

DONDURULMUŞ KOLYOZ (*Scomber japonicus*)
BALIKLARINDA LİPİD OKSİDASYONU ÜZERİNE BAZI
ANTİOKSİDANLARIN VE VAKUM PAKETLEMENİN ETKİSİ

Ayla SOYER

DOKTORA TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

1995

45734

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DONDURULMUŞ KOLYOZ (*Scomber japonicus*) BALIKLARINDA
LİPİD OKSİDASYONU ÜZERİNE
BAZI ANTİOKSİDANLARIN VE VAKUM PAKETLEMENİN ETKİSİ

Ayla SOYER

DOKTORA TEZİ

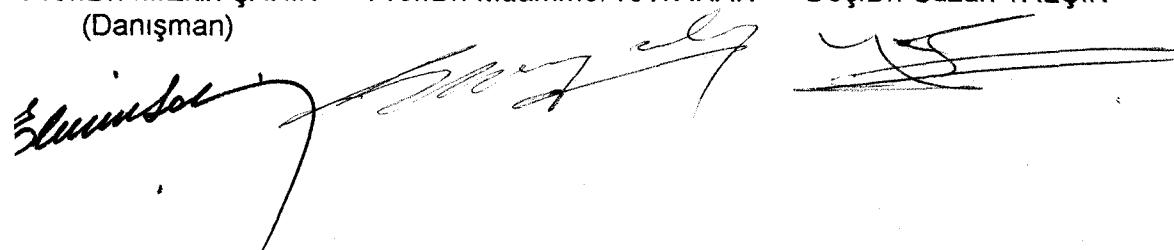
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 04/07/1995 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından 100 (...Yüz...) not takdir edilerek oybirliği/ ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. M.Ekin ŞAHİN
(Danışman)

Prof.Dr. Muammer KAYAHAN

Doç.Dr. Suzan YALÇIN



ÖZET

Doktora Tezi

DONDURULMUŞ KOLYOZ (*Scomber japonicus*) BALIKLARINDA LİPİD OKSIDASYONU ÜZERİNE BAZI ANTOKSİDANLARIN VE VAKUM PAKETLEMENİN ETKİSİ

Ayla SOYER

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. M. Ekin ŞAHİN
1995, Sayfa : 91

Jüri : Prof. Dr. M. Ekin ŞAHİN
Prof.Dr. Muammer KAYAHAN
Doç.Dr. Suzan YALÇIN

Kolyozun lipid oksidasyonuna ve diğer bazı kalite özelliklerine askorbik asit (AA), butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT), butillendirilmiş hidroksianizol (BHA) ve BHT/BHA karışımı ile glazelemenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlamanın etkisi, -18°C'de 10 aylık depolama süresince belirlenmiştir.

Kolyozun rutubet, toplam lipid (TL), protein ve kül miktarlarına glazeleme ve vakum ambalajlama etkili olmuş, glazelenerek vakum ambalajlanan ömeklerde 10 aylık depolama süresince rutubet kaybı engellenmiş ve TL, protein ve kül miktarları da değişmemiştir. Kolyozun pH değerleri ve trimetilamin-azotu (TMA-N) miktarıları, gerek vakum ambalajsız, gerekse vakum ambalajlı glazeli grupların hiçbirinde bozulma sınırlarına ulaşmamıştır.

Kolyozdaki lipid oksidasyonunu geciktirmede antioksidanlarla glazeleme etkili olmuş, vakum ambalajlama ise bu etkiyi artırmıştır. Vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız antioksidanlarla glazeli grupların tiyobarbiturik asit reaktif maddesi (TBARM), peroksit ve dien konjugasyonu (DK) değerleri, vakum ambalajsız kontrol grubundan az bulunmuştur ($P<0.01$). Kolyozun TBARM ve peroksit değerleri, en az vakum ambalajlı BHT, BHA ve BHT/BHA antioksidanlarını içeren gruplarda belirlenirken, DK değerleri, antioksidanlarla glazeli vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız grupların hepsinde vakum ambalajsız kontrolden az olmuştur ($P<0.01$). Antioksidanlarla glazeleme depolama süresince serbest yağ asitleri (SYA) birikimini azaltırken, en etkili antioksidanlar, BHT ve BHT/BHA karışımı olmuş, vakum ambalajlama ise SYA oluşumu üzerine etkili olmamıştır ($P>0.01$). Kolyozun polien değeri üzerine antioksidanlarla glazeleme etkili olurken ($P<0.01$), antioksidanlar arasında fark olmamıştır ($P>0.01$). Kolyozda lipid oksidasyonunu geciktirmede antioksidanlarla glazeli grupların vakum ambalajlanması kimyasal analizlerde etkili bulunurken, duyusal özellikler olumsuz etkilemiş ve vakum ambalajsız antioksidanlı gruplar lezzet, tekstür ve genel beğeni yönlerinden beğenilirken, vakum ambalajlı AA-G, BHT-G ve BHA-G gruplar genel beğeni yönünden reddedilmiştir.

Kolyozda -18°C'de 10 ay depolama süresince lipid oksidasyonunu geciktirmede en etkili antioksidanlar BHT ve BHT/BHA karışımıdır. Vakum ambalajlama lipid oksidasyonunu geciktirmiş fakat, antioksidanlarla glazeli grupların duyusal özelliklerini olumsuz etkilemiştir.

ANAHTAR KELİMELER : Dondurulmuş kolyoz, depolama süresi, lipid oksidasyonu, antioksidanlar; askorbik asit, butillendirilmiş hidroksitoluen, butillendirilmiş hidroksianizol, glazeleme, vakum ambalajlama

ABSTRACT**Ph.D. Thesis**

**EFFECT OF SOME ANTIOXIDANTS AND VACUUM PACKAGING
ON LIPID OXIDATION
OF FROZEN CHUB MACKEREL (*Scomber japonicus*)**

Ayla SOYER

**Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. M. Ekin ŞAHİN
1995, Page : 91**

**Jury : Prof. Dr. M. Ekin ŞAHİN
Prof Dr. Muammer KAYAHAN
Assoc. Prof. Dr. Suzan YALÇIN**

The effects of glazing with ascorbic acid (AA), butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA) and BHT/BHA combination and packaging with vacuum or without vacuum on lipid oxidation and some other quality characteristics in chub mackerel were determined during frozen storage at -18 C° for 10 months.

Glazing and vacuum packaging were effective on moisture, total lipid, protein and ash contents of the fish, and moisture losses were prevented by glazing with vacuum packaging. Then, total lipid, protein and ash contents did not change. The amounts of trimethylamine-nitrogen (TMA-N) and pH values of the samples in both glazed with vacuum or without vacuum packed did not reach to deterioration levels.

Glazing with some antioxidants in retarding lipid oxidation was effective and vacuum packaging was increased this effect. Thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), peroxide values (PV) and dien conjugation (DC) values of all groups glazed with antioxidants packed with vacuum or without vacuum were lower than those of control without vacuum. Groups contained BHT and BHT/BHA combination with vacuum packed had the least TBARM and PV. On the other hand, DC values of all groups glazed with some antioxidants-packed with vacuum or without vacuum were lower than that of control without vacuum packaging. Glazing with antioxidants reduced free fatty acids (FFA) accumulation during frozen storage, and especially BHT and BHT/BHA combination were the most effective antioxidants. But, vacuum packaging was not effect to prevent FFA production. The effect of glazing with antioxidants was significant on poliene index values of the fish, but there were not any differences among the antioxidant groups. Though vacuum packaging of the groups glazed with antioxidants was found effective in chemical tests, they were not acceptable in sensorial properties. The groups with antioxidants without vacuum packed were acceptable with respect to flavor, texture and general acceptability, but the groups glazed with AA, BHT and BHA with vacuum packed were rejected.

The most effective antioxidants were BHT and BHT/BHA combinations in retarding lipid oxidation at -18C° during frozen storage for 10 months. Vacuum packaging was retarded the oxidation but, affected the sensorial properties of the fish glazed with antioxidants negatively.

KEY WORDS : Frozen chub mackerel, storage time, lipid oxidation, antioxidants ; ascorbic acid, butylated hydroxytoluene, butylated hydroxyanisole, glazing, vacuum packaging,

TEŞEKKÜR

Araştırma konumun seçiminde yardımcı olan ilk danışmanım emekli öğretim üyesi Prof.Dr.Ali Kemal GÖĞÜŞ'e, danışmanım Prof.Dr.M.Ekin ŞAHİN'e, çalışmanın son aşamasına kadar bilgisi ve yardımlarıyla destek olan Doç.Dr.A.Hamdi ERTAŞ'a, denemenin kurulmasında fabrikada çalışma imkanı veren ÖNENTAŞ A.Ş. yetkililerine, soğuk depolarını kullanma izni veren E.B.K. yetkililerine, çalışmaya mali destek veren A.Ü. Araştırma Fonu yetkililerine ve çalışmam sırasında her zaman yardımcılarını gördüğüm bölüm elemanlarına ve arkadaşlarımı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında denemelerin kurulmasından, balıkların Çanakkale'den Ankara'ya taşınmasına kadarki her aşamada yardımlarını gördüğüm ÖNENTAŞ A.Ş. Ton Balığı Fabrikası Müdürü iken vefat eden Gönül ARAZ'ı şükranla anar, tanrıdan rahmet dilerim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	6
3. MATERİYAL VE METOT.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Balık.....	20
3.1.2. Antioksidan.....	20
3.1.3. Ambalaj materyali.....	20
3.2. Metot.....	20
3.2.1. Deneme planı.....	20
3.2.1. Balık materyalinin hazırlanması.....	22
3.2.3. Antioksidan stok çözeltilerinin hazırlanması.....	22
3.2.4. Balıkların antioksidan çözeltilerle muamelesi.....	23
3.2.5. Analiz metotları.....	23
3.2.5.1. Rutubet miktarının belirlenmesi.....	23
3.2.5.2. Protein miktarının belirlenmesi.....	23
3.2.5.3. Kül miktarının belirlenmesi.....	24
3.2.5.4. pH değerinin belirlenmesi.....	24
3.2.5.5. Trimetilamin azotu miktarının belirlenmesi.....	24
3.2.5.6. Toplam lipid miktarının belirlenmesi.....	25
3.2.5.7. Serbest yağ asitleri miktarının belirlenmesi.....	25
3.2.5.8. Peroksit değerinin belirlenmesi.....	25
3.2.5.9. Tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değerinin belirlenmesi.....	26
3.2.5.10. Dien konjugasyonu değerinin belirlenmesi.....	27
3.2.5.11. Yağ asitleri çeşit ve miktarlarının belirlenmesi.....	28
3.2.5.12. Polien değerinin belirlenmesi.....	29
3.2.5.13. Duyusal değerlendirme.....	29
3.2.5.14. İstatistik değerlendirme.....	30

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Rutubet Miktarı.....	31
4.2. Protein ve Kül Miktarı.....	34
4.3. pH Değeri.....	35
4.4. Trimetilamin Azotu Miktarı.....	38
4.5. Toplam Lipid Miktarı.....	42
4.6. Serbest Yağ Asitleri Miktarı.....	43
4.7. Peroksit Değeri	48
4.8. Tiyobarbiturik Asit Reaktif Maddesi Değeri.....	53
4.9. Dien Konjugasyonu Değeri.....	58
4.10. Toplam Yağ Asitlerindeki Değişmeler ve Polien Değeri.....	62
4.11. Duyusal Değerlendirme	67
4.11.1. lezzet.....	67
4.11.2. Tekstür.....	70
4.11.3. Genel beğenisi.....	73
5. SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR.....	84

SİMGELER DİZİNİ

AA	Askorbik asit
BHT	Butillendirilmiş hidroksitoluen
BHA	Butillendirilmiş hidroksianizol
ÇDmYA	Çok doymamış yağ asitleri
MA	Malonaldehit
TMA-N	Trimetilamin azotu
TBA	Tiyobarbiturik asit
TDmYA	Tek doymamış yağ asitleri
DYA	Doymuş yağ asitleri
TL	Toplam lipid
TBARM	Tiyobarbiturik asit reaktif maddesi
SYA	Serbest yağ asitleri
PD	Peroksit değeri
DK	Dien konjugasyonu
YAD	Yağ asitleri dağılımı
PG	Propilen glikol
PoD	Polien değeri
K	Kontrol
AA-G	AA ile glazeli
BHT-G	BHT ile glazeli
BHA-G	BHA ile glazeli
BHT/BHA-G	BHT/BHA karışımı ile glazeli

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çeşitli gıdaların protein ve kalori değerlerinin karşılaştırılması.....	2
Şekil 1.2. Toplam hayvansal protein içerisinde balığın payı.....	2
Şekil 2.1. Esensiyel yağ asitlerinin yapısı.....	7
Şekil 2.2. Metallerle peroksitlerin reaksiyonu.....	8
Şekil 2.3. Lipid oksidasyonunun mekanizması.....	9
Şekil 2.4. Lipid oksidasyonunda oluşan parçalanma ürünlerinin meydana geliş sırası.....	10
Şekil 2.5. Antioksidanların serbest radikallere etkisi.....	11
Şekil 2.6. Fenolik yapıdaki antioksidanın etki mekanizması.....	12
Şekil 2.7. Antioksidan gruplarının kimyasal yapıları.....	13
Şekil 3.1. TBA reaksiyonu.....	26
Şekil 4.1. Vakum ambalajsız kolyozun serbest yağ asitleri miktarı üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	45
Şekil 4.2. Vakum ambalajlı kolyozun serbest yağ asitleri miktarı üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	45
Şekil 4.3. Vakum ambalajsız kolyozun peroksit değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	50
Şekil 4.4. Vakum ambalajlı kolyozun peroksit değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	50
Şekil 4.5. Vakum ambalajsız kolyozun tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	55
Şekil 4.6. Vakum ambalajlı kolyozun tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	55

Şekil 4.7. Vakum ambalajsız kolyozun dien konjugasyonu değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	60
Şekil 4.8. Vakum ambalajlı kolyozun dien konjugasyonu değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	60
Şekil 4.9. Kolyozun polien değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	65
Şekil 4.10. Vakum ambalajsız kolyozun duyusal özelliklerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	77
Şekil 4.11. Vakum ambalajlı kolyozun duyusal özelliklerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi.....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Dünya'da ve Türkiye'de avlanan balığın değerlendirilmesi.....	3
Çizelge 2.1. Ringa ve soya yağındaki doymamış yağ asitlerinin karşılaştırılması.....	7
Çizelge 2.2. Doymamış yağ asitlerinde bağıl oksidasyon hızı.....	11
Çizelge 3.1. Muamele grupları ve ambalajlama şekli.....	21
Çizelge 3.2. Analiz takvimi.....	22
Çizelge 3.3. Kullanılan yağ asidi metil esterleri ve geliş zamanları.....	29
Çizelge 4.1. Kolyozda depolama süresince belirlenen rutubet miktarları.....	31
Çizelge 4.2. Kolyozda rutubet miktarına ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	33
Çizelge 4.3. Kolyozda başlangıçta ve depolamanın 10. ayında belirlenen protein ve kül miktarları.....	34
Çizelge 4.4. Kolyozda depolama süresince belirlenen pH değerleri.....	35
Çizelge 4.5. Kolyozda pH değerine ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	37
Çizelge 4.6. Kolyozda depolama süresince belirlenen trimetilamin azotu miktarları.....	38
Çizelge 4.7. Kolyozda trimetilamin azotu miktarına ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	40
Çizelge 4.8. Kolyozda depolama süresince belirlenen toplam lipid miktarları.....	42
Çizelge 4.9. Kolyozda depolama süresince belirlenen serbest yağ asitleri miktarları.....	43

Çizelge 4.10. Kolyozda serbest yağ asitleri miktarına ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	46
Çizelge 4.11. Kolyozda depolama süresince belirlenen peroksit değerleri.....	48
Çizelge 4.12. Kolyozda peroksit değerine ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	51
Çizelge 4.13. Kolyozda depolama süresince belirlenen tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değerleri.....	54
Çizelge 4.14. Kolyozda tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değerine ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	56
Çizelge 4.15. Kolyozda depolama süresince belirlenen dien konjugasyonu değerleri.....	59
Çizelge 4.16. Kolyozda dien konjugasyonu değerine ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	61
Çizelge 4.17. Kolyozda depolama süresince belirlenen doymuş yağ asitleri, tek doymamış yağ asitleri, çok doymamış yağ asitleri ve polien değeri.....	63
Çizelge 4.18. Kolyozda depolama süresince duyusal olarak belirlenen lezzet puanları.....	67
Çizelge 4.19. Kolyozda lezzete ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	69
Çizelge 4.20. Kolyozda depolama süresince duyusal olarak belirlenen tekstür puanları.....	70
Çizelge 4.21. Kolyozda tekstürel beğeniyeye ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	72
Çizelge 4.22. Kolyozda depolama süresince duyusal olarak belirlenen genel beğeniyeye puanları.....	73
Çizelge 4.23. Kolyozda genel beğeniyeye ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi.....	75

1. GİRİŞ

Balık, yetersiz ve dengesiz beslenme bozukluklarının çok fazla görüldüğü dünyamızda alternatif bir gıda olarak karşımıza çıkmaktadır. Protein kalitesinin yüksek, enerji değerinin düşük ve kolay hazmedilebilir olması açısından balık, diğer et ve süt ürünleriyle karşılaştırılabilir kalitede bir besindir (Şekil 1.1).

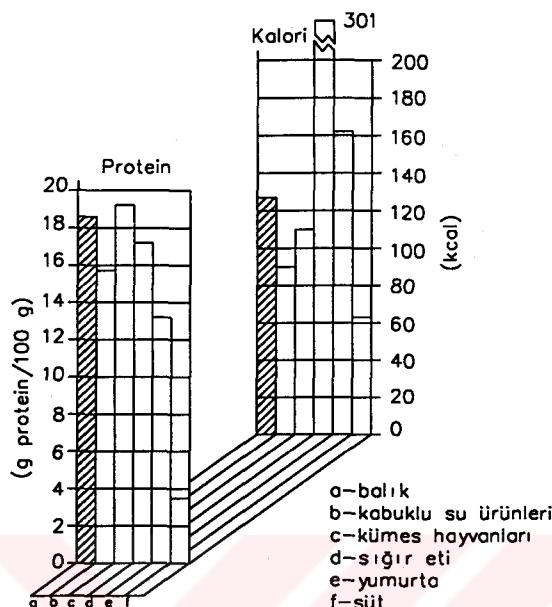
Balık proteinleri, esansiyel bir amino asit olan lisini fazla miktarda içermesinden dolayı bir çok ülkede karbonhidrat ağırlıklı diyetlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Öte yandan balık, diğer önemli bir bileşeni olan lipidlerinin doymamış n-3 serisindeki yağ asitlerini, kalsiyum, fosfor ve demir gibi mineralleri, A, D, B₁ ve B₂ vitaminlerini ve diğer mikro elementleri önemli düzeylerde içermesi nedeniyle önemlidir.

Balık eti, özellikle yetersiz ve dengesiz beslenme bozukluğu görülen çocuklara verilen diyetlerin büyük bir kısmını oluşturmaktır olup, büyümeye çağındaki çocukların, hamile ve emzikli kadınların, kalp ve damar hastalarının ve kırmızı et tüketmesi sakıncalı olan kişilerin güvenle tüketebileceğii bir ettir (Sikorski 1990, Anonymous 1991).

Balık lipidleri, gıda bilimcileri için üç yönden önemlidir. Birincisi; yağlı bir balık pişirilip yendiğinde yiyan kişinin ağızında bıraktığı lezzet hissidir. Örneğin, iyi beslenmiş, yağlı bir balık yendiğinde algılanan his, yağlılığın oluşturduğu yumuşak ve sulu bir yapıdır. Yumurtlama döneminden sonra balıkta yağ miktarı en az düzeydedir ve bu dönemde yendiğinde temel olarak algılanan his, kuru ve sert bir yapı olup beğeni azalmaktadır. İkincisi; balık lipidlerinin insan sağlığı açısından son derece yararlı olmasıdır. Kalp-damar rahatsızlıklarında, hastalara yağlı balık ağırlıklı diyet uygulandığı ve bu rahatsızlıkların görülmeye sıklığından büyük bir azalma olduğu, öte yandan balığı çok fazla tüketen Eskimo ve Japonlar'ın kalp rahatsızlıklarıyla ilgili şikayetlerinin olmadığı ifade edilmektedir. Üçüncüsü; dokuda mevcut lipidlerin balığın flavorunu oluşturmalarıdır. Lipidler, iyi bir flava sahiptirler, fakat dondurulmuş balıkta oluşan kötü flavorun da nedenidirler. Bu olaya atmosferik oksijen ve özellikle de doymamış fosfolipidlerin oksidasyonu neden olmaktadır (Love 1992).

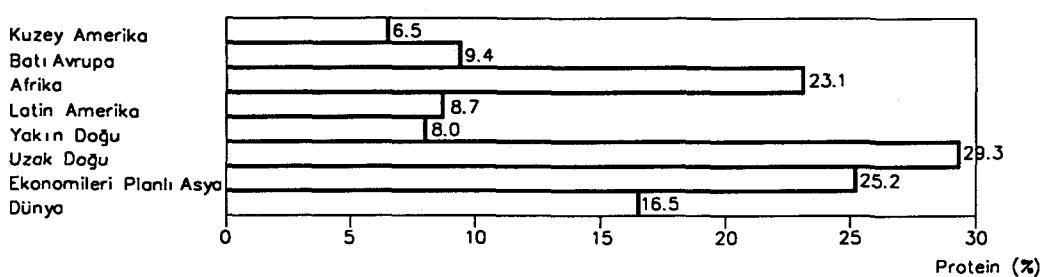
Balık, milyonlarca insanın protein yetersizliğini gidermede ve dünya nüfusunun beslenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. 1988 yılında, dünyada tüketilen hayvansal proteinin % 16'sının balıktan sağlandığı bildirilmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde balık tüketiminde gözlenen değişimler, bazı ülkelerde yaşayan insanların beslenmelerinin büyük bir kısmının balığa dayanmasından, diğer bazı ülkelerde ise, daha çok diğer yiyeceklerde dayanmasından kaynaklanmaktadır. Sadece bir kaç gelişmiş ülkede, özellikle Japonya'da tüketilen hayvansal kaynaklı gıdaların %20'den

fazlasını balık oluştururken, Asya genelinde hayvansal protein kaynağının % 29'unu oluşturmaktadır. Afrika, %23.1 ile ikinci durumdadır. Latin Amerika'da ise hayvansal protein tüketimi içerisinde balığın payı, %8.7 ile daha düşüktür (Şekil 1.2) (Anonymous 1991).



Şekil 1.1. Çeşitli gıdaların protein ve kalori değerlerinin karşılaştırılması
(Anonymous 1991)

Ülkemizde günde balıktan alınan proteinin, tüketilen hayvansal kaynaklı proteinlerin % 1.7'sini oluşturduğu, bu oranın, Filipinler'de ve Jamaika'da % 18.6, Sri Lanka'da % 10.8 ve Tanzanya'da % 9.2 olduğu bildirilmektedir (Anonymous 1985). Ülkemizde bu oranın düşüklüğü, değişik gıda seçeneklerimizin olmasına ve beslenme alışkanlıklarımız içerisinde balığın yerinin az olmasına bağlanırken, bahsedilen ülkelerde bu oranın yüksekliği, balığın temel gıda maddesi olmasına bağlanabilir.



Şekil 1.2. Toplam hayvansal protein içerisinde balığın payı (%) (Bölge olarak) (Anonymous 1991)

Üç tarafı denizlerle çevrili olan ülkemizde, yılda ortalama 555.425 ton balık avlandığı ve iç tüketimde 397.000 tonunun tüketildiği belirtilmektedir (Anonymous 1989). Dünyada avlanan balığın %71.1'inin insan gıdası olarak (%21.6'sı taze, %23.3'ü donmuş, %14.1'i salamura ve %12.1'i konserve) ve %28.9'unun da diğer amaçlar için kullanılıyormasına karşılık, ülkemizde avlanan balığın %93.7'sinin insan gıdası olarak, bunun da %86.2'sinin taze, %4.0'ının donmuş, %3.2'sinin salamura ve %0.3'ünün de konserve olarak değerlendirildiği görülmektedir (Çizelge 1.1) (Anonymous 1989, 1991).

**Çizelge 1.1. Dünya'da ve Türkiye'de avlanan balığın değerlendirilmesi (%)
(Anonymous 1989, 1991)**

	Dünya'da	Türkiye'de
İnsan gıdası olarak	71.1	93.7
- Taze	21.6	86.2
- Donmuş	23.3	4.0
- Salamura	14.1	3.2
- Konserve	12.1	0.3
Diğer amaçlar için	28.9	6.3

Çizelge 1.1'deki veriler incelendiğinde, dünyada taze olarak tüketilen balık miktarının ülkemizde taze olarak tüketilenden çok daha az olduğu ve balığın daha çok işlenerek (donmuş, salamura, kurutulmuş ve konserve halde) tüketildiği anlaşılmaktadır. Ülkemizde taze olarak tüketilen balık miktarının fazla gözükmesi, bu oranda balığın gıda olarak tüketildiği anlamına maalesef gelmemelidir. Türkiye genelinde, her bölgede aynı miktarda balık tüketilmemesi, avlanan balıkların depolanması ve işlenmesi için gereken tesislerin yeterli olmaması nedenleriyle balığın büyük bir kısmı atılmaktadır. Taze olarak tüketilmiş gibi görülen %86.2 rakamının içerisinde atılan balıklar da yer almaktadır.

Gelişmekte olan bir ülke olmamız ve buna bağlı olarak eğitim ve kültür düzeyinin de artmasıyla, yeterli ve dengeli beslenme konusunda bilinçlenerek, balığa gereken önemin verilmesi, daha sağlıklı ve başarılı bir neslin yetişmesinde etkili olacaktır.

Son yıllarda, faaliyete geçen balık üretme çiftlikleri ve balık işleme fabrikaları, yapılan bilgilendirici reklamlar, yayınlar ve bilimsel çalışmalar, balık tüketiminin artmasını sağlama açısından önemlidir.

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de amaç, daha fazla balığın işlenerek dayanıklılığının artırılması ve böylece ülkenin her bölgesinde balık yeme şansı ve alışkanlığının kazandırılması yönünde olmalıdır.

Balıkların uzun süre muhafaza edilmesi ve değişik ürünlere işlenmesi amacıyla salamura, tütsüleme, tuzlama ve kurutma gibi teknolojik işlemler uygulanmaktadır. Fakat, tüketicinin talebi daha çok taze balığa yönelik olmakta ve taze ürün kalitesini uzun süre koruması bakımından balığın dondurularak muhafazası tercih edilmektedir (Deng et al 1977, Freeman 1992).

Balıkların dondurularak muhafazası, ürünü daha uzun süre taze tutma avantajının yanında diğer bazı avantajlara da sahiptir. Dondurma, balıkta mevcut parazitlerin ölmesini sağlamaktadır. Diğer yandan, balıkların donmuş halde taşınması, taze olarak taşınmasından daha ekonomiktir (Freeman 1992).

Su ürünler, soğuk koşullarda muhafaza edilmeleri halinde bile çok süratle kalite kayıplarına uğramaktadırlar ve genellikle arzu edilen, avlanır avlanmaz tüketilmeleridir. Balıktaki kalite kayıplarının nedenlerinden biri, balığın bağırsaklarında ve etinde mevcut enzimlerin faaliyeti sonucu oluşan otolitik bozulmadır. Bu olayı, balık yüzeyindeki mikroorganizma faaliyeti izlemektedir. Bu durum, balık yüzeyinde kaygan bir tabaka oluşturmaktadır. Daha sonra, balığın iç kısımlarına bakterilerin yayılmasıyla dokularda parçalanma olmakta ve sonuçta ürün bozulmaktadır. Balıktaki bu otolitik ve mikrobiyel bozulmanın hızı, balığın muhafaza edildiği ortamın sıcaklığına bağlıdır. Ortam sıcaklığı düşürülerek, bozulma engellenmekte veya geciktirilebilmektedir (Garthwaite 1992).

Dondurularak muhafaza edilen balıklarda kalite kaybına neden olan en önemli faktörün lipid oksidasyonu olduğu (Liljemark 1964, Yu et al 1969, 1973, Gibson and Worthington 1977, Ke et al 1977a, Hwang and Regenstein 1988) ve oksidasyona balığın kimyasal bileşiminin, avlama mevsiminin, işleme yöntemlerinin ve depolama koşullarının etkili olduğu bildirilmektedir (Mendenhall 1972).

Dondurularak depolanan balıklarda meydana gelen lipid oksidasyonunun veya diğer bir ifade ile acılaşmanın kontrol altına alınması ve geciktirilmesi amacıyla değişik metotlar uygulanmaktadır. Bunlar, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla glazeleme, vakum paketleme ve antioksidan maddelerin kullanımıdır. Bu metotların tek tek veya birlikte kullanılması suretiyle, dondurarak depolama süresince balıklarda oluşabilecek lipid oksidasyonunun önemli düzeyde kontrol altına alındığı ve geciktirildiği bildirilmektedir (Deng et al 1977, Hwang and Regenstein 1988, Santos and Regenstein 1990).

Çalışmada, yağlı bir balık olan kolyoz (*Scomber japonicus*) donduruluktan sonra, değişik antioksidan maddelerle hazırlanan çözeltilere daldırılarak glazelendirilmiş ve glazeli halde iki farklı ambalaj materyalinde (polietilen torbalarda

vakumsuz olarak ve polietilen/iyonomer/poliamid torbalarda vakumlu olarak) -18±2°C'de 10 ay depolanmıştır. Antioksidan olarak askorbik asit (AA), butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT), butillendirilmiş hidroksianizol (BHA) ve BHT/BHA (1/1) karışımı kullanılmıştır. Değişik antioksidanlar ile glazelemenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlamadanın 10 aylık donmuş depolama süresince, kolyozun kalite kriterleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Lipid, balığın temel bileşenlerinden biridir ve miktarı protein, su ve mineral madde miktarilarına kıyasla oldukça değişkendir. Balık lipidlerinin miktardaki değişim, lipidlerin içерdiği çok doymamış yağ asidi (ÇDmYA) miktarlarında ve bileşiminde de değişimlere yol açmaktadır. Dolayısıyla balığın bileşimini ve oksidatif bozulmalara karşı hassasiyetini, balığın yaşadığı coğrafik bölge, avlanma şekli, mevsim, tür, cinsiyet, yaş ve beslenme gibi faktörler etkilemektedir (Clucas 1981, Kinsella 1987, Love 1992).

Lipidler balığın tüm dokularında yer almakla birlikte, yağlı balıklarda özellikle deri altında, yağsız balıklarda ise karaciğerde, kas dokuda ve olgunlaşmış yumurtalarında fazla miktarda bulunurlar (Sikorski 1990).

Balığın yenilebilir dokusundaki lipid miktarı, %0.5 ile %25 arasında değişmektedir. İçerdiği yağ oranına göre balıklar, %5' den az olanlar az yağlı, % 5-15 arasında olanlar orta yağlı ve %15'in üzerinde olanlar çok yağlı balık olarak sınıflandırılmaktadır (Stansby 1982).

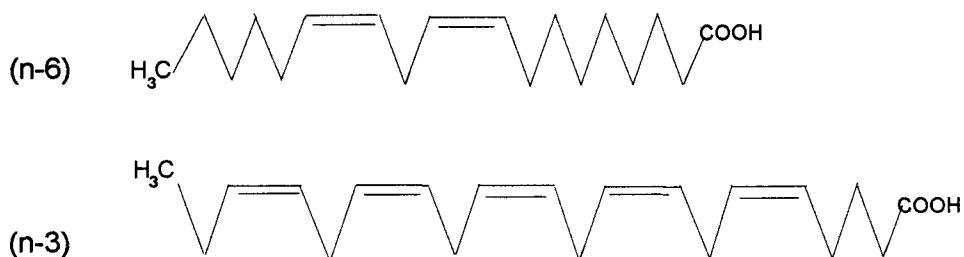
Balıkta mevcut lipidler; triglyceridler, fosfolipidler, steroller ve mum esterleridir. Bunlar içerisinde triglyceridler, toplam lipidin %80-90'ını oluştururlar ve balığın enerji deposudurlar. Fosfolipidler ve steroller ise az miktarda bulunurlar, fakat miktarı sabit olup, balık ağırlığının % 0.2-0.3'ü kadardır. Bu bileşikler, biyolojik membranlarda ve hücre yapısında önemli rol oynarlar (Sikorski 1990).

Balık lipidlerinin yağ asitleri dağılımı, bitkisel ve diğer hayvansal lipidlerdeki yağ asitleri dağılımından daha karmaşıktır. Balık lipidlerindeki yağ asitlerinin karbon atomu sayısı genellikle 14-24 arasındadır, özellikle 20-22 karbon atomlu, 4, 5 ve 6 çift bağlı ÇDmYA'ni fazla miktarda içermektedirler (Stansby 1982). Uzun zincirli yağ asitleri (özellikle C₂₀ ve C₂₂), balık lipidlerindeki tüm yağ asitlerinin 1/3 veya 1/4'ünü oluşturmaktadırlar. Bu açıdan balık lipidleri, bitkisel lipidlerden kesin bir şekilde ayrılmaktadır. Balık lipidlerinde 5 ve 6 çift bağlı yağ asitleri % 15-30 arasında bulunur ve en önemlileri 20 karbon atomlu ve 5 çift bağlı eikosapentaenoik asit (C_{20:5}) ve 22 karbon atomlu ve 6 çift bağlı dokosahegzaenoik asit (C_{22:6})'tir. Bu iki yağ asidi, balığı besleyici ve değerli kılan unsurlar olarak kabul edilmektedir. Bitkisel yağlarda ise bu miktar %1 bile değildir. Örnek olarak, ringa ve soya yağılarında bulunan doymamış yağ asitleri karşılaştırıldığında balık yağıının 14 değişik yapıda doymamış yağ asidi içeriği, buna karşın soya yağıının sadece 3 değişik yapıda doymamış yağ asidi içeriği görülmektedir (Çizelge 2.1) (Heimann 1969).

Çizelge 2.1. Ringa ve soya yağındaki doymamış yağ asitlerinin karşılaştırılması (Heimann 1969)

Çift bağ sayısı	% Bileşim				
	ringa C ₁₆	ringa C ₁₈	ringa C ₂₀	ringa C ₂₂	soya C ₁₈
1	9.8	14.5	-	-	15.0
2	2.0	2.7	1.2	-	55.0
3	1.3	1.3	2.0	-	7.0
4	2.0	3.2	0.6	-	-
5	-	-	12.5	2.0	-
6	-	-	-	8.9	-

Balık lipidlerindeki ÇDmYA'ları çoğunlukla n-3 ve n-6 yapısındadır (metil grubundan sayıldığında ilk çift bağ üçüncü karbon atomunda yer alıyorsa n-3, altıncı karbon atomunda yer alıyorsa n-6 yapısında). n-3 ve n-6 yapısındaki yağ asitleri esensiyeldir (Şekil 2.1) ve vücutta sentezlenemediklerinden gıdalarla alınmaları gereklidir. Özellikle n-6 yapısındaki yağ asitleri insanlar için esensiyeldir ve metabolizmada önemli işlevleri vardır. Örneğin n-6 yapısındaki araşidonik asit, insanların hücre yapılarındaki fosfolipidlerde yer alır ve mutlaka dışardan gıdalarla alınması gereklidir (Stansby 1982).



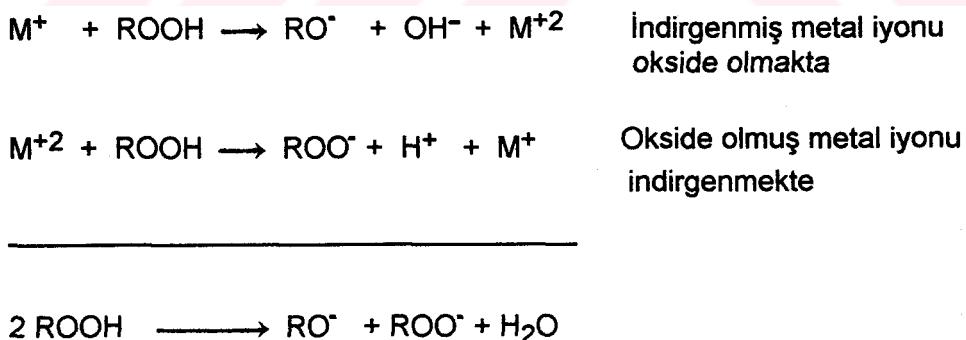
Şekil 2.1. Esensiyel yağ asitlerinin yapısı (Sikorski 1990)

Dondurularak depolanan balıklarda kalite kaybına neden olan en önemli faktör, lipidlerindeki değişimelerdir. Bu değişimeler, lipoliz, lipid oksidasyonu ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerle lipid olmayan bileşiklerin reaksiyonunu kapsamaktadır (Labuza 1971, Gibson and Worthington 1977, Sikorski 1990, Santos and Regenstein 1990).

Balıkta bulunan endojen lipazlar, düşük sıcaklıklara dayanıklı olup, donmuş balıkta bile aktif olabilmektedirler. Donmuş depolama sırasında serbest yağ asitleri ette birikmekte ve proteinlerle reaksiyona girerek tekstürün bozulmasına neden olmakta ve lipid oksidasyonunu etkilemektedir. Dondurularak depolanan balıklardaki lipid oksidasyonunun genelde enzimatik olmadığı belirtilirken, son yapılan çalışmalarla lipoksijenazların ve mikrozomal enzimlerin lipid oksidasyonunda rol aldığı bildirilmektedir (Sikorski 1990).

