

**T.C.**  
**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**SU ÜRÜNLERİ YETİŞTİRİCİLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**BATI KARADENİZ'DEKİ BAZI SUCUL CANLILARDAN ELDE  
EDİLEN KİTOSANIN BUZDOLABI KOŞULLARINDA (+4°C)  
MUHAFAZA EDİLEN GÖKKUŞAĞI ALABALIĞI (*Oncorhynchus  
mykiss*) FİLETOLARININ DOKU YAPISINA ETKİSİ**

**HAZAL BAŞAR YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ ESLEM KADAK**

**ŞUBAT - 2024**  
**KASTAMONU**

## TEZ ONAYI

**Hazal BAŞAR YILMAZ** tarafından hazırlanan “**BATI KARADENİZ’DEKİ BAZI SUCUL CANLILARDAN ELDE EDİLEN KİTOSANIN BUZDOLABI KOŞULLARINDA (+4°C) MUHAFAZA EDİLEN GÖKKUŞAĞI ALABALIĞI (*Oncorhynchus mykiss*) FİLETOLARININ DOKU YAPISINA ETKİSİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **02.02.2024** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Su Ürünleri Yetiştiriciliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

|                   |                                                          |       |
|-------------------|----------------------------------------------------------|-------|
| <b>Danışman</b>   | Dr. Öğr. Üyesi Ali Eslem KADAK<br>Kastamonu Üniversitesi | ..... |
| <b>Jüri Üyesi</b> | Prof. Dr. Mehmet ÇELİK<br>Çukurova Üniversitesi          | ..... |
| <b>Jüri Üyesi</b> | Doç. Dr. Ertuğrul TERZİ<br>Kastamonu Üniversitesi        | ..... |

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

|                |                       |       |
|----------------|-----------------------|-------|
| Enstitü Müdürü | Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ | ..... |
|----------------|-----------------------|-------|

## TAAHHÜTNAME

*Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.*

**Hazal BAŞAR YILMAZ**

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### **BATI KARADENİZ’DEKİ BAZI SUCUL CANLILARDAN ELDE EDİLEN KİTOSANIN BUZDOLABI KOŞULLARINDA (+4°C) MUHAFAZA EDİLEN GÖKKUŞAĞI ALABALIĞI (*Oncorhynchus mykiss*) FİLETOLARININ DOKU YAPISINA ETKİSİ**

**HAZAL BAŞAR YILMAZ**

**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
SU ÜRÜNLERİ YETİŞTİRİCİLİĞİ ANA BİLİM DALI  
DANIŞMAN:DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ ESLEM KADAK**

Geçmişten günümüze beslenme canlıların enerji ihtiyacını karşılamadaki temel ihtiyaçtır. Günümüzde bu temel ihtiyacın karşılanması, sağlıklı beslenme kavramını da beraberinde getirmiştir. Sağlıklı beslenmede kriter vücudun günlük ihtiyaç duyduğu oranda organik ve inorganik temel bileşenlerin alınması olarak tanımlanabilir. Balık eti içerdiği yüksek protein, doymamış yağ asitleri ve zengin mineral içeriği ile sağlıklı beslenme de önemli bir alternatiftir. Su ürünlerinin tüketimi, geçmişte kaynağa yakın bölgelerin tercihi iken günümüzde daha yaygın bir tüketim alanına sahiptir. Bu durum su ürünlerinde muhafaza ve taşıma sırasında oluşacak sorunları da beraberinde getirmiştir. Balıklarda nem oranının yüksek olması, protein değerinin yüksek olması nedeniyle bozulma hızı yüksektir. Balık etindeki bozulmanın geciktirilmesi için farklı koruma teknikleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Günümüzde gelişen teknoloji ile hem bu teknikler geliştirilmiştir hem de tekniklerin birlikte kullanıldığı kombine yöntemler uygulanmaktadır. Çalışmamızda, bu tekniklerin koruyucu özelliğini artıracak ve muhafaza süresini uzatacak olan kitosan biyopolimerleri ile alabalık filetolarının kaplanma uygulaması yapılmıştır. Kitosan, doğada selülozdan sonra en fazla bulunan biyobozunur maddedir. Antikanserojenik, antimikrobiyal, antifungal, yenilebilir, zehirsiz olmasının yanı sıra film oluşturma özelliği yüksektir. Kitosan ile kaplama yöntemi uygulanan balıklarda muhafaza süresinin uzadığı, balık etinde yapılan duyu analizlerin olumlu sonuç verdiği bilinmektedir.

Çalışmamızda Batı Karadeniz’den su ürünleri avcılık faaliyetleri sonucu hedef dışı ürün olarak ıskartaya ayrılan üç farklı yengeç türünün atıkları kullanılmıştır. Çalışmada kimyasal yöntemle ekstrakte edilen kitosanın fizikokimyasal analiz sonuçlarına göre verim %9,26, nem %1,57; ham kül %0,91; deasetilasyon derecesi %86,26; renk parametrelerinden L\* 75,50; a\* 7,76; b\* 13,4; renk berraklığı (chroma) 13,33; renk tonu (hue) 1,36; beyazlık (whiteness) değeri 72,44 olarak bulunmuş ve görsel renk değerlendirmesi krem-beyaz olarak tespit edilmiştir. Ayrıca elementel analiz sonuçlarına göre C %40,935; H %7,053 ve N %7,617 olarak bulunmuştur. Farklı konsantrasyonda kitosan ile muamele edilen gökkuşağı alabalığı filetolarının buzdolabı şartlarında 18 gün depolaması süresinin başında yapılan renk analiz sonuçları ise; taze numunede L\* 56,47; a\* 1,05; b\* 14,64, renk berraklığı 14,70; renk tonu 1,50 ve beyazlık değeri 54,04 olarak tespit edilmiştir. Depolamanın son gününde L, a, b, renk berraklığı, renk tonu ve beyazlık değerleri kontrol grubunda sırasıyla 48,52; 1,04; 13,04; 13,08; 1,49; 46,85 olarak, %0,5 kitosan eklenen grupta 59,12; 1,26; 14,39; 14,45; 1,48; 56,64 olarak ve %1 kitosan

eklenen grupta 58,30; 1,95; 16,78; 16,89; 1,45; 55,00 olarak tespit edilmiştir. Buzdolabı koşullarında (+4°C) depolanan gökkuşağı alabalık filetoalarının doku analiz sonuçları taze örnekte sertlik (hardness), kırılmalık (springiness), iç yapışkanlık (cohesiveness) ve sakızimsızlık (gumminess) değeri 37,674N, 0,957g.sn, 0,78 g.sn, 29,661g.sn olarak tespit edilmiştir. Depolamanın son gününde aynı değeri kontrol grubunda sırasıyla 85,838 N, 0,894 g.sn, 0,468 g.sn, 40,179 g.sn olarak tespit edilirken, %0,5 kitosan eklenmiş grupta 91,905N, 0,885 g.sn, 0,471 g.sn, 43,308g.sn ve %1 kitosan eklenmiş grupta 115,297 N, 0,952 g.sn, 0,565 g.sn, 65,188 g.sn olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak kitosan biyopolimerleri ile kaplanan gökkuşağı alabalığı filetoalarının buzdolabı koşullarında muhafaza edilmesi süresin boyunca kontrol grubu ile karşılaştırıldığında raf ömrünün uzadığı görülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Kitosan, Gökkuşağı Alabalığı, Biyopolimer, Doku Analizi

Şubat 2024, 63 Sayfa



## **ABSTRACT**

### **MSC THESIS**

#### **EFFECT OF CHITOSAN OBTAINED FROM SOME AQUATIC CRUSTACEAN IN THE WESTERN BLACK SEA ON THE TEXTURE PROFILE OF RAINBOW TROUT (*Oncorhynchus mykiss*) FILLETS STORED AT THE REFRIGERATOR (+4°C) CONDITIONS**

**HAZAL BAŞAR YILMAZ**

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF AQUACULTURE**

**SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. ALİ ESLEM KADAK**

From the past to the present, nutrition has been a fundamental need to meet the energy requirements of living beings. Today, meeting this essential requirement has brought along the concept of healthy nutrition. The criterion for a healthy diet can be defined as the intake of organic and inorganic essential ingredients at the rate of the body's daily needs. Fish meat is an important alternative in healthy diet with its high protein, unsaturated fatty acids, and rich mineral content. Aquatic product consumption, while preferred in regions close to the source in the past, has a more widespread consumption area today. This situation has brought problems that emerge during the storing and transporting of aquatic foods. Fish have a high rate of deterioration due to their high moisture content and protein value. Different preservation techniques have been used for many years to delay the spoilage of fish meat. Today, with the developing technology, both these techniques have been developed, and combined methods where these techniques are used together are applied. In this study, trout fillets were coated with chitosan biopolymers, which will increase the protective properties of these techniques and extend the preservation duration. Chitosan is the second most abundant biodegradable substance in nature after cellulose. In addition to being anticarcinogenic, antimicrobial, antifungal, edible, and non-toxic, it has high film-forming properties. It is known that the storage period of fish coated with chitosan is prolonged, and sensory analyzes performed on fish meat yield favorable results.

In the present study, wastes of three different crab species, which were discarded as non-target species as a result of fishing activities from the Western Black Sea region, were used. According to the physicochemical analysis results of chemically extracted chitosan in the study, the yield was 9.26%, the moisture was 1.57%, crude ash was 0.91%, and the deacetylation degree was 86.26%. Moreover, among the color parameters, L\*, a\*, b\*, chroma, hue, and whiteness values were found to be 75.50, 7.76, 13.4, 13.33, 1.36, and 72.44, respectively. The visual color evaluation was performed as creamy white. Furthermore, according to elemental analysis results, C, H, and N were determined as 40.935%, 7.053%, and 7.617%, respectively. The rainbow trout fillets were coated with different concentrations of chitosan and stored for 18 days under refrigerator conditions. The color analysis results of rainbow trout fillets showed that the fresh sample's L\*, a\*, b\*, chroma, hue, and whiteness values were 56.47, 1.05, 14.64, 14.70, 1.50, and 54.04, respectively. On the last day of the storage, the L\*, a\*, b\*, chroma, hue, whiteness values were 48.52, 1.04, 13.04, 13.08, 1.49,

46.85 in the control group, 59.12, 1.26, 14.39, 14.45, 1.48, 56.64 in the 0.5% chitosan added group, and 58.30, 1.95, 16.78, 16.89, 1.45, 55.00 in the 1% chitosan added group, respectively. Tissue analysis results of rainbow trout fillets stored under refrigerator conditions (+4°C) showed that the hardness, springiness, cohesiveness, and gumminess values in the fresh sample were 37.674 N, 0.957 g.sec, 0.78 g.sec, and 29.661 g.sec, respectively. On the last day of the storage, the same values were determined to be 85.838 N, 0.894 g.sec, 0.468 g.sec, 40.179 g.sec in the control group, 91.905 N, 0.885 g.sec, 0.471 g.sec, 43.308 g.sec in the 0.5% chitosan added group, and 115.297 N, 0.952 g.sec, 0.565 g.sec, 65.188 g.sec in the 1% chitosan added group, respectively. In conclusion, it was observed that the shelf life of rainbow trout fillets coated with chitosan biopolymers was prolonged compared to the control group during storage in refrigerator conditions.

**KEYWORDS:** Chitosan, Rainbow Trout, Biopolymer, Texture Analysis

February 2024, 63 Page



## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca tecrübe ve deneyimlerini aktararak çalışmalarımı yönlendirmeme yardımcı olan, tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında ve ilk günden beri desteğini, katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Eslem KADAK'a, tez savunma sınavı jüri üyeleri Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇELİK'e ve Sayın Doç. Dr. Ertuğrul TERZİ'ye en içten saygılarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmam süresince çok kıymetli katkılarından dolayı Prof. Dr. Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ YANDIM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimine başladığım günden bugüne kadar varlığıyla hayatımın her anında bana ışık tutan, en kıymetli motivasyon kaynağım sevgili oğlum Hazar Can'a, hayatımın her anında yanımda olan, desteğini esirgemeyen, tezimin her aşamasında büyük emek ve özen gösteren değerli eşim Can Okan YILMAZ'a sevgi ve şükranlarımı sunarım.

HAZAL BAŞAR YILMAZ

Kastamonu, 2024

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| TEZ ONAYI .....                                                                         | ii        |
| TAAHHÜTNAME .....                                                                       | iii       |
| ÖZET.....                                                                               | iv        |
| ABSTRACT .....                                                                          | vi        |
| TEŞEKKÜR .....                                                                          | viii      |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                       | ix        |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                   | xi        |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                                   | xii       |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                    | xiii      |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                                    | <b>1</b>  |
| 1.1 Türkiye ve Dünya’da Balık Yetiştiriciliği ve Tarihi.....                            | 1         |
| 1.2 Balıklarda Bozulmaya Neden Olan Etmenler.....                                       | 3         |
| 1.2.1 Mikroorganizmalara Bağlı Bozulmalar .....                                         | 4         |
| 1.2.2 Enzimatik Bozulmalar .....                                                        | 4         |
| 1.2.3 Kimyasal Bozulmalar .....                                                         | 4         |
| 1.2.4 Su Ürünlerinin Tazelik ve Kalitenin Belirlenmesinde Kullanılan<br>Yöntemler ..... | 5         |
| 1.3 Balıkların Saklanması Kullanılan Yöntemler .....                                    | 6         |
| 1.3.1 Tuzlama Teknolojisi .....                                                         | 8         |
| 1.3.2 Kurutma Teknolojisi .....                                                         | 8         |
| 1.3.3 Dumanlama Teknolojisi.....                                                        | 9         |
| 1.3.4 Kombine Teknikler .....                                                           | 9         |
| 1.4 Kitosan .....                                                                       | 10        |
| 1.4.1 Kitosan ve Kitin Tanımı .....                                                     | 10        |
| 1.4.2 Kitosanın Tarihçesi .....                                                         | 11        |
| 1.4.3 Kitosanın Özellikleri .....                                                       | 11        |
| 1.4.4 Kitosanın Kimyası .....                                                           | 12        |
| 1.4.5 Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları .....                                          | 13        |
| 1.5 Biyopolimerler .....                                                                | 14        |
| 1.5.1 Biyopolimerlerin Sınıflandırılması .....                                          | 15        |
| 1.6 Karadeniz’de Bulunan Bazı Kabuklu Su Ürünleri.....                                  | 17        |
| <b>2. LİTERATÜR ÖZETİ.....</b>                                                          | <b>20</b> |
| <b>3. MATERYAL VE METOD .....</b>                                                       | <b>26</b> |
| 3.1 Materyal .....                                                                      | 26        |
| 3.1.1 Kitosan Kaynağı Avcılık Atıkları .....                                            | 26        |
| 3.1.2 Gökkuşluğu Alabalığı ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ).....                          | 26        |
| 3.2 Metod .....                                                                         | 27        |
| 3.2.1 Yengeç Kabuğu Materyalinin Hazırlanması.....                                      | 27        |
| 3.2.2 Yengeç Kabuklarından Kitosan Sentezi .....                                        | 28        |
| 3.2.3 Kitosanın Fizikokimyasal Karakterizasyonu .....                                   | 29        |
| 3.2.3.1 Verim.....                                                                      | 29        |
| 3.2.3.2 Deasetilasyon derecesi .....                                                    | 29        |
| 3.2.3.3 Nem ve ham kül tayini .....                                                     | 29        |
| 3.2.3.4 Renk tayini .....                                                               | 30        |

|           |                                                                                |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.3.5   | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi .....              | 31        |
| 3.2.3.6   | Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....                                | 31        |
| 3.2.3.7   | X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) analizi.....                             | 31        |
| 3.2.4     | Alabalık Filetolarının ve Kitosan Çözeltilisinin Hazırlanması .....            | 31        |
| 3.2.5     | Alabalık Filetolarının Kitosan Çözeltilisi ile Muamelesi ve<br>Paketleme ..... | 32        |
| 3.2.6     | Depolama Süresince Balık Filetosunda yapılan Renk Analizleri .....             | 33        |
| 3.2.7     | Depolama Süresince Balık Filetosunda Yapılan Doku Analizleri.....              | 34        |
| 3.2.8     | İstatistik Analiz .....                                                        | 35        |
| <b>4.</b> | <b>BULGULAR .....</b>                                                          | <b>36</b> |
| 4.1       | Kitosan Eldesi ve Karakterizasyonu .....                                       | 36        |
| 4.1.1     | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) Analizi .....                | 38        |
| 4.1.2     | X-ışını Kırınım Difraktometre (XRD) Analizi .....                              | 40        |
| 4.1.3     | Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntü Analizi.....                        | 41        |
| 4.2       | Alabalık Filetolarının Depolanması Süresince Yapılan Analizler .....           | 42        |
| 4.2.1     | Renk Analizi .....                                                             | 42        |
| 4.2.2     | Doku Analizi .....                                                             | 46        |
| <b>5.</b> | <b>TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>                                                 | <b>48</b> |
|           | <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                         | <b>52</b> |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                           | <b>63</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları .....                                        | 13 |
| Şekil 1.2 Kaynağına Göre Biyopolimerler .....                                                        | 15 |
| Şekil 1.3 Biyopolimerlerin Gruplandırılması .....                                                    | 16 |
| Şekil 1.4 Yeşil biyopolimerler .....                                                                 | 16 |
| Şekil 1.5 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından kitosan üretimi prosesine<br>ait akış şeması..... | 18 |
| Şekil 3.1 Avcılık atığı yengeç kabuk materyali .....                                                 | 26 |
| Şekil 3.2 Gökkuşuğu Alabalığı ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ).....                                    | 27 |
| Şekil 3.3 Kitosan .....                                                                              | 28 |
| Şekil 3.4 Kitosan Çözeltisi .....                                                                    | 32 |
| Şekil 3.5 Paketlenmiş Gökkuşuğu Alabalığı Filetoları .....                                           | 33 |
| Şekil 3.6 Doku Analiz Cihazı .....                                                                   | 34 |
| Şekil 4.1 FT-IR Analiz Sonucu .....                                                                  | 39 |
| Şekil 4.2 XRD Analiz Sonucu .....                                                                    | 40 |
| Şekil 4.3 SEM Görüntü Analiz Sonucu .....                                                            | 41 |

## TABLÖLAR DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1.1 Kitosanın endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları ..... | 14 |
| Tablo 4.1 Kitosanın fizikokimyasal analiz sonuçları .....                     | 36 |
| Tablo 4.2 Renk Analizi Sonuçları .....                                        | 43 |
| Tablo 4.3 Doku Analizi Sonuçları .....                                        | 46 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Kısaltmalar

|                       |                                       |
|-----------------------|---------------------------------------|
| <b>ATP</b>            | : Adenozin trifosfat                  |
| <b>DD</b>             | : Deasetilasyon derecesi              |
| <b>DHA</b>            | : Dokosaheksaenoik asit               |
| <b>DNA</b>            | : Deoksiriboz nükleik asit            |
| <b>Eh</b>             | : Oksidasyon/Redüksiyon potansiyeli   |
| <b>EPA</b>            | : Eikosapentaenoik asit               |
| <b>FAO</b>            | : Birleşmiş Milletler Tarım Örgütü    |
| <b>kDa</b>            | : Kilodalton                          |
| <b>N</b>              | : Newton                              |
| <b>g.sn</b>           | : kuvvet x saniye                     |
| <b>MAB</b>            | : Monoklonal antikör                  |
| <b>NH<sub>2</sub></b> | : Nitrit                              |
| <b>OECD</b>           | : Ekonomik Kalkınma İş Birliği Örgütü |
| <b>-OH</b>            | : Hidroksil                           |
| <b>pH</b>             | : Power of hydrogen                   |
| <b>TBA</b>            | : Tiyobabütirik asit                  |
| <b>TMA</b>            | : Trombotik mikroanjyopati            |
| <b>TMA-O</b>          | : Trimetil aminoksit                  |
| <b>TÜİK</b>           | : Türkiye İstatistik Kurumu           |
| <b>TVB-N</b>          | : Toplam uçucu bazik azot             |
| <b>WHO</b>            | : Dünya Sağlık Örgütü                 |

## 1. GİRİŞ

### 1.1 Türkiye ve Dünya’da Balık Yetiştiriciliği ve Tarihi

Canlılar enerji ihtiyacını karşılamak için beslenmek zorundadır. Bu nedenle beslenme canlılık tarihi kadar eskidir. Günümüzde ise başta gelişmiş ülkeler olmak üzere artık sadece beslenme davranışı şeklinde değil, sağlıklı olan gıdaların tüketimi şeklindedir. Sağlıklı beslenme vücudun günlük ihtiyaç duyduğu protein, vitamin, mineral, yağ ve karbonhidratların dengeli bir biçimde alınmasıdır (WHO, 2021).

İnsanların sağlıklı bir şekilde yaşamlarına devam edebilmeleri, günlük zihinsel ve fizyolojik ihtiyaçlarını giderebilmek için yaklaşık olarak %40-50 oranında hayvansal kaynaklı protein almaları önerilmektedir (Cevher vd., 2008). Hayvansal gıdalar içerisinde su ürünlerinin tamamı hem zengin protein içeriği hem de taşıdığı çoklu doymamış yağ asitleri açısından oldukça zengindir (Kaya vd., 2004). İnsan vücudu tüm su ürünleri etlerinde olduğu gibi balık etinden %90 oranında fayda sağlamaktadır. Bunun yanı sıra su ürünleri etleri düşük yağ içeriği, yüksek fosfor ve iyot ile vücudun yağ ve mineral dengesinin korunmasını sağlar. A, B1, B2 ve D vitamini ihtiyacı da balık tüketimi ile büyük ölçüde karşılanabilir (Feng vd., 2009). Sağlıklı beslenme sadece günlük besin ihtiyacımızın karşılanması demek değil, aynı zamanda alınan besinlerin hastalıklara karşıda koruyuculuk sağlaması önemlidir. Balık eti içerdiği omega-3 yağ asiti, EPA ve DHA ile yapısında bulundurduğu pek çok faydalı bileşik ile ve birçok hastalığa karşı koruyucu etki gösterdiği bilinmektedir (Cevher vd., 2008).

