

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI SICAKLIK VE SÜRELERDE DONDURMA İŞLEMİNİN HAMSİ
BALIĞINDA YAĞ OKSİDASYONUNA ETKİLERİ**

İŞİN AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

2011

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI SICAKLIK VE SÜRELERDE DONDURMA İŞLEMİNİN HAMSİ
BALIĞINDA YAĞ OKSİDASYONUNA ETKİLERİ**

İŞİN AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**Bu tez 2009.02.0121.030 Proje numarasıyla, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel
Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

2011

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SICAKLIK VE SÜRELERDE DONDURMA İŞLEMİNİN HAMSİ
BALIĞINDA YAĞ OKSİDASYONUNA ETKİLERİ

İŞİN AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez/...../2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (.....) not takdir edilerek
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU

Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Yrd. Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA

ÖZET

FARKLI SICAKLIK VE SÜRELERDE DONDURMA İŞLEMİNİN HAMSİ BALIĞINDA YAĞ OKSİDASYONUNA ETKİLERİ

Işın AYDIN

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU

Mayıs 2011, 62 Sayfa

Bu çalışmada balık kalitesi açısından en uygun dondurma sıcaklığının belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklık ve sürelerde dondurma işleminin hamsi balığının depolanması süresince yağ oksidasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır.

Antalya balık halinden en taze şekilde temin edilen hamsi balıkları en kısa sürede buzlu kasalar içinde laboratuara ulaştırılmış; laboratuarda dondurma işlemi öncesi taze balıkların analizleri gerçekleştirilmiştir. Balıklar 3 farklı gruba ayrılmıştır. Birinci grup -20 °C’de, ikinci grup -40 °C’de, 3. grup ise -80 °C’ de dondurulmuştur. Dondurma esnasında termocouple yardımıyla termal merkez sıcaklığı ölçülerek donma süresi ve donma hızı hesaplanmıştır. Dondurulmuş balıklar -18 °C’de 6 ay depolanmıştır. Depolama sırasında ayda bir olmak üzere balıklar depodan alınıp, çözündürüldükten sonra balık yağında oksidasyon düzeyi belirlenmiştir. Analizler iki paralelli yürütülmüş ve denemeler iki tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

Donma hızı en yüksek 3.12 cm/sa olarak -80 °C’ de dondurma işlemi ile elde edilmiş; buna bağlı olarak en düşük donma süresi 0.48 saat olarak -80 °C’ de dondurulan hamsilerde görülmüştür. Peroksit değeri depolama süresince önemli ($p<0.01$) artışlar göstermiştir. En düşük peroksit değerleri -80 °C’ de dondurulan hamsilerde belirlenmiştir. TBA değerleri depolama süresinde önemli artışlar ($p<0.01$) göstermiştir. Depolama süresi sonunda TBA değerleri -20°C, -40°C ve -80°C’de dondurulmuş

örneklerde sırasıyla 13.32 ± 1.15 , 12.88 ± 0.71 , 9.04 ± 0.41 mgMDA/kg olarak belirlenmiştir. Para-anisidin değerine ait bulgulara oksidasyonun engellenmesinde en başarılı sonuç 6 aylık depolama süresinin sonunda $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de dondurulan hamsi örneklerinde belirlenmiş ve 14.92 ± 0.02 değerini almıştır. Konjugedien değerleri depolama boyunca önemli derecede ($p<0.01$) artmıştır. En düşük değerler $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de dondurulan hamsilerde görülmüştür. Serbest yağ asitliği değerleri bakımından $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de dondurulan örneklerde istatistiksel olarak fark bulunmamıştır. En düşük serbest yağ asitliği değerleri $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dondurulan hamsilerde izlenmiştir.

Araştırma sonucunda balık kalitesi açısından oksidasyonun önlenmesinde en uygun dondurma sıcaklık derecesi $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Farklı dondurma sıcaklığı uygulamalarında hamsi balığının yenilebilir özelliğini kaybetmeden 5 ay muhafaza edilebileceği anlaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Dondurma, dondurarak depolama, dondurma süresi, dondurma hızı, dondurma metodu, hamsi

JÜRİ: Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU (Danışman)

Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Yrd. Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA

ABSTRACT

EFFECTS OF FROSTING PROCEDURE IN DIFFERENT TEMPERATURES AND PERIODS ON OIL OXIDATION OF ANCHOVY

Işın AYDIN

M. Sc. Thesis. in Department of Food Engineering

Adviser: Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU

May 2011, 62 Pages

In this study effects of frosting in different temperatures and periods on oil oxidation during storage of anchovy are explored in order to determine the most proper frosting temperature in terms of fish quality.

Anchovies, freshly supplied from Antalya fish market, were delivered to laboratory in the iced cases in the shortest time; the fresh fishes were analyzed in the laboratory before frosting procedure. Fishes were split into 3 different groups. The first group was frosted in -20°C , the second group in -40°C , and the third group in -80°C . Freezing time and freezing speed were calculated by measuring thermal center temperature via thermocouple during frosting. Frozen fishes were stored in -18°C for 6 months. During storage fishes were taken from storeroom once a month and after thawing oxidation level in fish oil was determined. Analyses were executed in two parallels and trials were performed two times.

The highest freezing speed was achieved in frosting procedure in -80°C as 3.12 cm/h; and therefore the shortest freezing time was seen in the anchovies frosted in -80°C as 0.48 hour. Peroxide value showed important increase ($p<0.01$) during storage. The lowest peroxide values were determined in the anchovies frosted in -80°C . TBA values showed important increase ($p<0.01$) during storage. In the end of storage period TBA values were determined as 13.32 ± 1.15 , 12.88 ± 0.71 , 9.04 ± 0.41 mgMDA/kg respectively in the samples frosted in -20°C , -40°C ve -80°C . The most successful result in

preventing oxidation in the findings regarding para-anisidine value was determined in anchovy samples frosted in -80 °C in the end of 6 month storage period and it got the value 14.92±0.02. Conjugated diene values significantly increased ($p<0.01$) during storage. The lowest values were seen in the anchovies frosted in -80 °C. There were no difference found statistically in the samples frosted in -20°C and -40°C in terms of free fatty acidity values. The lowest free fatty acidity values were observed in the anchovies frosted in -40 °C.

As a result of the study it was determined that the most proper frosting temperature is -80 °C in order to prevent oxidation in terms of fish quality. In applications of different frosting temperatures it is seen that anchovy can be stored for 5 months without losing its edibleness.

KEY WORDS: Frosting, storage by frosting, freezing time, freezing speed, frosting method, anchovy

JURY: Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU (Adviser)

Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Yrd. Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA

ÖNSÖZ

Su ürünleri yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitleri içerikleri nedeniyle oksidasyona karşı oldukça hassastırlar. Bu nedenle dondurma ve dondurulmuş depolanmaları sırasındaki koşullara bağlı olarak başta oksidasyon olmak üzere kalite kayıpları meydana gelmektedir. Ülkemizde en çok avlanan ve tüketilen bir balık türü olan hamsi, aynı zamanda yağlı bir balık türüdür. Çoğunlukla taze olarak tüketilmekte olup, tüketim fazlası hamsi balıkları dondurularak muhafaza edilmektedir. Balıkların dondurulması işleminde genellikle evlerde -18 ila -20°C, ticari olarak -30 ila -35°C sıcaklıklar uygulanmaktadır. Bu araştırmada 3 farklı sıcaklıkta dondurma işlemi gerçekleştirilerek, balık kalitesi açısından en uygun dondurma sıcaklık derecesi belirlenmiştir. Böylece balıklarda kalite kaybını en aza indirecek yöntemin kullanılması önerilmiş, hem ekonomik hem de insan sağlığı açısından optimum fayda sağlaması amaçlanmıştır.

Çalışmamın gerçekleşmesinde her türlü desteklerini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Nalan Gökoğlu'na, yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Pınar Yerlikaya'ya; araştırmamı maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi yetkili çalışanlarına ve beni özenle yetiştiren aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI.....	9
2.1. Dondurma.....	9
2.1.1. Dondurma süreci.....	9
2.1.2. Donma süresi.....	10
2.2. Dondurma Yöntemleri.....	10
2.2.1. Hava üfleli dondurucularla dondurma	10
2.2.2. Plakalı dondurucularla dondurma.....	11
2.2.3. Daldırarak dondurma.....	12
2.2.4. Kriyojenik sıvılarla dondurma.....	12
2.3. Dondurma İşleminin Fiziksel Açıklaması.....	13
2.3.1. Buz oluşumu.....	13
2.3.2. Buz kristali boyutu.....	14
2.3.3. Hacimdeki değişim.....	14
2.3.4. Dondurma işleminin tamamlanması.....	14
2.4. Dondurma İşleminin Fizikokimyasal Yönleri.....	14
2.4.1. Dondurma esnasında bileşim ve pH değişiklikleri.....	14
2.4.2. Dondurulmuş gıdalarda fizikokimyasal değişiklikler.....	15
2.4.3. Dondurma, dondurarak saklama ve çözündürmenin renk, görünüş ve tüketici kabulü üzerine etkileri.....	16
2.4.4. Dondurma, dondurarak depolama ve çözündürmenin lezzet üzerine etkileri.....	17

2.4.5. Dondurma, dondurarak depolama ve çözündürmenin besin değeri üzerine etkileri.....	17
2.5. Dondurmanın Biyokimyasal Yönleri.....	18
2.5.1. Ölüm sonrası glikoliz	18
2.5.2. Kas proteininin doğal yapısının bozulması (denatürasyon).....	19
2.5.3. Lipid oksidasyonu.....	22
2.5.3.1. Lipid oksidasyonunun aşamaları.....	22
2.5.4. Lipid hidrolizi.....	27
2.6. Dondurulmuş Ürünlerin Raf Ömrü.....	28
3. MATERYAL VE METOT.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.2. Metot.....	29
3.2.1. Donma hızı ve donma süresinin belirlenmesi	29
3.2.2. Tiobarbitürik asit (TBA) değerinin belirlenmesi	29
3.2.3. Serbest yağ asitliği tayini.....	30
3.2.4. Para-anisidin değerinin belirlenmesi.....	30
3.2.5. Konjuge dien değerinin belirlenmesi.....	30
3.2.6. Peroksit değerinin belirlenmesi.....	31
3.2.7. İstatistik analiz.....	31
4. BULGULAR.....	32
4.1. Donma Süresi ve Donma Hızına Ait Bulgular.....	32
4.2. Peroksit Değerine Ait Bulgular.....	32
4.3. Tiobarbutirikasit (TBA) Değerine Ait Bulgular.....	36
4.4. Para-anisidin Değerine Ait Bulgular.....	39
4.5. Konjugedien Değerine Ait Bulgular.....	42
4.6. Serbest Yağ Asitliği Değerine Ait Bulgular.....	45
5. SONUÇ.....	50
6. KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

FT	Gıdaların donma noktası
MDA	Malonaldehit
mEq	Miliequivalent
p-Av	Para-anisidin
PUFA	Çoklu doymamış yağ asitleri
RF	Gıdaların donma oranı
TBA	Tiyobarbitürik asit
TBARS	Tiyobarbitürik asit reaksiyonu veren bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Oksidasyonun birinci aşaması.....	23
Şekil 2.2. Lipidoksidasyonun aşamaları.....	23
Şekil 2.3. Otooksidasyon sırasında konjuge yapı oluşumu.....	24
Şekil 2.4. Otooksidatif tepkimeler sırasında ketonların oluşumu.....	24
Şekil 2.5. Otooksidatif tepkimelerle bağlı ve serbest aldehitlerle, alkol ve asitlerin oluşması.....	25
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18°C’de depolanan hamsi balığı peroksit değerlerindeki değişimler.....	33
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18°C’de depolanan hamsi balığı TBA değerlerindeki değişimler.....	37
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18 °C’de depolanan hamsi balığı p-Av değerlerindeki değişimler.....	41
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18 °C’de depolanan hamsi balığı konjugedien değerlerindeki değişimler	43
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18 °C’de depolanan hamsi balığı serbest yağ asitliği değerindeki değişimler.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Hamsi balığının depolama süresindeki peroksit değerleri.....	33
Çizelge 4.2. Hamsi balığının depolama süresindeki peroksit değerine ait varyans analiz sonuçları.....	34
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının peroksit değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	34
Çizelge 4.4. Hamsi balığının depolama süresindeki TBA değerleri.....	36
Çizelge 4.5. Hamsi balığının depolama süresindeki TBA değerine ait varyans analiz sonuçları.....	37
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının TBA değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	38
Çizelge 4.7. Hamsi balığının depolama süresindeki p-Av değerleri.....	40
Çizelge 4.8. Hamsi balığının depolama süresindeki p-Av değerine ait varyans analiz sonuçları.....	41
Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının para-anisidin değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	42
Çizelge 4.10. Hamsi balığının depolama süresindeki konjugedien değerleri.....	43
Çizelge 4.11. Hamsi balığının depolama süresindeki konjugedien değerine ait varyans analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının konjugedien değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	44
Çizelge 4.13. Hamsi balığının depolama süresindeki serbest yağ asitliği değerleri.....	46
Çizelge 4.14. Hamsi balığının depolama süresindeki serbest yağ asitliği değerine ait varyans analiz sonuçları	47
Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının serbest yağ asitliği değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları.....	48

1. GİRİŞ

Balık eti zengin protein içeriği ve yapısında bulunan çoklu doymamış yağ asitleri ile vücudun temel besin maddeleri ihtiyacını karşılaması, insan fizyolojisi ve metabolik fonksiyonları üzerine olumlu etki yapması yönüyle önemli besin maddeleri arasında gösterilmektedir. Kardiyovasküler hastalıklarda, diyabet, kanser, astım, alzheimer, migren, eklem romatizmaları, şeker hastalığı, yüksek kolesterol ve tansiyon gibi pek çok hastalıktan korunmada balık tüketiminin olumlu etkiler sağladığı bildirilmektedir. Balık eti kemik gelişiminde, gözün farklı ışıklara uyum sağlaması ve görebilmesinde, vücudun bağışıklık sisteminin güçlendirilmesinde önemli rolü olan A vitamini; kalsiyumun kemiklere yerleşmesi, kemik sağlığı ve gelişiminde gerekli olan D vitamini ve kanın akışkanlığında görevli K vitamini bakımından oldukça zengindir. Su ürünlerinin bu işlevleri yerine getirebilmesinin başlıca şartı hasattan tüketime kadar uygun şartlarda saklanması ve uygun yöntemlerle işlenmesidir.

Su ürünleri mikrobiyal bozulma, yağların acılaşması, renk, tat ve koku değişimlerinin hızlı ortaya çıktığı ürünler olması nedeniyle kalitesinin korunması ve raf ömrünün artırılması yönünde çalışmaların yürütüldüğü gıdaların başında gelmektedir. Bağ doku yönünden zayıf boşluklu bir et yapısına sahip olması, nem içeriğinin yüksek ve pH değerinin ise nötre yakın olması nedeniyle balık eti bozulmaya karşı çok hassastır. Balık enzimlerinin otolizi ve balık etindeki asit reaksiyonlarının daha az olması nedeniyle otoliz, oksidasyon, yağ hidrolizi ve mikrobiyal bozulma hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Balık etinde bozulmayı önlemek kaliteyi korumak ve raf ömrünü uzatmak amacıyla çeşitli muhafaza teknikleri geliştirilmiştir. Dumanlama, tuzlama, kurutma, marinat, soğukta muhafaza, ısıl işlemlerle konserve ve dondurma teknolojileri bu yöntemlerden bazılarıdır.

Su ürünleri içerdiği çoklu doymamış yağ asitleri besin değeri kayıpları ve gıda kalitesini olumsuz etkileyen lipid oksidasyonuna karşı çok hassastır. Yağ asitlerinin oksidasyona karşı hassasiyeti doymamışlık derecesi ile artmaktadır. Bu nedenle, yaklaşık %20'si çoklu doymamış yağ asitleri olan balık yağında stabilite sorunu ortaya çıkmaktadır. Kalitenin en iyi korunduğu yöntem olan dondurma işleminde, ürünlerin yapısında bulunan serbest su buz kristallerine dönüştürülerek su aktivitesinin yanı sıra

ürün sıcaklığının da düşürülmesi sonucu bozulmaya neden olan kimyasal, biyokimyasal ve mikrobiyolojik aktivite yavaşlatılmaktadır. Suyun mikroorganizmalarca faydalanabilir nitelikte olması için sıvı fazda bulunması gerekir. Dondurma ile ortam mikroorganizmalar için su yönünden elverişsiz olur. Gerek gıda zehirlenmesine neden olan gerekse psikrofil mikroorganizmaların faaliyeti -10 °C'nin altında kesinlikle durmaktadır. Dondurarak muhafazada mikrobiyolojik bozulmanın önlenmesi için en yüksek sıcaklık derecesi -10 °C'dir. Dondurma, mikroorganizmaların ve enzimlerin bozucu fonksiyonlarını kısmen veya tamamen engellemekte; ancak daha önceden oluşmuş bozulmaları düzeltememektedir. İyi şartlarda dondurulmuş balıkları aylarca ve hatta yıllarca bozulmadan saklamak mümkündür. Dondurulmuş balık teknolojisinde en önemli husus balıkların orijinal tat, lezzet, koku ve yapı özelliklerini dondurulmuş durumda da koruyabilmeleridir. Dondurulmuş ürünlerde kimyasal ve enzimatik değişimlerin yavaş da olsa oluşumu engellenememekte, lipid oksidasyonu, protein denatürasyonu, besin kaybı, proteinin elektroforetik özelliklerinde modifikasyon, endojen antioksidan sisteminde kayıp, florasan bileşik gelişimi, ağırlık kayıpları, renk ve tekstürel değişimler gibi kalite kayıpları ortaya çıkmaktadır (Krivchenia ve Fennema 1988; Turhan vd 2006; Lugasi vd 2007).

Dondurma ve çözündürme işlemi kas yapısının stabilitesini bozmakta ve bu durum prooksidanların dağılımına ve lipid oksidasyonu birikimine yol açmaktadır (Schubring 2002). Çözündürme, tekrar dondurma ve depolama işlemleri mekanik dayanıklılığı azaltmakta ve balık kasını bozulmalara karşı daha duyarlı hale getirmektedir (Hurling ve McArthur 1996; Sigurgisladottir vd 2000).

Kaliteli ve uzun süre dayanabilen ürünler elde etmek için işlenecek materyalin taze ve kaliteli olması ve dondurma işleminin tekniğine uygun olarak yapılması zorunludur. Kaliteli bir ürün elde etmek için balıklar avlamadan hemen sonra dondurulmalıdır. Çok hızlı dondurulmuş balıklarda hücre içi suyu, hücre dışına çıkma olanağı bulamadan kristalleşir ve hücre içinde kalır. İri buz kristallerinin oluşması durumunda ekstraktif maddelerin çıkan sıvı ile atılması sonucu, balık eti lezzetsiz, kuru ve değersiz hale gelir (Gökoğlu 2002).