Balıklarda donmuş depolama sırasında kalite kaybına neden olan lipid oksidasyonu, özellikle yağılı balık türlerinde önemli olmaktadır. Bu balık türleri, lipidleri ve lipidlerinde yer alan doymamış yağ asitlerini ve koyu renkli kasları fazla miktarlarda içermeleri nedeniyle oksidasyona beyaz etli, yağsız balıklardan daha fazla hassastırlar. Yağılı balıklarda özellikle deri altında yoğunlaşan yağlar ve deri yağları, atmosferik oksijenle yakın temas halindedir ve içerdikleri lipoksijenaz enziminin faaliyetiyle birlikte kolayca okside olabilmektedirler. Koyu renkli kaslarda bulunan myoglobin ve hemoglobin gibi heme pigmentleri, oksidasyonu artırıcı (prooksidan) etki göstermektedirler (Khayat and Schwall 1983).

Diğer yandan balıktaki metal iyonları da lipid oksidasyonunu katalize etmektedir (Labuza 1971, Khayat and Schwall 1983, Sikorski 1990). Özellikle Fe^{+2} ve Cu^{+2} gibi metal iyonlarının uskumruda lipid oksidasyonunu hızlandırdığı bilinmektedir (Ke and Ackman 1976, Yong and Karel 1978). Bu metal prooksidanlar, hidroperoksitlerin parçalanmasına neden olarak yeni radikallerin oluşumuna yardım etmektedirler (Şekil 2.2) (Fennema 1976).

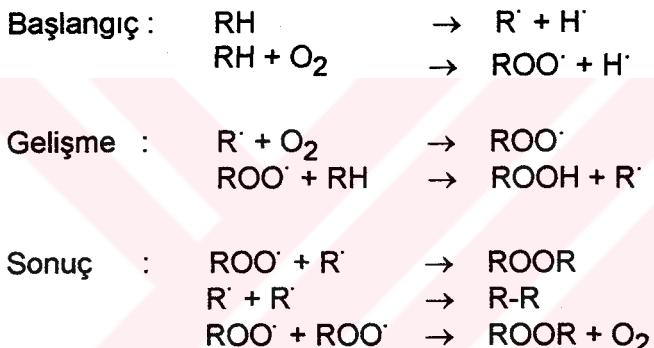


Şekil 2.2. Metallerle peroksitlerin reaksiyonu (Fennema 1976)

Metal iyonlarının dışında bazı amino asitlerin ve organik asitlerin de bazı iz metallerle birlikte veya yalnız olarak balıktaki lipid oksidasyonunu katalize ettiği bildirilmektedir (Khayat and Schwall 1983).

Doymamış yağ asitlerini içeren lipidlerdeki oksidasyon sonucu, balıklarda istenmeyen tat ve koku oluşumunun yanında okside olan lipidlerin ette mevcut proteinler, karbonhidratlar ve vitaminlerle reaksiyona girmesiyle ürünün besin kalitesi de azalmaktadır (Labuza 1971). Buna ilaveten oksidasyon, karsinojenik ve mutajenik maddelerin ve çok doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucu meydana gelen malonaldehitin oluşmasına neden olarak gıdaın güvenliğini de etkilemektedir (Shamberger et al 1974).

Lipid oksidasyonu başlangıç, gelişme ve sonuç olmak üzere üç aşamalı bir serbest radikallerin oluşumu mekanizmasıdır (Şekil 2.3). Bu reaksiyon için başlatıcı substrat, doymamış yağ asitleridir. Bu oksidatif değişme oksijen, ışık, metal iyonları, sıcaklık gibi etkenlerle başlangıç enerjisini aldıktan sonra otokatalitik olarak devam etmektedir (Melton 1983, Khayat and Schwall 1983, Ostendorf 1987).



RH : Yağ asidi

R[·] : Alkil radikali

ROO[·] : Peroksit radikali

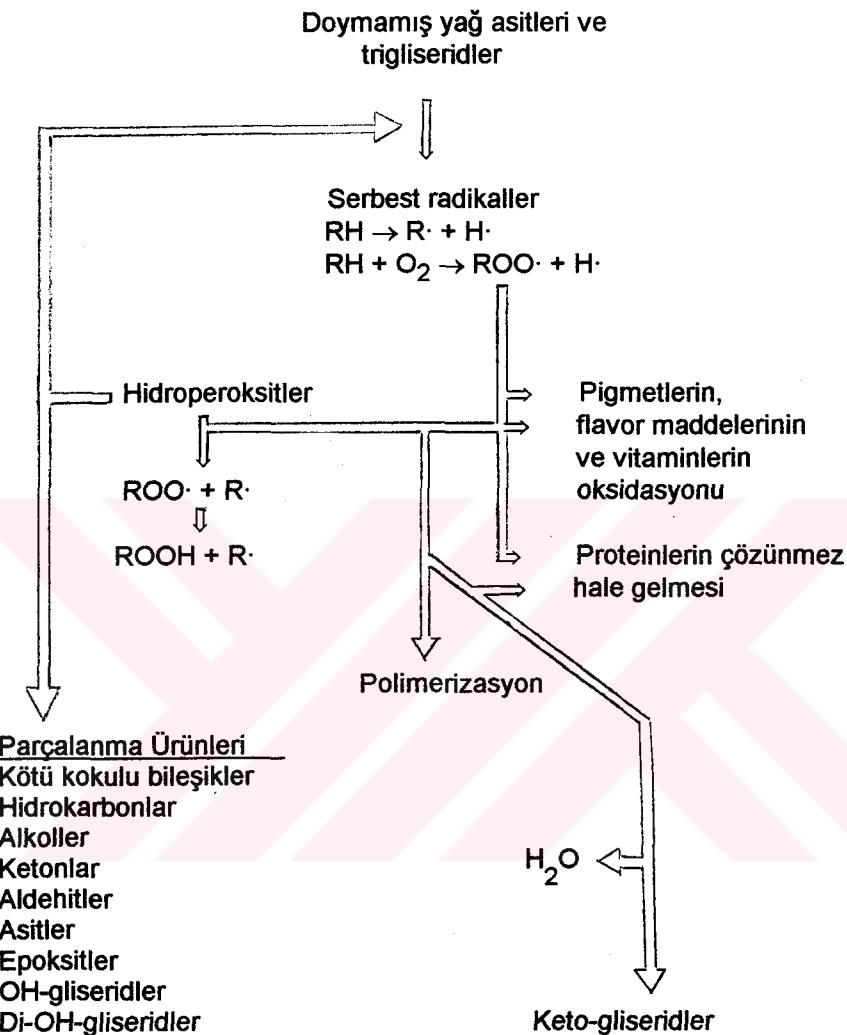
ROOH : Hidroperoksit

ROOR : Oksidasyon ürünü

Şekil 2.3. Lipid oksidasyonunun mekanizması (Khayat and Schwall 1983)

Lipid oksidasyonunda, tepkimenin başlangıç aşamasında çift bağı komşu karbon atomuna bağlı kararsız yapıdaki (H)[·] içeren doymamış yağ asidi, ortamda bulunan oksijenin, ışığın, sıcaklığın ve ağır metallerin etkisiyle kararsız (H)[·]in uzaklaşması sonucu alkil ve hidroksil radikallerine parçalanmaktadır. Gelişme aşamasında, başlangıç aşamasında oluşan serbest radikaller, oksijenle reaksiyona girerek hidroperoksitleri oluşturmaktadırlar. Bundan sonraki reaksiyonlar oluşacak ürünün niteliğini ve reaksiyonun hızını belirlemektedir. Kararlı bileşikler olmayan hidroperoksitler, pigment, flavor ve vitaminlerin oksidasyonuna neden olmakta ve

polimerizasyonla koyu renkli organik polimerler oluşmaktadır. Oksidasyonun devam etmesiyle ürünlerde kötü tat ve kokuya neden olan aldehitler, ketonlar, alkoller, asitler, hidrokarbonlar, epoksitler gibi oksidasyon ürünleri oluşmaktadır (Şekil 2.4) (Gray 1978, Khayat and Schwall 1983, Ostendorf 1987).



Şekil 2.4. Lipid oksidasyonunda oluşan parçalanma ürünlerinin meydana geliş sırası (Khayat and Schwall 1983)

Lipid oksidasyonunun hızı öncelikle lipiddeki yağ asidi dağılımına bağlıdır. Yağ asidindeki çift bağ sayısı arttıkça, lipid oksidasyonu için induksiyon süresi kısaltılmaktadır, buna karşılık bağıl oksidasyon hızı artmaktadır (Çizelge 2.2). İndüksiyon süresi sonunda, yağ tarafından harcanan oksijen miktarı sürekli artarken oluşan peroksit miktarı, belirli bir noktaya kadar artmaktadır ve daha sonra azalmaktadır. Bu nedenle peroksit değeri, yağda oksidasyon derecesinin belirlenmesinde tek başına yetersiz

kalmaktadır. Hidroperoksit yıkımının başladığı durumda, peroksit değerinin ölçülmesi, yağın oksidasyon derecesinin belirlenmesinde yararlıdır. Ancak, uçucu bileşiklerin (karbonil) miktarı artmaya başladığında, bu bileşiklerin konsantrasyonunu yansıtan TBA sayısı gibi değerlerin belirlenmesi, analitik açıdan daha doğru ipuçları vermektedir (Gray 1978, Belitz und Grosch 1982).

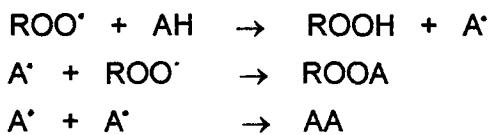
Çizelge 2.2. Doymamış yağ asitlerinde bağıl oksidasyon hızı (250°C'de)
(Belitz und Grosch 1982)

Karbon sayısı	Çift bağ sayısı	İndüksiyon süresi (saat)	Bağıl oksidasyon hızı
18	1	82	100
18	2	19	1200
18	3	1.34	2500

Gidalardaki lipid oksidasyonunun kontrol edilmesinde antioksidan maddelerin kullanılması, uzun yıllardan beri başvurulan bir yöntemdir (Sherwin 1976, Dziezak 1986).

Amerika Birleşik Devletleri'nde Food and Drug Administration kuruluşu tarafından antioksidanlar, "acılaşmayı, bozulmayı ve renk bozukluğunu geciktirerek gıda'nın korunması amacıyla kullanılmasına izin verilen maddeler" olarak tanımlanmıştır ve 1947 yılından beri yağları stabilize etme amacıyla kullanılmaktadır (Dziezak 1986).

Antioksidanların inhibitör etkisi, serbest radikal içeren yağa elektronlarını veya hidrojenini vererek, gliserid oksidasyonunun mekanizmasını bozması veya engellemesi şeklindedir (Şekil 2.5) (Stuckey 1972, Sherwin 1976).



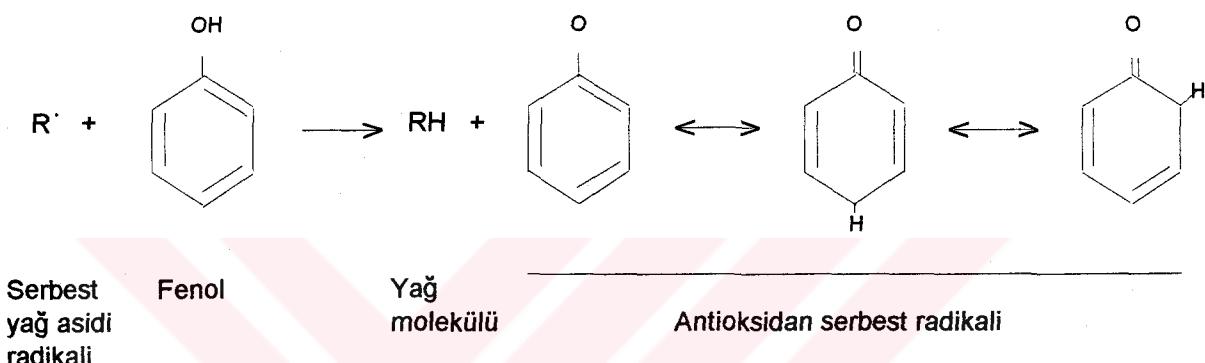
AH : Antioksidan

Şekil 2.5. Antioksidanların serbest radikallere etkisi (Frankel 1985)

Yağın oksidasyonunu engellemek amacıyla kullanılan antioksidanlar, etki mekanizmalarına göre iki farklı gruba ayrılmaktadırlar. Bunlardan biri yağın veya yağı

asidinin parçalanması ile oluşacak radikalın oluşumunu engelleyerek işlev gören antioksidanlar, diğeri ise oluşan radikallerle birleşerek işlev gören antioksidanlardır. Bu antioksidanlar birlikte kullanılması durumunda sinerjist etki göstererek antioksidan etkiyi artırmaktadır (Sherwin 1976).

Başlıca antioksidanlar, gliserid otooksidasyonunda serbest radikal oluşumu mekanizmasını bozarak veya inhibe ederek işlev gören fenolik maddelerdir ve bu özellikleri fenolik yapılarından ileri gelmektedir. Antioksidan ya da fenolik madde, serbest radikal alıcısı olarak işlev görmekte ve böylece başlangıç aşamasında oksidasyonu önlemektedir (Şekil 2.6). Oluşan antioksidan serbest radikalı stabildir ve daha sonra gliseridin oksidasyonuna neden olmamaktadır (Sherwin 1976).

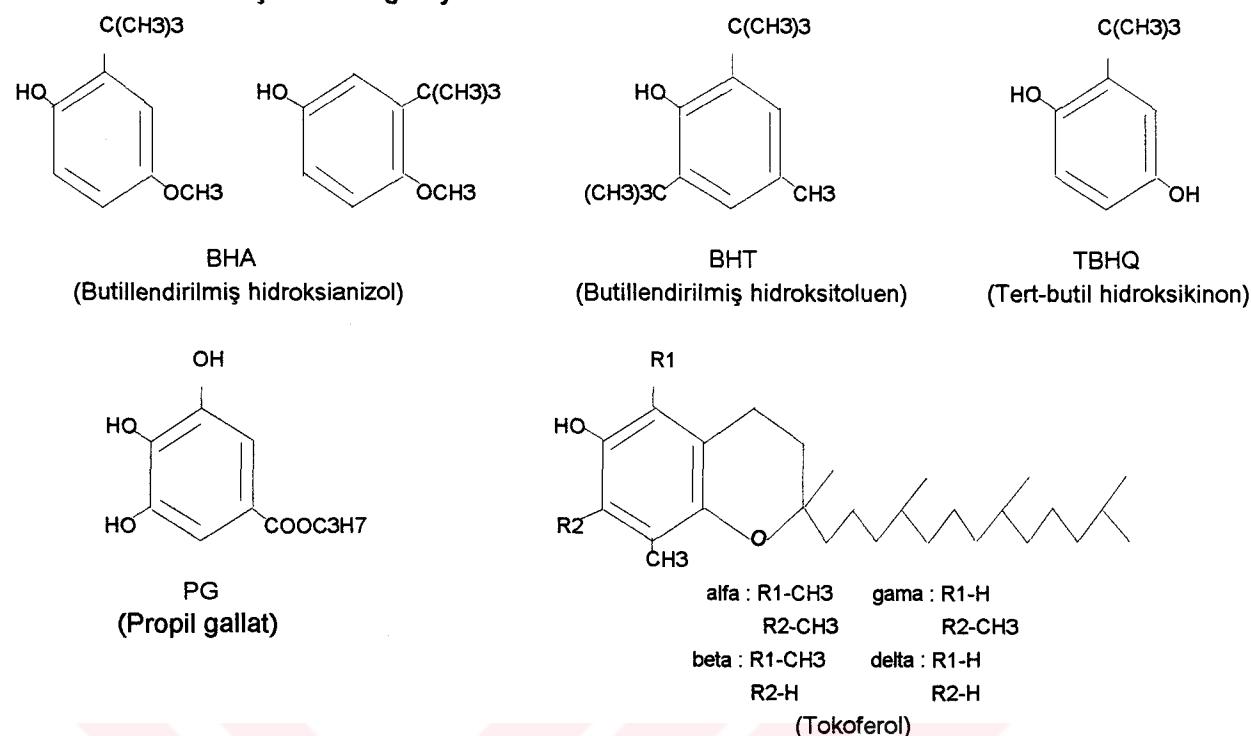


Şekil 2.6. Fenolik yapıdaki antioksidanın etki mekanizması (Sherwin 1976)

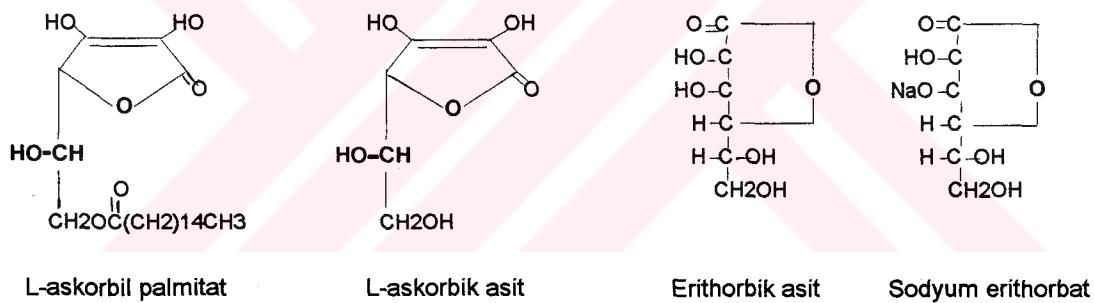
Antioksidan maddeleri temel olarak dört grupta incelemek mümkündür. Birincisi; lipid oksidasyonunda serbest radikal zincirini sonlandıran antioksidanlar (fenolik yapıdaki maddeler), ikincisi; kapalı sistemde oksijenle reaksiyona giren antioksidanlar, üçüncüsü; lipid oksidasyonunu katalize ettiği bilinen demir ve bakır gibi metal iyonlarını bağlayan antioksidanlar (çelatlar), ve dördüncüsü; hidroperoksitleri parçalayarak etki gösteren sekonder antioksidanlardır (Şekil 2.7) (Dziezak 1986).

Yaygın bir şekilde kullanılan antioksidanlar, fenolik yapıdaki BHA ve BHT'dir. BHA, beyaz mumsu yapıda, yalda, etil alkolde ve propilen glikolde çözünen ve suda çözünmeyen, 2-tertiarybutil-4-metoksi fenol veya 3-tertiarybutil-4-metoksi fenol ticari adıyla bilinen bir maddedir (Anonymous 1982). BHT, beyaz, kristal halde, suda çözünmeyen, yalda ve tween 20'de iyi çözünen, 2,6-ditertiarybutil-4-metil fenol ticari adıyla bilinen bir maddedir (Yu et al 1969, Sherwin 1976). BHA'ün hayvansal yağların oksidasyonunu önlemede bitkisel yağlardakinden daha etkili olduğu ve özellikle esensiyel yağların rengi ve flavorunun korunmasında yararlı olduğu, BHA ve BHT'in birlikte kullanılması durumunda sinerjist etki gösterdikleri bilinmektedir (Stuckey 1972).

1. Serbest radikal oluşumunu engelleyen antioksidanlar



2. Oksijenle reaksiyona giren antioksidanlar



3. Metal iyonlarını bağlayan antioksidanlar (çelatörler)



4. Hidroperoksitleri parçalayan antioksidanlar



Şekil 2.7. Antioksidan gruplarının kimyasal yapıları (Dziezak 1986)

L-AA, beyaz toz halinde ve suda kolayca çözünen bir maddedir. Antioksidan etkisi, indirgeyici olarak işlev yapmasındandır. İçerdiği orto-dihidroksil grubu nedeniyle AA, antioksidan veya prooksidan etki göstermektedir (Deng et al 1978).

İçerdiği değişik yapıdaki ve fazla miktardaki ÇDmYA nedeniyle balık ve balık ürünlerinin yağları, oksidatif bozulmalara diğer gıdalardan daha çok maruz kalmaktadırlar. Ette mevcut lipidler, bitkisel yağların içерdiği doğal antioksidanları fazla miktarda içermeyenlerinden (Swern 1964), hayvansal yağların oksidasyon stabilitesinin aynı doymamışlık derecesine sahip bitkisel yağlardan daha az olduğu bildirilmektedir (Benedict et al 1975, Ke et al 1977b). Bu nedenle hayvansal gıdaların yağlarındaki serbest radikallerin birikimini geciktirmek ve böylece oksidatif stabiliteyi artırmak amacıyla antioksidanların kullanımı sık başvurulan bir yöntemdir (Ke et al 1977b).

Balıktaki lipid oksidasyonu, balığın yağ asitleri kompozisyonu, doymamışlık derecesi ve fosfolipidlerin miktarı, balıktaki lipidlerin dağılımı, dokudaki aktivatörlerin ve inhibitörlerin varlığı veya yokluğu (heme pigmenti, metal iyonları, pH değeri, oksidatif enzimler, tokoferol, karotenoid gibi doğal maddeler), depolama sıcaklığı, süresi, ışık, oksijen basıncı, su aktivitesi ve paketleme gibi faktörler tarafından etkilenmektedir (Khayat and Schwall 1983).

Balıkta lipid oksidasyonunun önlenmesinde ya da geciktirilmesinde, depolama sıcaklığının düşürülmesi (Deng et al 1977, Hwang and Regenstein 1988, Garthwaite 1992), oksijenin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla glazelendirme veya vakum paketleme (Yu et al 1973, Deng et al 1977, Josephson et al 1985, Hwang and Regenstein 1988, Santos and Regenstein 1990), antioksidanlarla muamele (Yu et al 1969, Hwang and Regenstein 1988) gibi işlemlerin tek veya birlikte kullanımı etkili olmaktadır.

Balığın depolama ömrünün artırılmasında genellikle -30°C ve -40°C gibi düşük sıcaklıklar önerilmektedir (Hardy and Smith 1976, Ke et al 1977a). Yağlı balıklarda oksidasyon, öncelikle trigliseritlerin oluşturduğu depo yağlarında olmaktadır. ÇDmYA'nın oksidasyonu ve hidroperoksitlerin parçalanması her 10°C sıcaklık düşüşünde azalmakta, peroksitlerin ve serbest radikallerin oluşumu ve parçalanma reaksiyonları, sıcaklık artışıyla hızlanmaktadır (Lundberg 1962).

Balıkta mevcut yağ asitlerinin tipi, lipidlerin oksidatif stabilitesini belirlemeye temel faktördür. Genelde otooksidasyonun hızı, çift bağ sayısı arttıkça artmaktadır (Lundberg 1962, Enser 1974). Dokuda mevcut lipidlerin bileşimi de oksidasyon hızını etkilemektedir. Balığın kara etli lateral bölgesindeki lipidler, beyaz etteki lipidlerden daha hızlı okside olmaya eğilimlidirler (Fischer and Deng 1977, Ke et al 1978, Mai et al 1978). Dondurulmuş morina ve mezgitte, fosfolipidlerdeki ÇDmYA, serbest yağ asitlerindeki veya gliserolipidlerdeki ÇDmYA'den daha hızlı okside olmaktadır.

(Hardy et al 1979). Uskumru ve yağılı sardalyanın derisindeki lipidler, kas lipidlerine kıyasla oksidasyona daha fazla duyarlıdırlar (Nair et al 1976, Ke et al 1978).

Nair et al (1976), dondurarak depoladıkları uskumruda, depolama süresince trigliseridlerde önemli bir değişim olmadığını, serbest yağ asitlerindeki artışın depolama süresine bağlı olarak önemli düzeyde arttığını bildirmektedirler.

Dondurularak saklanan balıkta oluşacak lipid oksidasyonunu azaltmada, oksidasyon için mutlak gereklili olan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması gereklidir. Ortamda mevcut kullanılabilir oksijen, oksijen absorbe edici maddelerin kullanımı (Suzuki et al 1985) ve vakum paketleme (Deng et al 1977, Josephson et al 1985, Santos and Regenstein 1990) gibi uygulamalarla kontrol edilebilmektedir. Bu uygulamalar, antioksidanlar ile ve glazelendirme işlemiyle birlikte uygulandığında, lipid oksidasyonunun önemli düzeyde azaltılabilıldığı bildirilmektedir (Hsieh and Kinsella 1989).

Fileto ve kıyma haline getirilmiş balıkların yüzeyindeki lipidlerinin ÇDmYA, iç kısımlardakinden daha süratli okside olmaktadır. Bunun nedeni, yüzeydeki nisbi oksijen konsantrasyonunun iç kısımlardakinden daha yüksek olmasıdır (Bligh and Regier 1976). ÇDmYA'nın oksidasyon hızının oksijen basıncıyla ilişkili olduğu, düşük oksijen basıncında oksidasyon hızının düşük olduğu, fakat oksijen basıncının 100 mm Hg'dan daha yüksek olması halinde bu ilişkinin görülmemiği belirtilmektedir (Marcuse and Fredriksson 1968).

Dondurulmuş yağılı balıklarda oksidasyonu ve açılmayı geciktirmeye en etkili ve en çok başvurulan yöntemlerden biri glazelendirmedir (Jadhav and Magar 1970, Santos and Regenstein 1990). Glazelendirme, bütün haldeki balığın ince bir buz tabakasıyla kaplanması işlemidir (Freemann 1992). Dondurularak depolanan balıklarda glaze, ürünü oksidasyona karşı korumasının yanında, üründen su kaybını (dehidrasyonu) da azaltır. Donmuş ürünlerde su kaybı, hidroperoksitlerle metal katalizörler arasındaki interaksiyonu kolaylaştmaktır ve metaller, oksidasyonu katalize ederek hidroperoksitlerin yıkımını artırmaktadırlar (Labuza 1971).

Değişik işleme şekillerinin ve değişik ambalajlama materyalleriyle ambalajlamanın beyaz etli bir balık olan *Coregonus clupeaformis*'nın kalitesi üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada, dondurularak depolanan balıklarda kaliteyi belirleyici unsur olarak kabul edilen oksidatif bozulmayı geciktirmede, -12°C ve -24°C'deki depolama boyunca, gerek ambalajlamanın ve gerekse glazelemenin etkili olduğu bildirilmiştir (Josephson et al 1985). Araştırmacılar, dondurulmadan önce balığın pullarından temizlenerek, fileto halde, glazesiz ve ambalajsız depolanmasını, -12°C'de oksidatif bozulmayı artırdığını ve donmuş balığın kalitesini uzun süre korumak için, uygun işleme yöntemlerinin ve düşük oksijen geçirgenliğine sahip, bariyerli torbalarda vakum ambalajlamanın etkili olduğunu vurgulamaktadırlar.

Liljemark (1964), değişik antioksidanlarla muamele edilen ve vakum paketsiz ve vakum paketli halde -20°C de depolanan uskumru filetolarında lipid oksidasyonunu incelemiştir. Araştırcı filetoları, %1 ve %3'lük AA, %1'lük BHA çözeltilerine yarımdakika daldırarak bir kısmını vakumsuz, bir kısmını vakum paketleyerek -20°C de 8 ay depoladığını ve %3 AA muameleli ve vakum paketli grupta, duyusal açıdan hoş olmayan asidik tat hissedilirken, BHA ile muamele edilen grupta olumsuz bir durumun gözlenmediğini, antioksidan muameleli ve vakum paketli grupların peroksit değerlerinin vakum paketsiz gruptara kıyasla önemli düzeyde düşük olduğunu belirtmektedir.

Yu et al (1969) ise, gümüş salmon (*Oncorhynchus kisutch*)'un raf ömrü üzerine antioksidan muamelesi ve vakum paketlemenin etkisini -18°C'de 14 ay depolama boyunca incelemiştir. Antioksidan olarak, son ürünlerde %0.005 konsantrasyonda olacak şekilde BHT/BHA karışımını kullanmışlardır. Vakum paketli-antioksidan muameleli grupta 14 ay sonra belirlenen TBA değeri 0.5 mg MA/kg ve peroksit değeri 2 meq O₂/kg yağ iken, vakumsuz depolanan antioksidan muameleli grupta bu değerlerin sırasıyla 2.4 mg MA/kg'a ve 16 meq O₂/kg yağ'a, kontrolde ise 3.1 mg MA/kg ve 40 meq O₂/kg yağ'a kadar ulaştığını ve sonuç olarak salmonun antioksidan muamelesi ve uygun paketleme ile 14 ay gibi uzun bir süre saklanabileceğini bildirmiştir. Yu et al (1973), benzer diğer bir çalışmada da, gümüş salmon balıklarının -18°C'deki raf ömrü üzerine, son ürünlerde %0.005 düzeyindeki BHT/BHA antioksidanlarının muamelesinin ve vakum paketlemenin etkisini incelemiştir ve kontrol örneklerinin peroksit değerinin 12. ayda 29 meq O₂/kg yağ'a ulaşırken vakum paketli kontrolde 11 meq O₂/kg yağ'a ulaştığını, antioksidan muameleli-vakum paketli grupta ise 6 meq O₂/kg yağ civarında kaldığını, duyusal değerlendirmede ise vakumsuz kontrol grubunda beğeniliğin giderek azaldığını, vakumlu-kontrol ve vakumlu-antioksidanlı grupların hemen hemen aynı puanlar aldığı ve daha çok beğenildiğini belirtmektedirler.

Deng et al (1977), dondurulmuş haskefal (*Mugil cephalus*) filetolardaki ransitlik gelişimi üzerine antioksidan muamelelerinin ve vakum paketlemenin etkisini incelemiştir. Araştırcılar, filetoların %2 AA, %0.025 TBHQ, %0.5 Na₂EDTA, %2 AA + %0.025 TBHQ, %2.0 AA + %0.5 Na₂EDTA ve %0.025 TBHQ + %0.5 Na₂EDTA çözeltilerine daldırıldığını ve her bir grubun yarısının vakum paketlenerek, diğer yarısının ise vakumsuz olarak -18°C'de dondurulduğunu ve 12 ay bu sıcaklıkta depolandığını ifade ederek, her antioksidanın ve karışımlarının, haskefalde ransitlik gelişimini geciktirdiğini, AA'in yalnız veya TBHQ ve Na₂EDTA ile birlikte kullanıldığında peroksit ve TBA değerleri üzerine diğer antioksidanlardan daha etkili olduğunu belirtmektedirler. Antioksidan muamelesi + vakum paketlemenin, sadece antioksidan muamelesi ile depolanan gruptardan daha iyi sonuçlar verdiği, fakat en iyi

sonucun AA ve/veya TBHQ muamelesi ve vakum paketlemenin birlikte uygulandığı grupta alındığı bildirilmektedir.

Bir başka çalışmada, uskumru (*Scomber scombrus*)'nun dondurularak depolama sırasında raf ömrü üzerine erithorbik asit, glazeleme ve vakum paketlemenin etkileri araştırılmıştır (Santos and Regenstein 1990). Antioksidan muamelesi yapılmamış, vakum ambalajsız depolanan grup, 9 hafta sonra en yüksek malonaldehit miktarına ulaşırken en düşük değer, antioksidan muamelesi yapılmış vakum paketlenmiş grupta belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre araştırcılar, oksijenin ortamdan uzaklaştırılmasıyla erithorbik asitin antioksidan etkisinin uskumruda açılasmayı geciktirdiğini, antioksidan uygulaması yapılmayan, vakum paketli ve glazeli gruptarda, antioksidanlı fakat vakumsuz ve glazesiz gruptardan daha iyi korunma sağlandığını belirtmektedirler.

Uskumruda lipid oksidasyonunu önlemede, antioksidanların %0.02'lik konsantrasyonda kullanıldıklarında etki sıralamalarının TBHQ > BHA > BHT şeklinde olduğu (Ke et al 1977b), pişmiş balıklarda lipid oksidasyonunu önlemede ise 30 ppm BHA, PG ve BHT'in etkili olduğu (Shahidi and Rubin 1987) ifade edilmektedir.

Ramanathan and Das (1992), balıkların 4°C de 14 gün depolanmaları sırasında AA ve BHT'in lipid oksidasyonu üzerine etkili olduklarını ve AA'in bir hafta depolanıp buharda ve mikro dalgada pişirilen balıklarda proksidan etki gösterdiğini bildirmektedirler.

Stuckey (1968), donmuş balık fletolarındaki oksidatif açılmanın geciktirilmesinde fenolik antioksidanların etkili olmadığını, etkisizliğin suda çözünmez yapıdaki fenolik antioksidanların balığa yetersiz dağılımdan kaynaklandığını ve bunun sonucu olarak antioksidan etkinin görülemediğini belirtmesine karşılık Sweet (1973), BHT, BHA, PG, tiyopropiyonik asit, α -tokoferol, δ -tokoferol ve TBHQ gibi antioksidanlar (16 ppm) ile sitrik asit ve Na₂EDTA gibi çelatların (100 ppm) balıklara homojen dağılımı sağlandığında, balıkların 4-5 °C de 10 gün süreyle depolanmaları durumunda gerek antioksidanların gerekse çelatların oksidasyonu geciktirmede etkili olduklarını belirtmektedir.

Benedict et al (1975), kıyma etin %0.005 düzeyinde doğal kaynaklı α -tokoferol, AA, l-askorbil stearat, sitrik asit ve AA + sodyum bikarbonat ile muamele edilerek -1.1 °C de depolanmaları durumunda, AA'in oksidasyonu artırıcı etki gösterdiğini diğer maddelerin ise antioksidan etki gösterdiklerini belirtmektedirler. Nitekim AA'in 500 ppm'in altındaki konsantrasyonlarının haskefalin koyu kaslarında proksidan, 500 ppm'in üzerindeki konsantrasyonlarının ise antioksidan etki gösterdiği Deng et al (1978) tarafından da ifade edilmektedir.

Caldironi and Bazan (1982), sığır semitendinosus kasında ve yağ dokuda tiyobarbiturik asit reaktif maddesi (TBARM) ve temel lipid fraksiyonlarının yağ asitleri

kompozisyonu üzerine sitrik asit + EDTA + AA karışımı ve BHT'nin etkisini -10°C de 70 günlük ve +2°C de 10 günlük depolama sürecinde incelemişler ve püskürtülerek uygulanan antioksidanların malonaldehit oluşumunu önlediğini fakat lipidlerdeki parçalanmayı etkilemediğini bildirmiştir.

Tömek vd (1991), lakerda üretiminde antioksidan karışımının ve kürleme periyodunun etkisini incelemiştir. Çalışmada, %6 PG, %14 BHT, % 3 BHA, %36 bitkisel yağ ve %36 monogliseric sitrattan oluşan antioksidan karışımını içeren tuzla muamele edilen ve antioksidan karışımını içermeyen tuzla muamele edilen palamut grupları +4°C'de 9 ay depolanmışlardır. Grupların rutubet miktarında önemli bir farklılık oluşmadığı, TBA değerlerinin 9 ay sonunda antioksidansız grupta 4.6 mg MA/kg'a, antioksidanlı grupta ise 2.4 mg MA/kg'a ulaştığı, duyusal değerlendirmede ise 6 ay sonunda antioksidanlı grupların daha fazla beğenildiği ve antioksidan kullanımının palamut lakerdalarının duyusal özelliklerini iyileştirdiği bildirilmektedir.

Göğüş vd (1992), değişik glaze uygulamalarının ve donmuş depolamanın kolyoz, sardalya ve mezgitin kalite özelliklerine olan etkilerini inceledikleri çalışmalarında, balıkta kalitenin korunması yönünden -40°C'de depolamanın, -18°C'de depolamaya göre daha etkili olduğunu bildirmiştir. Araştırmacılar, AA, sitrik asit, sodyum nitrit, sodyum klorür + glukoz çözeltileri ve su ile glazelendirdikleri balıkları -40°C ve -18°C'de depolamışlar ve oluşan fiziksel ve kimyasal değişiklikleri 6 ay süreyle incelemiştir. Özellikle -18°C'de depolamada rutubet kaybının, -40°C'de depolamadan daha fazla olduğu, -40°C de depolanan kolyozda en az firenin AA ile glazelenen grupta (%3.34), en fazla firenin ise sodyum nitritte glazelenen grupta (%7.96) olduğu belirlenmiştir. Depolama boyunca kolyozda pH değerleri, -40°C'de muhafazada 5.60-6.02, -18°C'de 5.63-5.96 arasında olmuştur. Depolama sıcaklığı ve glaze uygulamalarının TBA değeri üzerine etkili olduğu, -40°C'de depolanan grupların TBA değerlerinin -18°C dekilerden daha düşük olduğu, depolamanın 6. ayında, glazeli gruplarda -40°C'de en düşük TBA değerinin 0.66 mg MA/kg ile sodyum nitritte glazeli grupta, -18°C'de ise 0.75 mg MA/kg ile sitrik asitle glazeli grupta belirlendiği, glazesiz kontrol grubunun ise -18°C'de 1.85 mg MA/kg ile glazeli grupların hepsinden daha fazla TBA değerlerine ulaştığı bildirilmiştir. Kolyozun TMA-N miktarlarının, -40°C'de 6 ay depolama sonunda 1.45-3.37 mg TMA-N/100 g, -18°C'de 2.07-3.91 mg TMA-N/100 g arasında değiştiği ve glaze uygulamalarının biri hariç (sodyum klorür + glukoz) tümünde TMA-N oluşumunun kontrolden önemli düzeyde az olduğu ifade edilmiştir.

