeletinin yapısal bileşeni olarak bilinen kitinin alkalın deasetilasyonu sonucu üretilmektedir. Doğal kaynaklı bir biyopolimer olan kitosan gıda kaynaklı bakteri, küf ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivitesi ile gıdalar için potansiyel bir koruyucu katkı maddesidir (Gürel İnanlı vd., 2020).

Kitosan ve Etki Mekanizması

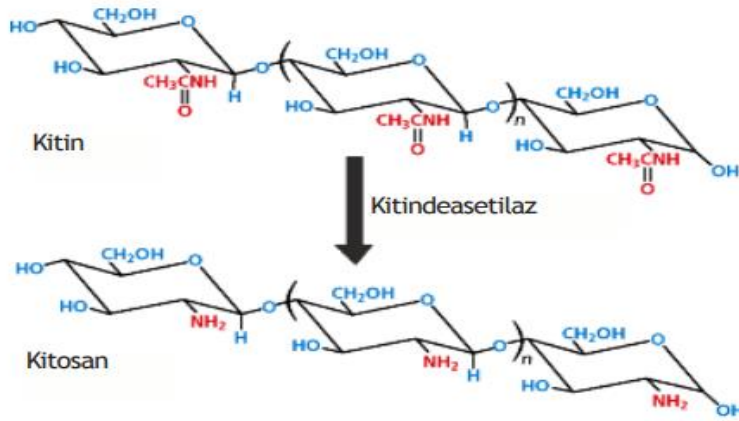
Kitin, kabukluların, böceklerin dış iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarında bulunan doğal olarak oluşan bir polisakkarittir ve esas olarak bir alkali varlığında deasetilasyon işlemi ile kitosan'a dönüştürülür. Kitin izolasyonu, karotenoid ekstraksiyonu, alkalın muamelesi ile deproteinizasyon, asit muamelesi kullanılarak demineralizasyon ve kitinin aseton ile renk giderimi gibi birkaç temel adımı içerir. Kitin ve kitosan, β -(1-4)-bağlı D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozaminden oluşan heteropolimerlerdir (Jeon vd., 2002) (Şekil 2-3).

Kitinden üretilen kitosan, çok sayıda işlevi olan güvenli, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyoyoumlu bir polimer olarak kabul edilir. Kitosan, Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından Genel olarak güvenli olarak kabul edilen (GRAS) olarak onaylanmıştır ve Avrupa Komisyonu (EC) tarafından izin verilen gıda katkı maddeleri olarak listelenmiştir (EU Reg. No 749/2012, EC 2012). Ayrıca kitosan, diğer ülkelerde (Japonya, Çin, Kore, İtalya ve Finlandiya'da) fonksiyonel gıda bileşenleri olarak onaylanmıştır (Butnaru vd., 2019). Bu nedenle kitosan, antimikrobiyal aktivitesi, iyi mekanik özellikleri ve mükemmel oksijen ve karbondioksit bariyeri etkileri nedeniyle yenilebilir film ve kaplama üretimi için en çok araştırılan biyopolimerlerden biridir. Ayrıca kitosan filmler esnek, sağlam, uzun ömürlü ve yırtılmaları çok zor olup hidrasyonla viskoziteleri artar (Jeon vd., 2002). Kitosanın antimikrobiyal aktivitesi temel olarak moleküler ağırlığına, deasetilasyon derecesine, hedef organizmaya ve ortamın koşullarına bağlıdır (Dehghani vd., 2018). Düşük moleküler ağırlığa sahip kitosan, suda çözünürlüğü nedeniyle daha yüksek antibakteriyel etkiye sahiptir ve bakterilerin aktif bölgeleri ile etkileşimi destekler (Shahidi ve Hossain, 2022). Ayrıca, kitosanın deasetilasyon derecesi %70'in üzerinde olduğunda film oluşturmada kullanılması önerilmiştir. Bununla birlikte, gerçek antimikrobiyal mekanizma henüz tam olarak bilinmemektedir. En uygun hipotez, negatif yüklü bakteri zarı (esas olarak N) arasındaki etkileşimlerdir.-asetilmuramik asit, nöraminik asit ve sialik asit ve kitosanın glukozamin monomerinin C-2'sindeki pozitif yük (pH 6,5'ten düşük), hücre bileşenlerinin sızmasına yol açan hücre geçirgenliğinde değişikliklere neden olur. Ayrıca kitosan, bakterilerin hücre duvarına nüfuz edebilir ve DNA ile bağlanarak mRNA ve protein sentezine müdahale edebilir. Kitosan, hücre yüzeyinde geçirimsiz bir polimerik tabaka oluşturabilir, böylece temel besinlerin hücreye taşınmasını bloke ederek hücre geçirgenliğini değiştirebilir. Ayrıca kitosan, metal iyonlarını (örn. bakır, çinko, demir, kurşun, krom ve vanadyum) seçici olarak bağlayan ve çeşitli enzimlerin aktivitesini inhibe eden, böylece toksinlerin ve mikrobiyal büyümenin gelişimini önleyen bir kenetleme maddesi olarak da işlev görür (Sánchez-Ortega vd., 2014; Younes ve Rinaudo 2015;

