

Dondurulmuş Kolyoz (*Scomber japonicus*) Balıklarındaki Lipid Oksidasyonuna Glazelemenin ve Depolama Süresinin Etkisi*

Ayla SOYER, M. Ekin ŞAHİN

Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Dışkapı 06110, Ankara-TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 27.10.1998

Özet: Yağlı bir balık türü olan kolyozun dondurularak depolanması sırasında askorbik asit (AA), butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT), butillendirilmiş hidroksianizol (BHA) ve BHT/BHA karışımını içeren antioksidan çözeltileriyle ve su ile glazelemenin etkisi -18°C'de 10 aylık sürede belirlenmiştir.

Kolyozun su ve antioksidan çözeltilerle glazelenmesi, depolama süresince lipid oksidasyonunu önemli düzeyde engellenmiştir. Antioksidanlarla ve su ile glazelenmiş örneklerde tiyobarbiturik asit reaktif maddesi (TBARM) değerleri, peroksit değerleri (PD), serbest yağ asitleri (SYA) miktarları depolama süresine bağlı olarak artmış, fakat kontrol örnekleriyle kıyaslandığında lipid oksidasyonu önemli düzeyde geciktirilmiştir. Kontrol örneklerde, 8. aydan itibaren oksidasyon artmış ve örnekler 10. ayda duyuusal yönden reddedilmişlerdir. Duyusal değerlendirmede lezzet ve genel beğeni yönlerinden elde edilen sonuçlar, su ile glazeli örnekler hariç tüm örneklerde kimyasal analiz sonuçlarını desteklemiştir. Duyusal açıdan su ile glazeli örnekler en yüksek puanları alırken, antioksidanlarla glazeli örnekler 10. ayda bile beğenilmiştir. Lipid oksidasyonunu geciktirmede en etkili antioksidan BHT ve BHT/BHA kombinasyonu olurken, bunu BHA ve AA'li örnekler izlemiştir.

Anahtar Sözcükler: Kolyoz balığı, donmuş depolama, lipid oksidasyonu, depolama süresi, glazeleme, askorbik asit, butillendirilmiş hidroksi toluen, butillendirilmiş hidroksianizol

Effect of Glazing and Storage Time on Lipid Oxidation of Frozen Chub Mackerel (*Scomber japonicus*)

Abstract: The effect of glazing with the solutions contained ascorbic acid (AA), butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA), BHT/BHA combination and only water, and storage time on lipid oxidation of chub mackerel were determined during frozen storage at -18°C for 10 months.

Glazing with some antioxidants or water of the fish retarded lipid oxidation when compared to control samples during frozen storage. The results of thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), peroxide value (PV) and free fatty acids (FFA) as lipid oxidation parameters increased slowly in all the samples glazed with antioxidants as a function of time but they retarded lipid oxidation significantly when compared to control samples which were rejected at 10th month of the storage in sensory evaluation. Sensory evaluation scores of the samples, except water glazed samples, were in the same parallel with chemical results with respect to flavor and general acceptability. Water glazed samples had the highest scores in sensory evaluation. The most effective antioxidants were BHT and BHT/BHA combination in retarding lipid oxidation of the fish followed by BHA and AA.

Key Words: Fish, chub mackerel, frozen storage, lipid oxidation, storage time, glazing, ascorbic acid, butylated hydroxytoluene, butylated hydroxyanisole

Giriş

Dondurularak muhafaza edilen balıklarda kalite kaybına neden olan en önemli faktör lipid oksidasyonu olup (1, 2, 3, 4, 5, 6), oksidasyona balığın kimyasal bileşimi, avlama mevsimi, işleme yöntemleri ve depolama koşulları etki etmektedir (7, 8).

Balık ve diğer su ürünleri içerdikleri lipidlerde mevcut değişik yapıda ve fazla miktardaki çok doymamış yağ asitleri nedeniyle oksidatif bozulmalara diğer gıdalardan daha çok maruz kalmaktadırlar. Balıktaki lipid oksidasyonu balığın yağ asitleri kompozisyonu ve

doymamışlık dereceleri, 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 (6, 8, 9).

Dondurularak depolanan balıklarda da kalite kaybına neden olan en önemli faktör lipidlerdeki değişimlerdir. Bu değişimler lipoliz, lipid oksidasyonu ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerle lipid olmayan bileşiklerin

* Bu çalışmayı, Ankara Üniv. Araştırma Fonu desteklemiştir (proje no: 92.25.00.15).

reaksiyonunu kapsamaktadır (3, 10, 11, 12). Kalite kaybına neden olan lipid oksidasyonu, özellikle yağlı balık türlerinde önemli olmaktadır. Bu balık türleri, lipidleri ve lipidlerde yer alan doymamış yağ asitlerini ve koyu renkli kasları fazla miktarlarda içermeleri nedeniyle oksidasyona beyaz etli yağsız balıklardan daha fazla hassastırlar. Yağlı balıklarda özellikle deri altında yoğunlaşan yağlar ve deri yağları, atmosferik oksijenle yakın temas halindedir ve içerdikleri lipoksigenaz enziminin etkisiyle kolayca okside olabilmektedirler. Koyu renkli kaslarda bulunan myogloblin ve hemogloblin gibi heme pigmentleri oksidasyonu artırıcı (prooksidan) etki göstermektedirler (9). Diğer yandan balıkta mevcut iki değerli metal iyonlarının da lipid oksidasyonunu katalize ettiği bildirilmektedir (9, 10, 11).

Balıkta lipid oksidasyonunun önlenmesi ya da geciktirilmesinde, depolama sıcaklığının düşürülmesi (5, 13, 14), oksijenin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla glazeleme veya vakum paketleme (2, 5, 12, 13, 15), antioksidanlarla muamele (1, 5) en çok başvurulan yöntemlerdir. Bu metodların tek tek veya birlikte kullanılması ile, dondurarak depolama süresince balıklarda oluşabilecek lipid oksidasyonunun önemli düzeyde kontrol altına alındığı ve geciktirildiği bildirilmektedir (5, 12, 13).