Kundaklı (1979), değişik şekillerde işlenen ve ambalajlanan ve -20°C'de 18 ay süreyle depolanan haskefal (*Mugil cephalus*) ve sazan (*Cyprinus carpio*) 'ın lipidlerindeki değişimleri depolama süresince incelemiştir. Çalışmada balıklar, olduğu gibi (temizlenmeden) -30°C'de dondurulup glaze oluşturularak, olduğu gibi vakum

ambalajlanarak, solungaçlarından, iç organlarından ve pullarından temizlenip, kılıçıkları çıkarıldıktan sonra vakum ambalajlanarak gruplar oluşturulmuş ve üçer aylık periyotlarda analiz edilmişlerdir. Haskefal ve sazanın kuru madde ve toplam lipid miktarlarında önemli bir değişimin saptanmadığı, peroksit ve TBA değerleri üzerine uygulanan işleme ve ambalajlama şekillerinin etkili olduğu bildirilmiştir. Depolama süresinin açıkta depolanan haskefalde en çok 9.5 ay; bütün ve vakum ambalajlı kefallerde, iç organları alınmış ve vakum ambalajlı haskefalde ve fileto-vakum ambalajlı haskefalde en çok 18 ay; ambalajsız halde, açıkta depolanan sazanlarda en çok 7 ay; diğer grupta ise en çok 14 ay olarak saptandığı bildirilmiştir. Lipid miktarlarında ise, depolama süresince hidroliz ve otooksidasyondan kaynaklanan önemli değişimler olduğu, fosfolipid ve nötral lipidlerin miktarlarında azalma olurken, toplam serbest yağ asitlerinin balık bünyesinde birliği ifade edilmektedir.

Değişik yemlerle beslenmiş Atlantik salmon (*Salmo salar*) lipidlerinin n-3 yağ asitlerinin stabilitesi üzerine dondurularak depolamanın etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada, -30°C'de dondurulup, -12°C'de 3 ay depolama sonunda, n-3 yağ asitlerinin stabil kalıldığı, trigliseridlerde çok az bir kayıp belirlendiği, trigliseridlerin yağ asidi kompozisyonunda önemli bir değişme olmadığı, buna karşın fosfolipid ve serbest yağ asitlerinde bir artış olduğu, ringa yağı katılmış yemlerle beslenen salmonların lipidlerindeki DYB miktarında az miktarda bir artış, tek doymamış yağ asitleri (TDmYA) ve ÇDmYA miktarlarında bir azalış olduğu saptanmıştır (Polvi et al 1991).

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Balık

Çanakkale bölgesinde avlanan ve buz içerisinde balık pazarına getirilen kolyozlar (*Scomber japonicus*) satın alınmış ve denemenin kurulacağı ÖNENTAŞ A.Ş. fabrikasına getirilmiştir.

3.1.2. Antioksidan

Antioksidan olarak askorbik asit (AA), butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT) ve butillendirilmiş hidroksianizol (BHA) (Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmıştır.

3.1.3. Ambalaj materyali

Ambalaj materyali olarak, vakum ambalajsız depolanan gruplar için 5 kg'lık 0.5 mm kalınlığındaki polietilen torbalar, vakum ambalajlanarak depolanan gruplar için ise polietilen/iyonomer/poliamid'den oluşan plastik torbalar (su buharı geçirgenliği $1.9 \text{ g/m}^2/\text{gün}$, 38°C ve %0-90 bağıl nemde; oksijen geçirgenliği $38 \text{ cm}^2/\text{gün}$, 25°C ve kuru ortamda 690 mm Hg'da; kalınlık 102 mikron) kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Deneme planı

Temizlenmiş balık örnekleri, tartılarak 6 gruba ayrılmış ve her bir grup delikli paslanmaz çelik tepsilere dizilerek -40°C deki IQF sisteme (akışkan yataklı, amonyak soğutmalı ve hava üflemeli, hava sirkülasyon hızı 10-15 m/sn) 4 saat süreyle dondurulmuşlardır. Dondurucudan çıkarılan gruplardan biri, hiç bir işlem uygulanmadan polietilen torbalara yerleştirilerek kontrol grubu olarak ayrılmıştır. Diğer beş grup ise, daha önceden miktarı ve konsantrasyonları hesaplanan ve $5\pm1^\circ\text{C}$ deki suya karıştırılarak hazırlanan antioksidan çözeltilerine yarımdakika süreyle daldırılarak glaze oluşturulmuştur. Glazelendirildikten sonra gruplar bekletilmeksizin polietilen torbalara koyulmuş ve ağızları açık halde -18°C deki dondurucuya yerleştirilmiştir. Bir gün sonra, her bir grup, iki alt gruba ayrılmıştır. Bu gruplardan biri polietilen torbalara yerleştirilmiş, diğeri ise polietilen/iyonomer/poliamid'den oluşan plastik torbalara yerleştirilerek Multivac model vakum makinasında 0.8 bar'da 8 sn sürede

vakumlanarak kapatılmıştır. Bu şekilde oluşturulan 10 grup (Çizelge 3.1), -18°C deki dondurucuya alınmıştır.

Örnekler, -18°C deki özel araçlarla ÖNENTAŞ A.Ş. fabrikasından Ankara'ya getirilmiş ve EBK Ankara Kombinası depolarında (sıcaklık $-18\pm2^{\circ}\text{C}$, hava akış hızı 1.5 m/sn ve nisbi nem %70) 10 ay süreyle depolanmışlardır.

Çizelge 3.1. Muamele grupları ve ambalajlama şekli

<u>Vakum ambalajsız</u>		<u>Vakum ambalajlı</u>	
Kontrol (glazesiz)	(K)	Kontrol (glazesiz)	(K)
AA ile glazeli	(AA-G)	AA ile glazeli	(AA-G)
BHT ile glazeli	(BHT-G)	BHT ile glazeli	(BHT-G)
BHA ile glazeli	(BHA-G)	BHA ile glazeli	(BHA-G)
BHT/BHA ile glazeli	(BHT/BHA-G)	BHT/BHA ile glazeli	(BHT/BHA-G)

Çalışma, 3 tekerrür olarak yapılmıştır. Her tekerrürde yaklaşık 60 kg balık kullanılmış ve her bir grup en az 4.5 kg balıktan oluşmuştur. Solungaç ve iç organların temizlenmesinden %20 ve balıkların seçiminden %6 civarında fire meydana gelmiştir.

Denemeler, kolyozun yaklaşık aynı yağlılığı (ortalama %6) sahip olduğu dönemlerde (birinci tekerrür Şubat ayında, ikinci ve üçüncü tekerrürler Ekim ayında) kurulmuştur.

Analizler için, her periyotta, her gruptan tesadüfi olarak altı adet balık alınmış, iki adedi duyusal analiz için ayrılmıştır. Geri kalan dört adedi, diğer analizlerde kullanılmak üzere baş ve kılıçlarından ayırmış ve derisiyle birlikte Braun marka parçalayıcıda 2 dakika parçalanarak homojenize edilmiştir.

Oluşturulan gruplar, rutubet miktarı, pH değeri, trimetilamin azotu (TMA-N) miktarı, toplam lipid (TL) miktarı, serbest yağ asitleri (SYA) miktarı, peroksit değeri (PD), tiyobarbiturik asit reaktif maddesi (TBARM) değeri, dien konjugasyonu (DK) değeri ve duyusal değerlendirme yönlerinden başlangıç ve iki ayda bir olmak üzere altı periyotta; yağ asitleri dağılımı (YAD) yönünden başlangıç, 4. ve 10. ayda olmak üzere üç periyotta; protein ve kül miktarları yönünden başlangıç ve 10. ayda olmak üzere iki periyotta analiz edilmişlerdir (Çizelge 3.2).

On aylık depolama süresince kolyozun bazı kalite kriterleri üzerine değişik antioksidanlarla glazelemenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlamanın etkisini incelemek amacıyla yukarıda belirtilen analizler (TL hariç), her tekerrürde paralel olarak yapılmış ve sonuçlar altı değerin ortalaması olarak verilmiştir. TL, her tekerrürde bir defa yapılmış ve sonuçlar üç değerin ortalaması olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2. Analiz takvimi

Analiz	Depolama süresi (ay)					
	0	2	4	6	8	10
Rutubet	X	X	X	X	X	X
Protein	X					X
Kül	X					X
pH	X	X	X	X	X	X
TMA-N	X	X	X	X	X	X
TL	X	X	X	X	X	X
SYA	X	X	X	X	X	X
PD	X	X	X	X	X	X
TBARM	X	X	X	X	X	X
DK	X	X	X	X	X	X
Duyusal dej.	X	X	X	X	X	X
YAD	X		X			X

3.2.2. Balık materyalinin hazırlanması

Balıkların homojen bir gruplandırmasını yapabilmek amacıyla aynı büyüklükte olanları seçilmiştir. Balıklar, solungaçları ve iç organları çıkarıldıkten ve su ile yıkandıktan sonra dondurulmak üzere tepsilere dizilmiştir.

3.2.3. Antioksidan stok çözeltilerinin hazırlanması

Antioksidanların balıklara eşit düzeyde dağılımlarını sağlamak için, su ile karışabilen çözeltileri hazırlanmıştır. AA, suda kolayca eriyebildiğinden doğrudan kullanılmıştır. BHT ve BHA, yağıda ve yağ çözücü maddelerde eriyebildiklerinden bunların su ile karışabilir çözeltilerini hazırlamak amacıyla BHT için tween-20, BHA için propilen glikol (PG) kullanılmış ve BHT, BHA ve BHT/BHA stok çözeltileri hazırlanmıştır.

BHT stok çözeltisinin hazırlanması

BHT stok çözeltisi, 13.33 kısım tween-20 içerisinde 1 kısım BHT tamamen çözünunceye kadar manyetik karıştırıcıda ısıtılarak ve karıştırılarak hazırlanmıştır (Yu et al 1969, 1973).

BHA stok çözeltisinin hazırlanması

BHA stok çözeltisi, 18 kısım PG içerisinde 1 kısım BHA tamamen çözünunceye kadar karıştırılarak hazırlanmıştır (Yu et al 1969, 1973).

BHT/BHA stok çözeltisinin hazırlanması

BHT/BHA stok çözeltisi, ayrı ayrı olarak hazırlanan BHT ve BHA stok çözeltilerinin 1/1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır (Yu et al 1969, 1973).

3.2.4. Balıkların antioksidan çözeltilerle muamelesi

Antioksidanların stok çözeltilerinden, son (glazeli) ürünündeki konsantrasyonları %0.05 AA, %0.005 BHT, %0.005 BHA ve %0.005 BHT+BHA olacak şekilde antioksidan çözeltileri hazırlanmıştır (Yu et al 1969, 1973, Anonymous 1990b). Son üründe istenilen antioksidan konsantrasyonunu sağlamak için, hazırlanacak antioksidan çözeltilerine ilave edilecek AA'in ve stok antioksidan çözeltilerinin miktarlarını belirlemek amacıyla bir ön deneme yapılmıştır. Bu amaçla, deneme dışı belli sayıdaki balık, -40°C de dondurulduktan sonra tartılmış ve 5±1°C'deki 6 litre suya yarımdakika daldırılmıştır. Su ile glazelendirilen balıklar, tekrar tartılarak tuttuğu su miktarı (buz olarak) belirlenmiştir (ortalama %8-10). Ön deneme ile saptanan tutulan su miktarına göre, daldırma işleminden sonra gruptarda olması istenen antioksidan konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalar sonucu stok çözeltilerden gerekli miktarlar alınıp, 5±1°C deki 6 litre suya karıştırılmış ve -40°C'de 4 saat süreyle dondurulmuş olan balıklar, bu çözeltilere ayrı ayrı daldırılarak glazelendirilmişlerdir.

3.2.5. Analiz metodları

3.2.5.1. Rutubet miktarının belirlenmesi

Rutubet tayini için yaklaşık 5 g ömek tارتılmış ve 105°C ye ayarlı kurutma dolabında sabit ağırlığa kadar tutularak meydana gelen ağırlık kaybından rutubet miktarı, % olarak hesaplanmıştır (Lees 1975).

3.2.5.2. Protein miktarının belirlenmesi

Kjeldahl yöntemine göre ömeklerin % N miktarları belirlenmiş ve bu değer, 6.25 faktörüyle çarpılarak protein miktarı, % olarak hesaplanmıştır (Lees 1975).

3.2.5.3. Kül miktarının belirlenmesi

Kül miktarı, yaklaşık 3-4 g örneğin 550°C de 16 saat yakılmasıyla meydana gelen ağırlık kaybından % olarak hesaplanmıştır (Lees 1975).

3.2.5.4. pH değerinin belirlenmesi

Örnekler, destile su ile 1/10 oranında seyreltilmiş ve pH değerleri Orion 420A model pH metre'de belirlenmiştir. Okumalardan önce pH metre, pH 4 ve 7 tampon çözeltileriyle ayarlanmıştır (Gökalp vd 1993).

3.2.5.5. Trimetilamin azotu miktarının belirlenmesi

TMA-N tayini, volatil bazların triklorasetik asit ile ekstrakte edilmesi esasına dayanmaktadır. TMA'den başka bazların formaldehitle bileşik oluşturması ve TMA'in toluen tarafından tutulması, TMA'in diğer bazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Toluen tarafından tutulan TMA'in pikrik asitle renkli pikrat tuzları oluşturmasıyla meydana gelen rengin yoğunluğu spektrofotometrik olarak belirlenmektedir (Boland and Paige 1971).

Bu amaçla 100 g örnek, 200 ml %7,5'lük triklorasetik asit (TCA) ile Waring marka blenderde iyice karıştırılmıştır. Karışım, 3000 d/dk'da üstteki kısım berraklaşınca kadar santrifüj edilmiştir. Üstteki fazdan 20x150 mm'lik pyrex test tüplerine yeterli miktarda ekstract pipetlenmiş ve destile su ile hacim 4 ml ye tamamlanmıştır (denemenin başlangıcında ve 2. ayda 4 ml örnek ekstraktı kullanılmış, depolama süresi uzadıkça bu miktar 1 ml ye kadar azaltılmıştır).

Standart çözeltilerin hazırlanmasında trimetilamonyum hidroklorür'ün (Merck) stok çözeltisi (1 mg /ml) hazırlanmış ve bu çözeltiden 1 ml alınıp 100 ml ye tamamlanmak suretiyle seyreltik çözeltisi (0,01 mg/ml) hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin hazırlanması için bu çözeltiden 1, 2 ve 3 ml lik hacimler alınmış ve destile su ile 4 ml ye tamamlanmıştır. Ayrıca 4 ml destile su kullanılarak kör hazırlanmıştır. Her bir tüpe (kör, standartlar ve örnekler); 1 ml formaldehit çözeltisi (%20'lük), 10 ml susuz toluen ve 3 ml potasyum karbonat çözeltisi (%100'lük) pipetlenmiş ve kapak kapatılarak yaklaşık 40 kez elle şiddetle çalkalanmıştır. İçerisinde 0,1 g susuz sodyum sülfat içeren test tüplerine 7-9 ml toluen tabakası pipetlenmiş ve kapak kapatılarak iyice karıştırılmıştır. Kuru kolorimetre tüplerine 5 ml toluen tabakası ve 5 ml pikrik asit çözeltisi (%0,02'lük) pipetlenmiş ve yavaşça döndürülerek karıştırılmıştır. Örneklerin absorbansı, 410 nm dalga boyunda köre karşı spektrofotometrede (Bausch and Lomb Spectronic 20) okunmuştur.

Hesaplama, aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.

$$\text{TMA-N (mg/100 g balık)} = \frac{A/A_1 \times B/B_1 \times 300}{V}$$

A : Örnek absorbansı

A_1 : Örneğin absorbansına en yakın standart absorbansı

B : Kullanılan standart çözeltisinin ml sindeki TMA-N miktarı(mg)

B_1 : Kullanılan standart çözeltinin miktarı (ml)

300 : Örnek miktarı(100 g balık + 200 ml TCA)

V : Örnek ekstraktı (ml)

3.2.5.6. Toplam lipid miktarının belirlenmesi

Toplam lipid miktarının belirlenmesinde Blight and Dyer'in (1959) yöntemi kullanılmıştır. Braun marka parçalayıcıda iyice parçalanan balık örneğinden 100 g tارتılarak, Waring marka blenderde 2 dakika süreyle, 50 g susuz sodyum sülfat ve 200 ml kloroform/metanol (2/1) eşliğinde karıştırılmıştır. Karışım, Whatman no. 1 filtre kağıdı kullanılarak Buhner hunisinden vakum altında filtre edilmiştir. Kalıntı 100 ml daha kloroform/metanol kullanılarak ikinci kez ekstrakte edilip tekrar filtre edilmiştir. Ayırma hunisiyle ayrılan kloroform fazı rotary evaporatörde 40°C de evapore edilmiş ve balonda kalın az miktardaki çözücü, azot gazı altında uçurulmuştur. Tartılarak örnekteki toplam lipid miktarı belirlenmiştir. Elde edilen yağ, renkli şişelerde ve azot gazı altında diğer analizlerde kullanılincaya kadar -40°C de saklanmıştır.

3.2.5.7. Serbest yağ asitleri miktarının belirlenmesi

Balık yağındaki serbest yağ asidi miktarının belirlenmesi için 1-2 g civarında yağ örneği alınmış, alkol/eter (1/1) karışımıyla seyreltilerek fenolftalein indikatörü eşliğinde 0,1 N KOH ile pembe renge kadar titre edilmiştir. Sonuçlar, oleik asit cinsinden % olarak hesaplanmıştır (Anonymous 1990a).

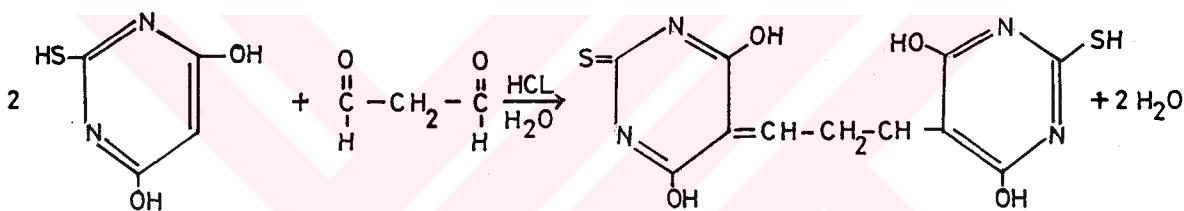
3.2.5.8. Peroksit değerinin belirlenmesi

Lipid oksidasyonunun ara ürünleri olan peroksitlerin belirlenmesinde, AOAC'deki yöntem kullanılmıştır (Anonymous 1990a). Bu amaçla 1 g civarında yağ örneği traşlı-kapaklı erlene alınmış, 30 ml kloroform/glasiyel asetik asit (2/1) ve 0.5 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi katılarak bir dakika karıştırılmıştır. Peroksit oksijeniyle asit çözeltisindeki potasyum iyodürün reaksiyonu sonucu serbest kalan iyot, 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile %1'lük nişasta indikatörü eşliğinde ortam

renksizleşinceye kadar titre edilmiştir. Serbest kalan iyot miktarı, kilogram yağıdaki miliequivaleント gram peroksit oksijeni olarak ifade edilmiştir.

3.2.5.9. Tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değerinin belirlenmesi

Tiyobarbiturik asit (TBA) değerinin tayini, yağlarda ve yağlı gıdalarda gözlenen oksidatif bozulmaların objektif bir ölçüsü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. TBA değeri tayiniyle miktarı belirlenen malonaldehit, lipidlerin çok doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sırasında oluşan başlıca ürünler olan hidroperoksitlerin parçalanmasıyla oluşmakta ve asit ve sıcaklık etkisiyle serbest kalmaktadır. Bir molekül malonaldehitin iki molekül TBA ayıracı ile reaksiyona girmesiyle pembe renkli bir bileşik oluşmaktadır (Şekil 3.1) (Sinnhuber et al 1958, Tarladgis et al 1964, Gray 1978, Shahidi and Hong 1991).



Şekil 3.1. TBA reaksiyonu (Sinnhuber et al 1958)

TBARM miktarı, aşağıda belirtilen metoda göre yapılmıştır (Ke et al 1984).

Gerekli reaktifler

TBA ayıracı, antioksidan çözeltisi (0.3 g BHA + 0.3 g BHT + 5.4 g PG + 1 ml % 0.2'lük EDTA + 4 g tween-20/100 ml) (Maruf et al 1990), 1,1,3,3-tetraetoksipropan (TEP) (Merck).

TBA ayıracı

TBA ayıracından 1.44 g tartılarak, 50 ml destile su ile 500 ml lik bir balon jojeye aktarılmış ve balon hacminin 3/4 'ne kadar glasiyel asetik asit ilave edilmiştir. Ayırac tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda ısıtılarak karıştırılmıştır. Balon daha sonra glasiyel asetik asitle hacmine tamamlanmıştır.

TEP standart çözeltisi

Hassas olarak 0.0022 g 1,1,3,3-tetraetoksipropan 100 ml lik balon pojeye tارتىلىمك ve destile su ile çözündürülerek 1×10^{-4} M lik TEP stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 10 ml alınıp 100 ml'ye destile su ile seyreltilerek 1×10^{-5} M'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

Standart kurvenin hazırlanması

Hazırlanan 1×10^{-5} M'lik çözeltiden 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 ml lik hacimler alınıp vidalı kapaklı tüplere aktarılmış ve destile su ile 5 ml ye tamamlanarak üzerlerine 5 ml TBA ayıracı ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan 10 ml lik TEP çözeltilerinin konsantrasyonları sırasıyla 0 , 4.0×10^{-7} , 8.0×10^{-7} , 12.0×10^{-7} , 16.0×10^{-7} ve 20.0×10^{-7} g/L'dir. Tüpler karıştırıldıktan sonra kaynar su banyosunda 45 dakika tutulmuş ve musluk suyu altında soğutulmuştur. Standart çözeltilerin absorbansları, 30 dakika içerisinde 538 nm dalga boyunda köre karşı spektrofotometrede belirlenmiştir.

Metot

10 g örnek tartılarak bir beherde 35 ml su ile karıştırılmıştır. Karışım daha sonra 60 ml daha su kullanılarak 500 ml lik Kjeldahl balonuna aktarılmış ve üzerine 5 damla antioksidan solüsyonu ve pH 1.5 olacak şekilde 4 M HCl çözeltisi ilave edilerek destilasyon ünitesine yerleştirilmiştir. 35 dakika veya daha kısa sürede 50 ml destilat toplanacak şekilde destile edilmiştir.

Destilatdan vidalı kapaklı tüplere 5'er ml aktarılmış ve 5 ml TBA ayıracı ilave edilerek kapak kapatılmıştır. Tüpler karıştırıldıktan sonra standart çözeltilerin hazırlanmasında belirtildiği gibi işlem yapılarak örnek absorbansları belirlenmiştir.

Standart kurveden yararlanılarak sonuçlar, kg balıkta mg malonaldehit olarak hesaplanmış ve bu değer, TBARM değeri olarak ifade edilmiştir.

3.2.5.10. Dien konjugasyonu değerinin belirlenmesi

Dien konjugasyonu değeri, yağlı gıdalarda oluşan acılaşmanın derecesini belirlemeye yaygın olarak yararlanılan kriterlerden biridir (St. Angelo et al 1975). Çok doymamış yağ asitleri okside oldukça ultraviyole alanda absorbans değerleri artmaktadır ve konjuge doymamış yağ asitleri 233 nm dalga boyunda dien doymamışlığını göstermektedirler (Heimann 1969).

Dien konjugasyonunun belirlenmesinde, örneklerden elde edilen yağdan 25 mg hassas olarak tartılmış ve çözücü olarak hegzan kullanılarak 100 ml ye tamamlanmıştır. Absorbans, 233 nm dalga boyundaki ultraviyole alanda Unicam

model spektrofotometrede belirlenmiştir (Heimann 1969). Okunan absorbans, dien konjugasyonu değeri olarak ifade edilmiştir.

3.2.5.11. Yağ asitleri çeşit ve miktarlarının belirlenmesi

Balık yağıının yağ asidi metil esterlerinin elde edilmesinde, AOAC'nin boron triflorür metodundan yararlanılmıştır (Anonymous 1990a). Bu amaçla, 200-250 mg civarında yağ örneği 50 ml'lik yağ balonu içerisinde tartılmış ve 4-6 ml metanolik NaOH ilave edilerek ve bir kaç adet cam boncuk konarak sabunlaştırmak amacıyla geri destilasyon ünitesine yerleştirilmiştir. Sabunlaştırma işlemi bitince (5-10 dakika), otomatik büret yardımıyla %10'luk metanollu boron triflorür (5-7 ml) dikkatli bir şekilde ilave edilmiştir. Kaynama, 2 dakika daha sürdürülüp 2 ml heptan ilave edilmiş ve 1 dakika daha kaynatılmıştır. Balon, musluk suyu altında soğutulmuş ve içerisinde doymuş sodyum klorür çözeltisi ilave edilmiştir. Balon, yavaşça döndürülerek karıştırılmış ve 50 ml lik balon pojeye aktarılmıştır. Üstte toplanan yağ asidi metil esterini içeren heptan tabakası otomatik pipetle alınarak, içerisinde susuz sodyum sülfat içeren 1 ml lik kahverekli şişelere alınmış ve azot gazı altında ağızları kapatılarak kromatografik analiz yapılmışcaya kadar -40°C de saklanmışlardır.

Standartlardaki ve ömeklerdeki yağ asidi metil esterlerinin ayırımı için gaz kromatografisine 0.6-0.8 μl lik enjeksiyonlar yapılmıştır. Örneklerden elde edilen pikler, standart pikleriyle karşılaştırılarak tanımlanmış ve yağ asitleri, tanımlanan piklerin konsantrasyonları toplamında % olarak hesaplanmıştır.

Gaz kromatografisi ve çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Alet	: Varian 3700 Model Gaz Kromatografi
Dedektör	: FID
Kolon	: 2 metre uzunluğunda, 1/8 inch çapında Chromosorb WAW 80-100 mesh üzerine %15 DEGS kaplanmış çelik kolon
İntegratör	: Shimadzu, C-R 6A
Taşıyıcı gazlar	: Azot : 40 ml/dak. Hidrojen : 40 ml/dak. Hava : 580 ml/dak.
Sıcaklıklar	: Enjektör : 220°C Kolon : 200°C Dedektör : 220°C
Kağıt hızı	: 7 mm/dak.
Range	: 10^{-10} Amps/NV.

Çalışmada, Sigma Chemical Co. (P.O.Box 14508 St. Louis, MO 63178 USA)'nın standart yağ asidi metil esterleri kullanılmıştır (Çizelge 3.3)

Çizelge 3.3. Kullanılan yağ asidi metil esterleri ve geliş zamanları

Yağ asidi metil esteri	C ve çift bağ sayısı	Geliş zamanı (dak.)
Miristik asit	C _{14:0}	1.33
Palmitik asit	C _{16:0}	1.90
Palmitoleik asit	C _{16:1}	2.15
Stearik asit	C _{18:0}	3.00
Oleik asit	C _{18:1}	3.20
Linoleik asit	C _{18:2}	3.60
Linolenik asit	C _{18:3}	4.27
Eikosaenoik asit	C _{20:1}	6.36
Araşidonik asit	C _{20:4}	6.95
Eikosapentaenoik asit	C _{20:5}	7.88
Erusik asit	C _{22:1}	13.25
Dokosapentaenoik asit	C _{22:5}	14.80
Dokosahegzaenoik asit	C _{22:6}	15.80

3.2.5.12. Polien değerinin belirlenmesi

Polien değeri (PoD), balıklarda çok doymamış yağ asitlerinin oksidasyon derecesinin belirlenmesinde sıkılıkla kullanılmakta olup, çok doymamış yağ asitleri toplamının, doymuş yağ asitleri toplamına oranı olarak belirtilmektedir (Ke et al 1975).

Bu amaçla, gaz kromatografik olarak belirlenen ÇDmYA miktarlarının toplamının ($C_{18:2} + C_{18:3} + C_{20:4} + C_{20:5} + C_{22:5} + C_{22:6}$) DYA miktarlarının toplamına ($C_{14:0} + C_{16:0} + C_{18:0}$) bölünmesiyle polien değeri hesaplanmıştır.

3.2.5.13. Duyusal değerlendirme

Gıdalardaki oksidatif acılaşmanın belirlenmesinde duyusal değerlendirme yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gray 1978, Santos and Regenstein 1990). Oksidasyon ürünlerinin birikimi ile acılaşma ortaya çıkmaktadır. Bu acı tat, duyusal olarak algılanabilmekte ve sonuçlar kimyasal analizlerle de paralellikler göstermektedir.

Duyusal değerlendirme için Santos and Regenstein'in (1990) uskumrular için kullandıkları kriterler (lezzet, tekstür ve genel beğenisi) esas alınmış ve 9 puan üzerinden değerlendirilmiştir (9'dan 1'e doğru beğenirlik azalmış ve 5'in altında puan alanlar reddedilmiştir).

Örneklerin pişirildikten sonra duyusal değerlendirilmesi, 5 panelist tarafından yapılmış ve tüm analiz periyotlarında aynı panelistlerin değerlendirmeye katılmamasına çalışılmıştır.

Donmuş örnekler, buz dolabı sıcaklığında yaklaşık 4 saat tutularak çözündürülmüş, musluk suyu altında yıkanmış ve suları sızdırıldıktan sonra pişirilmiştir. Örneklerde tat vermek amacıyla tuz vb maddeler katılmamıştır.

Örnekler, Arçelik mini fırında ızgara sıcaklığında (350°C), 10 dakika bir tarafı ve 2 dakika diğer tarafı olmak üzere pişirilmiştir. Süre sonunda fırından çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğumuş olan balıklar, alüminyum folyolara sarılarak panelistlere sunulmuştur.

3.2.5.14. İstatistik değerlendirme

Değişik antioksidanlarla glazelemenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlama şeklinin, -18°C de 10 aylık depolama süresince kolyozun bazı kalite özelliklerine olan etkilerini belirlemek amacıyla, iki aylık dönemlerle yapılan analizlere ait sonuçlar her bir dönemde, glazeleme, ambalajlama şekli ve glazeleme x ambalajlama şekli interaksiyonu faktörlerine göre, MINITAB FOR WINDOWS ve MSTAT paket programları kullanılarak varyans analizi ve Duncan çoklu karşılaştırma testi ile değerlendirilmiştir. Depolama süresinin etkisi, her bir grup için ayrı ayrı dönemler arası eş yapma T testi ile değerlendirilmiştir (Düzungüneş vd 1987).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Rutubet Miktarı

Değişik antioksidanlarla glazelendirilen ve vakumlu ve vakumsuz ambalajlanarak -18°C'de depolanan kolyozlarda, depolama süresine bağlı olarak belirlenen rutubet miktarları Çizelge 4.1'de topluca verilmiştir. Başlangıçta grplarda belirlenen rutubet miktarları K grubunda %71.91, AA-G grupta %72.79, BHT-G grupta %72.66, BHA-G grupta %72.71 ve BHT/BHA-G grupta %72.87 iken, 10. ayda vakum ambalajsız grplarda sırasıyla %70.33, %71.97, %71.79, %71.84, %72.01; vakum ambalajlı grplarda ise kontrol grubundan başlamak üzere sırasıyla %71.54, %72.60, %72.50, %72.53 ve %72.70 olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.1. Kolyozda depolama süresince belirlenen rutubet miktarları* (%)

Ambalaj Şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	71.91a	71.90a	71.82a	71.16b	70.81bc	70.33c
	AA-G	72.79a	72.81a	72.42a	72.34ab	72.34ab	71.97b
	BHT-G	72.66a	72.56ab	72.30bc	72.09cd	71.96d	71.79d
	BHA-G	72.71a	72.54ab	72.39ab	72.25b	72.17b	71.84c
	BHT/BHA-G	72.87a	72.66a	72.49ab	72.20ab	72.18b	72.01b
Vakumlu	K	71.91	72.08	72.10	71.85	71.64	71.54
	AA-G	72.79	72.96	72.87	72.74	73.04	72.60
	BHT-G	72.66	72.71	72.61	72.48	72.57	72.50
	BHA-G	72.71	72.79	72.91	72.78	72.64	72.53
	BHT/BHA-G	72.87	72.84	72.84	72.76	72.75	72.70

*Her satırındaki harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.
Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.01$).

Dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, 10 aylık depolama süresince vakum ambalajlı grplarda her bir dönemde belirlenen rutubet miktarları arasındaki fark, önemli olmamıştır ($P>0.05$) (Çizelge 4.1). Buna karşın, vakum ambalajsız depolanan gerek K grubunda gerekse antioksidanlarla glazelendirilmiş grplarda rutubet miktarı üzerine depolama süresinin etkili olduğu görülmüştür ($P<0.01$). 10 aylık depolama süresince en fazla rutubet kaybı, glazesiz ve vakum

ambalajsız K grubunda belirlenmiştir. Antioksidanlarla glazelendirilmiş grupların her birinin başlangıç ve 10. ay rutubet miktarları arasındaki fark da önemli olmuş ($P<0.01$), fakat K grubundaki kayıp daha fazla olmuştur ($P<0.01$). En fazla rutubet kaybı %2.2'lük bir kayıpla vakumsuz kontrol grubunda bulunmuş ve 6. aydan itibaren önceki dönemlerle arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 4.1).

Kolyozun rutubet miktarı üzerine ambalajlama şekli ve glazelendirmenin etkisi (Çizelge 4.2), depolamanın 6. ve 8. ayında $P<0.05$, 10. ayında ise $P<0.01$ düzeyinde önemli olmuştur. Vakum ambalajlı grupların rutubet miktarları, vakum ambalajsız grupların rutubet miktarlarından daha fazla belirlenmiş, başka bir ifade ile vakum ambalajlama rutubet kaybını önlemede etkili olmuştur. Rutubet kaybı üzerine antioksidanlarla glazeleme de etkili olmuş ve glazelendirme rutubet kaybını engellemiştir. Glazeler K grubu ile glazeli gruplar arasındaki fark önemli olurken ($P<0.01$), antioksidanlarla glazeli gruplar arasındaki fark öneksiz olmuştur ($P>0.01$). Diğer bir deyişle, antioksidanların rutubet miktarı üzerine etkili olmadığı, glaze uygulamasının etkili olduğu görülmüştür.

Depolama süresine bağlı olarak vakum ambalajsız glazeli gruplarda gözlenen rutubet kayıpları, glaze tabakasının zamanla incelmesinden kaynaklanmıştır. Nitekim ürün yüzeyinde oluşturulan buz tabakasının süreye bağlı olarak en iyi koşullara sahip soğuk depolarda bile gittikçe inceldiği ve glazelemenin vakum ambalajlama ile birlikte uygulanması halinde, rutubet kaybının etkili bir şekilde önlenmesin mümkün olduğu belirtilmektedir (Freeman 1992).

Depolamanın 8. ayından itibaren vakum ambalajsız K grubunda rutubet kaybına bağlı olarak don yaniği ve ürün yüzeyinde sarı bir renk ve buruşuk bir deri oluşumu gözlenmiştir. Bu belirtiler, diğer gruplarda görülmemiş, dolayısıyla glazelemenin ve glazeleme ile birlikte vakum ambalajlamanın ürün yüzeyinde buruşuk bir deri oluşumunu ve renk değişimini engellediği görülmüştür.

Kundaklı (1979), -20°C 'de 18 ay depoladığı sazan ve haskefalde, vakum ambalajlamanın rutubet kaybını önlediğini ve en fazla rutubet kaybının ambalajsız ve açık olarak depolanan balıklarda meydana geldiğini bildirmektedir.

Çizelge 4.2. Kolyozda rutubet miktarına ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6*	8*	10**
A (n=15)	1	72.59±0.17	72.49±0.15	72.29±0.15	72.01±0.63b	71.90±0.19b	71.59±0.22b
	2	72.59±0.17	72.68±0.17	72.67±0.18	72.52±0.68a	72.52±0.21a	72.37±0.17a
G (n=6)	0	71.91±0.18	71.99±0.25	71.96±0.26	71.50±0.25b	71.23±0.24b	70.94±0.33b
	1	72.79±0.25	72.89±0.25	72.65±0.26	72.54±0.21a	72.69±0.35a	72.29±0.29a
AxG (n=3)	2	72.66±0.15	72.64±0.14	72.45±0.16	72.28±0.12a	72.27±0.20a	72.14±0.22a
	3	72.71±0.27	72.66±0.23	72.60±0.32	72.52±0.35a	72.41±0.31a	72.18±0.31a
Vakumsuz	4	72.87±0.28	72.75±0.25	72.68±0.27	72.48±0.25a	72.46±0.69a	72.35±0.32a
	5	71.91±0.18	71.90±0.33	71.82±0.38	71.16±0.10	70.81±0.10	70.33±0.29
Vakumlu	1	72.79±0.39	72.81±0.43	72.42±0.42	72.34±0.24	72.34±0.20	71.97±0.44
	2	72.66±0.23	72.56±0.16	72.30±0.24	72.09±0.17	71.96±0.28	71.79±0.24
AxG (n=3)	3	72.71±0.42	72.54±0.53	72.39±0.23	72.25±0.50	72.17±0.46	71.84±0.42
	4	72.87±0.44	72.66±0.34	72.49±0.43	72.20±0.30	72.18±0.37	72.01±0.44
Vakumlu	5	71.91±0.50	72.08±0.45	72.10±0.40	71.85±0.41	71.64±0.34	71.54±0.29
	1	72.79±0.39	72.96±0.36	72.87±0.34	72.74±0.33	73.04±0.68	72.60±0.36
AxG (n=3)	2	72.66±0.23	72.71±0.27	72.61±0.20	72.48±0.10	72.57±0.20	72.50±0.23
	3	72.71±0.42	72.79±0.44	72.91±0.64	72.78±0.55	72.64±0.47	72.53±0.43
AxG (n=3)	4	72.87±0.44	72.84±0.44	72.84±0.37	72.76±0.41	72.75±0.42	72.70±0.44

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

AxG : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(*) : P<0.05

(**) : P<0.01

a, b (↓): Aynı harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

4.2. Protein ve Kül Miktarı

Kolyoz örneklerinde başlangıçta ve 10. ayda belirlenen protein ve kül miktarları Çizele 4.3'de topluca verilmiştir. Başlangıçta belirlenen protein miktarları K grubunda %19.80, AA-G grupta %19.58, BHT-G grupta %19.69, BHA-G grupta %19.09 ve BHT/BHA-G grupta %19.23, kül miktarları ise sırasıyla %1.59, %1.53, %1.62, %1.52 ve %1.59 olarak belirlenmiştir. Depolamanın 10. ayında ise rutubet kaybına bağlı olarak protein ve kül miktarlarında nisbi bir artış olmuş ve protein miktarları vakum ambalajsız gruplarda sırasıyla %21.05, %19.96, %20.29, %19.90 ve %20.18, vakum ambalajlı gruplarda K grubundan başlayarak sırasıyla %20.30, %19.96, %19.89, %19.67 ve %19.63 olarak bulunmuştur. Kül miktarları, 10. ayda vakum ambalajsız gruplarda sırasıyla %1.62, %1.57, %1.62, %1.61 ve %1.61, vakum ambalajlı gruplarda %1.63, %1.55, %1.62, %1.56 ve %1.62 olarak bulunmuştur.