Shahidi ve Hossain, 2022). Öte yandan, kitosan bir antioksidan görevi görür, ancak radikal yakalama aktivitesinin tam mekanizması hala biraz belirsizdir. Amino ve hidroksil gruplarının (kitosanın C-2, C-3 ve C-6 pozisyonları) kararsız serbest radikallerle etkileşimi, antioksidan aktivite göstermek için potansiyel bir yol olabilir (Younes ve Rinaudo, 2015). Bununla birlikte, hidrofilik doğası nedeniyle kitosan, lipid bileşenlerinin dahil edilmesiyle geliştirilebilen zayıf nem bariyeri özellikleri gösterir. Genellikle kitosan suda çözünmez; ancak, pozitif yük (+NH₃ kitosan grupları), sulu asidik çözeltide çözüldüğünde negatif yüklü lipidler ve yağlarla toplanabilmektedir. Bunun yanı sıra, kitosan hem hidrofilik hem de hidrofobik kısımlardan oluştuğu için, hidrokolloid-lipit süspansiyonunun dengeleyicisi olarak görev yapabilir, dolayısıyla emülsiyon oluşumunu destekler (Shahidi ve Hossain, 2022).



Şekil 2. Kabuklulardan kitinin eldesi (Polat, 2008).



Şekil 3. Kitinin deasetilasyonu ile kitosanın meydana gelmesi (Struszczyk vd., 2001).

Uçucu Yağlar

Uçucu yağlar (UY), bitkinin yaprak, ağaç kabuğu, gövde, kök, çiçek ve meyve gibi farklı kısımlarından ekstrakte edilen uçucu organik bileşiklerin karmaşık kombinasyonlarıdır (Calo vd., 2015). UY'lar sıklıkla antimikrobiyal ve antioksidan özellikler sergiler ve doğal koruyuculara yönelik artan talep, UY'ların kimyasal koruyucuların olası ikameleri olarak değerlendirilmesine ve kullanılmasına yol açmıştır (Jayasena ve Jo, 2013). Şimdiye kadar en az 3000 çeşit EO keşfedilmiştir, bunlardan sadece 300'ü gıda ve diğer endüstriler için ticari açıdan önemlidir (Burt, 2004; Hassoun ve Emir Çoban, 2017).

Uçucu yağların biyolojik özelliklerinin temel olarak %85'ini oluşturan ana bileşiklerin varlığından kaynaklandığı ve sadece eser miktarlarda bulunan küçük bileşiklerin diğer bileşiklerle sinerjik etkiye sahip olabileceği bildirilmiştir. Kimyasal olarak, UY'lar, kimyasal yapılarına göre birkaç gruba ayrılabilen düşük moleküler ağırlıklı terpenler, terpenoidler, aromatik (fenilpropanoidler) ve diğer bileşikler gibi çeşitli organik bileşikler ailesinden oluşur. Terpenler, moleküldeki izopren birimlerinin (mono-, seski- ve diterpenler) sayısına göre sınıflandırılabilen birkaç izopren biriminden oluşan hidrokarbonlardır. Terpenoidler oksijen içeren terpenlerdir ve alkoller, esterler, aldehytlar, ketonlar, eterler ve fenoller olarak sınıflandırılabilirler. UY'larda bulunan iyi bilinen terpenoidlerin örnekleri timol, karvakrol, linalool, linalil asetat, sitronellal, piperiton, mentol ve geraniol iken öjenol ve sinamaldehyt en iyi bilinen fenilpropanoidlerdir (Jayasena ve Jo, 2013).