Balık etinin zengin besin içeriği tüketim ihtiyacında artışa neden olmuştur. Bu ihtiyaç sadece avcılığın değil aynı zamanda balık yetiştiriciliğinin ve saklanma koşullarının geliştirilmesini de önemli kılmıştır. Dünya tarihinde balık yetiştiriciliği ilk olarak M.Ö 2000’ler de Çin’de başladığına dair bulgular bulunmaktadır. Ardından M.Ö1400 yıllarda suların gel git hareketleri ile kıyılarda süt balığı yavrularının havuzlarda depolanmaları ile devam etmiştir. Artan talep, arzda hızlı gelişmeyi zorunlu kılmıştır (De Silva, 2001).

Ekonomik Kalkınma İş Birliği Örgütü (OECD)’nün 2016 yılındaki raporuna göre

tarım ürünleri içerisinde en büyük kalkınmayı su ürünleri yetiştiriciliği göstermiştir. Benzer bir sonucu Birleşmiş Milletler Tarım Örgütü (FAO) 2022 yılında yayınlamış ve Birleşmiş Milletler Genel Kurulu, 2022 yılını Uluslararası Zanaatkar Balıkçılık ve Su Ürünleri Yılı ilan etmiştir (FAO, 2022; IYAFA, 2022).

Üç tarafı farklı niteliklere sahip denizler ve iç sularında tatlı su kaynakları bulunan ülkemizde de su ürünleri yetiştiriciliği gelişim göstermektedir. Dünya genelinde gözlenen, su ürünleri üretimi avlanma ve yetiştirme ayrımı Türkiye ile benzerlik gösterir. Ancak zamansız avcılık ve çevre kirliliği gibi nedenlerle doğal besin kaynaklarının kirlenmesine ve azalmasına neden olmaktadır. Üretim geçmiş yıllarda avcılık karakterli olmasına rağmen son dönem de bu olumsuz koşullara karşı kültür balıkçılığı önemli bir alternatiftir. Çipura, levrek gibi deniz balıkları ile de yapılmakta olan kültür balıkçılığı Dünya’da ve ülkemizde alabalık ve sazan gibi tatlı su balıkları ile yaygın olarak yapılmaktadır. Ülkemizde yetiştiricilik üretimin %60,5’ini karşılamaktadır. Yetiştiriciliğin %72’si tuzlu sularda, %28’i ise tatlı sularda gerçekleştirilir. Yetiştirilen balık türleri içerisinde iç sularda yaklaşık 146 bin ton alabalık, denizlerde ise 157 bin ton levrek ve 153 bin ton çipura önemli balık türleridir (TÜİK, 2023).

Türkiye’de 1980’li yıllardan bu yana kültür balıkçılığı gelişme göstermiştir. Kültür balıkçılığında pastadaki en büyük payı denizel türler çipura levrek ve iç sularda alabalık almıştır (Baysal, 2002). Ülkemizde su ürünleri genellikle taze olarak ve kaynağa yakın tüketilmektedir. Bu durumun temel nedeni alışıla gelmiş taze tüketim bilincinin yanında işleme ve taşımadan kaynaklanan eksikliklerdir. Oysa Dünya’da büyük ölçüde kaynağa yakın işletmelerde su ürünleri işlenir. Böylece hem uzun zaman diliminde tüketilmesi sağlanır hem de kaynaktan çok uzaktaki tüketiciye ulaşması sağlanır (Gennari vd., 1999).

Kaynaktan uzak tüketiciye balık etinin taşınması, çabuk bozulan balık etinin iyi muhafaza edilmesi gerekliliğini doğurur. Son dönemde balık etinin korunmasında birçok tekniğin yanı sıra kaplama tekniği ile raf ömrünün uzatılması çalışılmaktadır. Çalışmamızın konusu Türkiye’de en fazla yetiştirilen iç su balığı olan gökkuşağı alabalığı filetoalarının kitosan biyopolimeri ile kaplanması ve buzdolabı koşullarında

kalite parametrelerinin incelenmesidir.

## **1.2 Balıklarda Bozulmaya Neden Olan Etmenler**

Su ürünleri içerisinde en büyük tüketim payına sahip olan balık, yüksek besin değeri ile diyet programlarında yer almaktadır. Balık etini önemli kılan en önemli faktör protein değerinin yüksek olması ve bol miktarda doymamış yağ asiti içermesidir. Bunun yanı sıra mineral madde içeriği yüksek, yağda çözünün A, D vitamini ve B grubu vitaminleri açısından zengindir. Besin değeri yüksek olan balık, gelişme dönemi çocukları, diğer hayvansal etleri tüketmeleri sakıncalı olan kardiyolojik problemi yaşayan hastalar ve mevcut durumunu devam ettirmek isteyen sağlıklı bireylerin tüketmesi gereken bir gıdadır (Anonymous, 1991; Sikorski, 1990).

Dünya’da balık tüketimi Türkiye ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Oysa Türkiye’nin adalar hariç toplam kıyı uzunluğu 8592 km’dir. İç sularda dikkate alındığında bu oran daha da artmaktadır. Bu nedenle, Türkiye’de iç pazarın balık eti ile zenginleştirilmesi ve ihracat ile ekonomiye katkı sağlaması mümkündür. Ancak balık etinin lojistiği sorun oluşturmaktadır. Çünkü balık etinde nem oranının, protein değerinin yüksek olması çabuk bozulmasına neden olmaktadır (De Silva, 2001).

Gıdalarda bozulma, lezzetinde, kokusunda, görünüş ve tekstürün de meydana gelen değişim olarak tanımlanır (Ashie vd., 1996). Balıklarda bozulma şekil-boyut, yağ içeriği ve avlanma tipi ile avlanma sırasındaki beslenme durumlarından etkilenmektedir (Stammen vd., 1990). Balıklarda, enerji akışının durması ile birlikte bağışıklık sistemi hızla çöker. Bu durum solunum organları, sindirim sistemi ve derisinde bulunan mikroorganizmaların artışına neden olur. Dokularda bulunan ve ölüm gerçekleşmesine rağmen devam eden enzim faaliyetleri de balıklardaki bozulmayı hızlandırır (Ghazala, 1994).

Hayvansal etlerdeki bozulmalar, otoliz, oksidasyon, bakteriyel bozulma ve tüm bunların birlikte görülmesidir (Ertaş, 1981). Bu bozulmalar balık etinde mikrobiyal, enzimatik ve kimyasal olarak başlıklandırılır.

### **1.2.1 Mikroorganizmalara Bağlı Bozulmalar**

Gıda sektörünün tamamında mikrobiyal bozulmalar en önemli sorunu oluşturmaktadır. Mikrobiyal artış balık ürünlerinde duyuşal değışikliklere yol açar. Kötü koku, mukus oluşumu, görünebilir koloniler, gaz çıkışı ve renk bozulması balıklarda fark edilen mikrobiyal duyuşal değışimlerdir. Mikroorganizmal artışta etkili olan dış faktörler; işlenme sırasında meydana gelen bulaşma, yaşam alanı içerisinde sıcaklık farkı neden olmaktadır. İç faktörler de ise; taşıdığı yüksek su oranı, post mortem pH'nın yüksek olması, yüksek oranda trimetil amiyoksit (TMA-O), normal olarak taşımadığı azotlu bileşiklerin (NPN) varlığı, oksidasyon/redüksiyon potansiyeli (Eh) ve mikrobiyal etkileşimler gibi etmenlerdir (Gram ve Huss, 1996; Koutsomanis ve Nychas, 2000; Ünlütürk ve Turantaş, 1999).

### **1.2.2 Enzimatik Bozulmalar**

Enzimatik bozulmalarda, gastro intestinal sistemde ve kas sisteminde bulunan enzimlerin kontrol ettiği otolitik reaksiyonlar rol oynamaktadır (Küçüköner ve Küçüköner, 1990). Tüketime sunulan balıklarda bağırsağın çıkarılması gerekmektedir. Aksi halde bağırdakta bulunan bakteriler bağırsak boşluklarından bağırsak duvarına oradan da hızla etin içine ulaşır. Mikroorganizma etkinliği sonucu oluşan ve ete ulaşan enzimler solungaçlar başta olmak üzere kokuşmaya neden olur (Sverstvik vd., 2002).

Enzimatik bozulmalarda avlanma sonrası birçok balık türünde ATP'nin ileri derecede katalizlenmesi de tatta istenmeyen değışimler oluşturur (Sverstvik vd., 2002).

### **1.2.3 Kimyasal Bozulmalar**

Balıklar eti protein, yağ, karbohidrat ve su bileşiminden meydana gelir. Bunların yanı sıra vitamin ve mineraller gibi etkin role sahip minör maddeler içerir. Minör maddeler başlıca, serbest aminoasit, sakkaritler ve volatil azotlu bazlardır (Göğüş ve Kolsarıcı, 1992).

Kimyasal bozulmalarda en çok görülen yağların oksidasyonu ve enzimatik olmayan esmerleşmedir. Yağ oksidasyonunun fazlaca görülmesinin nedeni polar yapı

doymamış yağ asitlerinin oranının yüksek olmasıdır (Vidaček ve Janči, 2016).

Kimyasal bozulmada metal iyonlarının oksidasyonunda, özellikle demir, hemoglobin ve miyoglobin proteinlerinde bulunur ve ölümden sonra kasta yeterince hidrojen peroksit varlığında oksijen ile reaksiyona girmektedir (Gennari vd., 1999). Tüm bu kimyasal içeriklerin oksidasyonu ile meydana gelen bozulmalar, koku ve tekstürde bozulmaya neden olur.

#### **1.2.4 Su Ürünlerinin Tazelik ve Kalitenin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler**

Balık eti yüksek yağ, protein ve su içeriği nedeniyle çabuk bozulan gıda ürünüdür. Bu nedenle ürün pazara sunulmadan önce tüketime uygun olduğuna dair bazı kontrol ve denetimlerden geçmek zorundadır. Bu denetimler klasik ve teknolojik yöntemler olarak 2 temel analiz ile gerçekleştirilir.

Balıkta bozulma, doku bozulması, mikrobiyolojik bozulma ve biyokimyasal bozulmanın zamanla birbirinin takip etmesi ile gerçekleşir (Verrez-Bagis vd., 2001).

Ülkemizde ve Dünya’da bu bozulmalara bağlı süreçleri takip eden, kalite ve tazeliği belirleyen uzmanlar görev almaktadır. Yaygın olarak kullanılan klasik tazelik yöntemleri,

- Fiziksel yöntemler
  - ✓ Pottingerin mekanik metodu,
  - ✓ Balık sertliğinin ölçülmesi,
  - ✓ Rigor indeksi metodu,
  - ✓ Balık göz sıvısı kırılma indeksinin ölçülmesi,
- Kimyasal yöntemler (Tazelik değeri),
- Mikrobiyolojik yöntemler,

➤ Duyusal yöntemler

- ✓ Kalite inteks metodu,
- ✓ Yapısal ölçekleme,
- ✓ Üçgen testi,
- ✓ Sıralama,
- ✓ Profil çıkarma,
- ✓ Doku yapısı analizidir.

Duyusal analiz yönteminde, 5 duyu organı kullanılarak gıdanın kendine has özelliklerinin değerlendirildiği ve yorumlandığı yöntemdir (Larmond, 1977; Huss, 1995; Altuğ ve Elmacı, 2005; Çaklı, 2007). Duyusal analizler de değerlendirme ekibinin eğitimli olması doğru sonuca ulaşmak için önemlidir. Ancak unutulmamalıdır ki değerlendirme ekibinin eğitimli olması yetmez, genel ruh ve sağlık durumları, değerlendirme öncesi değerlendirmeye uygun olmalıdır. Bu durumda hata payını azaltacaktır (Larmond, 1977; Huss, 1995). Duyusal değerlendirme de hata payını azaltmak için gelişen teknoloji ile birlikte çeşitli analiz cihazları bilime kazandırılmıştır. Tekstür analizi ve duyu analizin birlikte kullanılması ile yapılan değerlendirmenin daha olumlu sonuçları olduğu bilinmektedir (Coppes vd., 2002; Careche ve Barroso, 2009). Çalışmamızda TA.XTPLUS C tekstür analiz cihazı kullanılmıştır.

### 1.3 Balıkların Saklanması Kullanılan Yöntemler

Global ölçekte insan nüfusu giderek artmaktadır. Artan nüfus nedeniyle kıtlık, dengeli ve yeterli beslenme konularının önemi artmıştır. Ayrıca nüfus artışının şehirlere yönelmesi, hazır gıda tüketimindeki artış, toplu tüketim artışı da gıdaların depolama ve muhafazasında da bilimsel çalışmaları zorunlu kılmıştır. Hazır gıdalarda tüketimindeki artış sağlıklı beslenme ihtiyacını da beraberinde getirmiştir.

Su ürünleri, zengin besin içeriğine sahiptir. Bu nedenle su ürünleri içeren diyetlerin tüketimi de artmıştır. Su ürünleri yüksek oranda elzem aminoasit, omega-3, doymamış yağ asitleri ve antioksidan etkili mineral ve vitaminler gibi önemli temel bileşenleri taşımaktadır (Bjorndal vd., 2012; Mirsadeghi vd., 2015; Varlık vd., 2004). Bu yüksek

besin içeri nedeniyle sağlıklı beslenmede tercih nedeni olan balıktaki talep artışı yetiştiriciliği de artırmıştır. Balık yetiştiriciliği son yıllarda ülkemizde ve Dünya’da artış göstermektedir. Türkiye’de yetiştiricilik karakteri incelendiğinde alabalık yetiştiriciliği neredeyse kültür balıkçılığının %50’sini oluşturmaktadır. Geçmiş dönemde küçük işletmeler marifetiyle yapılan alabalık yetiştiriciliği, 1990’lı yıllardan bugüne entegre üretim tesislerinde büyük ölçekli yapılmaktadır (Yaşar, 2015).

Yetiştiricilikte alabalığın tercih edilmesinin temel nedeni diğer tatlı su balıklarına oranla dayanıklıdır. Alabalık, diğer türlere göre su sıcaklık değişimlerine göre daha toleranslıdır, büyüme hızı yüksektir, kısa üretim süresi ve 365 gün üretimin mümkün olması nedeniyle tercih edilir (Rad, 1999). Tercih edilmesinin yanı sıra tüketici alternatif tatlarda da tüketmek istemektedir. Bu nedenle tüketici, taze, kurutulmuş, dondurulmuş, marine edilmiş ve kroket şeklinde ayrıca farklı işleme teknikleri ile de tüketmek istemektedir (Tveteras vd., 2012).

Su ürünlerinde bozulmanın oldukça yüksek olduğu bilinmektedir (Varlık vd., 2004). Bu durum balıklarda bozulmayı önlemeye yönelik tedbirlerin alınmasını zorunlu kılmaktadır. Balık etinin bozulmasını önlemek için hızla işlenmelidir. Haşlama, tutsüleme, tuzlama, evaporasyon ile su oranının azaltılması, asitliğin artırılması balık etinin korunmasında kullanılan yaygın tekniklerdir (Fellows ve Hampton, 1992). Son dönemde farklı maddeler ile kaplama tekniği üzerinde biyoteknolojik çalışmalarda yaygınlaşmaktadır.

Türkiye’de genel olarak balık tüketimi taze olarak gerçekleşir. Su ürünleri üretiminin artması ile birlikte muhafaza yöntemleri de dondurucu da saklama ile olarak hayatımıza girmiştir. Ancak süreç içerisinde üretim çiftliklerinden uzak alanlara taşınması ve miktar artışı ile dondurma işlemi yetersiz kalmıştır. İlerleyen süreçte gelişen teknoloji ile modifiye atmosfer paketlenme, kontrollü atmosfer koşullarında depolama gibi modern teknikler kullanılmaya başlamıştır (Erkan, 2012).

Tarihi kaynaklar incelendiğinde, tuzlama ve kurutma işlemlerinin dondurma işleminde çok önce kullanıldığını göstermektedir (Trakadas, 2005). Su ürünleri tüketimi ve sanayisinin geliştirilmesi için bu eski yöntemlerin yanı sıra kombine ve yeni metot

kaplama yöntemleri üzerinde ki çalışmalar da artış göstermiştir.

### **1.3.1 Tuzlama Teknolojisi**

Tuzlama tekniği, oldukça eski ve yaygın tekniklerden biridir. Bu tekniğin uygulanması kullanılacak etin türü, yaşadığı bölge ve tat gibi etkenlere bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir (Gökoğlu, 2002).

Tuzlama tekniği, ürünlere farklı tat özellikleri kazandırmak, raf ömrünü uzatmak ve ürünlerin olgunlaşmasını sağlamak amacı ile yapılabilir. Tuzlama tekniği ile ürünlerin raf ömrünün uzatılması ile ekonomik kazançta sağlanacaktır (Doe vd., 1998; El-Sebaay ve Metwalli, 1989).

Tuzlama teknolojisinin tercih edilmesinde ki önemli nedenlerden biri de maliyetinin düşük olmasıdır. Ayrıca su aktivitesini düşürür yani ortam ozmotik basıncını artırarak enzimlerin kullanabileceği serbest suyu bağlar ve enzim aktivitesini azaltır (Albarracin vd., 2011).

Tuzlama tekniği, kuru tuzlama, ıslak tuzlama ve bu iki yöntemin birlikte kullanılması olarak üç farklı yöntem ile gerçekleştirilir.

### **1.3.2 Kurutma Teknolojisi**

Tuzlama tekniğinde olduğu gibi kurutma tekniği de bilinen en eski yöntemlerden biridir. Bu teknik tek başına kullanılabildiği gibi, tuzlama tekniği ile birlikte kompleks olarak da kullanılabilir. Her iki teknikte de temel amaç gıda üzerindeki serbest suyun uzaklaştırılmasını sağlayarak enzimatik etkinliği düşürmektir. Böylece mikroorganizmal aktivite ve gıda içerisindeki katabolik enzimlerin çalışması sınırlandırılır.

Kurutma tekniğinde, suyun gıdadan kontrollü uzaklaştırılması sağlanır. Dünya’da kurutulmuş balık ihracatını en fazla yapan ülkeler, İran, Hindistan, Tayland, Rusya, Çin, Malezya ve Amerika’dır (Bala ve Mondol, 2001; Bellagha vd., 2002; Duan vd., 2004; Erkan vd., 2011; Vidaček ve Janči, 2016).

Kurutma işlemleri, mekanik kurutma, dondurarak kurutma ve güneş ile kurutma olarak üç genel başlıkta incelenir.

### **1.3.3 Dumanlama Teknolojisi**

Ateşin keşfedilmesi ile yine eski tekniklerden biri olan dumanlama teknolojisi de insan hayatında yerini almıştır. Arkeolojik çalışmalardan alınan sonuçlara göre 90000 yıl öncesinde tütsülenme tekniği kullanılmıştır (Muratore ve Licciardello, 2005; Stolhywo ve Sikorski, 2005; Toth ve Potthast, 1984).

Geleneksel yöntemlerin sonrasında Orta Çağ'da ringa balıklarında uygulandığı görülmüştür. Dumanlama da oluşan aroma ve oluşan hoş koku ve balık üzerinde oluşan kabuk ile eski çağlardan günümüze hala tercih edilmektedir (Gökalp vd., 2002).

Dumanlamanın koruyucu etkisini tanımlayan ana faktörler: patojen mikroorganizmalara karşı oluşan fiziksel bariyer, tuz eklenmesi ile su aktivitesinin düşmesi, oksidasyonu düşüren fenolik anti oksidanların yüzeyde birikmesi ve fenol, formaldehit, nitrat tuzları gibi antimikrobiyal maddelerin balık üzerinde birikmesidir (Horner, 1997).

Dumanlama teknoloji, hammaddenin özellikleri, iklim ve teknik ekipman özelliklerinden önemli ölçüde etkilenir (Vidaček ve Janči, 2016).

### **1.3.4 Kombine Teknikler**

Kombine teknikler, tuzlama, kurutma ve dumanlama gibi geliştirilmiş geleneksel yöntemlerin tek başına yeterli etkiye sahip olmadığı zamanlarda kullanılan yöntemlerdir. Kombine tekniklerin kullanılması ile balık etinde raf ömrünün daha da uzadığı, tat tekstrünün arttığı ve ekonomik olarak olumlu sonuç verdiği gözlenmiştir (Erkan, 2004).

Kombine tekniklerde muhafaza yöntemlerinin birlikte, ardışık ya da eş zamanlı kullanımı sağlanır. Bu tekniğin kullanılması için tek bir yöntemden yeterli sonucun elde edilmemiş olması gerekir. Böylece ürün kalitesinin korunması ve güvenliği

sağlanmış olur (Raso ve Barbosa-Cánovas, 2003).

## **1.4 Kitosan**

### **1.4.1 Kitosan ve Kitin Tanımı**

Doğal olarak selülozdan sonra en fazla bulunan canlı polimeri kitin Yunanca'da kılıf, zarf anlamlarını karşılamaktadır (Beaulieu, 2005). Doğal ortamda çoğunlukla; protista alemi, kordasızlar şubesi, mantarlar, bakteri ve bazı bitki türlerinde bulunur. Yoğun kitin ihtiva eden türlerin başında; yengeçler, karidesler, ıstakoz ve kerevit gibi omurgasızlardır.

Kitosan, kitinin asetil fonksiyonel grubunun çıkarılması ile oluşan, katyonik polimer bir şekerdir ve  $\beta$  (1,4)-2-asetoamido-2-deoksi-D-glikoz ve  $\beta$  (1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glikoz birlikteliklerinin bir kopolimeridir. Selüloz ile büyük oranda benzerlik taşıyan kompozit bir üründür. Kitosan koyu olmayan renge sahip, tat ve koku reseptörlerince algılanmaz, partiküllü yapı gösterir ve hidrolitik enzimlere dirençlidir. Suda çözünmez fakat asitlerle çözünebilir, suda çözünemediğinden keşfi uzun sürmüştür. Asit içerisinde çözünen katyonik kompleks bir yapı göstermektedir (Rao vd., 2006).