Dondurularak saklanan balıkta oluşacak lipid oksidasyonunu azaltmada, oksidasyon için mutlaka gerekli olan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması gereklidir. Ortamda mevcut kullanılabilir oksijen, oksijen absorbe edici maddelerin kullanımı (16) ve vakum paketleme (12, 13, 15) gibi uygulamalarla kontrol edilebilmektedir. Bu uygulamalar, antioksidanlar ile ve glazeleme işlemiyle birlikte uygulandığında lipid oksidasyonunun önemli düzeyde azaltılabildiği bildirilmektedir (17).

Dondurularak depolanan balıklarda glaze, ürünü oksidasyona karşı korumasının yanında üründe su kaybını (dehidrasyonu) da azaltmaktadır (18). Donmuş üründe su kaybı, doku yapısının ve işlevinin bozulmasına ve polar lipidlerin birbirlerine yaklaşmasına neden olarak, hidroperoksitlerle metal katalizörler arasındaki interaksiyon kolaylaşmakta ve metaller oksidasyonu katalize ederek hidroperoksitlerin parçalanmasını artırmaktadırlar (10, 19).

Bu çalışmada, yağlı bir balık olması nedeniyle donmuş depolamada oksidatif bozulmalara hassas olan kolyoz materyal olarak seçilmiştir. Kolyoz balığının -180C de dondurularak depolanması sırasında kalite kaybına neden olan lipid oksidasyonunu önlemek veya geciktirmek amacıyla askorbik asit (AA), butillendirilmiş

hidroksitoluen (BHT), butillendirilmiş hidroksianizol (BHA), BHT/BHA kombinasyonunu içeren çözeltilere ve sadece suya daldırılarak glazelemenin lipid oksidasyonuna etkisi 10 aylık depolama süresince araştırılmıştır. Böylece ülkemizde donmuş olarak pazarlanan uskumru ve kolyoz gibi yağlı balıklarda daha uzun süre kalitenin korunması için kullanılacak antioksidanların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Balık materyali olarak seçilen kolyoz (*Scomber japonicus*), Çanakkale bölgesinde avlanır avlanmaz temin edilerek buz içerisinde aynı bölgedeki balık işleme fabrikasına getirilmiştir. Aynı büyüklükteki balıkların çalışmada kullanılması amacıyla ayıklama yapılmıştır (boy; 25±2cm, ortalama ağırlık 90-100 gram). Balıkların solungaç ve iç organları çıkartılmış ve kan, iç organ kalıntısı vb maddelerin uzaklaştırılması amacıyla yıkanmıştır. Temizlenmiş balık örnekleri 6 gruba ayrılarak her bir grup paslanmaz çelik, delikli tepsilere dizilmiş ve -40°C deki IQF sistemde (akışkan yataklı, amonyak soğutmalı ve hava üfleli (hava sirkülasyon hızı 10-15 m/sn)) 4 saat süreyle dondurulmuşlardır. Gruplardan biri hiç bir işlem uygulanmadan 0.5 mm kalınlığında 5 kg'lık polietilen torbaya yerleştirilerek kontrol olarak ayrılmıştır (20).

Antioksidan olarak AA, BHT ve BHA (Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmış ve balıklara eşit düzeyde dağılımlarını sağlamak için su ile karışabilen çözeltileri hazırlanmıştır (1, 2). AA suda kolayca çözündüğünden doğrudan kullanılmıştır. BHT ve BHA'nın su ile karışabilir çözeltilerini hazırlamak amacıyla BHT için Tween-20 (Merck, Darmstadt, Germany), BHA için propilen glikol (Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmış ve BHT, BHA ve BHT/BHA stok çözeltileri hazırlanmıştır (1, 2). AA'den ve antioksidan stok çözeltilerinden son (glazeli) ürünlerdeki konsantrasyonları %0.05 AA, %0.005 BHT, %0.005 BHA ve %0.005 BHT/BHA olacak şekilde antioksidan çözeltileri hazırlanmıştır. Son üründe istenilen antioksidan konsantrasyonunu sağlamak için hazırlanacak antioksidan çözeltilerine ilave edilecek AA ve stok antioksidan çözeltilerinin miktarını belirlemek amacıyla bir ön deneme yapılmıştır (1, 2). Bu amaçla deneme dışı bir miktar balık -40°C de dondurulduktan sonra tartılmış ve 5±1°C deki 6 litre suya yarım dakika daldırılmıştır. Glazeleme işleminden sonra tekrar tartılarak tuttuğu su miktarı (buz olarak) belirlenmiştir (ortalama %8-10). Ön deneme ile saptanan tutulan su miktarına göre daldırma işleminden sonra gruplarda olması istenen antioksidan konsantrasyonları hesaplanmıştır. Gereken antioksidan

miktarları $5\pm 1^\circ\text{C}$ deki 6 litre suya ayrı ayrı karıştırılmış ve -40°C de 4 saat dondurulan balıklar dondurucudan çıkar çıkmaz antioksidan çözeltilere daldırılarak glazelenmiştir (12). Su ile glazeleme, donmuş balıkların $5\pm 1^\circ\text{C}$ 'deki 6 litre suya yarım dakika daldırılmasıyla oluşturulmuştur. Her bir grup ayrı ayrı 0.5 mm kalınlığındaki polietilen torbalara yerleştirilerek -18°C 'de depolanmışlardır.