Balık ve balık ürünlerinde antimikrobiyal ve antioksidan bileşikler olarak en yaygın kullanılan UY'lar kekik, biberiye, kekik, defne, adaçayı, tarçın, karanfil ve fesleğendir. Kimyon ve nane (Cai vd., 2015), *Zataria multiflora* Boiss (Emir Çoban ve Tuna Keleştemur, 2017), gibi diğer kaynaklardan elde edilen UY'ların koruyucu etkileri, portakal, greyfurt, mandalina ve limon zerdeçal ve limon otu da incelenmiştir (Hossoun ve Emir Çoban, 2017).

Uçucu Yağların Elde Ediliş Yöntemleri

Uçucu yağlar, çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile bitkilerin farklı kısımlarından ekstrakte edilebilir. Uçucu yağların üretimi ve uçucu yağ ekstraksiyonu için kullanılan yöntem normalde kullanılan botanik malzemeye bağlıdır. Malzemenin durumu ve şekli, değerlendirme için kullanılan diğer bir faktördür. Ekstraksiyon yöntemi, uçucu yağın kalitesini belirleyen başlıca faktörlerden biridir. Uygun olmayan ekstraksiyon prosedürü, uçucu yağın kimyasal imzasının zarar görmesine veya değişmesine neden olabilir. Bu, biyoaktivite ve doğal özelliklerde kayba neden olur. Ciddi durumlarda, renk değişikliği,

kötü koku/tat yanı sıra artan viskozite gibi fiziksel değişiklikler meydana gelebilir. Ekstrakte edilen uçucu yağdaki bu değişikliklerden kaçınılmalıdır. Bitki uçucu yağ ekstraksiyonu için en yaygın kullanılan yöntemler; buhar damıtma, hidrodistilasyon, süper kritik karbondioksit, solventsiz mikrodalga metotlarıdır (Tongnuanchan ve Benjakul, 2014).

Uçucu Yağların Etki Mekanizması

UY'ların antimikrobiyal özellikleri antik çağlardan beri bilinmektedir. UY'ların antimikrobiyal ajan olarak kullanımını araştıran çoğu çalışma bakteriler üzerinde gerçekleştirilmiştir, ancak bunların maya ve küfler üzerindeki etkileri hakkında daha az şey bilinmektedir (Hossoun ve Emir Çoban, 2017). UY'lar, ya bakteriyel büyümeyi engellemek (bakteriostatik) için uygulanabilir ki bu da mikrobiyal hücrelerin ajanın nötralizasyonundan sonra üreme kapasitelerini geri kazanacağı anlamına gelir ya da UY'lar yüksek konsantrasyonlarda kullanılıyorsa bakteri hücrelerini (bakterisit) öldürmek için uygulanabilir (Swamy vd., 2016). Gram pozitif bakterilerin hücre zarındaki lipoteikoik asitler, UY'ların hidrofobik bileşiklerinin penetrasyonunu kolaylaştırabilir, gram negatif bakteriler ise hidrofobik bileşiklerin lipopolisakkarit tabakasından difüzyon hızını sınırlar. Bu nedenle gram pozitif bakteriler, UY'lara gram negatif olanlardan biraz daha duyarlıdır (Rodriguez-Garcia vd., 2016).

Antimikrobiyal ajanlar olarak UY'lar için olası etki biçimleri geniş çapta araştırılmış olsa da, bunların kesin etki mekanizmaları henüz net değildir (Calo vd., 2015). Birkaç çalışma da, UY'ların antimikrobiyal aktivitesinin, başlıca bileşenlerine, özellikle fenolik bileşenlere ve ayrıca yağlarda bulunan küçük bileşenlerle etkileşimlerine dayandırılmıştır (Burt, 2004; Jayasena ve Jo, 2013). UY'larda bulunan bileşiklerin hidrofobikliğinin, hücre duvarından ve sitoplazmik membrandan geçmelerine, farklı polisakkarit, yağ asitleri ve fosfolipid katmanlarının yapısını bozmalarına ve bunları geçirgenleştirmelerine olanak sağladığı konusunda neredeyse evrensel bir görüş bulunmaktadır. Ayrıca, UY'lar, enerjinin düzenlenmesinden ve yapısal bileşenlerin sentezinden sorumlu enzimler dahil olmak üzere birçok enzim sistemini inhibe edebilir (Burt, 2004; Bakkali vd., 2008; Jayasena ve Jo, 2013).