Donmuş depolama süresince ürünlerde oluşan rutubet kaybına bağlı olarak protein ve kül miktarlarında nisbi bir artış gözlendiği diğer araştırmacılar tarafından da ifade edilmektedir (Göğüş vd 1992).

Çizele 4.3. Kolyozda başlangıç ve depolamanın 10. ayında belirlenen protein ve kül miktarları (%)

Ambalaj şekli	Grup	P R O T E İ N		K Ü L	
		Depolama süresi(ay)	0 10	Depolama süresi(ay)	0 10
Vakumsuz	K	19.80	21.05	1.59	1.62
	AA-G	19.58	19.96	1.53	1.57
	BHT-G	19.69	20.29	1.62	1.62
	BHA-G	19.09	19.90	1.52	1.61
	BHT/BHA-G	19.23	20.18	1.59	1.61
Vakumlu	K	19.80	20.30	1.59	1.63
	AA-G	19.58	19.96	1.53	1.55
	BHT-G	19.61	19.89	1.62	1.62
	BHA-G	19.09	19.67	1.52	1.56
	BHT/BHA-G	19.23	19.63	1.59	1.62

4.3. pH Değeri

Değişik antioksidanlarla glazelendirilerek, vakumlu ve vakumsuz ambalajlanan kolyozlarda, depolama süresine bağlı olarak belirlenen pH değerleri Çizelge 4.4'de topluca verilmiştir. Başlangıçta pH değerleri, K grubunda 6.09, AA-G grupta 6.10, BHT-G ve BHA-G gruplarda 6.12 ve BHT/BHA-G grupta 6.08 olarak belirlenmiştir. Depolama süresine bağlı olarak grupların pH değerleri değişmiş ve 10.ayda pH değerleri vakum ambalajsız gruplarda sırasıyla 6.51, 5.95, 6.00, 6.06 ve 6.06; vakum ambalajlı gruplarda K grubundan başlayarak sırasıyla 6.22, 5.82, 6.12, 6.06 ve 5.92 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Kolyozda depolama süresince belirlenen pH değerleri*

Ambalaj Sekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	6.09a	6.12a	6.35b	6.25c	6.44d	6.51e
	AA-G	6.10a	6.11a	6.22b	6.10a	6.06a	5.95c
	BHT-G	6.12a	6.14a	6.32c	6.14a	6.04b	6.00b
	BHA-G	6.12a	6.14a	6.23b	6.14a	6.20b	6.06c
	BHT/BHA-G	6.08a	6.09a	6.18b	6.04a	6.12a	6.06a
Vakumlu	K	6.09a	6.12a	6.33b	6.22c	6.05a	6.22c
	AA-G	6.10a	6.10a	6.25b	6.12a	6.00c	5.82d
	BHT-G	6.12a	6.15a	6.36b	6.24c	6.12a	6.12a
	BHA-G	6.12ac	6.11ac	6.25b	6.15a	6.09cd	6.06d
	BHT/BHA-G	6.08a	6.04a	6.17b	6.05a	5.98c	5.92c

* Her bir satırındaki harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir. Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.01$).

Yapılan dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, 4. aydaki pH değerleri tüm gruplarda başlangıç ve 2. aydaki pH değerlerinden daha yüksek olarak saptanmıştır ($P<0.01$) (Çizelge 4.4). 6. aydaki pH değerlerinin vakumlu ve vakumsuz ambalajlı grupların tümünde düşüğü, bu dönemdeki pH değerlerinin başlangıç değerleriyle kıyaslandığında, vakum ambalajsız antioksidanlarla glazeli grupların tümünde ve vakum ambalajlı AA-G, BHA-G ve BHT/BHA-G gruplarda önemli olmadığı ($P>0.01$), diğer gruplarda ise önemli olduğu görülmektedir ($P<0.01$). 6. ve 8. aylardaki pH değerleri, vakum ambalajsız AA-G ve BHT/BHA-G gruplar arasında önelsiz ($P>0.01$), diğer gruplarda ise önemli düzeyde olmuştur ($P<0.01$). Depolamanın 10.

ayında, grupların pH değerleri vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız K gruplarında artmış, diğer grplarda ise düşmüş veya değişmemiştir. En yüksek pH değeri, 10. ayda 6.51 ile vakum ambalajsız K grubunda belirlenmiş ve önceki dönemlerdeki pH değerleriyle aralarındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajsız AA-G ve BHA-G grupların ve vakum ambalajlı AA-G grubun pH değerlerindeki düşüş, bir önceki dönemde kıyaslandığında önemli olmuş ($P<0.01$), diğer grplardaki düşüş ise önemsiz olmuştur ($P>0.01$).

Kolyozun pH değeri üzerine glazelemenin, ambalajlama şeklinin ve bunların interaksiyonunun etkisini her dönemde belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda, depolamanın 4. ayına kadar bu üç kriterin bir etkisi görülmeyecektir, 4. aydan itibaren glazelemenin etkili olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5). 4. ayda, AA, BHA ve BHT/BHA antioksidanlarıyla glazelendirilen gruplar arasındaki fark ve K ile BHT-G grup arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$), fakat bu grupların birbirleri arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). 6. ayda BHT/BHA-G grubun pH değeri en düşük olmuş ve AA-G grupla arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$), diğerleriyle önemli olmuştur ($P<0.01$). Depolamanın 8. ayından itibaren kolyozun pH değeri üzerine glazeleme x ambalajlama şekli interaksiyonunun etkisi önemli olmuştur ($P<0.01$). Buna göre, vakum ambalajsız grplarda glazelendirme pH değeri üzerine etkili olmuş ve K grubu ile antioksidanlarla glazeli gruplar arasındaki fark önemli ($P<0.01$), 10. ayda değişik antioksidanlar arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$) bulunmuştur. Vakum ambalajlı grplarda ise 8. ayda glazelendirmenin etkisi sadece BHT-G grup ile diğer gruplar arasında önemli olurken ($P<0.01$), 10. ayda, BHT-G grup ve K grubunun pH değeri, diğer grplardan daha yüksek olmuş ve bu iki grup arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$), bu grplarla AA-G ve BHT/BHA-G gruplar arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 4.5).

Genel olarak, 10. aydaki pH değerleri bakımından, glazelendirmenin etkisi, ambalajlamadan vakumlu veya vakumsuz oluşuna göre değişmiş, vakum ambalajsız grplarda glazelendirme etkili olurken bu etki antioksidanlardan değil, glazelemeden kaynaklanmıştır. Buna karşın, vakum ambalajlamada glazelemenin etkisi değişmiş, BHT-G grubun pH değeri ile K grubunun pH değeri arasındaki fark, AA-G ile BHT/BHA-G grup arasındaki fark ve BHT-G ve BHA-G gruplar arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$).

Nitekim depolama süresinin dondurularak depolanan kolyozun pH değeri üzerine etkili olduğu (Göğüş vd 1992, Çitak 1994) ifade edilirken, değişik glaze uygulamalarının pH değeri üzerine etkili olmadığı (Göğüş vd 1992) belirtilmektedir. Araştırmacılar, başlangıç ve 6. aydaki pH değerlerinin K grubunda 5.50-5.83 ve AA-G grupta 5.50-5.96 arasında değiştiğini bildirmektedirler.

Çizelge 4.5. Kolyozda pH değerine ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	^8**	^10**
A (n=15)	1	6.10±0.01	6.12±0.01	6.26±0.02	6.14±0.02	6.17±0.04	6.12±0.12
	2	6.10±0.01	6.10±0.01	6.27±0.02	6.16±0.02	6.06±0.02	6.03±0.04
G (n=6)	0			4**	6**	^8**	^10**
	1	6.09±0.02	6.12±0.02	6.34±0.06a	6.24±0.02a	6.25±0.09	6.37±0.07
	2	6.10±0.01	6.11±0.01	6.24±0.01b	6.11±0.01bc	6.03±0.02	5.89±0.03
	3	6.12±0.00	6.14±0.01	6.34±0.01a	6.19±0.02ab	6.12±0.04	6.06±0.03
	4	6.12±0.01	6.12±0.01	6.24±0.09b	6.15±0.01b	6.14±0.03	6.06±0.00
	5	6.08±0.03	6.07±0.03	6.18±0.03b	6.05±0.03c	6.05±0.04	5.99±0.04
A x G (n=3)	0			4	6	8**	10**
Vakumsuz	1	6.09±0.03	6.12±0.03	6.35±0.04	6.25±0.04	6.44±0.04a	6.51±0.05a
	2	6.10±0.01	6.11±0.01	6.22±0.01	6.10±0.01	6.06±0.12c	5.95±0.01b
	3	6.12±0.01	6.14±0.01	6.32±0.01	6.14±0.01	6.04±0.01c	6.00±0.01b
	4	6.12±0.01	6.14±0.01	6.23±0.01	6.14±0.01	6.20±0.01b	6.06±0.01b
	5	6.08±0.05	6.09±0.05	6.18±0.05	6.04±0.05	6.12±0.05bc	6.06±0.05b
Vakumlu	1	6.09±0.03	6.12±0.03	6.33±0.02	6.22±0.03	6.05±0.04B	6.22±0.04A
	2	6.10±0.01	6.10±0.01	6.25±0.01	6.12±0.01	6.00±0.01B	5.82±0.01C
	3	6.12±0.01	6.15±0.01	6.36±0.01	6.24±0.01	6.12±0.01A	6.12±0.01AB
	4	6.12±0.01	6.11±0.01	6.25±0.01	6.15±0.01	6.09±0.01B	6.06±0.01B
	5	6.08±0.05	6.04±0.05	6.17±0.04	6.05±0.02	5.98±0.04B	5.92±0.04C

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(**) : P< 0.01

^ : Inter aksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, A, B, C (†) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

4.4. Trimetilamin Azotu Miktarı

Değişik antioksidanlarla glazelendirilen, vakumlu ve vakumsuz olarak depolanan kolyoz ömeklerinde 10 aylık depolama süresince belirlenen trimetilamin azotu (TMA-N) miktarları Çizelge 4.6'da topluca verilmiştir. Gruplarda depolamanın başlangıcında belirlenen TMA-N miktarları 100 g balıkta mg olarak, 0.29-0.32 arasında değişirken, süreye bağlı olarak artmış ve 10. ayda vakum ambalajsız gruplarda K grubundan başlamak üzere sırasıyla 5.77, 4.96, 2.57, 3.62 ve 2.99, vakum ambalajlı gruplarda ise 3.57, 3.68, 1.87, 2.67 ve 2.46 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Kolyozda depolama süresince belirlenen trimetilamin azotu miktarları* (mg TMA-N/100 g balık)

Ambalaj şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	0.32a	1.86b	2.59c	2.33c	3.52d	5.78e
	AA-G	0.29a	0.85b	1.78c	2.06d	5.05e	4.96e
	BHT-G	0.30a	0.88b	1.47c	1.94c	1.64c	2.57d
	BHA-G	0.30a	0.89b	1.75c	2.11c	3.19d	3.62e
	BHT/BHA-G	0.30a	0.98b	1.53c	2.09d	2.47e	2.99f
Vakumlu	K	0.32a	0.95b	1.24c	1.98d	2.21e	3.57f
	AA-G	0.29a	1.02b	1.37c	1.96d	2.63e	3.68f
	BHT-G	0.30a	0.91b	0.92b	1.79c	1.01b	1.87c
	BHA-G	0.30a	0.99b	0.78b	1.73c	2.28d	2.67e
	BHT/BHA-G	0.30a	1.04b	0.98b	1.90c	2.15d	2.46e

* Her satırındaki harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.
Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.01$).

Dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, vakum ambalajsız depolanan gruplarda TMA-N miktarlarındaki artış, 4. aya kadar önemli olurken ($P<0.01$), 4. ve 6. aylarda belirlenen TMA-N miktarları arasındaki fark, K grubu, BHT-G ve BHA-G gruplarda önemsiz ($P>0.01$), AA-G ve BHT/BHA-G gruplarda önemli olmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 4.6). 6. ve 8. aylarda gruplarda belirlenen TMA-N miktarları arasındaki fark, K grubu, AA-G grup, BHA-G ve BHT/BHA-G gruplarda önemli ($P<0.01$), BHT-G grupta önemsiz ($P>0.01$) olurken, 10. ayda AA-G grubun TMA-N miktarında bir azalma olmuş ve 8. aydaki miktar ile arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Diğer grupların 10. aydaki TMA-N miktarlarındaki artış ise önceki

dönemlerden önemli düzeylerde fazla olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajlı gruplarda ise TMA-N miktarlarındaki değişim daha farklı olmuş, bazı dönemlerde BHT-G ve BHA-G grupların TMA-N miktarlarında azalma görülmüştür. Fakat 10. aydaki TMA-N miktarları tüm gruplarda önceki dönemlerden önemli düzeyde fazla bulunmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 4.6).

Değişik antioksidanlarla glazelemenin, ambalajlama şeşlinin ve bunların interaksiyonunun TMA-N oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonuçları (Çizelge 4.7), glazeleme x ambalajlama şekli interaksiyonunun 6. ay hariç 2., 4., 8. ve 10. aylarda önemini olduğunu göstermiştir ($P<0.01$). Buna göre, TMA-N oluşumu üzerine glazelendirmenin etkisi, ambalajlamadan vakumlu veya vakumsuz yapılmış durumuna göre değişmiştir. 2. ve 4. aylarda vakum ambalajsız gruplarda TMA-N oluşumuna glazelendirme etkili olurken ($P<0.01$), glazelendirmede kullanılan antioksidanların farklılığını etkisi önemli olmamıştır ($P>0.01$). Her iki dönemde de K grubunda belirlenen TMA-N miktarları, antioksidanlarla glazeli gruplardan fazla olmuştur. Vakum ambalajlı gruplarda ise, 2. ayda TMA-N üzerine değişik antioksidanlarla glazelendirmenin etkisi önemli olmamış ($P>0.01$), 4. ayda ise K, AA-G ve BHT/BHA-G gruplar arasındaki fark ve BHT-G, BHA-G ve BHT/BHA-G gruplar arasındaki fark yine önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Vakum ambalajsız gruplarda depolamanın 10. ayında, BHT ve BHT/BHA antioksidanlarıyla glazelendirilen gruplarda, TMA-N en az miktarda saptanırken, AA-G grubun TMA-N miktarının K grubuna yakın olduğu görülmüştür ($P>0.01$). Vakum ambalajlanan gruplarda ise glazelendirmenin etkisi daha farklı olmuş, 8. ayda BHT antioksidanıyla glazelenen grubun TMA-N miktarı, diğer gruplardan önemli düzeyde daha az bulunurken, 10. ayda BHT, BHA ve bunların karışımını içeren grubun TMA-N miktarları, K ve AA-G gruplardan daha az bulunmuş ve aralarındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Kolyozda TMA-N oluşumu üzerine gerek depolama süresinin, gerekse glazeleme x ambalajlama şekli interaksiyonunun etkili olduğu görülmekte ve -18°C 'de depolanan balıklarda glazelemenin TMA-N oluşumunu azalttığı, glazelemenin ve vakum ambalajlamadan birlikte uygulanması durumunda ise bu azalmanın daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Buz ile saklanan veya dondurularak depolanan balıklarda enzimatik ve bakteriyel faaliyet sonucu TMA-O'den oluşan TMA miktarı, depolama süresine bağlı olarak artmaktadır (Haaland and Njaa 1988). Bu nedenle balıkta bozulmuşluk göstergesi olan TMA-N miktarı, 100 g balıkta 5 mg'a kadar olduğunda taze olarak; 5-8 mg arasında olduğunda bayat ve 8 mg'ın üzerinde olduğunda ise bozuk olarak d.eğerlendirilmektedir (Anonymous 1984). Bazı ülkelerde TMA-N miktarına ilişkin bozulma sınırı, 15 mg /100 g kabul edilmektedir (Cobb and Vandesomt 1975). Bu değerler dikkate alındığında 10 aylık depolama sonunda en yüksek TMA-N miktarına ulaşan K grubunun bile bozulma sınırına ulaşmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.7. Kolyozda trimetilamin azotu miktarına ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	^4**	6	^8**	^10**
A (n=15)	1	0.30±0.01	1.09±0.11	1.82±0.12	2.10±0.08	3.17±0.31	3.98±0.33
	2	0.30±0.01	0.98±0.04	1.06±0.08	1.87±0.08	2.06±0.16	2.85±0.20
G (n=6)	0	0.32±0.01	1.40±0.21	1.91±0.31	2.15±0.12	2.87±0.31	4.67±0.50
	1	0.29±0.01	0.93±0.08	1.57±0.13	2.01±0.13	3.82±0.55	4.32±0.31
	2	0.30±0.00	0.90±0.05	1.19±0.15	1.87±0.12	1.32±0.16	2.22±0.18
	3	0.30±0.01	0.93±0.07	1.27±0.23	1.92±0.14	2.74±0.26	3.15±0.26
	4	0.30±0.01	1.01±0.08	1.26±0.16	1.99±0.14	2.32±0.18	2.72±0.19
	5	0.30±0.01	0.98±0.11b	1.54±0.19b	2.09±0.22	2.47±0.29cd	2.99±0.26bc
A x G (n=3)	0	2**	4**	6	8**	10**	
Vakumsuz	1	0.32±0.02	1.86±0.04a	2.59±0.01a	2.33±0.10	3.52±0.20b	5.78±0.05a
	2	0.29±0.01	0.85±0.01b	1.78±0.14b	2.05±0.19	5.02±0.03a	4.96±0.04a
	3	0.30±0.00	0.88±0.08b	1.47±0.18b	1.94±0.20	1.64±0.15d	2.57±0.16c
	4	0.30±0.02	0.88±0.07b	1.75±0.14b	2.11±0.19	3.19±0.32bc	3.62±0.28b
	5	0.30±0.01	0.98±0.11b	1.54±0.19b	2.09±0.22	2.47±0.29cd	2.99±0.26bc
Vakumlu	1	0.32±0.02	0.95±0.11A	1.24±0.12AB	1.98±0.16	2.21±0.16A	3.57±0.38A
	2	0.29±0.01	1.02±0.12A	1.37±0.17A	1.96±0.23	2.63±0.26A	3.68±0.28A
	3	0.30±0.00	0.91±0.09A	0.92±0.10BC	1.79±0.18	1.01±0.07B	1.87±0.19B
	4	0.30±0.02	0.99±0.12A	0.78±0.10C	1.74±0.18	2.28±0.18A	2.67±0.19B
	5	0.30±0.01	1.04±0.15A	0.98±0.13ABC	1.90±0.21	2.15±0.24A	2.46±0.23B

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G,(5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G (5) BHT/BHA-G Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(**) : P < 0.01

^ : İnteraksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, d, A, B, C (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

Nitekim, Kelleher et al (1981), TMA oluşumunun düşük sıcaklıklarda azaldığını ve *Urophycis chuss* balık türünün -90°C'de 6 ay depolanması sırasında oluşan TMA-N miktarının -18°C'de depolanan gruplardan önemli düzeyde daha az olduğunu bildirmiştir (P<0.01). Araştırmacılar, donmuş balıklarda TMA-O'in TMA'e dönüşme oranının çok az olduğunu ve bunun da dokuda mevcut doğal enzimlerle veya enzimatik olmayan reaksiyonlarla veya dondurulmadan önce mikroorganizma faaliyeti sonucu oluşan enzimlerle olabileceğini bildirmektedirler. Öte yandan, iç organları çıkarılarak temizlenen ve 3°C'de depolanan uskumruların TMA-N miktarlarının 6 gün içinde 3.0 mg/100 g'a, 9 gündे 5.0 mg/100g'a ulaştığı ve 12 gün sonra 6.0 mg/100 g'in üzerine çıkarak bozulduğu (Jhaveri et al 1982); iç organları temizlenmemiş halde +4°C'de depolanan uskumrularda ise 6. günde TMA-N miktarının 0.93 mg/100 g'dan 6.31 mg/100 g'a, temizlenmiş halde depolananlarda ise 0.40 mg/100 g'dan 3.55 mg/100 g'a ulaşlığı, -18°C'de depolananlarda ise 4.ayda iç organları temizlenmemiş olanlarda 2.14 mg/100 g'a, temizlenmiş olanlarda ise 1.78 mg/100 g'a ulaşlığı bildirilmektedir (Çitak 1994). Varlık (1988) ise, glazeli, ambalajsız ve polietilen torbalarda ambalajlı olarak dondurup -18°C'de depoladığı hamsinin (*Engraulis encrosicholus*) TMA-N miktarının 9. ayda ambalajsız grupta 11 mg/100 g'a, glazeli grupta 12.0 mg/100 g'a, polietilen torbadaki grupta ise 10.5 mg/100 g'a ulaştığını bildirmektedir.

Yine su ürünlerinin bazı katkılar ve antibiyotiklerle muamelesiyle TMA-N oluşumunun azaltılabildeği bildirilmektedir. Göğüş vd (1992), TMA-N oluşumu üzerine farklı glaze uygulamalarının ve depolama sıcaklığının etkili olduğunu, -40°C'de depolanan kolyozda belirlenen TMA-N miktarının -18°C'de depolanan kolyozdakinden daha az olduğunu ve -18°C'de 6 ay depolama süresince TMA-N miktarlarının kontrol grubunda 100 g balıkta mg olarak 0.52-3.89, su ile glazeli grupta 0.52-2.07, AA ile glazeli grupta 0.52-2.18 arasında değiştigini bildirmektedirler. Haaland and Njaa (1988) ise balık unu üretimi için kullanılan capelin'i (*Mallotus villosus*), sodyum nitrat / formalin ve kloramfenikol / klortetrasiklin ile muamele ederek 5-7°C'de 10 gün depoladıklarında, kontrolde TMA-N miktarının 0'dan 45 mg /g'a arttığını, buna karşın antibiyotikli gruplarda hiç oluşmadığını ifade etmektedirler.

4.5. Toplam Lipid Miktarı

Değişik antioksidanlarla glazelendirilerek vakumlu ve vakumsuz olarak ambalajlanan kolyozda depolama süresine bağlı olarak belirlenen toplam lipid (TL) miktarları Çizelge 4.8'de topluca verilmiştir. Başlangıçta, grplarda belirlenen toplam lipid miktarı ortalama %6 civarında olurken, 10. ayda vakum ambalajsız grplarda K grubunda %6.89, AA-G grupta %6.20, BHT-G grupta %6.45, BHA-G grupta %6.20 ve BTH/BHA-G grupta %5.98, vakum ambalajlı grplarda K grubundan başlayarak %6.48, %5.68, %6.06, %5.90 ve %5.83 olarak bulunmuştur.

Süreye bağlı olarak en fazla artış, rutubet kaybının en fazla olduğu glazesiz ve vakum ambalajsız depolanan K grubunda görülmüştür. Genellikle tüm grpların toplam lipid miktarlarında rutubet kaybına bağlı olarak nisbi bir artış olmuştur. Nitekim Kundakçı da (1979) -18°C'de depoladığı haskefallerde depolama süresine bağlı olarak toplam lipid miktarlarında gözlenen artışın aynı nedenden kaynaklandığını bildirmiştir.

Çizelge 4.8. Kolyozda depolama süresince belirlenen toplam lipid miktarları (%)

Ambalaj Şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	6.06	6.08	6.22	6.37	6.65	6.89
	AA-G	5.60	5.58	5.74	5.80	6.18	6.20
	BHT-G	5.68	5.90	6.15	6.26	6.42	6.45
	BHA-G	5.72	5.64	5.91	6.02	6.20	6.20
	BTH/BHA-G	5.47	5.60	5.76	5.92	5.88	5.98
Vakumlu	K	6.06	6.08	6.22	6.35	6.54	6.48
	AA-G	5.52	5.54	5.57	5.61	5.66	5.68
	BHT-G	5.63	5.70	5.84	6.00	6.04	6.06
	BHA-G	5.62	5.63	5.79	5.85	5.88	5.90
	BTH/BHA-G	5.47	5.54	5.65	5.80	5.82	5.83

4.6. Serbest Yağ Asitleri Miktarı

Kolyozda depolama süresine bağlı olarak belirlenen serbest yağ asitleri (SYA) miktarları oleik asit cinsinden % olarak Çizelge 4.9'da topluca verilmiştir. Kolyozda belirlenen SYA miktarları, başlangıçta tüm grplarda ortalama %1.64 iken, süreye bağlı olarak 2. aydan itibaren artmış ve 10. ayda vakum ambalajsız K grubunda %12.18, AA-G grupta %7.86, BHT-G grupta %6.66, BHA-G grupta %8.65 ve BHT/BHA-G grupta %7.04, vakum ambalajlı grplarda bu miktarlar K grubunda %10.84, AA-G grupta %6.83, BHT-G grupta %6.38, BHA-G grupta %7.06 ve BHT/BHA-G grupta %6.36 olmuştur.

Çizelge 4.9. Kolyozda depolama süresince belirlenen serbest yağ asitleri miktarları* (% oleik asit olarak)

Ambalaj		Depolama süresi (ay)					
Şekli	Grup	0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	1.64a	4.85b	6.97c	9.34d	10.82e	12.18f
	AA-G	1.64a	3.54b	6.38c	6.92cd	7.38cd	7.86d
	BHT-G	1.64a	2.54b	5.05c	6.40c	6.24c	6.66c
	BHA-G	1.64a	3.76b	6.44c	7.30cd	7.98cd	8.65d
	BHT/BHA-G	1.64a	2.78b	5.50c	6.14c	6.62c	7.04c
Vakumlu	K	1.64a	3.89b	6.71c	8.69d	10.35e	10.84e
	AA-G	1.64a	3.46b	5.76c	6.10c	6.50c	6.83c
	BHT-G	1.64a	2.47b	4.92c	5.64c	6.10c	6.38c
	BHA-G	1.64a	3.20b	5.46c	6.20cd	6.64cd	7.06d
	BHT/BHA-G	1.64a	2.67b	5.10c	5.78c	6.10c	6.36c

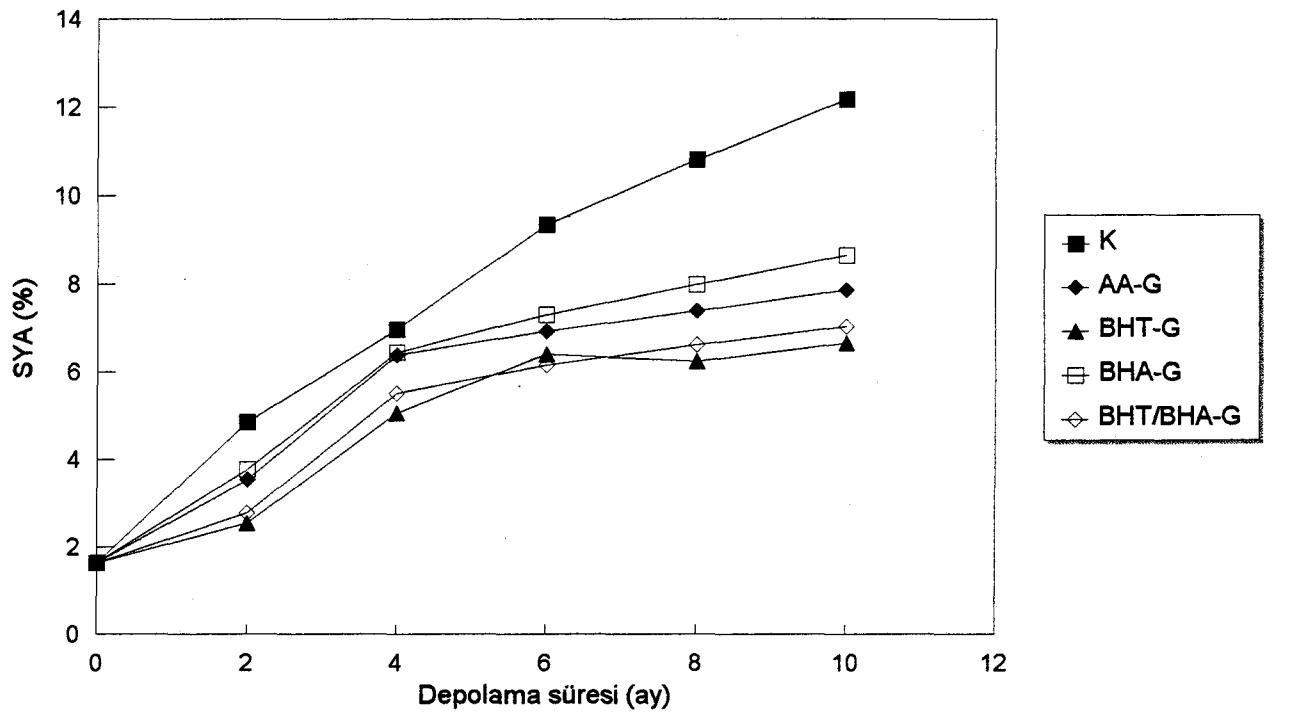
* Her satırındaki harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.
Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.01$).

Depolama süresine bağlı olarak kolyozun SYA miktarları tüm grplarda artmıştır (Çizelge 4.9). Dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, vakum ambalajsız K grubunun SYA miktarındaki artış, depolamanın her döneminde önemli olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajsız antioksidanlarla glazeli grupların hepsinde, ilk 4 ayda dönemler arası farklılık önemli bulunurken ($P<0.01$), depolamanın 4., 6., 8. ve 10. aylarında BHT-G ve BHT/BHA-G gruplarının SYA miktarları arasındaki dönem farkları önemli olmamıştır ($P>0.01$). AA-G ve BHA-G gruplarının SYA miktarları arasındaki dönem farkı ise 4. ve 10. aylarda önemli ($P<0.01$), 4., 6. ve 8. aylarda

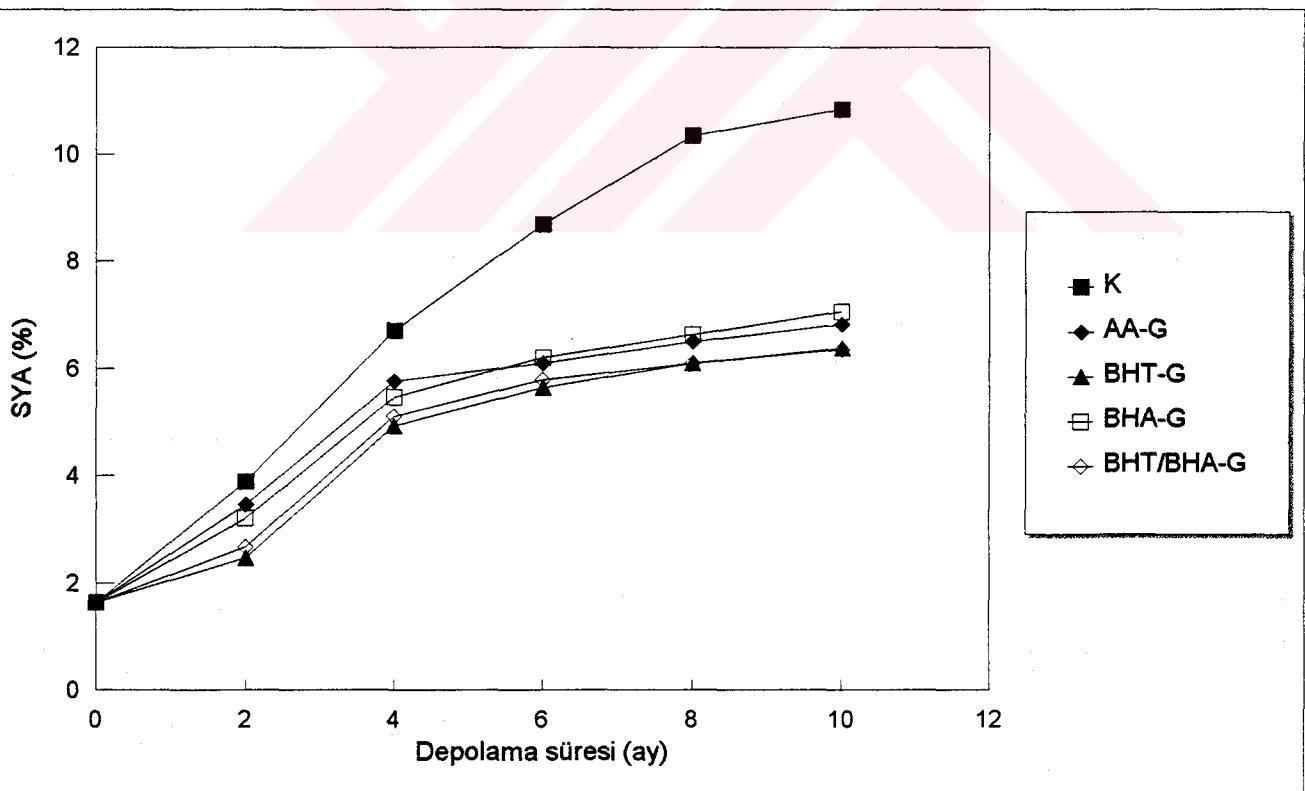
önemsiz ($P>0.01$) olmuştur. Vakum ambalajlı gruplarda ise; K grubunda 8. aya kadar dönemler arası SYA miktarları arasındaki fark önemli ($P<0.01$), 8. aydan sonra önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Antioksidanlarla glazeli grupların hepsinde, ilk 4 ayda belirlenen SYA miktarları arasındaki dönem farkı önemli ($P<0.01$), AA-G, BHT-G, BHT/BHA-G gruplarda 4., 6., 8. ve 10. aylardaki SYA miktarları arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$), BHA-G grupta ise 4. ve 10. aydaki SYA miktarları arasındaki fark önemli ($P<0.01$), diğer dönemler arasındaki fark ise önemsiz ($P>0.01$) olmuştur (Çizelge 4.9, Şekil 4.1, 4.2). Genel olarak, depolama süresine bağlı olarak SYA oluşumu, gerek vakum ambalajsız, gerekse vakum ambalajlı ve antioksidanlarla glazeli gruplarda 4. aydan sonra oldukça yavaşlamış, K grupları olarak, vakum ambalajsız K'de SYA miktarı her dönemde önemli düzeyde artarken, vakum ambalajlı K'de artış 8. aya kadar önemli olmuş, fakat bu artış vakum ambalajsız K grubunun SYA miktarlarındaki artıştan daha az olmuştur.

Değişik antioksidanlarla glazelemenin ve ambalajlama şeklinin kozyozdaki SYA oluşumu üzerine etkili olduğu ve -18°C 'de 10 ay depolama sırasında SYA oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. Her bir dönemde glazelemenin, ambalajlama şeklinin ve bunların interaksiyonunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçları Çizelge 4.10'da topluca verilmiştir. Depolamanın 2. ayında, SYA oluşumu üzerine glazelendirme x ambalajlama şekli interaksiyonu önemli olurken ($P<0.01$), 4., 6., 8. ve 10. aylarda, glazelendirme ve ambalajlama şekli ayrı ayrı önemli olmuştur ($P<0.01$).