Su ürünlerinin dondurulması, sıcaklığının donma noktasının altındaki derecelere düşürülmesi işlemidir. Bu sıcaklık derecelerinde materyaldeki suyun büyük bir kısmı buza dönüşmektedir. Donma noktası, doku sıvısında çözünmüş farklı maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Balık eti yaklaşık %75-80 oranında su içermektedir. Dondurma ile balıktaki bu mevcut suyun büyük bir kısmı buz haline dönüşmektedir. Balıktaki suyun içerdiği çözünmüş ve kolloidal haldeki maddeler donma noktasını 0°C'nin altına düşürmektedir. Bu sebeple, ürünün donma noktasının düşüklüğü, çözünmüş maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Gıdalardaki su, çok sayıda çözünmüş madde içeren bir çözelti niteliğindedir. Bu nedenle gıdalardaki su belirli bir derecede donmaya başlar, içerdiği erimiş maddelere bağlı olarak birçok kriyohidrik noktadan geçer ve nihayet donma en düşük kriyohidrik derecede sona erer. Ancak, gıdalarda çok sayıda ve değişik miktarlarda çözünmüş madde bulunduğundan, gıdaların donma diyagramlarında belirgin kriyohidrik noktalar fark edilemez. Donmanın tam olarak gerçekleşebilmesi için her gıda maddesinin kendisine özgü son kriyohidrik noktaya kadar soğutulması zorunludur. Su ürünleri -1 ile -3°C'ler arasında donmaya başlar. Dondurma esnasında su yavaş yavaş buza dönüşür ve çözünmüş organik ve inorganik tuzların konsantrasyonunda artış meydana gelir. Bu durum da donma noktasının sürekli baskılanmasına sebep olur. Gerçekte -25°C'de suyun yalnızca %90-95'i donmaktadır. Bunun yanında -1/-5 °C'ler arasında suyun büyük bir kısmı (yaklaşık %75-80) donar. Bu sıcaklık aralığı kritik sıcaklık veya donma zonu olarak bilinir. Dondurma işlemi sırasında buz kristali oluşumu için gerekli sıcaklık aralığı (-1/-5°C) mümkün olduğunca çabuk geçilmelidir böylece büyük buz kristallerinin oluşması ve bunların hücre duvarını tahrip ederek kuruma gibi kalite kayıplarının oluşması önlenmiş olur (Cemeroğlu ve Acar 1986; Sikorski ve Kolakowska 1989; Gökoğlu 2002).

Balığın dondurulması teorik olarak üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşama, ürün sıcaklığının 0°C'nin hemen altına düşünceye kadar geçen süredir. İkinci aşama suyun yaklaşık %75'i donuncaya kadar geçen süredir ki bu sırada sıcaklık düşmez, hemen hemen -1°C'de kalır. Bu aşamaya “termal durma periyodu” denir. Bu süre en çok 2 saat sürmelidir. Üçüncü aşamada dondurmaya devam edildiğinde ürün sıcaklığı hızla düşerek geri kalan suyun donması sağlanır. Biyolojik bir sistemin sıcaklığı 0°C'nin altına indiğinde ilk önce solüsyon süper soğur ve daha sonra çözünmüş maddeler

kristalleşmeye başlar. Buz kristallerinin oluşumu iki aşamada gerçekleşir. İlk önce sıvıda asılı durumda bulunan çözünmeyen partiküllerin çekirdeklenmesi ve ikinci olarak kristal gelişimidir (Gökoğlu 2002).

Dondurulmuş ürünün kalite ve raf ömrünü etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Dondurma sıcaklık derecesi ve buna bağlı olarak donma hızı ve donma süresi bitmiş ürünün kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir.

Donma süresi, materyalin ısı içeriği, termal direnci ve biçimine bağlıdır. Bir ürünün donma süresi, bulunduğu sıcaklık derecesinden, donma noktası altında herhangi bir dereceye kadar düşürmek için geçen süredir. Donma süresinin duyarlı olarak hesaplanması oldukça güçtür. Güçlük, dondurulan ürünün termal niteliklerinin donma sırasında değişmesinden kaynaklanmaktadır. Donma süresini hesaplamaya yarayan bazı eşitlikler geliştirilmiştir. Bu hesaplamalarla dondurucuya yüklenen balık için randımana göre gereksinim duyulan kompresör gücü saptanabilir. Böylece aşırı yüklemenin zararlarından korunmuş olur. Ayrıca yüklenecek ürünün sıcaklığı 0°C civarında olmalıdır. Balık bu dereceden daha yüksek bir sıcaklık derecesinde yüklenirse dondurucu randımanı düşer, donma gecikir ve donma öncesi bozulma hızlanır. Bunu önlemek için balığı bir ön soğutucuda, en iyisi su-buz karışımı içerisinde istenen düzeyde soğutmak gereklidir. Dondurma sırasında donma hızının anlaşılmasında sıcaklık ölçümü termal merkezde yapılmalıdır. Bu amaçla özel sondaları olan termokupullar kullanılmaktadır. Donma süresi dondurucu tipine, dondurma sırasında uygulanan sıcaklık derecesine, hava üfleme soğutucularda havanın akış hızına, balığın başlangıç sıcaklığına, ambalaj kalınlığına, ambalajın şekline, balığın soğutucu ile temas eden yüzey büyüklüğüne ve yoğunluğuna, balığın yağlı ya da yağsız oluşuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Wheaton ve Lawson 1985; Gökoğlu 2002).

Donma hızı, dondurulan materyalin merkez noktasından yüzeye olan uzaklığın, bu merkezin sıcaklık derecesinin 0°C'ye düşmesi için geçen süreye oranı olarak tanımlanmaktadır. Donma hızının hesaplanmasında, merkez noktanın yüzeye olan en kısa mesafesinin alınması esastır. Et ve balıkların dondurulmasında -35/-45°C'de dondurma ve -20\ -22°C'de depolama önerilmektedir (Gökoğlu 2002).

Dondurularak depolanan balıklarda kalite kaybına neden olan önemli bir faktör lipidlerdeki değişimlerdir. Bu değişimler lipoliz, lipid oksidasyonu ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerle lipid olmayan bileşiklerin reaksiyonunu kapsamaktadır. Endojen balık lipazları düşük sıcaklıklara nispeten dirençli olduklarından dondurulmuş dokularda aktif halde bulunurlar. Dondurulmuş depolama sırasında lipolizis sonucu serbest yağ asitlerinin miktarında artış olur. Dondurulmuş balıktaki lipid oksidasyonu ise duyuusal, fonksiyonel ve besinsel özelliklerinde olumsuz değişimlere neden olmaktadır (Garthwaite 1992).

Balık etinde bulunan yağlar çoklu doymamış yağ asidi (PUFA) ağırlıklıdır. Hayvansal organizmada ancak tek çift bağlı doymamış yağ asitleri sentezlenebilmektedir. Birden fazla doymamış çift bağa sahip olan linoleik ve α linolenik asit gibi yağ asitlerinin mutlaka dışardan alınması gerekmektedir. Doymamış yağ asidi çift bağın yerine göre metil grubundan başlayarak omega-3, omega-6 ve omega-9 adlarını almaktadır. Elzem yağ asitleridir. Birçok faydasının yanı sıra omega-3 yağ asitleri besin değeri kayıpları ve gıda kalitesini olumsuz etkileyen lipid oksidasyonuna karşı çok hassastır. Yağ asitlerinin oksidasyona karşı hassasiyeti doymamışlık derecesi ile artmaktadır. Bu nedenle yaklaşık %20'si PUFA olan balık yağında stabilite sorunu ortaya çıkmaktadır. Taze balıkta prooksidatif ve oksidatif faktörler denge halindedir. Antioksidan enzimler, aminoasitler, peptidler, askorbik asit, karotenoid ve fenolik bileşikler balığın doğal yapısında yer almakta, ancak ölüm sonrası metabolizma kendini olumsuz etkilerden koruyamamaktadır (Bragadottir 2001). Balık eti, beslenme sürecinde ve endojen antioksidanların sayesinde lipid oksidasyonundan korunmaktadır. Hamre ve Sandnes (2003) endojen antioksidanlardan glutathionun suda, ubiquinon yağ fazında yer aldığını belirtmektedir. α - tokoferol, balık yağında bulunan tek tokoferoldür ancak konsantrasyonu düşüktür (Kulas vd 2002).

Oksidasyon ile meydana gelen serbest radikaller çok reaktiftirler ve yarılanma ömürleri çok kısadır. Yapılarında bir veya birden fazla eşleşmemiş elektron bulunmaktadır (Beyer 1963). Bu nedenle sürekli reaksiyona girecek bileşikler arayışındadırlar. Oksidasyon reaksiyonu serbest radikallerle katalizlenmekte, bir kere

katalizlendiğinde ise, özellikle PUFA'da oksidasyon zincir halinde ilerlemektedir (German 1997).

Çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu da üç safhadan oluşmaktadır; başlangıç, yayılma ve sonlanma aşamalarıdır. Başlangıç fazında moleküler oksijen çoklu doymamış yağ asitleri ile birleşerek peroksit ve serbest radikalleri oluşturmaktadır. Başlangıç aşamasının reaktif ürünleri diğer lipid molekülleri ile bir araya gelerek başka reaktif bileşikler meydana getirmektedir. Aktif metilen grupları varlığında peroksitler de stabil olamamakta, dihidroperoksitlere ve ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmektedir. Doymamış aldehitler ve ketonlar ileri otooksidasyona maruz kalmakta ve kabul edilmeyen kötü kokulara yol açan uçucu bileşikler meydana gelmektedir (Hsieh ve Kinsella 1989; Kanner ve Rosenthal 1992; Yanishlieva ve Marinova 2001; Kolanowski vd 2007).

Yağların hava, ışık, sıcaklık gibi çevresel faktörlere maruz kalmasıyla birlikte arzu edilmeyen tat, ransid koku, renk ve besin değerlerinde kayıplar, hatta toksik bileşikler ortaya çıkmaktadır (Kanner ve Rosenthal 1992; Shaidi ve Wanasundara 2002; Alonso vd 2007). Serbest radikaller oksijenle reaksiyona girerek hidroperoksitleri oluşturmaktadır. Hidroperoksitler gibi birincil oksidasyon ürünlerinin tat ve kokusu bulunmamasına rağmen, yıkım ürünleri olan aldehitler, ketonlar, alkoller ve hidrokarbonlar kuvvetli tat ve kokuya sahiptirler (Hras vd 2000). Birçok ikincil oksidasyon ürünü yüksek reaktivliğe sahip olup in vivo oksidatif zincir prosesleri başlatmaktadır. Bu durum da kanser, arterosklerosis, kalp ve alerjik reaksiyonlara yol açmaktadır (Yanishlieva ve Marinova 2001).

Lipid oksidasyonunun belirlenmesi için serbest radikal konsantrasyonunu belirlemek yerine para-anisidin değeri, TBA analizleri, peroksit değeri, konjugedien değerleri ile lipid oksidasyonu araştırılmaktadır (Lee vd 2007).

Çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyonu ile ürünün UV absorbansı artmaktadır. Metilenle sonlanmış dienleri ve polienleri içeren lipidler, izomerizasyon ve konjuge oluşumu nedeniyle oksidasyon sırasında çift bağ pozisyonunda kayma

göstermektedirler. Konjuge dienler 232-234 nm, trienler ise 268 nm dalga boyunda absorbands vermektedirler (Weber vd 2008). Oksidasyonun ilk aşamalarında oksijen alımı ve peroksit oluşumuyla birlikte konjuge dien ve trienlerin miktarı artmaktadır (Shadi ve Wanasundara 2002). Anisidin değeri ile yağların oksidatif ransiditesi deneysel olarak belirlenmektedir. Doymamış yağ asitleri, özellikle konjuge dienaller ve 2-alkenaller gibi ikincil oksidasyon ürünleri hakkında fikir vermektedir. Çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyonunun ikincil ürünlerinden biri olan malonaldehit miktarı oksidasyonun ilerlemesi ile birlikte artış göstermektedir. Ortama eklenen TBA reaktifi ile malonaldehit kompleks oluşturarak renk vermektedir (Lee vd 2007). Peroksit değeri düşük yağlar ve PUFA için anisidin değerinin belirlenmesi daha kullanışlıdır (Labrinea vd 2001).

Kalite kaybına neden olan lipid oksidasyonu, özellikle yağlı balık türlerinde önemlidir. Balıklardaki lipid oksidasyonu yağların doymamışlık dereceleri, fosfolipid miktarı, balığın yağ asitleri kompozisyonu, balıktaki lipidlerin dağılımı, dokudaki aktivatör ve inaktivatörlerin varlığı (hem pigmenti, metal iyonlar, oksidatif enzimler, tokoferol, karotenoid gibi doğal maddeler), depolama sıcaklığı ve süresi, dondurma öncesi balığın sıcaklığı ve bekletilme süresine, oksijen varlığı, paketlenme materyali ve ışık varlığı gibi durumlardan etkilenmektedir (Soyer ve Şahin 1999).

Yağlı balık türleri oksidasyona oldukça hassastırlar ve bu nedenle onların dondurulması ve dondurulmuş depolaması özel önem gerektirmektedir. Hamsi balığı ülkemizde en fazla avlanan yağlı bir balık türüdür. Hamsi ülkemiz sularında özellikle Karadeniz’de kış aylarında gırgır adı verilen çevirme ağlarıyla avlanan doğal ürünümüzdür. Hamsinin boyu 18-20 cm’e kadar büyüyebilir. Hamsiler kabaca üçüncü beslenme basamağında zooplankton ile beslenirler. Bununla birlikte bazı hamsilerin diyetinde fitoplanktonlar da yer alır (Bingel vd 1996). Hamsi ekolojik ve biyolojik özelliklerinden dolayı çok miktarda avlanır. Türkiye’de avlanan su ürünlerinin yaklaşık %50’sini hamsi oluşturmaktadır. Ancak 3-4 ay gibi kısa bir periyotta av veren hamsinin önemli bir kısmı balık unu ve yağı şeklinde değerlendirilmektedir. Çok değerli bir hayvansal protein kaynağı olan hamsinin uzun süreli saklanması dondurma en iyi yöntemlerden birisidir. Hamsi balığı çoğu zaman dondurularak saklanmaktadır. Bu

araştırmada hamsi balığının farklı sıcaklık ve sürelerde dondurulmasının ardından depolama esnasında yağ oksidasyonundaki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Dondurma

Dondurma, kas dokularında buz kristallerinin oluşması ve sonra çekirdeklenme ve büyüme süreçlerinden oluşur. Bu süreçler, farklı donma oranlarının temellerini ve et kalitesi üzerindeki ardıl etkileri oluşturur. Et, sıcaklığı donma noktasının altına düştüğünde ve gizli ısı (yani kristal oluşumu sırasında evre değişimi esnasında gereken ısı) kalktığında hemen donmaz. Başka bir deyişle bir aşırı soğuma derecesi vardır. Aşırı soğuma ne kadar çok olursa o kadar çok sayıda çekirdek oluşur. Çekirdek sayısı en çok hücre dışı alanda olur ve sadece ısıнын giderilme hızı yüksek olduğunda hücre içinde oluşur. Çekirdek oluşur oluşmaz katı/sıvı ara yüzünde moleküllerin birikmesi ile büyümeye başlarlar. Fakat aşırı soğuma ile birlikte dendrit (ağaç dalları gibi büyümüş kristal) oluşumunun bir sonucu olarak büyüme şekilleri mikro-geometriye ve donan yüzün önündeki sıcaklık dağılımına dayanır. Karakteristik donma süresi, önemli bir kavramdır; lokal donma hızını ölçme birimidir ve gözden geçirilmekte olan noktanın -1°C 'den (donma başlar) -7°C 'ye (suyun %80'inin donduğu an) düşmesi esnasındaki süre olarak tanımlanır. Hücre dışı buz kristallerinin büyümesi, hücre içi suyu gidererek de meydana gelir. Bu, kas liflerinde kısmi dehidrasyona ve ardından biçim bozulmasına yol açar. Yavaş donma sırasında buz kristalleri daha büyük olur ve dokudaki biçim bozukluğu da fazla olur (Jiang ve Lee 2004).

Dondurma işlemi ile gıdalarda fiziksel, biyokimyasal ve mikrobiyolojik değişiklikler hızlıca en aza indirilebilir. Bu koruyucu etki gıdanın yeterli sıcaklık derecelerinde dondurulmasıyla muhafaza edilir.

2.1.1. Dondurma süreci

Dondurma süreci, üç aşamaya ayrılabilir:

1. Aşama: Ürünün başlangıç sıcaklığından donmanın başladığı sıcaklığa kadar soğutmadır.

2. Aşama: Bu aşamada ürünün içinde buz oluşumu gerçekleşir ve ürünün merkezinde ilk donma noktasından 5°C düşük bir sıcaklığa kadar devam eder. Donabilen suyun büyük bir kısmı, buza dönüşecektir ve sıcaklıktaki küçük azalmaya büyük bir entalpi değişimi eşlik eder.

3. Aşama: Saklama için son sıcaklığa kadar soğuma aşaması. Ürün dondurucuya bırakılırken dondurulmuş ürünün düzensiz bir sıcaklık dağılımı olacaktır; merkezi daha sıcak ve yüzeyler en soğuktur. Ortalama sıcaklığı, ürünün sıcaklığı dengelendiği zamanda ortaya çıkan değere denk gelir. Genellikle ürünün dondurucuda -18°C olan denge sıcaklığına veya daha düşük bir sıcaklığa ulaşana kadar soğutulması tavsiye edilir.

2.1.2. Donma süresi

Etkili dondurma süresi, sadece ürünün baştaki ve sondaki sıcaklığı ve entalpi değişimi ile değil aynı zamanda ısı transfer ortamının sıcaklığı ile de belirlenir. Ürünün boyutları (özellikle kalınlık) ve şekli, genel ısı transferini etkiler. Genel ısı transferi, yüzey ısı transfer katsayısı α ve ürünün ısı iletkenliği λ özelliklerini içerir. Dondurma hava üfleme ile olunca, α hava hızına ve ürünün şekline dayanır. Hava üfleme dondurucularda dondurma hızı, hava hızıyla birlikte uygun bir değere kadar yükselir. Fanlar tarafından üretilen sıcaklığı kaldırmak için gerekli olan dondurma yükü, hava hızının küpü ile artar. Bu faktör hava üfleme dondurucular dizayn edilirken dikkate alınmalıdır. Hava sirkülasyonunu, bütün ürünlerin havaya eşit ölçüde maruz kalacağı şekilde yönlendirmek önemlidir. Paketlenmiş gıdalarda paket materyali, kalınlığına ve iletkenliğine göre ısı transferine direnç gösterir. Hava paket ile ürün arasında kalırsa bu direnç ciddi ölçüde artar.

2.2. Dondurma Yöntemleri

2.2.1. Hava üfleme dondurucularla dondurma

Hava üfleme dondurucular, soğuk havanın fanlar yardımıyla bir soğutucu ile soğutulmuş evaporatör üzerinden dondurulacak ürün üzerine sürküne edilmesini sağlayan küçük odalar ve tünellerdir. Güçlü fanlar yardımıyla hareket ettirilen hava,

evaporatör üzerinden geçerken soğur ve sonra dondurulan ürün üzerinden hızla geçer. Dondurucudaki hava sıcaklığı -30 ila -40 ve hava hızı da 4-6 m/s'dir. Bu tip dondurucular değişik şekil ve boylardaki balıkların, asılı pozisyonda, tepsiler ve trolleyler üzerinde, kabinlerde ve taşıyıcı bantlar üzerinde, ayrı ayrı ya da bloklar halinde, ambalajlı ya da ambalajsız ürünlerin dondurulmasında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle yaygın olarak kullanılan bir dondurma yöntemidir.