Son zamanlarda, BHA ve BHT gibi sentetik antioksidanların insan sağlığı üzerinde potansiyel olarak zararlı sonuçlara neden olduğundan şüphelenilmektedir. Diğer yandan, UY'ların çoğu genel olarak güvenli olarak kabul edildiğinden (GRAS) UY'ların kullanımı iyi bir alternatif olarak kabul edilmiştir (Ribeiro-Santos vd., 2017). UY'ların doğal antioksidanlar olarak uygulanması, bazı bileşenlerinin lipitlerin oksidasyonunu durdurma veya geciktirme ve gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatma konusundaki doğal yetenekleri nedeniyle ilgi odağı olmuştur (Hossoun ve Emir Çoban, 2017). Çok sayıda çalışmada, antioksidanlar olarak uçucu yağların, diğer mekanizmaların yanı sıra, radikal zincir oluşumunun önlenmesi ve serbest radikal süpürücü aktivite dahil olmak üzere çeşitli doğrudan veya dolaylı etkilere sahip olduğunu bildirmiştir (Rodriguez-Garcia vd., 2016). Balık kasındaki lipidoksidasyonunun geciktirilmesinde fenolik bileşiklerin rolü, esas olarak redoks özelliklerinden dolayı hidrojen donörleri, indirgeyici ajanlar, tekli oksijen süpürücüler ve metal şelatörler olarak hareket etmelerine izin vermektedir. UY'ların antioksidan performansını değerlendirmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Peroksit değeri (PD) ve thiobarbütürik asit (TBA), sırasıyla oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerini ölçmek için en yaygın kullanılan yöntemler olmasına rağmen, DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikal süpürme yöntemi gibi diğer yöntemler, absorpsiyon oksijen radikallerinin kapasitesi ve toplam fenolik bileşikler de kullanılabilir (Maqsood vd., 2013).

Uçucu Yağlar İçeren Kitosan Film Kaplamaların Su Ürünleri Uygulamaları

Ambalaj inovasyonu ve yeni teknolojiler, balıkçılık ürünlerinin ticarileştirilmesi için bir gerekliliktir. Son yıllarda ürünlerin raf ömrünü ve aynı zamanda güvenliğini artırmak için çeşitli aktif paketleme

sistemleri geliştirilmiştir. Yeni bir teknik olarak, kitosan ve uçucu yağların gıda kaplamasına dahil edilmesi, kitosanın su buharı geçirgenliğini iyileştirmeye, mikroorganizma büyümesini engellemeye ve gıda yüzeyindeki oksidasyonu yavaşlatmaya yardımcı olur, bu da gıdanın raf ömrünün artmasına ve ürününün duyuşal özelliklerinin iyileştirilmesine yol açar (Lekjing, 2016; Olatunde ve Benjakul, 2018).

Kitosan, nem emilimini azaltan, filmlerden daha düşük su buharı geçirgenliğine ve yağ konsantrasyonu arttıkça filmlerin daha küçük etkili difüzyon katsayılarına sahip homojen filmler hazırlamak için artan zeytinyağı konsantrasyonu ile karıştırılmıştır. Zeytinyağı konsantrasyonu ile artan tüm gerilme özellikleri yağın yağlayıcı özelliklerine ek olarak lipit ve karbonhidrat fazları arasında gelişen etkileşimler ile açıklanmıştır (Elsabee ve Abdou, 2013).