Buna göre 2. ayda interaksiyonun etkili olması, SYA oluşumu üzerine glazelendirmenin, ambalajmanın vakumlu veya vakumsuz olması durumuna göre değiştğini göstermektedir. Vakum ambalajsız gruplarda en az SYA oluşumu, %2.54 ile BHT-G ve %2.78 ile BHT/BHA-G gruplarda olurken, bunları %3.54 ile AA-G grup ve %3.76 ile BHA-G grup izlemiştir. K grubunun SYA miktarı ise, antioksidanlarla glazeli gruplardan daha fazla bulunmuştur ($P<0.01$). Bu sonuçlara göre, vakum ambalajsız gruplarda, glazelemede kullanılan değişik antioksidanlar, depolamanın 2. ayında SYA oluşumunu ölçüde azaltmışlardır. Vakum ambalajlı gruplarda glazelendirmenin etkisi ise daha değişik olmuş, bu gruplar içerisinde %2.47 ile BHT-G ve %2.67 ile BHT/BHA-G gruplarda yine en az SYA miktarları saptanırken ($P<0.01$), K grubu ile AA-G grubun ve AA-G ile BHA-G grubun SYA miktarları arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Başka bir ifade ile 2. ayda K grubunda SYA oluşumu, vakum ambalajlama ile azaltılmıştır (Çizelge 4.10). Depolamanın 4., 6., 8. ve 10. aylarında, vakum ambalajsız grupların SYA miktarları, vakum ambalajlı gruplardan fazla bulunmuş ($P<0.01$), buna göre vakum ambalajlama SYA oluşumunu azaltmıştır. Aynı dönemlerde SYA oluşumu üzerine glazelendirmenin etkisi de önemli olmuş ve genel olarak, antioksidanlarla glazelendirilmiş grupların hepsinin SYA miktarları K grubundan



Şekil 4.1. Vakum ambalajsız kolyozun serbest yağ asitleri miktarı üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi



Şekil 4.2. Vakum ambalajlı kolyozun serbest yağ asitleri miktarı üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi

Çizelge 4.10. Kolyozda serbest yağ asitleri miktarına ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	[^] 2**	4**	6**	8**	10**
λ (n=15)	1	1.64±0.05	3.49±0.22	6.06±0.20a	7.21±0.33a	7.81±0.44a	8.48±0.53a
	2	1.64±0.05	3.14±0.14	5.60±0.18b	6.48±0.31b	7.14±0.44b	7.50±0.45b
G (n=6)	0	1.64±0.20	4.38±0.24	6.84±0.19a	9.00±0.63a	10.58±0.30a	11.50±0.40a
	2	1.64±0.19	3.50±0.06	6.08±0.16b	6.51±0.20b	6.94±0.22bc	7.34±0.26b
$A \times G$ (n=3)	3	1.64±0.08	2.50±0.05	4.98±0.11c	6.00±0.36b	6.18±0.08d	6.52±0.11c
	4	1.64±0.08	3.48±0.14	5.95±0.24b	6.74±0.26b	7.30±0.31b	7.85±0.37b
$/akumsuz$	5	1.64±0.08	2.72±0.06	5.28±0.14c	5.96±0.09b	6.35±0.12cd	6.70±0.16c
	0	2**	4	6	8	10	
$/akumlu$	1	1.64±0.13	4.85±0.19a	6.97±0.27	9.34±0.26	10.82±0.30	12.18±0.13
	2	1.64±0.12	3.54±0.10b	6.38±0.18	6.92±0.16	7.38±0.18	7.86±0.20
$/akumlu$	3	1.64±0.13	2.54±0.08c	5.05±0.14	6.40±0.70	6.24±0.14	6.66±0.17
	4	1.64±0.13	3.76±0.07b	6.44±0.20	7.30±0.09	7.98±0.11	8.65±0.14
$/akumlu$	5	1.64±0.12	2.78±0.09c	5.50±0.18	6.14±0.04	6.62±0.05	7.04±0.06
	1	1.64±0.13	3.89±0.15A	6.71±0.30	8.69±0.39	10.35±0.04	10.84±0.56
$/akumlu$	2	1.64±0.12	3.46±0.09AB	5.76±0.06	6.10±0.14	6.50±0.16	6.83±0.17
	3	1.64±0.13	2.47±0.08C	4.92±0.19	5.64±0.07	6.10±0.06	6.38±0.12
$/akumlu$	4	1.64±0.13	3.20±0.13B	5.46±0.11	6.20±0.12	6.63±0.13	7.06±0.15
	5	1.64±0.13	2.67±0.09C	5.10±0.16	5.78±0.09	6.10±0.10	6.36±0.10

λ : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

$\lambda \times G$: Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G ; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

**) : P < 0.01 düzeyinde önemlidir.

^ : Interaksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

i, b, c, d, A, B, C (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

önemli düzeyde az olmuştur ($P<0.01$). SYA oluşumunu azaltması bakımından en etkili antioksidanlar, BHT ve BHT/BHA karışımı olmuştur (Çizelge 4.10).

Balıkların dondurularak saklanması sırasında, lipidlerde ve özellikle de fosfolipidlerde oluşan hidroliz sonucu SYA açığa çıkmakta ve bir kısmı otooksidasyonla peroksitlere ve diğer ürünlere parçalanırken, bir kısmı ürününde birikerek miktarı artmaktadır (Olley and Duncan 1965). Başka bir ifade ile, dondurularak depolanan balıklarda lipidlerin enzimatik hidrolizi sonucu SYA birikimi olmaktadır (Ke et al 1977a). Ancak balıkta meydana gelen SYA'nın ürünün kalitesi ve beğenirliği üzerine etkili olup olmadığı açık değildir (Hwang and Regenstein 1988).

Hwang and Regenstein (1988), kıyma balık etlerinde SYA oluşumu üzerine depolama sıcaklığının etkili olduğunu ve -20°C 'de oluşan SYA miktarının -7°C 'de oluşan SYA miktarından çok daha az olduğunu bildirmektedirler. Araştırmacılar, gerek vakum ambalajlamanın ve gerekse Tenox ticari adıyla bilinen antioksidan karışımının (TBHQ/sitrik asit/ propilen glikol), balıklarda SYA oluşumunu, -7°C 'de engellemediğini, buna karşın -20°C 'de engellediğini belirtmektedirler. Başka bir çalışmada ise, sardalyanın -18°C 'de 10 ay depolanması sırasında, kas ve deri lipidlerinde SYA oluşumunun süreye bağlı olarak arttığı ve bu artışın kas lipidlerinde, deri lipidlerinden daha fazla olduğu ve 10. ayda, SYA miktarlarının kas lipidlerinde %9, deri lipidlerinde %2'ye ulaştığı bildirilmektedir (Nair et al 1976). Benzer sonuçlar, Atlantik uskumrusunda da bulunmuş ve depolama sıcaklığının uskumru lipidlerinde SYA oluşumu üzerine etkili olduğu, SYA oluşumunun -15°C 'de hızlı, -30°C 'de yavaş olduğu ve -40°C 'de ise tamamen engellendiği belirtilmektedir (Ke et al 1977a).

Düzen bir çalışmada, model sistemde oksidasyona uğratılan uskumru deri lipidlerinde SYA oluşumu üzerine antioksidanların etkisi incelenmiş ve kontrol örneğinde SYA miktarı %2.9 bulunurken, %0.02 BHA içeren grupta %2.0, %0.02 TBHQ içeren grupta %0.5, %1 α -tokoferol içeren grupta ise %2.5 bulunmuş ve SYA oluşumunu geciktirmede TBHQ'un en etkili antioksidan olduğu ifade edilmiştir (Ke et al 1977b).

Kundakçı da (1979), -18°C 'de depoladığı haskefal ve sazanda SYA miktarlarındaki değişime, işleme ve ambalajlama şekillerinin etkili olduğunu, süreye bağlı olarak SYA miktarlarındaki değişimin 9. aya kadar haskefalte %0.84-4.88, sazanda %0.67-10.69 arasında değiştigini belirtmektedir.

4.7. Peroksit Değeri

Kolyozda depolama süresine bağlı olarak belirlenen peroksit değerlerine (PD) ait sonuçlar Çizelge 4.11'de topluca verilmiştir. Başlangıçta gruptarda belirlenen PD, kg yağıda meq O₂ olarak K grubunda 1.86, AA-G grupta 1.83, BHT-G, BHA-G ve BHT/BHA-G gruptarda 1.80, 10. ayda vakum ambalajsız gruptarda sırasıyla 9.94, 2.48, 2.81, 3.48 ve 2.48, vakum ambalajlı gruptarda 3.90, 2.02, 2.00, 2.38 ve 2.00 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Kolyozda depolama süresince belirlenen peroksit değerleri* (meq O₂/ kg yağ)

Ambalaj Şekli	Grup	Depolama süresi (a y)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	1.86a	4.22a	5.38c	8.18d	14.73e	9.94f
	AA-G	1.83a	2.38bc	2.53c	2.42c	2.26b	2.48c
	BHT-G	1.80a	2.00b	2.36c	1.94b	2.80d	2.81d
	BHA-G	1.80a	2.19b	2.50c	2.31b	3.40d	3.48d
	BHT/BHA-G	1.80a	1.92a	2.30b	1.98a	2.24b	2.48b
Vakumlu	K	1.86a	2.56b	3.00c	3.92d	4.60e	3.90d
	AA-G	1.83a	2.04b	2.02b	2.12b	2.04b	2.02b
	BHT-G	1.80a	1.94ab	2.02b	1.94ab	1.90ab	2.00b
	BHA-G	1.80a	2.05b	2.12bc	2.22bcd	2.28dc	2.38d
	BHT/BHA-G	1.80a	1.86a	1.90ab	1.84a	2.06b	2.00b

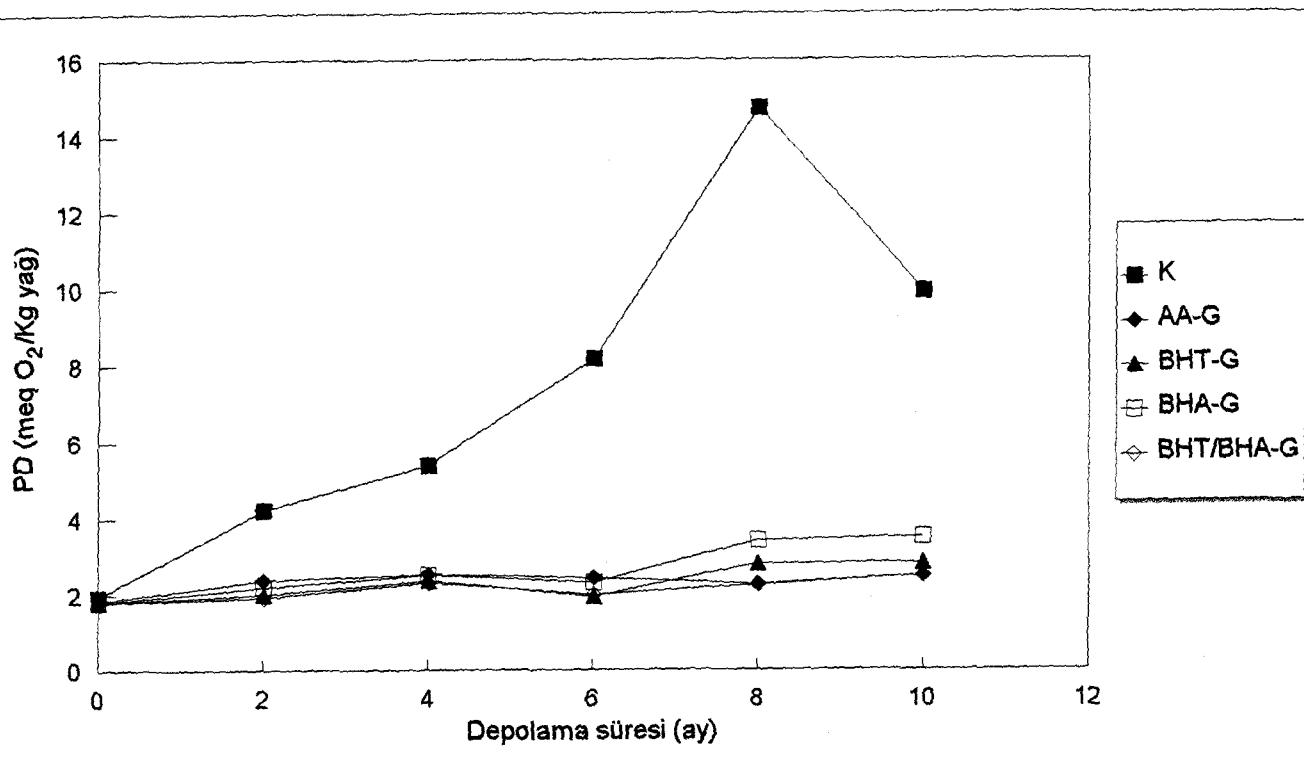
* Her satırındaki harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.
Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.01$).

Dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, PD üzerine depolama süresinin etkisi önemli olmuş ve süreye bağlı olarak gruptların peroksit değerleri değişmiştir (Çizelge 4.11). En fazla değişim, 8. ayda K grubunda belirlenmiş ve bu dönemde K grubunun PD 14.73 ile önceki dönemlerden farklı olmuş ($P<0.01$), 10. ayda ise azalma gözlenmiş ve bu dönemdeki PD ile önceki dönemlerdeki değerler arasındaki fark yine önemli olmuştur ($P<0.01$). Antioksidanlarla glazeli vakum ambalajsız gruptarda ise, süreye bağlı olarak BHT-G ve BHA-G gruptarda ilk 4 aydaki peroksit değerleri arasındaki fark önemli olurken ($P<0.01$), 6. ayda düşüş gözlenmiş ve bu dönemde belirlenen PD ile 2. aydaki PD arasındaki farklar öneemsiz olmuştur ($P>0.01$). Yine 8. aydan sonra, bu grupların PD'de önemli artış gözlenmiştir ($P<0.01$).

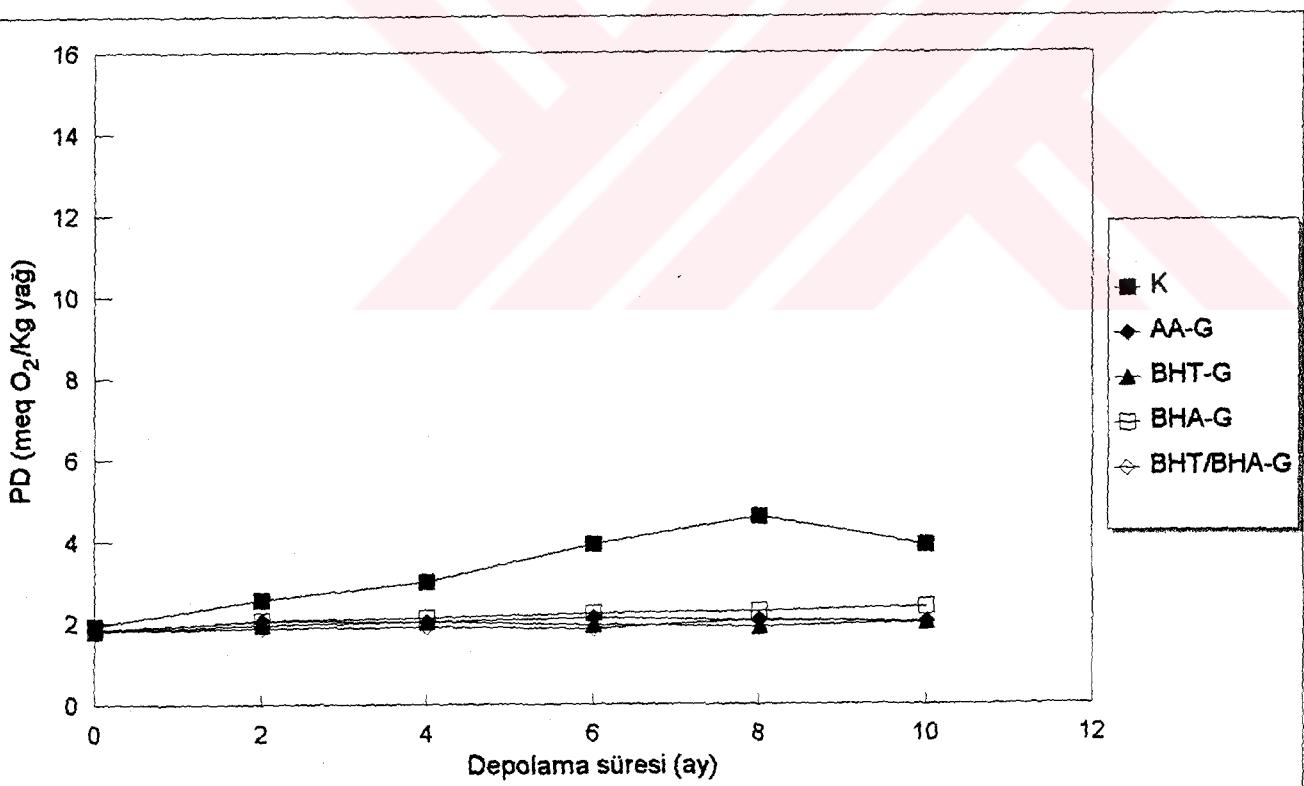
fakat 10. ay PD ile 8. ay değerleri arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Süreye bağlı olarak en az artış, AA-G, BHT-G ve BHT/BHA-G grplarda belirlenmiştir. Vakum ambalajlı K grubunun PD'deki artış 10. aya kadar önemli olurken ($P<0.01$), yalnız 6. ay ve 10. ay daki değerler arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Antioksidanlarla glazeli grupların başlangıç ve 2. ay değerleri arasındaki fark, AA-G ve BHA-G grplarda önemli ($P<0.01$), BHT-G ve BHT/BHA-G grplarda önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Depolamanın 2. ayından sonra AA-G, BHT-G ve BHA-G grplarda belirlenen peroksit değerleri arasındaki fark önemli olmazken ($P>0.01$), BHT/BHA-G grupta ise 8. aydan sonra farklılık oluşmuştur ($P<0.01$). Genel olarak vakum ambalajlı grplarda süreye bağlı olarak belirlenen peroksit değerleri, vakum ambalajsız grplardan daha düşük bulunmuştur (Çizelge 4.11, Şekil 4.3, 4.4).

Kolyozda antioksidanlarla glazelendirmenin, ambalajlama şeklinin ve bunların interaksiyonlarının önemini belirlemek amacıyla her dönemde yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçları, Çizelge 4.12 de topluca verilmiştir. Depolamanın 2. ayından itibaren glazelendirme x ambalajlama şekli interaksiyonu önemli olmuş ($P<0.01$), yani glazelendirmenin etkisi ambalajlama şekline göre değişmiştir. Vakum ambalajlı grupların peroksit değeri, 2. aydan itibaren vakum ambalajsız grplarından düşük olmuş ($P<0.01$) ve vakum ambalajlama peroksit oluşumunu geciktirmiştir. Depolamanın 2., 4., 6., 8. ve 10. aylarında, vakum ambalajlı grplarda glazelendirmenin etkisi önemli olmuş, glazeli grupların hepsinin peroksit değerleri ile K grubunun PD arasındaki fark önemli olurken ($P<0.01$), glazelendirmede kullanılan değişik antioksidanlar arasındaki fark (6. ay hariç) önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Vakum ambalajsız grplarda ise, 2. ayda K grubu ile glazeli grplar arasındaki fark önemli olurken ($P<0.01$), AA-G grubun PD, BHT-G ve BHT/BHA-G grubun peroksit değerlerinden farklı bulunmuştur ($P<0.01$). 4. ayda, vakum ambalajlı grplar arasındaki ilişki, vakum ambalajsız grplarda da gözlenmiş, fakat bu aydaki peroksit değerleri, vakum ambalajlı grplardan fazla olmuştur ($P<0.01$). Depolamanın 6. ayında, BHT-G ve BHT/BHA-G grpların peroksit değerleri, AA'lı ve BHA'lı grplarından daha az saptanmıştır ($P<0.01$). Depolamanın 8. ayında, PD en fazla K grubunda (14.73) saptanırken, antioksidanlarla glazeli grplarla aralarındaki fark önemli olmuş ($P<0.01$), AA-G, BHT-G ve BHT/BHA-G grpların peroksit değerleri arasındaki fark ve BHT-G ile BHA-G grup arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$). 10. ayda yine glazelendirmenin etkisi gözlenmiş, K grubunda düşüşmasına karşın, diğer grplarla arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). AA-G, BHT-G ve BHT/BHA-G grplarda en az peroksit değerleri saptanmış ve bu grplarla BHA-G grubun PD arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 4.12).

Genel olarak, kolyozda peroksit oluşumu üzerine antioksidanlarla glazelendirmenin etkili olduğu ve glazelendirme ile vakum ambalajlama birlikte kullanıldığından, bu



Şekil 4.3. Vakum ambalajsız kolyozun peroksit değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi



Şekil 4.4. Vakum ambalajlı kolyozun peroksit değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi

Çizelge 4.12. Kolyozda peroksit değerine ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	[^] 2**	[^] 4**	[^] 6**	[^] 8**	[^] 10**
A (n=15)	1	1.83±0.02	2.54±0.23	3.01±0.32	3.36±0.65	5.08±0.30	4.24±0.77
	2	1.83±0.02	2.09±0.07	2.22±0.11	2.40±0.21	2.58±0.27	2.46±0.20
G (n=6)	1	1.86±0.03	3.40±0.38	4.20±0.54	6.05±0.96	9.66±2.28	6.92±1.35
	2	1.84±0.03	2.21±0.09	2.28±0.12	2.26±0.08	2.15±0.07	2.24±0.12
A x G (n=3)	3	1.80±0.02	1.97±0.03	2.19±0.08	1.94±0.03	2.35±0.20	2.41±0.18
	4	1.80±0.02	2.12±0.05	2.32±0.09	2.26±0.04	2.84±0.26	2.94±0.26
Vakumsuz	5	1.80±0.02	1.89±0.03	2.10±0.09	1.91±0.04	2.15±0.05	2.24±0.11
	0	2**	4**	6**	8**	10**	
Vakumlu	1	1.93±0.05	4.22±0.15a	5.38±0.20a	8.18±0.17a	14.73±0.47a	9.94±0.08a
	2	1.84±0.05	2.38±0.08b	2.53±0.08b	2.42±0.07b	2.26±0.08c	2.48±0.08c
A x G	3	1.80±0.03	2.00±0.05c	2.36±0.04b	1.94±0.04c	2.80±0.04bc	2.81±0.03c
	4	1.80±0.03	2.19±0.06bc	2.50±0.05b	2.31±0.05b	3.40±0.15b	3.48±0.14b
Vakumlu	5	1.80±0.03	1.92±0.04c	2.30±0.05b	1.98±0.03c	2.24±0.05c	2.48±0.07c
	1	1.93±0.05	2.56±0.09A	3.00±0.11A	3.92±0.20A	4.60±0.17A	3.90±0.20A
A x G	2	1.84±0.05	2.04±0.06B	2.02±0.07B	2.12±0.07BC	2.04±0.07B	2.02±0.08B
	3	1.80±0.02	1.94±0.05B	2.02±0.06B	1.94±0.06BC	1.90±0.05B	2.00±0.06B
(**) :	4	1.80±0.02	2.05±0.05B	2.12±0.05B	2.22±0.06B	2.28±0.06B	2.38±0.08B
	5	1.80±0.02	1.86±0.05B	1.90±0.05B	1.84±0.04C	2.06±0.07B	2.00±0.07B

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(**) : P<0.01

[^] : Interaksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, A, B, C (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

etkinin daha da arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.3, 4.4). Peroksit oluşumunda, oksijen miktarı önemli olmaktadır ve ortamdaki oksijenin glazelendirme veya vakum ambalajlama ile uzaklaştırılması halinde bu oluşumun etkili bir şekilde engellendiği veya geciktirildiği görülmektedir. Vakum ambalajsız K grubunda 10. ayda gözlenen azalış, oksidasyonun yavaşlaması anlamına gelmeyip, oksidasyonun artması ve peroksitlerin ileri düzeyde parçalanmasından kaynaklanmıştır. Antioksidanlarla glazelendirilen gruplarda bazı dönemlerde gözlenen azalmalar ise belirlenen çok az peroksit değerlerinden dolayı oksidasyonun ileri düzeyde olmasından, yani peroksitlerin parçalanmasından kaynaklanan bir azalış olmayıp, diğer kaynaklarda da gözlenen bir durumdur(Yu et al 1973, Deng et al 1977, Hwang and Regenstein 1988).

Lipid oksidasyonunun başlıca ürünleri olan hidroperoksitlerin belirlenmesi, dondurularak muhafaza edilen balıklarda lipid oksidasyonunun göstergesi olarak çok yaygın kullanılmaktadır.

Depolama sıcaklığının peroksit oluşumunda önemli olduğu belirtilmekte (Liljemark 1964, Yu et al 1969, 1973, Ke et al 1977a) ve uskumru filetoları -20°C'de ve -30°C'de 10 ay depolandıklarında, peroksit oluşumunun -20°C'de daha hızlı (8. ayda 10 meq O₂/kg yağ), -30°C'de ise daha az olduğu (8. ayda 3 meq O₂/kg yağ) bildirilmektedir (Liljemark 1964). Yine Ke et al (1977a), uskumruda peroksit oluşumunun depolamanın 2. ayında -15°C'de 10 meq O₂/kg yağ'ın üzerine çıktığini, -30°C'de bu miktara 10 ayda ulaştığını, -40°C'de ise 10. ayda 5 meq O₂/kg yağ olduğunu belirtmektedirler.

Lipid oksidasyonunu geciktirmek amacıyla antioksidan kullanımı ve vakum ambalajlama ile ilgili bir çalışmada, -18°C'de 14 ay depolanan gümüş salmonun PD'nin meq O₂/kg yağ olarak 6. ayda kontrol grubunda 36, BHT/BHA antioksidan karışımı ile muamele edilen grupta 6 ve antioksidan muamelesi yapılip vakum paketlenmiş grupta 0 olduğu, 14 ayda ise bu gruplarda sırasıyla 40, 16 ve 2 olduğu ve gümüş salmonun antioksidan muamelesi yapılip vakum ambalajlı olarak depolandığında 14 ay gibi uzun bir süre kalitesini koruduğu bildirilmiştir (Yu et al 1969). Araştırcıların yaptıkları başka bir çalışmada ise, gümüş salmonun -18°C'deki depoda 12. aydaki PD'nin kontrol grubunda 28 meq O₂/kg yağ, vakumlu kontrol grubunda 11 meq O₂/kg yağ ve BHT/BHA'lı vakumlu grupta ise 5 meq O₂/kg yağ olduğu belirtilmektedir (Yu et al 1973).

Deng et al (1977), haskefal filetolarını antioksidanlarla muamele ederek, vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız olarak -18°C'de depolandıklarında, kontrol ömekleriyle karşılaşıldığında, peroksit oluşumunun antioksidanlarla muamele edilmiş ömeklerde önemli düzeyde engellendiğini bildirmektedirler. Kontrol ömeklerinin PD'de 3. aydan 6. aya (meg O₂/kg yağ olarak) 8'den 24'e ani bir artış olduğu ve sonra 9. aya kadar 9'a düşüğü ve 12. aya kadar değişmediği ifade edilmektedir. Çalışmada ise K

örneklerinde PD'ndeki ani artış, 6. ay ile 8. ay arasında gözlenmiş ve 8. aydan itibaren düşüş olmuştur (Şekil 4.3). Peroksit değerinde gözlenen bu düşüşün, peroksitlerin ileri düzeyde yıkımından kaynaklandığı bildirilmektedir (Deng et al 1977). Bu araştırcılar, peroksidasyonun kontrolünde AA, TBHQ ve bunların birlikte kullanımının etkili olduğunu, fakat kendi aralarında önemli bir farklılık olmadığını ifade etmektedirler.

Ringa cinsi balıkların (*Brevoortia patronus* ve *Brevoortia tyrannus*) dondurarak depolanmasında, vakum paketlemenin peroksit oluşumunu engelleyen en etkili uygulama olduğu ve oksijenin ortamdan uzaklaştırılmasının oksidasyonu önlemede kritik faktör olduğu ifade edilmektedir (Hwang and Regenstein 1988). Araştırcılar ayrıca, AA ve erithorbik asitin ayrı ayrı, peroksit oluşumunu önemli düzeyde azalttığını bildirerek, 3.5 aylık depolama sonunda her iki grupta da PD'nin 1 meq O₂/ Kg'ı geçmediğini bildirilmektedirler.

4.8. Tiyobarbiturik Asit Reaktif Maddesi Değeri

Kolyozda depolama süresine bağlı olarak belirlenen tiyobarbiturik asit reaktif maddesi (TBARM) sonuçları Çizelge 4.13'de topluca verilmiştir. Grplarda başlangıçta belirlenen TBARM miktarları, kg balıkta mg MA olarak K grubunda 1.52, AA, BHA ve BHT/BHA ile glazeli grplarda 1.46 ve BHT-G grupta 1.45 bulunmuş ve depolama süresine bağlı olarak artmıştır. Bu artış vakum ambalajlı grplarda daha az düzeyde olurken, vakum ambalajsız grplarda daha fazla olmuştur. Özellikle K grubunda, depolamanın 8. ayına kadar olan artış, bu aydan itibaren düşme eğilimi göstermiştir. Buna göre 10. ayda belirlenen TBARM miktarları vakum ambalajsız K grubunda 6.95, AA-G grupta 3.51, BHT-G grupta 2.55, BHA-G grupta 2.63 ve BHT/BHA-G grupta 2.52; vakum ambalajlı grplarda sırasıyla 4.97, 4.05, 2.29, 2.34 ve 2.25 olarak belirlenmiştir.

Dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, kolyozun TBARM değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi, vakum ambalajsız K'de her dönemde önemli olmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 4.13, Şekil 4.5, 4.6). Vakum ambalajsız BHT-G ve BHA-G gruplar ile vakum ambalajlı BHT-G, BHA-G ve BHT/BHA-G gruplarının ilk 2 ay içerisindeki TBARM değerleri arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$), diğer grplarda ise önemli ($P<0.01$) olurken, 4. aydaki TBARM değerleri tüm grplarda artmış ve bu artış önceki dönemlerle kıyaslandığında, vakum ambalajlı BHT/BHA-G grup hariç, önemli düzeyde ($P<0.01$) olmuştur. Depolamanın 10. ayında vakum ambalajsız sadece AA-G grupta belirlenen TBARM değeri ile bu grubun 8. ay değeri arasındaki fark önemsiz olarak saptanırken ($P<0.01$), diğer grplardaki fark önceki döneme göre önemli olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajlı grplarda ise 6. ve 8. aylarda belirlenen TBARM

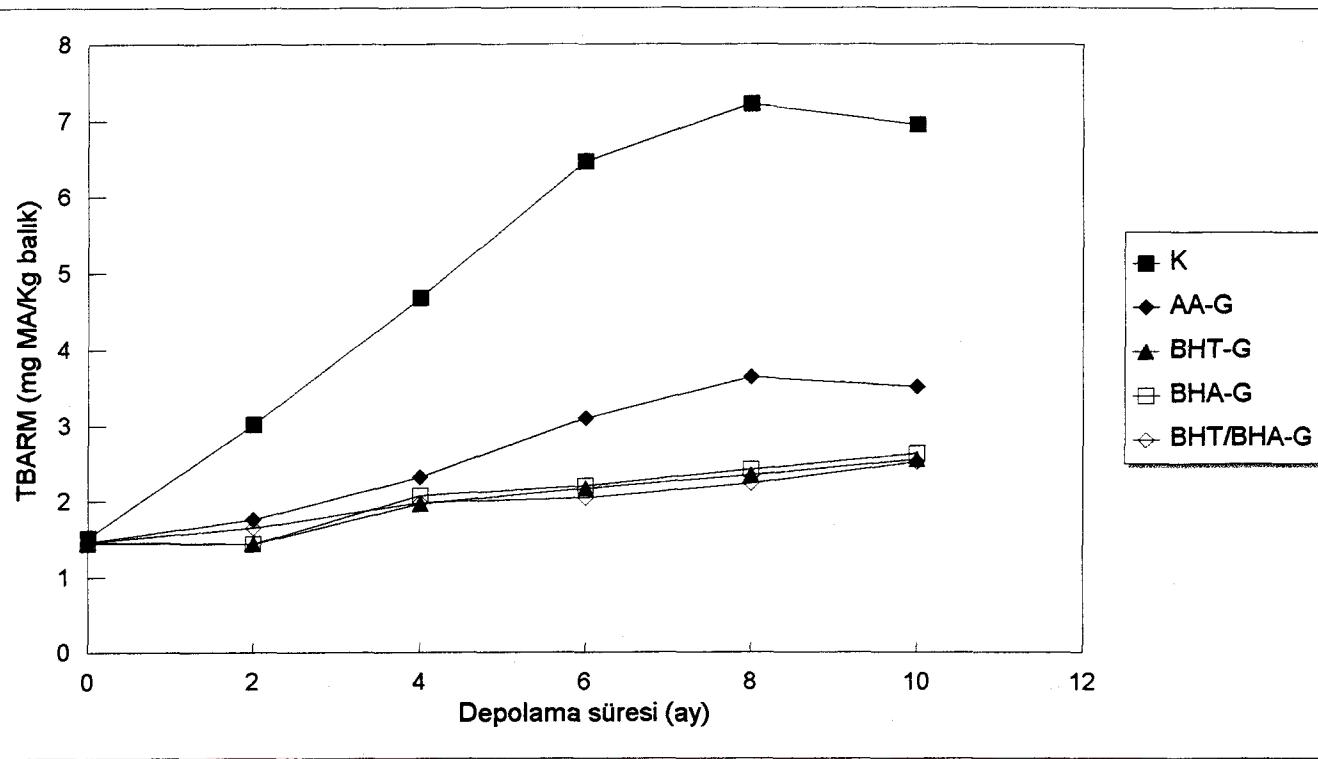
Çizelge 4.13. Kolyozda depolama süresince belirlenen tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değerleri* (mg MA/kg balık)

Ambalaj Şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	1.52a	3.02b	4.68c	6.47d	7.22e	6.95f
	AA-G	1.46a	1.76b	2.32c	3.09d	3.63e	3.51e
	BHT-G	1.45a	1.44a	1.96c	2.16d	2.34e	2.55f
	BHA-G	1.46a	1.44a	2.07b	2.20b	2.42c	2.63d
	BHT/BHA-G	1.46a	1.65b	1.98c	2.04c	2.23d	2.52e
Vakumlu	K	1.52a	2.96b	4.45c	4.57c	4.87d	4.97d
	AA-G	1.46a	1.77b	2.44c	3.18d	4.05e	4.05e
	BHT-G	1.45a	1.44a	1.74b	1.91b	2.17c	2.29c
	BHA-G	1.46a	1.45a	1.81b	2.00c	2.27d	2.34d
	BHT/BHA-G	1.46a	1.58a	1.68a	1.82b	2.10c	2.25c

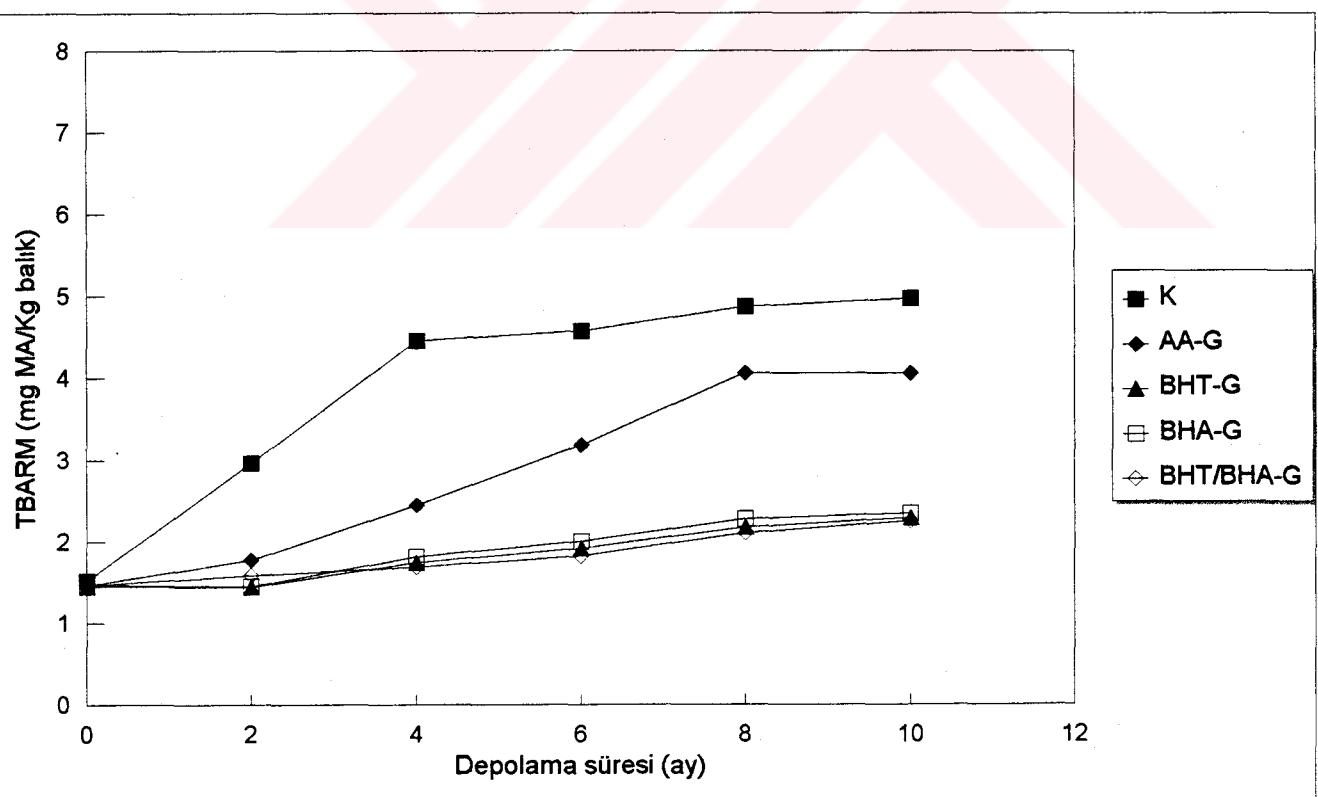
* Her satırda harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir. Aynı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.01$).

değerleri arasındaki fark önemli ($P<0.01$), 8. ve 10. aylarda önemsiz olmuştur ($P>0.01$) (Çizelge 4.13, Şekil 4.5, 4.6).