Balık materyali, genellikle aynı yağlılığa (ortalama %6) sahip olduğu dönemlerde (şubat ve Ekim) üç kez alınarak deneme kurulmuştur. Antioksidanlarla ve su ile glazeli örneklerde ve kontrol örneklerinde -18°C de 10 ay depolama süresince lipid oksidasyonunu belirlemek amacıyla başlangıçta ve iki ayda bir analizler yapılmıştır. Analizler için her dönemde her gruptan tesadüfi olarak 6 adet balık alınmıştır; iki adedi duyuşal değerlendirme için ayrılırken, 4 adedi diğer analizler için baş ve kılıçlarından ayrılarak derisi ile birlikte Braun marka parçalayıcıda 2 dakika parçalanarak homojen hale getirilmiştir. Örneklerin rutubet miktarı (21), toplam lipid miktarı (22), tiyobarbiturik asit reaktif maddesi (TBARM) değeri (23), Bligh and Dyer (22)'in yöntemine göre ekstrakte edilen yağda peroksit değeri (PD) ve serbest yağ asitleri (SYA) miktarı (24) belirlenmiştir. Duyusal değerlendirme pişmiş örneklerde lezzet ve genel beğeni yönlerinden 5 panelist tarafından yapılmış ve örnekler 9 puan üzerinden değerlendirilmiştir (9'dan 1'e doğru beğenirlik azalmış ve 5'in altında puan alanlar reddedilmiştir) (12). Duyusal analiz için donmuş örnekler buzdolabında çözündürüldükten sonra musluk suyu altında yıkanmış, suları sızdırıldıktan sonra Arçelik mini fırında ızgara sıcaklığında (350°C), 10 dakika bir tarafı ve 2 dakika diğer tarafı olmak üzere pişirilmiştir. Panelistlere sunuş, oda sıcaklığına soğutulularak ve alüminyum folyoya sarılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar istatistik olarak değerlendirilmiştir. Antioksidanlarla glazelemenin etkisi, MINITAB for Windows ve MSTAT paket programları kullanılarak varyans analizi ve Duncan çoklu karşılaştırma testi ile değerlendirilirken, depolama süresinin etkisi her bir grup için ayrı ayrı dönemler arası eş yapma T testi ile değerlendirilmiştir (25).

Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Yağlı bir balık olan kolyozda donmuş depolama sırasında meydana gelen lipid oksidasyonunu geciktirmek amacıyla, değişik antioksidan çözeltilerine daldırılarak glazelemenin etkisi 10 ay depolama süresince araştırılmıştır. Kolyoz balığı genellikle aynı yağlılığa sahip olduğu dönemlerde alınmış, rutubet miktarları %71.03 ile %73.20, toplam lipid miktarları %5.06 ile %6.62 arasında değişmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Denemede kullanılan farklı dönemlerde avlanan kolyoz örneklerine ait rutubet ve yağ miktarları

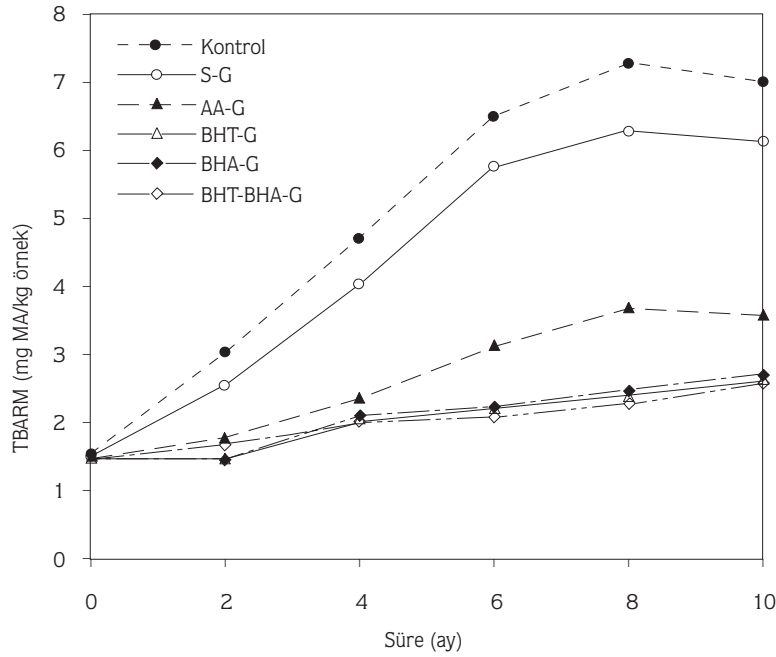
	Dönem ^a		
	1	2	3
Rutubet (%) ^b	71.03	71.50	73.20
Yağ (%) ^b	6.50	6.62	5.06

^a 1 ve 2, Ekim; 3, şubat döneminde avlanan balıklardır.

^b Her bir dönem 2 değerin ortalaması olarak verilmiştir.

Kolyozun 10 aylık depolama süresince belirlenen TBARM değerlerine ait sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Kolyoz örneklerinin TBARM değerleri tüm gruplarda depolama süresine bağlı olarak artmış, su ile glazeli ve kontrol örneklerinde her bir dönemde TBARM değerleri arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Antioksidanlarla glazeli örneklerde dönemler arası artış, AA'li örneklerde 8. aya kadar önemli ($P<0.01$), 8. ve 10. aylar arası önemsiz olmuştur ($P>0.01$). BHT ve BHA ile glazeli örneklerin ilk iki ayında belirlenen TBARM değerleri arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$), BHT'li örneklerde 2. aydan sonra her bir dönem arasındaki fark önemli ($P<0.01$), BHA'lü örneklerde 4. ve 6. ay TBARM değerleri arasındaki fark önemsiz ($P>0.01$), 6. aydan sonra önemli olmuştur ($P<0.01$). En az TBARM değerine sahip BHT/BHA kombinasyonu ile glazeli örneklerde ilk 4 ay, dönemler arası TBARM değerleri arasındaki fark önemli ($P<0.01$), 4. ve 6. ay arası önemsiz ($P>0.01$) ve 6. aydan sonra yine dönemler arası fark önemli bulunmuştur ($P<0.01$) (Şekil 1).