Deasetilasyon derecesi (DD) bağlı olarak kitosanın azot içeriği %5-8 aralığındadır. Kitosana işlenebilir özellik katan amino grubunun olmasıdır. Kitosan ve selüloz karşılaştırılacak olursa tek fark hidroksil grubu (-OH) yerine amin grubunun (-NH<sub>2</sub>) bulunmasıyken, selüloz ile kitin karşılaştırılacak olursa tek fark hidroksil grubu yerine asetamido (NHCH<sub>3</sub> CO) grubunun bulunmasıdır.

Kitosan amin grubu taşımaktadır. Amin grubunun H<sup>+</sup> bombardımanı ile pozitif yüklenir (Lee vd., 2004). Böylece kitosan katyonik özellikli bir polisakkarit haline dönüşür. Katyonik olması anyonik kompleksler ile bağlanmasını kolaylaştırır ve biyolojik uyumunu artırır (Janes vd., 2001).

Kitosanın yaygın kullanımındaki en önemli neden sürülebilir olmasıdır denilebilir. Kitosan tabiatta çoktur, zehirsizdir, canlıyla uyumludur. Tabiatta sürdürülebilir

olması, çözünmesi için de biyoyoumlu maddeler kullanılır. Zarf, kılıf, film oluşturma özelliği katyonik özelliği nedeniyle negatif yüklerle kolayca reaksiyona girebilmesinden kaynaklıdır. Kitosan, çöktürme, nem tutma, film oluşturma, antimikrobiyal etki, enzim immobilizasyonu gibi çok çeşitli fonksiyonları nedeniyle ilaç, kozmetik, tıp, tarım gibi alanlarda kullanımını kolaylaştırmaktadır.

Kitinin işlenmesi ile meydana gelen kitosan, antimikrobiyal, antifungal ve insektisidal aktiveteye sahip olduğundan biyokontrollerde de kullanılmaktadır. Bazik ortamlarda ve oda koşullarında uzun süre maruz kalan kitosan karışımları kimyasal açıdan olumlu olmayan etkilere sebep olmaktadır.

#### **1.4.2 Kitosanın Tarihçesi**

Prof. Henri Braconnot 1811 senesinde fungal hücre duvarında kitini ilk olarak tanımlanmıştır. Daha sonra 1823 yılında Odier insectum hücre duvarında kitin i tanımlamıştır (Beaulieu, 2005).

Azot varlığını kitinde ilk defa Lassaigne 1843 yılında tespit etmiştir. 1859 ve sonrasında Rouget'in çalışmaları sırasında kimyasallar ve ısı ile kitini çözmeyi başarmıştır. 1878 yılında Ledderhose tarafından yapıda bulunan glikozaminler olarak ifade edilir. Mikroteknolojide tercih edilmesi 1960 yıllarında ortaya çıkmıştır. Süreç ilerledikçe kitosanın atık suların arındırılmasında kullanıldığı da gözlemlenmiştir (Newton, 2006).

Mikroorganizmaları öldüren veya büyümelerini durduran ajan olarak da tercih edilmektedir. Kaplama materyali, içeceklerde durultma ve pH düzenlemede, oksidasyonun önlenmesinde, kapsül materyali olarak ve enzim immobilizasyonu gibi farklı alanlarda kullanmaya devam etmektedir. Canlılar için kullanımı zehirsiz olması ve kanser oluşumunu önlediği için önemlidir (Newton, 2006).

#### **1.4.3 Kitosanın Özellikleri**

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kDa aralığındadır ve değere göre sınıflandırılır. Kitosan, suda çözünmez, asidik ortamda çözünür, bazik ortamda ise bozulduğu

bilinmektedir (Janes vd., 2001).

Kitosanın pozitif yüklenme nedeni, içerdği amin grubu ile çözünürken protonlandığı olarak belirtilir (Lee vd., 2004). Bu durum da kitosanı pozitif yüklü, su ile reaksiyona girebilen sakkarit yapmaktadır. Kitosanın artı yüklü olması nedeniyle, eksi yüklü polimerlerle kimyasal bağ yapma günü artırır (Lopez-Leon vd., 2005).

Lipid ve proteinlerle bağlanabilen kitosan, pozitif olmayan polimerlerle matris oluşturmakta ve organizmada diğer sakkaritler ile uyum göstermektedir (Janes vd., 2001).

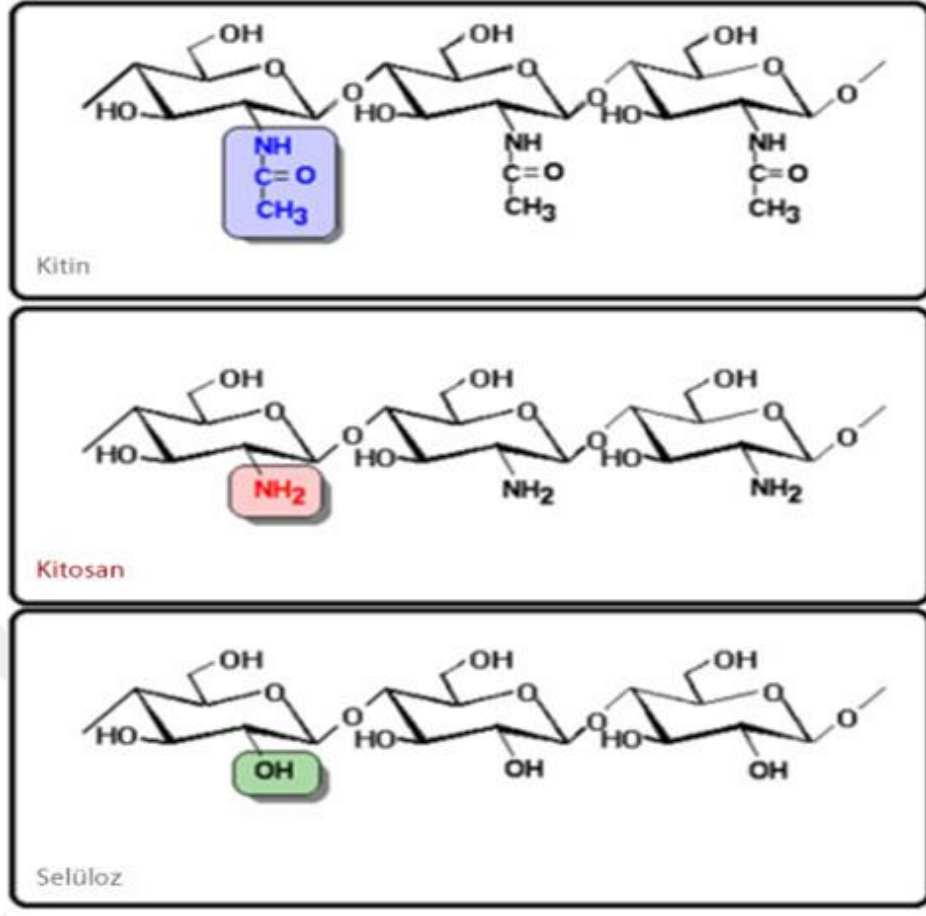
Film oluşturma özelliğinin artmasını sağlayan neden su ve lipidlerle bağlanma potansiyelinin yüksek olmasıdır. Özellikle endüstriyel uygulamalarda tercih edilme sebepleri: yenilenebilir olması, tabiatta fazla bulunması, dokular da birikmemesi, canlı ile uyumlu olması ve canlı vücudunda eritilebilmesi, asit düzenleyici olması, sindirim sistemi hastalıklarını engellemesi, tümör, bakteri ve mantarların gelişimini engellemesi şeklinde sıralanabilir.

Kitosanın hızlı çözünmesi mikro ve nanoparçacıklarını hazırlamayı kolaylaştırmaktadır. Kitosan etkisinin artması nano boyuttaki kitosan partikülleridir denilebilir (Qi vd., 2004).

#### **1.4.4 Kitosanın Kimyası**

Deasetilasyon derecesine (DD) bağlı olarak içerdği azot değişim, genellikle %5-8 arasında değişim göstermektedir. Kitosanda bulunan alifatik amino kimyasal kompozisyonunun değişimi için önemli bir kullanım alanı sağlamaktadır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kitosan selülozdan farklı olarak C-2’dehidroksil (-OH) yerine amin (-NH<sub>2</sub>) grubu taşımasıdır, kitinden farkı ise; C-2’de hidroksil yerine asetamido (NHCH<sub>3</sub>CO) taşımasıdır.

Kitosan eldesinde 4 temel aşama deproteinizasyon, demineralizasyon, ağartma, deasetilasyon olduğu belirtilmiştir (Janes vd., 2001).



Şekil 1.1 Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları

#### 1.4.5 Kitosanın Endüstriyel Uygulamaları

Daha önceleri atık suların iyileştirilmesi ve bitki büyümesi için kullanılan kitosan günümüzde birçok kullanım amacı ile karşımıza çıkmaktadır. Doğaya ve insan gastrointestinal sisteminde çözünabilir nitelikte olduğundan ilaç sanayinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca zehirli değildir, antimikrobiyal, antikanserojen ve antibakteriyel olması nedeniyle endüstrideki kullanım yelpazesini genişletmektedir. Özellikle katyonik olması ve teknolojik uygulamalara uygunluğu; biyomedikal, kozmatik, gıda ve farmakoloji sektöründeki işlevini artırmaktadır (Qi vd., 2004).

Tablo 1.1 Kitosanin endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları

| Endüstriyel Alan            | Uygulama                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Atık su iyileştirme         | Metal iyonlarının uzaklaştırılması<br>Protein, boya, aminoasit, organik bileşiklerin tutulması                                                                                                                  |
| Su arıtma                   | Gıda prosesleri<br>Meşrubat, içme suyu                                                                                                                                                                          |
| Çevresel temizleme          | Radyo aktif atıkların uzaklaştırılması                                                                                                                                                                          |
| Tarım                       | Tohum kaplama<br>Gübre<br>Kontrollü toprak kimyasal salınımı<br>Böcek öldürücüler<br>Parazit öldürücüler                                                                                                        |
| Kağıt kağıt hamuru          | Yüzey iyileştirme<br>Fotografik kağıt<br>Kaplama ve fiber                                                                                                                                                       |
| Gıda endüstrisi             | Besleyici ilaçlar<br>Boyalar maddelerin uzaklaştırılması<br>İçeceklerin temizlenmesi<br>Besin korunması<br>Renk dengesi<br>Koku ve tat dengesi<br>Besin dengesi<br>Yiyecek katkıları<br>Besin zar dokusu yapısı |
| Biyoteknoloji               | Enzim immobilizasyonu<br>Protein ayrılması<br>Hücreleri kazanımı<br>Kromatografi<br>Hücre immübilizasyonu                                                                                                       |
| Kozmetik                    | Nemlendirici<br>Saç bakımı<br>Cilt bakımı<br>Ağız bakımı<br>Banyo losyonu                                                                                                                                       |
| Membran                     | Geçirgenlik kontrolü<br>Ters osmoz                                                                                                                                                                              |
| Ürün ayrımı ve geri kazanım | Membran ayrımı<br>Koagülasyon<br>Kromatografik kolonları<br>Kapsülleme adsorbentleri                                                                                                                            |
| Biyomedikal                 | İhtihap tedavisi<br>Kanser tedavileri<br>Kemik iyileştirici<br>Ameliyat iplikleri<br>İlaç salınım sistemleri<br>Göz içi ve kontrak lensler<br>Pıhtılaşma etkeni<br>Eczacılık                                    |

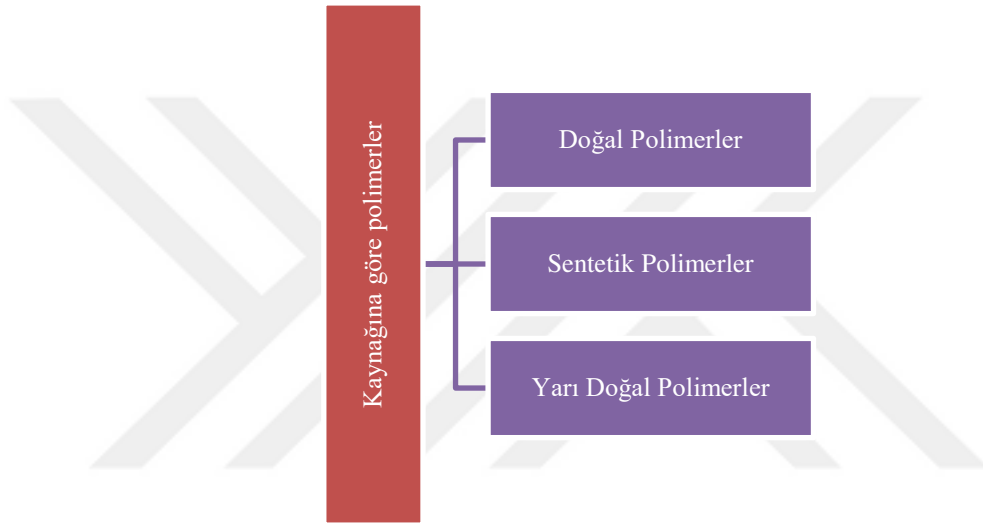
## 1.5 Biyopolimerler

Biyopolimerler, besin piramidinde meydana getirilen, doğada saprofit canlılar tarafından parçalandığında çevresel kirliliğe neden olmayan polimerlerdir. Doğal biyopolimerler, canlılardan karşılanır. Alg ve bitkilerin hücre çeperinde bulunan

selüloz doğada en fazla bulunan biyopolimerdir. Ayrıca tırnak, yün, saç, proteinlerde biyopolimerdir (Baysal, 1994).

Doğada, enzim faaliyeti ile karbondioksit ve su gibi inorganik maddelere parçalanan biyobozunur polimerlerde biyopolimer olarak tanımlanabilir (Armentano vd., 2013; Hazar Yoruç ve Uğraşkan, 2017).

Polimer maddeler, kaynağına göre polimerler aşağıdaki gibi gruplandırılmıştır.

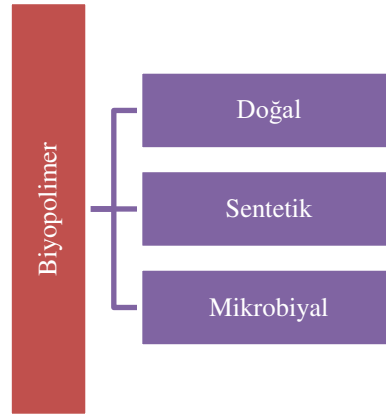


Şekil 1.2 Kaynağına Göre Biyopolimerler

Kaynağına göre polimerler içerisinde, katı polimer atığını da azaltmak ve yeşil hareketi desteklemek amacıyla en fazla tercih edilen doğal polimerleridir. Biyopolimerler; tekstil, gıda, kozmetik, inşaat, otomotiv, beyaz eşya ve medikal sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllar da petrol polimerlerine oranla daha fazla tercih edilmektedir (Hazar Yoruç ve Uğraşkan, 2017)

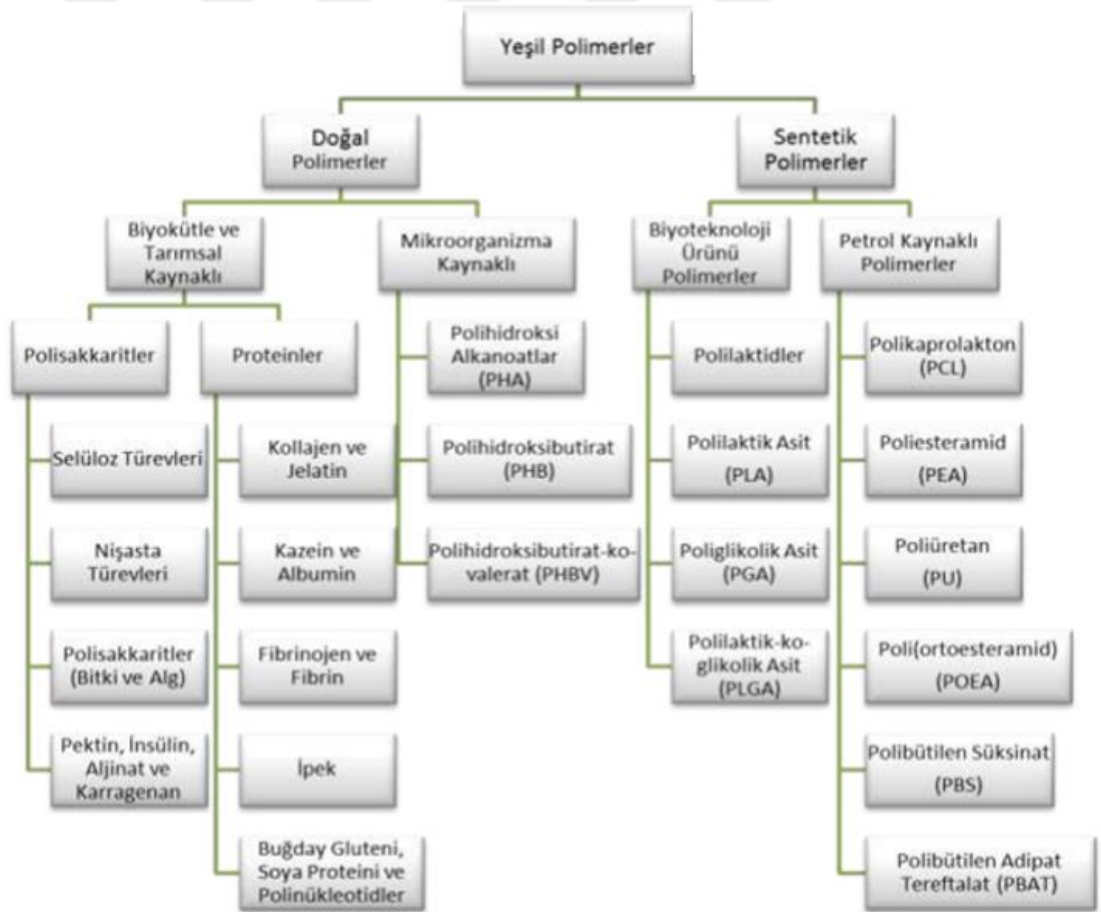
### 1.5.1 Biyopolimerlerin Sınıflandırılması

Biyopolimerler, doğal, sentetik ve mikrobiyal olarak üç ana başlıkta toplanır.



Şekil 1.3 Biyopolimerlerin Gruplandırılması

Doğal olan biyopolimerleri de içine alan yeşil polimerlerin sınıflandırılması Şekil 1.4’de gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Yeşil biyopolimerler

Kitosan polimerleri, yeşil polimerler başlığı altında, biyolojik ve kimyasal olarak üretilmektedir.

Biyopolimerler, işlevsel özelliklere sahiptir. Bu alanda stabilizatör, bağlayıcı, jelleştirici, bağlayıcı, kayganlaştırıcı, ilaç taşıyıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ekonomik olarak katkı sağlamış ve kullanım artışı göstereceği gözlenmektedir (Varlık vd., 2004).

Omurgalı hayvanların dış iskeletinden elde edilen kitosan ile elde edilen doğal kaynaklı bir polisakkarittir. Biyobozunur olan kitosan biyopolimerler, alerjik ve toksik değildir. Bu nedenle gıdalarda kullanımı güvenilir bir antioksidandır.

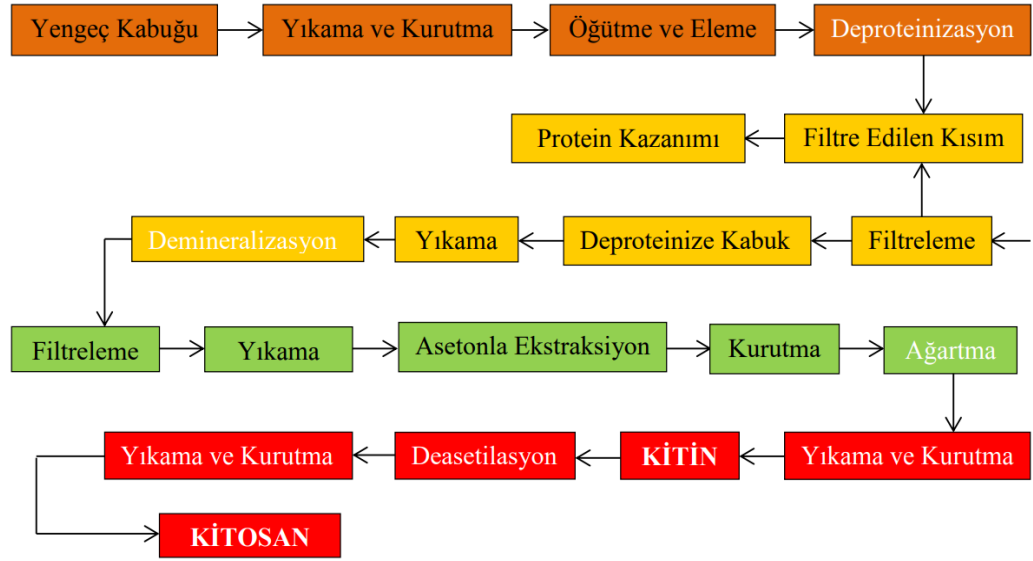
Biyopolimerlerin eldesinde deasetilasyon derecesi yükseldikçe antimikrobial etkisi yükselmektedir. Kitosan, nötral ve bazik pH'da düşük çözünme, asidik ortamda ise yüksek çözünme özelliği gösterir. Bu durumda gıdalar için oldukça endüstriyel bir kullanım olanağı kitosan için yüksektir (Harrigan, 1998).

## **1.6 Karadeniz'de Bulunan Bazı Kabuklu Su Ürünleri**

Artan teknoloji ile canlıların diyet besin bilinci gelişmiş, bu durumda su ürünlerinin gerek avcılık, gerek yetiştiricilik gerekse de saklama metotlarının gelişmesini sağlamıştır.

Şimdiki yüzyılda artık avlanabilecek balık miktarı kritik seviyelere ulaşmıştır. Sevindirici kısım ise yetiştiriciliğin giderek gelişmesi yönünde olmuştur. Su ürünlerinden kabuklular ise diğer su canlıları kadar öneme sahip olmasının yanında ülkemiz denizlerinde de bulunmaktadır. Ülkemiz denizlerinde 20 tür kabuklu canlı insan gıdası olarak kullanılır. Özellikle çok fazla tüketilen kara midye ve istiridye üzerinde araştırma vardır (Karakoç, 2020; Shpigel vd., 1991; Stirling ve Okumuş, 1994).