Depolamanın her döneminde, TBARM oluşumu üzerine, antioksidanlarla glazelendirmenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlama şeclinin ve bunların interaksiyonunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçları, 2. ayda antioksidanlarla glazelendirmenin etkili olduğunu, 4., 6., 8. ve 10. ayda ise interaksiyonun etkili olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.14). Depolamanın 2. ayında glazelendirmenin etkisi, kullanılan antioksidanlara göre değişmiş, BHT-G ve BHA-G gruplar arasındaki fark önemsiz olurken ($P>0.01$), bu gruplarla diğer gruplar arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Depolamanın 4., 6., 8. ve 10. aylarında TBARM değeri üzerine glazelendirmenin etkisi, vakumlu ve vakumsuz gruplarda aynı şekilde olmuştur. Gerek vakum ambalajsız ve gerekse vakum ambalajlı gruplarda TBARM oluşumunu azaltan en etkili antioksidanlar BHT, BHA ve BHT/BHA karışımı olmuştur. Belirtilen dönemlerde, bu üç grupta en az TBARM değerleri saptanmış ve birbirleriyle aralarındaki fark önemsiz ($P>0.01$), fakat bu gruplarla K grubu ve AA-G grup arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Süreye bağlı olarak, gerek vakum ambalajsız, gerekse vakum ambalajlı gruplarda artış olmuş, fakat bu artış, vakum ambalajlı grupların hepsinde vakum ambalajsız gruplardan daha az olmuştur. Antioksidanlar içerisinde AA-G grubun TBARM değerleri, diğer antioksidanlı gruplardan yüksek olarak belirlenmiş ($P<0.01$), fakat TBARM oluşumunu, K grubu ile karşılaştırıldığında azaltmıştır. Genel olarak, antioksidanlarla glazelendirmenin ve



Şekil 4.5. Vakum ambalajsız kolyozun tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi



Şekil 4.6. Vakum ambalajlı kolyozun tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi

Çizelge 4.14. Kolyozda tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değerine ambalajlama şeklärinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	[^] 4**	[^] 6**	[^] 8**	[^] 10**
A (n=15)	1	1.57±0.06	1.86±0.16	2.60±0.28	3.19±0.45	3.57±0.51	3.63±0.45
	2	1.57±0.06	1.84±0.15	2.42±0.28	2.70±0.28	3.09±0.31	3.18±0.30
G (n=6)	0						
	1	1.52±0.02	2.99±0.03a	4.56±0.07	5.52±0.43	6.04±0.53	5.96±0.45
	2	1.46±0.02	1.76±0.02b	2.38±0.04	3.14±0.04	3.84±0.11	3.78±0.13
	3	1.45±0.04	1.44±0.02d	1.85±0.05	2.03±0.06	2.26±0.04	2.42±0.06
	4	1.46±0.02	1.45±0.02d	1.94±0.06	2.10±0.04	2.35±0.04	2.48±0.07
	5	1.46±0.02	1.61±0.03c	1.83±0.07	1.93±0.05	2.16±0.04	2.39±0.06
A x G (n=3)	0	2	4**	6**	8**	10**	
Vakumsuz	1	1.52±0.03	3.02±0.05	4.68±0.08a	6.47±0.09a	7.22±0.09a	6.95±0.11a
	2	1.46±0.03	1.76±0.04	2.32±0.05b	3.09±0.06b	3.63±0.07b	3.51±0.07b
	3	1.45±0.03	1.44±0.03	1.96±0.03c	2.16±0.03c	2.34±0.03c	2.55±0.04c
	4	1.46±0.02	1.44±0.02	2.07±0.03c	2.20±0.00c	2.42±0.03c	2.63±0.03c
	5	1.46±0.03	1.65±0.04	1.98±0.04c	2.04±0.03c	2.23±0.04c	2.52±0.04c
Vakumlu	1	1.52±0.03	2.96±0.04	4.45±0.07A	4.57±0.07A	4.87±0.04A	4.97±0.07A
	2	1.46±0.03	1.77±0.04	2.44±0.05B	3.18±0.06B	4.05±0.08B	4.05±0.05B
	3	1.45±0.03	1.44±0.03	1.74±0.03C	1.91±0.03C	2.17±0.04C	2.29±0.04C
	4	1.46±0.02	1.45±0.02	1.81±0.03C	2.00±0.03C	2.27±0.03C	2.34±0.03C
	5	1.46±0.03	1.58±0.04	1.68±0.04C	1.82±0.04C	2.10±0.02C	2.25±0.04C

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G ; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(**) : P < 0.01

[^] : Interaksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, d, A, B, C (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

vakum ambalajlamanın, 10 aylık depolama süresince TBARM oluşumunu azaltmada etkili olduğu ve glazelendirme ile vakum ambalajlama bir arada uygulandığında bu etkinin arttığı gözlenmiştir (Çizelge 4.14, Şekil 4.5, 4.6).

Genelde ömeklerde belirtenen TBARM miktarlarının yüksek olması, analizde kullanılan balık örneklerinin bütün balığı temsil edecek şekilde derisi, beyaz ve kara eti ile birlikte karıştırılarak oluşturulan ömekten alınması nedeniyedir. Yapılan çalışmalar, içerdeği fazla miktarda heme bileşigiden dolayı uskumru kara etinin oksidasyona daha hassas olduğunu (Nagayama et al 1971), yine uskumru deri lipidlerinin içerdeği fazla miktarda TDmYA (Nair et al 1976) ve büyük yüzey / kütle oranı nedeniyle yağda çözünür bazı maddeleri fazla miktarda içermesinin deri lipidlerini oksidasyona hassas hale getirdiğini (Ke et al 1977a) göstermektedir. Nitekim Nair et al (1976), -18°C'de 10 ay depoladıkları sardalyanın deri ve kas lipidlerinde TBA değerleri bakımından büyük farklılıklar olduğunu, deri lipidlerinde TBA değerinin kas lipidlerinden önemli düzeyde daha fazla olduğunu ve kas lipidlerinde TBA değerinin 10 aylık depolama süresince sabit kaldığını, deri lipidlerinde ise 6 aya kadar süratle arttığını ve sonra 10. aya kadar düştüğünü bildirmektedirler.

Vakum ambalajsız depolanan K grubunda ve AA-G grupta TBARM miktarında 10. ayda gözlenen azalma, Deng et al'nın (1977) yaptıkları çalışmada 9. aydan sonra gözlenmiş ve araştırcılar bunu, balık lipidlerindeki lipid hidroliz ürünlerinin ve yağ asitlerinin miktarının artmasına ve proteinlerin ve amino asitlerin parçalanma ürünleri ile malonaldehit ve diğer aldehitlerin reaksiyona girmesi nedeniyle azalmasına bağlamaktadırlar.

Balıkların dondurularak muhafazası sırasında, lipid oksidasyonuna bağlı olarak TBA değerindeki artışın, depolama sıcaklığının düşürülmesiyle, antioksidanlarla muameleyle ve değişik ambalajlama şekilleriyle önlenebildiği bir çok araştırcı tarafından bildirilmektedir (Yu et al 1969, 1973, Deng et al 1977, Ke et al 1975, 1977a, Josephson et al 1985, Santos and Regenstein 1990, Ramanathan and Das 1992).

Ke et al (1977b), uskumru deri lipidlerinde oksidasyonu önlemek amacıyla model sistemde bazı doğal ve sentetik antioksidanların etkisini araştırmışlar ve TBA oluşumunu engellemede en etkili antioksidanın α -tokoferol, BHT, TBHQ ve BHT/BHA karışımı olduğunu belirtmişlerdir. Ramanathan and Das (1992) ise kıyma balık (*Scomberomorus commersoni*) etinde TBARM oluşumunun azaltılmasında, polifenolik yapıdaki doğal antioksidanların etkili olduğunu, +4°C'de 3 hafta depolama sırasında TBA değerlerinin mg MDA/kg olarak kontrolde 0.1-1.5, 30 ppm düzeylerinde antioksidanlar kullanıldığından rutin içeren grupta 0.1-0.6, kuersetin içeren grupta 0.1-0.2, α -tokoferol içeren grupta 0.1-0.3, L-AA içeren grupta 0.1-0.3 arasında değiştigini, BHT içeren grupta ise 0.2 olduğunu ve değişmediğini bildirmektedirler.

Deng et al (1977), dondurulmuş haskefal filetolarında ransitlik gelişimi üzerine, antioksidan muamelesinin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlamadan etkisini -18°C 'de 12 aylık depolama süresince incelemiştir. Kontrol grubunda, mg MA/kg olarak TBA değerinin 9 aylık depolamada 1.5'den 6.0'ya arttığını, buna karşın, Na_2EDTA ve TBHQ hariç diğer antioksidan muamelelerinin (AA, AA/TBHQ, AA/ Na_2EDTA , TBHQ/ Na_2EDTA) kontrolden daha düşük TBA değerleri gösterdiklerini belirtmektedirler. Araştırmacılar, antioksidan muamelesinin vakum ambalajlama ile desteklenmesi halinde TBA değerinin 9 ay boyunca daha yavaş arttığını ifade ederek, vakum ambalajlı gruplarda, 9. ayda kontrol grubunda 5, AA'lı grupta 3.5 olarak saptadıklarını belirtmektedirler. Santos and Regenstein de (1990), dondurularak depolamada uskumrunun TBA değeri üzerine antioksidan muamelesinin, vakum ambalajlamadan ve glazelemenin ayrı ayrı etkili olduğunu, erithorbik asitle vakum ambalaj birlikte uygulandığında ise daha iyi bir korunma sağladığını belirtmektedirler. Beyaz etli bir balık olan *Coregonus clupeaformis*'n dondurularak depolanmasında, vakum ambalajlamadan – özellikle O_2 geçirgenliği düşük ambalaj materyallerinde – malonaldehit oluşumunu önemli düzeyde azalttığı bildirilmektedir (Josephson et al 1985). Araştırmacılar, vakum ambalajsız olarak -12°C 'de 24 hafta depoladıkları balıkta oksidatif tadın süratle gelişğini (1.25 mg MA/kg), glazelendirilen ve vakum ambalajlı olarak depolanan balıklarda ise oldukça yavaş oluştuğunu belirtmektedirler.

Dondurularak muhafaza edilen balıklarda malonaldehitin myosin proteini ile ve özellikle lisin, tirosin, metiyonin ve arginin amino asitleri ile reaksiyona girdiği ve miktarının azaldığı bildirilmektedir (Buttkus 1967). Ayrıca etin yapısal proteini olan myosinin malonaldehitle $6.8 \text{ pH}'da$ ve 0.5 iyonik güçte reaksiyona girdiği ve -20°C 'de reaksiyonun 0°C 'den daha fazla olduğu da ifade edilmektedir (Khayat and Schwall 1983).

4.9. Dien Konjugasyonu Değeri

Değişik antioksidanlarla glazelendirilerek vakumlu ve vakumsuz olarak ambalajlanan ve -18°C 'de depolanan kolyozda depolama süresince belirlenen dien konjugasyonu (DK) değerleri Çizelge 4.15'de topluca verilmiştir. Depolamanın başlangıcında belirlenen DK değerleri, 233 nm'de okunan absorbans olarak tüm gruplarda 0.26 iken, 10. ayda vakum ambalajsız K grubunda 0.86, AA-G grupta 0.53, BHT-G grupta 0.52, BHA-G grupta 0.59 ve BHT/BHA-G grupta 0.48; vakum ambalajlı gruplarda ise sırasıyla 0.55, 0.49, 0.47, 0.53 ve 0.44 olmuştur.

Süreye bağlı olarak DK değerleri tüm gruplarda artmış ve dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, vakum ambalajsız gruplardan, K ve BHA-G grupta her

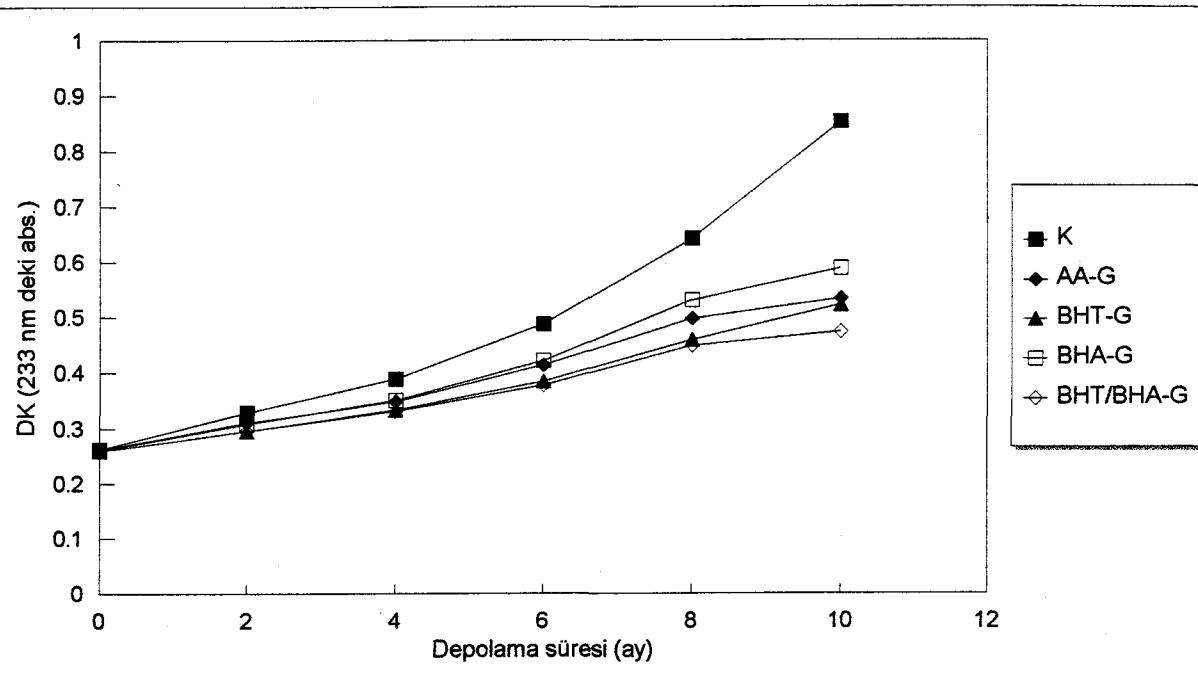
Çizelge 4.15. Kolyozda depolama süresince belirlenen dien konjugasyonu değeri* (233 nm'deki absorbans)

Ambalaj şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	0.26a	0.33b	0.39c	0.50d	0.64e	0.86f
	AA-G	0.26a	0.31b	0.35b	0.41c	0.50d	0.53d
	BHT-G	0.26a	0.30b	0.33b	0.38c	0.46d	0.52e
	BHA-G	0.26a	0.31b	0.35c	0.42d	0.53e	0.59f
	BHT/BHA-G	0.26a	0.30b	0.33b	0.38c	0.45d	0.48d
Vakumlu	K	0.26a	0.32b	0.36c	0.42d	0.47e	0.55f
	AA-G	0.26a	0.31b	0.34c	0.39d	0.46e	0.49f
	BHT-G	0.26a	0.29b	0.32c	0.35d	0.42e	0.47f
	BHA-G	0.26a	0.31b	0.34c	0.40d	0.45e	0.53f
	BHT/BHA-G	0.26a	0.29b	0.32c	0.35d	0.42e	0.44e

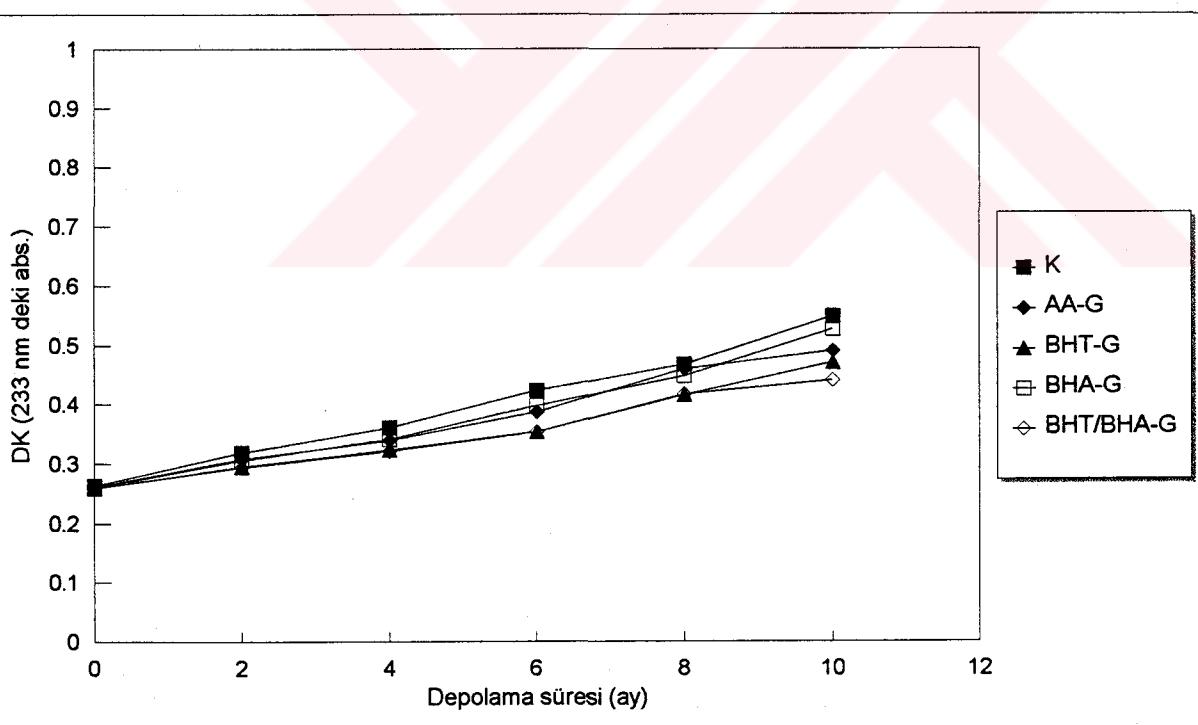
* Her bir satırda harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir. Aynı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.01$).

bir dönemde belirlenen DK değerleri arasındaki dönem farkları önemli olmuş ($P<0.01$), AA-G, BHT-G ve BHT/BHA-G gruplarının DK değerleri arasındaki dönem farkları ise 2. ve 4. aylar arasında önemsiz ($P>0.01$), 8. aya kadar önemli ve 8. ve 10. aydaki değerler arası fark ise BHT/BHA-G ve AA-G grumlarda önemsiz ($P>0.01$), diğer grumlarda ise önemli olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajlı grumlarda belirlenen DK değerlerinde süreye bağlı olarak gözlenen artış, vakum ambalajsız grumlardan daha az olmasına karşın, her grupta dönemler arası fark önemli olmuş ($P<0.01$), sadece BHT/BHA-G grubun 8. ve 10. ay değerleri arasındaki fark önemli olmamıştır ($P>0.01$) (Çizelge 4.15, Şekil 4.7, 4.8).

Depolamanın her döneminde, değişik antioksidanlarla glazelendirmenin, ambalajlama şıklının glazelendirme x ambalajlama şekli interaksiyonunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçları, Çizelge 4.16'da topluca verilmiştir. DK değerine antioksidanlarla glazelendirmenin etkisi, depolamanın 2. ayında $P<0.05$, 4. ayında $P<0.01$ düzeyinde önemli bulunurken, 6. ayda, gerek glazelendirme ve gerekse ambalajlama şekli önemli olmuş ($P<0.01$), 8. ve 10. aylarda ise interaksiyonun etkisi gözlenmiştir ($P<0.01$). 2. ayda, BHT-G grup ve BHT/BHA-G grup ile K grubu arasındaki fark önemli olmuş ($P<0.05$), antioksidanlarla glazeli grumlardan arasındaki fark ise önemli olmamıştır ($P>0.05$). DK değerine glazelendirmenin etkisi 6. ayda iyice ortaya çıkmış ve K grubunun DK değeri ile antioksidanlarla glazeli grumlardan hepsinin DK değerleri arasındaki fark önemli olmuşur ($P<0.01$). Buna göre, antioksidanlarla glazelenen grumlardan hepsinde K'den daha düşük DK değerleri belirlenmiş, antioksidan grumlardan arasındaki fark ise önemsiz olmuştur ($P>0.01$). 8. ve



Şekil 4.7. Vakum ambalajsız kolyozun dien konjugasyonu değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi



Şekil 4.8. Vakum ambalajlı kolyozun dien konjugasyonu değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi

Çizelge 4.16. Kolyozda dien konjugasyonu değerine ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6**	^8**	^10**
A (n=15)	1	0.26±0.00	0.31±0.00	0.35±0.01	0.42±0.01a	0.52±0.02	0.60±0.04
	2	0.26±0.00	0.31±0.00	0.34±0.01	0.39±0.01b	0.44±0.01	0.50±0.01
G (n=6)	0	0	2*	4**	6**	^8**	^10**
	1	0.26±0.00	0.33±0.01a	0.38±0.01a	0.46±0.02a	0.56±0.04	0.71±0.07
A x G (n=3)	2	0.26±0.00	0.31±0.01ab	0.35±0.01ab	0.40±0.01b	0.48±0.02	0.51±0.02
	3	0.26±0.00	0.30±0.01b	0.33±0.01b	0.37±0.01b	0.44±0.01	0.50±0.02
	4	0.26±0.00	0.31±0.01ab	0.35±0.01ab	0.41±0.01b	0.49±0.02	0.56±0.02
	5	0.26±0.00	0.30±0.01b	0.33±0.01b	0.37±0.01b	0.44±0.01	0.46±0.01
	0	0	2	4	6	8**	10**
Vakumsuz	1	0.26±0.01	0.33±0.01	0.39±0.01	0.50±0.02	0.64±0.03a	0.86±0.02a
	2	0.26±0.01	0.31±0.01	0.35±0.01	0.41±0.02	0.50±0.03b	0.53±0.02bc
	3	0.26±0.01	0.30±0.01	0.33±0.01	0.38±0.01	0.46±0.02b	0.52±0.03bc
	4	0.26±0.01	0.31±0.01	0.35±0.01	0.42±0.02	0.53±0.02b	0.59±0.03b
	5	0.26±0.01	0.30±0.01	0.33±0.01	0.38±0.01	0.45±0.01b	0.48±0.02c
Vakumlu	1	0.26±0.01	0.32±0.01	0.36±0.01	0.42±0.02	0.47±0.03A	0.55±0.01A
	2	0.26±0.01	0.31±0.01	0.34±0.01	0.39±0.01	0.46±0.02A	0.49±0.02AB
	3	0.26±0.01	0.29±0.01	0.32±0.01	0.35±0.01	0.42±0.01A	0.47±0.01AB
	4	0.26±0.01	0.31±0.01	0.34±0.01	0.40±0.02	0.45±0.01A	0.53±0.01A
	5	0.26±0.01	0.29±0.01	0.32±0.01	0.35±0.01	0.42±0.00A	0.44±0.01B

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G ; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(*) : P < 0.05

(**) : P < 0.01

^ : Interaksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, A, B (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

10. ayda DK üzerine glazelendirmenin etkisi, ambalajlamanın vakumlu veya vakumsuz yapılması durumuna göre değişmiş, 8. ayda vakum ambalajsız gruplarda K grubu ile antioksidanlarla glazeli gruplar arasındaki fark önemli ($P<0.01$), vakum ambalajlı gruplarda ise DK değerine değişik antioksidanlarla glazelendirmenin etkisi önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Depolamanın 10. ayında, vakum ambalajsız gruplarda glazelendirme yine etkili olmuş ve K grubu ile antioksidanlarla glazeli gruplar arasındaki fark önemli bulunmuştur ($P<0.01$). 10. ayda glazelendirmede kullanılan antioksidanların DK değerine etkisi farklı düzeylerde olmuş ve BHT/BHA-G grubun DK değeri ile BHA-G grubun DK değeri arasındaki fark önemli ($P<0.01$), diğer antioksidanlar arasındaki fark ise önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Vakum ambalajlamada ise, BHT/BHA-G grup en düşük DK değeri göstermiş ve K grubu ile arasındaki fark önemli olurken ($P<0.01$), AA-G ve BHT-G gruplarla arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Yine vakum ambalajlı gruplarda K grubu ile AA-G, BHT-G ve BHA-G gruplarının DK değerleri arasındaki fark da önemsiz olmuştur ($P>0.01$).

Genel olarak, antioksidanlarla glazelendirme, DK değerine etkili olurken bu etki ambalajlama şekline göre değişmiştir. Vakum ambalajsız grupların DK değerleri, vakum ambalajlı gruplardan her dönem daha yüksek bulunmuş ve vakum ambalajsız gruplarda K grubu ile glazeli gruplar arasında 6. aydan itibaren gözlenen fark, vakum ambalajlı gruplarda sadece 10. ayda BHT/BHA-G grup arasında ortaya çıkmıştır (Çizelge 4.16, Şekil 4.7, 4.8).

ÇDmYA'deki oksidasyonun derecesini belirlemeye kullanılan DK değerinin, ortamda oksijen miktarının ve peroksit oluşumunun artmasıyla orantılı olarak arttığı bildirilmektedir (Gray 1978). ÇDmYA'nın oksidasyonıyla oksidasyon ürünleri konjuge bir yapı kazanmakta ve 233 nm dalga boyundaki ultraviyole alanda absorbans değerleri artmaktadır (St. Angelo et al 1975, Gray 1978).

Lubis and Buckle (1990), kuru tuzlanmış sardalyaların +5°C'de depolandıklarında DK değerinin süreye bağlı olarak 6. haftaya kadar arttığını ve sonra azaldığını belirtmektedirler. Erickson da (1993) pisi balığında (*Ictalurus punctatus*), -18°C'de 9 ay depolama süresince DK değerinin arttığını bildirmektedir.

4.10. Toplam Yağ Asitlerindeki Değişmeler ve Polien Değeri

Dondurularak depolama süresince kolyozda başlangıçta, 4. ve 10. ayda belirlenen toplam yağ asitlerine ait sonuçlar, doymuş yağ asitleri (DYA), tek doymamış yağ asitleri (TDmYA), çok doymamış yağ asitleri (ÇDmYA) miktarları olarak, ÇDmYA'nın DY'A'ne oranını gösteren polien değeri (PoD)'ne ait sonuçlar çizelge 4.17'de topluca verilmiştir.

Çizelge 4.17. Kolyozda depolama süresince belirlenen doymuş yağ asitleri, tek doymamış yağ asitleri ve polien değeri*

Grup	Doymuş yağ asitleri			Tek doymamış yağ asitleri			Çok doymamış yağ asitleri			Polien değeri		
	Depolama süresi (ay)			Depolama süresi (ay)			Depolama süresi (ay)			Depolama süresi (ay)		
	0	4	10	0	4	10	0	4	10	0	4	10
K	42.14±0.46	41.20±0.37	42.10±0.42A	36.17±0.63	36.72±0.67	37.14±0.69	21.86±0.22ab	22.08±0.26a	20.00±0.29bB	0.52±0.01b	0.54±0.01a	0.48±0.01cB
AA-G	41.91±0.86a	41.42±0.69a	40.44±0.68bAB	36.61±0.83	36.52±0.85	36.20±0.93	21.36±0.13b	22.06±0.15ab	23.36±0.28eA	0.51±0.01c	0.53±0.00b	0.58±0.01aaA
BHT-G	42.29±0.65a	40.33±0.74b	38.05±0.56cB	36.07±0.78b	37.73±0.58b	38.76±0.81a	21.66±0.31b	21.94±0.30ab	23.19±0.38eA	0.51±0.01c	0.54±0.01b	0.61±0.01aaA
BHA-G	42.20±0.59a	41.52±0.63a	39.09±0.48bAB	35.91±0.92b	36.25±0.95b	38.18±0.85a	21.82±0.18	22.23±0.18	22.76±0.37A	0.52±0.01c	0.54±0.01b	0.58±0.01aaA
BHT/BHA-G	42.28±0.62a	41.63±0.67a	39.80±0.54bAB	35.96±0.74	36.28±0.81	36.65±0.78	21.74±0.27b	22.09±0.27ab	23.55±0.42eA	0.51±0.01c	0.53±0.01b	0.59±0.01aaA

* Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasında fark önemli değildir ($P>0.05$).

A, B (Y) : Her dönemde grupların karşılaştırmasını göstermektedir.

a, b, c (→) : Dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.

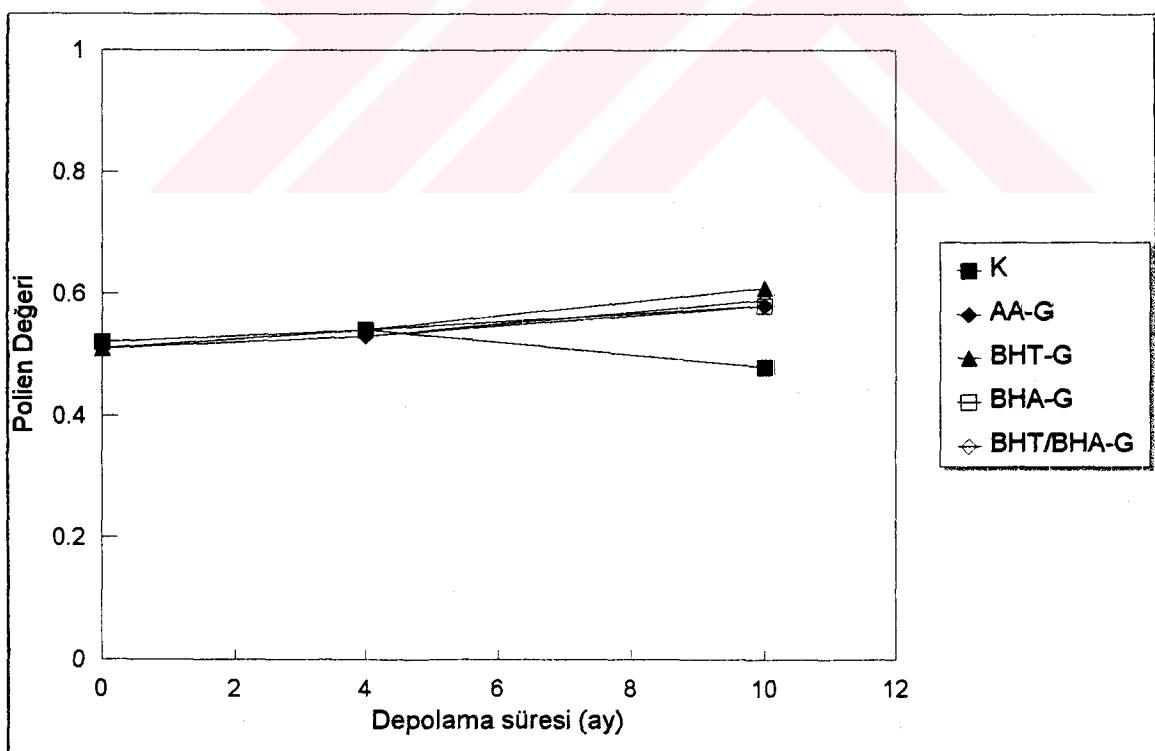
Değişik antioksidanlarda glazelenerek vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız halde -18°C'de 10 ay depolanan gruptarda, ambalajlama şekilleri arasında yağ asitleri dağılımları bakımından farklılık görülmediğinden, sonuçlar ambalajlama şekli dikkate alınmadan verilmiştir.

Kolyozda belirlenen DYB miktarları başlangıçta K grubunda %42.14, AA-G grupta %41.91, BHT-G grupta %42.29, BHA-G grupta %42.20 ve BHT/BHA-G grupta %42.28, 4. ayda sırasıyla %41.20, %41.42, %40.33, %41.52 ve %41.63, 10. ayda %42.10, %40.44, %38.05, %39.09 ve %39.80 olarak saptanmıştır. Dönemler arası farklılık, K grubunda önemli olmazken ($P>0.05$), AA-G, BHA-G ve BHT/BHA-G gruptarda başlangıç 4. ay DYB miktarları arasındaki fark ömensiz ($P>0.05$), fakat bu dönemlerle 10. ay arasındaki fark önemli ($P<0.05$), BHT-G grupta ise her üç dönemde de belirlenen DYB miktarları arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.05$). Gruplar arasında DYB miktarlarındaki değişim, başlangıç ve 4. ayda önemli olmazken ($P>0.05$), depolamanın 10. ayında BHT-G grup ile K grubu arasındaki fark önemli ($P<0.05$), diğer gruplar arasındaki fark ise ömensiz olmuştur ($P>0.05$) (Çizelge 4.17).

Depolama süresine bağlı olarak gruptarda belirlenen TDmYA miktarları, başlangıçta K grubunda %36.17, AA-G grupta %36.61, BHT-G grupta %36.07, BHA-G grupta %35.91 ve BHT/BHA-G grupta %35.96, 10. ayda ise sırasıyla %37.14, %36.20, %38.76, %38.18 ve %36.65 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.17). Süreye bağlı olarak dönemler arasında BHT-G ve BHA-G gruplar dışında önemli bir fark olmamış ($P>0.05$), bu gruptarda ise 10. ayda belirlenen TDmYA miktarları ile başlangıç ve 4. aydaki miktarlar arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.05$). Her dönemde, antioksidanlara glazelemenin TDmYA miktarlarına etkisi önemli olmamıştır ($P>0.05$) (Çizelge 4.17).

Değişik antioksidanlarda glazelenerek depolanan kolyozda depolama süresine bağlı olarak belirlenen ÇDmYA miktarları, başlangıçta K grubundan başlayarak sırasıyla %21.86, %21.36, %21.66, %21.82 ve %21.74, 10. ayda %20.00, %23.36, %23.19, %22.76 ve %23.55 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.17). ÇDmYA miktarları depolama süresine bağlı olarak 4. ayda tüm gruptarda artmış, fakat bu artışlar başlangıç miktarlarıyla kıyaslandığında aradaki fark önemli olmamıştır ($P>0.05$). 10. ayda ise K grubunun ÇDmYA miktarlarında başlangıç ve 4. aya göre önemli düzeyde bir azalma ($P<0.05$), antioksidanlara glazeli gruptarda ise (BHA-G grup hariç) başlangıç miktarlarıyla karşılaştırıldığında önemli ($P<0.05$), 4. ay miktarlarıyla ise ömensiz ($P>0.05$) bir artış gözlenmiştir. 10. ayda, K grubu ile antioksidanlara glazelendirilmiş gruptar arasındaki fark önemli olurken ($P<0.05$), antioksidanlı grupların kendi aralarındaki fark ömensiz olmuştur ($P>0.05$) (Çizelge 4.17).

Kolyozda PoD başlangıçta, K, AA-G, BHT-G, BHA-G ve BHT/BHA-G gruplarda sırasıyla 0.52, 0.51, 0.51, 0.52 ve 0.51, depolamanın 10. ayında 0.48, 0.58, 0.61, 0.58 ve 0.59 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.17). Kolyozun PoD üzerine depolama süresinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, depolamanın 4. ayında ÇDmYA miktarlarındaki artış ve DYB miktarlarındaki azalış nedeniyle grupların polien değerleri başlangıç değerlerine göre daha yüksek belirlenmiş ve bu artış önemli olmuştur ($P<0.05$). 10. ayda, K grubunun ÇDmYA miktarlarındaki azalma nedeniyle PoD’nde de bir azalma ve antioksidanlarla glazelenmiş bütün grupların ÇDmYA miktarlarındaki artış nedeniyle PoD’nde de bir artış gözlenmiştir. Başlangıç, 4. ve 10. aylarda hesaplanan polien değerleri arasındaki fark, gerek K grubunda ve gerekse antioksidanlarla glazelenen gruplarda önemli olmuştur ($P<0.05$) (Çizelge 4.17, Şekil 4.9). Her dönemde K grubu ve antioksidanlarla glazeli grupların polien değerleri arasında fark olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçlarına göre, gruplar arası farklılık, başlangıç ve 4. ayda önemsiz ($P>0.05$), 10. ayda ise K grubu ile antioksidanlarla glazeli gruplar arasında önemli ($P<0.05$), fakat değişik antioksidanlarla glazeli gruplar arasında önemsiz olmuştur ($P>0.05$).