Son yıllarda, uçucu yağlar içeren film ve kaplamaların etkinliklerini ve taze balık filetolarının kimyasal kalitesi ve raf ömrü üzerindeki etkilerini inceleyen çok sayıda çalışma yapılmıştır. Kullanılan aktif maddeye, konsantrasyonuna ve saklama sıcaklığına bağlı olarak farklı etkinlik seviyeleri rapor edilmiştir. Örneğin; Ojagh vd. (2010), kitosan bazlı filmlere tarçın uçucu yağının (TUY) eklenmesinin etkisini inceledi. TUY'nın antimikrobiyal aktiviteyi arttırdığı, nem içeriğini, sudaki çözünürlüğünü ve kitosan filmlerinin kopma uzamasını azalttığı tespit edilmiştir. Kitosan filmlere %0,4, %0,8, %1,5 ve %2 (h/h) düzeyinde TUY'nın dahil edilmesi, filmlerin çekme mukavemeti değerlerini önemli ölçüde artırmıştır. Yazarlar, polimer ve TUY arasındaki güçlü bir etkileşimin, polimerin serbest hacmini ve moleküler hareketliliğini azaltan bir çapraz bağlayıcı etkisi ürettiğini iddia etmiştir. Daha sonra, aynı araştırmacılar tarafından tarçın yağı alabalık filetosunun korunması için kitosana ilave edilerek kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, kitosan ve tarçın yağı (Ch + C) kaplaması ile lipit ve mikrobiyal oksidasyonun başarılı bir şekilde inhibisyonu mümkün olmuştur, çünkü bunlar birlikte depolama boyunca duyuşal özellikleri kabul edilebilir sınırlar içinde tutmuştur. Ch + C uygulaması, önemli bir doku, koku, renk veya genel kabul edilebilirlik kaybı olmadan ve önemli mikrobiyal büyüme olmadan alabalık filetosunun raf ömrünü depolama süresinin sonuna kadar (16. gün) koruyabilirken, kontrol numunelerinin raf ömrünü sadece 12 gün koruyabilmiştir.

Rezaeifar vd. (2020), gökkuşuğı alabalığı etine kitosan (Ch) kaplamalı limon mineçiçeğı esansiyel yağı (LVEO) ve ekstraktı (LVE) ekleyerek duyuşal özellikler üzerinde kabul edilebilir bir etki yarattığını bildirmiştir. Öte yandan, limon ve kekik UY'ları (%0,25 ve %0,25) eklenen kitosan kaplama (%1,5), lipit ve protein oksidasyonunu geciktirmiş, doku sertliği renk ve doku özelliklerini korumuş, mikroorganizma sayısını azaltmış ve ot sazanı ve Avrupa yılan balığı (*Anguilla anguilla*) filetolarının raf ömrünü 16 gün kadar uzatmıştır (Cai, vd., 2018; El-Obeid vd., 2018). Bir başka çalışmada, genç elma polifenollerini ile kitosan film kaplama, ot sazanı ve gümüş sazanda mikrobiyal üremenin neden olduğu mikrobiyal yük, PV, TBA, TVB-N ve pH değerlerindeki artışı, lipit ve proteinlerin oksidasyonunu geciktirebilmektedir. Filetoların soğuk depolama sırasında su tutma kapasitesini, çözünür miyofibriller proteinin fonksiyonel özelliklerini, dış kabul edilebilirliği, dokusal özellikleri ve amino asitleri bir dereceye kadar korur (Ramezani vd., 2015; Sun vd., 2018; Yu vd., 2018).

Yuan vd. (2016), nar kabuğı özütü (PPE) ile birleştirilmiş kitosan kaplama ile tedavi edilen beyaz karideslerin melanoz ve duyuşal puanlarının, toplam uçucu bazik nitrojen değerlerinin ve toplam aerobik plaka sayılarının, çalışmanın sonraki aşamasında kitosan kaplama veya tek başına PPE ile tedavi edilenlerden daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, kitosan-narenciye UY kompozit kaplama, iyi bir süperoksit anyon radikal süpürme aktivitesine ve ayrıca ince antibakteriyel özelliğe sahip hidroksil radikal süpürme aktivitesine sahiptir. Mikrobiyal büyüme üzerinde daha iyi inhibisyon etkisine sahiptir, lipidoksidasyonunu ve peroksit üretimini hafifletebilir ve Pasifik uskumrusunun

(*Pneumatophorus japonicus*) raf ömrünü yaklaşık 3 gün uzatabilir (Li vd., 2019). Aynı şekilde kitosan (%1,5, w/v), çay polifenol (%0,2, w/v) ve biberiye özütü (%0,2, w/v) kombinasyonu soğutulmuş *L. crocea*'nın kalitesini etkili bir şekilde korur ve kaplanmamış filetolara göre raf ömrünü 8 kat uzatır (Li vd., 2012).

Li vd. (2020)'nin araştırma raporuna göre, vanilin (2 mg/ml) ve %1 kitosan kaplama kombinasyonu, kalkan balığı (*Scophthalmus maximus*) filetolarının duyuusal ve kimyasal kalitesini etkili bir şekilde iyileştirir ve 6-7 gün raf ömrünü uzatır. Benzer şekilde, sodyum fitat ile birleştirilmiş kitosan kaplama, kısmen donmuş depolama sırasında taze Antarktika krillerinin (*Euphausia süperba*) bakteri üremesini, pH ve TVB-N değerlerindeki artışları ve duyuusal özelliklerindeki düşüşü etkili bir şekilde baskılamıştır.