Kitin birçok kaynaktan elde edilebilir ancak ticari olarak sucul omurgasızların dış iskeleti tercih edilmektedir. Bunun temel nedeni, yengeç ve karides gibi deniz kabukluları gıda atığı olarak açığa çıkmakta ve kolay ulaşılmaktadır. Deniz kabuklularının dış iskeletinde %15-40 oranında  $\alpha$  kitin bulunur (Taşar, 2015).



Şekil 1.5 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından kitosan üretimi prosesine ait akış şeması (Gökçe, 2008; Meyers vd., 1989)

Kitin üretiminde Karadeniz’de kullanılan kabuklulardan bazıları; mavi yengeç, kerevit ve beyaz kum midyesi olarak sıralanabilir.

Mavi yengeç; *Callinectes sapidus* ticari açıdan önemli olan yengeç türüdür (Türeli vd., 2001). Türkiye kıyı sahilleri dikkate alındığında Akdeniz ve Ege’de önemi artmaktadır. Endüstrisi gelişmiş ülkelerde yenilebilir et kalitesi bakımından yüksek öneme sahip yengeçler ve atıkları farklı tip ürünler olarak kullanılmaktadır. Bunlar karşımıza yengeç eti, bütün kullanımı ve atıklarının kullanımı şeklinde çıkmaktadır. Atıklarından, yengeç kabukları kitin eldesinde, atık et ve sakatatları diğer bazı hayvanların beslenmesinde kullanılmaktadır. (Paul ve Haefner, 1985).

Kerevit; tatlı su istakozları olarakta bilinen kerevit, ülkemizde iki doğal tür ile temsil edilir. Bunlardan ilki Türk kereviti, *Pontastacus leptodactylus* (Eschscholtz, 1823) türünün Türkiye’deki habitatı ülkemizin Kuzey Anadolu ve Trakya’da, Orta ve Batı Anadolu’dadır (Geldiay ve Kocataş, 1970; Holthius, 1961). *Pontastacus spp.* Dünya’da ise, Doğu Avrupa’dan Türkmenistan’a kadar, başta Rusya ve Ukrayna içsuları, Karadeniz, Baltık Denizi ve Hazar Denizi’ne bağlanan tatlı su kaynakları, orta ve aşağı Tuna Havzası göl ve nehirlerinde yaşam şansı bulmuştur. (Köksal, 1988). Bir diğer tür ise *Austropotamobius torrentium*’dur, Türkiye’nin kuzey batısında yer alan Velika Deresi, Madara Çayı ve Bulanık Deresinden tesbit edilmiştir (Harlıoğlu ve

Güner, 2007). Habitatı Avrupa olarak bilinen bu türün sonradan mı taşındığı yoksa yerli tür mü olduğuna dair kesin bir bilgi bulunmamaktadır.

Beyaz Kum Midyesi; 1800'lü yıllarda İtalya kıyılarında ilk kez rastlanan beyaz kum midyesi küçük bir konserve fabrikası aracılığı ile tüm ülkeye yayılmıştır (Frogia, 1989). Ülkemizde Karadeniz ve Marmara'da geniş popülasyon sahip beyaz kum midyesinin ilk kez 1986'larda taze olarak ihracatına başlanmışken, sonraki yıllarda işlenerek ihracatı devam etmiştir. Diğer kabuklularda olduğu gibi atıkları kullanılabilir. Çalışmamızın konusu olan kitosan eldesi beyaz kum midyesi kabuklarından da elde edilmektedir.



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Teknolojinin hızlı gelişimi, sanayileşmede ki artış, insanoğlunu topraktan uzaklaştırmış toplu şehir hayatına yönlendirmiştir. Bu durum toplu tüketim alışkanlığını da beraberinde getirmiştir. Beslenme de toplu tüketime yönelme ile geçmişten günümüze üzerinde çalışılan gıda muhafaza yöntemlerinde yenilik ihtiyacı oluşturmuştur. Gıdaların korunması sürecinde son dönemlerde kitosan akademik çalışmalarda güçlü bir yer bulmuştur. Kitosan üzerinde yapılan çalışmalarda bu denli hızlı ilerlemesindeki önemli neden, gıdalar da önemli bozulma nedenlerinden olan mikroorganizmal faaliyetler üzerindeki kısıtlayıcı etkisidir.

Bostan vd. (2007), kitosanın antimikrobiyal etkisi üzerine yaptıkları çalışmada, kitosanın bu etkisinin pozitif yüklü olması ve negatif yüklü hücre zarına bağlanarak fonksiyonunu bozduğunu ifade etmişlerdir. Bunun yanı sıra, sitoplazma sıvısının dışarı çıkışını sağlamasına karşı hücre içine madde girişini baskıladığını; ortamdaki serbest suya bağlanarak enzim aktivasyonunu durdurduğunu; DNA ile kompleks oluşturarak transkripsiyonu engellediğini ifade etmişlerdir.

Chhabra (2004), istiridyeler üzerinde yaptığı çalışmalarda farklı kitosan konsantrasyonlarına ait çözeltileri uygulamıştır. Sonuç olarak kitosan konsantrasyonu artıkça oksidasyonu daha fazla engellediği ve mikroorganizmal gelişimi daha fazla engellediği bilgisine ulaşmıştır.

Alak vd. (2010)'de, *Sarda sarda* ile yaptıkları çalışmalarda kitosan biyobozunur film ile antimikrobiyal etkinin arttığı ve saklama süresinin uzadığını belirlemişlerdir. Bir başka çalışmada farklı moleküler ağırlığındaki kitosan oligomerleri ve kitosanın 7 farklı gram negatif ve 4 farklı gram pozitif bakteriye karşı antibakteriyel etkisini araştırmışlardır. Çalışmada kitosanı çözdürmek için asetik asit kullanılmış, kitosanın kitosan oligomerlerinden daha iyi antibakteriyel etkiye sahip olduğunu ve %0,1 kitosan varlığında gram pozitif bakteriler üzerine kitosanın antibakteriyel aktivitesinin, gram negatif bakterilerden daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir (No vd., 2002).

Tsai vd. (2002), karideslerden elde edilen %0,2; %0,5 ve %1 konsantrasyonlarında kitin ve kitosanın buzdolabında depolanan somon filetolarının mikrobiyal kalitesi üzerine etkisini 10 gün süreyle araştırmışlardır. Çalışmada değerlendirilen kitin ve kitosanın antibamikrobiyal özelliklerinin benzer olduğunu belirtmişlerdir. Buna ek olarak deasetilasyon derecesi arttığında hem kitinin hem de kitosanın antibakteriyel aktivitelerinin arttığını tespit etmişlerdir. Bakteriler üzerine kitosanın öldürücü etkisinin, mantarlardan daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir.

Bir diğer çalışmada farklı viskozite ve deasetilasyon derecesine sahip kitosanların antimikrobiyal etkinliğini araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre asitte ve suda çözünabilir iki farklı kitosanın asetik asitte çözdürmüşlerdir. Kitosanın antimikrobiyal etkisi kitosanın özelliklerine ve mikroorganizmanın türüne bağlı olduğunu bildirmişlerdir (Jung vd., 2010).

Hammond (2004), ise *Sarda sarda* örnekleri ile yaptığı çalışmada mikroorganizma gelişimi ve oksitlenmede engelleyici özellik gösterdiği sonucuna ulaşmış fakat ürün renginde olumsuzluk açığa çıktığını ifade etmiştir. Ayrıca kitosanın molekül ağırlığının muhafaza süresinde ve duyuşal değerlendirmede farklı sonuçlar ortaya koyduğunu belirtmiştir. Nicholas (2003) da, Atlantik salmonları ile yaptığı çalışmada aynı sonucu elde etmiştir.

Souza vd. (2010), 0°C’de 2 hafta *Salmo salar* örneklerini farklı yoğunluklarda kitosana maruz bırakmış ve bakteri gelişimlerini takip etmişlerdir. 1 haftanın sonun da kontrol grubu ile karşılaştırılan kitosan ile kaplı örneklerde anlamlı bir şekilde bakteriyel gelişimin engellediği rapor edilmiştir.

Runfeng ve Li’de (2011) ot sazanları ile yaptıkları çalışmalarda buzdolabı iç sıcaklık değerinde taze vakumlanarak depoladığı ve %1’den %3’e kadar farklı konsantrasyonlarda kitosan uygulamıştır. Kitosan uygulamasına bağlı olarak bakteriyel bozulmaya bağlı açığa çıkan toplam uçucu baz karakterli azot miktarında azalma tespit etmiştir. Çalışmada optimum kitosan konsantrasyonunun %2,0 olduğu sonucuna varmış, daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu sonuçlara ulaşmıştır.

Roller ve Covill (2000)’e göre kitosan ile yapılan kaplamada saklama için bekletilen

sıcaklık önemlidir. Asit marifeti ile çözdürülen kitosan ile sarılan karideslerde sıcaklık artışına bağlı olarak kitosan etkinliğinin azaldığını raporlamışlardır.

Shahidi vd. (2002), işlem görmüş ringa balığına değişen yoğunluklarda (14 cP, 57 cP, ve 360 cP) kitosan uygulayarak antioksidan etkisini incelemiştir. Elde ettiği sonuçları yapay olarak elde edilen antioksidanlar ile karşılaştırmıştır. Yapay antioksidanlara göre %50'den fazla oranda kitosan uygulamasında olumlu sonuçlarını rapor etmiştir.

Ahn ve Lee (1992)'de yaptıkları çalışmada düşük tuzlama ve su oranı düşürülmüş istavritlerde kitosan kaplama yapmış ve 5°C' de 1 aya yakın sürede depolamıştır. İlgili süre sonunda toplam asit karakterli nitrojen miktarında deney grubunda kontrol grubuna oranla yüksek düşüş tespit etmiştir. Aldığı sonuçlar doğrultusunda istavrit muhafazası için kitosan kaplamanın uygun ve yeterli olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Jeon vd. (2002), *Gadus morhua* ve ringa balığının 2 hafta 4°C bekletmiştir. Bekletme işleminden önce molekül ağırlıkları ve konsantrasyonları değişen kitosan uyguladığı deney grupları oluşturmuşlardır. Duyusal testler ve TVB-N, TMA, TMA-O testlerinde bakteri sayısında anlamlı ( $p<0,05$ ) azalma ifade edilmiştir. Bunun yanı sıra, levrekler üzerindeki çalışmalarında da kitosan bazlı filmlerin etkinliğinde aynı sonuçlara ulaşmıştır.

Mohan vd. (2011), %1 ve %2 kitosan ile kaplanmış sardalye balığını 2°C'de saklamış ve 12 gün saklama işlemini sürdürmüştür. %1 kitosan uygulanan grupların total MAB değeri saklama sonrası 7,6 log<sub>10</sub> kob/g olarak belirlenmiştir. Bu değer %2 kitosan uygulamasında ise 7,3 log<sub>10</sub> kob/g olarak kaydedilmiştir. Alınan sonuçların kitosan kaplamanın antimikrobiyal etkisinin olumlu olduğunu ortaya koymuştur.

Fan vd. (2009), yine sazan balıkları ile çalışmış, kitosan uygulamasından sonra -3°C'de muhafaza etmiş ve 1 aylık sürenin sonunda total MAB değerlerinin yine altında kaldığını rapor etmiştir. Saklama sürecinin üzerinden geçen bir haftanın sonunda deney grupları ile kontrol grubu arasında 2 log'luk fark tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ).

López vd. (2005) ve Jeon vd. (2002), yapmış oldukları çalışmalarında Fan vd. (2009) sonuçlarına benzer bir sonucu balık köfte ve ringa balıklarında yaptıkları kaplamada

da elde etmiştir. Sazan balıklarının %1 ve %2 kitosan ile kaplamıştır. Kontrol grubu ile deney grupları karşılaştırmasını yapmış PAB sayısı saklama döneminde kontrol grubunda artmıştır ( $p<0,05$ ). Aynı değerlendirme kontrol grubu örnekleri içinde yapıldığında anlamlı bir fark gözlenmemiştir ( $p>0,05$ ).

Duan vd. (2010), Amerika’da *Ophiodon elongatus* filetoları üzerinde yapılan kitosan kaplama ile muhafaza işlemi gerçekleştirilmiştir. 21. Günün sonunda PAB değeri 7  $\log_{10}$  kob/g değerini aşarken kontrol grubunda 1 haftada bu değere ulaştığı raporlanmıştır. Mevcut sonuç kitosanın yeterliliğini ortaya koymuştur.

Yapılan litaretür taramasına kitosanın preparatları asit ile hazırlandığında antimikrobiyal etkisinin arttığı bilgisine ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra Kyra vd. (1997), TVB-N değeri, balıklarda bozulmada belirleyici olarak kullanılan testlerden biridir. TVB-N değeri bakteri marifeti ile yükselmekte olduğunu ifade etmiştir. Bu değer 35-40mg TVB-N/100g ulaştığında balık eti bozulmuş olarak kabul edilir.

Muşabak (2008)’de yaptığı çalışmada sardalyeleri kitosan ile muhafaza ettiğinde TVB-N değerinin iz miktarda kaldığını ifade etmiştir. Jeon vd. (2002) de, 2 haftalık kitosan kaplamada morina balıklarında, test değerini %35-55 arasında azaldığını belirtmiştir.

Balık bozulmalarını tespit eden bir diğer test değeri de TBA değeridir. TBA değeri yağların oksidasyonu hakkında bilgi verir. Ojgah vd. (2010), gökkuşağı alabalıkları ile yaptıkları çalışmada, gökkuşağı alabalıklarını kitosan biyobozunuru ile kaplamış ve dondurucuda muhafaza etmiştir. Rapor ettikleri sonuca göre kitosan kaplı balıklarda TBA değeri, kaplama yapılmayan balıklara göre daha düşüktür. Jeon vd. (2002), soğuk muhafazada tutulan balık filetoları üzerinde, Fan vd. (2009), Sazan balığı kitosan kaplamada TBA değerinin düşük olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Su ürünleri, sahip olduğu doymamış yağ asitleri, yüksek protein yapıları ve yüksek su oranları nedeniyle çabuk bozulma eğilimindedir. Bu nedenle balıklar, arzun karşılanması ve tüketiciye ürünün ulaşması sırasında soğuk zincir uygulaması önemlidir. Bozulma oranı yüksek ürünlerin dağıtım ve depolamasında soğuk zincir uygulamasının önemi 1985 yılında Timur tarafından ifade edilmiştir.

Cemeroğlu (1986), gıda muhafazalarında yaygın olarak kullanılan soğukta muhafaza yöntemi alabalıklar içinde enzimatik ve mikroorganizmalara bağlı bozulmaları engellemek için kullanılır.

Bingöl (1980), balık eti soğuk muhafaza yöntemleri ile kalitesinde düzenleme yapılamaz ancak maksimum kalite ile saklanması sağlanabilir. Balıkların vücut kütle indeksi azaldıkça saklama süresinin uzadığı görülmüştür. Su ürünleri genellikle 0 ile 5°C'de arasında ve nisbi nemin %90 ile %95 arasında olduğu saklama koşullarında 1 hafta ile 1 ay arasında saklanabileceğini rapor etmiştir.

Anon (1976), soğuk muhafazada 4 farklı etkinin önemine dikkat çekmiştir. Bu etkenlerin sıcaklık, nem, hava hızı ve havalandırmadır. Bu etkenler de balık büyüklüğü ve balık türü etkilidir.

Kaba vd. (2009), dumanlama ile saklama teknolojisinde su ürünlerinde bozulmaya neden olan mikroorganizmaların yok edilmesi ya da belirli bir sınır içerisinde tutulmasını sağlamayı amaçlar. Dumanlama teknolojisinde, ağaç kabukları ve tuz kullanılmaktadır. Dumanlama tekniği ile muhafazanın temel amaçlarında biri de balık etinde aromayı da artırmaktır.

Gülyavuz vd. (1999), dumanlamada temel prensip, suyun evaporasyonu ve antibakteriyel içeriğin balık etine kazandırılmasıdır. Daha önceki çalışmalar ile ortak olarak elde edilen sonuç, ürüne tat-koku, koruyucu etkisinin artırılması ve görsel katkı sağlanmasıdır.

Jiang vd. (2010), balık derisinden elde ettikleri kaplama materyaline sodyum ve potasyum tuzlarını ilave etmiş ve karides üzerindeki etkisini, oksijenli solunum yapan ve tuza dirençli bakteriler üzerindeki etkisini incelemiştir. Soğuk ortamda bekletilen kontrol grubu karideslere göre deney grubu karideslerde bakteri yükünün anlamlı ölçüde azaldığını rapor etmiştir. Raporda raf ömrünün de 2 hafta kadar uzatıldığı belirtilmiştir. Ayrıca renk değişimi de raporda olumludur.

Heu vd. (2010), göre, beyaz etli balık atıklarının ezilmesi ile elde edilen jelatinden elde ettikleri kaplama materyalini somon balıklarına uygulamıştır. Buzdolabı koşullarında

sakladıkları kaplanmış balıklarda nem kaybının azaldığı ve TVB-N değerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. TVB-N değerindeki düşüş ile yağ asitlerindeki kaybın azaldığı ve balığın doğal renginin korunduğu çalışma sonucuna eklenmiştir.

Gomez vd. (2009), yaptıkları çalışmada esansiyel yağlarla zenginleştirilen ve balık kaplama materyalleri kitosan biyobozunur filmleri kullanmıştır. Hazırladıkları biyobozunur filmi somonlara uygulamışlardır. Uygulama sonunda gram negatif ve gram pozitif bakterilerin gelişiminin somon balıkları üzerindeki gelişimi azalttığını belirtmişlerdir.

Hong vd. (2009)'da yaptıkları çalışmalarda narenciye çekirdekleri ve yeşil çay özütlerinden elde ettikleri karışımın jetatin kaplaması olarak domuz etine uygulamış ve domuz eti üzerinde gram negatif *E. coli* bakterisinin üremesini engellediğini tespit etmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kitosan Kaynağı Avcılık Atıkları

Çalışmada kitosan üretimi için su ürünleri avcılık faaliyetleri sonrası hedef dışı ürün olarak ıskartaya ayrılan *Eriphia verrucosa* (Forskål, 1775), *Pachygrapsus marmoratus* (Fabricius, 1787) ve *Carcinus aestuarii* (Nardo, 1847) yengeç türlerinin olduğu karışık atıklar kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Avcılık atığı yengeç kabuk materyali

##### 3.1.2 Gökkuşığı Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)

Çalışmada balık materyali olarak gökkuşığı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Gökkuşığı Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*)

Dünya’da ve ülkemizde kültürü yapılan en yaygın ve indikatör bir tür olan gökkuşığı alabalığı Salmonidae familyasının *Oncorhynchus* cinsinin bir türüdür. Hızlı gelişen bir tür olduğu için 12 aylık periyotta ortalama 250-300 g’a ulaşmaktadır. Doğal ortamlarda bu balığın 12 yıla kadar yaşadığı ve 150 cm boya ulaştığı bilinmektedir. Gökkuşığı alabalıkları ırmaklarda ve göllerde de yaşarlar, ancak en çok berrak ve hızlı akan dereleri tercih ettikleri bilinmektedir. Diğer alabalık türlerine oranla çevre koşullarına çok iyi uyum göstermektedirler. Beslenme yönünden karnivor olup vücudun üzerinde küçük ve değişik pullarla kaplı olduğu için benekli bir görünüme sahiptirler. (Özdemir, 1996; Tekelioğlu, 2005).

## 3.2 Metod

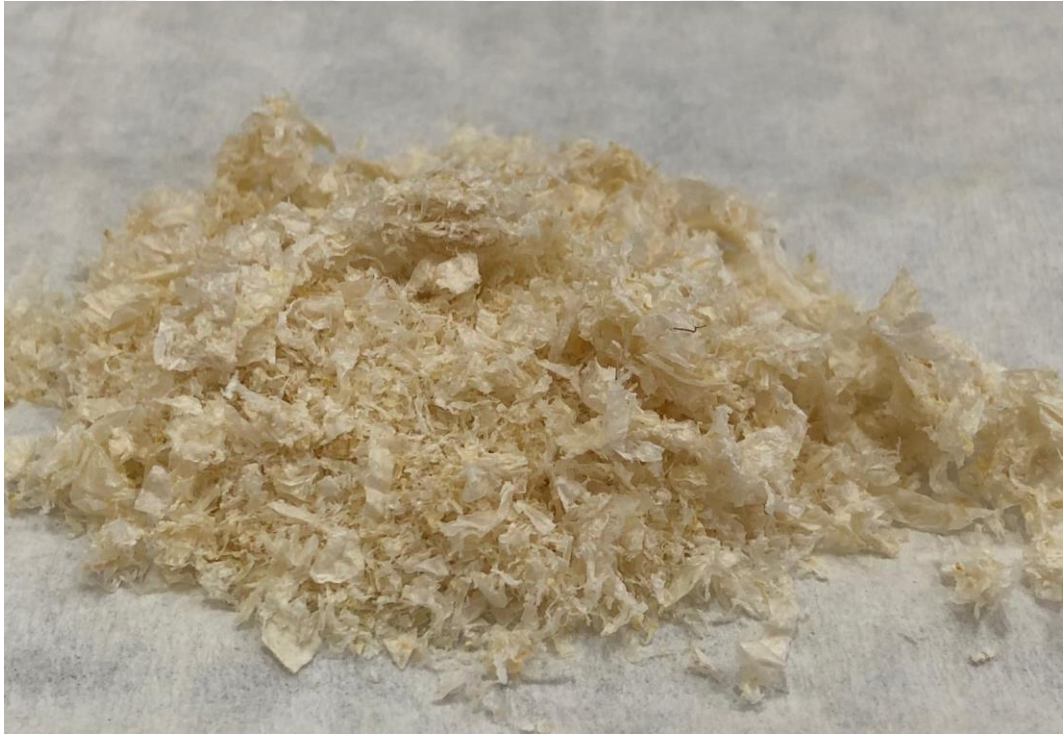
### 3.2.1 Yengeç Kabuğu Materyalinin Hazırlanması

Çalışmada kabuk materyali olarak Karadeniz’de su ürünleri avcılığı yapan balıkçıların ağlarına takılan ve hedef dışı av olarak ıskartaya atılan yengeç kabukları bölgedeki balıkçı barınaklarından temin edilmiştir. Toplanan bu atıklar, strafor kutular içerisinde Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi araştırma laboratuvarına getirilmiştir. (Şekil 3.1).