Şekil 4.9. Kolyozun polien değeri üzerine antioksidanlarla glazelemenin ve depolama süresinin etkisi

Dondurularak depolanan balıklarda, yağ asitleri miktarları ve PoD'nin depolama süresince değiştiği bir çok araştırcı tarafından da ifade edilmektedir (Ke et al 1975, Nair et al 1976, Ke et al 1977a, Polvi et al 1991). Nair et al (1976), -18°C'de 40 hafta depolamanın sardalyanın kas ve deri lipidlerinde değişimlere neden olduğunu ve kas lipidlerinde süreye bağlı olarak DYB miktarlarında artış, ÇDmYA miktarlarında azalış, TDmYA miktarlarında artış ve bunlara bağlı olarak PoD 'nde azalış olduğunu, buna karşın deri lipidlerinde DYB miktarlarında 12. haftaya kadar artış, sonra herhangi bir değişme olmadığını, TDmYA, ÇDmYA miktarlarında ve PoD'nde azalma olduğunu belirterek, PoD'ndeki azalmanın açılaşmanın bir göstergesi olduğunu ifade etmektedirler. Ke et al (1977a), -15°C'de 2 ay depolamanın uskumru lipidlerinde değişime neden olduğunu, depolamaya bağlı olarak DYB miktarlarında artış, ÇDmYA miktarlarında azalış olduğunu ve dolayısıyla depolamaya ve açılaşmaya bağlı olarak PoD'nde azalma olduğunu, ayrıca ÇDmYA'nın TDmYA'den daha hızlı okside olduklarını belirtmektedirler. Bu durum Ke et al (1975) tarafından da ifade edilmektedir. Bu çalışmada farklı düzeylerde otooksidasyon tabi tutulan uskumru yağılarında en önemli değişim ÇDmYA'nde saptandığı, peroksit değerleri meq O₂/kg yağ olarak 1, 15, 70 ve 151 olan uskumru yağılarının DYB miktarlarının sırasıyla %29.7, %32.1, %33 ve %36.9, TDmYA miktarlarının %43.0, %42.2, %43.9 ve %44.7, ÇDmYA miktarlarının %25.2, %23.6, %20.9 ve %16.4 ve oksidasyon ilerledikçe DYB miktarlarında bir artış, TDmYA miktarlarında az da olsa yine bir artış ve ÇDmYA miktarlarında bir azalı̄lığı olduğunu belirtmektedir. Polvi et al (1991) da, depolamaya bağlı olarak Atlantik salmonunun toplam lipidlerindeki yağ asitleri dağılımının, 2 aylık depolama süresince az da olsa değiştīğini, -30°C'de dondurulup -12°C'de 2 ay depolanan balıkların DYB miktarlarında bir artış, TDmYA ve ÇDmYA miktarlarında ise bir azalı̄lığı olduğunu ve bu azalmanın ÇDmYA'nde daha fazla olduğunu ifade etmektedirler.

Genel olarak, depolamaya bağlı olarak toplam yağ asitleri dağılımında en önemli değişim, DYB ve ÇDmYA'nde gözlenmiştir. Antioksidanlarla glazelenen grupların DYB miktarlarında süreye bağlı olarak bir azalma gözlenmiş, buna karşın K grubunda önemli bir değişim olmamıştır. Öte yandan, ÇDmYA bakımından antioksidanlarla glazelenen gruplarda gözlenen artış ve K grubunda gözlenen azalı̄ş, PoD'nde de ortaya çıkmıştır. Depolamanın 10. ayında, 9.94 meq O₂/kg ile en fazla peroksit değeri gösteren K grubunun PoD de 0.48 ile en düşük bulunmuştur. Bu sonuçlara göre antioksidanlarla glazeleme, ÇDmYA miktarlarında oksidasyona bağlı olarak meydana gelen azalmayı önlemīş ve dolayısıyla K grubu ile kıyaslandığında belirlenen polien değerlerine göre, balıkta ÇDmYA, oksidasyona karşı korunmuştur. Gruplarda belirlenen TDmYA miktarlarındaki değişim ise önemli olmamıştır.

4.11. Duyusal Değerlendirme

Duyusal değerlendirmede esas alınan lezzet, tekstür ve genel beğenirliğe ait sonuçlar, istatistik değerlendirme için karekök transformasyonuna tabi tutulmuş, ancak çizelgeler duyusal değerlendirme puanlarıyla hazırlanmıştır.

4.11.1 Lezzet

Depolama süresince kolyoz örneklerine lezzet için verilen sonuçları gösteren ortalama değerler, Çizelge 4.18'de topluca verilmiştir. Başlangıç döneminde verilen lezzet puanları K grubunda 8.54, AA-G grupta 7.74, BHT-G grupta 7.13, BHA-G grupta 7.06 ve BHT/BHA-G grupta 7.80 olurken, 10 ayda vakum ambalajsız grumlarda sırasıyla 3.94, 5.87, 5.17, 6.26 ve 6.80, vakum ambalajlı K grubunda 6.74, AA-G grupta 4.80, BHT-G grupta 6.27, BHA-G grupta 5.27 ve BHT/BHA-G grupta 5.87 dir.

Çizelge 4.18. Kolyozda depolama süresince duyusal olarak belirlenen lezzet puanları*

Ambalaj şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	8.54a	8.54a	7.94ab	7.34bc	6.60c	3.94d
	AA-G	7.74a	7.54ab	7.47ab	7.07ab	6.73b	5.87c
	BHT-G	7.13ab	7.80a	6.07bc	5.80c	5.80c	5.17d
	BHA-G	7.06ab	7.60a	6.87b	6.80ab	6.87b	6.26ab
	BHT/BHA-G	7.80a	8.34b	7.47ac	7.20acd	6.73cd	6.80d
Vakumlu	K	8.54ab	8.67a	8.00bc	7.72c	7.13d	6.74d
	AA-G	7.74a	7.06b	6.93ab	6.53bc	6.14c	4.80d
	BHT-G	7.13ac	7.74b	7.47bc	7.40ab	7.27ac	6.27d
	BHA-G	7.06ab	7.12a	7.07ab	7.27ab	6.54bc	5.27c
	BHT/BHA-G	7.80ac	6.74bd	7.73bc	7.30bc	7.00bc	5.87d

* Her satırda harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.
Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.05$).

Depolama süresince lezzet için grumlara verilen puanlar değişmiş, süreye bağlı olarak beğeni giderek azalmış ve 10. ayda vakum ambalajsız K grubu 3.94 ile en az beğenilen grup olmuştur (Çizelge 4.18). Antioksidanlarla glazelenen grumlarda zamana bağlı olarak en düşük puan vakum ambalajlılarda ise 4.80 ile AA-G gruba verilmiştir. Vakum ambalajlı grumlarda antioksidan maddelerin kolyozun lezzeti üzerine etkisinin özellikle 10. ayda daha fazla hissedildiği ve AA ile glazelenen grubun lezzet yönünden beğenilmediği görülmektedir. Dönemler arası eş yapma T testi

sonuçlarına göre, vakum ambalajlı BHT/BHA antioksidan karışımıyla glazelenen grup ile AA ile glazelenen grubun lezzet puanları başlangıca göre 2. ayda önemli düzeyde düşük olurken ($P<0.05$), 2., 4. ve 6. aylardaki puanlar arasındaki fark ömensiz ($P>0.05$), fakat 10. ayda yine önceki dönemlerden düşük olmuştur ($P<0.05$). Vakum ambalajsız grplarda ise, dönemler arası farklılıklar genelde bir önceki dönemde ömensiz düzeyde olurken ($P>0.05$), K grubu, AA-G, BHT-G ve BHT/BHA-G grupların başlangıç ve 10. ay lezzet ortalamaları arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.05$) (Çizelge 4.18).

Kolyozun lezzetine, değişik antioksidanlara glazelendirmenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlamanın ve bunların interaksiyonunun etkisini belirlemek için yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçları Çizelge 4.19'de topluca verilmiştir. Başlangıç döneminde, lezzet üzerine antioksidanlara glazelendirmenin etkisi önemli olmuş ve antioksidanlı gruplar K grubundan daha az beğenilmiştir ($P<0.01$). Glazeli grplardan AA-G grup ile BHT/BHA-G grup ve BHT-G grup ile BHA-G gruba verilen puanlar arasındaki fark önemli olmamıştır ($P>0.01$). En düşük lezzet puanları, BHT ve BHA antioksidanlarını içeren grplara verilmiştir. Depolamanın 2. ayından itibaren interaksiyonun etkisi görülmüş, yani antioksidanlara glazelendirmenin etkisi ambalajlamanın vakumlu veya vakumsuz olma durumuna göre değişmiştir. Vakum ambalajsız grplarda, 2. ayda K grubuna en yüksek lezzet puanları verilirken ($P<0.01$), BHT/BHA-G grubun puanı ile arasındaki fark ömensiz olmuş ($P>0.01$), diğer glazeli gruplar arasındaki puan farkı ise yine önemli olmamıştır ($P>0.01$). 4. ayda, BHT-G gruba en düşük lezzet puanı verilmiş, ve diğer grplarla arasındaki fark önemli olmuş ($P<0.01$), K grubuna verilen puanlarda önceki dönemlere göre düşme gözlenmiş ve K grubu ile AA-G, BHT/BHA-G grpların lezzet puanları arasındaki fark önemli olmamıştır ($P>0.01$). Depolamanın 6. ayında, en düşük lezzet puanı yine BHT-G gruba verilmiş ve diğer grplar lezzet yönünden daha fazla beğenilmiş ancak birbiri arasındaki fark önemli olmamıştır ($P>0.01$). 8. ayda, K grubunun lezzet puanında bir düşme görülmüş ve AA-G, BHA-G ve BHT/BHA-G grpların lezzet puanları ile K grubunun puanları arasındaki fark ömensiz olurken ($P>0.01$), BHT-G grup ile diğer antioksidanlara glazeli grpların puanları arasındaki fark önemli olmuşdur ($P<0.01$). 10. ayda K grubuna 5'in altında lezzet puanları verilmiş ve reddedilmiştir. AA, BHA ve BHT/BHA antioksidanlarıyla glazelendirilmiş grpların lezzet puanları arasındaki fark ömensiz olurken ($P>0.01$), en düşük lezzet puanı K'den sonra BHT-G gruba verilmiştir.

Vakum ambalajlı grplarda, glazelendirmenin etkisi daha farklı olmuş, 2. ayda K grubuna en yüksek lezzet puanı verilerek en beğenilen grup olmuş ve diğer grplarla arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). 4. ayda, K grubu ile BHT-G ve BHT/BHA-G grplar en beğenilen grplar olmuş ($P<0.01$), AA-G ve BHA-G grplar

Çizelge 4.19. Kolyozda lezzete ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	^2**	^4**	^6*	8	10
A (n=15)	1	7.65±0.16	7.96±0.12	7.16±0.18	6.84±0.18	6.55±0.13	5.60±0.29
	2	7.65±0.16	7.46±0.19	7.44±0.12	7.25±0.12	6.81±0.14	5.79±0.20
G (n=6)		0**	^2**	^4**	^6**	8	^10**
	1	8.54±0.11 a	8.60±0.09	7.98±0.06	7.53±0.12	6.87±0.13	5.33±0.65
	2	7.74±0.08 b	7.30±0.13	7.20±0.14	6.80±0.16	6.43±0.14	5.33±0.26
	3	7.13±0.04 c	7.76±0.06	6.77±0.34	6.60±0.44	6.53±0.39	5.72±0.32
	4	7.06±0.18 c	7.36±0.12	6.97±0.11	7.03±0.15	6.70±0.12	5.77±0.28
	5	7.80±0.07 b	7.54±0.38	7.60±0.07	7.27±0.10	6.87±0.20	6.34±0.24
A x G (n=3)		0	2**	4**	6**	8**	10**
Vakumsuz	1	8.54±0.18	8.54±0.18a	7.94±0.07a	7.34±0.18a	6.60±0.12ab	3.94±0.35c
	2	7.74±0.13	7.54±0.18c	7.47±0.13ab	7.07±0.18a	6.73±0.07a	5.87±0.07ab
	3	7.13±0.07	7.80±0.12bc	6.07±0.29c	5.80±0.53b	5.80±0.46b	5.17±0.44b
	4	7.06±0.29	7.60±0.00c	6.87±0.13b	6.80±0.20a	6.87±0.13a	6.26±0.33a
	5	7.80±0.12	8.34±0.07ab	7.47±0.07ab	7.20±0.12a	6.73±0.13a	6.80±0.12a
Vakumlu	1	8.54±0.18	8.67±0.07A	8.00±0.12A	7.72±0.07A	7.13±0.07A	6.74±0.13A
	2	7.74±0.13	7.06±0.07C	6.93±0.07B	6.53±0.31B	6.14±0.07B	4.80±0.20C
	3	7.13±0.07	7.74±0.07B	7.47±0.13AB	7.40±0.23AB	7.27±0.13A	6.27±0.18AB
	4	7.06±0.29	7.12±0.13C	7.07±0.18B	7.27±0.13AB	6.54±0.18AB	5.27±0.18BC
	5	7.80±0.12	6.74±0.27C	7.73±0.07A	7.33±0.18AB	7.00±0.40AB	5.87±0.24AB

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G ; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(*) : $P < 0.05$

(**) : $P < 0.01$

^ : Interaksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, A, B, C (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

düşük lezzet puanları almış ve K grubu ile aralarındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). 6., 8. ve 10. aylarda, grplara gittikçe azalan lezzet puanları verilmiş, en yüksek puan her dönemde K grubuna verilirken, 10. ayda K grubunun lezzet puanı ile BHT-G ve BHT/BHA-G grubun puanları arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$).

4.11.2. Tekstür

Kolyozda depolama süresince tekstür için verilen puanlara ait ortalama değerler Çizelge 4.20'de topluca verilmiştir. Başlangıçta tüm grplara tekstür yönünden yüksek puanlar verilmiştir. Depolama süresi uzadıkça, tekstür yönünden beğenin giderek azalmış ve 10. ayda verilen puanlar; vakum ambalajsız K grubunda 3.80, AA-G grupta 7.13, BHT-G grupta 6.27, BHA-G grupta 5.60 ve BHT/BHA-G grupta 6.60, vakum ambalajlı grplarda ise sırasıyla 6.87, 6.53, 5.93, 5.40 ve 6.73 olmuştur.

Çizelge 4.20. Kolyozda depolama süresince duyusal olarak belirlenen tekstür puanları*

Ambalaj şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	8.67a	8.40a	7.40b	6.93b	6.23c	3.80d
	AA-G	8.00a	7.67b	7.60ab	7.47bc	7.27bc	7.13c
	BHT-G	8.67a	8.33b	7.54bc	7.27bc	6.94c	6.27c
	BHA-G	8.67a	8.13b	7.27cd	7.47c	7.20c	5.60d
	BHT/BHA-G	8.74a	8.53a	7.13b	7.14bc	6.93c	6.60bc
Vakumlu	K	8.67a	8.47ab	8.20ab	7.73bc	7.07c	6.87c
	AA-G	8.00a	7.27b	7.13bc	7.07bcd	6.67cd	6.53d
	BHT-G	8.67a	7.74b	7.20bc	7.13c	6.67cd	5.93d
	BHA-G	8.67a	7.54b	7.47b	6.94c	6.67c	5.40d
	BHT/BHA-G	8.74a	7.80b	7.74b	7.27bc	6.67c	6.73c

* Her satırındaki harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.
Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.05$).

Dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre (Çizelge 4.20), vakum ambalajsız grplarda ilk iki dönemdeki tekstür puanları arasındaki fark, AA-G, BHT-G ve BHA-G grplarda önemli ($P<0.05$), K ve BHT/BHA-G grupta önemsiz olurken ($P>0.05$), 4. ayda K, BHA-G ve BHT/BHA-G gruplarının tekstür puanları, önceki dönemlerden düşük olmuştur ($P<0.05$). 4. aydan 8. aya kadarki tekstür puanları tüm grplarda bir önceki döneme göre önemsiz olmuştur ($P>0.05$). 10. ayda, K grubu tekstür yönünden lezzet gibi yine en az beğenilen grup olmuş ve reddedilmiştir. Antioksidanlarla glazelendirilmiş grpların 10. ay tekstür puanları ile 8. ay puanları arasındaki fark, AA-G, BHT-G ve BHT/BHA-G grplarda önemsiz olurken ($P>0.05$),

BHA-G grubun tekstür puanı önceki dönemlerden önemli düzeyde düşük olmuştur ($P<0.05$). Vakum ambalajlı gruplarda ise, depolama süresi uzadıkça tüm gruplara daha düşük tekstür puanları verilmiş, 4. aya kadar K grubunun tekstür puanları ile başlangıç puanları arasındaki fark önemli olmazken ($P>0.05$), 6. aydaki puanı ile başlangıç puanı arasındaki fark önemli ($P<0.05$), 6., 8. ve 10. aylar arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.05$). Antioksidanlarla glazelendirilmiş vakum ambalajlı gruplarda, ilk iki dönemde tekstürel beğenin puanları arasındaki fark önemli olurken ($P<0.05$), 2. ve 4. ay puanları arasındaki fark önemsiz olmuş ($P>0.05$), 10. aydaki tekstürel beğenin ise önceki dönemlerden daha az olmuştur. Bu ayda, AA-G, BHT-G ve BHT/BHA-G gruplardaki tekstür puanları ile önceki dönemdeki tekstür puanları arasındaki fark önemsiz olurken ($P>0.05$), BHA-G grubun tekstür puanı önceki dönemden önemli düzeyde daha düşük olmuştur ($P<0.05$).

Tekstürel beğeniyi ambalajlama şeklinin, glazelendirmenin ve bunların interaksiyonunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçları, başlangıçta glazelendirmenin, 2. aydan itibaren ise interaksiyonun önemli olduğunu göstermiştir ($P<0.01$) (Çizelge 4.21).

Depolamanın başında, AA-G grup hariç diğer antioksidanlı gruplarda K grubu tekstürel yönden en yüksek puanları almışlar ve aralarındaki fark önemli olmamış ($P>0.01$), AA-G gruba ise daha düşük tekstür puanları verilerek diğer gruplarda arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Değişik antioksidanlarla glazelendirmenin vakum ambalajsız gruplarda tekstürel beğeniyi etkisi 2. aydan itibaren gözlenmiş ve 2. ayda en düşük tekstür puanı AA-G gruba verilmiş ve bu grubun diğer gruplarda arasındaki fark önemli olmuş ($P<0.01$), K grubu ile diğer antioksidanlarla glazelendirilen gruplar arasındaki fark önemli olmamıştır ($P>0.01$). 4. ve 6. aylarda, vakum ambalajsız gruplarda glazelendirmenin etkisi önemli olmazken ($P>0.01$), 8. ayda önemli olmuş ve değişik antioksidanlar arasındaki fark önemli olmazken K grubu tekstürel yönden en az beğenilen grup olmuştur ($P<0.01$). Depolamanın 10. ayında, K gruba 3.80 puan ile değerlendirilmiş ve tekstürel açıdan da reddedilmiştir. Bu ayda, tekstürel beğenide antioksidanlar arasında da farklılık oluşmuş, AA-G grup ve BHT/BHA-G gruplar en fazla beğenilen gruplar olmuş ve AA-G grup ile BHT-G ve BHA-G grup arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$).

Vakum ambalajlı gruplarda tekstürel beğeniyi glazelendirmenin etkisi ise farklı olmuş, 2. ayda K grubuna verilen tekstür puanları ile antioksidanlarla glazeli gruplara verilen puanlar arasındaki fark önemli olurken ($P<0.01$), antioksidanlar arasında da fark gözlenmiş, AA-G gruba en düşük tekstür puanı verilmiş ve diğer üç grupla arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). 4. ayda BHT/BHA-G grubuna K grubunun tekstür puanına yakın puan verilmiş ($P>0.01$), AA-G, BHT-G ve BHA-G gruplar ise daha az beğenilmiş ve bu üç grubun tekstürel beğenileri arasındaki fark önemsiz

Çizelge 4.21. Kolyozda tekstürel beğeniyeye ambalajlama şeklinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	[^] 2**	4	6	[^] 8*	[^] 10**
A (n=15)	1	8.55±0.08	8.21±0.09	7.39±0.07	7.25±0.07	6.91±0.11	5.88±0.32
	2	8.55±0.08	7.76±0.12	7.55±0.11	7.23±0.08	6.75±0.06	6.30±0.15
G (n=6)	0**	[^] 2**	[^] 4*	6	8	10**	
	1	8.67±0.04a	8.43±0.14	7.80±0.21	7.34±0.19	6.65±0.20	5.33±0.69
	2	8.00±0.00b	7.47±0.11	7.37±0.12	7.27±0.10	6.97±0.16	6.83±0.17
	3	8.67±0.04a	8.03±0.14	7.37±0.13	7.20±0.13	6.80±0.10	6.10±0.14
	4	8.67±0.08a	7.83±0.14	7.37±0.08	7.20±0.13	6.94±0.13	5.50±0.15
	5	8.74±0.04a	8.17±0.17	7.44±0.14	7.20±0.09	6.80±0.09	6.67±0.14
A x G (n=3)	0	2**	4**	6**	8**	10**	
Vakumsuz	1	8.67±0.07	8.40±0.20a	7.40±0.20a	6.93±0.07a	6.23±0.15b	3.80±0.12d
	2	8.00±0.00	7.67±0.07b	7.60±0.12a	7.47±0.07a	7.27±0.07a	7.13±0.13a
	3	8.67±0.07	8.33±0.07a	7.54±0.13a	7.27±0.24a	6.94±0.13a	6.27±0.27bc
	4	8.67±0.13	8.13±0.07a	7.27±0.13a	7.47±0.07a	7.20±0.12a	5.60±0.31c
	5	8.74±0.07	8.53±0.07a	7.13±0.07a	7.14±0.13a	6.93±0.07a	6.60±0.31ab
Vakumlu	1	8.67±0.07	8.47±0.24A	8.20±0.12A	7.73±0.13A	7.07±0.07A	6.87±0.13AB
	2	8.00±0.00	7.27±0.13C	7.13±0.07C	7.07±0.07B	6.67±0.18A	6.53±0.18B
	3	8.67±0.13	7.74±0.07B	7.20±0.20C	7.13±0.13B	6.67±0.13A	5.93±0.07AB
	4	8.67±0.13	7.54±0.07BC	7.47±0.07BC	6.94±0.07B	6.67±0.07A	5.40±0.12C
	5	8.74±0.07	7.80±0.12B	7.74±0.07AB	7.27±0.13AB	6.67±0.13A	6.73±0.07A

A : Ambalajlama şekli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şekli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA, (5) BHT/BHA-G ; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(*) : $P < 0.05$

(**) : $P < 0.01$

[^] : İnteraksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, d, A, B, C (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

olmuştur ($P>0.01$). 6. ayda antioksidanlarla glazeli grupların tekstürel beğenileri K'den daha az olurken, kendi aralarındaki fark önemsiz ($P>0.01$), K grubu ile aralarındaki fark ise BHT/BHA-G grup hariç önemli olmuştu ($P<0.01$). 8. ayda tüm grupların tekstür puanları arasındaki fark önemsiz olurken ($P>0.01$), 10. ayda BHA-G grup en az beğenilen grup olmuş ve diğer grupta arasındaki fark önemli olmuştu ($P<0.01$). K grubu ile antioksidanlı grupların arasındaki fark ise önemsiz olmuştu ($P>0.01$).

4.11.3. Genel beğeni

Genel beğeniye ait sonuçlar, çizelge 4.22'de topluca verilmiştir. Depolamanın başlangıcında kolyoz örneklerine verilen genel beğeni puanları vakum ambalajsız K grubunda 8.53, AA-G grupta 7.80, BHT-G grupta 8.00, BHA-G grupta 7.33 ve BHT/BHA-G grupta 8.13, 10. ayda sırasıyla 3.87, 5.13, 5.80, 5.73 ve 6.33, vakum ambalajlı gruptarda ise, 6.93, 4.87, 5.27, 4.73 ve 5.87'dir.

Çizelge 4.22. Kolyozda depolama süresince duyusal olarak belirlenen genel beğeni puanları*

Ambalaj şekli	Grup	Depolama süresi (ay)					
		0	2	4	6	8	10
Vakumsuz	K	8.53a	8.13a	7.67b	7.53bc	6.73c	3.87d
	AA-G	7.80a	7.60a	7.40ab	6.93b	6.27c	5.13d
	BHT-G	8.00a	7.87a	7.27b	7.00b	6.33c	5.80c
	BHA-G	7.33a	7.13ab	7.00ab	6.93ab	6.67bc	5.73c
	BHT/BHA-G	8.13a	8.00a	7.20b	7.00b	6.87bc	6.33c
Vakumlu	K	8.53a	8.20ab	8.07ab	7.87b	7.73b	6.93c
	AA-G	7.80a	7.33b	7.07b	6.80bc	6.53c	4.87d
	BHT-G	8.00a	7.73a	7.07b	6.93b	6.00c	5.27d
	BHA-G	7.33a	6.93ab	6.94ab	6.53b	5.93c	4.73d
	BHT/BHA-G	8.13a	8.00a	6.94b	6.80bc	6.33cd	5.87d

* Her satırda harfler, ilgili gruba ait dönemlerin karşılaştırmasını göstermektedir.
Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir ($P>0.05$).

Süreye bağlı olarak beğeni tüm gruptarda giderek azalmış ve dönemler arası eş yapma T testi sonuçlarına göre, vakum ambalajsız gruptarda ilk iki dönemde grupların genel beğenileri arasındaki fark önemli olmazken ($P>0.05$), 4. ayda K, BHT-G ve BHT/BHA-G gruptarın bir önceki döneme göre genel beğenileri azalmış ($P<0.05$), diğer gruptarın ise değişmemiştir (Çizelge 4.22). BHA-G grupta 8. aya kadar verilen genel beğeni puanları arasındaki dönem farkları önemli olmamış ($P>0.05$), 10. aydaki beğeni ile ilk 6 aydaki beğeni arasındaki fark önemli olmuştu ($P<0.05$). BHT-G grupta 4. ve 8. aydaki genel beğeni puanlarında önemli düşüşler olmuş ($P<0.05$) ve BHT/BHA-G grupta da 4. ve 10. aylardaki beğeniler önceki dönemlerden

önemli derecede az olmuştur ($P<0.05$). Genel beğenirlik yönünden 10. ayda K grubu en düşük puanı almış ve reddedilmiştir. K grubundan sonra en düşük puan AA-G gruba verilmiş, ilk 4 ayda dönemler arası genel beğeni puanları arasındaki fark önemli olmazken ($P>0.05$), 8. ve 10. aylarda verilen puanlar, önceki dönemlerle önemli düzeyde farklı olmuştur ($P<0.05$).

Vakum ambalajlı K grubu depolama süresince vakum ambalajsız K'den daha yüksek genel beğeni puanları almış, 4. aya kadar dönemler arası fark ve 6. ve 8. aylardaki beğeniler arası fark önemli bulunmazken ($P>0.05$), 10. aydaki beğeni önceki dönemlerden az olmuştur ($P<0.05$). Glazeli grupların ilk iki dönemindeki genel beğenileri arasındaki fark, BHT-G, BHA-G ve BHT/BHA-G grplarda önemsiz ($P>0.05$), AA-G grupta önemli olmuştur ($P<0.05$). 4. ayda BHT-G ve BHT/BHA-G grular, önceki dönemlerden daha az beğenilmiştir ($P<0.05$). AA-G grubun 8. ay puanı, 4. aya kadarki puanlarından önemli derecede düşük olurken ($P<0.05$), 10. ay puanı önceki dönemlerin hepsinden düşük olmuştur ($P<0.05$). Bu durum, BHT-G ve BHA-G grplarda da gözlenmiştir. BHT/BHA-G grupta 8. ve 10. ay puanları arasındaki fark önemli olmamış ($P>0.01$), 10. ay puanı 6. ay ve önceki dönemlerin puanlarından düşük olmuştur ($P<0.05$). 10. ayda AA-G ve BHA-G gruplar ise beğenilmeyerek reddedilmiştir. Genel beğenirlik açısından, glazelendirmenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlamanın ve bunların interaksiyonunun etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizine ait Duncan sonuçları, Çizelge 4.23'de topluca verilmiştir. Burada, başlangıç ve 2. ayda genel beğeniye glazelendirmenin etkisi önemli olurken, 4. aydan sonra interaksiyonun etkisi önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Başlangıçta ve 2. ayda, en yüksek puanlar K grubuna verilmiş ve BHT/BHA-G grupta aralarındaki fark önemsiz ($P>0.01$), diğer gruplarla ise önemli olmuştur ($P<0.01$). En az beğenilen grup, her iki dönemde de BHA-G grup olmuş ve diğer gruplarla arasındaki fark önemli olmuş ($P<0.01$). 4. ayda glazelendirmenin vakum ambalajsız grplarda etkisi önemli olmuş, K grubuna en yüksek genel beğeni puanı verilirken, AA-G grup hariç diğer gruplarla arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). BHT-G, BHA-G ve BHT/BHA-G gruplarının puanları ise K ve AA-G gruptan daha düşük olmuş ve bu üç grup arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$). 6. ayda glazelendirmenin genel beğeni üzerine etkisi iyice ortaya çıkmış ve K grubu en fazla beğeni puanı alarak antioksidanlarla glazelendirilmiş gruplarla arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). 8. ayda süreye bağlı olarak tüm grplarda gözlenen genel beğenideki azalış, K grubuya diğer gruplar arasındaki farkın önemsiz çıkışmasına yol açarken ($P>0.01$), BHT/BHA-G gruba en yüksek puan verilmiş ve bu grup ile AA-G ve BHT-G gruplar arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). 10. ayda vakum ambalajsız grplarda, K grubunun puanlarındaki düşüş, reddedilmesine neden olurken ($P<0.01$), antioksidanlarla glazelendirilen grupların hepsinin genel puanları 5'in üzerinde olmuştur. AA-G grup K'den sonra en düşük puana sahip olarak

Çizelge 4.23. Kolyozda genel beğeniye ambalajlama şélinin, glazelemenin ve bunlar arasındaki interaksiyonun etkisi

Etken	Grup	Depolama süresi (ay)				
		0	2	4	^6**	8
A (n=15)	1	7.96±0.12	7.75±0.10	7.31±0.08	7.08±0.08	6.57±0.08
	2	7.96±0.12	7.64±0.13	7.21±0.12	6.85±0.16	6.51±0.18
G (n=6)	0**	2**	^4**	^6**	^8**	^10**
	1	8.53±0.17a	8.17±0.06a	7.87±0.11	7.70±0.11	7.23±0.23
	2	7.80±0.07b	7.47±0.10c	7.23±0.12	6.87±0.07	6.40±0.09
	3	8.00±0.07b	7.80±0.05b	7.17±0.10	6.93±0.07	6.17±0.11
	4	7.33±0.11c	7.03±0.08d	6.97±0.06	6.53±0.20	6.30±0.20
	5	8.13±0.04ab	8.00±0.05ab	7.07±0.08	6.80±0.10	6.60±0.15
A x G (n=3)	0	2	4**	6**	8**	10**
Vakumsuz	1	8.53±0.27	8.13±0.07	7.67±0.13a	7.53±0.18a	6.73±0.07ab
	2	7.80±0.12	7.60±0.12	7.40±0.20ab	6.93±0.07b	6.27±0.07b
	3	8.00±0.12	7.87±0.07	7.27±0.18bc	7.00±0.12b	6.33±0.18b
	4	7.33±0.18	7.13±0.13	7.00±0.12c	6.93±0.18b	6.67±0.24ab
	5	8.13±0.07	8.00±0.12	7.20±0.12bc	7.00±0.00b	6.87±0.07a
Vakumlu	1	8.53±0.27	8.20±0.12	8.07±0.07A	7.87±0.07A	7.73±0.07A
	2	7.80±0.12	7.33±0.13	7.07±0.07B	6.80±0.12B	6.53±0.13B
	3	8.00±0.12	7.73±0.07	7.07±0.07B	6.93±0.07B	6.00±0.00C
	4	7.33±0.18	6.93±0.07	6.94±0.07B	6.53±0.20C	5.93±0.07C
	5	8.13±0.07	8.00±0.00	6.94±0.07B	6.80±0.10B	6.33±0.18BC

A : Ambalajlama şéli; (1) vakum ambalajsız, (2) vakum ambalajlı gruplar ortalaması

G : Glazelendirme; (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

A x G : Ambalajlama şéli x glazelendirme interaksiyonu; Vakumsuz: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G (5) BHT/BHA-G ; Vakumlu: (1) K, (2) AA-G, (3) BHT-G, (4) BHA-G, (5) BHT/BHA-G

(**) : P < 0.01

^ : İnteraksiyonun önemli olduğu dönemlerde diğer etkenler dikkate alınmamıştır.

a, b, c, d, A, B, C, D (↓) : Aynı veya ortak harf taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemli değildir.

diğer gruplarla arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). BHT/BHA karışımını içeren grup ile AA-G grub ve BHA-G grubun genel beğenileri puanları arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 4.23).

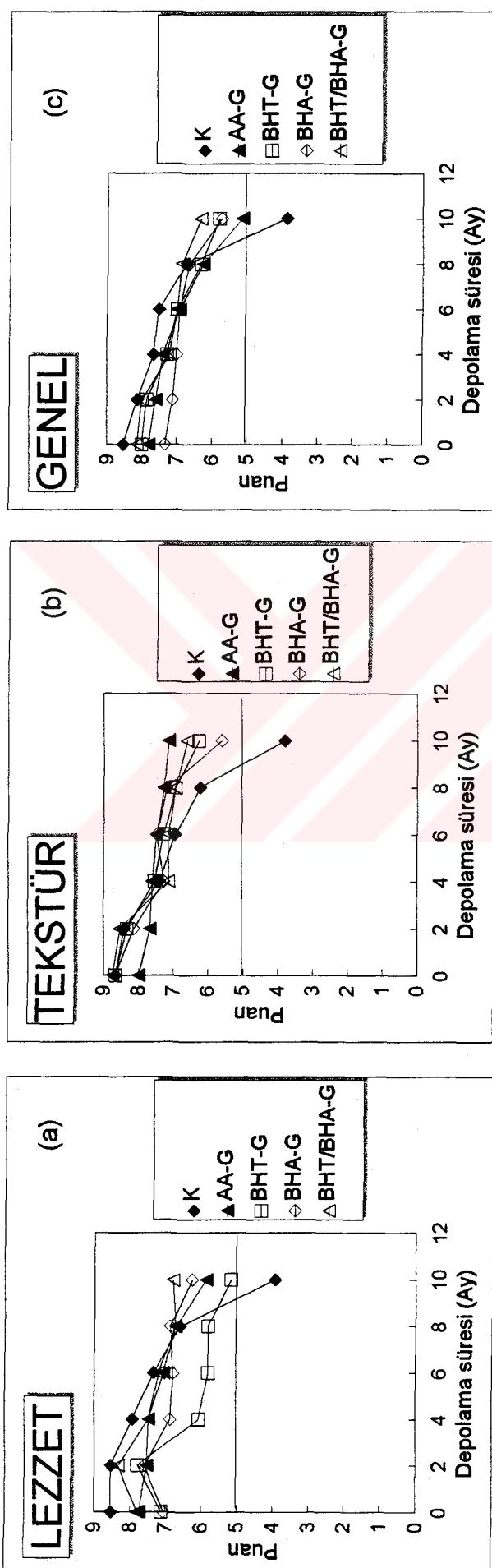
Vakum ambalajlı gruplarda 4., 6., 8. ve 10. aylarda glazelendirmenin etkisi önemli olmuş ve K grubu bu dönemlerde hep en yüksek puanları alarak en beğenilen grup olmuş ve diğer gruplarla arasındaki fark her dönemde önemli olmuştur ($P<0.01$). Antioksidanlarla glazeli grupların genel beğenileri puanları daha düşük olmuş ve 10. ayda AA-G ve BHA-G gruplar 5'in altında genel beğenileri puanları alarak reddedilmiştir.

Duyusal değerlendirmeye genel olarak bakıldığından, vakum ambalajsız depolanan gruplarda, K grubunda oksidasyonun ilerlemesiyle 4. aydan sonra lezzet puanlarında görülen düşme, 10. ayda kabul sınırını aşmış (5'in altında), antioksidanlarla glazelendirilen grupların lezzet puanları ise kabul sınırının üzerinde kalmıştır (Şekil 4.10 a). Vakum ambalajlamada ise, ambalajlama şeclinin lipid oksidasyonunu geciktirmede etkili olduğu ve 10. ayda K grubunun lezzet puanlarının antioksidanlarla glazelendirilen gruplardan yüksek olduğu, AA-G grubun ise red sınırını geçtiği gözlenmiştir (Şekil 4.11 a). Buna göre vakum ambalajlamada antioksidanların süreye bağlı olarak harcanması, vakum ambalajsız gruplardan daha geç olduğu için antioksidan tadın vakum ambalajlı gruplarda hissedildiği ve beğeniyi olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir.