Antioksidan çözeltileri ile glazelemenin, kontrol ve su ile glazeli örneklerle karşılaştırıldığında depolamanın ikinci ayından itibaren TBARM artışını etkilediği belirlenmiştir ($P<0.01$) (Tablo 2). Su ile glazeleme, kontrol örneklerle karşılaştırıldığında malonaldehit oluşumunu engellemiş, 2. ve 4. aylarda aralarındaki fark önemli olurken ($P<0.01$), 6. ayda önemsiz ($P>0.01$), 8. aydan sonra yine önemli olmuştur ($P<0.01$). Su ile glazeli örnekler, antioksidanlı örneklerden daha fazla TBARM değerine sahip olurken, aralarındaki fark her dönem önemli olmuştur ($P<0.01$). Antioksidanlar arasında malonaldehit oluşumunu engellemede 4. aydan itibaren BHT, BHA ve BHT/BHA kombinasyonu ile glazeleme, AA'li örneklerden daha fazla etkili olmuştur ($P<0.01$). Genel olarak antioksidanlarla glazelemenin 10 aylık depolama süresince kolyozda TBARM oluşumunu azaltmada etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 1. Kolyozda depolama süresince belirlenen tiyobarbiturik asit reaktif maddesi değerleri

Süre (ay)	Glazeleme şekli *					
	Kontrol	Su	AA	BHT	BHA	BHT/BHA
0	1.52±0.19	1.52±0.05	1.46±0.05	1.45±0.05	1.46±0.04	1.46±0.06
2	3.02±0.10a	2.54±0.07b	1.76±0.06c	1.44±0.05d	1.44±0.04d	1.65±0.07c
4	4.68±0.13a	4.00±0.12b	2.33±0.08c	1.96±0.06d	2.07±0.05d	1.98±0.07d
6	6.47±0.16a	5.72±0.16a	3.09±0.11b	2.16±0.05c	2.20±0.01c	2.05±0.06c
8	7.22±0.16a	6.23±0.18b	3.63±0.13c	2.34±0.06d	2.42±0.06d	2.23±0.07d
10	6.95±0.20a	6.09±0.18b	3.51±0.12c	2.55±0.06d	2.63±0.06d	2.52±0.06d

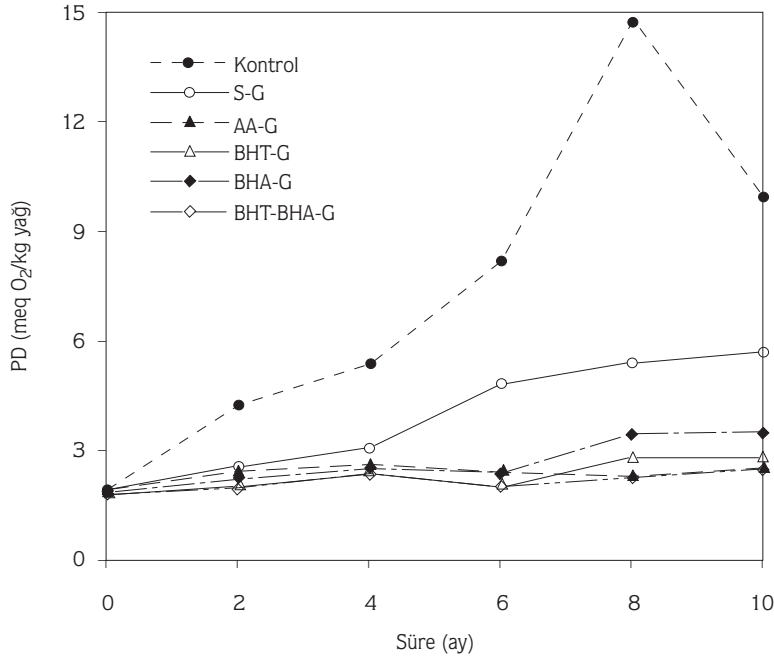
▲ Her bir değer 3 tekrerrür ortalaması ve standart sapması olarak verilmiştir (N=3)

* Her bir satırdaki aynı veya ortak harfi taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemsizdir (P>0.01).

Peroksit değeri üzerine depolama süresinin etkisi kontrol ve su ile glazeli örneklerde her dönemde önemli olmuş (P<0.01) ve depolama süresine bağlı olarak örneklerin PD değişmiştir (şekil 2). Depolama süresi arttıkça glazesiz kontrol örneklerinin PD, 8. aya kadar artmış, bu aydan itibaren düşmüş ve her dönemde dönemler arası PD arasındaki fark önemli bulunmuştur (P<0.01). Su ile glazeli örneklerin peroksit değerleri de depolama süresiyle artmış ve her dönemde dönemler arası fark önemli olmuştur (P<0.01). Antioksidanlarla glazeli örneklerde ise süreye bağlı olarak BHT ve BHA ile glazeli örneklerin PD'nin dönemler arasındaki farkı, ilk dört ayda önemli olmuştur (P<0.01). AA ile glazeli örneklerde 2. 4. 6. ve 10 aylar arasındaki ve 2. ve 8.

aylar arasındaki peroksit değerleri arasındaki fark önemli olmazken (P>0.01), başlangıç PD ile diğer dönemlerdeki sonuçlar arasındaki fark önemli olmuştur (P<0.01). BHT/BHA ile glazeli örneklerde ise başlangıç, 2. ve 6 ay peroksit değerleri arasındaki fark ile 4. 8. ve 10 ay değerleri arasındaki farklar önemsiz olmuştur (P>0.01).

Kolyozun antioksidanlarla glazelenmesi peroksit oluşumu etkilerken, depolamanın her döneminde kontrol örneklerle su ile ve antioksidanlarla glazeli örneklerin PD arasındaki fark önemli olmuştur (P<0.01) (Tablo 3). Su veya antioksidanlarla glazeleminin peroksit oluşumunu engellemedeki etkileri 2. aydan itibaren gözlenmiş, kontrol örnekler ile diğer örneklerin PD arasındaki fark önemli olmuştur (P<0.01). Antioksidan etki ise 4. aydan



Şekil 2. Kolyozda depolama süresince belirlenen peroksit değerleri

itibaren ortaya çıkarak su ile glazeli örnekler ile antioksidanlarla glazeli örnekler arasındaki fark önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Depolamanın 10. ayında kontrol örneklerden sonra en yüksek PD, su ile glazeli örneklerde belirlenmiş, bunu BHA ile glazeli örnekler izlerken, AA, BHT ve BHT/BHA ile glazeleme peroksit oluşumunu aynı düzeyde engellemiştir.