Laboratuvara getirilen örneklerin öncelikle kabukları ayrılmış, ayrılan kabuklar saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutularak kitosan üretimi için hazır hale getirilerek buzdolabında muhafaza edilmiştir (Şekil 3.1).

### 3.2.2 Yengeç Kabuklarından Kitosan Sentezi

Yengeç kabuklarından kitosan eldesi, Kadak (2017)'nın uygulamiş olduğu metoda göre yapılmıştır. Sırasıyla demineralizasyon, deproteinizasyon, dekolorizasyon işlemleri gerçekleştirilerek ham kitin ekstrakte edilmiş ve deasetilasyon işlemi uygulanarak nihai ürün olan kitosan elde edilmiştir. Deproteinizasyon işlemi için NaOH ile 6 saat süreyle, demineralizasyon için HCl ile 6 saat süreyle, dekolorizasyon işlemi için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl ile 30dk reaksiyona tabi tutularak kitin elde edilmiştir. Tüm aşamaların sonunda kabuk materyali saf su ile yıkanmış ve etüvde 60°C'de 1 gece kurutulmuştur. Son aşamada 1:1 NaOH ile 120°C'de reaksiyon uygulanarak yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan elde edilmiştir. Elde edilen bu kitosanlar etüvde 60°C'de 1 gece kurutulmuştur (şekil 3.3).



şekil 3.3 Kitosan

### 3.2.3 Kitosanın Fizikokimyasal Karakterizasyonu

#### 3.2.3.1 Verim

Kitosan eldesi kapsamında kimyasal muameleye tabi tutulan karışık yengeç kabuğu materyallerinin kuru halde öncesi-sonrası tartımları 0,1 mg duyarlı hassas terazi ile tartılmak suretiyle ağırlık değişimleri belirlenmiştir. Kayıt edilen ağırlık değişimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanması suretiyle kitosan eldesinin % verim değerleri hesaplanmıştır.

$$\% Verim = \frac{Son\ Tartım}{İlk\ Tartım} \times 100 \quad (3.1)$$

#### 3.2.3.2 Deasetilasyon derecesi

Kitosanın en önemli fizikokimyasal özelliklerinden bir tanesi deasetilasyon derecesidir. Çalışmada elde edilen kitosanların deasetilasyon dereceleri elementel analiz yöntemiyle tespit edilmiştir.

*Elementel Analiz:* Elementel Analiz cihazı yaklaşık 1000°C yüksek sıcaklıkta mg düzeyinde tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yüksek saflıktaki Oksijen gazı (O<sub>2</sub>) ile yakarak içerdiği Karbon (C), Hidrojen (H) ve Azot (N) elementlerini yüzdesel olarak, kromatografik yollarla tayin eden cihazdır. Cihaz; kromatografi kolonu, adsorpsiyon filtreleri, reaktörler ve oto örnekleyici olmak üzere 4 kısımdan oluşmakta ve cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum (He) gazı kullanılmaktadır. Çalışmamız kapsamında Eurovector marka EA-3000 Single model cihazla ölçüm yapılmıştır.

$$\%DA = 1 - \left( \frac{6,875 \times (C+N)}{1,7143} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

#### 3.2.3.3 Nem ve ham kül tayini

Nem ve ham kül analizleri AOAC (1990) yöntemine göre yapılmıştır. Örnekler etüvde kurutulup desikatörde soğutulduktan sonra darası alınan porselen krozelere, yaklaşık 0,5g tartılarak konmuştur. Porselen krozeler etüve yerleştirilmiş ve 103°C’de yaklaşık

4 saat süreyle sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Daha sonra örnekler desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına geldikten sonra 0,1mg duyarlı hassas terazide tartılmıştır.

Ham kül tayini için örnekler yakma fırınına yerleştirilmiş ve 550°C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar yakılmış ve desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Analiz sonucunda örneklerin kuru madde ve ham kül oranları % olarak aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$Kuru\ madde\ (\%) = \frac{(Dara + Kuru\ madde) - Dara \times 100}{Örnek\ miktarı} \quad (3.4)$$

$$Ham\ kül\ (\%) = \frac{(Dara + Ham\ kül) - Dara \times 100}{Örnek\ miktarı} \quad (3.5)$$

#### 3.2.3.4 Renk tayini

Renk ölçümlerinde, Calder (2003)’in belirttiği Hunter Lab renk ölçüm sistemine göre (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA) cihazı kullanılarak  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerleri kaydedilmiştir. Her ölçüm için en az 5 farklı alandan ölçüm yapılmak suretile analiz gerçekleştirilmiştir. Analize öncesinde cihaz beyaz ve siyah plaka kullanılarak kalibre edilmiştir.

HunterLab ölçüm sistemine göre sonuçlarda;

‘ $L^*$ ’ değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk),

‘ $+a^*$ ’ değeri kırmızı; ‘ $-a^*$ ’ değeri yeşil rengi,

‘ $+b^*$ ’ değeri sarı ve ‘ $-b^*$ ’ değeri mavi renkleri temsil etmektedir.

### **3.2.3.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi**

Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir. Kitosanın kızılötesi karakterizasyonu Bruker marka Alpha Platinum ATR model cihaz ile yapılmıştır. Ölçüm için herhangi bir ön hazırlık yapılmayan kitosan numunesi cihaza yerleştirilerek spektrum değerleri okunmuştur.

### **3.2.3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi**

SEM’de incelenecek numunelerin yüzeyi Cressington Sputter Quater 108 Auto cihazında püskürtme yöntemiyle Altın-Paladyum (Au/Pd) kaplanmıştır. İnorganik olmayan materyaller için yapılan bu kaplama işlemi ile maddelerin iletken olmayan yüzeyleri iletken hale getirilmiştir. Kaplama aşamasında örnekler vakum altına alınarak numunenin özelliğine göre değişen akım ve süre ayarı yapılarak (45 saniye) Au-Pd tabakası ile kaplanması sağlanmıştır. Daha sonra FEI marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskop cihazı ile yüksek vakum altında farklı kV değerlerinde 500-80000x büyütme aralığında görüntüleme yapılmıştır.

### **3.2.3.7 X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) analizi**

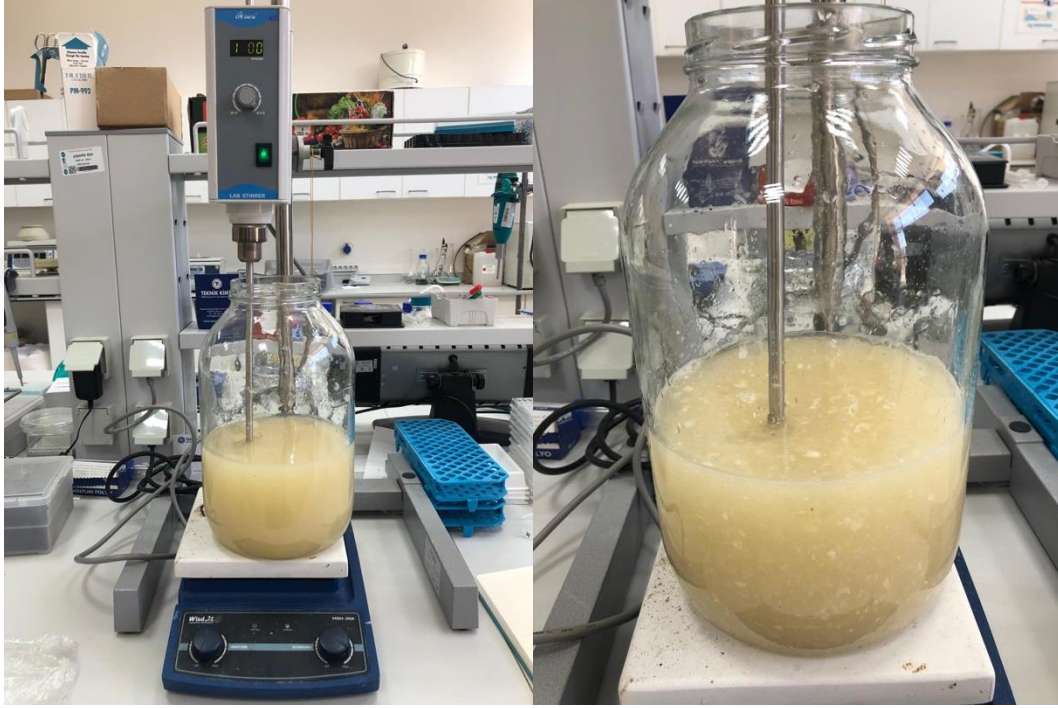
X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışını kırınım analizi, Bruker marka cihaz kullanılarak 5-50  $2\theta$  değerleri arasında tarama yapılarak elde edilmiştir.

### **3.2.4 Alabalık Filetolarının ve Kitosan Çözeltilisinin Hazırlanması**

Gökkuşağı alabalığı hasat edilir edilmez soğuk zincir altında strafor kutularda buzla kaplanarak laboratuvara getirilmiştir. Balıkların boy ve ağırlık ölçümleri yapıldıktan sonra hızlı bir şekilde iç organları ve baş uzaklaştırılarak fileto çıkarılmıştır. Balıkların

ortalama boy ve ağırlıkları  $30,00 \pm 1,2$  cm ve  $371,50 \pm 22,30$  g olarak ölçülmüştür. Tüm bu işlemler soğuk ortamda yapılmıştır.

Kitosan çözeltisi için %1 asetik asitte %0,5 ve %1 kitosan çözündürülerek çözelti hazırlanmıştır.



Şekil 3.4 Kitosan Çözeltisi

### 3.2.5 Alabalık Filetolarının Kitosan Çözeltisi ile Muamelesi ve Paketleme

İlk gün analizleri için örnek ayrıldıktan sonra, gökkuşağı alabalığı filetoları 2 gruba ayrılmıştır. 1. grup kontrol grubu olup hiçbir işlem yapılmadan strafor tabaklarda streç film ile kaplanmıştır. 2. grup ise 10 dakika süre ile kitosan çözeltisinde (1:1,5 Balık: Çözelti oranı) bekletilmiş ve daha sonra çözeltiden çıkartılan filetolar süzdürülerek strafor tabaklarda streç film ile kaplanmıştır (Şekil 3.6). Tüm bu işlemler soğuk zincir altında gerçekleştirilmiştir. Paketlenen fileto örnekleri  $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanarak 3 günde bir doku ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 Paketlenmiş Gökkuşığı Alabalığı Filetoları

### 3.2.6 Depolama Süresince Balık Filetosunda yapılan Renk Analizleri

Farklı konsantrasyonlarda kitosan ile muamele edilen gökkuşığı alabalığı filetolarının boz dolabı şartlarında 18 gün süreyle depolanması süresince renk değişimleri 3 günde bir olacak şekilde Calder (2003)'in belirttiği Hunter Lab renk ölçüm sistemine göre (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA) cihazı kullanılarak  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerleri kaydedilmiştir. Her ölçüm için en az 3 farklı noktadan ölçüm yapılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Analize öncesinde cihaz siyah ve beyaz plakalarla kalibre edilmiştir. Analizde değerlendirmeye alınan Chroma, Hue ve Whiteness değerleri  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerleri kullanılarak aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

HunterLab ölçüm sistemine göre sonuçlarda;

' $L^*$ ' değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk),

' $+a^*$ ' değeri kırmızı; ' $-a^*$ ' değeri yeşil rengi,

' $+b^*$ ' değeri sarı ve ' $-b^*$ ' değeri mavi renkleri temsil etmektedir.

$$Chroma = \sqrt{(a^2 + b^2)} \quad (3.6)$$

$$Hue = \arctan \frac{b^*}{a^*} \quad (3.7)$$

$$Whiteness = 100 - \sqrt{(100 - L^2) + a^2 + b^2} \quad (3.8)$$

### 3.2.7 Depolama Süresince Balık Filetosunda Yapılan Doku Analizleri

Farklı oranlarda yengeç kitosanıyla muamele edilmiş gökkuşakğı alabalığı filetolarının buzdolabı koşullarında (+4°C) 18 günlük depolama süresince doku özelliklerindeki değişim üç gün aralıklarla Texture Analyser (TA- XT2I) cihazında yapılan ölçümlerle tespit edilmiştir (Şekil 3.7). Bu amaçla sertlik (hardness), kırılgnalık (springeness), iç yapışkanlık (cohesiveness) ve sakızimsılık (gumminess) değerleri cihazda okunarak kaydedilmiştir. Doku analizi ölçümleri için her bir alabalık filetosunun dorsal bölümünde yapılmıştır. Tüm ölçümler balıkların aynı bölgesinde yapılmıştır.



Şekil 3.6 Doku Analiz Cihazı

#### Doku Analizi Cihaz Koşulları:

- % 30 Comp. Rate
- 36 mm silindir prob
- Pre-test speed: 1 mm/sn
- Test speed: 1,70 mm/sn
- Post-test speed: 10,00 mm/sn
- Strain: % 40
- Time: 15 saniye
- Trigger force: 5,0 gr

### 3.2.8 İstatistik Analiz

Farklı konsantrasyonlarda kitosan uygulamaların, buzdolabı şartlarında 18 günlük muhafazası süresince renk ve doku özellikleri üzerine olan etkilerini belirlemek amacıyla yapılan analiz sonuçları, SPSS 23 paket programında Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.



## 4. BULGULAR

### 4.1 Kitosan Eldesi ve Karakterizasyonu

Batı Karadeniz bölgesi avcılık faaliyetleri sonrasında ıskartaya ayrılan yengeç atıklarından elde edilen kitosana ait fizikokimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kitosanın fizikokimyasal analiz sonuçları

| Parametreler               |                       | Sonuçlar    |
|----------------------------|-----------------------|-------------|
| Verim (%)                  |                       | 9,26±0,85   |
| Nem (%)                    |                       | 1,57±0,06   |
| Ham Kül (%)                |                       | 0,91±0,02   |
| Deasetilasyon Derecesi (%) |                       | 86,29       |
| Elementel Analiz (%)       | C                     | 40,935±0,62 |
|                            | H                     | 7,053±0,17  |
|                            | N                     | 7,617±0,14  |
| Renk                       | <i>L</i> <sup>*</sup> | 75,50±2,09  |
|                            | <i>a</i> <sup>*</sup> | 7,76±0,22   |
|                            | <i>b</i> <sup>*</sup> | 13,04±0,74  |
|                            | <i>Chroma</i>         | 13,33       |
|                            | <i>Hue</i>            | 1,36        |
|                            | <i>Whiteness</i>      | 72,44       |

Tablo 4.1’de görüldüğü üzere fizikokimyasal değerlendirme için verim, nem, ham kül, deasetilasyon derecesi, renk ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Kitosanın verimi; yengeç atıkların temin edilmesinden kitosan üretimine kadarki tüm işlemlerin sonrasında kuru ağırlık değerlerinin ölçülmesiyle hesaplanmıştır. Buna göre atık olarak yerel balıkçılardan temin edilen yengeç kabuklarının kimyasal yöntemle kitosan elde edilene kadarki tüm işlemler sonucunda verimi %9,26 olarak tespit edilmiştir.

Mevcut çalışma verilerine benzer olarak Naznin (2005) güney Doğu Asya bölgesinde su ürünleri avcılık atıklarından kitosan elde etmiş ve verimini %15-30 arasında

olduğunu belirtmiştir. Bir diğer çalışmada İran'ın kuzey bölgesinde kabuklu su ürünleri atıklarından kitosan ekstrakte ettiğini ifade eden araştırmacılar verim değerini %15,25 olarak bulmuşlardır (Alishahi vd., 2011). Demir vd. (2016), yengeç kabuklarından kitosan elde etmişler ve verim değerini %11,73 olarak belirlemişlerdir. Bir diğer araştırmaya göre Karadeniz bölgesinden avlanan yengeç kabuklarından kitosan elde etmişlerdir, bu çalışmaya göre verim değerini %8,28 olarak belirlemişlerdir (Kadak, 2017). Ahing ve Wid (2016), yapmış oldukları çalışmada su ürünleri yaş kabuklularından kitosan elde etmişler ve verim değerini %4,09 olarak tespit etmişlerdir. Diğer araştırmacıların çalışmalarında elde ettikleri sonuçların tamamı değerlendirildiğinde farklı sonuçların olduğu gözlenmektedir. Bu farklılıkların kitosan ekstraksiyon metoduna, işlem basamakları arasındaki kayba ve tür farklılıklarına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Araştırmada elde edilen bir diğer parametre nem ve ham kül değeridir. Araştırma sonucunda elde edilen kitosanların nem ve ham kül değeri sırasıyla %1,57 ve %0,91 olarak tespit edilmiştir (Kadak, 2017; Khan vd., 2002; Puvvada vd., 2012). Diğer araştırmacıların yapmış olduğu çalışmalarda nem içeriğinin %1,7-9,34; kesin kalite kriterlerinden biri olan ve %1'in altında olması istenen ham kül içeriğini ise %0,8-3,02 arasında bulunmuştur (Altun vd., 2023; Gaikwad vd., 2015; Küçükgülmez, 2018; Mohammadi Aloucheh, 2019; No vd., 1995). Literatürdeki benzer çalışmalarda nem ve ham kül değerlerinde görülen farklılıkların ekstraksiyon yöntemi, tür ve uygulanan analiz metodu gibi sebeplerle olabileceği düşünülmektedir.

Kitosanın karakterizasyon parametreleri içerisinde en önemli olan özellik deasetilasyon derecesidir. Mevcut çalışmada elementel analiz verilerinden faydalanılarak hesaplanan deasetilasyon derecesi %86,29 olarak hesaplanmıştır. Deasetilasyon derecesi kitosanın diğer fizikokimyasal özellikleri üzerine de etkili olmaktadır. Yüksek ve düşük olma üzere iki farklı gruplandırma yapılan kitosanın deasetilasyon derecesi bu işleminin süresi ile doğru orantılı olarak artmaktadır (Tokatlı, 2016). Kitosanın deasetilasyon derecesine dair yapılan çalışmalarda bu aralığın %56-99 arasında olduğunu ifade etmişleridir (Demir ve Seventekin, 2009; Mohammed vd., 2013; No ve Meyers, 1995; Younes vd., 2012). Deasetilasyon işlemi esnasında uygulanan farklı sıcaklık, süre, kimyasal konsantrasyonu ve partikül boyutu

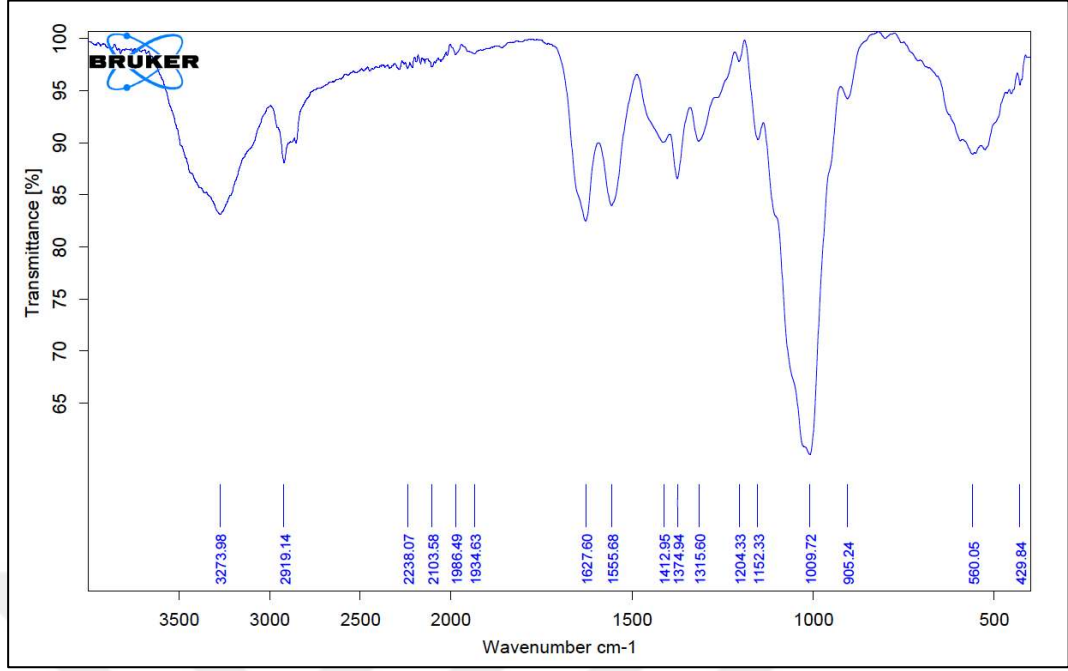
gibi sebeplerde değişiklik gösteren bu parametre başta viskozite ve moleküler ağırlık olmak üzere pek çok karakteristik özelliğini etkilemektedir (Altun, 2021; Kadak, 2017; Nouri vd., 2015).

Araştırmada elde edilen renk verilerine göre parlaklığı ifade eden  $L^*$  değeri 75,50; kırmızılığı ifade eden  $a^*$  değeri 7,76 ve sarılığı ifade eden  $b$  değeri 13,04 olarak tespit edilmiştir. Mevcut çalışmaya benzer olarak farklı araştırmacıların yapmış oldukları çalışmalarda  $L^*$  değerini 44-64,8;  $a^*$  değerini 1,8-8,2 ve  $b^*$  değerini ise 4,6-9,4 aralığında tespit etmişlerdir (Nouri vd., 2015; Rout, 2001). Ortalama renk sonuçları kullanılarak hesaplanan kroma, hue ve beyazlık verileri de sırasıyla 13,33; 1,36 ve 72,44 olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu veriler literatürde geçen verilerle benzerlik göstermektedir (Küçükgülmez vd., 2011; Seo, vd., 2007). Genel olarak renk sonuçları kitosanın deasetilasyon aşamasından önce yapılan dekolorizasyon işleminin metoduna, kullanılan ağartıcılara ve kabuk/çözelti oranına göre farklılık göstereceği düşünülmektedir.