Doğan ve İzci (2017), kekik (*Origanum minutiflorum*) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis*) uçucu yağı (% 0,2 katkılı) ile zenginleştirilmiş kitosan filmlerin sıcak tütsülenmiş gökkuşuğu alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) bazı kalite özellikleri üzerine etkilerinin incelemiştir. Kitosanla zenginleştirilmiş uçucu yağlarla kaplamanın tüketici tarafından beğenilmesi ve raf ömrünün artmasında etkili olmuştur.

Piedrahíta Márquez vd. (2019), kitosan ve propolis özü ile kaplanmış vakumlu paketlenmiş Cachama (*Piaractus brachypomus*) balık filetolarındaki TVN-B değerinin kaplanmamış örneklere göre daha düşük olduğunu bildirmiştir (Fadıloğlu ve Emir Çoban, 2018). Gökkuşuğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum, 1792) filetolarında sumak ile zenginleştirilmiş kitosan yenilebilir kaplamaların kullanılmasının hidroperoksit oluşum oranını kontrol örneğine göre azalttığını gözlemlemiştir. Aslında, UY'lardaki fenolik bileşikler, fenolik radikallerin oluşumu yoluyla oksidasyonun birincil adımlarının serbest radikallerini yakalayıp, balık yağlarının oksidasyonunu ve radikallerin yayılmasını geciktirir (Maqsood ve Benjakul, 2010).

SONUÇ

Tüketici tercihlerinin doğal koruyuculara kayması, gıda endüstrisini ve araştırmacıları balık ve diğer su ürünlerinin korunması için uygun doğal ürünler bulmaya itmiştir. Pek çok yeni doğal ürün bilim insanları tarafından araştırılmaktadır. Uçucu yağlar ve kitosan doğal koruculardandır. Bu çalışmada, UY'lar içeren kitosan filmlerin su ürünlerine uygulamalarına örnekler verilerek, su ürünlerinin raf ömrü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kitosan, mikrobiyal çoğalmayı etkili bir şekilde azaltabilir, lipid oksidasyonunu engelleyebilir ve balık ürünlerinin duyuusal özelliklerini iyileştirebilir. Bununla birlikte uçucu yağlar, bozulmaya neden olan bakterilerin büyümesini engellemede ve gıdanın kalitesini korumada etkilidir. Ancak yapılan çalışmalarda, bireysel kullanıma kıyasla maksimum etkiyi elde etmek için kitosan ile uçucu yağ kombinasyonlarının kullanımının daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı: Yazarlar, bu makale ile ilgili başka kişi veya kurumlar ile çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils-a review. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 446-475.
- Baptista, R. C., Horita C. N., & Sant'Ana, A. S. (2020). Natural products with preservative properties for enhancing the microbiological safety and extending the shelf-life of seafood: a review. *Food Research International*, 127, Article 108762.