Peroksit oluşumunda oksijen miktarı önemli olmakta ve antioksidanlı çözeltilerle glazeleme yoluyla balığın ortamdaki oksijenle temasının kesilmesi halinde bu oluşumun etkili bir şekilde engellendiği veya geciktirildiği görülmektedir. Kontrol örneklerinde 10. ayda gözlenen

azalış, oksidasyonun yavaşlaması anlamına gelmeyip, oksidasyonun artması ve peroksitlerin ileri düzeyde parçalanmasından kaynaklanmaktadır.

Kolyozda depolama süresince belirlenen SYA miktarları süreye bağlı olarak kontrol ve su ile glazeli örneklerde artmış ve her dönemde SYA miktarları arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$) (Şekil 3). Bu artış en fazla kontrol örneklerinde belirlenirken (%1.64'den %12.18'e) bunu 10. ayda %9.54 ile su ile glazeli grup izlemiştir. Antioksidanlarla glazeli örneklerin hepsinde ilk dört ayda dönemler arası fark önemli bulunurken ($P<0.01$), depolamanın 4., 6., 8. ve 10.

Süre (ay)	Glazeleme şekli*					
	Kontrol	Su	AA	BHT	BHA	BHT/BHA
0	1.86±0.10	1.86±0.09	1.84±0.08	1.80±0.05	1.80±0.05	1.80±0.05
2	4.22±0.26a	2.52±0.14b	2.38±0.13bc	2.00±0.09cd	2.19±0.11bcd	1.92±0.07d
4	5.38±0.34a	3.02±0.13b	2.54±0.14c	2.36±0.07c	2.50±0.09c	2.30±0.08c
6	8.18±0.29a	4.81±0.33b	2.42±0.12c	1.93±0.07c	2.32±0.09c	1.98±0.06c
8	14.74±0.90a	5.40±0.30b	2.26±0.14d	2.80±0.06cd	3.40±0.27c	2.24±0.09d
10	9.94±0.14a	5.69±0.50b	2.48±0.14d	2.81±0.06d	3.48±0.30c	2.48±0.13d

▲ Her bir değer 3 tekrerrür ortalaması ve standart sapması olarak verilmiştir (N=3)

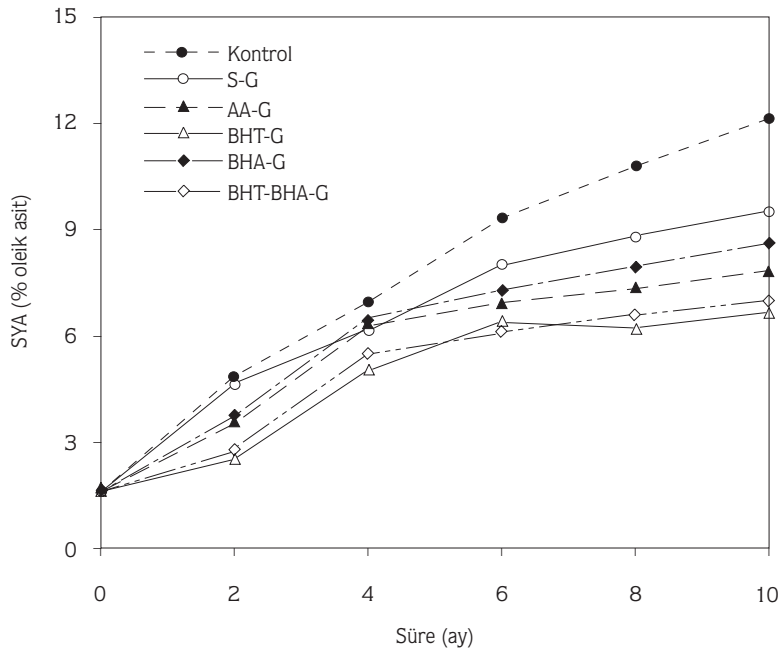
* Her bir satırdaki aynı veya ortak harfi taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemsizdir ($P>0.01$).

Tablo 3. Dondurularak depolanan kolyozun peroksit değerlerine (meq O_2 /kg yağ) değişik antioksidanlarla glazeleminin etkisi▲

aylarında BHT ve BHT/BHA ile glazeli örneklerin SYA miktarları arasındaki dönem farkları önemli olmamıştır ($P>0.01$). AA ve BHA ile glazeli örneklerin SYA miktarları arasındaki dönem farkı ise 4. ve 10. aylarda önemli ($P<0.01$), 4., 6. ve 8. aylarda önemsiz olmuştur ($P>0.01$). Değişik antioksidan çözeltilerine daldırılarak veya su ile glazeleme, kolyozdaki SYA oluşumunu engellemiş ve -18°C 'de 10 ay depolama sırasında SYA oluşumunun kontrol örnekleriyle kıyaslandığında daha az olduğu gözlenmiştir (Tablo 4). Depolamanın 2. ayında kontrol ve su ile glazeli grubun SYA miktarları arasındaki fark önemli olmazken ($P>0.01$), antioksidanlarla glazeli örneklerin SYA miktarlarıyla aralarındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$).

Kontrol örneklerinin SYA miktarları 6. aydan sonra önemli düzeyde artmış ve diğer gruplarla aralarındaki fark önemli olmuştur. Depolamanın 10. ayında, SYA'nin en az miktarları, BHT ve BHT/BHA'lı örneklerde belirlenirken aralarındaki fark önemli olmamış ($P>0.01$), su ve BHA ile glazeli örneklerle aralarındaki fark ise önemli olmuştur ($P<0.01$).