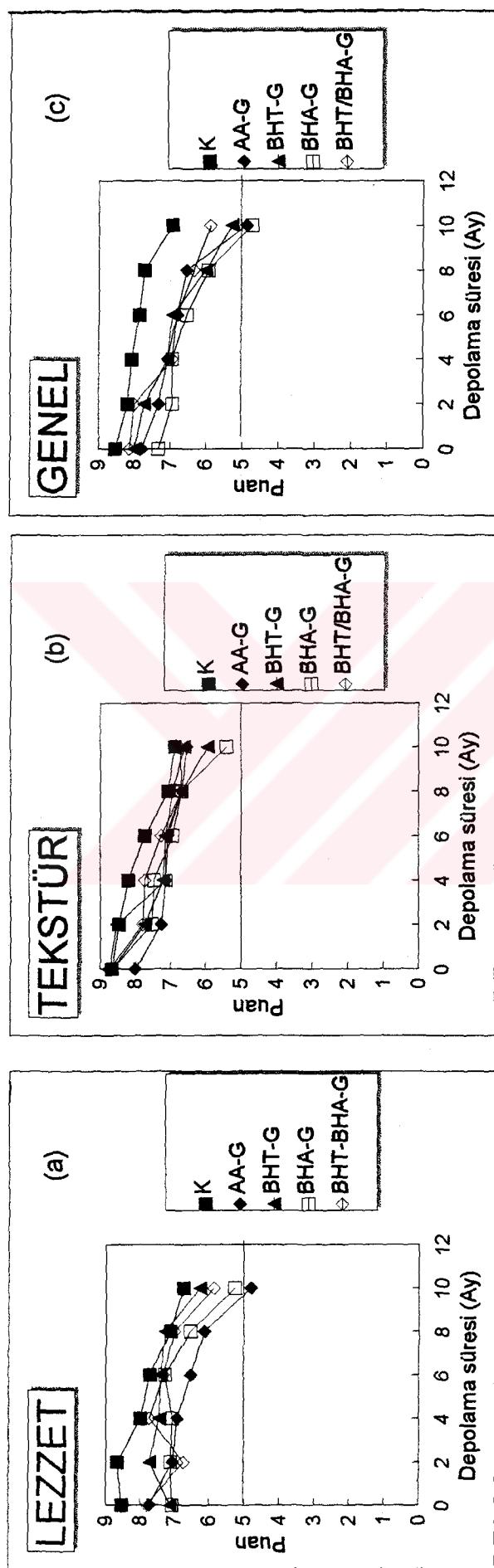
Tekstürel beğenisi yönünden, vakum ambalajsız gruplarda 10. ayda K grubu, bozulmayla birlikte tekstürel özelliklerini de yitirmiş ve puanı 5'in altında kalmıştır (Şekil 4.10 b). Vakum ambalajlı K grubu ise vakum ambalajlamadan lipid oksidasyonunu geciktirmesi nedeniyle 10. ayda beğenilen gruplar arasında yer almıştır (Şekil 4.11b). Antioksidanlarla glazelendirilen vakum ambalajsız gruplarda, süreye bağlı olarak tekstürel beğenisi azalmasına rağmen, 10. ayda kabul sınırının üzerinde kalmıştır (Şekil 4.10 b). Vakum ambalajlı gruplarda da tekstürel beğenisi, BHA-G grub hariç diğer antioksidanlı gruplarla K grubunda birbirine yakın olmuş, BHA-G grubun tekstür puanı ise bu gruplardan düşük olmasına karşın 5 üzerinde kalmıştır (Çizelge 4.11 b).

Genel beğenirlik yönünden, vakum ambalajsız K grubu, lezzet ve tekstürel beğenide olduğu gibi 10. ayda kabul sınırını aşarak reddedilmiştir (Şekil 4.10 c). Vakum ambalajlamada ise süreye bağlı olarak beğenirlik azalmasına karşın, K grubu 10. ayda en beğenilen grup olmuş, AA-G ve BHA-G gruplar ise genel beğenirlik açısından reddedilmiştir (Şekil 4.11 c).

Ransitlik veya acılma, oksidasyon sonucu oluşan parçalanma ürünlerinin birikimiyle algılanabilen bir tat olarak kabul edilmektedir. Lipid oksidasyonunun derecesini belirlemede duyusal değerlendirmeye önem verilmekte ve duyusal olarak



Şekil 4.10. Vakum ambalajlı kolyozun duyasal özelliklerine antioksidanlarla glazelementin ve depolama süresinin etkisi



Şekil 4.11. Vakum ambalajlı kolyozun duyusal özelliklerine antioksidanlarla gazalementin etkisi

algılanan acılaşma tadı ile diğer peroksit, TBA gibi analiz sonuçlarının birbiriyle paralellik gösterdiği bildirilmektedir (Gray 1978).

Santos and Regenstein (1990), antioksidan muamelesinin, vakum ambalajlamanın ve her iki uygulamanın bir arada kullanılmasının, dondurulmuş uskumrunun duyusal özelliklerini iyileştirdiğini bildirmektedirler. Araştırcılar, erithorbik asit çözeltisine daldırılıp, vakum ambalajlanan ve -7°C'de 6 hafta depolanan uskumruya, en yüksek lezzet puanları verildiğini, vakum ambalajsız ve antioksidan muamelesiz gruplara ise en yüksek tekstür puanları verildiğini bildirmektedirler.

%5'lik AA çözeltisine daldırılarak -40°C'de dondurulup, -20°C'de 12 ay depolanan ringa fletolarının duyusal değerlendirmesinde, antioksidan muamelesi yapılmayan gruplarda tat yönünden depolamanın 2. ayında acılaşma hissedilmeye başlandığı, AA ile muamele edilen gruplarda ise 11 ay süreyle acılaşma hissedilmemiği ve duyusal olarak belirlenen lezzet sonuçlarıyla TBA değeri sonuçlarının birbirini doğruladığı ifade edilmektedir (Andersson and Danielson 1961). Liljemark (1964) ise, uskumruları %1'lik BHA ve % 1'lik ve %3'lük AA çözeltisine daldırarak vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız olarak -20°C'de 9 ay depoladığı çalışmasında, antioksidanlarla muamelelerin ve vakum ambalajlamanın uskumrunun lezzeti üzerine olumlu yönde etki ettiğini bildirmiştir. Araştırcı, %1 BHA çözeltisine daldırmanın koruyucu etki gösterdiğini, fakat antioksidanın geçici bir kokuya sahip olduğunu, %3'lük AA çözeltisine daldırılıp vakum ambalajlanan gruplarda ise asidik bir tat olduğunu, fakat genel olarak antioksidan muamelelerinin, gerek vakumlu ve gerekse vakumsuz ambalajlanarak saklanan uskumruların lezzeti üzerine olumlu etkileri olduğunu ifade etmiştir.

Yu et al (1973), gümüş salmonun duyusal özelliklerini antioksidan muamelesinin, vakum ambalajlamanın ve her ikisinin birlikte uygulanmasının -18°C'de 12 ay depolama süresince koruduğunu bildirmiştirler. Araştırcılar, BHT/BHA karışımını içeren çözeltiye daldırılarak vakumlu ve vakumsuz ambalajlanan ve -18°C'de depolanan gümüş salmondan 9 aylık depolama sonunda, kontrol grubunun genel kabul edilebilirlik açısından reddedildiğini, antioksidansız vakum ambalajlı ve antioksidanlı vakum ambalajlı grupların ise 12 ay depolama boyunca duyusal özelliklerini koruduklarını, lezzet ve tekstür açısından beğenildiklerini belirtmişlerdir.

Deng et al (1977), haskefalde ransit tat ve koku oluşumu üzerine antioksidan muamelelerinin ve vakum ambalajlamanın etkisinin, 3 aylık periyotlarla yapılan duyusal değerlendirme panellerinde çok iyi belirlenemediğini ifade etmektedirler.

Josephson et al (1985) ise, işleme şeklinin ve değişik materyallerle ambalajlamanın beyaz etli balık bir balık olan *Coregonus clupeaformis* 'de pullarından temizlenmeden vakum ambalajsız -12°C'de depolandığında kısa sürede okside olmuş tat ve kokunun gelişliğini, fakat oksijen geçirimsiz torbalarda vakum ambalajlandığında

ve su ile glazelendirildiğinde 24 hafta süreyle okside olmuş tat ve koku oluşumunun engellendiğini bildirmektedirler. Pullarından temizlenerek ambalajsız halde -12°C'de dondurulan balıkta ise okside olmuş tat ve kokunun, pulları temizlenmemiş olanlardan daha süratli geliştiği ve gerek -12°C'de 24 hafta, gerekse -25°C'de 72 hafta depolamada, bariyerli torbalarda vakum ambalajlanan ömeklerin, polietilen torbalarda vakum ambalajlananlardan daha iyi korunduğunu belirtmektedirler.

5. SONUÇ

Balıkların dondurularak depolanması sırasında lipid oksidasyonu önemli kalite kayıplarına neden olmaktadır. Bunun sonucunda ürün mikrobiyolojik olarak bozulmamış olsa bile beğenilmemektedir. Donmuş depolama sırasında ürünlerde lipid oksidasyonuyla meydana gelen bu kalite kaybını önlemek veya geciktirmek amacıyla glazeleme, antioksidan muamelesi ve vakum ambalajlama gibi uygulamaların biri veya ikisi bir arada kullanılmaktadır.

Kolyozda SYA miktarı, depolama süresine bağlı olarak artmış, bu artış antioksidanlarla glazelendirilen grupların tümünde K gruplarından daha az miktarlarda olurken ($P<0.01$), vakumlu veya vakumsuz ambalajlama koşullarında önemli bir değişme olmamıştır ($P>0.01$). SYA miktarının artışını engellemeye, antioksidanların etkinlik sıralaması BHT, BHT/BHA ve BHA şeklinde olmuştur. Bu sonuçlara göre SYA oluşumu, ambalajlamanın vakumlu veya vakumsuz olmasına göre değişmezken, antioksidanlarla glazelendirme ile geciktirilebilmiş, AA, BHT, BHA ve BHT/BHA karışımını içeren grupların hepsinde 10/ay SYA miktarları K gruplarından az bulunmuştur.

PD bakımından gerek antioksidanlarla glazelendirmenin, gerekse vakum ambalajlamanın etkisi önemli olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajsız K grubunda süreye bağlı olarak artan PD, 8. ayda 14.73 meq O₂/kg ile en yüksek değerine ulaşırken, 10. ayda peroksitlerdeki parçalanma nedeniyle 9.94 meq O₂/kg'a düşmüştür, vakum ambalajlı K grubunda ise ambalajlama şekli etkili olmuş ve depolama süresince artış olmasına karşın, peroksit değerleri her dönemde vakum ambalajsız K'den düşük bulunmuştur ($P<0.01$). Antioksidanlarla glazelendirilen vakum ambalajsız gruplarda 10. ayda en az peroksit değerleri AA'lı, BHT'lı ve BHT/BHA'lı gruplarda belirlenmiş, BHA'lı grupta ise, diğer gruplardan daha yüksek olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajlanan gruplarda ise PD üzerine glazelendirme etkili olurken, antioksidanlar arasındaki fark önemli olmamıştır ($P>0.01$). Bu sonuçlara göre 10 aylık depolama süresince AA, BHT, BHA ve BHT/BHA karışımı antioksidanlarla glazelendirilerek vakum ambalajlanan kolyozlarda peroksit oluşumu etkili bir şekilde geciktirilmiştir.

Kolyozda 10 aylık depolama süresince belirlenen TBARM sonuçları da peroksit sonuçlarıyla benzer olmuş ve TBARM oluşumuna, gerek antioksidanlarla glazelendirme ve gerekse vakum ambalajlama etkili olmuştur. Vakum ambalajlama, TBARM oluşumunu azaltmış, 10. ayda vakum ambalajsız K grubunda 6.95 mg MA/kg olan TBARM değeri, vakum ambalajlı K grubunda 4.97 olmuştur. Antioksidanlarla glazelendirme de TBARM oluşumunu önemli düzeyde azaltmış ($P<0.01$), vakum ambalajsız depolanan AA'lı, BHT'lı, BHA'lı ve BHT/BHA karışımı grupların TBARM

değerleri K grubundan önemli düzeyde az olurken, BHT, BHA ve BHT/BHA karışımını içeren grupların TBARM değerleri arasındaki fark önemli olmamış ($P>0.01$), AA'lı grubun TBARM değeri ise bu gruptardan fazla olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajlama AA-G grup hariç diğer gruptarda TBARM oluşumunu azaltmış, AA-G grupta ise TBARM değeri vakum ambalajlamada daha fazla bulunmuştur. Depolama süresi de TBARM oluşumunu etkilemiş, süreye bağlı olarak TBARM değerleri vakum ambalajsız K grubu hariç, her grupta ve her dönemde artmış ve bu artış, vakum ambalajlı gruptarda (AA'lı grup hariç) vakum ambalajsız gruptardan daha az olmuştur.

Kolyozda depolama süresince belirlenen DK değerindeki artış, en fazla vakum ambalajsız K grubunda belirlenirken, bu sonuç TBARM ve PD sonuçlarıyla da uyum göstermiştir. K grubunda oksidasyon arttıkça oluşan ürünler 233 nm'deki ultraviyole alanda daha fazla absorbans vermişlerdir. Antioksidanlarla glazelendirme, DK değeri üzerine etkili olmuş ve K grubu ile kıyaslandığında tüm gruptarda daha az DK değerleri belirlenmiştir. Ambalajlama şekli de DK değeri üzerine etkili olmuş ve vakum ambalajlı olan grupların DK değerleri vakum ambalajsız gruptardan daha düşük olmuştur. Vakum ambalajsız gruptarda 10. ayda en yüksek DK değeri BHA-G grupta belirlenmiş, en az DK değeri saptanan BHT/BHA-G grupta arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Vakum ambalajsız gruptarda ise BHT/BHA-G grubun DK değerleri en az olurken, AA-G ve BHT-G gruptarın DK değerleri arasındaki fark önemsiz olmuştur ($P>0.01$).

Duyusal değerlendirme sonuçlarına göre, vakum ambalajsız K grubunun lezzet, tekstür ve genel beğeni puanları oksidasyonun ilerlemesiyle 10. ayda 5'in altında olmuş ve reddedilmiştir. Vakum ambalajlama ise oksidasyonu geciktirmiştir ve 10. ayda K grubunun duyusal yönden lezzet, tekstür ve genel beğeni puanları antioksidanlarla glazeli gruptardan fazla olmuştur. Antioksidanlarla glazelendirme kolyozun duyusal özelliklerini etkilemiş, bu etki vakum ambalajsız gruptarın hepsinde olumlu olurken vakum ambalajlı gruptarın bazlarında olumsuz olmuştur. Vakum ambalajsız BHT/BHA-G grup, 10 aylık depolama sonunda lezzet, tekstür ve genel beğeni yönlerinden tercih edilirken, diğer gruptar daha az beğenilmekle birlikte kabul edilmiştir. Vakum ambalajlama koşulunda ise, antioksidan tat ve kokusu hissedilmiş ve bu olumsuzluk diğer tekstür ve genel beğeni puanlarını da etkilemiştir. Buna göre, AA-G grup lezzet ve genel beğeni yönlerinden reddedilirken, BHA-G grubun puanı 5'in üzerinde olmakla birlikte AA-G grupta arasındaki fark önemli olmamış, dolayısıyla bu grup da beğenilmemiştir. 10. ay sonunda vakum ambalajlı gruptarın tekstürel puanları

kabul sınırları içerisinde olmuştur. Genel beğenin yönünden, 10. ayda AA-G, BHT-G ve BHA-G gruplar beğenilmemiş, BHT/BHA-G grup ise beğenilmiştir.

10 aylık depolama süresince üç dönemde belirlenen DY_A miktarları, süreye bağlı olarak K grubunda artarken antioksidanlarla glazelendirilen grupların hepsinde azalmıştır. Antioksidanlarla glazelendirilen grupların DY_A miktarları arasındaki fark hiç bir dönemde önemli olmamıştır. TD_mYA miktarlarında ise grplarda süreye bağlı olarak bir artış gözlenmiş, antioksidanlarla glazelendirmenin etkisi ise hiç bir dönemde önemli olmamıştır ($P>0.05$). Kolyozun ÇD_mYA miktarları, 10. ayda K grubunda azalmış, antioksidanlarla glazeli grplarda ise artmıştır. Glazelendirme kolyozun PoD üzerine etkili olmuş, antioksidanlarla glazelendirilen grupların PoD sonuçları arasında fark oluşmazken ($P>0.01$), hepsinin PoD miktarları K grubundan fazla olmuştur. PoD sonuçlarına göre, K grubunda 10. ayda gözlenen azalma, oksidasyonun artışına bağlı olarak ÇD_mYA miktarındaki azalmadan kaynaklanmış ve PD, TBARM ve duyusal değerlendirme sonuçlarıyla da uyumlu olmuştur.

Kolyozun bazı kalite kriterlerini donmuş depolama süresince belirlemek amacıyla yapılan analiz sonuçlarına göre, 10. ayda pH değeri 6.51 ile en fazla vakum ambalajsız K grubunda bulunurken, diğer vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız grupların hiçbirinde bozulma sınırlarına ulaşmamıştır. TMA-N miktarları, vakum ambalajsız K grubu da dahil olmak üzere hiç bir grupta bozulma sınırına ulaşmamıştır. Gerek glazeleme ve gerekse vakum ambalajlama TMA-N oluşumu üzerine etkili olmuş ve vakum ambalajlı grupların hepsinde TMA-N miktarları vakum ambalajsız grplardan az bulunmuş, vakum ambalajlı antioksidanlarla glazelendirilmiş grupların TMA-N miktarları (AA-G grup hariç) vakum ambalajlı K'den yine az olmuştur.

Bu sonuçlara göre, AA, BHT, BHA ve BHT/BHA antioksidanlarıyla glazeleme, kolyozdaki lipid oksidasyonunu geciktirmede etkili olmaktadır. Vakum ambalajsız depolamada, gerek kimyasal ve gerekse duyusal yönlerden BHT/BHA karışımı ile glazelenen gruplar en iyi sonucu verirken, bunu BHT, BHA ve AA ile glazeli gruplar izlemektedir. Vakum ambalajlama koşulunda antioksidanlarla glazeleme, lipid oksidasyonunu kimyasal yönden vakum ambalajsız grplardan daha etkili bir şekilde geciktirmekte fakat duyusal özellikleri olumsuz etkilemektedir. Sadece BHT/BHA karışımı ile glazeleme ve vakum ambalajlama, 10 ay süreyle kolyozun kalitesini iyi bir şekilde korumaktadır. Buna göre, kolyozun dondurularak depolanmasında lipid oksidasyonu üzerine antioksidanların etkisi olumlu olmakta ve AA, BHT, BHA ve BHT/BHA karışımı ile glazeleme, vakum ambalajsız depolama koşulunda önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- ANDERSSON, K. and DANIELSON, C.E. 1961.** Storage changes in frozen fish. Food Technol., February, 55-57.
- ANONYMOUS. 1982.** FAO Food and Nutrition Paper, No. 25.
- ANONYMOUS. 1984.** Official Methods of Analysis of the AOAC. 18.031-033, 141-142.
- ANONYMOUS. 1985.** FAO Production Yearbook.
- ANONYMOUS. 1989.** Su Ürünleri İstatistikleri, 1987. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü. ISBN 975-19-0156-1, Yayın No : 1389.
- ANONYMOUS. 1990 a.** AOAC. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists. IAC, Arlington, Virginia, 22201, 965.33, 969.17, 969.33.
- ANONYMOUS. 1990 b.** Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği. Resmi Gazete, 7 Haziran 1990, sayı 20541.
- ANONYMOUS. 1991.** Fish for food and development. Food and Agriculture Organisation of the United Nations, Strategy and Action Programmes for Fisheries, Rome.
- BELITZ, H.D. und GROSCH, W. 1982.** W. Lehrbuch der Lebensmittelchemie Springer-Verlag, Berlin.
- BENEDICT, R.C., STRANGE, E.D. and SWIFT, C.E. 1975.** Effect of lipid antioxidants on the stability of meat during storage. J. Agr. Food Chem., 23 (2): 167-173.
- BLIGH, E.G. and REGIER, L.W. 1976.** The potential and limitations of minced fish. Proc. Prod. Util. Mech. Recover. Fish Flesh (Minced Flesh), Torry Res. Stat. 7-8 April p. 54. (HSIEH, R.J. and KINSELLA, J.E. 1989. Oxidation of polyunsaturated fatty acids: Inhibition with emphasis on fish. Advances in Food and Nutrition Research, 33, 233-341'den alınmıştır).
- BLIGHT, E.G. and DYER, W.J. 1959.** A rapid method for total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol., 37, 911.
- BOLAND, F.E. and PAIGE, D.D. 1971.** Collaborative study of a method for the determination of trimethylamine nitrogen in fish. J. AOAC. 54, 3, 725-727.
- BUTTKUS, H. 1967.** The reaction of myosin with malonaldehyde. J. Food Sci., 32, 432-434.
- CALDIRONI, H.A. and BAZAN, N.G. 1982.** Effect of antioxidants on malonaldehyde production and fatty acid composition in pieces of bovine muscle and adipose tissue stored fresh and frozen. J. Food Sci., 47, 1329-1332 ve 1337.
- CLUCAS, I.J. 1981.** Fish Handling. Preservation and Processing in the Tropics: Part I. Tropical Products Institute, 56/62, Gray's Inn Road, London WC1 x 8LV.

- COBB, B.F.C. and VANDESZOMT, C.** 1975. Development of a chemical test for shrimp quality. *J. Food Sci.*, 40, 121-124.
- ÇITAK, C.** 1994. Uskumru (*Scomber scombrus*) balığında histamin oluşumu üzerine depolama sıcaklığı ve süresinin etkisi. Y. Lisans Tezi, Ankara Univ. Fen Bilimleri Enstitüsü (yayınlanmamış), Ankara.
- DENG, J.C., MATTHEWS, R.F. and WATSON, C.M.** 1977. Effect of chemical and physical treatments on rancidity development of frozen mullet (*Mugil cephalus*) fillets. *J. Food Sci.*, 42, 344-347.
- DENG, J.C., WATSON, M., BATES, R.P. and SCHROEDER, E.** 1978. Ascorbic acid as an antioxidant in fish flesh and its degradation. *J. Food Sci.*, 43, 457-460.
- DÜZGÜNEŞ, O., KESİCİ, T., KAVUNCU, O., GÜRBÜZ, F.** 1987. Araştırma ve Deneme Metodları. A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, No. 1021, 381 s. Ankara.
- DZIEZAK, J.D.** 1986. Preservatives: Antioxidants. *Food Technol.*, September, 94-102.
- ENSER, M.** 1974. Factors affecting the development of oxidative rancidity in frozen meat, *Meat Res. Inst. (MRI) Symp. Proc. 3.11.* (HSIEH, R.J. and KINSELLA, J.E. 1989. Oxidation of polyunsaturated fatty acids: Inhibition with emphasis on fish. *Advances in Food and Nutrition Research*, 33, 233-341' den alınmıştır).
- ERICKSON, M.C.** 1993. Compositional parameters and their relationship to oxidative stability of channel catfish. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1213-1216.
- FENNEMA, O.R.** 1976. Principles of Food Science. Part I. Food Chemistry Marcel Dekker, INC., p. 792, New York and Basel.
- FRANKEL, E.N.** 1985. Chemistry of autoxidation : Mechanism, products and flavor significance. In : D.B.MINN and T.H. SMOUSE (Editors), *Flavor chemistry of fats and oils*, Amer. Oil Chem. Soc., p.1 , Chicago.
- FISCHER, J. and DENG, J.C.** 1977. Catalysis of lipid oxidation: A study of mullet (*Mugil cephalus*) dark flesh and emulsion model system. *J. Food Sci.*, 41, 610-614.
- FREEMAN, K.** 1992. Frozen seafood. *Meat and Poultry*. March, 14-17.
- GARTHWAITE, G.A.** 1992. Chilling and freezing of fish. In : G.M.HALL (Editor), *Fish Processing Technology*. Blackie Academic and Professional, an Imprint of Chapman and Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G 64 2 NZ, UK.
- GIBSON, T.A. and WORTHINGTON, R.E.** 1977. Lipid changes in frozen stored channel catfish grown by tank culture: Effects of dietary fat, freezing method, and storage temperature. *J. Food Sci.*, 42, 355-358.

- GÖĞÜŞ, A.K., KOLSARICI, N. ve ERTAŞ, A.H. 1992.** Değişik glaze uygulamalarının ve donmuş depolamanın kolyoz, sardalya ve mezgit balıkları üzerine etkisi I ve II. EBK Dergisi, 8, 26-32 (I. sayı) ve 69, 26-32 (II. sayı).
- GÖKALP, H.Y., KAYA, M., TÜLEK, Y. ve ZORBA, Ö. 1993.** Et ve Ürünlerinde Kalite Kontrolu ve Laboratuvar Uygulama Klavuzu. Atatürk Univ. Ziraat Fak. Yay. No. 318, 287 s. Erzurum.
- GRAY, J.I. 1978.** Measurement of lipid oxidation. J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 539-546.
- HAALAND, H. and NJAA, L.R. 1988.** Ammonia (NH_3) and total volatile nitrogen (TVN) in preserved and unpreserved stored, whole fish. J. Sci. Food and Agric., 44, 335-342.
- HARDY, R. and SMITH, J.G.M. 1976.** The storage of mackerel (*Scomber scombrus*). Development of histamine and rancidity. J. Sci. Food and Agric., 27, 595-599.
- HARDY, R., Mc. GILL, A.S. and GUNSTONE, F.D. 1979.** Lipid and autoxidative changes in cold stored cod. J. Sci. Food Agric., 30, 999-1004.
- HEIMANN, W. 1969.** Handbuch Der Lebensmittel Chemie IV band, Fette und Lipoide (lipids), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg- New York, p. 336.
- HSIEH, R.J. and KINSELLA, J.E. 1989.** Oxidation of polyunsaturated fatty acids : Mechanisms, products, and inhibition with emphasis on fish. Advances in Food and Nutrition Research, 33, 233-341.
- HWANG, K.T. and REGENSTEIN, J.M. 1988.** Protection of menhaden mince lipids from rancidity during frozen storage. J. Food Sci., 54, 1120-1124.
- JADHAV, M.G. and MAGAR, N.G. 1970.** Preservation of fish by freezing, and glazing. III. Effect of freezing, glazing, and frozen storage on the B vitamins and essential minerals present in the fish flesh. Fish Technol. 7, 158.
- JHAVERI, S.N., LEU, S.S. and CONSTANTINIDES, S.M. 1982.** Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*, L.) : Shelf life in ice. J. Food Sci., 47, 808-1810.
- JOSEPHSON, D.B., LINDSAY, R.C. and STUIBER, D.A. 1985.** Effect of handling and packaging on the quality of frozen whitefish. J. Food Sci., 50, 1-4.
- KE, P.J. ACKMAN, R.G. and LINKE, B.A. 1975.** Autoxidation of polyunsaturated fatty compounds in mackerel oil : Formation of 2,4,7-Decatrienals. J. Am. Oil Chem. Soc., September, 349-353.
- KE, P.J. and ACKMAN, R.G. 1976.** Metal catalyzed oxidation in mackerel skin meat lipids. J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 636-638.

- KE, P.J., ACKMAN, R.G., LINKE, B.A. and NASH, D.M. 1977 a.** Differential lipid oxidation in various parts of frozen mackerel. *J. Food Technol.*, 12, 37-47.
- KE, P.J., NASH, D.M. and ACKMAN, R.G. 1977 b.** Mackerel skin lipids as an unsaturated fat model system for the determination of antioxidative potency of TBHQ and other antioxidant compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 417-420.
- KE, P.J., LINKE, B.A. and ACKMAN, R.G. 1978.** Acceleration of lipid oxidation in frozen mackerel fillet by pretreatment with microwave heating. *J. Food Sci.*, 43, 38-41.
- KE, P.J., CERVANTES, E. and ROBLES-MARTINEZ, C. 1984.** Determination of thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) in fish tissue by an improved distillation-spectrophotometric method. *J. Sci. Food Agric.*, 35, 1248-1254.
- KELLEHER, S.D., BUCK, E.M., HULTIN, H.O., PARKIN, K.L., LICCIARDELLO, J.L. and DAMON, Jr. R.A. 1981.** Chemical and physical changes in red hake blocks during frozen storage. *J. Food Sci.*, 47, 65-70.
- KHAYAT, A. and SCHWALL, D. 1983.** Lipid oxidation in seafood. *Food Technol.*, July, 130-140.
- KINSELLA, J.E. 1987.** Seafoods and fish oils in human health and disease. Dekker, New York. (HSIEH, R.J. and KINSELLA, J.E. 1989. Oxidation of polyunsaturated fatty acids : Mechanisms, products, and inhibition with emphasis on fish. *Advances in Food and Nutrition Research*, 33, 233-341'den alınmıştır).
- KUNDAKÇI, A. 1979.** Haskefal (*Mugil cephalus L.*) ve sazan (*Cyprinus carpio L.*) balıklarının dondurularak saklanması sırasında lipidlerdeki değişimeler. Doktora Tezi, Ege Üniv. Ziraat Fak., Bornova, İzmir.
- LABUZA, T.P. 1971.** Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, 2, 355.
- LEES, R. 1975.** Food Analysis. Analytical and Quality Control Methods for the Manufacturer and Buyer. Third Ed. Leonard Hill Books, London, p. 245.
- LILJEMARK, A. 1964.** Cold storage of retail-packed fillets of mackerel and herring. *Food Technol.*, March, 122-124.
- LOVE, R.M. 1992.** Biochemical dynamics and the quality of fresh and frozen fish. In : G.M. HALL (Editor), *Fish Processing Technology*, Blackie Academic and Professional, an Imprint of Chapman and Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs , Glasgow G 64 2 NZ, UK.
- LUBIS, Z. and BUCKLE, K.A. 1990.** Rancidity and lipid oxidation of dried-salted sardines. *Int. J. Food Sci. and Technol.*, 25, 295-303.

- LUNDBERG, W.O. 1962. Autoxidation and antioxidants, Vol II. Wiley, New York.
- (HSIEH, R.J. and KINSELLA, J.E. 1989. Oxidation of polyunsaturated fatty acids : inhibition with emphasis on fish. Advances in Food and Nutrition Research, 33, 233-341'den alınmıştır).
- MAI, J., SHIMP, J., WEINHRAUCH, J. and KINSELLA, J.E. 1978. Lipids of fish fillets : Changes following cooking by different methods. *J. Food Sci.*, 43, 1669-1674.
- MARCUSE, K. and FREDRIKSSON, P. 1968. Fat oxidation at low oxygen pressure. Kinetic studies on the rate of fat oxidation in emulsions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45, 400-407.
- MARUF, F.W., LEDWARD, D.A. and NEALE, R.J. 1990. Chemical and nutritional quality of Indonesian dried-salted mackerel (*Rastrelliger kanagurta*). *Int. J. Food Sci. and Technol.*, 25, 66-77.
- MELTON, S.L. 1983. Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. *Food Technol.*, 38, 105-111.
- MENDENHALL, V.T. 1972. Oxidative rancidity in raw fish fillets harvested from the Gulf of Mexico. *J. Food Sci.*, 37, 547-550.
- NAGAYAMA, F., IMANO, S. and NAITO, Y. 1971. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 32, 415.
- (KE, P.J., ACKMAN, R.G., LINKE, B.A. and NASH, D.M. 1977. Differential lipid oxidation in various parts of frozen mackerel. *J. Food Technol.*, 12, 37-47'den alınmıştır).
- NAIR, P.G.V., GOPAKUMAR, K. and NAIR, M.R. 1976. Lipid hydrolysis in mackerel (*Rastrellinger kanagurta*) during frozen storage. *Fish Technol.*, 13, 111.
- (KHAYAT, A. and SCHWALL, D. 1983. Lipid oxidation in seafood. *Food Technol.*, July, 130-140 'dan alınmıştır).
- OLLEY, J. and DUNCAN, W.R.H. 1965. Lipids and protein denaturation in fish muscle. *J. Sci. Food and Agric.*, 16, 99-105.
- OSTENDORF, J.P. 1987. Antioxidants in the food industry. The first International Symposium on the Food Industry. "Food Additives". p. 383-397.
- POLVI, S.M., ACKMAN, R.G., LALL, S.P. and SAUNDERS, R.L. 1991. Stability of lipids and omega-3 fatty acids during frozen storage of Atlantic salmon. *J. Food Proces. and Preserv.*, 15, 167-181.
- RAMANATHAN, L. and DAS, N.P. 1992. Studies on the control of lipid oxidation in ground fish by some polyphenolic natural products. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 17-21.
- SANTOS, E.E.M. and REGENSTEIN, J.M. 1990. Effects of vacuum packaging, glazing, and erythorbic acid on the shelf-life of frozen white hake and mackerel. *J. Food Sci.*, 55, 64-70.
- SHAHIDI, F. and RUBIN, L.J. 1987. Control of lipid oxidation in cooked meats by combinations of antioxidants and chelators. *Food Chem.*, 23, 151-157.

- SHAHIDI, F. and HONG, C.** 1991. Evaluation of malonaldehyde as a marker of oxidative rancidity in meat products. *J. Food Biochem.*, 15, 97-105.
- SHAMBERGER, R.J., SHAMBERGER, B.A. and WILLIS, C.E.** 1974. Antioxidants and cancer. IV. Initiating activity of malonaldehyde as a carcinogen. *J. Natl. Cancer Inst.*, 53, 177. (SHAHIDI, F. and RUBIN, L.J. 1987. Control of lipid oxidation in cooked meats by combination of antioxidants and chelators. *Food Chem.*, 23, 151-157'den alınmıştır).
- SHERWIN, E.R.** 1976. Antioxidants for vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 430-436.
- SIKORSKI, Z. E.** 1990. Seafood : Resources, Nutritional composition and preservation. CRC Press, Inc., Boca Raton, p. 288, Florida.
- SINNHUBER, R.O., YU, T.C. and CHANG, Y.T.** 1958. *Food Res.* 23. 626. (GRAY, J.I. 1978. Measurement of lipid oxidation : A review. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 539-546'den alınmıştır).
- St. ANGELO, A.J., ORY, R.L. and BROWN, L.E.** 1975. *Ibid.* 52: 34. (GRAY, J.I. 1978. Measurement of lipid oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 539-546'dan alınmıştır).
- STANSBY, M.E.** 1982. Properties of fish oils and their application to handling of fish and to nutritional and industrial use. In : R.E. MARTIN, G.J. FLICK, C.E. HEBARD, and D.R. WARD (Editors), *Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products*, AVI Publ., p. 474. Westport, Connecticut.
- STUCKEY, B.N.** 1968. Antioxidants as food stabilizers. In *Handbook of Food Additives*, p. 209. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio. (SWEET, C.W. 1973. Activity of antioxidants in fresh fish. *J. Food Sci.*, 38, 1260-1261'den alınmıştır).
- STUCKEY, B.N.** 1972. Preservatives: Antioxidants. *Food Technol.*, Sept., 94-102.
- SUZUKI, H., WADA, S., HAYAKAWA, S. and TAMURA, S.** 1985. Effects of oxygen absorber and temperature on ω -3 polyunsaturated fatty acids of sardine oil during storage. *J. Food Sci.*, 50, 358-360.
- SWEET, C.W.** 1973. Activity of antioxidants in fresh fish. *J. Food Sci.*, 38, 260-1261.
- SWERN, D.** 1964. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Third Ed., Interscience Publishers, New York, NY, (SHERWIN, E.R. 1976. Antioxidants for vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53, 430-436'den alınmıştır).
- TARLADGIS, B., PEARSON, A.M. and DUGAN, L.R.** 1964. Chemistry of the 2-thiobarbituric acid test for determination of oxidative rancidity in foods. *J. Sci. Food Agric.*, 15, 602-605.
- TÖMEK, S.O., GÜMÜŞKESEN, A.S. and SERDAROĞLU, M.** 1991. The effects of curing period and the use of an antioxidant mixture on the quality of lakerda (salted fish). *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, 13, 15-18.

- VARLIK, C.** 1988. Blok dondurulmuş hamsinin depolanması. *Gıda Sanayii*, 9, 29-31.
- YONG, S.H. and KAREL, N.** 1978. Reaction of histidine with metal linoleate: Characterization of the histidine degradation products. *J. Am. Oil Chem.*, 55, 352-357.
- YU, T.C., LANDERS, M.K. and SINNHUBER, R.O.** 1969. Storage life extension of refrozen silver salmon steaks. *Food Technol.*, 23, 106-108.
- YU, T.C., SINNHUBER, R.O. and CRAWFORD, D.L.** 1973. Effect of packaging on shelf life of frozen silver salmon steaks. *J. Food Sci.*, 38, 1197-1199.

DOĞU DOĞUZ
UNİVERSİTESİ
DOKÜMAN TABANLI
MÜZE

İNGİLİZCE ABSTRACT (en fazla 250 sözcük) :

The effects of glazing with ascorbic acid (AA), butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA) and BHT/BHA combination and packaging with vacuum or without vacuum on lipid oxidation and some other quality characteristics in chub mackerel were determined during frozen storage at -18 C° for 10 months.

Glazing and vacuum packaging were effective on moisture, total lipid, protein and ash contents of the fish, and moisture losses were prevented by glazing with vacuum packaging. Then, total lipid, protein and ash contents did not change. The amounts of trimethylamine-nitrogen (TMA-N) and pH values of the samples in both glazed with vacuum or without vacuum packed did not reach to deterioration levels.

Glazing with some antioxidants in retarding lipid oxidation was effective and vacuum packaging was increased this effect. Thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), peroxide values (PV) and dien conjugation (DC) values of all groups glazed with antioxidants packed with vacuum or without vacuum were lower than those of control without vacuum. Groups contained BHT and BHT/BHA combination with vacuum packed had the least TBARS and PV. On the other hand, DC values of all groups glazed with some antioxidants-packed with vacuum or without vacuum were lower than that of control without vacuum packaging. Glazing with antioxidants reduced free fatty acids (FFA) accumulation during frozen storage, and especially BHT and BHT/BHA combination were the most effective antioxidants. But, vacuum packaging was not effect to prevent FFA production. The effect of glazing with antioxidants was significant on poliene index values of the fish, but there were not any differences among the antioxidant groups. Though vacuum packaging of the groups glazed with antioxidants was found effective in chemical tests, they were not acceptable in sensorial properties. The groups with antioxidants without vacuum packed were acceptable with respect to flavor, texture and general acceptability, but the groups glazed with AA, BHT and BHA with vacuum packed were rejected.

The most effective antioxidants were BHT and BHT/BHA combinations in retarding lipid oxidation at -18C° during frozen storage for 10 months. Vacuum packaging was retarded the oxidation but, affected the sensorial properties of the fish glazed with antioxidants negatively.

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Artvin'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Artvin'de, lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1986 yılında Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü'nden mezun oldu. 1987 yılında aynı Bölüm'de Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1989 yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı.

Halen, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.