#### **4.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) Analizi**

Mikrodalga bölgesi ile elektromanyetik spektrum arasında yer alan kızılötesi (IR) bölgesi ışık kaynağının farklı moleküller tarafından sağa ya da sola belirli bir açı ile yansıtılması prensibi ile çalışan FT-IR analizi, optik izomerler dışında tüm molekülleri birbirinden ayırt eder. Kızılötesi ışık dalga boyu  $450-4000\text{ cm}^{-1}$  arasında kalan ışık spektrum bölgesidir. FT-IR analizi ile organik bileşiklerin tespiti ve tanımlaması yapılabilmektedir.

Mevcut araştırmada ekstrakte edilen yengeç kabuğu kitosanlarının FT-IR analizi sonucu Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 FT-IR Analiz Sonucu

Çalışma kapsamında elde edilen kitosana yapılan FT-IR analizi sonuçlarına göre kitosan elde edilen kaynağa göre değişmekle birlikte  $400\text{ cm}^{-1}$  ile  $560\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler parmak izi pikleridir. Kitosanın  $\beta$  -1,4 glikosidik bağların gerilmesi ile ilişkilendirilen absorbans piki  $906\text{ cm}^{-1}$ , ana glukozamin gruplarının  $\text{C}=\text{O}$  şeklinde C2 pozisyonunu ifade eden pik  $1009\text{ cm}^{-1}$ , C-O-C şeklindeki bağları ifade eden halka yapı absorbans piki  $1152\text{ cm}^{-1}$ , C-CH<sub>3</sub> karbon-metil ve CH<sub>2</sub> metilen bağlarını ifade eden pikler  $1315\text{ cm}^{-1}$  ve  $1374\text{ cm}^{-1}$ , CH<sub>2</sub> metilen yapılarındaki gerilim titreşim piki olarak ifade edilen absorbans piki  $1412\text{ cm}^{-1}$ , C=O-C-N şeklindeki yapıların absorbans değerini ifade eden pik  $1555\text{ cm}^{-1}$  değerinde görülmüştür. Ayrıca  $3273\text{ cm}^{-1}$  görülen pik hidroksil gruplarına ait OH bağlarının pik değeri olarak tespit edilmiştir.

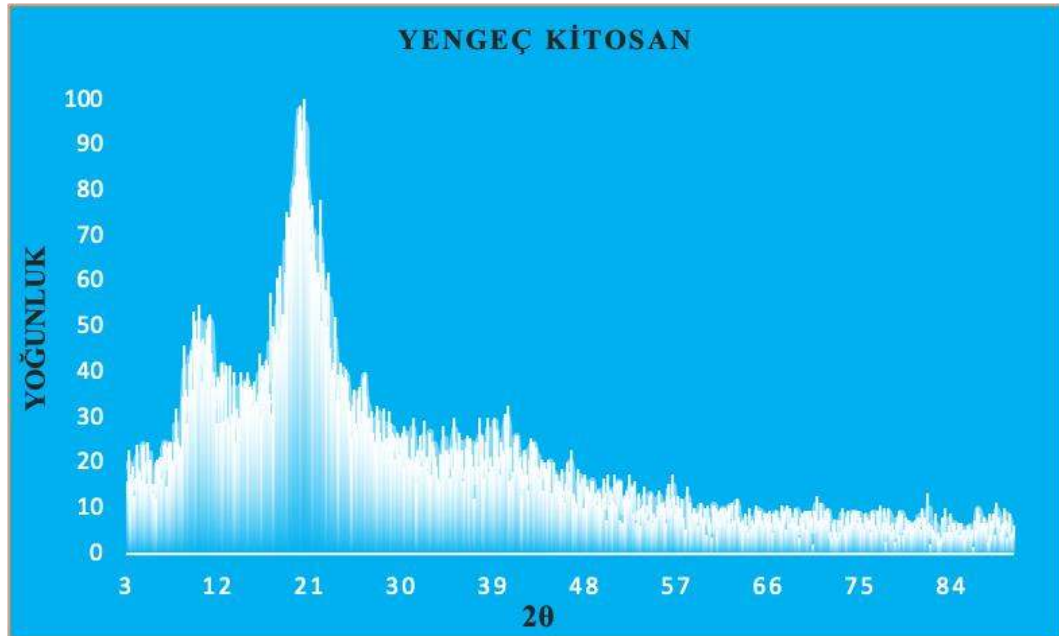
Literatürde bulunan benzer çalışmalara göre;  $704\text{ cm}^{-1}$  absorbansı amid-V içerisinde bulunan NH bağlarını,  $892\text{--}948\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorbanslar CH<sub>3</sub> bağlarını,  $1148\text{--}1157\text{ cm}^{-1}$  absorbansı C-O-C bağların absorbansını,  $1312\text{--}1317\text{ cm}^{-1}$  absorbans pikleri amid-III grubunun NH bağlarını,  $1372\text{--}1417\text{ cm}^{-1}$  değerlerindeki absorbans pikleri CH<sub>2</sub> ile CH<sub>3</sub> bükülme ve simetrik defarmosyana bağlı absorbans değerini,  $1480\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$  absorbans değerleri amid-II bandı varlığında N-H bükme ve C-H gerilme titreşim piklerini,  $1628\text{--}1658\text{ cm}^{-1}$  absorbans değerleri amid-I bağları piklerini,  $2889\text{--}2968\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorbans değerleri CH<sub>3</sub> simetrik ve CH<sub>2</sub> asimetrik germe kuvvetlerine

dair pikleri, 3109-3299  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki absorbans değerlerinin ise moleküller arasındaki -OH hidrojen bağları gerilme titreşim piklerine ait olduğu ifade edilmiştir (Abdou vd., 2008; Aboul-Enein vd., 2014; Ahing ve Wid, 2016; Aiba, 1992; Akila, 2014; Brugnerotto vd., 2001; Casadidio vd., 2019; El-Hefian vd., 2010; Guan vd., 1998; Kadak, 2017; Khan vd., 2002; Kong ve Yu, 2007; Liu vd., 2012; Odili vd., 2020; Polat, 2008; Povea vd., 2011; Puvvada vd., 2012; Taser vd., 2021; Tuysuz vd., 2021; Zainol vd., 2009). Mevcut çalışmada elde edilen FT-IR analizi sonuçları benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

#### 4.1.2 X-Işını Kırınım Difraktometre (XRD) Analizi

X-ışını kırınım difraktometre analizi atomik dizilimlerine göre her kristalin fazın üzerine gönderilen x-ışınının kendine özgü bir düzende kırması esasına dayanan bir analiz yöntemidir.

Mevcut çalışmada ekstrakte edilen kitosanın X-ışını kırınım difraktometre analizi sonucu Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 XRD Analiz Sonucu

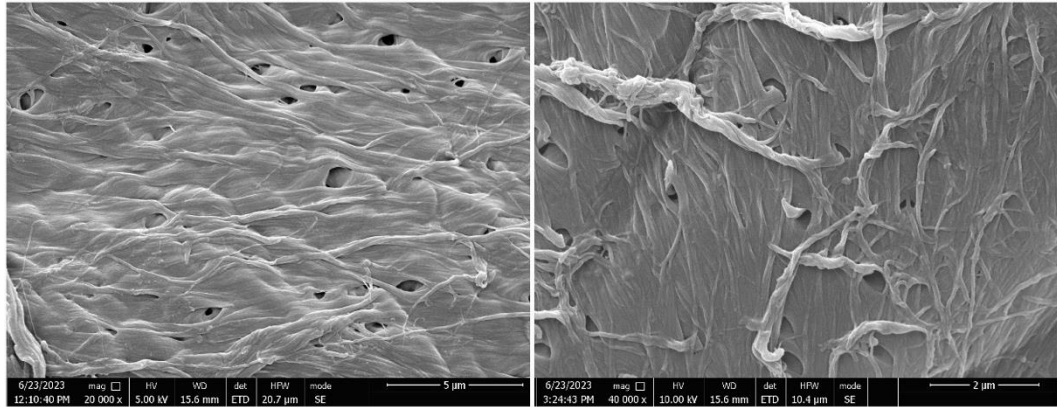
Hidrojen bağlarıyla bağlı N-asetil ve hidrosil gruplarına sahip olması sebebiyle kitosanın kristalinitesinin iki ana pikten oluştuğu bilinmektedir (Bartnicki-Garcia,

1968). XRD analizi sonucunda yengeç kitosanın iki kristalinite pikine sahip olduğu görülmektedir. Birinci kristalize pik  $10,9^\circ$  ve ikinci kristalize pik  $21,1^\circ$   $2\theta$  değerlerinde görülmüştür.

Kitosan örneklerine yapılan çalışmalar incelendiğinde benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür. Yen vd., (2009) yapmış oldukları çalışmalarında kitosan numunelerinin iki karakterize pike sahip olduğunu ve bu piklerin  $10^\circ$   $2\theta$  ile  $20^\circ$   $2\theta$  değerlerinde olduğunu ifade etmişlerdir. Literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre de birinci karakterize kristalize pik değerini  $8,8-9,8^\circ$   $2\theta$  ile ikinci kristalize pik değerini  $18,8-23,7^\circ$   $2\theta$  arasında tespit etmişlerdir (Cardenas vd., 2004; Jang vd., 2004; Kim vd., 1996; Küçükgülmez vd., 2011; Prashanth vd., 2002; Yen ve Mau, 2004; Yen ve Mau, 2007).

#### 4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntü Analizi

Yengeç kabuklarından elde edilen kitosanın Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'na ait görseller Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 SEM Görüntü Analiz Sonucu

Çalışmada kullanılmak üzere ekstrakte edilen kitosanın yüzey özelliklerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemesi yapılmıştır. Bu inceleme farklı kV ve farklı büyütme oranlarında en karakteristik görüntüyü yakalamak için değiştirilmiştir. Bu kapsamda SEM görüntüleri 20.000 ve 40.000X büyütme oranlarındaki görüntüler incelenmiştir. SEM ile numunelerin sahip olduğu yüzey morfolojisi gözlenmektedir. Saflaştırılmış kitin ve N-deasetilasyondan sonrasında elde

edilen kitosanın SEM görüntüsünde belirgin bir şekilde düzenlenmiş mikrofibriler yapı gözlenmiştir, deasetilasyon işlemi kitosanın mikrofibriler yapılarını belirginleştirmiştir (Ghannam vd., 2016; Muzzarelli vd., 1997).

Literatürdeki benzer araştırmalar incelendiğinde aynı kaynaktan etanolle renk giderimi yapılarak saflaştırılan yengeç kitininin benzer bir mikrofibriler yapı sergilediğini bulmuştur (Al-Sagheer vd., 2009; Polat, 2008; Tolaimate vd., 2003; Yen ve Mau, 2004; Yen ve Mau, 2007). Benzer şekilde farklı kaynaklardan elde edilen kitosanlarda da porlu ve fibriler yapının gözlemlendiği bildirilmiştir (Cárdenas vd., 2004; Chan vd., 2001; Muzzarelli vd., 1997; Paulino vd., 2006). Kabuklu deniz canlılarının dış iskeletinin hangi kısmından izole edilmiş olursa olsun kitinin lif karakterini koruduğu ifade edilmiştir. Gözlenen gözeneksiz pürüzlü yüzey  $\alpha$ -kitine yüksek bir kristal derecesi kazandıran moleküller arası veya molekül içi hidrojen bağları ile yüksek moleküler paketlenmeleriyle ilgilidir. Kitosan elde etmek için kullanılan deasetilasyon işleminde, konsantre alkalinin lif içinde difüzyonunun çok önemli olduğu ve numunenin düşük gözenekliliği ve yüksek kristal derecesine sahip olduğu bilinmektedir (Cárdenas vd., 2004). Çalışmada elde ettiğimiz görüntüler diğer araştırmacıların bulguları ile benzerlik göstermektedir.

## **4.2 Alabalık Filetolarının Depolanması Süresince Yapılan Analizler**

### **4.2.1 Renk Analizi**

Normal renk algısına sahip olan tüketiciler, bir ürünü satın alıp almayacaklarına gıdanın fiziksel özelliklerine göre karar verirler, bu özelliklerden ilki renktir. Tüketici, ortamın ışığı, ürünün parlaklığı ve tüketicinin deneyimi gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Tüm bu koşullar tazelik hakkında önemli ipuçları verdiği için çoğunlukla ürünün rengi ile ilişkilendirilir (Schubring, 2009).

Yengeç kabuklarından elde edilen kitosan ile farklı oranları ile muamele edilen gökkuşağı alabalığı filetolarının buzdolabı koşullarında (+4°C) 18 günlük depolama süresince renklerinde meydana gelen değişimler üç gün aralıklarla HunterLab ölçüm sistemine göre  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerlerinin ölçümü ile yapılarak sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 Renk Analizi Sonuçları

| Grup                | Gün    | $L^*$        | $a^*$       | $b^*$        | Chroma      | Hue         | Whiteness    |
|---------------------|--------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| K o n t r o l       | 0.Gün  | 56,47±2,93ab | 1,05±1,02d  | 14,64±0,72c  | 14,70±0,79b | 1,50±0,06a  | 54,04±2,70ab |
|                     | 3.Gün  | 57,44±1,65a  | 4,79±1,32a  | 18,67±2,23a  | 19,28±2,49a | 1,32±0,03ab | 53,26±2,40ab |
|                     | 6.Gün  | 54,78±0,87a  | 4,92±0,34a  | 18,43±1,71ab | 19,08±1,56a | 1,30±0,04b  | 50,90±0,93ab |
|                     | 9.Gün  | 51,77±0,17a  | 3,70±1,30b  | 14,27±1,41bc | 14,76±1,70b | 1,32±0,05a  | 49,54±0,65ab |
|                     | 12.Gün | 51,49±0,86a  | 2,59±0,86bc | 13,15±1,57c  | 13,43±1,40b | 1,37±0,08a  | 49,66±1,20a  |
|                     | 15.Gün | 49,43±1,67ab | 0,77±0,28cd | 12,12±2,1c   | 12,15±2,18b | 1,50±0,03a  | 47,95±1,16ab |
|                     | 18.Gün | 48,52±4,55b  | 1,04±0,11cd | 13,04±2,18c  | 13,08±2,17b | 1,49±0,01a  | 46,85±4,59b  |
| % 0,5 K i t o s a n | 0.Gün  | 56,47±2,93ab | 1,05±1,02d  | 14,64±0,72c  | 14,70±0,79b | 1,50±0,06a  | 54,04±2,70ab |
|                     | 3.Gün  | 60,06±2,72a  | 2,26±1,39a  | 15,57±1,03a  | 15,78±0,85a | 1,42±0,09ab | 57,04±2,42ab |
|                     | 6.Gün  | 64,41±2,73a  | 0,52±1,04a  | 15,16±1,00ab | 15,20±1,03a | 0,49±1,75b  | 61,30±2,86   |
|                     | 9.Gün  | 60,81±1,11a  | 1,16±0,62b  | 17,51±0,54bc | 17,56±0,51b | 1,50±0,03a  | 57,05±0,81ab |
|                     | 12.Gün | 62,39±1,57a  | 1,16±0,06bc | 16,11±1,30c  | 16,15±1,30b | 1,50±0,00a  | 59,05±1,38a  |
|                     | 15.Gün | 59,79±3,45ab | 1,75±0,17cd | 15,78±1,03c  | 15,88±1,00b | 1,46±0,01a  | 56,72±2,87ab |
|                     | 18.Gün | 59,12±3,70b  | 1,26±0,42cd | 14,39±1,53c  | 14,45±1,54b | 1,48±0,02a  | 56,64±3,94b  |
| % 1 K i t o s a n   | 0.Gün  | 56,47±2,93ab | 1,05±1,02d  | 14,64±0,72c  | 14,70±0,79b | 1,50±0,06a  | 54,04±2,70ab |
|                     | 3.Gün  | 57,76±0,34a  | 4,07±0,61a  | 17,46±1,08a  | 17,93±1,19a | 1,34±0,02ab | 54,10±0,66ab |
|                     | 6.Gün  | 55,50±1,56a  | 5,71±0,20a  | 16,34±1,36ab | 17,31±1,29a | 1,23±0,02b  | 52,24±1,48ab |
|                     | 9.Gün  | 61,14±3,02a  | 2,13±0,65b  | 14,82±0,29bc | 14,98±0,35b | 1,42±0,04a  | 58,34±2,94ab |
|                     | 12.Gün | 62,26±1,68a  | 2,04±0,24bc | 15,92±0,42c  | 16,05±0,38b | 1,44±0,02a  | 58,98±1,48a  |
|                     | 15.Gün | 59,27±3,63ab | 2,13±0,03cd | 17,16±1,34c  | 17,29±1,32b | 1,44±0,01a  | 55,70±2,86ab |
|                     | 18.Gün | 58,30±2,28b  | 1,95±0,09cd | 16,78±0,32c  | 16,89±0,30b | 1,45±0,00a  | 55,00±2,02b  |

Su ürünlerine dair çalışmalarda renk ölçümleri geleneksel olarak kolorimetreler ile CIE Lab veya  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerlerinin ölçümüne dayanan sistemlerle yapılmaktadır (Cheng vd., 2013). Chroma (renk berraklığı), hue (renk tonu) ve whiteness (beyazlık) değerleri  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Su ürünleri etlerinde en önemli fiziksel parametrelerden olan  $L^*$  değeri etin parlaklık değeri olarak tanımlanır. Özellikle depolama çalışmalarında  $L^*$  değerinin azaldığı bilinmektedir. Mevcut çalışmada 0. gün taze balık filetolarında bu değer 56,47 olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın son gününe gelindiğinde ise kontrol grubunda parlaklık değerinin 48,52'ye düştüğü, %0,5 ve %1 kitosan ile muamele edilmiş gruplarda ise sırasıyla 59,12 ve 58,30 olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde  $L^*$  değerinde kontrol grubu hariç kitosan uygulaması yapılmış iki grupta da iyileşme görülmüştür. Bu sonucu kitosan uygulamasının fileto yüzeyinde bir

film oluşturması ile parlaklık değerini muhafaza etmesi hatta daha da yüksek bir değer olarak kalmasını sağladığı düşünülmektedir.

$a^*$  değeri, balık filetolarında renk ölçüm sonuçlarına göre tespit edilen  $+a^*$  etin kırmızıya doğru giden rengi,  $-a^*$  değerininse su ürünleri filetolarında düşük seviyelerde olması istenen yeşil rengi temsil etmektedir. Çalışmada elde edilen veriler incelendiğinde taze örnekten  $a^*$  değerinin 1,05 olduğu tespit edilmiştir. Kontrol grubunda 6. güne kadar bir yükselme görülmüşse de çalışmanın son gününde az bir düşüşle 1,04 olarak bulunmuştur. Kitosanla muamele yapılan gruplarda ise çalışmanın son gününe gelindiğinde  $a^*$  değerinin arttığı, %0,5 ve %1 kitosan eklenmiş örneklerde bu değerin sırasıyla 1,26 ve 1,95 olduğu tespit edilmiştir. Soğukta depolama süresince  $a^*$  değerindeki düşüşün, renkte istenilen kırmızı-pembe renkte kayıp olduğunu ve kabul edilebilirliğin azaldığını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde tüm gruplarda  $a^*$  değeri ilk gün uygulamasından sonra yükselmiş ve depolamanın son gününe doğru dşmiştir. Bu düşüş depolama süresince kırmızı renk pigmentlerinin hava ile teması ile okside olması ile açıklanabilir. Çalışmanın son gününe baktığımızda kitosan uygulaması yapılan grupların kontrol grubundan daha yüksek kırmızılık değerine sahip olduğu, bu yksekliliğin kitosanın numune üzerinde bir hava bariyeri oluşturması sayesinde renkteki bozulmayı yavaşlatması olarak açıklanabilir.

Su rnleri etlerinde önemli bir diğer renk parametresi  $b^*$  değeridir.  $+b^*$  değeri sarı renkten  $-b^*$  değeri mavi renge doğru bir değişim ifade etmektedir. Mevcut çalışmada taze örnekten bu değerin 14,64 olduğu görülmektedir. Kontrol grubunda çalışmanın 6. gününe kadar bir miktar artışın olduğu ve sonrasında azalma göstererek çalışmanın son gününde 13,04 olarak llmştir. %0,5 kitosan eklenmiş grupta yine bir miktar artışın olduğu fakat kontrol grubuna göre bu artışın 12. güne kadar devam ettiği ve çalışmanın son gününde bir miktar azalarak 14,39 olarak llmştir. %1 kitosan eklenmiş numunelerde de diğer grupta olduğu gibi bir miktar artışın ardından düşüş gözlenmiş fakat diğer gruplardan farklı olarak çalışmanın son gününde taze örneklerle göre bir miktar artış ile 16,78 olarak tespit edilmiştir. %1 kitosan eklenmiş örneklerde  $b^*$  değerinin artışının kitosanın kendine has krem-beyaz renginin muamele ile fileto yüzeyini kaplaması sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

Ölçüm yoluyla elde edilen  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerleri kullanılarak hesaplanan renk berraklığı (chroma) değeri taze örnekte 14,70 olarak hesaplanmıştır. Renk doygunluğunun indikatörü olan renk berraklığı (chroma) kas dokusundaki myoglobin dentürasyonunu göstermektedir. Renk berraklığı denatüre olmamış myoglobin yüksek olması ve yüksek miyoglobin değerini göstermektedir (Ledward, 1992; Sánchez del Pulgar vd., 2012). Çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde kontrol grubunda bir miktar artışın ardından düşüş gözlenmiş ve depolamanın son gününde 13,08 olarak hesaplanmıştır. %0,5 kitosan eklenmiş grupta ise yine bir miktar artış gözlenmiş ve çalışmanın 12. gününde 17,56 olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın son gününde ise bir miktar düşüşle 14,45 olarak bulunmuştur. %1 kitosan eklenen grupta da aynı şekilde yükselme ve çalışmanın sonuna doğru düşüş gözlenmiştir. Çalışmanın son gününde bu değerin 16,89 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kitosanın myoglobin denatürasyonunu engelleyerek filetoların renk parlaklığını korumasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

Hesaplanan bir diğer renk parametresi de renk tonu (hue)'dur. Renk tonu taze örnekte 1,50 olarak tespit edilmiştir. Kontrol grubunda çalışmanın ilk gününden son gününe doğru bir azalma göstermiş olan renk tonu çalışmanın son gününde 1,49 olarak tespit edilmiştir. %0,5 kitosan eklenmiş balık filetolarında da yine taze örneğe göre çalışmanın son gününde azalma olduğu tespit edilmiş ve 1,48 olarak ölçülmüştür. %1 kitosan eklenen grupta da benzer sonuç elde edilmiştir. Bu grupta da çalışmanın son gününde 1,45 değeri ile renk tonu değerinin düştüğü görülmüştür.