Balıkların dondurularak saklanması sırasında lipidlerde ve özellikle fosfolipidlerde meydana gelen hidroliz sonucu SYA oluşmakta ve bir kısmı otooksidasyonla peroksitlere ve diğer ürünlere parçalanırken, bir kısmı da üründe birikerek miktarı artmaktadır (4, 26). Depolama sıcaklığının, işleme ve ambalajlama şeklinin, antioksidan



Şekil 3. Kolyozda depolama süresince belirlenen serbest yağ asitleri miktarları

Süre (ay)	Glazeleme şekli*					
	Kontrol	Su	AA	BHT	BHA	BHT/BHA
0	1.64±0.22	1.64±0.22	1.64±0.22	1.64±0.22	1.64±0.22	1.64±0.22
2	4.85±0.33a	4.64±0.30a	3.54±0.18b	2.54±0.14c	3.76±0.12b	2.78±0.15c
4	6.97±0.47a	6.16±0.34ab	6.38±0.32ab	5.05±0.25c	6.44±0.34a	5.50±0.31bc
6	9.34±0.45a	8.04±0.40a	6.92±0.28b	6.40±0.18b	7.30±0.15b	6.14±0.06b
8	10.82±0.52a	8.83±0.45b	7.38±0.31cd	6.24±0.25e	7.98±0.19c	6.62±0.80de
10	12.18±0.22a	9.54±0.58b	7.86±0.35cd	6.66±0.30e	8.65±0.24c	7.04±0.11de

Tablo 4. Dondurularak depolanan kolyozun serbest yağ asitleri (% oleik asit olarak) miktarına değişik antioksidanlarla glazelemenin etkisi[▲]

[▲] Her bir değer 3 tekrerrüt ortalaması ve standart sapması olarak verilmiştir (N=3)

* Her bir satırdaki aynı veya ortak harfi taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemsizdir ($P>0.01$).

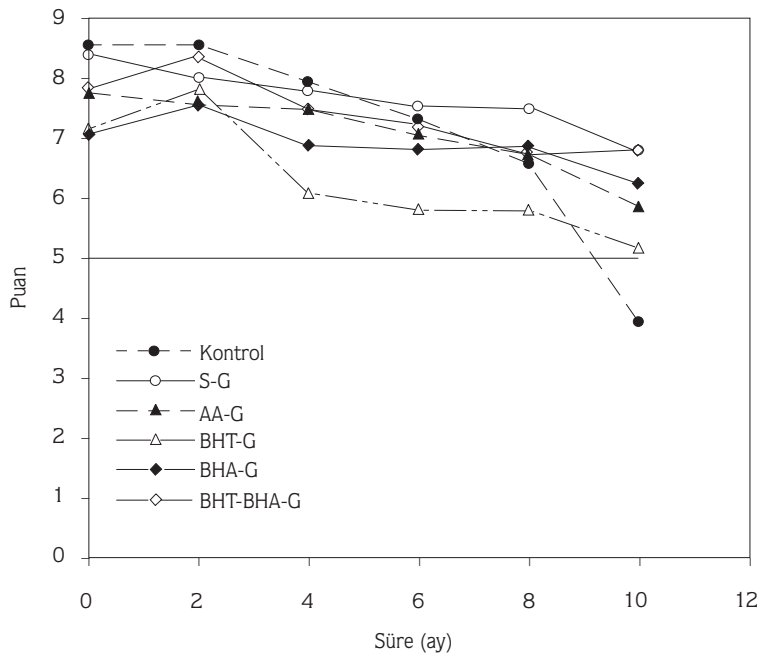
muamelesinin balıklarda SYA oluşumunu azalttığı, diğer araştırmacılar tarafından da ifade edilmektedir (4, 5, 27, 28, 29). Bu çalışmada, SYA oluşumunu azaltmada en etkili antioksidan BHT olurken, bunu BHT/BHA kombinasyonu, AA ve BHA izlemiştir.

Kolyoz örneklerindeki lipid oksidasyonuna depolama süresinin ve su ve antioksidan çözeltileriyle glazelenin pişmiş balık örneklerinin duysal özelliklerine etkisi lezzet ve genel beğenirlik yönlerinden değerlendirilmiştir. Depolama süresine bağlı olarak lezzet için verilen puanlar her grup balık için giderek azalmıştır (Şekil 4). Kontrol grubu 4. aya kadar en beğenilen grup olurken ve dönemler arası fark önemli olmazken ($P>0.01$), bu aydan itibaren beğenisi giderek azalmış, 10. ayda 3.94 ortalama puanla reddedilmiş ve 10. ay lezzet puanı ile önceki dönemlerdeki lezzet puanları arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). Su ile ve AA ile glazeli örneklerde dönemler arası lezzet puanları arasındaki fark 6. aya kadar önemli olmazken ($P>0.01$), 8. ve 10. ay lezzet puanları ile başlangıç puanları arasındaki dönem farkları önemli olmuştur ($P<0.01$). BHT ve BHT/BHA kombinasyonunu içeren örneklerin lezzet puanları dönemlere göre değişmiş, başlangıç ve 10. ay lezzet puanları arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$). BHA ile glazeli örneklerin lezzet puanları arasındaki dönem farkları, 2., 4. ay ve 2., 8. ay hariç önemli olmamıştır ($P>0.01$). Depolama süresince kolyozun lezzetine verilen puanlar ortalaması Tablo 5'de verilmiştir. Lezzet üzerine

antioksidanların etkisi başlangıçta hissedilmiş, kontrol ve su ile glazeli örnekler ile BHT ve BHA ile glazeli örneklerin lezzet puanları arasındaki fark önemli olmuş ($P<0.01$), kontrol, su ile glazeli, AA ve BHT/BHA ile glazeli örneklerin lezzet puanları arasındaki fark ise önemli olmamıştır ($P>0.01$). AA, BHA ve BHT/BHA içeren örnekler lezzet yönünden 10. ayda su ile glazeli örneklerle aynı düzeyde beğenilmiş ($P>0.01$), yalnız su ile glazeli örnekler ile BHT ile glazeli örneklerin ve BHT ile BHT/BHA içeren örneklerin lezzet puanları arasındaki fark önemli olmuştur ($P<0.01$) (Tablo 5).