- Burt, S. (2004). Essential oils: Their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. *International Journal of Food Microbiology*, 94, 223-253.
- Butnaru, E., Stoleru, E. Brebu, M. A., Darie-Nita, R. N., Bargan, A. ... & Vasile, C. (2019). Chitosan-based bionanocomposite films prepared by emulsion technique for food preservation. *Materials*, 12(3), 373.
- Cai, L., Cao, A., Li, Y., Song, Z., Leng, L. ... & Li, J. (2015). The effects of essential oil treatment on the biogenic amines inhibition and quality preservation of red drum (*Sciaenops ocellatus*) fillets. *Food Control*, 56, 1-8.
- Cai, L., Leng, L., Cao, A., Cheng, X., & Li, J. (2018). The effect of chitosan-essential oils complex coating on physicochemical, microbiological, and quality change of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillet. *Journal of Food Safety*, 38(1), 1-9.
- Calo, J. R., Crandall, P. G., O'Bryan, C. A., & Ricke, S. C. (2015). Essential oils as antimicrobials in food systems-a review. *Food Control*, 54, 111-119.
- Dehghani, S., Hosseini, S. V., & Regenstein, J. M. (2018). Edible films and coatings in seafood preservation: a review. *Food Chemistry*, 240, 505-513.
- Dhaka, R. K., & Upadhyay, A. (2018). Edible films and coatings: a brief overview. *The Pharma Innovation Journal*, 7(7), 331-333.
- El-Obeid, T., Yehia, H. M., Sakkas, H., Lambrianidi, L., Tsiraki, M. I. ... & Savvaidis, I. N. (2018). Shelf-life of smoked eel fillets treated with chitosan or thyme oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 578-583.
- Elsabee, M. Z., & Abdou, E. S. (2013). Chitosan based edible films and coatings: a review. *Materials Science and Engineering*, 33(4), 1819-1841.
- Emir Çoban, Ö., & Tuna Keleştemur, G. (2016). Qualitative improvement of catfish burger using *Zataria multiflora* Boiss. essential oil. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11, 530-537.
- European Union. Commission Regulation (EC). (2012). Classification of certain goods in the combined nomenclature. No 749/2012.
- Fadıloğlu, E. E. & Emir Çoban, Ö. (2018). Effects of chitosan edible coatings enriched with sumac on the quality and the shelf life of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum, 1792) fillets, *Journal of Food Safety*, 38(6), e12545.
- Food and Agriculture Organization. (2020). *The state of world fisheries and aquaculture 2020. Sustainability in action, Rome*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://doi.org/10.4060/ca9229en>.
- Food and Drug Administration. (2021). *Advice about eating fish: For women who are or might become pregnant, breastfeeding mothers, and young children*. U.S. Food and Drug Administration. <https://www.fda.gov/food/consumers/advice-about-eating-fish>.
- Gökoğlu, N. (2019). Novel natural food preservatives and applications in seafood preservation: A review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(5), 2068-2077.

- Gürel İnanlı, A., Tümerkan, E. T. A., El Abed, N., Regenstein, J. M., & Özogul, F. (2020). The impact of chitosan on seafood quality and human health: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 97, 404-416.
- Hassoun, A., & Çoban, O. E. (2017). Essential oils for antimicrobial and antioxidant applications in fish and other seafood products. *Trends in Food Science & Technology*, 68, 26-36.
- Jayasena, D. D., & Jo. C. (2013). Essential oils as potential antimicrobial agents in meat and meat products: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 34, 96-108.
- Jeon, Y. J., Kamil, J. Y. V. A., & Shahidi, F. (2002). Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(18), 5167-78.
- Kaale, L. D., Eikevik, T. M., Rustad, T., & Kolsaker, K. (2011). Superchilling of food: A review. *Journal of Food Engineering*, 107(2), 141-146.
- Kamal, I. (2019). Edible films and coatings: Classification, preparation, functionality and applications- a review. *Arc Org Inorg Chem Sci* 4(2), 501-510.
- Karoui, R., & Hassoun, A. (2017). Efficiency of rosemary and basil essential oils on the shelf-life extension of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) fillets stored at 2°C. *Journal of AOAC International*, 100(2), 335-344.
- Kumar, S., Mukherjee, A., & Dutta, J. (2020). Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives. *Trends in Food Science & Technology*, 97, 196-209.
- Lekjing, S. (2016). A chitosan-based coating with or without clove oil extends the shelf life of cooked pork sausages in refrigerated storage. *Meat Science*, 111, 192-197.
- Li, T., Li, J., Hu, W., Zhang, X., Li, X. ... & Zhao, J. (2012). Shelf-life extension of crucian carp (*Carassius auratus*) using natural preservatives during chilled storage. *Food Chemistry*, 135(1), 140-145.
- Li, Y., Wu, C., Wu, T., Yuan, C., & Hu, Y. (2019). Antioxidant and antibacterial properties of coating with chitosan-citrus essential oil and effect on the quality of Pacific mackerel during chilled storage. *Food Sciences and Nutrition*, 7(3), 1131-1143.
- Maqsood, S., Benjakul, S., & Shahidi, F. (2013). Emerging role of phenolic compounds as natural food additives in fish and fish products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53, 162-179.
- Mei, J., Ma, X., & Xie J. (2019). Review on natural preservatives for extending fish shelf life. *Foods*, 8(10), 490.
- Mostafavi, F. S., Kadkhodaei, R., Emadzadeh, B., & Koocheki, A. (2016). Preparation and characterization of tragacanth-locust bean gum edible blend films. *Carbohydr Polym*, 139, 20-27.
- Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010a). Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Food Chemistry*, 120(1), 193-198.
- Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010b). Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, 122(1), 161-166.
- Olatunde, O. O., & Benjakul, S. (2018). Natural preservatives for extending the shelf-life of seafood: A revisit. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(6), 1595-1612.