Değişik tipte hava üflemeli dondurucular vardır. Bunlardan en yaygın olanı tünel tip donduruculardır. Tünel dondurucularda dondurulacak ürün ya bir bantla veya katlı arabaların tünel içindeki hareketiyle taşınmaktadır. Dondurulacak ürün ile soğuk havanın tünel içindeki hareketleri paralel veya zıt olabilir. Bazı tünellerde soğuk hava bandı altından yukarı doğru hızlı bir şekilde üflenir. Çok hızlı üflenene hava ile bant üzerindeki maddeler adeta havada yüzer bir halde tutulur. Akışkan yatak dondurucular denen bu sistemde hava içinde yükselen ve geri düşen parçacıkların tüm yüzeyleri soğuk hava ile tam olarak temas ettiğinden bir taraftan çok hızlı bir dondurma gerçekleştirilir, diğer taraftan ise ürünün blok haline gelmeden ayrı ayrı parçalar halinde dondurulması sağlanır. Bu şekilde her parçanın ayrı ayrı dondurulmasına “bireysel hızlı dondurma” denir. Bu sistem homojen ve akışkan yatak oluşturabilecek kadar küçük ürünlere kolayca uygulanabilen bir sistemdir. Bu sistemin avantajlarının yanında, fanlar için harcadığı elektrik enerjisi oldukça yüksektir. Akışkan yatak sistemde bir ürünün dondurulabilmesi için ürünün belli bir hava akımında akışkanlık kazanabilecek kadar küçük parçalar halinde bulunması gerekir. Bu tip dondurucular daha çok karidesler, küçük yumuşakçalar ve fish fingerler için kullanılmaktadır (Gökoğlu 2002).

2.2.2. Plakalı dondurucularla dondurma

Bu yöntemin esası, içten soğutulan iki plaka arasına yerleştirilmiş ambalajlı ürünlerin plaka ile teması sonucu dondurulmasıdır. Bu yöntemle dondurulacak ürünün mutlaka dikdörtgen prizması şeklinde bir ambalaj içerisinde bulunması gerekir. Ambalajlı fakat şekilsiz bir kitlenin bu yöntemle dondurulması mümkün değildir. Ambalajın düzgün bir yüzeyle plakaya tam olarak temas etmesi çok önemlidir. Buna göre düzgün şekilli ve aynı kalınlıktaki ambalajlar plaka üzerine yan yana yerleştirilip

diğer plaka da üstten oturunca iki yönden hızlı bir dondurma sağlanabilmektedir. Bu tip dondurucular daha çok ambalajlı balık filetoları ve blok halindeki su ürünleri için kullanılmaktadır. Örneğin, mumlu karton bir kutuda 5.7 cm kalınlığındaki bir fileto bloğu 90 dakikada -20°C'ye soğutulmaktadır. Plakalı dondurucularda hava üfleli donduruculara göre daha az yer ve enerjiye ihtiyaç vardır (Gökoğlu 2002).

2.2.3. Daldırarak dondurma

Bu yöntemde dondurulacak ürün, ambalajlanmış veya ambalajlanmamış olarak, düşük derecelere kadar soğutulmuş uygun bir sıvıya daldırılmakta veya sıvı ürün üzerine püskürtülmektedir. Ambalajsız ürünün bu yöntemle dondurulmasında ürün ile soğutucu arasında kusursuz bir ısı iletimi sağlandığından hızlı dondurma gerçekleştirilmektedir. Ayrıca belirli bir şekli olmayan ve parçacık halinde olan bir çok ürün bu yöntemle başarılı bir şekilde dondurulabilmektedir.

Bu yöntemde kullanılacak soğutucu sıvı sayısı sınırlıdır. Bunun nedeni dondurucu sıvıda aranan bazı özelliklerdir. Bu özellikler, kullanılacak sıvının düşük derecelerde donmaması, toksik etkiye sahip olmaması, yabancı renk, tat ve koku içermemesi, ürünün rengini değiştirici etkiye bulunmaması ve saniter nitelikte olmasıdır. Kullanılacak sıvı dondurulacak ürünün duysal özellikleri ile uyumlu olmalıdır. Su ürünlerinin bu yöntemle dondurulmasında kullanılan en uygun sıvı tuzlu sudur. Su ürünlerinin soğutulmuş tuzlu su içerisine daldırılarak dondurulması en ucuz hızlı dondurma yöntemidir. Tuzlu suyun %23'lük konsantrasyonu ile -21°C'ye ulaşılabilir. Bu yöntem öncelikle ton balığı, somon, karides ve yengeçlerin dondurulmasında kullanılmaktadır. Özellikle ton balıklarının denizde çabuk dondurulmasında sıkça kullanılan bir yöntemdir (Gökoğlu 2002).

2.2.4. Kriyojenik sıvılarla dondurma

Kaynama noktası çok düşük olan sıvılaştırılmış gazlara kriyojenik sıvılar denir. En fazla kullanılan kriyojenik sıvıların başında sıvı azot ve sıvı karbondioksit gelmektedir. Bunlardan sıvı azot -145 °C'de, sıvı karbondioksit ise -196 °C'de kaynamaktadır. Bu

yöntemde ürünle kriyojenik sıvı arasında direkt temas sağlandığından çok hızlı bir dondurma gerçekleşmektedir.

Önceleri dondurulmaları büyük sorun olan hassas hücre yapısına sahip gıdalar, kriyojenik dondurucular sayesinde tazelik kriterlerine en yakın şekilde dondurulmuşlardır (Gökoğlu 2002).

2.3. Dondurma İşleminin Fiziksel Açıklaması

2.3.1. Buz oluşumu

Fiziksel açıdan bakıldığında balık, kara hayvanı ve sebze dokuları kabaca seyreltilmiş sulu solüsyonlar olarak düşünülebilir. Soğutma 0°C'nin altında yapıldığında ürünün özelliklerine göre belirli bir sıcaklıkta ve ilk donma noktasında (FT) buz kristalleri oluşur, bu nokta aynı zamanda son buz kristallerinin eridiği sıcaklıktır. Donma noktası, doğrudan sunulan çözölmüş maddelerin molar derişimine bağlıdır. Balıkta donma noktası -1 ile -2°C arasındadır. Buz oluşumu, donma esnasında yalnızca belirli aşırı soğutma derecesinde gerçekleşir. Aşırı soğutma bir solüsyon veya materyalin sıcaklığını kristalleşme oluşmadan donma noktasının altına düşürme olayıdır ve buz oluşumuna donma noktasına yakın olan aşırı soğutulmuş ürünün ısıtılması eşlik eder. Ticari uygulamalarda aşırı soğutma miktarı genellikle önemli değildir.

Ürünler ilk donma noktalarının altında aşamalı olarak soğutuldukları için gittikçe daha fazla su buza dönüşür ve artık çözeltiler gittikçe daha fazla yoğunlaşır. İstendiğinde ürünler ısıtılırsa buzun bir kısmı suya dönüşür ve bu da artık çözeltileri seyreltir. Donmuş gıdalarda buzun artık çözeltiye oranı, sıcaklık ve çözeltilerin başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Çoğu dondurulmuş gıdada -40°C'nin altındaki bir sıcaklıkta buz miktarında yok denecek kadar az değişiklik vardır. Dondurulmuş gıdaların donma oranı (RF) yüzdesi genellikle şu şekilde tahmin edilir.

$$RF(\%)= 100-(\frac{FT}{T_{donma}} \times 100)$$

Dondurulan gıda sıcaklığı

RF donma oranı yüzdesini temsil eder, FT dondurulmuş gıdanın donma noktasını temsil eder.

2.3.2. Buz kristali boyutu

Su bir kere donmaya başladığında buz oluşum hızı ısıнын uzaklaştırılma hızının fonksiyonudur. Yavaş dondurmada buz kristalleri daha büyüktür. Hücredeki su, hücreleri çökmüş durumda bırakarak hücre çeperi boyunca yayılır. Büyük buz kristalleri mekanik hasara yol açar. Donma hızı arttıkça buz kristalleri sayısı çoğalır ve kristal boyutu küçülür.

2.3.3. Hacimdeki değişim

Saf suyun buza dönüşmesi sonucu ortaya çıkan hacimdeki değişiklik %9 civarındadır. Buz oluşumundan dolayı gıdalarda hacim değişimi daha az %6'dır. Çünkü mevcut suyun bir kısmı donar ve gıdaların yapısında boşluklar vardır. Hacim değişimi malzeme tasarımında dikkate alınmalıdır. Çok hızlı dondurmada sıvı nitrojene batırma ürün içerisinde aşırı basıncın oluşmasına ve dolayısıyla kırılma ve çatlamaya yol açabilir.

2.3.4. Dondurma işleminin tamamlanması

Pratik amaçlar için dondurma işlemi, ürünün termal merkezindeki dondurulabilir suyun çoğu buza dönüştüğünde tamamlanır ve birçok üründe termal merkezdeki sıcaklık -10 °C'den daha düşük olduğunda bu durum gerçekleşir. Ürünün bu noktaya ulaşmadan önce dondurucudan çıkarılması, termal merkezde yavaş donma şeklinde sonuçlanabilir. Denge sıcaklığında (ortalama sıcaklık) -18°C veya daha alçak olana kadar ürünün dondurulması önerilir.

2.4. Dondurma İşleminin Fizikokimyasal Yönleri

2.4.1. Dondurma esnasında bileşim ve pH değişiklikleri

Dondurma işlemi, gıdalarda mevcut olan suyun büyük bir kısmını buza dönüştürür ve dolayısıyla kalan solüsyonu erimiş, koloidal ve asılı maddelerce daha konsantre hale

getirir. Bu artan konsantrasyon, çoğu kolloit ve suspansiyon stabilitesinde önemli olan asit baz dengesinde (pH) değişikliğe sebep olur. pH'daki 1 pH birimine kadar meydana gelen kaymalar genellikle asit yönüne bu koşullar altında incelenmiştir. Bu artmış konsantrasyonun bir başka sonucu, tuzların ve fosfat gibi çok az çözünür olan diğer bileşiklerin çökmesidir. Bu şiddetli pH değişimlerine neden olabilir (2 pH birimine kadar) ve gıdalarda sulu solüsyonların tuz bileşimini değiştirebilir. Bu değişiklikler gıdalardaki fizikokimyasal sistemleri bazen düzelmeyecek şekilde etkileyebilir. Örneğin bir kas enzimi olan laktik dehidrojenazın ve önemli yumurta sarısı bileşenlerinden olan lipoproteinlerin, pH derecesinin 7'den 5'e düşmesinden ve dondurma esnasında fosfat konsantrasyonunun yükselmesinden geri dönüşümsüz şekilde hasar gördüğü görülmüştür (Jiang ve Lee 2004).

2.4.2. Dondurulmuş gıdalarda fizikokimyasal değişiklikler

Dokusal özellikler ve çeşitli biyokimyasal reaksiyonların başlaması ve hızlanması, gıdaların fizikokimyasına dayanır ve dolayısıyla dondurma ile ortaya çıkan fizikokimyasal değişikliklerden etkilenir. Damlama ile sonuçlanan su tutma özelliğinin kaybı tekstürel değişimin bir örneğidir. Hücre parçacıklarından enzimlerin çıkması, hücrenin diğer bölümlerinde substratlara serbestçe reaksiyonuna olanak sağlaması, dondurma ile başlayan ve hızlanan biyokimyasal reaksiyon örneğidir. Dondurulmuş gıdalardaki diğer fizikokimyasal değişiklikler, kastaki aktomiyosin değişimleridir, sertleşmeye (balık) veya kuruluğa (tavuk) taze meyve ve sebzelerde turgor kaybına ve yumurta sarısında pelteleşmeye yol açar.

Fizikokimyasal değişimlerin çoğu, donma aşamasında artan tuz konsantrasyonu ile artar. Sıcaklığın düşmesi sonucu tuzun hareketlilik oranının düşük olması ve kimyasal reaksiyonlar üzerindeki genel etkileri sonucu fizikokimyasal değişimler azalacaktır. Sonuç olarak fizikokimyasal değişimler, gıdanın donma noktası ile -10°C arasındaki aralıkta en çok zarar veren durumdur. Bu nedenle dondurulmuş yiyecekleri hem dondurma hem de çözündürme esnasında bu sıcaklık aralığına olabildiğince kısa süre maruz bırakmak çok önemlidir.

2.4.3. Dondurma, dondurarak saklama ve çözülmenin renk, görünüş ve tüketici kabulü üzerindeki etkileri

Balığın ambalajlanması, dondurulması ve saklanması esnasında karşılaşılan bir problem etin renginin ve görüntüsünün muhafaza edilmesindeki zorluktur. Balığın rengi ve görüntüsündeki değişiklikler avlanmayı takiben ortaya çıkar. Kan pigmentleri, belirli bir süre sonra çeşitli seviyelerde gözle görülür derecede renk değiştirir. Balıklardaki doğal yağlar, bu renk değişimlerinde önemli rol oynar. Bu yağların rengi, yağın içinde eriyen renkli pigmentler tarafından üretilir ve balığın türüne göre farklılık gösterir. Bu pigmentler, balık dondurulduğunda ve saklandığında büyük ölçüde oksitlenmeye tabi olur. Bu daha sonra et renginin koyulaşmasına kahverengi hatta bazen siyah olmasına neden olur. Bu renk değişimi özellikle balık uzun süre saklandığında ortaya çıkar. Ton balığı gibi bazı balıklarda dondurarak depolama boyunca renk değişimi gelişir, bunun balık kanındaki myoglobin metmyoglobine oksitlenmesinden dolayı olduğu bildirilmektedir (Bito 1964). Somon, kılıçbalığı ve köpek balığı gibi diğer türler saklama esnasında renk değişimleri gösterir. Somonun pembe eti vardır ama oksitlenmeye maruz kaldığında rengi solar ve ileriki aşamalarda uzun süre saklandığında rengi tamamen azalabilir. Kılıç balığı dondurarak saklama esnasında derisinin rengi altın sarısından yeşile döner. Tauchiya ve Tatsukawa (1954)'ya göre bu bir oksitlenme ürünü olan sülfhemoglobin gelişmesinden kaynaklanır. Köpek balığı eti de renk değiştirir ve saklama esnasında nahoş kokular üretir, bu da yüksek miktarda trimetilaminoksit içermesinden kaynaklanır.

Çözünme de dondurulmuş balığın renk ve görüntüsünü ve kaçınılmaz olarak tüketici kabulünü etkiler. Kullanılan çözündürme tekniğine göre balıkta ve diğer deniz mahsullerinde renk değişimi meydana gelebilir. Shimi, sazan balığının karın kısmında görülen istenmeyen kan lekeleridir ve dondurulup çözülmüş bozulmuş tuna etinde görülen lekeler de denir. İkinci durum dondurma öncesi kanı akmayan ton balığı etinde kalan kan damarlarından kaynaklanır. Çözündürünce bu kan damarları ette hoş olmayan lekeler oluşturur.

Ürünün düzgün şekilde çözülüp tekrar dondurulduğunu anlamak mümkündür. Özellikle paketlenmiş donmuş balıklarda belirgindir, paketin kenarındaki boşluklar

erime damlaları olarak bilinen donmuş bulanık sıvı ile kaplı olur. Benzeri kas sızıntıları başlangıçta donma esnasında buz kristali oluşumunun neden olduğu hücre çeperlerinin yırtılmasına atfedilir ve çözündürme sırasında sızıntıya neden olur. Fakat sızıntı veya damlama oluşumunun balık proteininin nem tutma kapasitesi ile ilgili olduğu farz edilir (Ciarlo vd 1985). Balık kasından çıkan bu sızıntı uygun olmayan ambalajlama yapıldığının, dondurmadan önce uzun süre buzda saklandığını, uygun olmayan soğuk depolama sıcaklığında saklandığını ve uygunsuz şekilde çözündüğünü gösterir.

2.4.4. Dondurma, dondurarak depolama ve çözdürmenin lezzet üzerine etkileri

Balık ve deniz ürünlerinin dokusu, kokusu ve tadındaki değişiklikler, lezzetlerini de etkiler. Taze balığın kendine has eti ve enfes kokusu ve tadı vardır. Bu nitelikler balık dondurulduğunda ve uzun süre saklandığında fark edilecek ölçüde değişir. Donmuş balık ve deniz ürünlerinin lezzetini etkileyen bu değişiklikler duyuşal olarak ve bir dereceye kadar kimyasal olarak da ölçülebilir.

2.4.5. Dondurma, dondurarak depolama ve çözdürmenin besin değeri üzerindeki etkileri

Balık ve deniz mahsulleri dondurulduğunda ve depolanıp çözöldüğünde kas dokularında protein denatürasyonu meydana gelir. Bunun bir sonucu olarak erime damlaları görünür hale gelir ve sonuçta eriyen maddelerin ortaya çıkmasına yol açar. Benzer şekilde ürün ısıtıldığında ortaya çıkan sulu pişirme sıvısı miktarı artar. Benzeri su kayıpları, suda çözünür proteinlerde kayba neden olur fakat bu kayıplar, proteinlerin besin değeriinde önemli bir düşüşe neden olmaz (Jul 1984). Yine de bu kayıplar, balık dokusundaki sarkoplazmik proteinlerin oranını azaltır ve suda çözönen vitamin ve minerallerde küçük bir kayba yol açabilir.

Lipid oksidasyonu gibi diğerkalite değışimleri, dondurulmuş ürünlerin besin değeriini etkileyebilir. Lipid hidroperoksit gibi oksitlenmiş balık yağları, arasında sülfür içeren proteinlerde oksidatif değışiklikler olabilir, bu da önemli besin kayıpları oluşturur.

2.5. Dondurmanın Biyokimyasal Yönleri

2.5.1. Ölüm sonrası glikoliz

Balık kasları, adenosin trifosfatı (ATP) hidrolize ederek enerji elde eder. Canlı iken glikojen, karbondioksit ve suya oksitlendiğinde üretilen enerjiyi kullanarak hızlıca yeniden sentezlenir. Fakat ölüm sonrası glikoliz nispeten verimsiz bir işlemdir ve ATP'yi canlıyken olduğu seviyede tutamaz. ATP konsantrasyonu ciddi oranda azaldığında kas aktini ve miyosininin büyük bir bölümünün çapraz bağlanmasını daha fazla önleyemez hale gelir. Bu ölüm sertliği elastikiyet kaybına neden olur. Laktat ve H^+ iyonlarının üretiminin devam etmesi, kasın canlıyken sahip olduğu 7.2 değerinden genellikle 5.5 olan en son pH değerine düşmesine neden olur. 5.5 pH, kas proteinlerinin izoelektrik noktasına yakındır, bu seviyede minimum su tutma kapasitesine sahiptir ve bunun sonucunda çözdürmede damlama kaybı eğilimi oldukça yüksek olacaktır. Hayvanın öldürüldüğü anda kasta mevcut olan glikojen miktarı, ölüm sonrası glikoliz esnasında pH'nın ne kadar düşeceğini belirleyecektir. Çoğu kimyasal reaksiyonda olduğu gibi ölüm sonrası glikoliz de sıcaklığa bağlıdır. Bu işlemin gerçekleştiği sıcaklık ne kadar düşük olursa işlem oranının o kadar yavaş olduğu genellikle görülmüştür. Ölümden sonra balık vücut ısısında tutulursa pH düşüş oranı, ATP azalma oranı ve ölüm sertliğinin başlaması hızlı olacaktır. Fakat kaslar hızlıca soğutulursa bu değişiklikler yavaşlayacak ve kasların su tutma kapasitesi nispeten daha yüksek kalacaktır (Dyer vd 1956).