Bir diğer renk parametresi de beyazlık (whiteness) değeridir. Beyazlık değeri taze örnekte 54,04 olarak hesaplanmıştır. Mevcut çalışmada kontrol grubunda doğrusal bir azalış göstererek çalışmanın son gününde 46,85 olarak tespit edilmiştir. Diğer yandan farklı konsantrasyonlarda kitosan uygulanarak depolanan filetolarda bu değer çalışmanın son gününe doğru 6. ve 8. günlere kadar bir miktar artmış, çalışmanın son günü olan 18. günde taze örneğe göre daha yüksek bir değerde kalmıştır. Yapılan muameleler sebebiyle proteinlerde meydana gelen değişimlerle farklı sonuçlar elde edilen beyazlık derecesi (Torres-Arreola vd., 2017), kitosan eklenen gruplarda yüksek çıkması asetik asit kullanımı sebebi ile olabileceği düşünülmektedir.

#### 4.2.2 Doku Analizi

Mevcut çalışmada farklı oranlarda yengeç kitosaniyle muamele edilmiş gökkuşağı alabalığı filetoalarının buzdolabı koşullarında (+4°C) 18 günlük depolama süresince doku özelliklerinde meydana gelen değişimler üç gün aralıklarla doku analiz cihazı ile ölçülerek sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Doku Analizi Sonuçları

|                       | Gün | Sertlik<br>(Hardness) | Kırılgenlik<br>(Springiness) | İç Yapışkanlık<br>(Cohesiveness) | Sakızimsılık<br>(Gumminess) |
|-----------------------|-----|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Taze Örnek            | 0   | 37,674                | 0,957                        | 0,787                            | 29,661                      |
| K o n t r o l         | 3   | 78,098                | 0,873                        | 0,616                            | 48,139                      |
|                       | 6   | 51,967                | 0,977                        | 0,461                            | 26,314                      |
|                       | 9   | 42,847                | 0,706                        | 0,403                            | 17,275                      |
|                       | 12  | 48,082                | 0,847                        | 0,450                            | 21,613                      |
|                       | 15  | 70,062                | 0,867                        | 0,432                            | 30,300                      |
|                       | 18  | 85,838                | 0,894                        | 0,468                            | 40,179                      |
| % 0 , 5 K i t o s a n | 3   | 55,463                | 0,870                        | 0,597                            | 33,116                      |
|                       | 6   | 57,142                | 0,910                        | 0,401                            | 20,819                      |
|                       | 9   | 83,451                | 0,736                        | 0,485                            | 40,489                      |
|                       | 12  | 67,039                | 0,914                        | 0,387                            | 25,941                      |
|                       | 15  | 93,580                | 0,903                        | 0,490                            | 45,850                      |
|                       | 18  | 91,905                | 0,885                        | 0,471                            | 43,308                      |
| % 1 K i t o s a n     | 3   | 75,841                | 0,891                        | 0,586                            | 44,438                      |
|                       | 6   | 75,238                | 1,416                        | 0,322                            | 24,193                      |
|                       | 9   | 85,174                | 0,735                        | 0,458                            | 38,970                      |
|                       | 12  | 59,489                | 0,696                        | 0,463                            | 27,555                      |
|                       | 15  | 91,540                | 0,910                        | 0,509                            | 46,585                      |
|                       | 18  | 115,297               | 0,952                        | 0,565                            | 65,188                      |

Buna göre, sertlik; bir deformasyona ulaşmak için gereken şiddeti, yapışkanlık; besin yüzeyi ile besinle temas halinde olan maddeler arasındaki çekim kuvvetine karşı koymak için gereken gücü, gevreklik/kırılgenlik: besinin parçalara ayrılabilmesi veya

bütünlüğünün bozulabilmesi için gerekli olan kuvvetti, çiğnenebilirlik/sakızımsılık ise besinin yutmaya hazır duruma gelmesine kadar harcanan enerji, çiğneme süresi ve çiğneme sayısı ile ilgili bir özelliktir. Sertlik başka bir ifadeyle katı besin partiküllerin molar (öğütücü) dişler arasında ve yarı katı besinlerin damak ve dil arasındaki basınca karşı koyması için gerekli güçtür. Gevreklik/kırılganlık ise sertliğin fazla, bağlılığın az olmasını ifade eder ve çiğneme sırasında ses oluşturur (Abbout, 1972; Andrew, 1999; Szczesniak, 2002; Vincent, 2004; Wilkinson, 2000; Zhang vd., 2005).

Doku analizi sonuçlarına göre taze örnekte sertlik, kırılganlık, iç yapışkanlık ve sakızımsılık değerleri sırasıyla 37,674 N, 0,957 g.sn, 0,787 g.sn ve 29,661 g.sn olarak ölçülmüştür. Kontrol grubunda bu değerler 3. gün sırasıyla 78,098 N, 0,873 g.sn, 0,616 g.sn ve 48,139 g.sn olarak tespit edilmiş çalışmanın son gününde ise 85,838 N, 0,894 g.sn, 0,468 g.sn ve 40,179 g.sn olarak bulunmuştur. %0,5 kitosan ile muamele edilen grupta uygulamanın 3. gününde değerler 55,463 N, 0,870 g.sn, 0,597 g.sn ve 33,116 g.sn olarak ölçülürken çalışmanın son günü olan 18. günde 91,905 N, 0,885 g.sn, 0,471 g.sn ve 43,308 g.sn olarak tespit edilmiştir. %1 kitosan ile muamele edilen grupta ise uygulamanın 3. günü 75,841 N, 0,891 g.sn, 0,586g.sn ve 44,438 g.sn olarak ölçülürken çalışmanın 18. Gününde 115,297 N, 0,952 g.sn, 0,565 g.sn ve 65,188 g.sn olarak bulunmuştur.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Geçmişten günümüze beslenme canlıların enerji ihtiyacını karşılamadaki temel ihtiyaçtır. Günümüzde bu temel ihtiyacın karşılanması, sağlıklı beslenme kavramını da beraberinde getirmiştir. Sağlıklı beslenme de kriter vücudun günlük ihtiyaç duyduğu oranda organik ve inorganik temel bileşenlerin alınması olarak tanımlanabilir. Balık eti içerdiği yüksek protein, doymamış yağ asitleri ve zengin mineral içeriği ile sağlıklı beslenme de önemli bir alternatiftir. Su ürünlerinin tüketimi, geçmişte kaynağa yakın bölgelerin tercihi iken günümüzde daha yaygın bir tüketim alanına sahiptir. Bu durum su ürünlerinde muhafaza ve taşıma sırasında oluşacak sorunları da beraberinde getirmiştir. Balıklarda nem oranının yüksek olması, protein değerinin yüksek olması nedeniyle bozulma hızı yüksektir. Balık etindeki bozulmanın geciktirilmesi için koruyucu katkı maddeleri ile işleme teknikleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Günümüzde gelişen teknoloji ile hem bu teknikler geliştirilmiştir hem de tekniklerin birlikte kullanıldığı kombine yöntemler daha sıklıkla uygulanmaktadır. Çalışmamızda, bu tekniklerin koruyucu özelliğini artıracak ve muhafaza süresini uzatacak olan kitosan biyopolimerleri ile alabalık filetoalarının kaplanması çalışılmıştır.

Mevcut çalışmada öncelikle ülkemizdeki kabuklu su ürünleri atıklarının değerlendirilmesi ile hem ekonomiye kazanç sağlanması hem de bu atıkların çevreye verdiği zararın önlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, Batı Karadeniz bölgesi avcılık faaliyetleri sonrası ıskarta olarak ayrılan yengeç kabuk atıklarından kimyasal yöntemlerle yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan üretilmiş ve bunların fizikokimyasal özelliklerinden verim, nem ve ham kül, deasetilasyon derecesi, renk, FTIR, SEM ve XRD analizleri yapılarak temel özellikleri tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, verim değeri %9,26; ham kül %0,91; nem %1,57 olarak tespit edilmiştir. Deasetilasyon derecesi elementel analiz sonrasında elde edilen C, H ve N değerleri kullanılarak hesaplanmış ve %86,29 olarak bulunmuştur. Bu değer yüksek deasetilasyon derecesi olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan çalışmaların sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Genel

kullanım alanına bakıldığında, yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosanlar sahip olduğu avantajlarından dolayı düşük deasetilasyon derecesindeki kitosanolara göre daha yaygın kullanım olanağı bulmaktadır. Bundan dolayı da mevcut çalışmada sadece yüksek deasetilasyon derecesine sahip kitosan kullanılmış ve özellikleri belirlenmiştir.

Kitosanın HunterLab renk ölçüm sistemine göre renk parametleri  $L^*$  değeri 75,50;  $a^*$  değeri 7,76 ve  $b^*$  değeri 13,04 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerlere göre kitosanın krem-beyaz renkte olduğu tespit edilmiştir. Renk verileri kullanılarak hesaplanan renk berraklığı (chroma), renk tonu (hue) ve beyazlık (whiteness) değerleri de sırasıyla 13,33; 1,36 ve 72,44 olarak bulunmuştur.

FTIR, XRD ve SEM sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, kitosan örneklerinden elde edilen verilerin benzer çalışmalarda ifade edilen sonuçlarla benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Kitosanın karakterizasyon verilerine ek olarak gökkuşağı alabalığı filetolarının buzdolabı şartlarında 18 günlük depolama süresince yapılan renk analizi sonuçlarına göre taze örnekte  $L^*$  56,47;  $a^*$  1,05;  $b^*$  14,64, renk berraklığı 14,70; renk tonu 1,50 ve beyazlık değeri 54,04 olarak tespit edilmiştir. Depolamanın 18. gününde  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , renk berraklığı, renk tonu ve beyazlık değerleri kontrol grubunda sırasıyla 48,52; 1,04; 13,04; 13,08; 1,49; 46,85 olarak, %0,5 kitosan eklenen grupta 59,12; 1,26; 14,39; 14,45; 1,48; 56,64 olarak ve %1 kitosan eklenen grupta 58,30; 1,95; 16,78; 16,89; 1,45; 55,00 olarak tespit edilmiştir.  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , renk berraklığı, renk tonu ve beyazlık parametreleri açısından incelendiğinde renk parametrelerinde ürünün tercih edilmesinde en önemli unsurlardan olan parlaklık değerinin kitosan eklenmiş filetolarda daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca kırmızılık değeri olarak ifade edebileceğimiz  $a$  değerinin de kitosan eklenmiş filetolarda daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özellikle alabalıklarda istenen renk olan pembemsi rengi ve parlaklığı kitosan eklenen gruplarda görmek çalışmanın hedeflenen sonuçlarını yakaladığını göstermektedir. Aynı şekilde  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerleri kullanılarak hesaplanan renk berraklığı (chroma), renk tonu (hue) ve beyazlık (whiteness) değerlerinin de kitosan eklenen gruplarda daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde renk değerlerine dair sonuçlar şu şekilde bulunmuştur; Sathivel (2005), 3 aylık donmuş somon balıklarının depolama sonunda  $a^*$ ,  $b^*$  ve  $L^*$  değerlerinde kitosan ile kılıf oluşturma'nın önemli bir etki yaratmadığını belirtmiştir. Duan vd. (2010), kitosan kılıfın, morina balığı renginde olumsuz herhangi bir olumsuzluğa sebep vermediği, tüketici tarafından uygun görülebilirlik kriterini olumsuz yönlendirmediğini belirtmiştir. Kin vd. (2011), taze kanal yayın balıklarının  $L^*$  değerinin 59,9;  $a^*$  değerinin -0,53 ve  $b^*$  değerinin -1,94 olarak bildirmişlerdir. Bulunan bu sonuçlar taze balıklarda ölçülen  $L^*$  ve  $b^*$  ile benzer değerler,  $a^*$  değerlerine oranla daha fazla ölçülmüştür. Ölçümlerde tespit edilen değerlerde bulunan farklı sonuçlar balığın yaşı, cinsiyeti, beslenme şekli ve avlandığı mevsimlere göre ortaya çıkabilecek özgün sonuçlar olduğunu göstermektedir.

Doku analizi sertlik (hardness), kırılganlık (springiness), iç yapışkanlık (cohesiveness) ve sakızimsızılık (gumminess) parametrelerine göre tekstür analiz cihazı ile yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda kitosanın eklenmiş gökkuşağı alabalığı filetolarının buzdolabı şartlarında 18 günlük depolama süresince yapılan doku analizi sonuçları sertlik, kırılganlık, iç yapışkanlık ve sakızimsızlık parametreleri açısından taze örnekte sırasıyla 37,674 N, 0,957 g.sn, 0,78 g.sn, 29,661 g.sn olarak tespit edilmiştir. Depolamanın 18. gününde aynı değerler kontrol grubunda sırasıyla 85,838 N, 0,894 g.sn, 0,468 g.sn, 40,179 g.sn olarak tespit edilirken, %0,5 kitosan eklenmiş grupta 91,905 N, 0,885 g.sn, 0,471 g.sn, 43,308 g.sn ve %1 kitosan eklenmiş grupta 115,297 N, 0,952 g.sn, 0,565 g.sn, 65,188 g.sn olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sertlik değeri kitosan ile muamele edilen filetolarda kontrol grubuna göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kırılganlık değeri göz önüne alındığında ise birbirine oldukça yakın değerler elde edilmiştir. Besin yüzeyi ile besinle temas halinde olan maddeler arasındaki çekim kuvvetine karşı koymak için gereken gücü ifade eden yapışkanlık ve besinin yutmaya hazır duruma gelmesine kadar harcanan enerji, çiğneme süresi ve çiğneme sayısı ile ilgili bir özellik olan sakızimsızlık değerinde ise kontrol ve %0,5 kitosan eklenen gruba göre %1 kitosan eklenen grupta daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre %1 kitosan eklenen grupta istenen dokusal özelliklere dair sonuçlar elde edilmiştir.

Mevcut alışma sonuçlarına ek olarak, farklı kaynaklardan ya da farklı üretim metotları ile elde edilecek kitosanların, birçok gıdada kaplama materyali olarak denenmesi ve sanayide kullanılabilmesine dair çalışmalar gerekmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçların, ileride yapılacak olan diğerkabuklu türleri ile ilgili çalışmalara da ışık tutacağı umulmaktadır. Bu yüzden ölkemizde önemli potansiyele sahip olan kabuklu türlerinin atıklarının farklı şekillerde değerkendirilmesi, daha ayrıntılı çalışılması ve ekonomiye kazandırılması mutlaka yapılmalıdır.



## KAYNAKLAR

- Abbott, J. A. (1972). Sensory assesment of food texture. *Food Technol*, 26(1): 40-49.
- Abdou, E. S., Nagy, K. S., & Elsabee, M. Z. (2008). Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource technology*, 99(5): 1359-1367.
- Aboul-Enein, Y., Bunaciu, A., & Fleschin, S. (2014). Evaluation of the protein secondary structures using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Gazi University Journal of Science*, 27(1): 637-644.
- Ahing, F.A., & Wid, N. (2016). Extraction and Characterization of Chitosan from Shrimp Shell Waste in Sabah. *Transactions on Science and Technology*. 3(1-2), 227 – 237.
- Ahn, C. P., & Lee, E. H. (1992). Utilization of chitin prepared from the shellfish crust. 2. Effect of chitosan film packing on quality of lightly-salted and dried horse mackerel. *Bull Korean Fish Soc* 25(1):51–7.
- Aiba, S.-i. (1992). Studies on chitosan: 4. Lysozymic hydrolysis of partially N-acetylated chitosans. *International journal of biological macromolecules*, 14(4): 225-228.
- Akila, R. (2014). Fermentative production of fungal Chitosan, a versatile biopolymer (perspectives and its applications). *Adv Appl Sci Res*, 5(4): 157-170.
- Al Sagheer, F. A., Al-Sughayer, M. A., Muslim, S., & Elsabee, M. Z. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 410-419.
- Alak, G., Aras Hisar, Ş., Hisar, O., Kaban, G., & Kaya, M. (2010). Microbiological and Chemical Properties of Bonito Fish (*Sarda sarda*) Fillets Packaged with Chitosan Film, Modified Atmosphere and Vacuum. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*. 16(A): 73-80.
- Albarracin, W., Sánchez, I.C., Grau, R., & Barat, J.M. (2011), Salt in food processing; usage and reduction: A review, *International Journal of Food Science & Technology*, 46(7), 1329-1336.
- Andrew, J. R. (1999). *Food Texture: Measurement and Perception*. USA: Aspen Publisher, pp. 3-16.
- Anon (1976). *Storage Life and Quality. Refrigeration Techniques in Developing Country* International Institute of Refrigeration (I.I.R). 177, Bolulevard-75017 Paris.
- Anonymous (1991). *Fish for food and devolapment*. Food and Agriculture Organisation of the United Nations, Strategy and Programmes for Fisheries,

Rome.

- Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M. A., & Kenny, J. M. (2013). Multifunctional Nanostructured PLA Materials For Packaging and Tissue Engineering, *Progress In Polymer Science*, 38: 1720-47.
- Ashie, I. N. A., Smith, J. P., & Simpson B. K. (1996). Spoilage and shelf-life extension of fresh fish and shellfish. *Crit. Rev. Food Sci.*, 36 (182):87:121.
- Bala, B. K., & Mondol, M. R. A. (2001), Experimental investigation on solar drying of fish using solar tunnel dryer, *Drying Technology*, 19(2), 427-436.
- Bartnicki-Garcia, S. (1968). Cell wall chemistry, morphogenesis, and taxonomy of fungi. *Annual Reviews in Microbiology*, 22(1), 87-108.
- Baysal, B. (1994). Polimer Kimyası, ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları.
- Beaulieu, C. (2005). Chitin and Chitosan, <http://www.plasticstrends.net>. Erişim Tarihi: 11/11/2006.
- Bellagha, S., Amami, E., Farhat, A., & Kechaou, N. (2002). Drying kinetics and characteristic drying curve of lightly salted Sardine (*Sardinella aurita*), *Drying Technology*, 20(7), 1527-1538.
- Bingöl, Ş. (1980). Türkiye’de Soğuk Hava Deposu Varlığı ve Soğuk Teknolojisi Konusunda Bilgiler, Ege ve Marmara Bölgelerindeki İşletmelere İlişkin Araştırma Bulguları. Milli Prodüktivite Merkezi Yayınları. S.232.
- Bjørndal, B., Burri, L., Wergedahl, H., Svardal, A., Bohov, P., & Berge, R. K. (2012), Dietary supplementation of herring roe and milt enhances hepatic fatty acid catabolism in female mice transgenic for hTNF $\alpha$ , *European Journal of Nutrition*, 51(6), 741-753.
- Bostan, K., Aldemir, T., & Aydın, A. (2007). Kitosan ve Antimikrobiyal Aktivitesi. *Türk Mikrobiyal Cem Dergisi*, 37(2):118-127.
- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F., Argüelles-Monal, W., Desbrieres, J., & Rinaudo, M. (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42(8): 3569-3580.
- Cardenas, G., Carbrera, G., Taboada, E., & Miranda, S. P. (2004). Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and <sup>13</sup>C cross polarization/mass angle spinning NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1876–1885.
- Casadidio, C., Peregrina, D. V., Gigliobianco, M. R., Deng, S., Censi, R., & Di Martino, P. (2019). Chitin and chitosans: Characteristics, eco-friendly processes, and applications in cosmetic science. *Marine drugs*, 17(6): 369.
- Cemeroğlu, B. (1986). Soğuk Depo Koşulları ve Bunların Sağlanması. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Ankara. Gıda Teknolojisi Derneği Yayını No:6, 94-

- Cevger, Y., Aral, Y., Demir, P., & Sariözkan, S. (2008). Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Intern Öğrencilerinde Hayvansal Ürünleri Tüketim Durumu ve Tüketici Tercihleri, Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 55, 189-194, Ankara.
- Chan, H.-Y., Chen, M.-H., & Yuan, G.-F. (2001). Fungal chitosan. *Fungal Science*, 16(1,2), 39–52.
- Cheng J., Sun D.-W., Zeng X.-A., & Liu D. (2013). Recent Advances in Methods and Techniques for Freshness Quality Determination and Evaluation of Fish and Fish Fillets: A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 8398(Oct2013):130702135905003.
- Chhabra, P. (2004). Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan. The University of Georgia- Master Thesis 71 sayfa.
- De Silva, S. S. (2001). A global perspective of aquaculture in the new millennium. In Subasinghe, R.P., Bueno, P., Phillips, M.J., Hough, C., McGladdery, S.E. & Arthur, J.R. (eds.) (2000). *Aquaculture in the Third Millennium. Technical Proceedings of the Conference on Aquaculture in the Third Millennium*, Bangkok, Thailand, 20-25 February 2000. pp. 431-459. NACA, Bangkok and FAO, Rome.
- Doe, P., Sikorski, Z., Haard, N., Olley, J., & Sun Pan, B. (1998), *Basic principles*, Fish Drying and Smoking. Production and Quality, In: Doe, P.E. (ed.) pp. 13-45, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Duan, J., Cherian, G., & Zhao, Y. (2010). Quality enhancement in fresh and frozen lingcod (*Ophiodon elongates*) fillets by employment of fish oil incorporated chitosan coatings. *Food Chemistry* 2010; 119:524-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.06.055>
- Duan, Z.H., Zhang, M., & Tang, J. (2004). Thin layer hot-air drying of bighead carp, *Fisheries Science*, 23(3), 29-32.
- El-Hefian, E. A., Nasef, M. M., & Yahaya, A. H. (2010). The preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) blended films. *E-journal of chemistry*, 7(4): 1212-1219.
- El-Sebaiy L. A., & Metwalli M. (1989), Changes in some chemical characteristics and lipid composition at salted fermented bouri fish muscle (*Mugil cephalus*), *Food Chemistry*, 31, 41-50.
- Erkan, N., & Çağıltay, F. (2011). The effects of cultural factors and consumer knowledge on fish consumption, *Food Engineering and Ingredients*, 36 (May/June), 42-45.
- Erkan, N. (2012). The effect of thyme and garlic oil on the preservation of vacuum packaged hot smoked rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Food and Bioprocess Technology*, 5(4), 1246-1254.