- Piedrahíta Márquez, D. G., Fuenmayor, C. A., & Suarez Mahecha, H. (2019). Effect of chitosan-propolis edible coatings on stability of refrigerated cachama (*Piaractus brachypomus*) vacuum-packed fish fillets. *Packaging Technology and Science*, 32(3), 143-153.
- Polat, H. (2008). Kitin ve Kitosan biyosorbentlerinin pembe karides (*Parapenaeus longirostris*) kabuk atıklarından sentezlenmesi karakterizasyonu ve karşılaştırmalı zehirli metal adsorpsiyon çalışmaları, *TÜBİTAK Proje No: 106T111*.
- Ramezani, Z., Zarei, M., & Raminnejad, N. (2015). Comparing the effectiveness of chitosan and nanochitosan coatings on the quality of refrigerated silver carp fillets. *Food Control*, 51, 43-48.
- Rezaeifar, M., Mehdizadeh, T., Mojaddar Langroodi, A., & Rezaei, F. (2020). Effect of chitosan edible coating enriched with lemon verbena extract and essential oil on the shelf life of vacuum rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Journal of Food Safety*, 40, Article e12781.
- Ribeiro-Santos, R., Andrade, M., Ramos de Melo, N., & Sanches-Silva, A. (2017). Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. *Trends in Food Science & Technology*, 61, 132-140.
- Rodriguez-Garcia, I., Silva-Espinoza, B., Ortega-Ramirez, L., Leyva, J. M., Siddiqui, M. W., Cruz-Valenzuela, M. R. ... & Ayala-Zavala, J. F. (2016). Oregano essential oil as an antimicrobial and antioxidant additive in food products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56, 1717-1727.
- Salgado, P. R., Ortiz, C. M., Musso, Y. S., Giorgio, L. D., & Mauri, A. N. (2015). Edible films and coatings containing bioactives. *Current Opinion in Food Science*, 5, 86-92.
- Sampels, S. (2015). The effects of processing technologies and preparation on the final quality of fish products. *Trends in Food Science & Technology*, 44 (2), 131-146.
- Shahidi, F., & Hossain, A. (2022). Preservation of aquatic food using edible films and coatings containing essential oils: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(1), 66-105.
- Struszczyk, H., Orlikowski, B. L., & Skrzypczak, C. (2001). Chitosan in the control of soil-borne pathogens. *Chitin Enzymology*, 197-205.
- Sun, L., Sun, J., Liu, D., Fu, M., Yang, X. ... & Guo, Y. (2018). The preservative effects of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols on the quality of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during cold storage: Correlation between the preservative effects and the active properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 17, 1-10.
- Swamy, M. K., Akhtar, M. S., & Sinniah, U. R. (2016). Antimicrobial properties of plant essential oils against human pathogens and their mode of action: An updated review. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2016, Article 3012462.
- Tongnuanchan, P., & Benjakul, S. (2014). Essential oils: Extraction, bioactivities, and their uses for food preservation. *Journal of Food Science*, 79(7), R1231-R1249.
- Valenzuela, C., Abugoch, L., & Tapia, C. (2013). Quinoa protein-chitosan-sunflower oil edible film: Mechanical, barrier and structural properties. *LWT-Food Science and Technology*, 50(2), 531-537.
- Vas, G. & Vekey, K. (2004). Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 39, 233-254.

- Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Marine Drugs*, 13(3), 1133-74.
- Yu ,D., Regenstein, J. M., & Xia, W. (2019). Bio-based edible coatings for the preservation of fishery products: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(15), 2481-2493.
- Yu, D., Xu ,Y., Regenstein, J. M., Xia, W., Yang, F., Jiang, Q. ... & Wang, B. (2018) . The effects of edible chitosan-based coatings on flavor quality of raw grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during refrigerated storage. *Food Chemistry*, 242, 412-420.
- Yu, D., Wu, L, Regenstein, J. M., Jiang, Q., Yang, F., Xu ,Y. ... & Xia, W. (2020). Recent advances in quality retention of non-frozen fish and fishery products: A review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(10), 1747-1759.