Avlandıktan sonra düzgün şekilde soğutulan balıklarda “soğuk kısılması” problemi ile karşılaşılmaz. Balık kasları, 0°C civarında tutulursa en az derecede büzüşecektir. Daha yüksek sıcaklıklarda büzüşme ve ağırlık kaybı daha fazla olur ve iskelet yapısından çıkarılarak oda sıcaklığında tutulan fileto için bu oldukça önemlidir. Balık ile et arasındaki niteliksel bir fark da genellikle balığın glikojen içeriğinin ölümden önce dinlendirilen besi hayvanlarına göre daha düşük olmasıdır. Sonuç olarak ölüm sonrasında balıklarda pH düşüşü daha azdır ve yüzeyde bakteri gelişimine karşı direnç de ete göre daha düşüktür. Dolayısıyla balık türlerinin çoğunda bakteriyel bozulma çok büyük bir faktördür.

2.5.2. Kas proteinlerinin doğal yapısının bozulması (denatürasyon)

Balık kası proteinleri, özellikle soğuk depolama hasarlarına daha yatkın olması açısından etinkinden farklıdır. Balığın dondurarak saklanması, çözünürken damlama kaybının artmasına, sertliğe, kalitesizliğe, pişirirken kuruluğa ve tütsülenirken istenilen parlak zarın oluşmamasına sebep olur. Bu değişiklikler, dondurma ve ardından donmuş halde saklamanın neden olduğu proteinlerin doğal yapısının bozulması ile yakından alakalıdır.

Bunlar sıcaklığa bağlıdır, en çok gelişme aralığı -1 ile -5°C'dir. Daha düşük saklama sıcaklıklarında ciddi ölçüde yavaşlar. Bu değişiklikleri ölçmek için birçok teknik kullanılmıştır, bu teknikler arasında en çok kullanılan tuz solüsyonlarında (iyon gücü 0.5-1.0) ekstrakte edilebilir proteinler vardır. Bu değişiklikler daha çok balık kasının miyofibriler proteininde gerçekleşir. Genelde sarkoplazmik proteinler dondurmada ve dondurarak saklamada daha stabil görünürler. Bu tür “doğal protein yapısında bozulma” belirli serbest yağ asitlerinin veya onların oksitlenmiş ürünlerinin miyofibriler proteinler üzerindeki reaksiyonu ile alakalıdır. Son zamanlarda balıkta ulaşılan son pH değerinin dokuyu ciddi ölçüde etkilediği bulunmuştur. Bu nedenle morina balığındaki düşük pH, dokudaki sertlik ve çözündürme esnasındaki damlama kaybı ile yakından alakalıdır (Sikorski vd 1976).

Kokuda ve tatta bazı değişiklikler ile damlama kaybı ve dondurulup çözündürülen balık kaslarında meydana gelen istenmeyen yumuşama söz konusu olabilir. Dondurulup çözündürülen balık pişirildiğinde lezzet ve su tutma kapasitesi büyük ölçüde düşer ve dokuda sertlik ve kuruluk gibi bazı istenmeyen değişiklikler ortaya çıkabilir. Dondurulmamış taze et ile karşılaştırıldığında emülsiyonlaştırıcı kapasite, lipid tutucu nitelikler, su tutma ve hidratlama kapasiteleri, jel oluşturma gibi fonksiyonel özellikler donmuş balık kasında daha düşüktür. Çalışmaların çoğunda kas proteinlerinin doğal yapısının bozulmasının dondurularak saklanan balık kaslarındaki kalite değişikliklerinde büyük rol oynadığı görülmüştür (Dyer vd 1956). Balık kası proteinlerinin, sığır, domuz ve kümes hayvanı kaslarından daha az stabil olduğu bulunmuştur. Saklama süresi ile ekstrakte edilebilir aktomiyosin miktarı düşmüştür oysa

morina balığı ve diğer balıkların dondurarak saklanması esnasında sarkoplazmik proteinlerde hiçbir önemli değişiklik izlenmemiştir (Dyer 1951; Dyer vd 1956).

Miyosinin kasılabilen fonksiyonu ile ilgili başka bir özelliği olan aktomiyosin ve miyosinin ATPaz aktivitesi dondurarak saklama süresinin artması ile düşmüştür (Jiang vd 1988; Chen vd 1989). Dondurarak saklama esnasında izole edilen aktomiyosin ve miyosindeki değişiklikler –SH grupları (Ueda vd 1962; Oguni vd 1975), titre edilen asit grupları (Connell ve Howgata, 1964), net yük (Migita ve Otaka, 1956) sayısında ve tuzal çökelme profillerinde (Migita ve Otaka, 1961; Ueda vd 1962) incelenmiştir. Connell (1962), dondurularak saklanmış morina aktomiyosinin çözünmez hale getirme özelliğini aktin yerine miyosin denatürasyonuna bağlamıştır. Yine de SDS-PAGE’de gösterildiği gibi (Irisa vd 1978) izole edilen sazan balığı aktini dondurarak saklama esnasında gittikçe miyosin ile tabiatını değiştirmiştir. Dondurarak saklama işleminin başında hem miyosin hem de aktinin yapısını değiştirdiği görülmüş oysa tropomiyosin ve troponin denatürasyonu dondurarak saklama süresi uzadığında görülmüştür (Irisa vd 1978).

Sistematik olarak oluşturulan miyofibriler proteinleri kompleksleri olan (kas lifleri), balığın dondurularak saklanması esnasında yapısal değişikliklere uğrarlar. En çok fark edilen değişim, Z bantlarının (Tokiwa ve Matsumiya 1969; Jiang vd 1990) hücre kırılabilirliği metodu (Love ve Mackay 1962; Love vd 1965) ve kısa parçalara bölünme ile anlatıldığı gibi kas liflerinin eriyip kaynaşmasıdır. Son zamanlarda dondurarak saklama esnasında enzimlerin yapısının bozulması hakkında çalışmalar yapılmıştır (Gould 1965; Tappel 1966). Enzimlerin küresel bir molekül ile etkisizleşmesi, molekül içi yapının gelişimsel sürecinden kaynaklanmaktadır (Hanafusa 1973).

Kas proteinlerinin yapısının bozulmasını açıklamak için birçok hipotez ortaya atılmıştır (Fennema vd 1973; Sikorski vd 1976).

Bunların arasında:

- a) Dondurma sisteminin sıvı aşamasında yoğunlaşan inorganik tuzların etkisi.
- b) Su aktivitesi ilişkileri
- c) Lipidlerle reaksiyonlar

- d) Trimetilaminden (balıkta) kaynaklanan formaldehit ile reaksiyon
- e) Oto-oksitlenme
- f) Katı-gaz karşılaşmasında yüzey etkileri
- g) Ağır metallerin etkileri
- h) Suda çözünen diğer proteinlerin (proteaz gibi) etkileri yer alır.

Dondurma ve saklama esnasında balık kaslarında ortaya çıkan en genel kimyasal reaksiyonlardan biri, karmaşık protein denatürasyonu olayıdır. Dondurulmuş balıkta proteinlerin doğal yapısında farklı bağların kopmasının ardından, moleküller arası çapraz bağlantıların oluşmasının sebep olduğu miyofibriller proteinlerin özellikle miyosinin yan yana geldiği farz edilmektedir (Sikorski 1978). Uzun süre dondurarak saklamanın moleküller arasında çapraz bağlantı oluşumunu desteklemesinin ve fiberleri katılaştırmasının ardında A- grubu sakromerin kalın lifleri arasında eksenden eksene uzaklıkta önemli düşüş görüldüğüne inanılır (Larenback ve Liljemark 1975). Bu gibi moleküller arası çapraz bağlantılar birikime sebep olur (Matsumoto, 1979). Bu da yüksek molekül ağırlığı polimerlerine (Childs 1973; Lewin 1974) ve ardından da dondurarak saklama esnasında miyosin denatürasyonuna yol açar.

Dondurma, hücrenin donmamış sulu bölgesi içinde kalan mineral tuzları ve küçük organik moleküller dahil olmak üzere katıları da yoğunlaştırır (Heldman 1982) . Bu iyonik gücü ve muhtemelen pH'yı değiştirir ve protein molekülünün yapısının bozulmasına yol açar (Ota ve Tanaka 1978). Love (1962), donmamış bölgedeki yoğunlaşan bu tuzun, dondurulmuş kas sisteminde protein bozulmasının ana sebebi olarak görür. Konsantre çözeltilerde proteinlerin yapısı zamanla bozulursa, protein moleküllerinin bu denatürantlara uzun süre maruz kalmasından sakınılması gerektiğine inanılabilir. Yine de çözelti konsantrasyonunun etkisi ile ilgili olmak üzere dondurma oranının dondurulmuş balığın raf ömrü üzerindeki etkisini belirlemek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

2.5.3. Lipid oksidasyonu

Genellikle dondurma, dondurarak saklama ve çözündürme esnasındaki kalite değişiklikleriyle birlikte olan başka bir kimyasal reaksiyon lipidlerin oksidasyonudur. Bu olay en çok yağlı balıkta ortaya çıkar ve raf ömrünün azalmasının en önemli sebeplerinden birisi olarak değerlendirilir.

Lipid oksitlenme, “oksitlendirici yağ ekşimesi” olarak tanımlanan bir durumun gelişmesi ile sonuçlanır. Balık yağlarında oksitlenme miktarı, balık kasındaki yağ türü ve miktarına göre çeşitlilik gösterir; yani yağlı türler zayıf türlere göre oksitlenmeye daha meyillidir ve doymamış yağ asidi yüksek olan türler, diğer türlere nazaran daha az dayanıklıdır. Oksitlendirici ekşime yeterli ölçüde gerçekleştiğinde belirgin nahoş tatlar ve kokuların gelişmesine yol açar, bu da raf ömrünü kısaltır.

Balık yağlarındaki değişimler dondurarak saklama esnasındaki protein değişiklikleri ile alakalı olabilir. Birçok raporda değişken serbest radikal ara ürünlerinin; oto oksitlenme protein moleküllerine saldırdığında oluştuğunu ve protein serbest radikallerinin oluşmasına yol açtığını belirtmiştir (Karel vd 1975). Bu protein serbest radikalleri, protein-protein birikimleri oluşturmak için diğer proteinlerle ve protein-lipid birikimleri oluşturmak için lipidlerle çapraz bağlanabilir (Castells vd 1973).

Balık kaslarında lipid oksitlenme boyutunu değerlendirmek için birçok teknik geliştirilmiştir. En yaygın teknikler arasında:

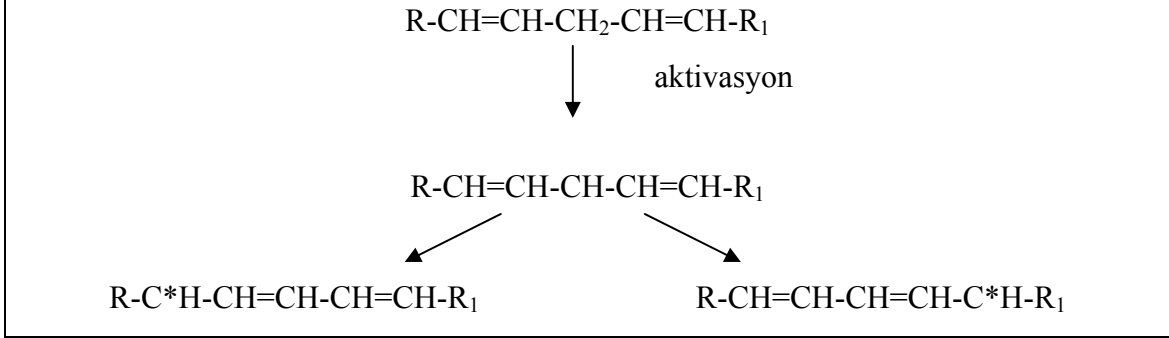
- a) Hidroperoksit miktarını ve oksitlenme esnasında oluşan peroksitleri ölçen peroksit değeri (PV) testi (bu test sadece ekşime riskini tahmin etmeyi sağlar.)
- b) Oksitlendirici ekşimenin ikinci aşamasında hidroperoksitlerin ayrışması üzerine oluşan malonaldehit miktarını ölçen tiyobarbitürik asit (TBA) testi yer alır.

2.5.3.1. Lipid oksidasyonunun aşamaları

Yağlarda oluşan oksidatif bozulma reaksiyonları üç kademede incelenebilir:

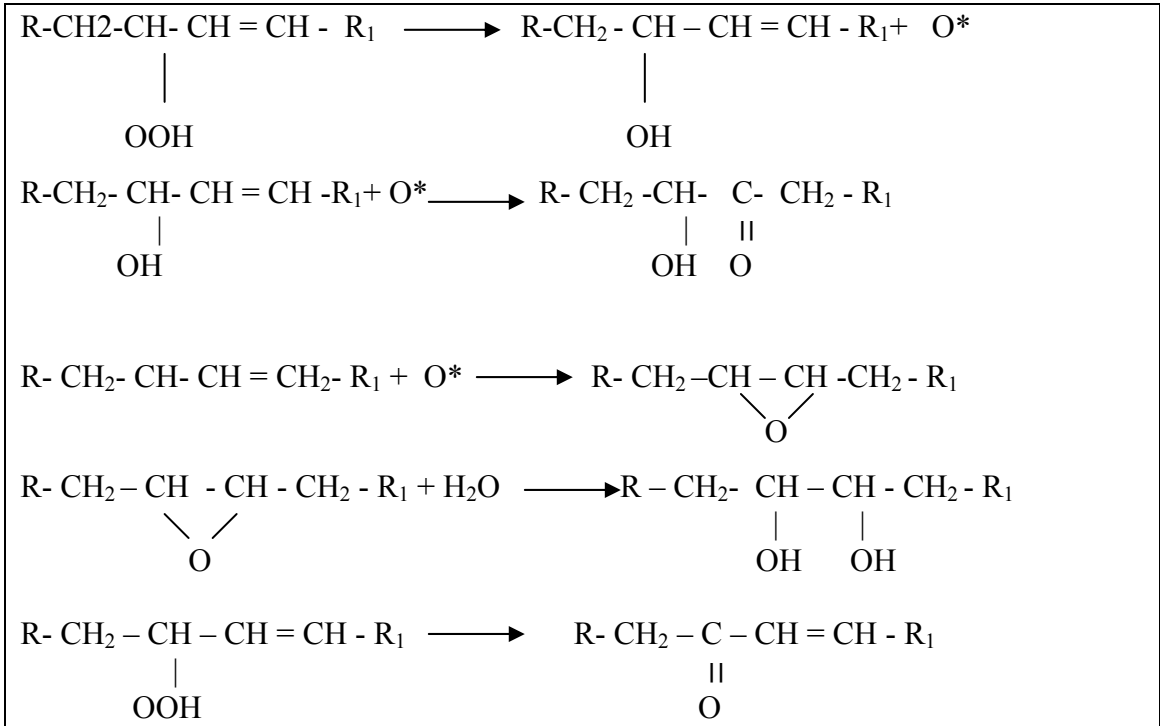
- | | | | |
|------------|----------|-------------|-----------------------|
| -CH-CH- | -CH-CH- | -CH-CH- | -CH-CH ₂ - |
| O | O – O | O O | OOH |
| Epoksitler | oksitler | peroksitler | hidroperoksitler |

Çift bağda oluşan kayma, yağların oksidasyonu sırasında linoleik ve linolenik asitler gibi izolen yağ asitlerinin, konjuge yağ asitlerine dönüşümünü açıklar (Şekil 2.3). Bu oluşum şekli linoleik asit örnek olarak alındığında formüllerdeki radikaller $R = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4$ ve $R_1 = (\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ olarak verilmiştir.



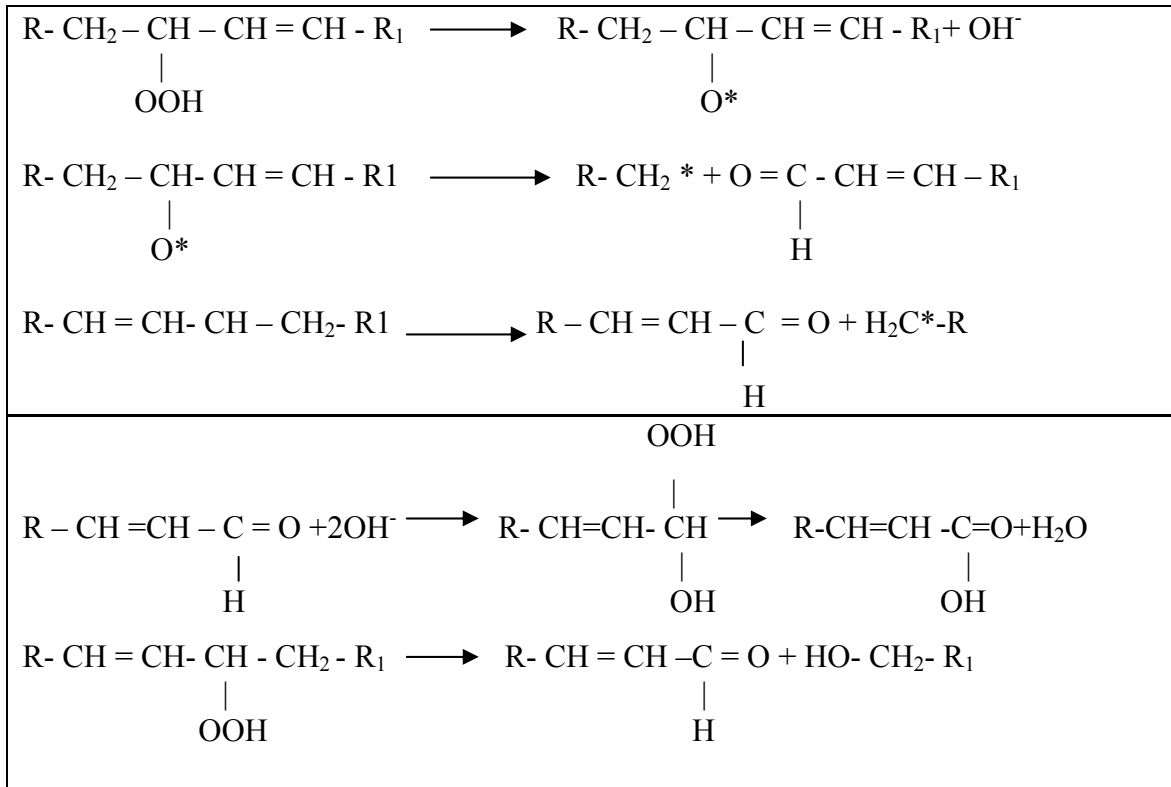
Şekil 2.3. Otooksidasyon sırasında konjuge yapı oluşumu (Kayahan 1975)

TBA reaktif maddeleri oksidasyonun ikinci aşama ürünleridir. Peroksitler aldehit ve ketonlara dönüştüğünde oluşurlar.