- Ertas, A. H. (1981). Balık mikroflorası ve kutu konserve balıklarda bozulmaya neden olan bakteriler, Gıda Derg., 6(4): 7-9.
- Fan, W., Sun, J., Chen, Y., Qiu, J., Zhang, Y., & Chi, Y. (2009). Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage. *Food Chem*; 115:66-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.060>
- Fellows, P., & Hampton, A. (1992). Small-scale food processing: a guide to appropriate equipment, Intermediate Technology Publications.
- Feng, W., Jian, Z., Weisong, M., Zetian, F., & Xiaoshuan, Z. (2009). Consumers' perception toward quality and safety of fishery products, Beijing, China. *Food Control*, 20 (10):918-922.
- Gennari, M., Tomaselli, S., & Catrona, V. (1999). The microflora of fresh and spoiled sordines (*sordina pilchardus*) caught in Adriatic (Mediterranean) Sea and stored in ice. *Food Microbiol.*, 16: 15-28.
- Ghannam, H. E., Stalab, A., Dolgano, N. V., Husse, A., & Abdelmagui, N. M. (2016). Characterization of Chitosan Extracted from Different Crustacean Shell Wastes. *Journal of Applied Sciences*, 16, 454-461.
- Ghazala, S. (1994). New packaging technology for seafood preservation-shelf life extension and pathogen control. p.96. *Fisheries Processing. Biotechnological applications published by Chapman and Hall, London.*
- Gomez-Estaca, J., Lopez De Lacey, A., Gomez Guillen, M. C., Lopez Caballero, M. E., & Montero, P. (2009). Antimicrobial Activity of Composite Edible Films Based on Fish Gelatin and Chitosan Incorporated with Clove Essential Oil.
- Göğüş, K., & Kolsarıcı, N. (1992). Su Ürünleri Teknolojisi. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayın No:1243. Ders Kitabı:358., s.36, Ankara.
- Gökoğlu, N. (2002), *Su ürünleri işleme teknolojisi*, Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Su Vakfı Yayınları, 117-124 s.
- Gram, L., & Huss, H. H. (1996). Microbial spoilage of fish and fish products. *Int. J Food Microbiol.* 33: 121-137.
- Guan, Y., Liu, X., Zhang, Y., & Yao, K. (1998). Study of phase behavior on chitosan/viscose rayon blend film. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(12): 1965-1972.
- Gülyavuz, H., & Ünlüsayın, M. (1999) *Su ürünleri işleme teknolojisi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fak. Isparta,1999; 366s.
- Hammond, M. D. (2004). The use of chitosan to preserve and extend Atlantic salmon quality. The University of Maine- Master Thesis 132 sayfa.
- Harlioğlu, M. M., & Güner, U. (2007). A new Record of Recently Discovered Crayfish, *Austropotamobius torrentium* (Shrank, 1803) in Turkey, *BFPP/Bull.*

- Fr. Pêche Piscic., 387: 01-05.invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. *J Agri Food Chem* 2002; 20:5167-78. <http://dx.doi.org/10.1021/jf0116931>
- Harrigan, W. F. Laboratory methods in food microbiology. London: Academic Press, (1998). Stirling HP., Okumuş İ. Growth, mortality and shell morphology of cultivated mussel (*mytilus edulis*) stocks cross-transplanted between two scottish sea lochs, *Marine Biology* 1994; 119:115-123.
- Hazar Yoruç, A. B., ve Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17(1), 318-337.
- Heu, M.S., Lee, J. H., Kim, H. J., Lee, S. J., Lee, J. S., Jeon, Y., Shahıdı, F., & Kim, J. (2010). Characterization of acid and pepsin-soluble collagens from flatfish skin. *Food Science and Biotechnology*. 19: 27-33.
- Holthius, L. B. (1961). Report on a collection of Crustacea, Decapoda and Stomatopoda from Turkey and Balkans, *Zoologische Verhandelingen*, 47, 67.
- Hong, Y. H., Lim, G. O., & Song, K. B. (2009). Physical properties of *Gelidium corneum*- gelatin blend films containing grapefruit seed extract or green tea extract and its application in the packaging of pork loins. *Journal of Food Science*, 74(1): C6-C10.
- Horner, W. F. A. (1997). *Preservation of fish by curing (drying, salting and smoking)*. Fish processing technology, In: Hall, G.M. (ed), 2nd ed, pp. 32-73, London: Blackie Academic and Professional.
- Janes, K. A., Calvo, P., & Alonso, M. J. (2001). Polysaccharide colloidal particles as delivery systems for macromolecules, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47, 83-97.
- Jang, M.-K., Kong, B.-G., Jeong, Y.-I., Lee, C. H., & Nah, J.-W. (2004). Physicochemical characterization of a-chitin, b-chitin and c-chitin separated from natural resources. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3423–3432.
- 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. *J Agri Food Chem* 2002; 20:5167-78. <http://dx.doi.org/10.1021/jf0116931>
- Jiang, Y. F., Li, Y. X., Chai, Z., & Leng, X. J. (2010). Study of the physical properties of whey protein isolate and gelatin composite films. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58, 5100e5108.
- Jung, E. J., Youn, D. K., Lee, S. H., No, H. K., Ha, J. G., & Prinyawiwatukul, W. (2010). Antibacterial activity of chitosans with different degrees of deacetylation and viscosities. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 676-682. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2010.02186.x.
- Kaba, N., Özer, Ö., & Söyleyen, B. (2009). Dumanlama İşleminin Balık Kalitesine ve

Raf Ömrüne Etkisi. XV. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, 01-04 Temmuz 2009, Rize; 2009.

- Kadak, A. E. (2017). Extraction and characterization of chitosan biopolymer from different shellfish wastes and edible film production and physicochemical properties. PhD Thesis, Adana.
- Karslı, B. (2019). Yüksek Molekül Ağırlıklı Suda Çözünabilir Kitosanın Kanal Yayın Balığı (*Ictalurus punctatus*)'nın Soğuk ve Donmuş Muhafazasındaki Gıda Kalitesi ve Güvenliği Üzerine Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Rize.
- Kaya, Y., Duyar, H. A., & Erdem M. E. (2004). Balık Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığı İçin Önemi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, Cilt: 21 Sayı: 3-4 Sayfa: 365-370.
- Khan, T. A., Peh, K. K., & Chang, H. S. (2002). Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. J Pharm Pharmaceut Sci, 5(3): 205-212.
- Kim, S. S., Kim, S. H., & Lee, Y. M. (1996). Preparation, characterization, and properties of b-chitin and N-acetylated b-chitin. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 34, 2367–2374.
- Kin, S., Schilling, M.W., Smith, B.S., Silva, J. L., Kim, T., Pham, A. J., & Campano, S. G. (2011). Potassium acetate and potassium lactate enhance the microbiological and physical properties of marinated catfish fillets. Journal of Food Science, 76, 242–250. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2011.02122.x.
- Kong, J., & Yu, S. (2007). Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. Acta biochimica et biophysica Sinica, 39(8): 549-559.
- Koutsoumanis, K., & Nychas G. J. E. (2000). Application of a systematic experimental procedure to develop a microbial model for rapid fish shelf life predictions. Int. J Food Microbiol., 60: 171-181.
- Köksal, G. (1988). A. leptodactylus in Europa, In D.M. Holdich and R.S. Lowery (eds), Freshwater Crayfish, Biology, Management and Exploitation, 365-400, Croom Holm, London.
- Küçükgülmez, A. (2018). Extraction of chitin from crayfish (*Astacus leptodactylus*) shell waste. Alinteri Journal of Agriculture Science, 33(1), 99-104.
- Küçükgülmez, A., Çelik, M., Yanar, Y., Şen, D., Polat, H., & Kadak, A. E. (2011). Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells. Food Chemistry, 126(3), 1144-1148.
- Küçüköner, E., & Küçüköner, Z. (1990). Balık mikroflorası ve balıklarda meydana gelen mikrobiyal değişimler. Gıda, 15 (6): 339-341.
- Kyrana, V.R., Lougovois, V.P., & Valsamis, D. S. (1997). Assessment of shelf life of maricultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*) stored in ice. *Int J of Food Sci*

*Tech* 1997; 32:339-47. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2621.1997.00408.x>

- Ledward, D. A., 1992. Colour of Raw and Cooked Meat. In: Ledward, D.A., Johnston, D.E., Knight, M.K. (Eds.), *Chemistry of Muscle-Based Foods*. Royal Society of Chemistry, London, 128–144.
- Lee, D.W., Powers, K., & Baney, R., (2004). Physicochemical properties and blood compatibility of acylated chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 58, 371-377.
- Liu, S., Sun, J., Yu, L., Zhang, C., Bi, J., Zhu, F., Qu, M., Jiang, C., & Yang, Q. (2012). Extraction and characterization of chitin from the beetle *Holotrichia parallela* Motschulsky. *Molecules*, 17(4): 4604-4611.
- Lopez-Caballero, M., E., Gomez Guillen, M., C., Perez Mateos, M., & Montero, P. (2005). A Chitosan-Gelatin Blend as a Coating for Fish Patties, *Food Hydrocolloids*, 19: 303311. doi: 10.1016/j.foodhyd.2004.06.006
- López-Caballero, ME., Gómez Guillén, MC., Pérez-Mateos, M., & Montero, P. A. (2005). chitosan-gelatin blend as a coating for fish patties. *Food Hydrocolloid* 2005; 19:303-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.06.006>
- Meyers, S.P., No, H. K., & Lee, K. S. (1989). Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, 575.
- Mirsadegi, H., Alishahi, A., Shabanpour, B., & Safari, S. (2015). Fatty acid composition and qualitative changes of salted rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) roe during refrigerator storage, *Persian Journal of Seafood Science and Technology*, 1, 21-29.
- Mohan, C.O., Ravishankar, C. N., Lalitha, K.V., & Srinivasa Gopal, T.K. (2012). Effect of chitosan edible coating on the quality of double filleted Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*) during chilled storage. *Food Hydrocolloid* 2012; 26:167-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.05.005>
- Muratore, G., & Licciardella, F. (2005), Effect of vacuum and modified atmosphere packaging on the shelf life liquid smoked swordfish (*Xiphias gladius*), *Food Chemistry and Toxicology*, 70, 359-363.
- Muşabak, C. (2008) Kitosanla kaplama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın palamut (*Sarda sarda*) filetolarının kimyasal parametreleri üzerine etkisi [yüksek lisans]. Erzurum: Atatürk Üniversitesi, 2008.
- Muzzarelli, R. A. A., Rochetti, R., Stanic, V., & Weckx, M. (1997). Methods for the determination of the degree of acetylation of chitin and chitosan. In R.A.A. Muzzarelli & M. G. Peter (Eds.), *Chitin handbook*. Italy: Atec.
- Newton, T. (2006). The History of Chitosan, <http://ezinearticles.com/?The-History-Of-Chitosan&id=208039>. Erişim Tarihi: 26/10/2006.
- No, H.K., Park, N.Y., Lee, S. H. & Meyers, S. P. (2002). Antibacterial activity of

- chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *International Journal of Food Microbiology*, 74, 65-72. DOI: 10.1016/S0168-1605(01)00717-6.
- Odılı, C., Sekunowo, O., Gbenebour, P., & Adeosun, O. (2020). Characterization and properties comparison of Nigerian crab-shell extracts. *Usak University Journal of Engineering Sciences*, 3(1), 1-12.
- Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2009). Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Food Chem* 2010; 120:193-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.006>
- Özdemir, N. (1996). Alabalık Yetistirciliği. Hasad Yayın Rek. Tar. San. Tic. Ltd. Sti. 9-16.
- Paul, A., & Haefner, JR. (1985). *Biology and Exploitation of Crabs the Biology of Crustacea*. Vol.10, 111-163.
- Paulino, A. T., Simionato, J. I., Garcia, J. C., & Nozaki, J. (2006). Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides. *Carbohydrate polymers*, 64(1), 98-103.
- Polat, H. (2008). Kitin ve Kitosan Biyosorbentlerinin Pembe Karides (*Parapenaeus longirostris*) Kabuk Atıklarından Sentezlenmesi Karakterizasyonu ve Karşılaştırmalı Zehirli Metal Adsorpsiyon Çalışmaları. İzmir
- Povea, M. B., Monal, W. A., Cauich-Rodríguez, J. V., Pat, A. M., Rivero, N. B., & Covas, C. P. (2011). Interpenetrated chitosan-poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogels. Synthesis, characterization and sustained protein release studies. *Materials Sciences and Applications*, 2(06): 509.
- Prashanth, K. V. H., Kittur, F. S., & Tharanathan, R. N. (2002). Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. *Carbohydrate Polymers*, 50, 27–33.
- Puvvada, Y.S., Vankayalapati, S., & Sukhavasi, S. (2012). Extraction Of Chitin From Chitosan From Exoskeleton of Shrimp For Application In The Pharmaceutical Industry. *International Current Pharmaceutical Journal*, 1(9), 258-263.
- Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C., & Zou, X. (2004). Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Research*, 339, 2693-2700.
- Rad, F. (1999). Türkiye’de gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum, 1792) işletmelerinin teknik ve ekonomik analizi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Anabilim Dalı, Doktora, Ankara.
- Rao, M.S., Kanat, S.R., Chander, R., & Sharma, A. (2006). What makes radiation processed chitosan a novel food preservative, *Times Food Processing Journal*.
- Raso, J., & Barbosa-Cánovas, G.V. (2003). Nonthermal preservation of foods using

- combined processing techniques, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43(3), 265-285.
- Roller, S., & Covill, N. (2000). The antimicrobial properties of chitosan in mayonnaise and mayonnaise-based shrimp salads. *Journal of Food Protection*, 63, 2002-209.
- Runfeng, W., & Li, Z. (2011). Effect of chitosan on fresh-keeping refrigerated fillets of fresh *Ctenopharyngodon idellus*, *IEEE*, 1061-1064.
- Sánchez del Pulgar, J., Gazquez, A., & Ruiz-Carrascal, J. (2012). Physico-Chemical, Textural and Structural Characteristic of Sous-Vide Cooked Pork Cheeks as Affected by Vacuum, Cooking Temperature and Cooking Time. *Meat Sci.* 90, 828–835.
- Sathivel, S. (2005). Chitosan and protein coatings affect yield, moisture loss, and lipid oxidation of pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) fillets during frozen storage. *Journal of Food Science*, 70, 455-459. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb11514.x.
- Schubring R. (2009). Quality Assessment of Fish and Fishery Products by Color Measurement. In: Nollet L. M. L., Fidel T., editors. *Handbook of Seafood and Seafood Products Analysis*. 1st. Boca Raton (FL): Taylor and Francis Group. doi: 10.1201/b10822-16
- Shahidi, F., Kamil, J., Jeon, Y. J., & Kim, S.K. (2002). Antioxidant Role of Chitosan in cooked cod (*Godus morhua*) model system. *Journal of Food Lipids* 9 (1), 57–64.
- Sikorski, Z. E. (1990). *Seafood: Resources, Nutritional composition and preservation*. CRC Press, Inc., Boca Raton, 288, Florida.
- Souza, W.S., Cerqueria, A., Ruiz, A., Martins, T., Casariego, A., Teixeira, A., & Vicente, A. (2010). Effect of Chitosan-Based Coatings on the Shelf Life of Salmon (*Salmo salar*). *Agricultural and Food Chemistry*, 58:11456-11462.
- Stammen, K., Gerdes, D., & Caporosa, F. (1990). Modified atmosphere packaging of seafood. *CRC Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 29:301-331.
- Stołyhwo, A. & Sikorski, Z.E. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish – A critical review, *Food Chemistry*, 91, 303-311.
- Sverstsvik, M., Jeksrud, W. K., Rosnes, M. J. T. (2002). A review of modified atmosphere packaging of fish and fishery products-significance of microbial growth, activities and safety. *Int. J Food Sci. Tech.*, 37: 107-127.
- Szczesniak, A.S. (2002). Texture is a sensory property. *Food Qual Prefer*, 13: 215-225.
- Şengör, G., Çelik, U., ve Akkuş, S. (2000). Buzdolabı koşullarında depolanan istavrit balığı (*Trachurus trachurus*, L. 1758)'nın tazeliğinin ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 24, 187-193.

- Taser, B., Ozkan, H., Adiguzel, A., Orak, T., Baltaci, M. O., & Taskin, M. (2021). Preparation of chitosan from waste shrimp shells fermented with *Paenibacillus jamilae* BAT1. *International journal of biological macromolecules*.
- Taşar, C. Ö. (2015). Batık Kültürde Steril Olmayan Koşullarda Fungal Kitosan Üretimi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 83 s., Erzurum.
- Tekelioğlu, N. (2005). İç Su Balıkları Yetiştiriciliği. Çukurova Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi Ders Kitabı No-2, Adana
- Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., & Alagui, A. (2003). Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, 44, 7939–7952.
- Torres-Arreola, W., Ocaño-Higuera, V. M., Ezquerro-Brauer, J. M., López-Corona, B. E., Rodríguez-Felix, F., Castro-Longoria, R., & Ramírez-Guerra, H. E. (2017). Effect of Cooking on Physicochemical and Structural Properties of Jumbo Squid (*Dosidicus gigas*) Muscle. *J Food Process Preserv.*;e13528, 1-8.
- Toth, L., & Potthast, K., (1984), Chemical aspects of the smoking of meat and meat products, *Advances in Food Research*, 29, 87-158.
- Trakadas A. (2005). The archaeological evidence for fish processing in the Western Mediterranean, Ancient fishing and fish processing in the Black Sea region, In: Bekker Nielsen, T. (ed), Aarhus: Aarhus University Press, pp. 70.
- Tsai, G.J., Su, W.H., Chen, H.C., & Pan, C.L. (2002). Antimicrobial activity of Shrimp chitin and chitosan from different treatments and applications of fish preservation. *Fisheries Science*, 68, 170-177.
- Tuysuz, E., Ozkan, H., Arslan, N. P., Adiguzel, A., Baltaci, M. O., & Taskin, M. (2021). Bioconversion of waste sheep wool to microbial peptone by *Bacillus licheniformis* EY2. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15(5), 1372-1384.
- TÜİK, (2023). Su Ürünleri İstatistikleri <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=97&locale=tr> (Erişim tarihi: 04.08.2023). Baysal A. Beslenme. 2. baskı. Ankara: Hatipoğlu Yayınevi, 2002.
- Türel, C., Çelik, M., ve Erdem, Ü. (2001). Kuzey Doğu Akdeniz, İskenderun Körfezi'nde Bulunan Mavi Yengeç (*Callinectes sapidus* RATHBUN, 1986)'in Et Kompozisyonu ve Mevsimsel Değişimi. *Tr. J. Of Veterinary and Animal Sciences* 26, 1435-1439.
- Tveteras, S., Asche, F., Bellemare, M.F., Smith, M.D., Guttormsen, A.G., Lem, A., Lien, K., & Vannuccini, S. (2012). Fish is food - The FAO's fish price index, *PLoS One*, 7(5), 1–10.
- Ünlütürk, A., & Turantaş, F. (1999). Gıda Mikrobiyolojisi. s.53. Mengi Tan Basımevi, Çınarlı, İzmir.

- Varlık, C., Erkan, N., Özden, Ö., Mol, S., & Baygar, T. (2004), Su ürünleri işleme teknolojisi, İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi. Yayın No. 7. İstanbul.
- Vidaček, S., & Janči, T. (2016). *Safety of fish products*, In: Regulating Safety of Traditional and Ethnic Foods, Chapter 5, pp.79-97, Academic Press.
- Vincent, J. F. V. (2004). Application of fracture mechanics to the texture of food. *Eng Fail Anal*, 11: 695–704.
- WHO. (2021). Nutrition. <https://www.who.int/health-topics/nutrition>, Erişim tarihi: 02.12.2021
- Wilkinson, C., Dijksterhuis, G. B., & Minekus, M. (2000). From food structure to texture. *Trends Food Sci Tech*, 11: 442-450.
- Yang, F., Hu, S., Lu, Y., Yang, H., Zhao, Y., & Li, L. (2015). Effects of coatings of polyethyleneimine and thyme essential oil combined with chitosan on sliced fresh *Channa argus* during refrigerated Storage. *Journal of Food Process Engineering*, 38, 225-233. DOI: 10.1111/jfpe.12155.
- Yaşar, M. (2015). Farklı ışık dalga boylarının gökkuşağı alabalığı yavrularında (*Oncorhynchus mykiss*) yaşama oranı ve büyüme performansı üzerine etkileri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Van.
- Yen, M.-T., & Mau, J.-L. (2004). Physico-chemical properties of chitin from shiitake stipes and crab shells. *Annual of Tainan Woman's College of Arts and Technology*, 23, 229–240.
- Yen, M.-T., & Mau, J.-L. (2007). Selected physical properties of chitin prepared from shiitake stipes. *LWT – Food Science and Technology*, 40, 558–563.
- Zainol, I., Akil, H. M., & Mastor, A. (2009). Effect of  $\gamma$ -irradiation on the physical and mechanical properties of chitosan powder. *Materials Science and Engineering: C*, 29(1): 292-297.
- Zhang, J., Daubert, C. R., & Foegeding, E. A. (2005). Characterization of polyacrylamide gels as an elastic model for food gels. *Rheol Acta*, 44: 622-630.