Kolyoz örneklerinin depolama süresince genel beğenileri Şekil 5'de olduğu gibidir. Kontrol örnekleri genel beğeni yönünden 8. aya kadar beğenilirken, 10. ayda 3.87 puan ortalaması ile reddedilmiştir. Su ile glazeli örnekler en çok beğenilen grup olurken, dönemler arası fark 8. aya kadar önemsiz ($P>0.01$), 10 ay ile diğer dönemler arası fark ise önemli olmuştur ($P<0.01$). Antioksidanlarla glazeli örneklerin hepsinin genel beğenileri ilk iki dönem arasında farklı olmazken ($P>0.01$), 4. ayda BHT ve BHT/BHA'lı örneklerin genel beğenileri bir önceki döneme göre azalmış ($P<0.01$), diğer grupların ise değişmemiştir.

Kolyoz örneklerinin değişik antioksidanlarla glazelenmesi, genel beğeniyi depolama başlangıcından itibaren etkilemiştir (Tablo 6). Başlangıçta BHA ile glazelenen örneklere verilen düşük puanlar ile kontrol, su ile glazeli ve BHT/BHA ile glazeli örneklere verilen puanlar



Şekil 4. Kolyozda depolama süresince belirlenen lezzet puanları

Süre (ay)	Glazeleme şekli*					
	Kontrol	Su	AA	BHT	BHA	BHT/BHA
0	8.54 a	8.40 a	7.74 ab	7.13 b	7.06 b	7.80 ab
2	8.54 a	8.00 bc	7.54 c	7.80 bc	7.60 c	8.34 ab
4	7.94 a	7.80 a	7.47 ab	6.07 c	6.87 b	7.47 ab
6	7.34 a	7.54 a	7.07 a	5.80 b	6.80 ab	7.20 a
8	6.60 ab	7.50 a	6.73 ab	5.80 b	6.87 a	6.73 ab
10	3.94 c	6.80 a	5.87 ab	5.17 b	6.26 ab	6.80 a

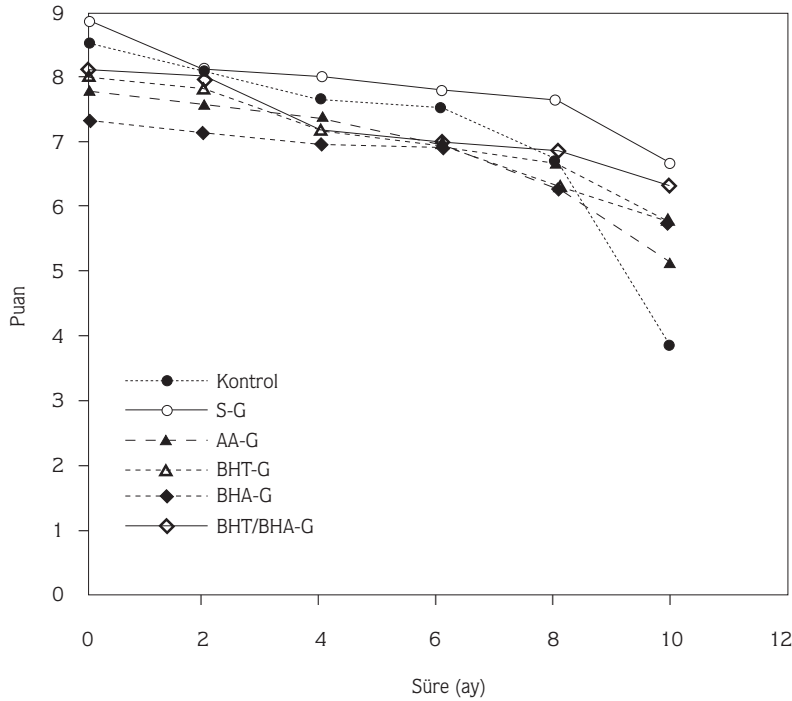
▲ Her bir değer 3 tekrerrör ortalaması olarak verilmiştir (N=3)

* Her bir satırdaki aynı veya ortak harfi taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemsizdir (P>0.01).

arasındaki fark önemli olmuştur (P<0.01). Depolamanın 4. ayında su ile glazeli örnekler en yüksek puanlar verilirken kontrol ve AA'li örneklerle aralarındaki fark önemsiz (P>0.01), BHT, BHA ve BHT/BHA'lı örneklerle aralarındaki fark ise önemli olmuştur (P<0.01). Antioksidanlarla glazeli örneklerin genel beğeni puanları arasındaki fark 4. aydan 10. aya kadar önemli olmazken (P>0.01), 10. ayda AA'li örnekler kontrol örneklerden sonra en düşük puan ortalamasıyla diğer örneklerle aralarındaki fark önemli olmuştur (P<0.01). Yine 10. ayda, su ile glazeli ve BHT/BHA ile glazeli örnekler en yüksek puanları almışlar ve aralarında fark görülmezken (P>0.01), diğer gruplarla aralarındaki fark önemli olmuştur (P<0.01).

Lezzet ve genel beğeni yönlerinden antioksidanlarla glazelenen örneklerde depolamanın ilk dönemlerinde antioksidan kokusu hissedildiği belirtilirken ilerki dönemlerde bu kokunun hissedilmediği panelistlerce ifade edilmiştir. Antioksidan çözeltisine daldırılarak dondurulan balıklarda antioksidanların duyuşal yönden koruyucu etkileri olduğu ve kimyasal analiz sonuçları ile duyuşal değerlendirme sonuçlarının paralellik gösterdiği, fakat geçici bir koku ve tada neden olarak duyuşal beğeni etkiledikleri diğer araştırmacılar tarafından da ifade edilmektedir (2, 12, 30).

Sonuç olarak, yağlı ve kara etli bir balık olan kolyozda donmuş depolama sırasında kalite kaybına neden olan



Şekil 5. Kolyozda depolama süresince belirlenen genel beğeni sonuçları

Süre (ay)	Glazeleme şekli*					
	Kontrol	Su	AA	BHT	BHA	BHT/BHA
0	8.53 a	8.86 a	7.80 ab	8.00 ab	7.33 b	8.13 a
2	8.13 a	8.13 a	7.60 bc	7.87 ab	7.13 c	8.00 ab
4	7.67 ab	8.00 a	7.40 ab	7.27 b	7.00 b	7.20 b
6	7.53 a	7.80 a	6.93 b	7.00 b	6.93 b	7.00 b
8	6.73 b	7.67 a	6.27 b	6.33 b	6.67 b	6.87 b
10	3.87 d	6.67 a	5.13 c	5.80 b	5.73 b	6.33 a

▲ Her bir değer 3 tekrerrür ortalaması olarak verilmiştir (N=3)

* Her bir satırdaki aynı veya ortak harfi taşıyan ortalamalar arasındaki fark önemsizdir (P>0.01).

lipid oksidasyonunu geciktirmek amacıyla antioksidan çözümleriyle veya sadece suyla glazeleme etkili olmaktadır. Su ile glazelenen örnekler, 10. ayda duyusal olarak hala beğenilen bir grup olmasına karşın, TBARM, PD ve SYA miktarlarına göre oksidatif bozulma diğer antioksidanlarla glazeli örneklerden daha ileri durumdadır. Antioksidanlarla glazeleme ise lipid oksidasyonunu hem kimyasal, hem duyusal yönden

geciktirmede etkili olmaktadır. Glaze tabakasında yer alan AA, BHT, BHA ve BHT/BHA kombinasyonu oksidatif reaksiyonları geciktirmiştir. Fakat depolama süresine bağlı olarak bu gruplarda da oksidatif reaksiyonlar artmıştır. Zamanla glaze tabakasında oluşan incelmenin (12, 19) ve ortamdaki antioksidanların harcanmasından dolayı (5, 9, 13) oksidatif reaksiyonların başladığı diğer araştırmalarda da ifade edilmektedir.

Tablo 6. Dondurularak depolanan kolyozun genel beğenirliğine değişik antioksidanlarla glazeleminin etkisi▲

Kaynaklar

1. Yu, T.C., Landers, M.K. and Sinnhuber, R.O. 1969. Storage life extension of refrozen silver salmon steaks. *Food Technol.*, 23, 106-108.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Hwang, K.T. and Regenstein, J.M. 1988. Protection of menhaden mince lipids from rancidity during frozen storage. *J. Food Sci.*, 54, 1120-1124.
6. Hultin, H.O. 1994. Oxidation of lipids in seafoods. in: *Seafoods: Chemistry, Processing Technology and Quality*. Shahidi, F. and Botta, J.R. (Eds.), Blackie Academic & Professional, pp. 49-74.
7. Mendenhall, V.T. 1972. Oxidative rancidity in raw fish fillets harvested from Gulf of Mexico. *J. Food Sci.*, 37, 547-550.
8. Hultin, H.O. 1992. Biochemical deterioration of fish muscle. in: *Quality Assurance in the Fish Industry*. Huss, H.H. (Ed.), Elsevier Sci. Publishers B.V., New York, pp. 125-138.
9. Khayat, A. and Schwall, D. 1983. Lipid oxidation in seafood. *Food Technol.*, July, 130-140.
10. Labuza, T.P. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, 2, 355.
11. Sikorski, Z.E. 1990. *Seafood: Resources, Nutritional Composition and Preservation*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, p. 288.
12. 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.
13. 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.
14. Garthwaite, G.A. 1992. Chilling and freezing of fish. in: *Fish Processing Technology*. Hall, G.M. (Ed.), Balckie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, U.K., pp. 89-112.
15. Josephson, D.B., Lindsay, R.C. and Stuibler, D.A. 1985. Effect of handling and packaging on the quality of frozen whitefish. *J. Food Sci.*, 50, 1-4.

16. Suzuki, H., Wada, S., Hayakawa, S. and Tamura, S. 1985. Effects of oxygen absorber and temperature on w-3 polyunsaturated fatty acids of sardine oil during storage. J. Food Sci., 50, 358-360.
17. 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.
18. Freeman, K. 1992. Frozen seafood. Meat and Poultry. March, 14-17.
19. Hultin, H.O. 1995. Role of membranes in fish quality. in: Fish Quality-Role of Biological Membranes. Jensen, F. (Ed.), Nordic Council of Ministers, Copenhagen, pp. 13-35.
20. Soyer, A. 1995. Dondurulmuş Kolyoz (*Scomber japonicus*) Balıklarında Lipid Oksidasyonu Üzerine Bazı Antioksidanların ve Vakum Paketlemenin Etkisi. Doktora Tezi. Ankara Üniv. Fen Bil. Enst. Gıda Mühendisliği Böl. Ankara.
21. Lees, R. 1975. Food Analysis. Analytical and Quality Control Methods for the Manufacturer and Buyer. 3rd Ed., Leonard Hill Books, London, p. 245.
22. Bligh, E.G. and Dyer, W.J. 1959. A rapid method for total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol., 37, 911.
23. Ke, P.J., Cervantes, E. and Rbles-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.
24. AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists. IAC, Arlington, Virginia, 22201, 969.17, 969.33.
25. Düzgüneş, O., Kesici, T., Kavuncu, O., Gürbüz, F. 1987. Araştırma ve Deneme Metodları. A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, No. 1021, Ankara, 381 s.
26. Olley, J. and Duncan, W.R.H. 1965. Lipids and protein denaturation in fish muscle. J. Sci. Food and Agric., 16, 99-105.
27. 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.
28. Ke, P.J., Nash, D.M. and Ackman, R.G. 1977. 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.
29. Kundakçı, A. 1979. Haskefal (*Mugil cephalus* L.) ve sazan (*Cyprinus carpio* L.) balıklarının dondurularak saklanması sırasında lipidlerdeki değişimler. Doktora Tezi, Ege Üniv., Ziraat Fak., Bornova, İzmir.
30. Liljemark, A. 1964. Cold storage of retail-packed fillets of mackerel and herring. Food Technol., March, 12-124.