Şekil 2.4. Otooksidatif tepkimeler sırasında ketonların oluşumu (Kayahan 1975)

Şekildeki tepkime eşitliklerinde görüldüğü gibi, epoksitlerin yapılarına su bağlayarak, dioksi asit radikallerini vermeleri de söz konusudur. Hidroperoksitlerin lipidlerle neden olduğu bozulma tepkimeleri, yalnızca ketonların oluşumu ile sınırlı olmayıp, bunun yanında ortamda bağlı (efidrin) ve serbest aldehidler, alkoller ve küçük zincirli yağ asitleri de meydana gelebilir. Bu ürünlerin oluşum tepkimesi eşitlikleri Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Otooksidatif tepkimelerle bağlı ve serbest aldehitlerle, alkol ve asitlerin oluşması (Kayahan 1975).

Lipidlerin otooksidasyonu sırasında oluşan kısa zincirli yağ asitleri, aldehitlerle ortamdaki serbest hidroksil grupları arasındaki tepkimeler sonucu, önce hidroperoksitlerin oluşumu, daha sonra su ve organik aside parçalanma şeklinde meydana gelmektedir. Aynı tepkimeler sürecinde alkollerin oluşumu ise, eşitliklerin sonucunda basit olarak gösterilmiştir. Bu tepkimelere göre stabil karakterde olmayan hidroperoksit nedeniyle, zincirde hidroperoksit grubundan sonraki bağ parçalanırken,

hidroperoksit de keton ve alkol gruplarını oluşturacak şekilde parçalanarak, primer alkol ve doymamış aldehitin oluşumunu sağlamaktadır.

Dondurulmuş balıkların depolanması esnasında kalite değişimlerinin incelenmesi üzerine farklı balık türleri ile çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Simeonidou vd (1997) dondurulmuş depolamanın istavrit (*Trachurus trachurus*) ve berlam balığı (*Merluccius mediterraneus*) üzerine etkisini 12 ay boyunca incelemişler depolama süresince yağ oksidasyonunda ilerleme kaydetmişlerdir.

Bir başka çalışmada kitosan ile glaze edilen som balığı filetolarında TBA değeri 8 aylık depolamanın sonunda kontrol grubunda 7.4 ± 1.4 mg MDA/kg olarak tespit edilmiştir (Sathivel vd 2007).

Ticari bitki ekstraktı olan Rosmol P'nin oksidasyon üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada -80°C 'de dondurulmuş istavrit filetolarının serbest yağ asitliği değeri 12. ayın sonunda tüm gruplar için %2.5–3 değerleri arasında belirlenmiştir (Aubourg vd 2004).

Aubourg ve Medina (1999), iki farklı tür morina balığını (*Gadus morhua*) ve (*Melanogrammus aeglefinus*) -40°C 'de dondurarak iki farklı sıcaklıkta (-10°C ve -30°C) bir yıl depolayarak birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerini incelemişlerdir. Serbest yağ asitliği, konjuge dien, TBA değerlerinin depolama süresince arttığını ve artışın -10°C 'de depolanan balıklarda daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Serbest yağ asitliği değerinin depolama sıcaklığı düştükçe daha az artış gösterdiği tespit edilmiştir Çalışma sonunda -30°C 'de kalitenin daha iyi korunduğu görülmüştür.

Dondurulmuş depolamada dondurma süresinin *Rastrelliger kanagurta*'nın kalitesi üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada plakalı dondurucu ve hava üfleli dondurucuyla dondurulan örnekler -18°C 'de depolanmıştır. Lipid oksidasyon değerleri plakalı dondurucuda dondurulan örneklerde daha düşük bulunmuştur (Lakshmisha vd 2008).

Awad vd (1969), dondurularak -10°C’de depolanan balıkta peroksit değerinin önce maksimuma erişip sonra minimuma düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca TBA değerin depolama süresince önemli derecede arttığını belirlemişlerdir.

Sarma vd (2000) taze sardalya balığını (*Sardinella longiceps*) tabak dondurucuda 90 dk dondurmuş -20 °C’de 12 hafta depolamışlardır. Başlangıç peroksit değerini 6.56 mmol O₂/kg olarak belirlerken, bu değerin 3. ayda 19 mmol O₂/kg ulaştığını saptamışlardır.

Baron vd (2007) gökkuşağı alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) dondurarak depolanması sırasında yağ oksidasyonunu inceledikleri bir çalışmada -20°C’de 8 aydan sonra hidroperoksitlerin değerinde önemli artış görüldüğünü bildirmişlerdir.

2.5.4. Lipid hidrolizi

Ölüm sonrası lipidlerde meydana gelen değişimlerin başında enzimatik hidroliz gelmektedir. Hidroliz, başta gliseridler olmak üzere ester yapısındaki tüm yağ benzeri maddelerin ester bağlarında oluşur. Tepkimeler sırasında bu bağlardan her biri bir molekül su alarak yapıdaki organik asitler ve alkoller serbest hale gelmektedir. Lipid hidrolizi balık ve balık ürünlerinde genel bir post mortem özelliktir. Hidroliz sonucu oluşan başlıca ürünler serbest yağ asitleri (FFA) ve gliseroldür (Gökoğlu 2002).

Lipidlerin hidrolizi kimyasal ve enzimatik olmak üzere iki yolla meydana gelmektedir. Kimyasal hidrolizde suyun ortam sıcaklığına, serbest asitlik miktarına ve suyun lipidlerde çözünme oranına bağlı olarak doğrudan kimyasal etkisi söz konusudur. Buna karşın enzimatik hidrolizde ise ortamda suyun bulunması gerekmesine karşın asıl etken esteraz grubu enzimlerdir (Gökoğlu 2002).

Yerlikaya vd (2010) -40°C’de dondurmuş ve -18°C’de 4 ay depolanmış balık kroketi kontrol örneklerinde serbest yağ asitliği değerinin arttığını ve depolama sonunda % 2.75 değerine ulaştığını bildirmişlerdir.

2.6. Dondurulmuş Ürünlerin Raf Ömrü

Depolama sıcaklığının dondurulmuş balığın raf ömrü ve dayanıklılığı üzerindeki etkileri, protein denatürasyonu ve lipid oksidasyonu ile alakalıdır.

Lipid oksidasyonu ve serbest yağ asitliği birikimi oranının, sıcaklık ile birlikte arttığı bildirilmektedir (Connell 1975). Çeşitli balık türlerinin kullanıldığı bir çalışmada lipazların enzimatik aktivitelerinden dolayı en yüksek serbest yağ asitliği üretiminin -12 ila -14°C arasında meydana geldiği, oysa maksimum lipid hidroliz oranının donmanın hemen altında izlendiği bildirilmiştir (Lovern ve Olley 1962). Bu nedenle düşük sıcaklıklarda saklama, dondurulmuş balığın raf ömrünü uzatmaktadır. Örneğin -160°C’de saklanan morina balığında 6 aylık süre sonunda hiçbir bozulma görülmemiştir (Connell 1975). Oysa -65°C ve -50°C’de dondurulmuş örneklerde 9 aylık bir saklama süresinden sonra çok küçük değişiklikler görülmüştür.

Poulter (1978) kolyoz balığının -10°C’de dokuzuncu aya kadar kabul edilebilir durumda kaldığını, -30°C’de saklanan numunelerin ise 12 ay sonra reddedildiğini bildirmiştir. Atlantik uskumrusunun -18°C’de 3 ay sonra kabul edilemez duruma gelirken -26°C’de ise 6. aya kadar kabul edilebilir durumda kaldığı saptanmıştır (Ke vd 1976).

Balığın bileşiminin, dondurulmuş depolamadaki raf ömrü üzerinde kayda değer bir etkisi bulunmaktadır. Örneğin farklı balık türlerinin kullanıldığı kapsamlı bir çalışmada uskumru, somon, ringa, çaça ve alabalık gibi yağlı balıkların -18°C’de 2-3 aylık raf ömrü olduğu, morina, pisi balığı, mezigit, okyanus levreği gibi balıkların aynı sıcaklıkta 4 aya kadar dayanıklı kaldığı bulunmuştur (Bramnaes 1969).

Çeşitli çalışmalara dayanarak oksidasyona en duyarlı türlerin çok düşük sıcaklıklarda saklanması (en az -29 °C); daha az duyarlı olan türlerin ise -18 ila -23°C arasında saklanması önerilmektedir (Wheaton ve Lawson 1985).

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Materyal

Hammadde olarak kullanılan hamsi balıkları Antalya balık halinden temin edilmiştir. Balıklar en taze şekilde alındıktan sonra en kısa süre içerisinde laboratuara ulaştırılmıştır. Laboratuarda dondurma işlemi öncesi taze balıkların analizleri gerçekleştirilmiştir. Balıklar 3 farklı gruba ayrılmıştır. Balıklar polietilen/poliamid ambalaj torbaları içerisine konulduktan sonra dondurma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Birinci grup -20 °C’de, ikinci grup -40 °C’de, 3. grup ise -80 °C’ de dondurulmuştur. Dondurma esnasında termocouple yardımıyla termal merkez sıcaklığı ölçülerek donma süresi hesaplanmıştır. Her üç grupta dondurulmuş balıklar -18 °C’de depolanmıştır. Depolama sırasında ayda bir olmak üzere balıklar depodan alınıp çözündürüldükten sonra analize alınmıştır. Analizler için her grup için rastgele alınan örnekler laboratuvar blenderi kullanılarak homojenize edilmiştir. Homojenizattan alınan analiz örnekleri iki paralelli olarak çalışılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Donma hızı ve donma süresinin belirlenmesi

Donma süresi belirlenmesinde “efektif donma süresi” esas alınmıştır (Hung ve Thompson 1983). Bu zaman, gıdanın donma noktası üzerinde sahip olduğu ilk sıcaklıktan, termal merkezinde istenilen donma sıcaklığına ulaşmak için istenilen süredir. Çalışmamızda balığın termal merkezinin yüzeye olan minimum uzaklığının merkezdeki sıcaklığın -20°C’ye ulaşması için geçen süreye oranı ‘donma hızı’ olarak hesaplanmıştır.

3.2.2. Tiobarbutirik asit (TBA) değerinin belirlenmesi

TBA değerinin belirlenmesinde Tarladgis vd. (1960)’nin tanımladığı distilasyon yöntemi kullanılmıştır. Homojenize edilmiş 10 g örnek üzerine 2.5 ml HCl + distile su

(1+2) ilave edildikten sonra distile edilmiştir. Distilatın 5 ml'si test tüpüne aktarılmış ve üzerine 5 ml %0.288 TBA çözeltisi ilave edilmiştir. Test tüpü iyice çalkalandıktan sonra 110°C'deki su banyosunda 35 dakika bırakılmıştır. Spektrofotometre yardımı ile UV absorbans değerleri 538 nm dalga boyunda distile su ve TBA çözeltisinden oluşan köre karşı ölçülmüştür. Sonuçlar mg MDA/kg balık eti olarak ifade edilmiştir.

3.2.3. Serbest yağ asitleri tayini

Soxhelet ekstraksiyon yöntemi ile balık etinden ekstrakte edilmiş olan yağdan 1 g alınmış; işlem öncesi nötralize edilmiş ve 100 ml dietileter-etanol karışımı (1:1) içerisinde çözündürülmüştür. Karışım indikatör eşliğinde etanol kullanılarak hazırlanmış 0.1 N KOH ile titre edilmiştir. Sonuçlar yüzde serbest yağ asitliği olarak ifade edilmiştir (Lees 1975).

3.2.4. Para-anisidin değerinin belirlenmesi

Örneklerden elde edilen yağın 0.5 g'ı 25 ml n-hekzan içerisinde çözülmüştür (A₁). Çözeltiden 5 ml alınmış, üzerine 1 ml para-anisidin standardı eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika süreyle karanlıkta bekletilmiştir (A₂). Örneklere ait 350 nm'deki spektrofotometrik ölçümler aşağıda verilen formülle hesaplanarak para-anisidin değeri belirlenmiştir (IUPAC 1989a).

$$p-Av = \frac{25 (1.2 \times (A_2 - A_1))}{\text{örnek ağırlığı}}$$

3.2.5. Konjuge dien değerinin belirlenmesi

Farklı miktarlarda tartılan balık yağları izo-oktan içerisinde çözülerek 234 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Elde edilen her 50 mg yağ için absorbanstaki artış değerlendirilmiştir (IUPAC 1989b).

3.2.6. Peroksit değerin belirlenmesi

Peroksit değerin belirlenmesinde American Oil Chemists' Society, (1990)'in tanımladığı yöntem kullanılmıştır. Örnek 30 ml glasiyel asetik asit- kloroform karışımında (3/2 v/v) çözülmüş ve üzerine 1 ml KI solusyonu (14 g KI/10 ml distile su) ilave edilmiştir. Bir dakika sonra 30 ml daha distile su ilave edilerek karışım 0.01 N sodium tiosülfat ile sarı renk kaybolana kadar titre edilmiştir. Daha sonra 5 ml nişasta indikatörü ilave edilerek ve tekrar 0.01 N sodium tiosülfat ile mavi renk kaybolana kadar titre edilmiştir. Peroksit değerin belirlenmesinde aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$PV \text{ (mEq/kg)} = (V - B \times Nf / W) \times 1000;$$

V= Harcanan tiosülfatın hacmi

B= Körün titrasyonunda harcanan sodium tiosülfat hacmi

W= örnek ağırlığı (gram)

Nf= Sodyum tiosülfatın faktörü

3.2.7. İstatistik analiz

Deneme 'faktöriyel düzende iki faktörlü (dondurma sıcaklığı x depolama süresi) tesadüf parselleri deneme planı'na göre kurulmuş ve iki tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlara varyans analizi uygulanmış ve önemli bulunan varyasyon kaynaklarından farklı etkide bulunanı belirlemek amacıyla ortalamalar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile karşılaştırılmıştır (Düzgüneş vd 1987).

4. BULGULAR

4.1. Donma Süresi ve Donma Hızına Ait Bulgular

Çalışmamızda balığın termal merkezinin yüzeye olan minimum uzaklığının termal merkezin sıcaklığının -20°C 'ye ulaşması için geçen süreye oranı 'donma hızı' olarak hesaplanmıştır. Termal merkezin -20°C 'ye ulaşması -20°C 'de dondurulan 10 cm boyunda, 1.3 cm yarıçaplı hamside 1.9 saatte gerçekleştirilmiştir. Donma hızı $V=L$ (uzaklık) / t (süre) eşitliğinden $V=0.68$ cm/sa bulunmuştur. Dondurma işleminin -40°C 'de yapıldığı 11 cm boyunda, 1 cm yarıçaplı hamside -20°C 'ye 0.96 saatte ulaşmış buna göre donma hızı 1.04 cm/sa olarak bulunmuştur. Donma işlemi -80°C 'de yapılan 12 cm boyunda, 1.5 cm yarıçaplı hamside ise 0.48 saatte ulaşmış ve donma hızı da 3.12 cm/sa olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlara göre en yüksek donma hızı -80°C 'de dondurma ile elde edilirken en düşük donma hızı da -20°C 'de dondurma ile elde edilmiştir. Bu değerler diğer benzer araştırmalara paralellik göstermektedir. Bir araştırmada, $-28\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de hava üfleli dondurucuda dondurulan karideslerde donma hızı (cm/sa) karidesin termal merkezinin yüzeye olan minimum uzaklığının -18°C 'ye ulaşması için gerekli süreye bölünmesiyle elde edilmiştir. Sonuçta hava hızı 4 m/s olan dondurucuda donma süresi 371.25 (s), donma hızı 6.85(cm/sa) ; hava hızı 6 m/s olan dondurucuda donma süresi 363.75 (s), donma hızı 6.90 (cm/sa); hava hızı 8 m/s olanda ise donma süresi 333.75 (s), donma hızı 7.42 (cm/sa) olarak belirlenmiştir (Boonsumrej vd 2006). Düşük sıcaklıkta dondurmanın donma süresini azalttığı ve orantılı olarak donma hızını da arttırdığı çalışmamızda da belirlenmiştir.

4.2. Peroksit Değerine Ait Bulgular

Oksidasyonun önemli bir aşaması oksijenle doymamış yağ asitleri moleküllerinin reaksiyonu sonucu hidroperoksitlerin oluşumudur. Bu bileşiklerin miktarı oksidasyonun başlangıç evrelerinde bir gösterge olarak kullanılabilir. Peroksit testi hidroperoksitlerin oluşumunun bir ölçüsüdür. Peroksit miktarındaki artış oksidasyonun

başlangıç evresinin bir göstergesidir. Oksidasyonun ilerlemesi ile peroksitler yıkımlanmakta ve peroksit değeri azalmaktadır.

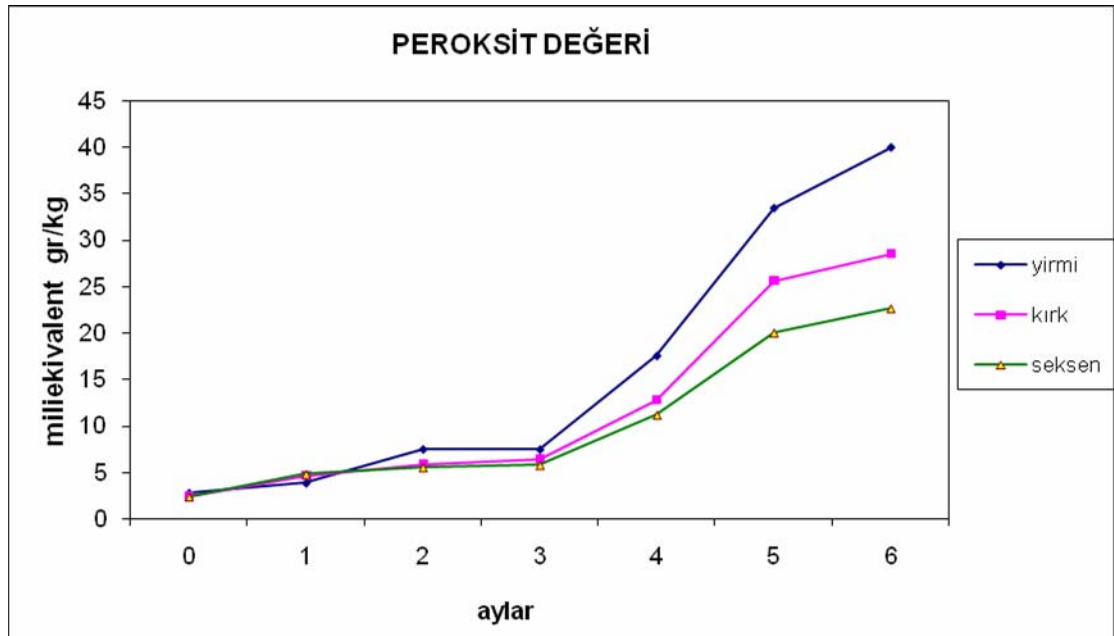
Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balığının depolama süresince peroksit değerlerindeki değişimler Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hamsi balığının depolama süresindeki peroksit değerleri^{1,2}

Depolama süreleri (Ay)	Peroksit değerleri (miliekivalent gr/kg)		
	-20°C	-40°C	-80°C
0	2.32±0.001 eA	2.32±0.001 fA	2.32±0.001 eA
1	3.83±0.14 eB	4.57±0.05 eA	4.77±0.06 dA
2	7.47±0.07 dA	5.79±0.04 deB	5.48±0.03 dC
3	7.45±0.06 dA	6.41±0.09 dB	5.72±0.03 dC
4	17.52±1.00 cA	12.7±0.01 cB	11.14±0.19 cB
5	33.42±0.74 bA	25.61±0.14 bB	20.01±1.89 bC
6	39.95±2.63 aA	28.48±1.72 aB	22.61±0.09 aC

¹ Tüm değerler ortalama ve standart sapmayı göstermektedir.

² Aynı satırdaki farklı harfler (A,B,C) dondurma sıcaklıkları arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları, aynı sütundaki farklı harfler (a,b,c,d,e) depolama süreleri arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18 °C’de depolanan hamsi balığı peroksit değerlerindeki değişimler

Dondurma sıcaklıkları ve depolama sürelerine göre hamsi balığının peroksit değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hamsi balığının depolama süresindeki peroksit değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri
Depolama süresi	6	755.072029	1045.30**
Dondurma sıcaklığı	2	117.445060	162.59**
Depolama süresi x dondurma sıcaklığı	12	25.893662	35.85**
Hata	21	0.722350	

(**) $p < 0.01$ düzeyinde önemli

Peroksit değerleri sonuçlarının ortalamaları arasındaki farklılık Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının peroksit değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

Dondurma sıcaklıkları	Ortalama değerler ¹ (miliekivalent gr/kg)
-20°C	15.99 a
-40°C	12.26 b
-80°C	10.29 c
Depolama süreleri (Ay)	
0	2.32 g
1	4.39 f
2	6.25 e
3	6.52 d
4	13.78 c
5	26.34 b
6	30.34 a

¹Farklı harflerle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır. ($p < 0.01$)

Peroksit değeri balık yağında bulunan ve analiz şartlarında potasyum iyodürü okside eden aktif oksijenin miliekivalent gram/kg cinsinden miktarı olarak ölçülmektedir. Çizelge 4.3 incelendiğinde peroksit değerleri bakımından gruplar arasında önemli farklılıklar görülmektedir. En düşük peroksit değerleri -80°C’de dondurulan örneklerde belirlenirken bunu sırasıyla -40 ve -20°C’lerde dondurulan örnekler izlemiştir. Peroksit değeri depolama süresince önemli ($p<0.01$) artışlar göstermiştir. Depolamanın son ayında en yüksek değere -20°C’de dondurulmuş örnekler ulaşmıştır. Depolama sonundaki en düşük değer yine -80°C’de dondurulan örnekte saptanmıştır. Yağlı balıklarda yağ oksidasyonu ransit kokulara neden olmaktadır. Bu durum böyle türlerin depolanma ömrünü sınırlandırmaktadır. Oksidasyonun en önemli evresi doymamış yağ asitleri moleküllerinin oksijenle reaksiyona girmesi sonucu hidroperoksitlerin oluşmasıdır. Hidroperoksitlerin miktarı oksidasyonun başlangıç evresinin göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bu araştırmanın sonuçları bize dondurma sıcaklıklarının peroksit oluşumu üzerine etki ettiğini, düşük sıcaklıklarda dondurmanın peroksit oluşumunu azalttığını göstermektedir.

Dondurulmuş kolyoz balıklarındaki lipid oksidasyonuna glazelemenin ve depolama süresinin etkisini araştıran bir çalışmada -40 °C’de, dondurma ardından depolama sırasında askorbik asit, butillendirilmiş hidroksitoluen, butillendirilmiş hidroksianizol ve her iki karışımı içeren antioksidan çözeltileriyle ve su ile glazelenmiş balıklar -18 °C’de 10 ay depolanmıştır. Depolama süresi arttıkça glazesiz kontrol örneklerinin peroksit değeri 8. aya kadar artmış, bu aydan itibaren düşmüş ve her dönemde dönemler arası peroksit değeri arasındaki fark önemli bulunmuştur (Soyer ve Şahin 1999).

Awad vd (1969) peroksit değerinin balık etinde -10°C’de depolamada önce maksimuma erişip sonra minimuma düştüğünü belirtmişlerdir. Gökkuşacağı alabalığını (*Oncorhynchus mykiss*) dondurarak depolamanın protein ve yağ oksidasyonuna etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada alabalık filetoları 13 ay boyunca -20, -30, -80°C’de depolanmıştır. Peroksit değerinde -20 °C’de 8 aydan sonra önemli artış görülmüş, 13. ayda 6.6 meq/kg bulunmuştur. Ancak -30 °C ve -80 °C’de depolanan örneklerin peroksit değerlerinde belirgin bir artış olmamıştır (Baron vd 2007).

Dondurarak depolanan uskumru balığında yağ oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada (Aubourg vd 2005) -80 °C’de dondurulup -20 °C’de depolanan balık filetolarının peroksit değerinin 7. aya kadar sürekli arttığı, 8. ayda aniden düşüş gösterdiği izlenmiştir. Ludorf ve Meyer (1973) taze bir balıkta peroksit değerinin 5’ten yukarı olmaması gerektiğini ve lezzet değişim sınırının 8-10 olduğunu belirtmektedirler. Analizlerden yola çıkarak çalışmamızda 4. ayda belirgin artışla tüm gruplarda lezzet değişim sınırının aşıldığı söylenebilir.

4.3. Tiobarbutirikasit (TBA) Değerine Ait Bulgular

Lipid hidroperoksitleri (LOOH) ve konjugedienler depolama süresince alkan aldehitler, alken aldehitler, hidroksialken aldehitler, malondialdehit ve uçucu hidrokarbonlar oluşturmak üzere parçalanmaktadırlar. TBA’daki artış ikincil oksidasyon ürünleri varlığının bir göstergesidir. Özellikle aldehit gibi ikincil oksidasyon ürünlerinin, malonaldehit içeriğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. TBA reaktif substansları peroksitlerin aldehit ve ketonlara okside olduğu otooksidasyonun ikinci aşamasında oluşmaktadır. TBA değerindeki artış da oksidatif bozulmanın bir göstergesidir.

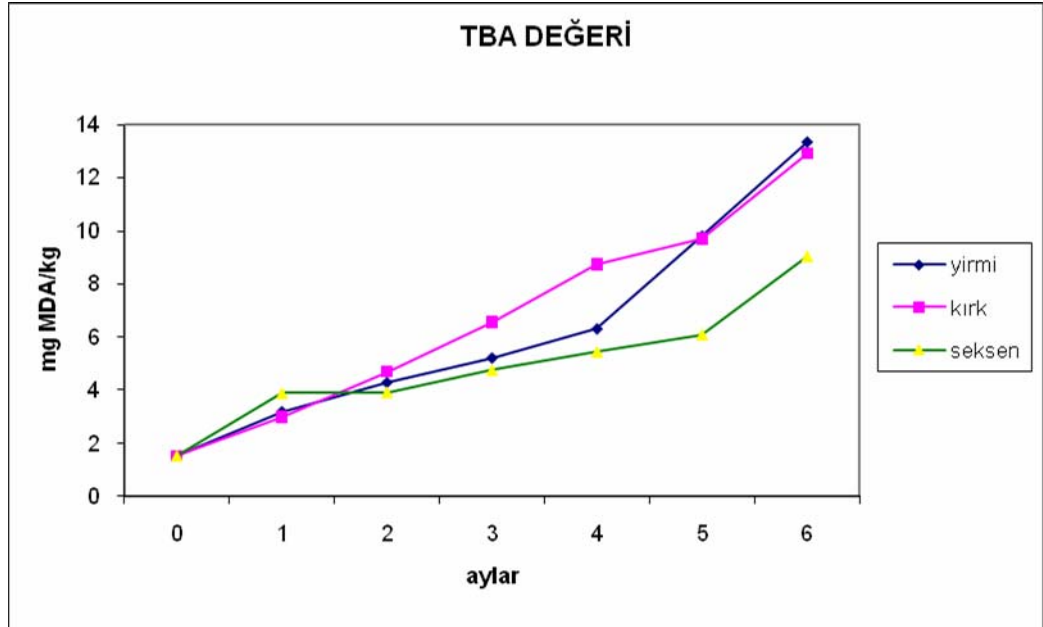
Lipid oksidasyonunun bir göstergesi olan TBA değerine ait analiz sonuçları Çizelge 4.4’ ve Şekil 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Hamsi balığının depolama süresindeki TBA değerleri^{1,2}(mg MDA/kg)

Depolama süresi (Ay)	TBA Değerleri		
	-20 °C	-40 °C	-80 °C
0	1.53±0.111 fA	1.53±0.111 fA	1.53±0.111 fA
1	3.19±0.16 eAB	2.99±0.06 eB	3.89±0.39 eA
2	4.29±0.14 dAB	4.69±0.003 dA	3.92±0.18 eB
3	5.21±0.03 dB	6.55±0.57 cA	4.76±0.04 dB
4	6.30±0.09 cB	8.73±0.91 bA	5.45±0.09 cB
5	9.79±0.11 bA	9.69±0.33 bA	6.10±0.17 bB
6	13.32±1.15 aA	12.88±0.71 aA	9.04±0.41 aB

¹ Tüm değerler ortalama ve standart sapmayı göstermektedir.

² Aynı satırdaki farklı harfler (A,B,C) dondurma sıcaklıkları arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları, aynı sütundaki farklı harfler (a,b,c,d,e,f) depolama süreleri arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18 °C’de depolanan hamsi balığı TBA değerlerindeki değişimler

TBA analiz sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş olup, varyans analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Hamsi balığının depolama süresindeki TBA değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri
Depolama süresi	6	70.1193822	405.42**
Dondurma sıcaklığı	2	11.7048979	67.68**
Depolama süresi x dondurma sıcaklığı	12	2.7605836	15.96**
Hata	21	0.1729544	

(**) $p < 0.01$ düzeyinde önemli

TBA analiz sonuçlarının ortalamaları arasındaki fark Duncan Çoklu Karşılaştırma testi ile ortaya konulmuş olup, sonuçlar Çizelge 4.6’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının TBA değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

Dondurma sıcaklıkları	Ortalama değerler¹(mg MDA/kg)
-20°C	6.23 b
-40°C	6.73 a
-80°C	4.95 c
Depolama süreleri (Ay)	
0	1.53 g
1	3.36 f
2	4.30 e
3	5.51 d
4	6.83 c
5	8.53 b
6	11.75 a

¹Farklı harflerle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır. (p<0.01).

Hamsi balığının farklı sıcaklık derecelerinde dondurulması TBA değerlerini önemli derecede (p<0.01) etkilemiştir. En düşük TBA değerleri -80°C’de dondurulan grupta belirlenirken -40 ve -20°C’lerde dondurulan gruplarda daha yüksek değerler belirlenmiştir. TBA değerleri depolama süresince sürekli olarak önemli (p<0.01) bir artış göstermiştir. Hamsi örneklerinde başlangıç (0.gün) TBA değerleri 1.53 mg MDA/kg değeri ile en düşük değere sahipken bu değer 6. ayda -20°C’de dondurulan örneklerde 13.32 mgMDA/kg değerine, -40°C’de dondurulan örneklerde 12.88 mgMDA/kg değerine ve -80°C’de dondurulan örneklerde ise 9.04 mgMDA/kg değerine ulaşmıştır. TBA için tüketilebilirlik sınır değeri 7-8 mg MDA/kg olarak bildirilmiştir (Schormüller, 1968). Buna göre -20 ve -40°C’de dondurulan hamsi örneklerinin 5. aya kadar tüketilebilir özellikte olduğu, -80°C’de dondurulan örneklerin ise 6. aya kadar bu özelliği koruduğu görülmektedir.

Aubourg vd (2005) uskumru balığında yağ oksidasyonu üzerine avlama sezonunun ve ticari sunumun etkisini araştırdığı çalışmasında -20 °C’de dondurduğu bütün halde ve fileto halindeki balıkları 12 ay depolamıştır. Fileto halindeki balıklarda TBA değerleri, bütün haldekilere göre depolama süresince daha önemli (p<0.05) artış göstermiştir.

Boran vd (2006) dört farklı balık türüne ait yağları -18°C’de dondurarak depolamış ve 150. günün sonunda 5.90 ila 8.70 mg MDA/kg arasında değişen TBA değerlerine ulaşmışlardır.

Simeonidou vd (1997) dondurulmuş depolamanın istavrit (*Trachurus trachurus*) ve berlam balığı (*Merluccius mediterraneus*) üzerine etkisini 12 ay boyunca incelemişler ve berlam balığı filetolarının TBA değerini 5. ayda $172 \pm 0.17 (10^{-3})$ mg MA/kg ve istavrit balığının TBA değerini ise $237 \pm 1.40 (10^{-3})$ mg MA/kg olarak belirlemişler.

Sathivel vd (2007) kitosan ile glaze edilen som balığı filetolarında TBA değeri 8 aylık depolamanın sonunda kontrol grubunda 7.4 ± 1.4 mg MDA/kg bulmuşlardır.

TBA değerinde meydana gelen dalgalanmalar ve elde ettiğimiz veriler ile diğer araştırma bulgularının birebir eşleşmemesinin bazı sebepleri vardır. Lipid oksidasyonunun ikincil ürünleri zarar görebilmekte veya diğer bileşiklerle reaksiyona girebilmektedir. Aminler, nükleosidler, nükleik asitler, amino içeren fosfolipidler ve proteinlerle veya lipid oksidasyonunun yan ürünleri olan diğer aldehytler de TBA ile reaksiyona girmekte ve yanlış sonuçlara neden olmaktadır.

Analiz yönteminden kaynaklanabilecek bu sorunlar, balık türleri arasındaki farklılık ve sahip oldukları yağ asitleri kompozisyonu da TBA değerindeki artışın birbirinden farklı olmasına yol açabilir.

4.4. Para-anisidin Değerine Ait Bulgular

Hidroperoksit dekompozisyon ürünlerinin belirlenmesinde anisidin analizi kullanılmaktadır. Hidroperoksitler yıkıldığında hegzanal gibi uçucu aldehytler oluşmakta, geriye gliserid molekülünün bir parçası olan yağ asitlerinin uçucu olmayan kısmı kalmaktadır. Anisidinle reaksiyona giren bu bileşikler, TBARS (tiyobarbitürik asit reaksiyonu veren bileşikler) ya da diğer aldehytlerin analizinde düşük sonuç alınsa bile yağın okside olduğunu göstermektedir (Kolanowski vd 2007). Para-anisidin değeri hidroperoksitlerin dekompozisyon ürünlerinin tayini için önemli bir rehber

niteliğindedir. Para-anisidin değeri sekonder oksidasyon ürünlerini belirlemek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Anisidinle reaksiyona giren doymamış aldehytler ve yüksek molekül ağırlıklı dekompozisyon ürünleri lipid oksidasyonunun indikatörleridir. Kalitesi iyi olarak değerlendirilebilecek bir yağın para-anisidin değeri “20” nin altında olmalıdır.

Anisidin analizinde konjuge dienaller veya 2-alkenaller ile *p*-anisidin reaksiyona girerek renk oluşturmaktadır. En yüksek absorbans doymamışlık derecesine bağlı olarak uzun dalga boylarına kaymakta ve konjuge dienallerin artması ile birlikte renk intensitesi de artmaktadır. Elde edilen anisidin değerleri her yağ örneği için kendi içinde kıyaslanmaktadır (Labrinea vd 2001).

Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balığının depolama süresince para-anisidin değerlerindeki değişimler Çizelge 4.7 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

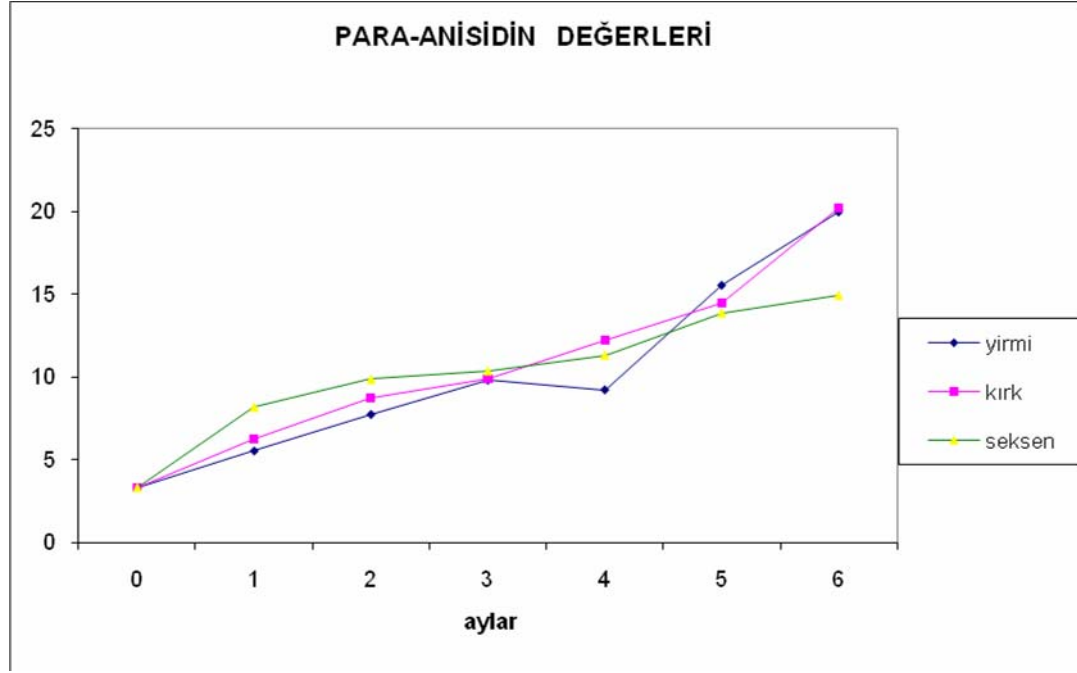
Çizelge 4.7. Hamsi balığının depolama süresindeki p-Av değerleri^{1,2}

Depolama süreleri (Ay)	p- Av Değerleri		
	-20°C	-40°C	-80°C
0	3.29±0.004 gA	3.29±0.004 gA	3.29±0.004 gA
1	5.51±0.042 fC	6.24±0.02 fB	8.15±0.07 fA
2	7.72±0.03 eC	8.68±0.02 eB	9.85±0.05 eA
3	9.79±0.05 dB	9.89±0.06 dB	10.35±0.04 dA
4	9.21±0.07 cC	12.22±0.09 cA	11.31±0.05 cB
5	15.54±0.07 bA	14.45±0.07 bB	13.87±0.01 bC
6	19.97±0.01 aB	20.17±0.01 aA	14.92±0.02 aC

¹ Tüm değerler ortalama ve standart sapmayı göstermektedir.

² Aynı satırdaki farklı harfler (A,B,C) dondurma sıcaklıkları arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları, aynı sütundaki farklı harfler (a,b,c,d,e,f,g) depolama süreleri arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları ifade etmektedir.

Dondurma sıcaklıkları ve depolama sürelerine göre hamsi balığının para-anisidin değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18°C’de depolanan hamsi balığı p-Av değerlerindeki değişimler

Çizelge 4.8. Hamsi balığının depolama süresindeki p-Av değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri
Depolama süresi	6	148.8492825	60932.5**
Dondurma sıcaklığı	2	1.2372667	506.48**
Depolama süresi x dondurma sıcaklığı	12	4.7956861	1963.15**
Hata	21	0.0024429	

(**) $p < 0.01$ düzeyinde önemli

Para-anisidin değerleri sonuçlarının ortalamaları arasındaki farklılık Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

Farklı dondurma sıcaklıklarının para-anisidin değerleri üzerine etkisi önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur. En düşük para-anisidin değerleri -20°C’de dondurulan örneklerde saptanırken, en yüksek değerler -40°C’de dondurulan örneklerde saptanmıştır. Para-anisidin değerleri depolama süresince sürekli bir artış göstermiştir.

Depolama sonunda ulaşılan değerler bakımından gruplar karşılaştırıldığında -80°C’de dondurulan örneklerin para-anisidin değerlerinin diğer iki grubun değerlerinden daha düşük düzeyde kaldığı görülmektedir. Başlangıç para-anisidin değeri 3.29 iken, 6 ay depolama sonunda -40°C’de dondurulan örneklerde 20.17 ile en yüksek değeri almıştır. Tat ve kokuda değişiklik sınırı olan p-Av 20 değeri -40°C’de dondurulan hamsi örneğinde 6. ayda 20.17±2.84 değeri ile geçilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının para-anisidin değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

Dondurma sıcaklıkları	Ortalama değerler¹
-20°C	10.14 c
-40°C	10.70 a
-80°C	10.25 b
Depolama süreleri (Ay)	
0	3.29 f
1	6.63 e
2	8.75 d
3	10.01 c
4	10.91 c
5	14.61 b
6	18.35 a

¹Farklı harflerle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır. (p<0.01).

4.5. Konjugedien Değerine Ait Bulgular

Serbest oksijen radikallerin başlattığı lipid peroksidasyon zincir reaksiyonu sonucunda lipid hidroperoksitleri (LOOH) ve konjugedienler oluşmaktadır. Konjuge dienler lipid oksidasyonunun bir sonucu olarak üretilmektedir. Bunlar yalnızca iki çift bağ içeren yağ asitlerinden oluşurlar. Konjuge olmayan çift bağlar 233 nm de ışığı absorbe eden konjuge çift bağlara dönüşürler. Konjuge dienlerin degradasyonu ile UV absorpsiyon azalır. Konjuge dien lipid peroksidasyonunun ilk aşamasında oluşurlar. Lipid peroksidasyonu ile oluşan hidroperoksitlerin %90’dan fazlası konjuge dienic sisteme sahiptir.

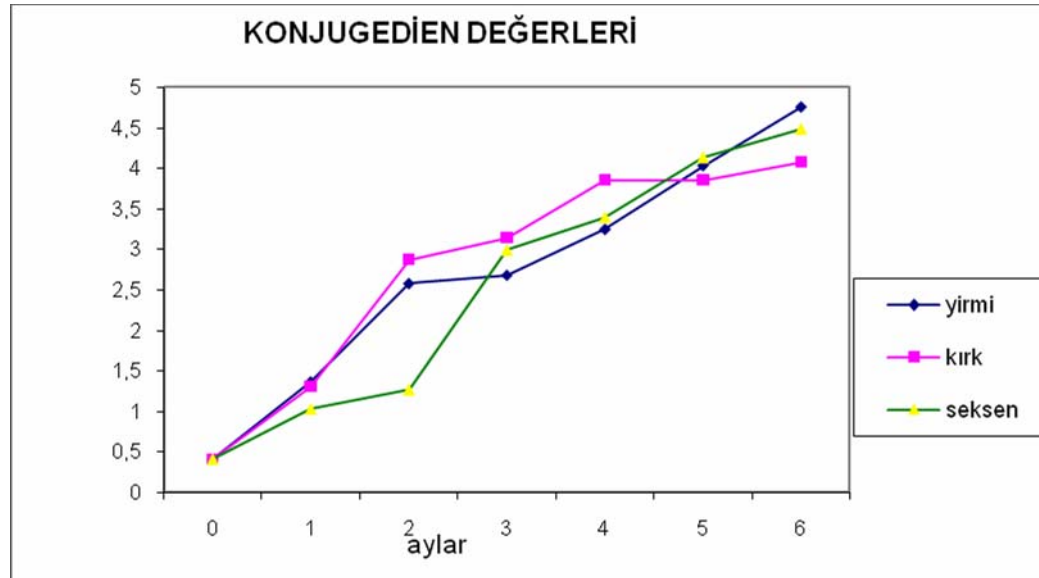
Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balığının depolama süresince konjuge dien değerlerindeki değişimler Çizelge 4.10 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Hamsi balığının depolama süresindeki konjusedien değerleri^{1,2}

Depolama süreleri (Ay)	Konjusedien Değerleri		
	-20°C	-40°C	-80°C
0	0.41±0.00 eA	0.41±0.00 dA	0.41±0.00 dA
1	1.36±0.09 dA	1.30±0.00 cA	1.03±0.002 cB
2	2.57±0.00 cB	2.87±0.08 bA	1.27±0.02 cC
3	2.67±0.04 cB	3.13±0.05 bA	2.99±0.04 bA
4	3.24±0.08 cB	3.84±0.04 aA	3.39±0.01 bB
5	4.02±0.06 bAB	3.85±0.06 aB	4.13±0.04 aA
6	4.74±0.03 aA	4.07±0.04 aC	4.48±0.03 aB

¹ Tüm değerler ortalama ve standart sapmayı göstermektedir.

² Aynı satırdaki farklı harfler (A,B,C) dondurma sıcaklıkları arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları, aynı sütundaki farklı harfler (a,b,c,d,e) depolama süreleri arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18 °C’de depolanan hamsi balığı konjusedien değerlerindeki değişimler

Dondurma sıcaklıkları ve depolama sürelerine göre hamsi balığının konjusedien değerlerindeki değişimler istatistiksel olarak analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Hamsi balığının depolama süresindeki konjugedien değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri
Depolama süresi	6	12.98758787	6261.52**
Dondurma sıcaklığı	2	0.24631038	118.75**
Depolama süresi x dondurma sıcaklığı	12	0.30854316	148.75**
Hata	21	0.00207419	

(**) $p < 0.01$ düzeyinde önemli

Konjugedien değerleri sonuçlarının ortalamaları arasındaki farklılık Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının konjugedien değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

Dondurma sıcaklıkları	Ortalama değerler ¹
-20°C	2.71 b
-40°C	2.78 a
-80°C	2.52 c
Depolama süreleri (Ay)	
0	0.41 g
1	1.23 f
2	2.23 e
3	2.93 d
4	3.49 c
5	4.00 b
6	4.43 a

¹Farklı harflerle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır. ($p < 0.01$).

Dondurma sıcaklıkları konjugedien değerlerini önemli derecede etkilemiştir. En düşük konjugedien değerleri -80°C’de dondurulan örneklerde saptanmıştır. Konjuge dien değerleri bakımından -40 ve -20°C’lerde dondurulan örnekler arasında önemli bir farklılık bulunmuştur. Konjugedien değerleri depolama boyunca da önemli derecede

($p < 0.01$) artmıştır. Depolama sonunda en yüksek konjuge dien değeri sırasıyla -40, -20 ve -80°C’lerde dondurulan örneklerde belirlenmiştir.

Peroksitlerin oluşumundan hemen sonra doymamış lipidlerde doğal olarak yer alan konjuge olmamış çift bağlar ($C=C-C-C=C$), konjuge çift bağlara ($C=C-C=C$) dönüşmektedir (Chaijan vd 2006). Metilenle kesilmiş dien ve polienleri içeren çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyonu sırasında, izomerizasyon ve konjuge bağların oluşumu nedeniyle çift bağların pozisyonunda kaymalar oluşmaktadır (Zuta vd 2007). Konjuge olmuş çift bağlar (konjuge dienler) 232 nm’de ultraviyole ışığı kuvvetli derecede absorbe etmektedirler.

Lipid oksidasyonunun birincil ürünü olan konjugedienler, UV ışığını kuvvetli bir şekilde absorbe edemeyen ve absorbansta azalmaya neden olan ikincil ürünlere dönüşmektedir. Çalışmamızda olduğu gibi konjugedien oluşum oranı, yıkım oranından daha hızlı ilerlediği için depolama süresince değerlerde artış meydana gelmiştir. Aubourg vd (2002)’nin gerçekleştirdiği araştırmada istavrit balığının dondurulmuş depolanması süresince konjugedien değeri önemli bir ilerleme göstermemiştir.

4.6. Serbest Yağ Asitliği Değerine Ait Bulgular

Serbest yağ asitlerinin oluşumu ölüm sonrası balık yağında görülen değişimlerin önemli bir göstergesidir. Serbest yağ asitleri lipidlerin hidrolizi sonucu oluşmakta ve oluşumu yağ asitlerinin kokucu bileşiklere dönüşmesi nedeniyle istenmemektedir. Serbest yağ asitlerinin ortaya çıktığı gliserol yağ asiti esterlerinin hidrolizi, balık kası lipidlerinin post-mortem değişiminde meydana gelen önemli bir reaksiyondur (Chaijan vd 2006). Serbest yağ asitliği değerindeki artış lipid hidrolizinin bir göstergesidir. Aubourg (1999) ve Aubourg ve Medina (1999)’un belirttiğine göre serbest yağ asitliği oluşumu tek başına besin kaybına yol açmamakta ancak proteinlerle reaksiyona girerek tekstüre zarar vermektedir. Ayrıca, depolama sıcaklığı azaldıkça serbest yağ asitliği değeri daha az artış göstermektedir.

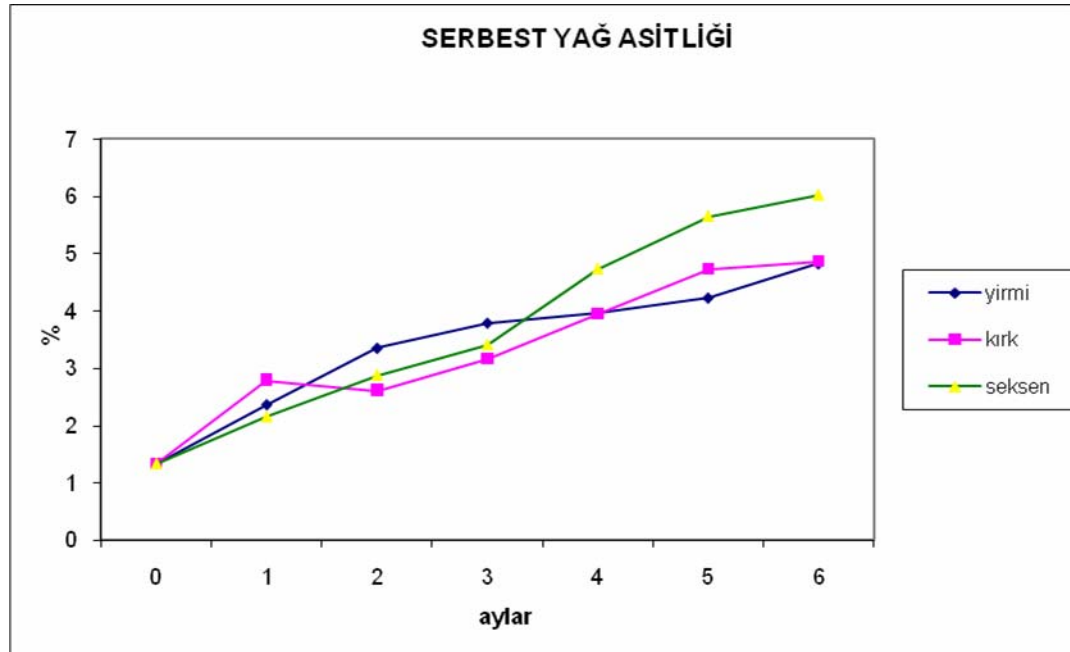
Farklı sıcaklıklarda dondurulmuş hamsi balıklarına ait serbest yağ asitliği analiz sonuçları Çizelge 4.13 ve Şekil 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Hamsi balığının depolama süresindeki serbest yağ asitliği değerleri^{1,2}

Depolama süreleri (Ay)	Serbest Yağ Asitliği Değerleri					
	-20 °C		-40 °C		-80 °C	
0	1.33±0.00	fA	1.33±0.00	fA	1.33±0.00	eA
1	2.36 ±0.16	eAB	2.79±0.02	dA	2.15±0.29	dB
2	3.52 ±0.007	dA	2.61±0.07	eA	2.88±0.4	cA
3	3.79±0.18	cA	3.15±0.12	cB	3.41±0.02	cAB
4	3.96±0.03	bcB	3.93±0.02	bB	4.74±0.19	bA
5	4.23±0.17	bB	4.73±0.02	aB	5.66±0.28	aA
6	4.83±0.12	aB	4.86±0.07	aB	6.03±0.11	aA

¹ Tüm değerler ortalama ve standart sapmayı göstermektedir.

² Aynı satırdaki farklı harfler (A,B,C) dondurma sıcaklıkları arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları, aynı sütundaki farklı harfler (a,b,c,d,e,f) depolama süreleri arasındaki önemli (p<0.01) farklılıkları ifade etmektedir.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda dondurularak -18 °C’de depolanan hamsi balığı serbest yağ asitliği değerlerindeki değişimler

Dondurulmuş depolama süresince hamsi yağında meydana gelen serbest yağ asitlerinin değişimi incelenmiş ve sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Serbest yağ asitliği değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.14’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. Hamsi balığının depolama süresindeki serbest yağ asitliği değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynakları	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri
Depolama süresi	6	11.24394286	452.34**
Dondurma sıcaklığı	2	0.61372381	24.69**
Depolama süresi x dondurma sıcaklığı	12	0.41849048	16.84**
Hata	21	0.02485714	

(**) $p < 0.01$ düzeyinde önemli

Serbest yağ asitliği değerleri sonuçlarının ortalamaları arasındaki farklılık Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.15’de gösterilmiştir.

Tablo 4.15 incelendiğinde farklı sıcaklıklarda dondurulmuş grupların serbest yağ asitliği değerleri arasında önemli farklılık olduğu görülmektedir. Buna göre en yüksek serbest yağ asitliği değerleri -80°C ’de dondurulan grupta belirlenmiştir. -20 ve -40°C ’lerde dondurulan örneklerin serbest yağ asitliği değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Oksidasyonun izlendiği analiz sonuçları dikkate alındığında dondurma işleminin -80°C ’de yapılmasının oksidasyonun geciktirilmesinde etkili olduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Serbest yağ asitliği sonuçları incelendiğinde ise tersi durum ortaya çıkmaktadır. Undeland (1995) dondurma sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda depolamada fosfolipidlerin enzimatik yıkımının daha hızlı olacağını bildirmiştir. Bu da bize çalışmamızda -80°C ’de dondurup -18°C ’de depolamanın enzimatik yıkımı hızlandırmış olabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda dondurulan hamsi balıklarının serbest yağ asitliği değerleri ortalamalarına ait Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları

Dondurma sıcaklıkları	Ortalama değerler ¹
-20°C	3.40 b
-40°C	3.34 b
-80°C	3.74 a
Depolama süreleri (Ay)	
0	1.33 g
1	2.43 f
2	2.94 e
3	3.45 d
4	4.21 c
5	4.87 b
6	5.24 a

¹Farklı harflerle işaretlenen ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklıdır. (p<0.01).

Serbest yağ asitliği değeri depolama süresince önemli (p<0.01) bir artış göstermiştir. Bu artış -80°C’de dondurulan grupta daha yüksek seyretmiştir. Başlangıçta % 1.33 olan serbest yağ asitliği değeri 6 aylık depolama sonunda -20°C’de dondurulan grupta %4.83, -40°C’de dondurulan grupta %4.86’ya yükselirken -80°C’de dondurulan grupta ise %6.03’e yükselmiştir.

Yapılan bir çalışmada berlam balığında serbest yağ asitliği değeri %17.54’ten 17.82’e, istavritte %12.90±0.29’dan %20.47±0.40’a yükseldiği bildirilmiştir (Simeonidou vd 1997). Aubourg (1999) -40°C ‘de dondurduğu balıkları iki farklı sıcaklıkta (-10°C ve -30°C) depolamış ve %4.97 olan başlangıç serbest yağ asitliği değerinin 12. ayın sonunda -30°C’de depolanan balıklarda %14.08’e, -10°C’de depolananlarda ise %55.75’e ulaştığını belirlemişlerdir. Yerlikaya vd (2010) sarımsak ve domates ekstraktlarının balık kroketinde yağ oksidasyonuna etkilerini inceleyen çalışmalarında kontrol grubunda 4. ayda serbest yağ asitliği değerini %2.75 olarak bulmuşlardır.

Dondurulmuş depolamada dondurma süresinin *Rastrelliger kanagurta*’nin kalitesi üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, plakalı dondurucu ve hava üfleli

dondurucuyla -20 °C’de dondurulan ve -18°C’de depolanan örneklerin başlangıç serbest yağ asitliği değerinin (%1.19) 3 aylık depolamanın sonunda %4.6 ve %4.93 değerlerine ulaştığı saptanmıştır (Lakshmisha vd 2008).

Farklı işlem uygulanarak dondurulan hamsilerde muhafaza süresince oluşan kalite değişimlerinin incelendiği bir araştırmada serbest yağ asitliği değeri 0. gün %2.00den , depolamanın 150. gününde bütün halindeki hamsilerde sırasıyla %4.41’e; temizlenmiş örneklerde ise %4.86’ya yükseldiği saptanmıştır (Boran 1991).

Kundakçı (1984) -36,5°C’de dondurularak -20°C’de depolanan kefallerde serbest yağ asitleri oranının sürekli artış göstererek 6 aylık depolama sonunda %3.72’ye ve 15 aylık depolama sonunda %5.88’e ulaştığını belirlemiştir.

Aubourg vd (2005), farklı avlanma sezonlarında avlanarak -20°C’de 12 ay depolanan uskumru balıklarının fileto veya bütün halde olmasının serbest yağ asitliği değerlerindeki değişimler bakımından pek önemli olmadığını göstermişlerdir.

5. SONUÇ

Araştırmamızda farklı sıcaklık ve sürelerde dondurarak depolamanın hamsi balığında yağ oksidasyonuna etkileri incelenmiştir. Donma hızı en yüksek -80°C 'de dondurmada ve buna paralel donma süresi de en düşük olarak -80°C 'de dondurmada belirlenmiştir. Sonuçta; düşük sıcaklıkta dondurmanın donma süresini azalttığı ve orantılı olarak donma hızını da arttırdığı çalışmamızda da belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre -80°C 'de dondurulup -18°C 'de depolanan hamsi balıklarında oksidasyon daha düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Bu durum düşük sıcaklıkta dondurmanın donma hızını arttırarak lipid oksidasyonunu önlemede daha etkili olduğunu göstermektedir.

Balık kalitesi açısından özellikle oksidasyonun önlenmesinde en uygun dondurma sıcaklık derecesi -80°C olarak bulunmuştur. -40°C de dondurma da serbest yağ asitliği değerleri bakımından kaliteyi muhafaza etmekte yeterlidir.

Balık teknolojisinde en önemli husus balıkların orijinal tat, lezzet, koku ve yapı özelliklerini dondurulmuş durumda da koruyabilmeleridir. İnsan sağlığı hususunda bu çok önemlidir. Balık avlandıktan sonra hemen dondurulur, yavaş dondurmanın sonucunda balık eti iri buz kristallerinin oluşması sonucunda lezzetsiz, kuru ve değersiz hale gelir. Bunun için hamsi balığında kalite kaybını en aza indirecek -80°C en uygun dondurma sıcaklığı olsa da ekonomik koşullar açısından maliyeti yüksek olacaktır. Ancak uzun süreli depolamanın planlandığı ürünlerde düşük sıcaklıklarda dondurmanın tercih edilmesi gerektiğinin önemi görülmektedir. Böylece lipid oksidasyonunun zararlarından mümkün olduğunca korunmuş olacaktır. Tüketicilerin hem beslenme hem de sağlık konularında bilinçlendirilmesi, ürün raf ömrünün arttırılmasında ülkemizde en çok avlanan yağlı balık türü olan ancak 3-4 ay gibi kısa bir periyotta av veren taze olarak tüketilemeyen önemli miktardaki hamsinin uzun süre kaliteyi koruyarak saklanması; araştırmadan elde ettiğimiz bulgular doğrultusunda farklı dondurma sıcaklık ve sürelerinin hamsinin kalitesinde çok önemli değişim olmadan, yenilebilir özelliğini kaybetmeden 5 ay muhafaza edilebileceği belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- ALONSO, I.S., ESCRIG, A.J., CALIXO, F.S. and BORDERIAS, A.J. 2007. Effect of grape antioxidant dietary fibre on the prevention of lipid oxidation in minced fish: Evaluation by different methodologies. *Food Chemistry*, 101: 372-378.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY 1990. Official methods and recommended practices of American Oil Chemists's Society, 5th ed. American Oil Chemists's Society, IL, USA.
- AUBOURG, S.P. 1999. Lipid damage detection during frozen storage of an underutilized fish species. *Food Research International*, 32: 497-502.
- AUBOURG, S.P. , MEDINA, I. 1999. Influence of storage time and temperature on lipid deterioration during cod (*Gadus morhua*) and haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) frozen storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79: 1943-1948.
- AUBOURG, S. P., LEHMANN, I. and GALLARDO, J. M. 2002. Effect of previous chilled storage on rancidity development in frozen horse mackerel (*Trachurus trachurus*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82: 1764–1771.
- AUBOURG, S., LUGASI, A., HOVARI, J., PINEIRO, C., LEBOVICS, V. and JAKOCZI, I. 2004. Damage inhibition during frozen storage of horse mackerel (*Trachurus trachurus*) fillets by a previous plant extract treatment. *Journal of Food Science*, 69 (2): 136-141.
- AUBOURG, P., RODRIGUEZ, A. and GALLARDO, M. 2005. Rancidity development during frozen storage of mackerel (*scomber scombrus*): Effect of catching season and commercial presentation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107: 316-323.

- AWAD, A., POWRIE, WD. and FENNEMA, O. 1969. Deterioration of fresh water white fish muscle during frozen storage at -10°C. *Journal of Food Science*, 34 (1):1-9.
- BARON, C., JESSEN, F. and JACOBSEN, C. 2007. Protein and lipid oxidation during frozen storage of rainbow trout. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55: 8118-8125.
- BELITZ, H. , GROSCH, W. 1992. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer- Ferlag S. 145-225, 580-606.
- BEYER, H. 1963. *Organic Chemistry*. VEB Edition, Leipzig. 761 p.
- BİNGEL, F., GÜCÜ, A.C., NIERMANN, U., KIDEYŞ, A.E., MUTLU, E., DOĞAN, M., KAYIKÇI, Y., AVŞAR, D., BEKİROĞLU, Y., GENÇ, Y., OKUR, H., ve ZENGİN, M. 1996. Karadeniz Stok Tespiti Projesi-Balıkçılık araştırmaları. Proje no: TÜBİTAK, DEBAG 74/ GFinal Reopit. IMS-METU, Erdemli.
- BITO, M. 1964. Studies on the retention of meat color by frozen tuna. I. Absorption spectra of the aqueous extract of frozen tuna meat. *Bulletin of the Japanese Society for the science of fish*. 30:847-857.
- BOONSUMREJ, S., CHAIWANICH SIRI, S., TANTRATIAN, S., SUZUKI, T., TAKAI, R. 2006. Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp frozen by air-blast and cryogenic freezing. *Journal of Food Engineering*, 80: 292-299.
- BORAN, M. 1991. Farklı işlem uygulanarak dondurulan hamsilerde muhafaza süresince oluşan kalite değişiklikleri üzerine bir araştırma. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi. 35 syf.
- BORAN, G., KARAÇAM, H., BORAN, M. 2006. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. *Food Chemistry*, 98: 693–698.

- BRAGADOTTIR, M. 2001. Endogenous antioxidants in fish. MSc. Thesis. Department of Food Science, University of Iceland.
- BRAMNAES, F. 1969. Quality and stability of frozen seafood. In: Foods: Time-Temperature Tolerance and Its Significance. New York: Wiley Interscience.
- CASTELLS, C., NEAL, W., DATE, J. 1973. Comparison of changes in TMA, DMA and extractable protein in iced and frozen stored gadoid fillets. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* . 30:1246-1250.
- CEMEROĞLU, B., ACAR, J. 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:6. Ankara.
- CHAIJAN, M., BENJAKUL, S., VISESSANGUAN, W. and FAUSTMAN, C. 2006. Changes of lipids in sardine (*Sardinella gibbosa*) muscle during iced storage. *Food Chemistry*, 99: 83–91.
- CHEN, CS., HWANG, DC. and JIANG, ST. 1989. Effects of storage temperatures on the formation of disulfide and denaturation of milkfish myosin. *Journal of Agricultural and Food and Chemistry*. 37:1228-1232.
- CHILDS, E. 1973. Interaction of formaldehyde with fish muscle in vitro. *Journal of Food Science*, 38: 1009-1011.
- CIARLO, A., BOERI, R. and GIANNINI, D. 1985. Storage life of frozen blocks of Patagonian hake (*Merluccius hubbis*) filleted and minced. *Journal of Food Science*, 50: 723-726.
- CONNELL, JJ. 1962. Changes in amount of myosin extractable from cod flesh during storage at -14°C. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 13: 607-611.

- CONNELL, JJ., HOWGATA, PF. 1964. Changes in ATPase activity in cod and haddock during frozen storage. *Journal of Food Science*, 29: 717-722.
- CONNELL, JJ. 1975. The effect of formaldehyde as a protein cross-linking agent acting during the frozen storage of cod. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 26: 1925-1930.
- DYER, WJ. 1951. Protein denaturation in frozen and stored fish. *Food Research*, 16:522-528.
- DYER, WJ., MORTOM, ML., FRASER, DI., BLIGH, EG. 1956. Storage of frozen rosefish fillets. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*. 13:129-134.
- DÜZGÜNEŞ O., KESİCİ T., KAVUNCU O. ve GÜRBÜZ F. 1987. Araştırma ve Deneme Metodları (İstatistik II). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın no: 1021, 381 pp., Ankara.
- FENNEMA, OR., POWRIE, WD. and MARTH, ED. 1973. Low Temperature Preservation of Foods and Living Matter. New York: Marcel Dekker, pp.577-583.
- GARTHWAITE, G.A. 1992. Chilling and Freezing of Fish. Fish Processing Technology: Ed. G.M. HALL. Blackie Academic & Professional. Newyork.
- GERMAN, J.B. 1997. Fruits and vegetables: Foods with unappreciated nutritional value as sources of antioxidants. *Perishables Handling Quarterly*, 91: 14-21.
- GOULD, E. 1965. Denaturation of enzymes of frozen fish. In: Technology of fish utilization. London: Fishing News, pp. 126-145.
- GÖKOĞLU, N. 2002. Su Ürünleri İşleme Teknolojisi. Su Vakfı Yayınları, İstanbul. ss 157.

- HAMRE, K., LIE, Q., SANDNES, K. 2003. Development of lipid oxidation and flesh colour in frozen stored fillets of Norwegian spring-spawning herring (*Clupea harengus* L.). Effects of treatment with ascorbic acid. *Food Chemistry*, 82: 447–453.
- HANAFUSA, N. 1973. Protein denaturation of frozen fish. *Refrigeration*, 48: 713-718.
- HELDMAN, D. 1982. Food properties during freezing, *Food Technology*, 36 (2): 92-98.
- HRAS, A.R., HADOLIN, M., KNEZ, Z. and BAUMAN, D. 2000. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chemistry*, 71: 229-233.
- HSIEH, R.J., KINSELLA, J.E. 1989. Oxidation of polyunsaturated fatty acids: mechanisms, products and inhibition with emphasis on fish. *Advanced Food Nutrition Research*, 33: 233-341.
- HUNG, Y.C., THOMPSON, D.R. 1983. Freezing time for slab-shape foodstuff by an improved analytical method. *Journal of Food Science*, 48:555-560.
- HURLING, R., McARTHUR, H. 1996. Thawing, refreezing and frozen storage effects on muscle functionality and sensory attributes of frozen cod (*Gadus morhua*). *Journal of Food Science*, 61(6): 1289-1296.
- IRISA, Y., OHNISHI, M., TSUCHIYA, T. and MATSUMOTO, J.J. 1978. Denaturation of carp muscle protein during frozen storage. Presented at Annual Meeting Japanese Society of Scientific Fisheries, Tokyo.
- IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 1989 a. Determination of the p-anisidine value (p-Av). In: Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives.

- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 1989 b. Evidence of purity and deterioration from ultraviolet spectrometry. In: Standard Methods for the Analysis of oils, fats and derivatives.
- JIANG, ST., HWANG, DC. and CHEN, CS. 1988. Denaturation and change in SH group of actomyosin from milkfish (*Chanos chanos*) during storage at -20° C. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 36: 433-437.
- JIANG, ST., WANG, YT., GAU, BS. And CHEN, CS. 1990. Role of pepstatin-sensitive proteases on the postmortem changes of tilapia (*Tilapia nilotica* X *T. aurea*) muscle myofibrils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 38: 1464-1468.
- JIANG, ST. , LEE, T. 2004. Freezing Seafood and Seafood Products Principles and Applications in Handbook of frozen foods. New York: Marcel Dekker part IV. p. 247-292.
- JUL, M. 1984. The Quality of Frozen Foods. London: Academic Pres. p. 247-296.
- KANNER, J., ROSENTHAL, I. 1992. An assessment of lipid oxidation in foods. *Pure and Applied Chemistry*, 64 (12): 1959-1964.
- KAREL, M., SCHAICH, K., ROY, R. 1975. Interaction of peroxidizing methyl linoleate with some proteins and amino acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 23:159-163.
- KAYAHAN, M. 1975. Yağlarda meydana gelen oksidatif bozulmalar ve önleme çareleri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 601. Derleme 14. 18 S.
- KE, P., NASH, D. and ACKMAN, R. 1976. Quality preservation in frozen mackerel. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal and Marketing*. Manila, Philippines.

- KOLANOWSKI, W., JAWORSKA, D. and WEISSBRODT, J. 2007. Importance of instrumental and sensory analysis in the assessment of oxidative deterioration of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acid-rich foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87: 181-191.
- KRIVCHENIA, M. and FENNEMA, O. 1988. Effect of cryoprotectants on frozen Burbot fillets and a comparison with fish fillets. *Journal of Food Science*, 53:1004-1008.
- KULAS, E., OLSEN, E. and ACKMAN, R.G. 2002. Effect of α -, γ - and δ -tocopherol on the distribution of volatile secondary oxidation products in fish oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 520-529.
- KUNDAKÇI, A. 1984. Dondurma öncesi süre-sıcaklık ilişkilerinin donmuş haskefal ve lüfer kalitesine etkileri, E. Ü. Müh. Fak. Gıda Müh. Bölümü, İzmir.
- LABRINEA, E.P., THOMAIDIS, N.S. and GEORGIOU, C.A. 2001. Direct olive oil anisidine value determination by flow injection. *Analytica Chimica Acta*, 448: 201–206.
- LAKSHMISHA, I.P.; RAVISHANKAR, C.N., NINAN, G., MOHAN, C.O. and GOPAL, T.K.S. 2008. Effect of freezing time on the quality of Indian Mackerel (*Rastgrelliger kanagurta*) during frozen storage. *Journal of food science* 73(7):345-352.
- LARENBACK, L., LILJEMARK, A. 1975. Ultrastructural changes during storage of cod III. Effect of linoleic acid and linoleic acid hydroperoxides on myofibrillar proteins. *Journal of Food Technology*. 10:437-445.
- LEE, J.M., CHUNG, H., CHANG, P.S. and LEE, J.H. 2007. Development of a method predicting the oxidative stability of edible oils using 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). *Food Chemistry*, 103 (2): 662-669.

- LEES R. 1975. Food Analysis: Analytical and Quality Control Methods for the Food Manufacturer and Buyer. Leonard Hill Boks. Pitman Pres, Bath. Great Britain. Pp 245.
- LEWIN, S. 1974. Displacement of Water and Its Control of Biochemical Reactions. London: Academic Pres.
- LOVE, RH., MACKAY, EH. 1962. Protein denaturation in frozen fish. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 13:197-200.
- LOVE, RH., AREF, MM., ELERIAN, MK., IRONSIDE, JIM., MACKAY, EH. and VARELA, MG. 1965. Protein denaturation in frozen fish X. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 16:259-264.
- LOVERN, J. and OLLEY, J. 1962. Inhibition and promotion of post-mortem lipid hydrolysis in the flesh of fish. *Journal of Food Science and Technology*. 27:551-559.
- LUDORFF, W., MEYER, V. 1973. Fische und fisch Erzeugnisse, Paul Porey, Verlag, Berlin und Hamburg.
- LUGASI, A., LOSADA, V., HOVARI, J., LEBOVICS, V., JAKOCZI, I. and AUBOURG, S. 2007. Effect of pre-soaking whole pelagic fish in plant extract on sensory and biochemical changes during subsequent frozen storage. 40:930-936.
- MATSUMOTO, J. 1979. Denaturation of fish muscle during frozen storage, In: Protein at Low temperature (O Fennema, ed) ACS Symposium Series-180 Washington.
- MIGITA, M., OTAKA, S. 1956. Studies on the effect of lethal conditions on the muscle proteins. *Bulletin of the Japanese Society for the science of fish*. 22:260-267.

- MIGITA, M., OTAKA, S. 1961. Studies on the effect of lethal conditions on the muscle proteins II: *Bulletin of the Japanese Society for the science of fish*. 27:327-338.
- OGUNI, M., KUBO, T. and MATSUMOTO, J. 1975. Studies on the denaturation of fish muscle proteins I. Physicochemical and electron microscopical studies of freeze-denatured carp actomyosin. *Bulletin of the Japanese Society for the science of fish*. 41:1113-1119.
- OTA, F., TANAKA, T. 1978. Some properties of the liquid portion in the frozen fish muscle fluid. *Bulletin of the Japanese Society for the science of fish*. 44:59-62.
- POULTER, R. 1978. Quality changes in fish from the South China Sea. II. Frozen storage of chub mackerel. Paper presented at IPFC/FAO Conference on Fish Utilization, Technology and Marketing. Manila. Philippines.
- SATHIVEL, S., LIU, Q., HUANG, J. and PRINYAWIWATKUL, W. 2007. The influence of chitosan glazing on the quality of skinless pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) fillets during frozen storage. *Journal of Food Engineering* 83: 366–373.
- SARMA, J., VIDYA, G., SRIKAR, L.N. 2000. Effect of frozen storage on lipids and functional properties of proteins of dressed Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*) *Food Research International* 33(2000) 815-820.
- SCHORMULLER, J. 1968. Handbuch der lebensmittelchemie p.121-5.
- SCHUBRING, R. 2002. Double freezing of cod fillets: Influence on sensory, physical and chemical attributes of battered and breaded fillet portions. *Nahrung / Food*, 46 (4): 227-232.
- SHAIJI, F. and WANASUNDARA, U.N. 2002. Methods for measuring oxidative rancidity in fats and oils. *Food Lipids*. Marcel Dekker, New York, USA. 465-485.

- SIGURGISLADOTTIR, S., INGVARSDOTTIR, H., TORRISSEN, O.J., CARDINAL, M. and HAFSTEINSSON, H. 2000. Effects of freezing/thawing on the microstructure and the texture of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Food Research International*, 33: 857-865.
- SIKORSKI, Z., OLLEY, J., KOSTUCH, S. 1976. Protein changes in frozen fish. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Cleveland, OH: CRC Press, pp. 8:97-146.
- SIKORSKI, Z. 1978. Protein changes in muscle foods due to freezing and frozen storage. *International Journal Reference* 1(3):173-210, 1978.
- SIKORSKI, Z., KOSTUCH, S., LOLODZIEJSKA, J. 1978. Denaturation of protein in fish flesh. *Nahrung* 19:997-1010.
- SIKORSKI, Z.E., KOLAKOWSKA, A. 1989. Freezing of Marine Food. *Seafood Resources, Nutritional Composition and Preservation*. Ed. Sikorski,Z.E. CRC.Press. Inc. Boca Raton, Florida.p. 112 122.
- SIMEONIDOU, S., GOVARIS, A. and VARELTZIS, K. 1997. Effect of frozen storage on the quality of whole fish and fillets of horse mackerel (*Trachurus trachurus*) and Mediterranean hake (*Merluccius mediterraneus*). *Z. Lebensm. Unters. Forsch A*, 204: 405-410.
- SOYER, A. , ŞAHİN, M.E. 1999. Dondurulmuş kolyoz (*Scomber japonicus*) balıklarındaki lipid oksidasyonuna glazelemenin ve depolama süresinin etkisi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Science*, 575-584.
- TAPPEL, AL. 1966. Denaturation of enzymes during frozen storage. In *Cryobiology* (HT Meryman,ed.). London: Academic Pres, pp. 163-178.

- TARLADGIS B.G., WATTS B.M., YOUNATHAN M.S., DUGAN L.JR. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 37:44-48.
- TAUCHIYA, Y. and TATSUKAWA, Y. 1954. Green meat of swordfish. *Tohoku Journal of Agricultural Research* 4:183-190.
- TOKIWA, T., MATSUMIYA, H. 1969. Fragmentation of fish myofibril. Effect of storage condition and muscle cathepsin. *Bulletin of the Japanese Society for the science of fish*. 35:1099-1104.
- TURHAN, S., USTUN, N.S., BANK, I. 2006. Effect of freeze-thaw cycles on total and heme iron contents of bonito (*Sarda sarda*) and bluefish (*Pomatomus saltator*) fillets. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19:384-387.
- UEDA, T., SHIMIZU, Y., SIMIDU, W. 1962. Studies on muscle of aquatic animals. *Bulletin of the Japanese Society for the science of fish*. 28:1010-1017.
- UNDELAND, I. 1995. Oxidation of Fatty Fish During Processing and Storage—A Literature Review, *SIK-Rapp*. 614:188.
- WEBER, J., BOCHI, V.C., RIBEIRO, C.P., VICTORIO, A.M., EMANUELLI, T. 2008. Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets. *Food Chemistry*, 106: 140–146.
- WHEATON, F.W., LAWSON, T.B. 1985. Processing Aquatic Food Products. John Willey&Sons.inc. USA.
- YANISHLIEVA, N.V. and MARINOVA, E.M. 2001. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 103: 752–767.

YERLİKAYA, P., GÖKOĞLU, N., TOPUZ, O. 2010. Use of plant extracts as natural preservatives in a ready-to-eat seafood product”, 4th International Conference on Aquatic Resources (ICAR 2010): Preservation, Protection and Development, P23 Alexandria, Egypt, 2010 (oral presentation).

ZUTA, P.C., SIMPSON, B.K., ZHAO, X. and LECLERC, L. 2007. The effect of α -tocopherol on the oxidation of mackerel oil. *Food Chemistry*, 100: 800–807.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. 2006 yılında Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2008 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı.