ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ

KIRMIZI DEV KARİDES *(Aristaeomorpha foliacea)* KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN EKSTRAKTIN BUZDOLABINDA DEPOLANAN HAMSİ (*Engraulis encrasicolus*)'NİN KİMYASAL FİZİKSEL VE DUYUSAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

SU ÜRÜNLERİ AVLAMA VE İŞLEME TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI DEV KARİDES *(Aristaeomorpha foliacea)* KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN EKSTRAKTIN BUZDOLABINDA DEPOLANAN HAMSİ (*Engraulis encrasicolus*)'NİN KİMYASAL FİZİKSEL VE DUYUSAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ

DOKTORA TEZİ

SU ÜRÜNLERİ AVLAMA VE İŞLEME TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 22/07/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/ Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

…….....	…….....	…….....
Prof. Dr. Mehmet ÇELİK	Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU	Doç. Dr. Yasemen YANAR
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

...…….....	...……..
Doç. Dr. Beyza ERSOY	Doç. Dr. Osman GÜLNAZ
ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: SÜF2007D2

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KIRMIZI DEV KARİDES *(Aristaeomorpha foliacea)* KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN EKSTRAKTIN BUZDOLABINDA DEPOLANAN HAMSİ (*Engraulis encrasicolus*)'NİN KİMYASAL FİZİKSEL VE DUYUSAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SU ÜRÜNLERİ AVLAMA VE İŞLEME TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Mehmet ÇELİK

Yıl: 2011, Sayfa: 139

Jüri: :Prof. Dr. Mehmet ÇELİK
:Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU
:Doç. Dr. Yasemen YANAR
:Doç. Dr. Beyza ERSOY
:Doç. Dr. Osman GÜLNAZ

Bu çalışmada, kırmızı dev karides (*Aristaeomorpha foliacea*) kabuklarından elde edilen ekstraktın, hamsi (*Engraulis encrasicolus*)'nin buzdolabında 18 gün depolanması süresince kimyasal, fiziksel ve duyusal parametrelerinde meydana gelen değişimler üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Antioksidan etkiyi kıyaslamak amacıyla butillendirilmiş hidroksi toluen (BHT) kullanılmıştır.

Kabuk ekstraktının toplam antioksidan aktivitesi % 45,84; toplam fenolik madde içeriği 17,87 mg/100g kabuk olarak bulunurken, kabuktaki toplam karotenoid miktarı ise 203,10 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Depolama süresince balıklarda meydana gelen değişimler incelendiğinde, süreyle birlikte lipit oksidasyonunun önemli ($p<0,01$) ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Kontrol grubuyla kıyaslandığında, uygulanan BHT ve farklı oranlardaki kabuk ekstraktlarının oksidasyonun önlenmesi üzerine olumlu etkileri gözlenmiştir. Toplam uçucu bazik azot (TVB-N), tiyobarbiturik asit (TBA), peroksit, serbest yağ asitleri ve pH değerleri kıyaslandığında; uygulama grupları içerisinde en olumlu sonuç BHT eklenen grupta bulunurken bunu sırasıyla % 0,5, % 0,1 oranında kabuk ekstraktı içeren gruplar ve kontrol grubu izlemiştir. % 0,5 oranında kabuk ekstraktı ve BHT içeren grupların toplam doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitleri miktarları depolamanın sonunda önemli değişim göstermemiştir ($p<0,05$). Duyusal değerlendirmeler sonucunda, BHT grubu daha çok beğeni toplamış ve bunu % 0,5 oranında kabuk ekstraktı eklenen grup takip etmiştir ($p<0,05$). Mevcut çalışma ile balıkların depolanması esnasında sentetik antioksidanların yanı sıra kabuktan elde edilen doğal ekstraktın da kullanılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı dev karides, *Aristaeomorpha foliacea*, Karides kabuğu, Hamsi, Raf ömrü

ABSTRACT

PhD THESIS

THE EFFECTS OF THE EXTRACT OBTAINED FROM GIANT RED SHRIMP *(Aristaeomorpha foliacea)* SHELLS ON CHEMICAL PHYSICAL AND SENSORIAL PROPERTIES OF REFRIGERATED ANCHOVY (*Engraulis encrasicolus*)

Aygül KÜÇÜKGÜLMEZ

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA
THE INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FISHING AND PROCESSING TECHNOLOGY

Supervisor :Prof. Dr. Mehmet ÇELİK

Year: 2011, Pages: 139

Jury :Prof. Dr. Mehmet ÇELİK
:Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU
:Assoc. Prof. Dr. Yasemen YANAR
:Assoc. Prof. Dr. Beyza ERSOY
:Assoc. Prof. Dr. Osman GÜLNAZ

This study aims to determine the effects of extract obtained from giant red shrimp (*Aristaeomorpha foliacea*) shells on the changes in chemical, physical and sensorial parameters of anchovy (*Engraulis encrasicolus*) during 18 days of refrigerated storage. Butylated hydroxytoluene (BHT) was used for the comparison of antioxidant effects.

Total antioxidant activity of shell extract was determined 45.84%, total phenol matter content was 17.87 mg/100g shell, and total carotenoid content in shells was 203.10 mg/kg.

The investigation of changes in fishes during refrigerated storage indicated that lipid oxidation significantly increased ($p<0.01$). Compared to control group, BHT and different rates of shell extract were determined to have significant effects on prevention of oxidation. Comparison of total volatile basic nitrogen (TVB-N), thiobarbituric acid (TBA), peroxide, free fatty acids and pH values indicated that the most positive result was found in the BHT added group, which was followed by the groups containing 0.5%, and 0.1% of shell extracts, and control group. Total saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acid contents of groups with 0.5% of shell extract and BHT addition demonstrated no significant increase at the end of storage ($p<0.05$). As a result of sensorial evaluations, BHT group gained more credit, which was followed by the group with 0.5% of shell extract ($p<0.05$). In this study, it was concluded appropriate to use natural shell extracts besides synthetic antioxidants during the storage of fishes.

Key Words: Giant red shrimp, *Aristaeomorpha foliacea*, Shrimp shell, Anchovy, Shelf life

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren sonsuz desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇELİK'e, yüksek lisans ve doktora eğitimim süresince bana daima destek olan, yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Doç. Dr. Yasemen YANAR'a ve tezimin her aşamasında yönlendirici fikirleri ile yol gösteren Sayın Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tezin analiz aşamasında laboratuar imkanlarının kullanımında verdiği büyük destekten dolayı Sayın Doç. Dr. Tufan EROLDOĞAN'a yine analizlerde yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Ali Eslem KADAK ve Selin KALIŞTIR'a; kabuk materyalinin temininde gösterdiği büyük destekteğinden dolayı Su Ürünleri Mühendisi Ömer BAŞALOĞLU'na (Poseidon Su Ürünleri İşleme Fabrikası, İzmir); bazı analizlerin yürütülmesinde katkılarından dolayı Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünden Doç. Dr. Serkan SELLİ, Arş. Gör. Haşim KELEBEK'e; Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Öğr. Gör. Dr. Arif HESENOV'a, yine bugüne kadarki tüm çalışmalarımda bana hep destek veren değerli arkadaşım Fatma USTA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatıma girdiğinden bu yana sonsuz desteğini gördüğüm çok değerli eşim Nesim YANDIM'a, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan çok değerli Aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ XII
SİMGELER VE KISALTMALAR XIV
1. GİRİŞ 1
1.1. Su Ürünlerinin Önemi 1
1.2. Su Ürünleri Etinde Meydana Gelen Değişimler 2
1.3. Su Ürünlerinde Lipit Oksidasyonu 3
1.4. Sentetik Antioksidanlar 5
1.5. Doğal Antioksidanlar 6
1.6. Karides Kabuklarının Önemi ve Değerlendirilmesi 7
1.7. Çalışmanın Amacı 10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 13
2.1. Karides ve Diğer Su Ürünlerinin Antioksidan Özelliği ile İlgili Çalışmalar 13
2.2. Karideslerdeki Karotenoidlerle İlgili Çalışmalar 16
2.3. Doğal ve Ticari Antioksidanların Balıkların Raf Ömrüne Etkisi ile İlgili Çalışmalar 18
2.4. Su Ürünlerinin Soğukta Depolanması ile İlgili Çalışmalar 26
3. MATERYAL VE METOD 33
3.1. Materyal 33
3.1.1. Kırmızı Dev Karides (*Aristaeomorpha foliacea*) 33
3.1.2. Hamsi (*Engraulis encrasicolus*) 35
3.1.3. Ticari Antioksidan 35
3.1.4. Ambalaj Materyali 36
3.2. Metod 36

3.2.1. Karides Kabuğu Materyalinin Hazırlanması 36
3.2.2. Antioksidan Stok Çözeltilerinin Hazırlanması 37
3.2.2.1. Kabuk Ekstraktı Stok Çözeltisinin Hazırlanması 37
3.2.2.2. BHT Stok Çözeltisinin Hazırlanması 37
3.2.3. Balıkların Hazırlanması 37
3.2.4. Balıkların Antioksidan Çözeltilerle Muamelesi ve Paketleme 38
3.2.5. Kabukta Yapılan Analizler 39
3.2.5.1. Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi 39
3.2.5.2. Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi 39
3.2.5.3. Toplam Karotenoid Miktarının Belirlenmesi 40
3.2.6. Balıkta Yapılan Analizler 41
3.2.6.1. Kimyasal Analizler 41
3.2.6.1.(1). Temel Besin Bileşenleri Analizleri 41
3.2.6.1.(1).(a). Ham Protein Analizi 41
3.2.6.1.(1).(b). Lipit Analizi 42
3.2.6.1.(1).(c). Kuru Madde ve Ham Kül Analizi 42
3.2.6.1.(1).(d). Yağ Asitleri Analizi 43
3.2.6.1.(2). Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) Analizi 43
3.2.6.1.(3). Tiyobarbitürik Asit (TBA) Analizi 44
3.2.6.1.(4). Peroksit Analizi 44
3.2.6.1.(5). Serbest Yağ Asitleri Analizi 45
3.2.6.2. Fiziksel Analizler 45
3.2.6.2.(1). pH Ölçümü 45
3.2.6.2.(2). Renk Ölçümü 46
3.2.6.3. Duyusal Analizler 46
3.2.7. İstatistiksel Analizler 48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 49
4.1. Kırmızı Dev Karidesin Kabuğuna Ait Araştırma Bulguları 49
4.1.1. Toplam Atık ve Kabuk Ekstraktı Oranları 49
4.1.2. Antioksidan Aktivite 50
4.1.3. Toplam Fenolik Madde Miktarı 52

4.1.4. Karotenoid Miktarı 53
4.2. Hamsi Balığına Ait Araştırma Bulguları 54
4.2.1. Taze Hamsi Balığına Ait Araştırma Bulguları 54
4.2.1.1. Temel Besin Madde Bileşenleri 54
4.2.1.2. Yağ Asitleri Profili 55
4.2.1.3. Kimyasal ve Fiziksel Kalite Kontrol Parametreleri 58
4.2.2. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Meydana Gelen Değişimler 60
4.2.2.1. Kimyasal Parametrelerde Meydana Gelen Değişimler 60
4.2.2.1.(1). TVB-N (Toplam Uçucu Bazik Azot) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 60
4.2.2.1.(2). TBA (Tiyobarbitürik Asit) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 64
4.2.2.1.(3). Peroksit Değerinde Meydana Gelen Değişimler 68
4.2.2.1.(4). Serbest Yağ Asitleri Değerinde Meydana Gelen Değişimler 71
4.2.2.1.(5). Yağ Asitleri Profilinde Meydana Gelen Değişimler 74
4.2.2.2. Fiziksel Parametrelerde Meydana Gelen Değişimler 88
4.2.2.2.(1). pH Değerinde Meydana Gelen Değişimler 88
4.2.2.2.(2). Renk Ölçüm Değerlerinde Meydana Gelen Değişimler 91
4.2.2.2.(2).(a). L^* Değerindeki Değişimler 91
4.2.2.2.(2).(b). a^* Değerindeki Değişimler 94
4.2.2.2.(2).(c). b^* Değerindeki Değişimler 97
4.2.2.2.(2).(d). Renk Berraklığı (Chroma) Değerindeki Değişimler 99
4.2.2.2.(2).(e). Renk Tonu (Hue) Değerindeki Değişimler 101
4.2.2.3. Duyusal Parametrelerde Meydana Gelen Değişimler 103
4.2.2.3.(1). Çiğ Hamside Duyusal Değişimler 103
4.2.2.3.(2). Pişirilmiş Hamside Duyusal Değişimler 106
4.2.2.3.(2).(a). Görünüş 106

4.2.2.3.(2).(b). Koku 108
4.2.2.3.(2).(c). Lezzet 110
4.2.2.3.(2).(d). Doku Yapısı 113
4.2.2.3.(2).(e). Genel Kabul Edilebilirlik 115
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 119
KAYNAKLAR 123
ÖZGEÇMİŞ 139

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. 2000–2009 Yılları Arasında Türkiye Kıyılarında Avlanan Toplam Deniz Balığı, Hamsi Miktarları (Ton) ve Yüzdeleri 2

Çizelge 3.1. Çiğ Balık İçin Duyusal Analizde Kullanılan Değerlendirme Formu 47

Çizelge 3.2. Pişirilmiş Balık İçin Duyusal Analizde Kullanılan Değerlendirme Formu 48

Çizelge 4.1. Kırmızı Dev Karidesin Toplam Atık, Et ve Kabuk Ekstraktı Oranları (%) 49

Çizelge 4.2. Kabuk Ekstraktının ve BHT'nin Antioksidan Aktivitesi (%) 50

Çizelge 4.3. Kabuk Ekstraktının Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg/100g kabuk) 52

Çizelge 4.4. Karides Kabuğunun Toplam Karotenoid Miktarı (mg/kg kabuk) 53

Çizelge 4.5. Taze Hamsinin Temel Besin Madde Bileşenleri (%) 54

Çizelge 4.6. Taze Hamsinin Yağ Asitleri Profili (%) 56

Çizelge 4.7. Taze Hamsinin Kimyasal ve Fiziksel Kalite Kontrol Parametreleri 59

Çizelge 4.8. Hamsinin TVB-N Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 60

Çizelge 4.9. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TVB-N (mg/100g) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 61

Çizelge 4.10. Hamsinin TBA Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 64

Çizelge 4.11. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TBA (mg MDA/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 65

Çizelge 4.12. Hamsinin Peroksit Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 68

Çizelge 4.13. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Peroksit (meq O_2/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 69

Çizelge 4.14. Hamsinin Serbest Yağ Asitleri Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 72
Çizelge 4.15. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Serbest Yağ Asitleri (% Oleik asit) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 72
Çizelge 4.16. Kontrol Grubu Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profilindeki Değişimler (%) 76
Çizelge 4.17. % 0,1 Kabuk Ekstraktı Eklenen Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profilindeki Değişimler (%) 78
Çizelge 4.18. % 0,5 Kabuk Ekstraktı Eklenen Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profilindeki Değişimler (%) 80
Çizelge 4.19. BHT Eklenen Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profilindeki Değişimler (%) 82
Çizelge 4.20. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Doymuş Yağ Asitlerindeki Değişimler (%) 84
Çizelge 4.21. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%) 86
Çizelge 4.22. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Çoklu Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%) 87
Çizelge 4.23. Hamsinin pH Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 88
Çizelge 4.24. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince pH Değerinde Meydana Gelen Değişimler 89
Çizelge 4.25. Hamsinin L^* Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 92
Çizelge 4.26. Hamsini Buzdolabında Depolanması Süresince L^* Değerinde Meydana Gelen Değişimler 92
Çizelge 4.27. Hamsinin a^* Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 94
Çizelge 4.28. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince a^* Değerinde Meydana Gelen Değişimler 95

Çizelge 4.29. Hamsinin b^* Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 97
Çizelge 4.30. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince b^* Değerinde Meydana Gelen Değişimler 98
Çizelge 4.31. Hamsinin Renk Berraklığı (Chroma) Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 99
Çizelge 4.32. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Berraklığı (Chroma) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 100
Çizelge 4.33. Hamsinin Renk Tonu (Hue) Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 101
Çizelge 4.34. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Tonu (Hue) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 102
Çizelge 4.35. Çiğ Hamsinin Duyusal Değerlendirilmesine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 104
Çizelge 4.36. Çiğ Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Duyusal Değerlendirilmesinde Meydana Gelen Değişimler 104
Çizelge 4.37. Hamsinin Görünüş Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 106
Çizelge 4.38. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Görünüş Değerinde Meydana Gelen Değişimler 107
Çizelge 4.39. Hamsinin Koku Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 109
Çizelge 4.40. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Koku Değerinde Meydana Gelen Değişimler 109
Çizelge 4.41. Hamsinin Lezzet Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 111
Çizelge 4.42. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Lezzet Değerinde Meydana Gelen Değişimler 111
Çizelge 4.43. Hamsinin Doku Yapısı Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 113

Çizelge 4.44. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Doku Yapısı Değerinde Meydana Gelen Değişimler 113
Çizelge 4.45. Hamsinin Genel Kabul Edilebilirlik Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları 115
Çizelge 4.46. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Genel Kabul Edilebilirlik Değerinde Meydana Gelen Değişimler 116

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Lipit Oksidasyonunun Mekanizması 3
Şekil 1.2. 2000–2009 Yılları Arasında Türkiye Kıyılarında Avlanan Toplam Karides Miktarları 7
Şekil 1.3. Karideslerin Avlanma, Buzda Taşınma ve İşlenme Aşamaları 8
Şekil 3.1. Kırmızı Dev Karidesin Üstten ve Yandan Görünüşü 33
Şekil 3.2. Hamsinin Genel Görünümü 35
Şekil 3.3. Kırmızı Dev Karides Kabuğu 36
Şekil 3.4. Balıkların Ön İşlemleri 38
Şekil 3.5. Balıkların Çözeltide Bekletilmesi 39
Şekil 4.1. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TVB-N (mg/100g) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 62
Şekil 4.2. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TBA (mg MDA/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 66
Şekil 4.3. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Peroksit (meq O_2/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 71
Şekil 4.4. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Serbest Yağ Asitleri (% Oleik asit) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 73
Şekil 4.5. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Doymuş Yağ Asitlerindeki Değişimler (%) 85
Şekil 4.6. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%) 86
Şekil 4.7. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Çoklu Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%) 88
Şekil 4.8. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince pH Değerinde Meydana Gelen Değişimler 90
Şekil 4.9. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince L^* Değerinde Meydana Gelen Değişimler 93
Şekil 4.10. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince a^* Değerinde Meydana Gelen Değişimler 96

Şekil 4.11. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince *b** Değerinde Meydana Gelen Değişimler 99
Şekil 4.12. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Berraklığı (Chroma) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 101
Şekil 4.13. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Tonu (Hue) Değerinde Meydana Gelen Değişimler 103
Şekil 4.14. Çiğ Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Duyusal Değerlendirmesinde Meydana Gelen Değişimler 105
Şekil 4.15. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Görünüş Değerinde Meydana Gelen Değişimler 108
Şekil 4.16. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Koku Değerinde Meydana Gelen Değişimler 110
Şekil 4.17. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Lezzet Değerinde Meydana Gelen Değişimler 112
Şekil 4.18. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Doku Yapısı Değerinde Meydana Gelen Değişimler 114
Şekil 4.19. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Genel Kabul Edilebilirlik Değerinde Meydana Gelen Değişimler 116

SİMGELER VE KISALTMALAR

ABTS	2,2′-Azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)
BHA	Butillendirilmiş hidroksi anisol
BHT	Butillendirilmiş hidroksi toluen
DHA	Dokosaheksaenoik asit
DPPH	2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil
EPA	Eikosapentaenoik asit
FRAP	Demir indirgeme antioksidan kapasitesi
MUFA	Tekli doymamış yağ asitleri
NDGA	Nordihidroguairatik asit
PUFA	Çoklu doymamış yağ asitleri
SFA	Doymuş yağ asitleri
TBA	Tiyobarbiturik asit
TBARS	Tiyobarbiturik asit reaktif maddesi
TBHQ	Tersiyer butilhidrokinon
TMA	Trimetilamin
TMA-N	Trimetilamin azot
TMA-O	Trimetilamin oksit
TVB-N	Toplam uçucu bazik azot

1. GİRİŞ

1.1. Su Ürünlerinin Önemi

Günümüzde birçok ülkede tercih edilen gıdalar içersinde ilk sırayı su ürünleri almaktadır. Yapısında bulunan çoklu doymamış yağ asitleri, esansiyel amino asitler, mineral maddeler ve vitaminler, sağlıklı ve dengeli beslenmede su ürünlerini değerli kılmaktadır. İçerdikleri çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) grubundan olan n-3 yağ asitlerinin, özellikle kalp ve damar hastalıklarında koruyucu etki gösterdiği, hipertansiyonda, diyabette, bebeklerin beyin gelişiminde, kanserde, depresyonda, otoimmün hastalıklarda, anemi ve alerji üzerinde iyileştirici etkilerinin olduğu, eksikliğinde ise cilt hastalıkları ve görme bozuklukları gibi rahatsızlıkların ortaya çıktığı farklı araştırmalarda bildirilmiştir (Dyerberg ve Bang, 1979; Hunter ve Roberts, 2000; Uauy ve Valenzuela, 2000; Lin ve ark., 2003; Chol, 2005; Gladyshev ve ark., 2005; Mairesse ve ark., 2006).

Su ürünlerinin gıda olarak önemi tüm ülkelerin balıkçılığa olan bakışını etkilemekte ve su ürünleri yönünden ülke potansiyelleri takip edilmektedir. Türkiye kıyıları da balıkçılık açısından oldukça zengin bir potansiyele sahiptir. Kıyılarımızda avcılığı en fazla yapılan balık türü hamsi (*Engraulis encrasicolus*) olup, toplam avlanan deniz balıklarının % 50'sinden fazlasını oluşturmaktadır (Çizelge 1.1). Avlanan hamsi, yurt içinde taze olarak tüketilmekte, ayrıca yurt genelindeki birçok su ürünleri işleme fabrikasında farklı yöntemlerle işlenerek hem iç piyasaya sunulmakta hem de yurt dışına ihraç edilmektedir.

Çizelge 1.1.2000–2009 Yılları Arasında Türkiye Kıyılarında Avlanan Toplam Deniz Balığı, Hamsi Miktarları (Ton) ve Yüzdeleri (TÜİK, 2000-2009)

Yıllar	*Toplam Deniz Balığı*	*Toplam Hamsi*	*Hamsi Oranı (%)*
2000	441690	280000	63,39
2001	465180	320000	68,79
2002	493446	373000	75,59
2003	416126	295000	70,89
2004	456752	340000	74,44
2005	334248	138569	41,46
2006	409945	270000	65,86
2007	518201	385000	74,30
2008	395660	251675	63,60
2009	380865	204699	53,74

Türkiye balıkçılığı için büyük öneme sahip olan hamsinin taze tüketimi ve işlenmesi esnasında istenmeyen bazı yapısal değişiklikler meydana gelmektedir. Bu yapısal değişikliklerin sebepleri ve alınması gereken önlemler, su ürünleri işleme teknolojisi açısından oldukça önem arz etmektedir.

1.2. Su Ürünleri Etinde Meydana Gelen Değişimler

Bağ doku yönünden zayıf et yapısına sahip olması, su, serbest amino asitler, diğer azotlu bileşikler, sindirilebilir proteinler gibi besin elementlerini yüksek oranlarda içermesinden dolayı diğer gıdalara kıyasla su ürünleri bozulmaya karşı daha hassas bir yapıya sahip olup uygun koşullar altında tutulsa bile çok hızlı kalite kayıplarına uğrayabilmektedir (Tozer, 2001).

Su ürünlerinde kalite kayıplarının temel nedenleri otoliz ve bakteriyel bozulmadır. Otoliz, ölümden sonra hücre içi enzimler vasıtasıyla hücrelerin kendini yıkımlaması olarak tanımlanmaktadır. Otoliz sonucunda, proteinlerin yıkımlanarak çözünebilir azotlu bileşiklere dönüştüğü; doku yapısını etkileyen hücre

membranlarının parçalandığı; serbest amino asit ve peptitlere bağlı aroma maddelerinin oluştuğu görülmektedir. Otolitik reaksiyonlar sonucunda balık etinde meydana gelen yumuşama bakteriyel gelişim için ortam hazırlamaktadır. Mikroorganizmaların yayılmasıyla dokularda parçalanmalar olmakta ve sonuçta ürün bozulmaktadır (Soyer, 1995; Demirci ve Orak, 1999; Al-Bandak ve ark., 2009).

Kalite kaybına neden olan en önemli etkenlerden bir diğeri de su ürünleri lipitlerinde meydana gelen değişimlerdir. Bu değişimler lipit oksidasyonu, lipoliz ve bu reaksiyonların sonucunda oluşan ürünlerle lipit olmayan bileşiklerin reaksiyonunu kapsamaktadır (Soyer, 1995).

1.3. Su Ürünlerinde Lipit Oksidasyonu

Lipit oksidasyonu, serbest radikallerin reaksiyonları ile çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidatif yıkımlanması olarak tanımlanmaktadır. Oksidasyonun temel oluşumu, hidroperoksitlerin üretimiyle sonuçlanan otooksidasyondur. Şekil 1.1'deki eşitlikler doymamış lipitlerin serbest radikal oksidasyonunda temel reaksiyonlarını göstermektedir. Oluşum, 3 aşamada meydana gelmektedir.

Başlangıç: $RH \longrightarrow R^o + H^o$

Gelişme : $R^o + O_2 \longrightarrow RO_2^o$

$RO_2^o + RH \longrightarrow RO_2H + R^o$

Sonuç : $R^o + R^o \longrightarrow RR$

$R^o + RO_2^o \longrightarrow RO_2R$

$RO_2^o + RO_2^o \longrightarrow RO_2R + O_2$

RH : Yağ asidi
R^o : Alkil radikali
RO_2 : Peroksit radikali
RO_2H : Hidroperoksit
RO_2R : Oksidasyon ürünü

Şekil 1.1. Lipit Oksidasyonunun Mekanizması (Tozer, 2001)

Reaksiyon başlangıç aşamasında, çift bağa komşu olan karbon atomuna bağlı kararsız yapıda hidrojen içeren doymamış yağ asidi, ortamda bulunan oksijenin, ışığın, sıcaklığın ve ağır metallerin etkisiyle kararsız hidrojeni uzaklaştırarak serbest radikallere (R°) parçalanmaktadır. Yeterli serbest radikallerin oluşmasının ardından, R° ile oksijen reaksiyona girmesi sonucunda zincir reaksiyon yayılmaktadır. Sonuçta peroksit radikalleri (RO_2°) meydana gelmektedir. Bu peroksit radikalleri reaksiyona girmeyen yağ asidi moleküllerinin α-metilenik gruplarındaki hidrojen atomları ile reaksiyona girerek hidroperoksitleri (RO_2H) ve yeni serbest radikalleri (R°) oluşturmaktadır. Yeni serbest radikaller, oksijen ile reaksiyona girmekte ve reaksiyon döngüsü tekrarlanmaktadır. Sonuç aşamasında, yeterli serbest enerji olmadığından ileriki reaksiyonlar devam etmemektedir. İki serbest radikal reaksiyona girerek son aşama oluşmaktadır (Şekil 1.1). Son aşamada, üründe kötü tat ve kokuya neden olan aldehitler, ketonlar, alkoller, asitler, hidrokarbonlar gibi oksidasyon ürünleri oluşmaktadır (Soyer, 1995; Shahidi, 2000; Tozer, 2001).

Lipid oksidasyon hızı öncelikle lipitteki yağ asidi dağılımından etkilenmektedir. Yağ asidindeki çift bağ sayısı arttıkça, lipit oksidasyonu için indüksüyon süresi kısalmakta, buna karşılık oksidasyon hızı artmaktadır. Yüksek miktarda PUFA içeren yağlar oksidasyona karşı çok daha hassastırlar. Buna ek olarak sıcaklık ve yüzey alanı da oksidasyon oranını etkileyebilmektedir (Soyer, 1995; Tozer, 2001; Calder, 2003; Chol, 2005).

Yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asitlerini (özellikle n-3 yağ asitlerinden EPA ve DHA) içeren balıkta, gerek buzdolabında ve diğer koşullarda depolanması sırasında, gerekse işlenmesi esnasında meydana gelen lipit oksidasyonu, esansiyel yağ asitlerinin yapısında bozulmalara, balığın tadında arzu edilmeyen değişimlere, besinsel değerlerin azalmasına, balık yağının acılaşmasına ve böylece raf ömrünün kısalmasına neden olan en önemli faktörlerden bir tanesidir. Antioksidanlar balıklarda istenmeyen bu tür değişimlerin engellenmesi için günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ramanathan ve Das, 1992; Akhtar ve ark., 1998; Huang ve Weng, 1998; Calder, 2003; Pazos ve ark., 2005; Serdaroğlu ve Felekoğlu, 2005; Yasin ve Abou-Taleb, 2007; Fazel ve ark., 2009). Bu maddeler, oksidatif ve otooksidatif işlemlerin başlangıcında etki göstererek oksidasyonu ve oksidasyona

bağlı olarak ortaya çıkan istenmeyen reaksiyon ürünlerinin (kötü koku ve lezzet) oluşumunu engelleyen yada geciktiren maddeler olarak tanımlanmakta olup sentetik ve doğal olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadırlar (Nawar, 1985; Altuğ, 2001).

1.4. Sentetik Antioksidanlar

Gıdaların uzun süre bozulmadan muhafaza edilebilmesi ve kalitenin korunması amacıyla sentetik antioksidanlar kullanılmaktadır. Özellikle bitkisel ve hayvansal yağların, yağlı gıdaların depolanmasında karşılaşılan oksidasyon sorunu, sentetik antioksidanlar ile çözülmeye çalışılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanlar: Butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT), Butillendirilmiş hidroksianisol (BHA), Eritorbik asit, Sodyum eritorbat, Gallatlar, Tersiyer butilhidrokinon (TBHQ) ve Nordihidroguairatik asit (NDGA)'tir (Shahidi, 2000; Altuğ, 2001).

Son zamanlarda, toksikolojistler ve beslenme uzmanları, gıdalarda kullanılan sentetik antioksidanların tüketici sağlığına olan olumsuz etkilerine dikkat çekmektedir. Kanserojen etkiler gibi birçok sağlık riskine yol açabileceğinden dolayı bu sentetik antioksidanların gıdalarda kullanımı yasal limitlerle sınırlandırılmıştır (Kaitaranta, 1992; Shahidi, 2000; Chol, 2005; Ekanayake ve ark., 2005; Serdaroğlu ve Felekoğlu, 2005; Turhan ve Üstün, 2006; Gülçin, 2007). BHA, BHT ve gallatlar gibi fenolik yapıdaki antioksidanlar, balık yağlarında koruyucu olarak kullanılmaktadır. Türk Gıda Kodeksi (2008) yönetmeliğine göre su ürünlerinde izin verilen maksimum antioksidan miktarları; propil gallat, oktil gallat, dodesil gallat, TBHQ ve BHA antioksidanları için 200 mg/kg (yağ üzerinden); BHT için100 mg/kg (yağ üzerinden); eritorbik asit ve sodyum eritorbat için ise 1500 (Eritorbik asit cinsinden) olarak belirlenmiştir. Japonya, Kanada ve Avrupa'da en etkili sentetik antioksidanlardan olan TBHQ'nun gıdalarda kullanımına izin verilmezken (Chol, 2005), bazı ülkelerde de BHA ve BHT'nin su ürünlerinde kullanımı tamamen yasaklanmıştır (Shahidi, 2000; Tozer, 2001). Ayrıca sentetik antioksidanların suda çözünme oranlarının düşük olması da bu maddelerin kullanımını etkilemektedir (Turhan ve ark., 2009).

1.5. Doğal Antioksidanlar

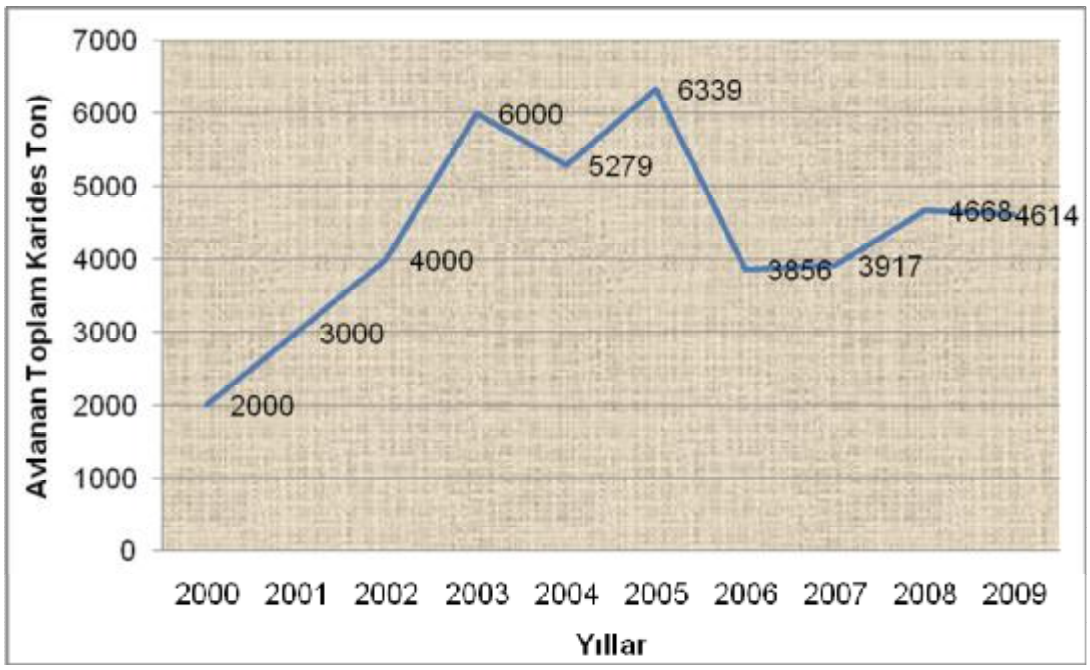
Gıda endüstrisinde kullanılan sentetik antioksidanların güvenirliliği ile ilgili duyulan endişeler nedeniyle son yıllarda doğal antioksidanlara olan ilgi artmış ve tüketiciler mümkün olduğunca doğala yakın gıdaları tercih etmeye başlamışlardır. Bu durum gıda endüstrisini, doğala özdeş maddelerle gıdaların raf ömrünü uzatmayı amaçlayan araştırmalara sevk etmiş ve bu alanda önemli adımlar atılmıştır (Yasin ve Abou-Taleb, 2007).

Gıdalarda doğal olarak bulunan antioksidanlar; flavonoidler, lignanlar, terpenler, rosmarinik asit, tokoferoller, karotenoidler, çok fonksiyonlu organik asitler ve doğal antioksidanların en önemlilerinden biri olan fenollerdir (Tozer, 2001; Pazos ve ark., 2005; Yasin ve Abou-Taleb, 2007). Bitkisel dokulardan elde edilen tokoferoller, gıda sanayinde en yaygın kullanılan doğal antioksidanlardır. Bunlara ek olarak, son zamanlarda farklı kaynaklardan doğal antioksidan elde etme araştırmalarını hızlandırmıştır. Bu amaçla birçok bitki ve baharat türünde (adaçayı, yeşil çay yaprağı, nar kabuğu, üzüm çekirdeği, sesamol, ısırgan otu, fesleğen, kekik, biberiye vb.) yapılan çalışmalar sonucunda yeni doğal antioksidanlar keşfedilmiştir (Saito ve Nakamura, 1990; Vareltzis ve ark., 1997; Serdaroğlu ve Felekoğlu, 2005; Yasin ve Abou-Taleb, 2007; Hisar ve ark., 2008; Selmi ve Sadok, 2008; Silva Afonso ve Sant'ana 2008; Yerlikaya, 2008; Al-Bandak ve ark., 2009; Turhan ve ark., 2009). Yapılan çalışmalar bu antioksidanların lipit oksidasyonu üzerine etkinliğini ortaya koymuştur. Baharat ve bitkilerdeki antioksidan özellik, içeriğindeki fenolik maddelerden kaynaklanmaktadır. Biberiyeden ekstrakte edilen karnosol, rosmanol, ve rosamaridifenol fenolik maddelerinin BHT ile benzer antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Akhtar ve ark., 1998).

Son zamanlarda yine araştırmalar, hayvansal ürünlerde bulunan doğal antioksidanların tespit edilmesine yönelmiştir. Bu amaçla atık durumundaki hayvansal ürünler ile ilgili çalışmalardan başarılı sonuçlar elde edilmiş olup hem doğal antioksidan elde edilmesi hem de atıkların ekonomik olarak değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bu doğal antioksidan kaynakları içerisinde karides kabukları dikkat çekmektedir.

1.6. Karides Kabuklarının Önemi ve Değerlendirilmesi

Gerek ülkemiz gerekse dünya balıkçılığı açısından karides avcılığı oldukça önem arz etmekte olup ülkemizde Akdeniz, Ege ve Marmara kıyılarından önemli oranlarda karides avlanmaktadır (Şekil 1.3). Toplam avlanan karides içerisinde erkek, jumbo, karabiga, kırmızı ve pembe (çimçim) karides yer almaktadır.



Şekil 1.2. 2000–2009 Yılları Arasında Türkiye Kıyılarında Avlanan Toplam Karides Miktarları (Ton) (TÜİK, 2000–2009)

Son yıllarda derin su türlerinin avlanmasına olan ilginin artması ile kırmızı dev karides (*Aristaeomorpha foliacea*)'in de ekonomik önemi artmıştır. Avcılığı genellikle *Parapenaeus longirostris* ve diğer türlerle birlikte olduğundan, bu türün avlanma miktarı ile ilgili kayıt 2007 yılına kadar bulunmamaktadır. 2007'de 150 ton olan avlanma miktarı 2009'da 1239 ton'a yükselmiştir (TÜİK, 2009). Özellikle Akdeniz ve Ege kıyılarımızdan dip trolü ile avlanıp taze olarak tüketime sunulurken büyük bir kısmı işleme fabrikalarında işlenerek dış pazara gönderilmektedir (Şekil 1.5).



(a)



(b)



(c)

Şekil 1.3. Karideslerin Avlanma (a) Buzda Taşınma (b) ve İşlenme (c) Aşamaları

Karides işleme teknolojisinin gelişmesiyle birlikte karides atıklarının değerlendirilmesi de oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. İşleme fabrikalarında etleri ayrılan karideslerin atıkları, toplam ürünün yaklaşık % 40-56'sını oluşturmaktadır (İbrahim ve ark., 1999; Gildberg ve Stenberg, 2001; Naznin, 2005; Sachindra ve ark., 2006). Bu oran karidesin türüne göre değişmekte olup, toplam ağırlığın yaklaşık % 35'ni baş, % 14'nü ise kabuk oluşturmaktadır (Binsan ve ark., 2008a). Karides atıklarının bozulması kolay olduğundan dolayı, atıkların ortadan kaldırılma aşaması sorun yaratabilmekte ve değerlendirilmedikleri takdirde önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olabilmektedirler (Naznin, 2005; Charoenvuttitham ve ark., 2006).

Fabrikalarda oldukça fazla miktarlarda ortaya çıkan karides kabuk atıkları, çok değerli biyoaktif bileşenler (antioksidan, karotenoid, kitin, pepton, amino asit, peptit, protein, mineral, enzim, lipit, tat bileşikleri ve diğer faydalı nutrientler) içermektedir. Bunlar gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılmakla birlikte protein kaynağı olarak su ürünleri ve hayvan yetiştiriciliğinde değerlendirilebilmektedir (Gagne, 1993; İbrahim ve ark., 1999; Charoenvuttitham ve ark., 2006; Binsan ve ark., 2008a; 2008b).

Biyoaktif bileşenler içerisinde en önemli sırayı kitin ve türevi kitosan almaktadır. Crustacea kabuklarından yaklaşık olarak % 20-30 oranında kitin elde edilebilmektedir (Seo, 2006). Kitosan, kitinin alkali ortamda deasitilasyonu sonucu elde edilen toksik olmayan bir polimerdir. Kitosan gıda sanayinde çok geniş kullanım alanına sahip olmuştur. Bunun dışında kimya, biyoteknoloji, ziraat, veterinerlik, kozmetik, tıp, dişçilik, çevre koruma, tekstil, paketleme gibi birçok farklı sektörde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Shahidi ve Synowiecki, 1991; Healy ve ark., 2003; Duman ve Şenel, 2004; Coward-Kelly ve ark., 2006; Duarte De Holanda ve Netto, 2006; Seo, 2006). Kitosanı bu kadar önemli kılan özelliklerinden bir tanesi antimikrobiyal madde etkisi göstermeleridir. Gıdaların raf ömrünün uzatılmasında kitosanın antimikrobiyal etkisinin önemli bir rolü vardır. Yapılan çalışmalar kitosanın birçok mikroorganizmanın (*Escherichia coli*, *Staphylococcus* sp., *Bacillus* sp., *Salmonella* sp., *Listeria* sp., *Micrococcus* sp. ve *Vibrio* sp.) gelişimini inhibe ettiğini göstermiştir (Gagne, 1993; Tsai ve Su, 1999; Tsai ve ark., 2002; No ve ark., 2006; Bostan ve ark., 2007; Hongpattarakere ve Riyaphan, 2008). Gerek farklı balık türlerinin depolanmasında (Jeon ve ark., 2002; Tsai ve ark., 2002; Sathivel ve Himelbloom, 2005; Sathivel ve ark., 2007) gerekse diğer gıdaların depolanmasında (Darmadji ve Izumimoto, 1994; Shahidi ve ark., 1999; Roller ve Covill, 2000) mikroorganizmaların neden olduğu bozulmalar kitosan ilavesi ile geciktirilmiştir. Son yıllarda kitosanın bu özelliklerinin yanı sıra antioksidan (Kamil ve ark., 2002; Jeon ve ark., 2002; Shahidi ve ark., 2002) ve antifungal (Roller ve Covill, 1999; Liu ve ark., 2006; Hongpattarakere ve Riyaphan, 2008) özellikleri de araştırmalara konu olmakta ve bununla ile ilgili çalışmalar her geçen yıl giderek artmaktadır.

Karides kabuk atıklarını değerli kılan en önemli bileşenlerden bir tanesi de içerdikleri doğal antioksidanlardır. Kabuk atıklarından doğal antioksidanların izolasyonu ve tanımlanması, kabuk atıklarının değerlendirilmesinde önemli bir aşamadır. Bugüne kadar karides kabuklarının antioksidan özelliğine dair yapılan birkaç çalışmada, karakterizasyonu ve bazı balık türleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tayland'daki karides işleme fabrikalarında potansiyel biyoaktif materyal olarak değerlendirilen *Penaeus monodon* türünün atık ekstraktlarının antioksidan aktivite gösterdiği (Dajsipun ve ark., 2000); *Pandulus jordani* kabuklarından elde edilen ekstraktta antioksidan özellik gösteren maddenin fenolik bileşikler olduğu (Seymour ve ark., 1996); yine *Pandulus jordani* kabuklarından elde edilen ekstraktta polar bileşiklerin antioksidan aktivitesinden sorumlu olduğu (Li ve ark.,1994) ve bu ekstraktın bazı balıkların depolanması esnasında kalite üzerine olumlu etkilerinin olduğu (Li ve ark., 1998) bugüne kadarki konu ile ilgili yapılan çalışmalarda bildirilmiştir. Fakat karides kabuğunun antioksidan özelliği ile ilgili çalışma sayısı bunlarla sınırlı olup konu ile ilgili ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

1.7. Çalışmanın Amacı

Ülkemizdeki su ürünleri işleme fabrikalarında değerlendirilemeyen kabuk atıkları büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi hem su ürünleri hem de diğer endüstriler açısından oldukça önemli bir konudur. Yurt dışında karides ve diğer kabuklu su ürünleri atıklarının farklı alanlarda değerlendirilmelerine ve ekonomiye kazandırılmalarına yönelik çok sayıda çalışma bulunurken ülkemizde konu ile ilgili çalışma sayısı kısıtlıdır. Bu bağlamda mevcut çalışmada, kırmızı dev karides (*A. foliacea*) kabuk atıklarından doğal antioksidan elde etmek ve sonuçta hem insan sağlığı açısından güvenli gıda koruyucu maddeleri elde ederek ekonomiye kazanç sağlamak hem de değerlendirilmeyen atıkların çevreye verdiği zararı önlemek tezin ana konusunu oluşturmaktadır.

Çalışmanın ikinci amacı ise atıklardan elde edilen maddelerin, balıkların buzdolabında saklanması süresince, kalite parametrelerine olan etkilerinin

araştırılmasıdır. Bunun için; ülkemizde deniz balıkları avcılığında çok önemli bir yeri olan hamsinin (*E. encrasicolus*) farklı konsantrasyonlarda kabuk ekstraktı ve ticari antioksidan solüsyonları ile işleme tabi tutulmasından sonra buzdolabı koşullarında depolanması süresince, kimyasal, fiziksel ve duyusal analizler yardımıyla katkı maddelerinin koruyucu etkilerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Karides ve Diğer Su Ürünlerinin Antioksidan Özelliği ile İlgili Çalışmalar

Atık halindeki pembe karides (*Pandalus jordani*) kabuklarından, etanol ekstraksiyonu ve silika jel kolon kromotografi yöntemleri yardımıyla doğal antioksidan ekstraktları elde edilmiştir (Li ve ark., 1998). Araştırmacılar, etanol ekstraksiyonu yöntemi ile elde ettikleri ekstraktı, farklı konsantrasyonlarda daldırma yöntemi ile *Sebastolobus alascanus, Sebastes ruberriumus* balıklarına; silika jel kolon kromotografi ile elde edilen ekstraktı ise *Sebastes alutus* türüne eklemişler ve ticari antioksidan olarak sodyum eritorbat kullanmışlardır. Kabuk ekstraktlarının antioksidan aktivitelerini; buzdolabında depoladıkları balıkların renk ölçüm sonuçlarını ve TBA değerlerini incelemişlerdir. Elde edilen doğal ekstraktların, balıkların renk stabilizasyonunu buzdolabında muhafazası süresince koruduklarını ve balıkların lipit oksidasyonunu azalttıklarını rapor etmişlerdir. Etanol ile elde edilen ekstrakt balığın rengini, sodyum eritorbata kıyasla daha fazla korumuştur. TBA değerleri kıyaslandığında, ekstrakt eklenen gruplardaki değerlerin kontrol grubundaki değerlerden düşük bulunduğu bildirilmiştir.

Karides (*Pandulus jordani*) kabuklarından elde edilen doğal antioksidanın karakterize edilmesi ile ilgili yapılan çalışmada, elde edilen ekstraktın hem Folin-Ciocalteu fenol reaktifi ile hem de demir klorür-potasyum ferrisiyanür reaktifi ile pozitif reaksiyona girmesi, bu maddenin fenolik bileşik olduğunu göstermiştir. Çalışma sonucunda antioksidan etkiye sebep olan fenolik bileşiğin; 1,2-diamino-1-(*o*-hidroksifenil) propan olduğu tespit edilmiştir (Seymour ve ark., 1996). Karides kabuğundaki polar bileşiklerin antioksidan aktivitesinden sorumlu olduğu, yapılan diğer bir çalışmada bildirilmiştir (Li ve ark.,1994).

Penaeus monodon türünün atıkları, Tayland'daki karides işleme fabrikalarında potansiyel biyoaktif materyal olarak değerlendirilmektedir. Dajsipun ve ark. (2000), *Penaeus monodon* türünün kabuklarını farklı organik çözücülerde (kloroform, 2-propanol, aseton, dietileter) ekstrakte ederek, elde ettikleri ekstraktın TBARS metodu ile antioksidan aktivitesini, Folin-Ciocalteau fenol reaktifi metodu

ile de toplam fenolik bileşiklerini belirlemiş, ticari antioksidanlardan BHT ve propil gallatla kıyaslamışlardır.

Babbitt ve ark. (1976), kıyılmış karides (*Pundulus jordani*) ve balık (*Sebastes melunops*) etini farklı oranlarda karıştırıp -38°C'de dondurmuşlar ve -18°C'de depolanması süresince oluşan değişimleri izlemişlerdir. Yazarlar çalışmalarında; dondurulmuş balık etinde depolama süresi boyunca meydana gelen istenmeyen değişimleri, karides eti yardımıyla ne kadar oranda geciktirebileceklerini araştırmışlardır. Karışımındaki karides eti oranı fazla olan, kıyılmış balık-karides karışımının kabul edilebilirlilik derecesi daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebini de yazarlar malonaldehit ve peroksit oluşumlarının, bahse konu karışımlarda daha az olmasına bağlamışlardır. Çalışmanın sonucunda karides etinin antioksidan özelliği vurgulanmıştır.

Karides (*Pandulus jordani*) etininin farklı çözücülerle (etanol, kloroform, aseton, dietileter) ekstraksiyonuyla elde edilen ekstraktların kayda değer bir antioksidan aktivitesine sahip oldukları belirtilmiştir (Pasquel ve Babbitt, 1991). En etkili çözücünün etanol olduğu bildirilirken, en zayıf çözücünün ise dietileter olduğu tespit edilmiştir. Ekstraktların kimyasal özellikleri ve kromotografik sonuçları incelendiğinde, antioksidan aktivite gösteren bileşiklerin aromatik aminoasitlerin polihidroksi türevleri olduğu tespit edilmiştir.

Peralta ve ark. (2005) fermente edilen karides (*Acetes sp.)* etinde 10 günlük fermantasyon işlemi süresince antioksidan aktivitesinin pek değişmediğini, bu duruma taze karideste bulunan doğal antioksidanların sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Tayland'da karideslerin sefalotoraksından yapılan ve "Mungoong" adı verilen geleneksel bir su ürünü tüketilmektedir. Bu madde, ham materyalin kaynatılması, ekstraktın çözünmesi ve yaklaşık % 70 kuru madde kalana kadar sıvı kısmın uçurulması işlemleriyle elde edilmektedir. Ayrıca içine şeker gibi katkı maddeleri eklenerek lezzetlendirilmektedir. Mungoong, besin değeri yüksek maddeleri, tat vericileri ve doğal antioksidanları içermektedir. Binsan ve ark. (2008b), karides (*Litopenaeus vannamei*)'in sefalotoraksından yapılan Mungoong'un antioksidan aktivitesini tespit etmişlerdir. Yazarlar Mungoong'un etkili bir antioksidan kaynağı

olduğunu; ekstraksiyon işleminin antioksidan aktivitesini değiştirdiğini; suda ekstrakte edildiğinde antioksidan aktivitesinin yükseldiğini rapor etmişlerdir.

Binsan ve ark. (2008a), diğer çalışmalarında, karidesten (*Litopenaeus vannamei*) elde etkileri Mungoong'un besin kompozisyonunu, oksidatif ve antioksidatif stabilitesini araştırmışlardır. Mungoong'un, % 42,30 çoklu doymamış yağ asitlerine, % 29,59 doymuş yağ asitlerine sahip olduğunu, EPA ve DHA bakımından zengin olduğunu, major mineral olarak sodyum ve kalsiyum içerdiğini, lizin, alanin ve asparajin predominant iken, en fazla bulunan amino asidin glutamin olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmanın ikinci aşamasında Mungoong'un depolanma süresi boyunca (4 ve 28-30°C'de 8 hafta) antioksidan aktivitelerini ve TBA değerlerini izlemişler, depolama sürecinin ilk haftasında antioksidan aktivitesinin sabit olduğunu; bundan sonraki haftalarda antioksidan aktivitesinde değişimlerin olduğunu; TBA değerinin ilk 2 hafta boyunca yükseldiğini 8. haftada düştüğünü ve her iki depolama sıcaklığı arasında TBA açısından fark olmadığını gözlemlemişlerdir. Sonuçta Mungoong'daki antioksidatif bileşiklerin, lipit oksidasyonunu engellediğini bildirmişlerdir.

Rhizopus japonicus türünden elde edilen farklı molekül ağırlığına sahip kitosanların, salmon (*Salmo salar*) balığı üzerinde antioksidan aktivitesi araştırılmıştır. Bunun için DPPH radikal temizleme aktivitesi ve TBARS analizleri uygulanmış olup antioksidan aktivitesi BHT ile kıyaslanmıştır. Farklı molekül ağırlığına sahip kitosanların tümünün salmon balığı üzerinde antioksidan etki gösterdiği, uygulamanın depolanan balıklarda lipit oksidasyonunu azalttığı, kitosan eklenen grupların TBARS değerlerinin kontrol grubuna göre daha düşük olduğu ve sonuçta kitosanın gıdalarda doğal bir antioksidan olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir (Kim ve Thomas, 2007).

Pişirilmiş ve parçalanmış ringa (*Clupea harengus*) balıklarına yengeç kabuklarından elde edilen farklı viskozitelere sahip kitosanların eklendiği bir çalışmada öncelikle antioksidan aktivitesi belirlenmiştir. Yazarlar, elde ettikleri kitosanların antioksidan aktivitelerini BHT, BHA ve TBHQ ile kıyaslamış, balıktaki oksidasyon değişimlerini, peroksit ve TBARS analizleri ile tespit etmeye çalışmışlardır. Lipit oksidasyonunu engellemede; en düşük viskoziteli kitosanın,

yüksek viskoziteli olanlara göre daha etkili olduğunu bildirmişlerdir (Kamil ve ark., 2002).

Ekanayake ve ark. (2004), farklı balık (*Eptatretus burgeri* ve *Enedrias nebulosus*) türlerinin derisi ve etinin antioksidan aktivitesini DPPH yöntemi ile tespit etmişlerdir. Etil asetat ve dietil eterde ekstrakte ettikleri deri ve et örneklerinin antioksidan aktivitelerini, BHT ve α-tokoferol ile kıyaslamışlardır. *E. burgeri*'den elde edilen tüm ekstraktlar, *E. nebulosus* örneklerine göre daha yüksek antioksidan aktivitesine sahip olmuştur. Yazarlar, bu ekstraktların, gıdalarda doğal bir katkı maddesi olarak kullanılabileceğini, fakat antioksidan etkiye sebep olan maddelerin ileriki çalışmalarda tespit edilmesi gerektiğini bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılar benzer bir çalışmada, yılan balığı (*Anguilla japonica*, *Conger myriaster*) etinin ve derisinin antioksidan aktivitesini tespit etmişlerdir. Su, metanol, etanol, aseton, etil asetat, kloroform, dietileter, karbon tetraklorit gibi çözücüleri ekstraksiyon için kullanmışlar ve DPPH yöntemine göre antioksidan aktivitelerini belirlemişlerdir. Ayrıca buradan elde ettikleri sonuçları tokoferol ve BHT ile kıyaslamışlardır. Elde edilen ekstraktların DPPH ile pozitif reaksiyon gösterdiğini; dietil eterde hazırlanmış *A. japonica* deri ekstraktının en yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğunu ve ayrıca ısıya dayanıklı olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda *A. japonica*'nın oldukça zengin bir antioksidan kaynağı olduğu belirtilmiştir (Ekanayake ve ark., 2005).

2.2. Karideslerdeki Karotenoidlerle İlgili Çalışmalar

Shahidi ve Synowiecki (1991), karides (*Pandulus borealis*) atıklarındaki toplam karotenoid miktarını tespit etmişlerdir. Karides atıklarındaki toplam karotenoid miktarı, kuru ağırlık üzerinden 14,7 mg/100g olarak bulunmuş olup bu miktarın karidesin yaşam koşullarına, beslenmesine ve yaşadığı bölgeye bağlı olarak değişkenlik gösterebileceğini bildirmişlerdir. Yazarlar araştırmada ayrıca, karides atıklarında bulunan astaksantin, astaksantin monoester, astaksantin diester, kantaksantin, lütein ve zeaksantin miktarlarını da tespit etmişlerdir.

Hint karideslerinin etinde, başında ve karapaksındaki karotenoidleri tespit etmek amacıyla yapılan bir araştırmada, Hindistan kıyılarından avlanan 4 karides türünün (*Penaeus monodon, Penaeus indicus, Metapenaeus dobsonii* ve *Parapenaeopsis stylifera*) hem kalitatif hem de kantitatif karotenoid analizleri yapılmıştır. En yüksek toplam karotenoid *P. stylifera*' nın baş bölgesinde (153,1 µg/g) ve karapaksında (104,7 µg/g) bulunurken, en düşük toplam karotenoid *P. indicus* türünün etinde (10,4 µg/g) belirlenmiştir. Toplam karotenoid içerisinde de astaksantin, astaksantin monoester, astaksantin diester, β-karoten ve zeaksantin miktarları tespit edilmiştir. Karideslerden elde edilen karotenoid ekstraklarında; astaksantin ve bunun mono-diesterleri, major karotenoyitler (toplam karotenoidin % 63,5-92,2'si) olurken, β-karoten ve zeaksantin düşük seviyelerde bulunmuştur (Sachindra ve ark., 2005).

Yanar ve ark. (2004), Doğu Akdeniz'den avladıkları karideslerin (*Penaeus semisulcatus* ve *Metapenaeus monoceros*) etinde bulunan toplam karotenoidin mevsimsel değişimlerini incelemişlerdir. Her iki türün ilkbahar ve yaz mevsimlerinde sahip oldukları toplam karotenoid miktarının diğer mevsimlere göre daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. *P. semisulcatus*'ta ortalama karotenoid miktarını 14,1 mg/kg bulurken, *M. monoceros*'da 16,9 mg/kg olarak bildirmişlerdir.

Hindistan'daki su ürünleri işleme fabrikaları, aslında önemli doğal karotenoid kaynağı olan çok fazla miktarda karides artığını çöpe atmaktadır. Bundan dolayı, Sachindra ve ark. (2006), *Penaeus indicus* atıklarından farklı organik çözücüler kullanarak karotenoid elde etmişlerdir. Aseton, metanol, etanol, izopropil alkol, etil asetat, etil metil keton, petrol eter, hekzan ve aseton+hekzan karışımını çözücü olarak kullanmışlardır. En yüksek karotenoid verimi izopropil alkol:hekzan (50:50) karışımında (43,9 µg/g) bulunurken, bunu sırasıyla izopropil alkol (40,8 µg/g) ve aseton (40,6 µg/g) çözücüleri takip etmiştir. En düşük karotenoid veriminin ise petrol eter (12,1 µg/g) ve hekzan (13,1 µg/g)'da olduğu tespit edilmiştir.

Karotenoid pigmentlerinden özellikle astaksantinin, gıda, eczacılık ve kozmetik endüstrisi gibi birçok alanda önemli ölçüde kullanıldığı bilinmektedir. *Penaeus semisulcatus* türünün atıklarından elde edilen astaksantin, kimyasal ve mikrobiyolojik metotlarla ekstraksiyon, identifikasyon ve pigment saflaştırma

işlemlerine tabi tutulmuştur (Khanafari ve ark., 2007). Araştırmacılar, karotenoidleri organik çözücü kullanarak ekstrakte etmişler ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve infrared (IR) spektroskopisi ile identifiye etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, mikrobiyal ekstraksiyon metodunun kimyasal metoda göre daha etkili olduğu; karidesten ekstrakte edilen astaksantin ve esterlerinin toplamının 23,128 mg/kg olduğu ve bunların deniz kabuklularında bulunan major karotenoidler olduğu belirtilmiştir.

Doğadan avlanan karideslerde bulunan toplam karotenoid miktarları araştırılmış ve en düşükten en büyüğe doğru sırasıyla bu oran; acı suda yaşayan *Metapenaeus monoceros*'da 4,2 mg/kg, *Penaeus indicus*'da 10 mg/kg, *Parapenaeopsis stylifera'*da 10 mg/kg, *Metapenaeus affinis*'te 14 mg/kg ve *M. dobsoni'*de 14,4 mg/kg olarak bulunmuştur (Gopakumar ve Nair, 1975).

2.3. Doğal ve Ticari Antioksidanların Balıkların Raf Ömrüne Etkisi ile İlgili Çalışmalar

Turhan ve ark. (2009), farklı bitki ekstraktları (biberiye, ısırgan otu ve mersin bitkisi) ile hazırladıkları salamura solüsyonuna, hamsi (*E. encrasicolus*) balıklarını eklemişler ve depolama esnasında bu ekstraktların, oksidatif değişimler üzerine etkilerini birçok analiz yardımıyla izlemişlerdir. Salamura edilmiş balıkları, 28 gün boyunca 4±1°C'de depolamışlardır. Sonuç olarak, bitki ekstraktları ile salamura edilen gruplardaki lipit oksidasyonunun kontrol grubuna kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiş ve ayrıca biberiye ve mersin bitkisi gruplarının; peroksit değeri, TBARS ve oksidatif ransidite bakımından en yüksek etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Depolamanın ilk ve son günlerinde elde edilen yağ asitleri profillerinin ise, gruplar arasında bir farklılık göstermediği araştırmacılar tarafından bildirilmiştir.

Gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) filetoları üzerine doğal antioksidan içeren ısırgan otunun (*Urtica diocia*) eklendiği bir araştırmada, çalışma grupları olarak; 3 farklı konsantrasyonda (% 0,4, % 0,8 ve % 1,61) ısırgan otu ekstraktı ve propil gallat kullanılmıştır. 9 günlük depolama süresince toplam antioksidan aktivitesine, TBARS, TVB ve pH değerlerine bakılmıştır. Isırgan otu

ekstraktlarının, aerobik olarak depolanan gökkuşağı alabalık filetolarının raf ömrünü uzattığını ve lipit oksidasyonunu azalttığı bildirilmiştir (Hisar ve ark., 2008).

Al-Bandak ve ark. (2009), *Majorana syriaca* bitkisini doğal antioksidan kaynağı olarak, kıyılmış ton balığı (*Thunnus albacares*)'na eklemişler ve 0°C'de muhafaza ederek, antimikrobiyal ve antioksidan etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri ekstraktı önce farklı konsantrasyonlarda mısır yağına eklemişler ve bu karışımı balık:yağ oranı 3:1 olacak şekilde kıyılmış balık etine uygulamışlardır. Aerobik koşullarda polietilen poşetler içinde paketlenerek muhafaza edilen balıklarda meydana gelen mikrobiyolojik ve lipit oksidasyonu değişimlerini 15 gün boyunca belirli aralıklarla (24 yada 48 saat) incelemişlerdir. Ekstrakt konsantrasyonu arttıkça mikrobiyal gelişmenin (toplam bakteri, *Pseudomonas* sp. ve laktik asit bakterileri) geciktiğini bildirmişlerdir. Ayrıca oksidasyon değişimlerini gözlemlemek için peroksit ve TBARS analizleri yapmışlar, ekstrakt konsantrasyonunun artmasıyla lipit oksidasyonunun inhibe olduğunu rapor etmişlerdir. *M. syriaca*'nın antioksidatif ve antimikrobiyal etki gösterme sebebinin, yapısındaki fenolik bileşikler (timol, karvakrol, rosmarinik asit, taksifolin, eriodiktol, apigenin) ve tespit edilemeyen flavonoidlerden kaynaklandığını bildirilmiştir. Sonuçta *M. syriaca* ekstraktı ilavesinin, ton balığının raf ömrünü artırdığı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Tuzlanmış tilapya (*Oreochromis niloticus*) filetoları üzerine biberiye (*Rosmarinus officinalis*) ekstraktının eklendiği bir araştırmada, yazarlar filetoları -18°C'de depolayıp 0, 60, 120, 180 ve 240. günlerde lipit oksidasyonunda meydana gelen değişimleri izlemişlerdir. Aradaki farkı tespit etmek için su aktivitesi, TBARS, nem ve trikloroasetik asitte çözülebilir nitrojen analizlerini yapmışlardır. Biberiye ekstraktının protein oksidasyonu üzerine koruyucu etkiye sahip olduğu ve ekstraktın özellikle tuzlama işleminden önce eklenmesinin daha etkili olduğu tespit edilmiştir. TBARS değerinin, kontrol grubunda 0,93 mg MDA/kg'dan 240. gün 6,14 mg MDA/kg'a, biberiye eklenen gruplarda ise 0,49 mg MDA/kg'dan 240. gün 3,31 mg MDA/kg'a yükseldiği bildirilmiştir. Sonuçta yazarlar, gıdalarda kullanılan sentetik antioksidanların yerine biberiyenin alternatif olabileceğini rapor etmişlerdir (Silva Afonso ve Sant'ana, 2008).

Selmi ve Sadok (2008), kurutulmuş kekiği (*Thymus vulgaris*) ton balığı (*Thunnus thynnus*) etine ekleyip vakum paketledikten sonra, 0°C'de sakladıkları balıklardaki antioksidan etkisini araştırmışlardır. 18 günlük depolama süresince belirli periyotlarla balıkların besin kompozisyonunda (protein, lipit, nem ve kül), TBARS, TVB-N, TMA, pH ve yağ asitlerinde meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Kekik eklenen gruplar daha düşük TBARS değerlerine sahip olurken besin ve yağ asidi kompozisyonunda önemli bir değişim bildirilmemiştir. Kontrol grubunda, depolama başlangıcı ve sonu arasında yağ asitleri profilinde önemli değişimler gözlenmiştir. Fakat depolamanın 15. gününden sonra, grupların tümünde herhangi bir değişim olmamıştır. Kontrol grubunda; toplam doymuş yağ asitleri oranı % 30,66'dan % 34,16'ya yükselirken, toplam tekli doymamış yağ asitleri oranı % 20,33'den % 21,32'ye yükselmiştir. Çoklu doymamış yağ asitleri oranı ise, % 41,32'den % 38,64'e düşmüştür.

Yasin ve Abou-Taleb (2007), yarı kızartılmış kefal (*Mugil capito*) filetolarına yer fesleğeni ve kekik ekleyerek, buzdolabında (4±1°C) 16 günlük saklama süresince bu ilave işleminin antioksidan ve antimikrobiyal etkisini incelemişlerdir. Kontrol grubundaki balıkları un, sodyum klorit ve kimyon ile kaplamışlardır. Diğer gruplarda ise farklı oranlarda yer fesleğeni ve kekik kullanarak bunların etkilerini kıyaslamışlardır. Depolama süresince (4°C) kimyasal (TVB-N, TMA-N, TBA, asit ve peroksit değerleri), mikrobiyolojik ve duyusal analizler yaparak bu maddelerin koruyucu etkilerini araştırmışlardır. Soğukta depolama süresince TVB-N ve TMA-N değerlerinde önemli değişimler gözlenmiştir. % 5 yer fesleğeni ile kaplanan örneklerde TVB-N, TMA-N değişimleri daha düşük olmuştur. En düşük peroksit oluşumu % 5 kekik ile kaplanan balıklarda görülmüştür. TVB-N değeri; kontrol grubunda 6. gün 21 mg/100 g'a ulaşırken, % 5'lik kekik grubunda 12. gün 20,50 mg/100 g'a, % 5'lik yer fesleğeni grubunda ise 16. gün 20,20 mg/100 g'a ulaştığı yazarlar tarafından rapor edilmiştir. TBA değeri; kontrol grubunda 6. gün 1,89 OD'ye, % 5'lik kekik grubunda 12. gün 1,92 OD'ye ve % 5'lik yer fesleğeni grubunda ise 16. gün 1,96 OD'ye ulaştığı bildirilmiştir. Yine son olarak peroksit değerinin, kontrol grubunda 4,91 meq/kg yağ'dan 6.gün 21,27 meq/kg yağ'a; % 5'lik kekik grubunda 12. gün 22,23 meq/kg yağ'a; % 5'lik yer fesleğeni grubunda 16. gün

22,47 meq/kg yağ'a yükseldiği tespit edilmiştir. % 2,5 ve % 5'lik yer fesleğeni ve kekik içeren grupların duyusal olarak diğer gruplardan daha iyi durumda olduğu rapor edilmiştir.

Farklı bir çalışmada balık yağında oluşan oksidasyon üzerine sesamol (3,4-metilen-dioksi fenol)'ün antioksidan etkisi araştırılmıştır. Sesamolün balık yağındaki antioksidan etkisi, peroksit analizi yardımıyla tespit edilmeye çalışılmıştır. Pollock yağı üzerine eklenen sesamol'ün, α-tokoferol ve 3,4-dimetilfenol'e göre daha yüksek; 4-metil katekol ve metilhidroquinon'a göre daha düşük aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Yine sentetik türevleri (asetat ve triol) ile kıyaslandığında sesamol'ün daha etkili ve sürekli antioksidan etkisinin olduğu bildirilmiştir (Saito ve Nakamura, 1990).

Ramanathan ve Das (1992), bazı doğal fenolik ürünler yardımıyla balıkta (*Scomberomorus commersoni*) lipit oksidasyonunun kontrolü üzerine araştırma yapmışlardır. Araştırmacılar antioksidan olarak; rutin, quersitin, morin, myricetin, kaempferol, tannik asit, elajik asit, L-askorbik asit, α-tokoferol ve BHT kullanmışlardır. Polietilen kaplarda aliminyum folyo ile sarılarak 4°C'de ve -20°C'de 3 hafta saklanan, çiğ ve pişirilmiş balıkların lipit oksidasyonunu ölçmek için TBARS analizi yapmışlardır. Rutin ve α-tokoferol hariç, kullanılan antioksidanların tümünün +4°C'de muhafaza edilen çiğ balıkların lipit oksidasyonunu inhibe etmede etkili olduğunu, L-askorbik asidin ise farklı yöntemlerle pişirilmiş balıklarda prooksidan olarak dikkat çektiğini bildirmişlerdir. Aynı koşullar altında, polifenollerden quersitin, myricetin, tannik asit ve elajik asit'in güçlü antioksidan özelliğe sahip olduklarını belirtmişlerdir. Araştırmacılar, doğal bitki ürünlerinden elde edilen flavonoid ve polifenollerin gıdalarda alternatif koruyucular olarak kullanılabileceğini özellikle vurgulamışlardır.

Tang ve ark. (2001), çay kateşinlerinin kıyılmış balık eti, kırmızı et ve tavuk etinin lipit oksidasyonu üzerine antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. 4°C'de muhafaza ettikleri her bir grup için 10 gün boyunca 3'er gün aralıklarla TBARS, toplam lipit, yağ asidi kompozisyonu ve toplam demir analizlerini yapmışlar ve herhangi bir katkı maddesi eklemedikleri kontrol grubu ve α–tokoferol ilave edilen grup ile kıyaslamışlardır. Araştırmacılar, çay kateşinleri eklenen tüm grupların

kontrol grubuna göre daha düşük TBARS değerlerine sahip olduğunu; çay kateşinlerinin, α–tokoferol'e göre iki kat daha kuvvetli bir antioksidan olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, çay kateşinlerinin, kıyılmış gıdalarda kuvvetli doğal antioksidan olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Kıyılmış ve fileto edilmiş uskumru (*Trachurus trachurus*) ve berlam (*Merluccius mediterraneus*) balıklarının dondurularak depolanması süresince doğal biberiye (*Rosmarinus officinalis*) ilavesinin etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, vakum paketlenip -35°C'de dondurulan ve -18°C'de saklanan balıkların 0, 15, 50, 75, 100, 120. günlerde analizleri yapılmıştır. 120 günlük depolama boyunca -18°C'de depolanan balıklarda malonaldehit miktarlarında ve PUFA yüzdesinde düşüşler gözlemlenmiştir. Depolama süresince biberiye ekstraktı eklenmiş grubun, kontrol grubuna göre lipit oksidasyonunun geciktiği rapor edilmiştir. Her iki tür balığın kontrol gruplarında, depolamanın 50. gününe kadar PUFA yüzdeleri önemli ölçüde azalırken, ekstrakt eklenmiş gruplarda düşüş daha az bulunmuştur. Yazarlar, hem kıyılmış hem de fileto edilmiş iki tür balığın dondurularak depolanması esnasında biberiyenin doğal bir antioksidan etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır (Vareltzis ve ark., 1997).

Serdaroğlu ve Felekoğlu (2005), kıyılmış sardalya (*Sardina pilchardus*) balığı etinin oksidatif stabilitesi üzerine biberiye ekstraktı ve soğan suyu ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Balıkları -20°C'de 5 ay süreyle depolayıp, besin kompozisyonu, peroksit değeri, TBA, serbest yağ asitleri ve yağ asitleri analizlerini belirli periyotlarla yapmışlardır. Oksidatif stabilite üzerine biberiye ekstraktının soğan suyundan daha etkili olduğu bulunmuş olup soğan suyunun oksidasyonu 3 ay geciktirdiği ve depolamanın 5. ayından sonra kontrol ve soğan suyu gruplarında TBA değerlerinin tüketilebilirliliği aştığı; yine 5. aydan sonra kontrol grubunda çoklu doymamış yağ asitlerinin azaldığı, doymuş yağ asitlerinin yükseldiği; biberiye ve soğan suyu eklenen gruplar arasında yağ asidi bakımından bir fark olmadığı yazarlar tarafından not edilmiştir.

Avustralya kırmızı kerevitlerinin (*Cherax quadricarinatus*) antioksidan olarak % 0,06 oranlarında biberiye ekstraktı, tokoferol ve propil galat ile muamele edildiği ve -20°C'de dondurulduğu bir çalışmada, dondurarak saklama süresinin 1. 3.

ve 6. aylarında kerevitlerde meydana gelen kimyasal değişimler incelenmiştir. Antioksidan eklenen grupların TBARS değerlerinin, kontrol grubuna göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Tseng ve ark., 2005).

Sarkardei ve Howell (2007), istavrit (*Trachurus trachurus*) balığı kullanarak hazırladıkları ürüne doğal antioksidan ilave edilmesinin etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla belirli oranlarda; istavrit balığını, soya unu, pirinç unu, sebze yağı ve suyu ile karıştırıp homojenize ettikten sonra gruplara ayırıp antioksidanları (vitamin E + vitamin C + sitrik asit; vitamin E + vitamin C + sitrik asit + biberiye ve sadece biberiye) ekleyerek mikrodalgada pişirmişler ve -80°C'de polietilen poşetler içinde depolamışlardır. Çalışmada yapılan biyokimyasal analizlerden peroksit ve TBARS analizleri baz alınarak, en etkili grubun vitamin E + vitamin C + sitrik asit karışımının olduğu, bunu biberiye grubunun takip ettiği tespit edilmiştir. Depolamanın ilk zamanlarında tüm ürünlerde peroksit değeri yükselirken, ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşmasıyla 8. haftadan sonra peroksit değeri düşmeye başlamıştır. Kontrol grubuna göre antioksidan eklenen gruplarda peroksit değerinin daha yavaş arttığı; birincil oksidasyon ürünlerinin bitmesiyle kontrol grubunda 12. haftadan sonra TBARS seviyelerinin yükseldiği rapor edilmiştir.

Yerlikaya (2008), yeşil çay yaprağı, üzüm çekirdeği ve nar kabuğu ekstraktları ilavesinin dondurulmuş palamut (*Sarda sarda*) filetolarının kalitesi üzerine etkilerini incelediği araştırmasında, öncelikle elde edilen ekstraktların antioksidan aktivitelerini ve toplam fenol içeriklerini incelemiş ve ekstraktları birbirleri ile kıyaslamıştır. Depolama süresince, belirli periyotlarla TBA, Para-anisidin, UV spektrum, Konjugedien, TVB-N, pH, renk, doku ve duyusal analizler yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda palamut filetolarının kalitesini korumada en etkili ekstraktın yeşil çay yaprağının olduğu ve doğal ürünlerin sentetik antioksidanlara iyi bir alternatif olabileceği bildirilmiştir.

Bazı yağlı balıklara (kıyılmış uskumru (*Scomber scombrus*) ve fileto edilmiş istavrit (*Trachurus trachurus*)), üzüm (*Vitis vinifera*)'den elde edilen polifenoller ve ticari antioksidan olarak propil gallat uygulanmıştır. Dondurarak depolama süresince, bahsekonu doğal ve sentetik katkı maddelerinin koruyucu etkileri incelenmiştir. Yazarlar, α–tokoferol, ubikinon-10 ve toplam glutathione'nin, endojen antioksidanlar

olduğunu ve bunların depolama süresince azalmasının lipit oksidasyonu ile ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. Çalışma sonucunda her iki tür balıkta da, üzüm polifenollerinin ve propil gallatın benzer etkiler gösterdiği vurgulanmıştır (Pazos ve ark., 2005).

Sallam (2007), salmon balıklarına, antioksidan ve antimikrobiyal olarak, % 2,5 oranında sodyum asetat, sodyum laktat ve sodyum sitrat solüsyonlarını daldırma yöntemi ile 1:1.5 oranında eklemişler ve buzdolabında depolama süresince bu çözeltilerin etkilerini kıyaslamışlardır. Sodyum asetat ve sodyum sitrat, lipit oksidasyonun göstergeleri olan peroksit ve TBA değerlerini, olumlu yönde ve önemli ölçüde etkilemiştir. Yazar, en yüksek antioksidan etkiye sahip koruyucunun sırasıyla sodyum sitrat, sodyum asetat ve sodyum laktat olduğunu bildirmiştir. Bu yüzden, sodyum asetat, sodyum laktat ve sodyum sitrat'ın buzdolabı koşullarında balığı saklamak için güvenilir bir organik madde olarak kullanılabileceği özellikle vurgulanmıştır.

Dondurulmuş ringa (*Clupea harengus*) balıklarında oluşan lipit oksidasyonu üzerine askorbik asidin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, araştırmacılar, -30°C'de depoladıkları balıkların 2, 6, 9, 14, 22 ve 30. haftalarda Vitamin E, Vitamin C, peroksit, TBARS ve renk analizlerini yapmışlardır. Dondurulmuş ringa balıklarında lipit oksidasyonunun artmasıyla önemli ölçüde renk değişimlerinin oluştuğu belirtilmiştir. Askorbik asidin ise renk değişimi üzerine çok az etkisinin olduğu, fakat fileto çıkartıldıktan sonra püskürtülen askorbik asidin lipit oksidasyonuna karşı etkili olduğu, bu değişiminde dondurarak depolamanın 9. haftasında sonlandığı bildirilmiştir (Hamre ve ark., 2003).

Khalil ve Mansour (1998), farklı şekilde paketledikleri ve ticari antioksidan ekledikleri sazan (*Cyprinus carpio*) filetolarını buzdolabında çiğ ve pişirilmiş olarak muhafaza etmişler ve lipit oksidasyonunu incelemişlerdir. Kullandıkları antioksidanlar; pristene RO (yağda çözünen doğal biberiye ekstraktı), pristene RW (suda çözünen doğal biberiye ekstraktı), pristene 180 (% 70 doğal tokoferol), pristene 181 (% 35 doğal tokoferol ve % 8 askorbil palmitat), pristene 189 (% 38 doğal tokoferol ve % 5 sitrik asit), sustane HW-4 (% 20 BHT ve % 20 BHA), sustane 20 (% 20 TBHQ ve % 10 sitrik asit), Antrancine 350 (propil gallat, TBHQ, ve sitrik

asit) olup bunlar içerisinde en etkili antioksidanın Antrancine 350 olduğu bildirilmiştir. Ayrıca vakum paketlemenin de lipit oksidasyonu üzerine geciktirici etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Pişirilmiş, vakumlu yada vakumsuz saklanmış filetolar çiğ olanlardan daha yüksek TBA değerlerine sahip olmuştur. Duyusal değerlendirmeler sonucunda, buzdolabında naylon polyester paketlerde saklanan pişirilmemiş filetoların en çok beğenilen grup olduğu ve vakumsuz olarak polietilen paketlerde saklanan grupların raf ömrünün duyusal olarak 16. günde bittiği yazarlar tarafından tespit edilmiştir.

Farklı antioksidan bileşiklerinin *Mallotus villosus* yağındaki lipit oksidasyonuna etkisinin incelendiği bir araştırmada, α-tokoferol asetat ve askorbil palmitat'ın en düşük antioksidan etkiyi gösterdiği, sentetik fenolik polimer olan anoxomer'in, etoksikuin ve BHT ya da BHA (% 0,02 oranda)'ya kıyasla daha etkili antioksidan olduğu ve TBHQ'nun (% 0,01 oranda) balık yağında lipit oksidasyonu önlemede en yüksek etkiye sahip antioksidan olduğu rapor edilmiştir. Lipit oksidasyonun bir göstergesi olan TBA değeri, en düşük % 0,01'lik TBHQ grubunda (9 mmol/kg) bulunurken, en yüksek % 0,01'lik propil gallat grubunda (28,8 mmol/kg) tespit edilmiştir (Kaitaranta, 1992).

Erkan (2002), koruyucu katkı maddeleri olarak kullanılan sodyum laktat ve propil galatın soğukta depolanan kolyoz (*Scomber japonicus*) ve kefal (*Mugil cephalus*) balıklarının raf ömrüne etkisini araştırmıştır. Koruyucu maddelere daldırılan örnekler, strafor tabaklarda streç film ile sarılarak paketlenmiş ve örnekler +4°C'de bozulana kadar depolanmıştır. Depolama boyunca belirli aralıklarla kimyasal, duyusal ve mikrobiyolojik analizler yapılmıştır. Duyusal analiz sonuçlarına göre hiçbir katkı maddesi uygulanmadan paketlenen balıkların bozulması depolamanın 9. günü başlarken, katkı maddesi eklenenlerde 12. gün başlamıştır. Yine sodyum laktat ve propil gallat uygulamalarının depolama boyunca pH, TVB-N, TMA-N, TBA ve peroksit değerleri üzerindeki etkisinin, kontrol grubuyla kıyaslandığında farklı olduğu belirtilmiştir. Araştırmacı mikrobiyolojik analizlerin bu sonuçları desteklediğini tespit etmiştir. Sonuçta katkı maddelerinin balıkların raf ömründe yaklaşık % 30 oranında artış sağladığını vurgulamıştır.

Soyer (1995), kolyoz (*Scomber japonicus*) balıklarının lipit oksidasyonu ve diğer bazı kalite özellikleri üzerine askorbik asit, BHT, BHA ve BHT/BHA karışımı ile glazelemenin, vakumlu ve vakumsuz ambalajlamanın etkisini -18°C'de 10 aylık depolama süresince araştırmıştır. Kolyozun tiyobarbiturik asit reaktif maddesi ve peroksit değerlerinin vakum ambalajlı BHT, BHA ve BHT/BHA antioksidanlarını içeren gruplarda en az olduğunu bulmuştur. Antioksidanlarla glazelemenin depolama süresince serbest yağ asitleri birikimini azalttığını, en etkili antioksidanların ise BHT ve BHT/BHA karışımı olduğunu rapor etmiştir. Kolyozdaki lipit oksidasyonunu geciktirmede antioksidanlarla glazeli grupların vakum ambalajlanması kimyasal analizlerde etkili bulunurken, duyusal özellikleri olumsuz etkilemiş ve vakum ambalajsız antioksidanlı gruplar lezzet, doku ve genel beğeni yönlerinden beğenilirken, askorbik asit, BHT ve BHA grupları genel beğeni yönünden reddedilmiştir.

Sitrik asit ve askorbik asitin dondurulmuş istavrit (*Trachurus trachurus*) balığında oluşan acılaşma üzerine etkilerini araştıran yazarlar, en iyi oksidasyon inhibisyonunun, % 0,5'lik sitrik asit solüsyonu eklenen grupta olduğunu bildirmişler ve kontrol grubuna göre, sitrik asit eklenen grupta TBARS ve peroksit değerlerinin daha düşük bulunduğunu rapor etmişlerdir. Araştırmacılar, ileriki çalışmalarda sitrik asit ve askorbik asit karışımının orta yada çok yağlı balıkların dondurularak depolanması süresince raf ömrünü uzatmada etkisinin araştırılmasının gerekli olduğunu vurgulamışlardır (Aubourg ve ark., 2004).

2.4. Su Ürünlerinin Soğukta Depolanması ile İlgili Çalışmalar

Pons-Sánchez-Cascado ve ark. (2006), buzdolabında (4°C) yaprak buz içerisinde depoladıkları, hem çiğ hem de pişirilmiş hamsi balıklarının (*E. engrasicolus*) depolama süresince duyusal ve mikrobiyolojik analizlerini yapmışlardır. Mikrobiyolojik analizler sonucunda, hamsinin bu koşullarda tüketilebilirlik süresinin 5 gün olduğunu bildirmişlerdir. Duyusal değerlendirmeyi Kalite İndeks Metoduna göre (QIM) yapmışlardır. Araştırmacılar, duyusal değerlendirmeler sonucunda, çiğ ve pişirilmiş olarak depolanan hamsilerin 5. ve 7.

günden sonra reddedildiğini rapor etmişlerdir.

Köse ve Erdem (2004), farklı sıcaklıklarda (oda sıcaklığı ve buzdolabı) depoladıkları hamsinin (*Engraulis encrasicolus*) depolama süresince kalite değişimlerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, depolama sıcaklığı ve zamana bağlı olarak, duyusal, kimyasal ve bakteriyolojik değerlerde önemli değişimlerin olduğunu bildirmişlerdir. Bakteri sayısı ve kimyasal değerler zamana bağlı olarak artış gösterirken, duyusal değerlerde önemli ölçüde azalmalar görülmüştür. Duyusal analizlere göre hamsinin raf ömrünü, buzdolabında 2 gün, oda sıcaklığında ise 1 gün olarak bulmuşlardır. Buzdolabında depolanan 3 grup hamsinin pH değerleri; 0. gün 6,18-6,07-6,14 iken, 5. gün sırasıyla 6,97-6,88-6,92 değerlerine ulaşmıştır. Depolama sıcaklığı, TBA değerleri üzerinde önemli etkiye sahip olmuştur. TBA değerleri; ilk gün 0,85-0,92-0,67 mg malonaldehit/kg'dan, 5. gün 8,32-8,13-9,30 mg malonaldehit/kg değerlerine yükselmiştir. TVB-N değerleri ise; ilk gün 4,8-5,4-7,0 mg/100g'dan, 5. gün 35,4-36,4-38,8 mg/100g değerlerine yükselmiştir. Çalışma sonucunda araştırmacılar depolama sıcaklığının, balıkların kimyasal ve duyusal değerleri ve dolayısıyla da raf ömrü üzerinde oldukça etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Depolama sıcaklığı ve süresinin balık yağı kalitesi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan araştırmada, balık yağı elde etmek için, hamsi (*Engraulis encrasicolus*), istavrit (*Trachurus trachurus*), tirsi (*Alosa fallax*), zargana (*Belone belone*) ve altınbaş kefal (*Mugil auratus*) kullanılmıştır. Elde edilen balık yağı +4 ve –18°C'de 150 gün boyunca depolanmış ve kimyasal kalite değerleri (temel besin bileşenleri, iyot, sabunlaşma, peroksit, asit, ester, TBA sayısı ve serbest yağ asitleri oranı) izlenmiştir. Buzdolabında (+4°C) depolanan tüm balık yağı örnekleri 90. güne kadar tüketilebilirlilik özelliklerini korurken, derin dondurucuda (-18°C) depolanan balık yağlarından hamsi ve tirsi dışındakiler 150 gün boyunca tüketilebilirlilik özelliklerini korumuşlardır. Derin dondurucuda (-18°C) depolanan hamsi ve tirsi yağında ise 120. günde oksidasyon başlamıştır. Oksidatif bozulmaya karşı en hassas türler; hamsi ve tirsi yağı olurken, en dayanıklı zargana yağı olmuştur (Boran, 2004).

Buzdolabı koşullarında (+2-+4°C) depolanan istavrit (*Trachurus trachurus*) balığında meydana gelen duyusal ve kimyasal değişimler araştırılmıştır. Torry tat panel formuna göre belirlenen duyusal analiz sonuçlarının, kimyasal sonuçlarla paralellik gösterdiği ve taze istavrit balığının buzdolabı koşullarında maksimum 7 günlük depolama ömrüne sahip olduğu bildirilmiştir. pH; 0. gün 6,26 iken, 7. gün 6,6, 18. gün ise 7,9 olarak tespit edilmiştir. Bulunan pH değerleri depolama süresince kimyasal analizlere paralel olarak artış göstermiştir. TVB-N değerleri; 0. gün 23,8 mg/100 g iken, 7. gün 50,4 mg/100g, 18. gün 197,4 mg/100g olarak bildirilmiştir (Şengör ve ark., 2000).

Demirci ve Orak (1999), farklı soğutma ortamlarında depolanan istavrit balığında (*Trachurus trachurus*) meydana gelen değişimleri incelemişler ve raf ömrünü tespit etmeye çalışmışlardır. Deniz suyu ve çeşme suyundan elde edilen buz içersinde (-1°C), deniz suyu ve deniz suyu buzu karışımında (+1°C), çeşme suyu ve çeşme suyu buzu karışımında (+1°C) ve dondurma ortamında (-12°C) balıkları depolamışlardır. Soğukta depolanan istavrit balığının tüm kalite değerlerinin 18. güne doğru giderek azaldığını rapor etmişlerdir. Yine aynı çalışmada araştırmacılar, -12°C'de dondurdukları balıkların 18 günlük depolama süresince duyusal olarak tazelik özelliklerini koruduklarını, TVB-N ve TBA değerlerinde ise yükselme olduğunu rapor etmişlerdir. TVB-N değeri; 10,20 mg/100g'dan depolamanın sonunda 24,10 mg/100g'a, TBA değeri ise; 1,80 mg malonaldehit/kg'dan 4,80 mg malonaldehit/kg'a yükselmiştir.

Buzdolabı koşullarında muhafaza edilen sivriburun karagöz (*Diplodus puntazzo*) balıklarının duyusal, kimyasal (TVB-N, TMA-N TBA ve pH), mikrobiyolojik ve fiziksel (renk ölçümleri) değişimleri incelenmiştir. Balıkların kimyasal ve duyusal değişimlerinin değerlendirmesi sonucunda raf ömrünün, buzdolabı koşullarında 10 gün olduğu bildirilmiştir. Depolama süresinde 1. 3. 8. ve 10. günlerde analizler yapılmıştır. pH değeri; 6,24'den 6,36'ya, TVB-N değeri; 21,55 mg/100'den 26,15 mg/100g, TBA değeri; 0,95'den 1,48'e (mg malonaldehit/kg) yükselmiştir. Depolama boyunca L^*, a^* ve b^* değerleri ölçülmüş ve 10 günlük depolamanın sonunda; balıkların daha az parlak, daha kırmızı ve daha sarı oldukları bildirilmiştir (Çaklı ve ark., 2008).

Farklı sıcaklıklarda depolanan temizlenmiş kalamarların (*Loligo vulgaris*) kalite değişimleri incelenmiştir. Araştırmacılar, strafor tabaklarda streç film ile kapladıkları kalamarların pH, TVB ve TMA analizlerini yapmışlar, 4°C'de raf ömrünü 4 gün olarak bulmuşlardır. TVB miktarı; 0. gün 13,09 mg/100g'dan 5. gün 63,32 mg/100g'a, pH ise; 6,53'den 6,85'e yükselmiştir. Yine depolama süresince duyusal değerlendirmeye göre, 1. gün "iyi", 2. ve 3. gün "tüketilebilir", 4. gün ise "bozulmuş" özellikte oldukları saptanmıştır (Gökoğlu ve ark., 1999).

Varlık ve ark. (2000), strafor tabaklara bütün halde yerleştirdikleri karidesleri (*Parapenaeus longirostris*) soğukta (+4°C±1) depolamışlar ve duyusal, fiziksel, kimyasal parametreleri incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda karideslerin fiziksel, kimyasal ve duyusal özelliklerinin; 0. gün "çok iyi", 1. gün "iyi", 2. gün ise "bozuk" olduğunu bildirmişlerdir. TVB-N değerini; 0. gün 22,95 mg/100g, 2. gün 40,21 mg/100g, pH değerini ise; 0. gün 6,73 ve 2. gün 7,10 olarak bulmuşlardır. Depolama süresince ilerleyen zamanlarda duyusal puanların oldukça düştüğünü tespit etmişlerdir.

Çiğ ve pişirilmiş olarak buzdolabı koşullarında muhafaza edilen kahverengi karideslerin (*Crangon crangon*) kimyasal olarak kalite değişimleri araştırılmıştır. Yazarlar, strafor tabaklara yerleştirip streç film ile sardıkları örneklerin; TVB-N, TMA-N, TBA, pH, mikrobiyolojik ve duyusal yönden değişimlerini 5 gün süresince izlemişlerdir. Çalışmanın sonucunda çiğ karideslerin 2 gün, pişirilmiş karideslerin ise 4 güne kadar buzdolabı koşullarında bozulmadan saklanabileceğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, çiğ karideslerin TVB-N değerinin; 8,87 mg/100g'dan, 5. gün 42,53 mg/100g'a, TBA değerinin; 0,73 mg malonaldehit/kg'dan, 12,30 mg malonaldehit/kg'a, pH değerinin ise; 6,83'den 7,95'e yükseldiğini ve buna paralel olarak ta duyusal değerlendirme puanlarının düştüğünü bildirmişlerdir (Bilgin ve ark., 2006).

Bennour ve ark. (1991), farklı oranlarda buz kullanarak depoladıkları uskumru balıklarının (*Scomber scombrus*) muhafazası esnasında meydana gelen kimyasal ve mikrobiyolojik değişimleri belirli aralıklarla izlemişlerdir. Farklı buz-balık oranları duyusal değerlendirme sonuçlarını etkilerken, balık ret edildiğinde TVB, TMA ve histamin değerleri arasında bir fark gözlenmemiştir. Araştırmacılar

çalışmanın sonucunda balığın buzda bozulmadan muhafaza süresinin buz-balık oranına bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Farklı iki bölgeden temin edilen Senegal kültür dil balıklarının (*Solea senegalensis*), buzda depolanması süresince meydana gelen duyusal, mikrobiyolojik ve renk değişimleri araştırılmıştır. Duyusal analizler, QIM metoduna göre hem çiğ hem de pişmiş örneklerde yapılmıştır. Balıklar, panelistler tarafından 22. ve 25. günlerde duyusal olarak ret edilmiştir. Yazarlar gruplar arasında görülen farklılıkların sebebinin; balıkların büyüklüğü, yetiştiricilik ortamındaki beslenme ve çevre koşullarındaki parametreler olabileceğini rapor etmişlerdir (Tejada ve De Las Heras, 2007).

Kyrana ve Lougovois (2002), buz içersinde muhafaza ettikleri levrek (*Dicentrarchus labrax*) balıklarının duyusal, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimlerini incelemişlerdir. Buzdolabında ve buz içerisinde sakladıkları balıkların 22 gün boyunca belirli aralıklarla pH, TMA, TVB-N, TBA ve serbest yağ asitleri analizlerini yapmışlardır. Depolamanın ilk yarısına kadar TMA, TVB-N ve pH'da önemli bir değişim gözlenmemiştir. TVB-N; 0. gün 17,22 mg/100g dan, 22. gün 30,58 mg/100g'a, serbest yağ asidi; 1,78 g oleik asit/100 g lipit'den, 2,73 g oleik asit/100 g lipit'e, TBA değeri; 0,37 mg malonaldehit/kg'dan, 0,65 mg malonaldehit/kg'a yükselmiştir. İç organları çıkarılmayan balıkların duyusal değerlendirmelere göre 19 gün saklanabileceği sonucuna varmışlardır.

Hamsi balığından elde edilen balık köfteleri buzdolabı koşullarında (4°C) saklanmış ve her gün kalite değişimleri incelenmiştir. Depolama esnasında TVB ve TBA değerleri yükselirken asitlik derecesi ve duyusal değerler düşmüştür. Peroksit değeri depolamanın 4. gününe kadar yükselmiş 5. ve 6. günlerde ise azalmıştır. Araştırmacılar, buzdolabında saklanan hamsi köftelerinin raf ömrünün 6 gün olduğunu bildirmişlerdir (Yerlikaya ve ark., 2005).

Turhan ve ark. (2001), buzdolabında depoladıkları hamsi (*E. encrasicolus*) köftelerinin raf ömrünü araştırmışlardır. 2'şer gün arayla duyusal, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimleri incelemişlerdir. TVB-N ve TMA değerlerinin depolama süresince arttığını, pH değerlerinde ise önemli bir değişimin olmadığını bildirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda, hamsi köftelerinin buzdolabında maksimum

raf ömrünü 6 gün olarak belirlemişlerdir.

Yanar ve Fenercioğlu (1999) sazan (*Cyprinus carpio*) etine sarımsak, sarımsak+ayçiçeği yağı, soğan, soğan+ayçiçeği yağı ekleyerek balık köftesi elde etmişler ve -18ºC'de 6 ay depolanması süresince ürünlerin duyusal ve kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Ürünlerin duyusal değerlendirme sonucunda yüksek puanlar aldığı ve depolama süresince pH, TVB-N, peroksit sayısı ve TBA değerlerine göre vakum paketleme yapılmış balık eti kıymasının iyi kalite özelliğini koruduğu bildirilmiştir.

Alabalık filetolarından elde edilen balık burgerler buzdolabında saklanmış ve 21 günlük depolama süresince oluşan fiziksel, duyusal, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler izlenmiştir. Balık burgerler depolama sonunda fiziksel, kimyasal ve duyusal analiz sonuçlarına göre iyi kalitede bulunmalarına karşın, mikrobiyolojik analiz sonuçlarına göre daha erken tüketilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır (Taşkaya ve ark., 2003).

Karabalık (*Clarias gariepinus*) ve sarıbenli (*Barbus luteus*) etinden hazırlanan, vakumlu ve vakumsuz olarak ambalajlanarak dondurulan köftelerin -18ºC'de 6 ay süreyle muhafaza edildiği bir çalışmada, köftelerin 6 ay boyunca "iyi" kalite özelliklerini koruduğu; "tüketilebilirlik" sınırlarını aşmadığı rapor edilmiştir (Ersoy, 2001).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kırmızı Dev Karides (*Aristaeomorpha foliacea*)

Bu çalışmada, kabuk temini için Ege denizinden avlanan kırmızı dev karides (*Aristaeomorpha foliacea*) kullanılmıştır (Şekil 3.1).



(a)



(b)

Şekil 3.1. Kırmızı Dev Karidesin Üstten (a) ve Yandan (b) Görünüşü

Türün sistematik sınıflandırılması;

Şube: Arthropoda

Sınıf: Crustacea

Altsınıf: Malacostraca

Takım: Decapoda

Alttakım: Natantia

Bölüm: Penaeidea

Familya: Aristaeidae

Tür: *Aristaeomorpha foliacea* (RISSO, 1827) şeklindedir (Kumlu, 2001).

Genellikle çamurlu zemin ortamında yaşayan kırmızı dev karides, 120-350 m. derinliklerde yayılım göstermektedir. 1300 m. derinliğe kadar bulunduğu da rapor edilmiştir. Karadeniz hariç diğer denizlerimizde bulunmaktadır. Ayrıca Doğu Atlantik (Biscay körfezinden, Rio d'Oro kadar), Güney Afrika, Japonya ve Avustralya'da yaşamaktadır (Artüz, 2005; Mytilineou ve ark., 2006).

Kırmızı dev karideste karapaks kısa tüylerle örtülüdür. Karapaksın her iki yanının alt taraflarında uzunlamasına eğri ve uzun birer adet, ayrıca yanlarda küçük çıkıntılar bulunur. Kuvvetli bir hepatik dikeni vardır. Renkleri şarap kırmızısı ile çok açık menekşe rengindedir. İleriye uzanmış karina bölgesi, karapaksın her iki alt yanında ve diğer karina boyunca, hafif eğik bir şekilde ve üst tarafına doğru uzanır. Dişi formlar ve genç formlarda rostrum uzun, kuvvetli ve aşağıya doğru eğiktir. Maksimum boyları 22cm, yaygın bulunan boyları 15-18cm. civarıdır (Artüz, 2005; Mytilineou ve ark., 2006).

3.1.2. Hamsi (*Engraulis encrasicolus*)

Araştırmada balık materyali olarak hamsi (*Engraulis encrasicolus* LINNAEUS, 1758) kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Hamsinin Genel Görünümü

Engraulidae familyasına ait olan ve dünya denizlerinde çeşitli türleri bulunan hamsi, Karadeniz ve Marmara denizinde sürüler halinde yaşayan pelajik, planktonla beslenen göçmen bir balıktır. Ülkemiz balıkçılığında önemli yer tutan hamsi, sonbahar ve kış mevsimlerinde (Eylül-Şubat arası) gırgır adı verilen çevirme ağlarıyla avlanmaktadır. Karadeniz'den avlanan hamsinin boyu ortalama 10-15 cm olup, kırmızı etli ve yağlı balık sınıfına girmektedir (Genç, 2007; Gülyavuz ve Ünlüsayın, 2008).

3.1.3. Ticari Antioksidan

Ticari antioksidan olarak Butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT) (Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır.

3.1.4. Ambalaj Materyali

Balıkların paketlenmesinde strafor tabaklar ve kaplama materyali olarak streç film (Oksijen geçiş oranı; > 10.000 cc/m^2/24 saat) kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Karides Kabuğu Materyalinin Hazırlanması

Çalışmada kabuk materyali olarak kullanılan kırmızı dev karides (*A. foliacea*) atıkları, Poseidon (İzmir) su ürünleri işleme fabrikasından temin edilmiştir. Ege denizinden avlanan karidesler, buz içerisinde fabrikaya getirilmiş, etleri ayrılmış ve kalan atıklar vakit kaybetmeden dondurulmuştur. Dondurulan bu atıklar, strafor kutular içerisinde çözülmeden Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi laboratuarına getirilmiştir. Laboratuara getirilen örneklerin öncelikle kabukları ayrılmış ve saf su ile yıkanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Kırmızı Dev Karides Kabuğu

Temizlenen kabuklar analizlere kadar -80°C'lik şoklama ünitesine yerleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılmak üzere aynı fabrikadan bir miktar tüm kırmızı dev karides temin edilmiştir. Karideslerin ortalama boy ve ağırlıkları sırasıyla

17,65±1,19 cm ve 26,54±7,24 g olarak ölçülmüştür. Ölçümler yapıldıktan sonra toplam atık, kabuk, baş ve et verimleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

3.2.2. Antioksidan Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

3.2.2.1. Kabuk Ekstraktı Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Karides kabuğunda ekstraksiyon işlemi, Li ve ark. (1998)'nın uyguladığı yönteme göre yapılmıştır. 1 kg kabuk örneği için 2 litre % 95'lik etanol (Merck, Darmstadt, Almanya) solüsyonu olacak şekilde homojenizasyon yapılmıştır. Elde edilen homojenat, vakum yardımıyla Whatman filtre kağıdı (GF/C, Schleicher & Schuell) ile filtre edilmiştir. Daha sonra etanol evaporatörde uçurulmuştur. Etanol uçurulduktan sonra geriye kalan kuru ekstraktın verimi hesaplanmıştır.

3.2.2.2. BHT Stok Çözeltisinin Hazırlanması

BHT stok çözeltisi, 13,33 kısım tween-20 (Merck, Darmstadt, Almanya) içerisinde 1 kısım BHT (Merck, Darmstadt, Almanya) tamamen çözününceye kadar manyetik karıştırıcıda ısıtılarak ve karıştırılarak hazırlanmıştır (Soyer, 1995).

3.2.3. Balıkların Hazırlanması

Eylül (2008) ayında Karadeniz'den avlanır avlanmaz soğuk zincir altında Adana'ya getirilen balıklar strafor kutularda buzla kaplanarak laboratuara getirilmiştir. Balıkların boy ve ağırlık ölçümleri alındıktan sonra hızlı bir şekilde iç organları ve solungaçları çıkarılmış ve yıkanmıştır. Balıkların ortalama boy ve ağırlıkları 11,74 ± 0,62 cm ve 12,28 ± 1,71 g olarak ölçülmüştür. Tüm bu işlemler soğuk ortamda yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Balıkların Ön İşlemleri

3.2.4. Balıkların Antioksidan Çözeltilerle Muamelesi ve Paketleme

Antioksidan stok çözeltilerinden son üründeki konsantrasyonları % 0,1 kabuk ekstraktı, % 0,5 kabuk ekstraktı ve % 0,005 BHT olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. 17 kg hamsi, 0. gün analizleri için örnek ayrıldıktan sonra her grup için yaklaşık 4 kg hamsi olacak şekilde 4 gruba ayrılmıştır. Kontrol grubu için saf su kullanılmıştır. Balıklar, 1:1,5 (balık:çözelti) oranında olacak şekilde hazırlanan çözeltilerde 5 dakika süreyle bekletilmiş (Şekil 3.5) ve balıkların suyu süzdürülmüştür. Daha sonra strafor tabaklar üzerine balıklar tek sıra halinde istiflenmiş ve hava almayacak şekilde streç film ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan paketler, buzdolabı koşullarında (ortalama 2,7 ºC) üst üste gelmeyecek şekilde her biri ayrı rafa dizilmiş ve 18 gün muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.5. Balıkların Çözeltide Bekletilmesi

3.2.5. Kabukta Yapılan Analizler

3.2.5.1. Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi

Elde edilen kabuk ekstraktının antioksidan aktivitesini belirlemek için Brand-Williams ve ark. (1995) ve Sanchez-Moreno (1998)'nun kullandığı DPPH yöntemi uygulanmıştır. 0,1 ml kabuk ekstrakt çözeltisi 3,9 ml 6×10^{-5} M metanolik DPPH çözeltisi ile vortekste karıştırılarak karanlıkta bekletilmiş ve absorbansları 515 nm de reaksiyon sabit noktaya ulaşıncaya kadar belirli zaman aralıkları ile UV spektrofotometre (Perkin-Elmer Lambda 25) kullanılarak kaydedilmiştir. Çalışmada kullanılan BHT'nin de aynı yöntemle antioksidan aktivitesi belirlenmiştir. Antioksidan aktivitesi (AA) % olarak verilmiştir.

3.2.5.2. Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi

Toplam fenolik madde analizi spektrofotometrik Folin-Ciocalteu yöntemine göre yapılmıştır (Ribereau-Gayon ve ark., 2000). Bu analiz için standart propil gallat çözeltisinin farklı konsantrasyonları ile bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (R^2= 0.99). Sonuçlar elde edilen eğrinin regresyon eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmış ve mg propil gallat eşdeğeri olarak ifade edilmiştir.

1 ml kabuk ekstraktı 30 ml saf suda seyreltilmiş ve 0,5 ml ekstrakt 0,5 ml Folin Ciocalteu reaktifi ile karıştırılmıştır. 3 dakika sonra 1 ml % 35'lik sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek hacim saf su ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. Elde edilen çözelti karanlık ortamda 20ºC'de 120 dakika bekletilmiş ve UV spektrofotometre (Perkin-Elmer Lambda 25) kullanılarak 765 nm'de okunmuştur. Toplam fenol miktarı mg/100g kabuk olarak verilmiştir.

3.2.5.3. Toplam Karotenoid Miktarının Belirlenmesi

Kabuktaki karotenoidlerin ekstraksiyonu, Yanar ve ark. (2008)'nın uyguladığı yönteme göre yapılmıştır. Ekstraksiyon karanlık ve serin bir yerde gerçekleştirilmiştir. Derin dondurucudan çıkarılan kabuk örnekleri 0,1 mg duyarlı hassas terazide tartılarak, deney tüplerine alınmıştır. Deney tüplerine, 0.2-0.3 g susuz sodyum sülfat ve az miktarda da aseton katılmıştır. Kabuk örneği ultratoraks ile iyice homojenize edilmiş ve daha sonra tüp, 100 ml asetona tamamlanmıştır. Çözelti iyice karıştırıldıktan sonra buzdolabında 4ºC'de 3 gün bekletilmiştir. Buzdolabından çıkarılan çözeltiler, 5000 devirde 5 dakika 2 kez santrifüj edilmiş ve spektrofotometrede okunmak üzere hazır duruma getirilmiştir. Bu işlemler esnasında deney tüplerinin etrafı alüminyum folyolarla sarılarak çözeltide bulunan karotenoidlerin ışıktan zarar görmeleri engellenmiştir.

Örneklerin UV spektrofotometrede (Perkin-Elmer Lambda 25) okunmasında, kontrol çözelti olarak aseton kullanılmıştır. Deney çözeltilerinin maksimum absorbanslarını veren dalga boyu 476 nm olarak belirlenmiştir. Kabuktaki toplam karotenoidlerin hesaplanmasında, karotenoidin asetonda % 1'lik çözeltisinin, 476 nm'de, 1 cm'lik küvetteki teorik ekstrüksiyonu (molar absorblama katsayısı) 2500 olarak alınmıştır (Schiedt ve Liaaen-Jensen, 1995). Sonuçlar µg/g kabuk olarak verilmiştir.

3.2.6. Balıkta Yapılan Analizler

Analizler kimyasal, fiziksel ve duyusal olmak üzere 3 grupta uygulanmıştır. Öncelikle balıklar laboratuara ilk geldiğinde taze örnek için tüm analizler yapılmıştır. Daha sonra çözeltiler eklendikten sonra 0. gün analizleri ve 18 gün süresince 3 günde bir olmak üzere tüm analizler balığın derisiz filetosu kullanılarak üç paralelli yapılmıştır.

3.2.6.1. Kimyasal Analizler

3.2.6.1.(1). Temel Besin Bileşenleri Analizleri

3.2.6.1.(1).(a). Ham Protein Analizi

Protein analizi AOAC (1990) yöntemine göre yapılmıştır. Yaklaşık 0,5 g homojenize edilmiş örnek 0,1 mg duyarlı hassas terazide tartılarak Kjeldahl tüplerine aktarılmıştır. Bu tüplerin üzerine 1'er adet katalizör tableti, 6 ml H_2SO_4 ve 1 ml H_2O_2 eklenmiştir. Yakma ünitesinde 420ºC'de örnekler yeşil-sarı saydam bir renk alıncaya kadar yakılmış ve oda sıcaklığında soğumaya alınmıştır. Tüplerin üzerine 20 ml saf su, 40 ml % 40'lık NaOH ve 20 ml % 4'lük borik asit ilave edilmiştir. Diğer taraftan bir erlen içersine 3 damla metil kırmızısı eklenmiş ve distilasyona geçilmiştir. Erlende 100 ml sıvı toplanıncaya kadar distilasyona devam edilmiş ve elde edilen distilat 0,1 N HCl ile titre edilmiştir.

Örneklerdeki ham protein oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır(1).

$$\textit{Ham Protein Oranı(\%)} = \frac{\textit{0,1 x 14 x 6,25 x 100 x (Örneğin sarf.-kör sarf./ö.m.)}}{\textit{1000}} \qquad \textit{(1)}$$

3.2.6.1.(1).(b). Lipit Analizi

Lipit analizi için Bligh ve Dyer (1959)'in yöntemi kullanılmıştır. Homojenizasyondan sonra, 10 g örnek 0.1 mg duyarlı hassas terazide tartılmıştır. Daha sonra bu örnekler üzerine 1:2 oranında methanol-kloroform karışımından 120 ml eklenmiş ve ultratorax yardımıyla homojenize edilmiştir. Homojenize edilen bu örneklerin üzerine % 0,4'lük $CaCl_2$ solüsyonundan 20 ml eklenerek bir süzme kağıdından süzülen örnekler, 105ºC'de 2 saat kurutma dolabında önceden bekletilip darası alınmış olan balon jojelere aktarılmıştır. Balon jojelerin ağzı parafilm ile kapatılıp 1 gece karanlık bir ortamda bekletilmiş ve ertesi gün methanol+su tabakası, bir ayırma hunisi yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Balon joje içinde kalan solüsyondaki kloroform+lipit kısmından kloroform, 60ºC'de su banyosu yardımıyla bir rotary evaporatör kullanılarak uçurulmuştur. Daha sonra, balon jojeler etüvde 1 saat süre ile 90ºC'de bekletilerek içerisindeki kloroformun tamamen uçması sağlanmıştır. Son olarak bir desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulup 0.1 mg duyarlı hassas terazide tartılmıştır. Lipit oranının hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmış ve ortalama lipit oranları % olarak bulunmuştur (2).

$$Lipit\ (\%) = \frac{[(Balon\ joje\ darası + Lipit) - (Balon\ joje\ darası)] \times 100}{Örnek\ miktarı} \qquad (2)$$

3.2.6.1.(1).(c). Kuru Madde ve Ham Kül Analizi

Kuru madde ve ham kül analizleri AOAC (1990) yöntemine göre yapılmıştır. Örnekler iyice homojenize edilmiş ve etüvde kurutulup desikatörde soğutulduktan sonra darası alınan porselen krozelere, yaklaşık 3 g tartılarak konmuştur. Porselen krozeler etüve yerleştirilmiş ve 103ºC'de yaklaşık 4 saat süreyle sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Daha sonra örnekler desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına geldikten sonra 0.1 mg duyarlı hassas terazide tartılmıştır.

Ham kül tayini için örnekler yakma fırınına yerleştirilmiş ve 550ºC'de sabit ağırlığa gelinceye kadar yakılmış ve desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır.

Analiz sonucunda örneklerin kuru madde ve ham kül oranları % olarak aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır (3),(4).

$$Kuru\ madde\ (\%) = \frac{(Dara + Kuru\ madde) - Dara \times 100}{Örnek\ miktarı} \quad (3)$$

$$Ham\ kül\ (\%) = \frac{(Dara + Ham\ kül) - Dara \times 100}{Örnek\ miktarı} \quad (4)$$

3.2.6.1.(1).(d). Yağ Asitleri Analizi

Bligh ve Dyer (1959)'in yöntemine göre elde edilen lipidin metil esterleri, 2 M metanolik KOH ve n-heptan kullanılarak hazırlanmıştır (Ichihara ve ark., 1996). Yağ asitleri profili GC (Shimadzu 14-A Model) ile belirlenmiştir. Analizlerde SP^{TM}-2380 kapiler kolon (60 m x 0,25 mm x 0,2 μm film kalınlığı), taşıyıcı gaz olarak 1ml/dk akış hızında helyum gazı, dedektör olarak FID dedektörü kullanılmıştır. Örnekler GC'ye Shimadzu AOC-17 oto örnekleyici ile 1μL olarak enjekte edilmiştir. Örneklerin GC analizindeki fırın sıcaklık programı; 80 °C'de 5 dk bekleme, 2,8°C/dk'lik artışla 230°C'ye çıkış ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Analiz süresince dedektör sıcaklığı 250°C, enjeksiyon portunun sıcaklığı ise 225°C olacak şekilde çalışılmıştır. GC cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde, gaz kromatografi kolonundan çıkan her maddenin kromatogramı alınmış ve elde edilen kromatogramların yağ asidi standartlarından elde edilen kromatogramlarla kıyaslanmasıyla nitel ve nicel saptamalar (TS EN 14214 veya ISO 5508) yapılmıştır. Yağ asitleri sonuçları % olarak hesaplanmıştır.

3.2.6.1.(2). Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) Analizi

Antonocoppoulus (1973)'un yöntemine göre yapılmıştır. Homojenize edilmiş örnekten alınan 10 g örnek hassas terazide tartılarak Kjeldahl tüplerine aktarılmıştır. Örneğin üzerine yaklaşık 1 g MgO ve 100 ml saf su ilave edilmiştir. Bu işlem

esnasında 250 ml'lik erlenler içerisine 100 ml saf su ile birlikte 10 ml % 3'lük borik asit ve 7 damla metil kırmızısı eklenmiştir. Tüpler distilasyon cihazına yerleştirilerek erlen içinde 200 ml distilat elde edilinceye kadar distilasyona devam edilmiş ve elde edilen distilat 0.1 N HCl ile titre edilmiştir. Örneklerin toplam uçucu bazik azot miktarları aşağıdaki formülde verildiği şekilde hesaplanmıştır (5).

$$TVB\text{-}N\ (mg/100g) = \frac{HCl\ sarfiyatı\ (ml) \times 1{,}4 \times 100}{Örnek\ miktarı} \qquad (5)$$

3.2.6.1.(3). Tiyobarbitürik Asit (TBA) Analizi

Tarladgis ve ark. (1960)'nın uyguladığı spektrofotometrik yönteme göre yapılmıştır. Homojenize edilmiş olan örnekten alınan 10 g örnek hassas terazide tartılıp Kjeldahl tüplerine aktarılmış ve üzerine 97.5 ml saf su ve 2.5 ml 1:2'lik HCl eklenmiştir. Daha sonra 200 ml distilat toplanıncaya kadar distile edilmiştir. Elde edilen distilattan 5 ml alınarak kapaklı cam tüplerin içine konmuş ve üzerine 5 ml TBA reaktifi eklendikten sonra kapak kapatılarak vorteks aletinde karıştırılmıştır. Kör deneme için ise başka bir tüpün içine 5 ml TBA reaktifi ve 5 ml destile su konarak kapağı kapatılmış ve vorteks aletinde karıştırılmıştır. Elde edilen tüpler 100ºC olan suyun içersinde 35 dakika kaynatılmış ve daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. 538 nanometre dalga boyunda UV spektrofotometrede (Perkin-Elmer Lambda 25) okunmuştur. Okunan değerler 7.8 ile çarpılarak 1000 g örnekteki mevcut malonaldehit miktarı mg olarak hesaplanmıştır.

3.2.6.1.(4). Peroksit Analizi

Peroksit analizinde AOCS (1990)'nin yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen yağın üzerine 30 ml asetik asit/kloroform (3/2) çözeltisi eklenmiş ve bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 0,5 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi ve 30 ml saf su eklenerek 1 dakika karıştırılmıştır. Son olarak nişasta çözeltisi eklenerek

0.01 N'lik sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Harcanan sodyum tiyosülfat miktarına bağlı olarak peroksit sayısı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (6).

$$\textit{Peroksit sayısı} = \frac{\textit{(Örneğin sarfiyatı – Kör denemenin sarfiyatı)} \times N \times 1000}{\textit{Örnek miktarı}} \quad (6)$$

N = $Na_2S_2O_3$'ün normalitesi

Peroksit Sayısı = 1 kg lipitte milliequivalent peroksit (meq/kg örnek)

3.2.6.1.(5). Serbest Yağ Asitleri Analizi

Serbest yağ asitleri analizi IAFMM (1987) yöntemine göre yapılmıştır. Daha önce elde edilen yağın üzerine 75 ml sıcak nötralize alkol ve 2 ml fenolfitalin indikatör çözeltisi ilave edilmiştir. Örnek iyice karıştırıldıktan sonra 0,25 N'lik NaOH ile titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarına göre serbest yağ asitleri % oleik asit olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (3.7).

$$\textit{Serbest yağ asitleri} = \frac{\textit{Harcanan NaOH (ml)} \times 0.25 \times 28.2}{\textit{Örnek miktarı}} \quad (3.7)$$

3.2.6.2. Fiziksel Analizler

3.2.6.2.(1). pH Ölçümü

Örneklerin pH değerlerinin ölçümleri Lima Dos Santos ve ark. (1981)'nın yöntemine göre yapılmıştır. pH ölçümleri için örneklere 1:10 oranında saf su eklendikten sonra ultratoraksta homojenize edilmiş ve dijital bir pH metre ile ölçülmüştür.

3.2.6.2.(2). Renk Ölçümü

Renk ölçümlerinde, Calder (2003)'in belirttiği yönteme göre Hunter Lab Scan (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA, USA) cihazı kullanılarak *L**, *a**, *b** değerleri kaydedilmiştir. Renk ölçümleri hamsi filetolarının 3 farklı yüzeyinde gerçekleştirilmiş olup depolama süresince aynı balıkların (her grup için 10 adet) renk ölçüm değerleri kaydedilmiştir. Analize başlamadan önce cihaz beyaz plaka ve siyah plaka ile kalibre edilmiştir.

'*L**' değeri parlaklığı (beyazlık veya açıklık koyuluk); '+*a**' değeri kırmızı; '-*a**' değeri yeşil; '+*b**' değeri sarı ve '–*b**' değeri mavi renkleri temsil etmektedir. Bu değerlere bağlı olarak aşağıdaki formüllere göre renk berraklığı (Chroma) ve renk tonu (Hue) değerleri de hesaplanmıştır (7),(8).

Renk berraklığı = $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ *(7)*

Renk tonu = Arctan (b^*/a^*) *(8)*

3.2.6.3. Duyusal Analizler

Depolama süresince yapılan duyusal değerlendirme, çiğ ve pişirilmiş balık gruplarında olmak üzere 2 bölümde yürütülmüştür. Bunun için 5 kişilik panelist grubu oluşturulmuş ve depolama süresince tüm değerlendirmelere aynı panelistlerin katılımı sağlanmıştır.

Çiğ balıkların duyusal değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan Kalite İndeks Metodu (QIM), mevcut çalışmaya göre modifiye edilmiş ve 0-3 aralığında verilen puanlar değerlendirilmiştir. 0 "çok taze" 3 ise "bozulmuş" balığı temsil etmektedir (Çizelge 3.1). Çizelgede, her bir özellik için verilen toplam puanların aritmetik ortalaması alınarak balıkların duyusal değerlendirmesi yapılmıştır (Pons-Sánchez-Cascado ve ark., 2006; Çelik ve Küçükgülmez, 2007).

Pişirilmiş balıkların duyusal değerlendirmesi için, balıklar alüminyum folyolara sarılarak 100°C fırında 10 dakika süreyle pişirilmiş ve yine aynı panelist grubu tarafından, örneklerdeki görünüş, koku, lezzet, doku yapısı ve genel kabul edilebilirlilik değerlerinde meydana gelen değişimler, Çizelge 3.2'deki 1 ile 9 skalası

baz alınarak değerlendirilmiştir. Burada "1" skalası tüketilemezlik sınırını göstermektedir (Paulus ve ark., 1979).

Çizelge 3.1. Çiğ Balık İçin Duyusal Analizde Kullanılan Değerlendirme Formu

Parametre		Özellik	Puan
Genel görünüş	***Yüzey görünüşü***	Çok parlak, renkli, yanardöner	**0**
		Parlak	**1**
		Az parlak	**2**
		Donuk, mat	**3**
	Sertlik	Sert	**0**
		Yumuşak	**3**
	Mukus	Şeffaf, sulu mukus	**0**
		Kısmen bulanık, fazla miktarda mukus	**1**
		Sarı, gri	**2**
		Sarı, kahverengi	**3**
Gözler	***Berraklık (Kornea)***	Açık, saydam	**0**
		Az yanardöner	**1**
		Yanardöner veya kana bulanmış	**2**
	Gözbebeği	Siyah ve dairesel	**0**
		Siyah ve bozulmuş	**1**
		Gri ve bozulmuş, kana bulanmış	**2**
	Şekil	Konveks, normal	**0**
		Düz ve yatık	**1**
		İçbükey, batmış	**2**
Solungaç kapağı	***Kan***	Görünmüyor (%0)	**0**
		Az (<%10)	**1**
		Biraz (<%50)	**2**
		Geniş (>%50)	**3**
Doku (Kas)	***Görünüş***	Pürüzsüz, yarı saydam	**0**
		Donuk	**1**
		Düzleşmiş ve lekeli	**2**
TOPLAM			**0-20**

Çizelge 3.2. Pişirilmiş Balık İçin Duyusal Analizde Kullanılan Değerlendirme Formu

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Görünüş									
Koku									
Lezzet									
Doku yapısı									
G. Kabul Edilebilirlik									

3.2.7. İstatistiksel Analizler

Farklı uygulamaların, hamsinin buzdolabında 18 günlük muhafazası süresince kimyasal, fiziksel ve duyusal özellikleri üzerine olan etkilerini belirlemek amacıyla, 3 günde bir yapılan analiz sonuçları, SPSS 15 paket programı kullanılarak iki yönlü varyans analizine tabi tutulmuştur. Bu analiz sonucuna göre önemli düzeyde farklı çıkan uygulamalar için Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir (Özdamar, 2002).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kırmızı Dev Karidesin Kabuğuna Ait Araştırma Bulguları

4.1.1. Toplam Atık ve Kabuk Ekstraktı Oranları

Mevcut çalışmada kullanılan kırmızı dev karidesin toplam atık, et ve kabuk ekstraktı oranları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Kırmızı Dev Karidesin Toplam Atık, Et ve Kabuk Ekstraktı Oranları (%)

	Oran (%)
Toplam atık (Kabuk+Baş)	63,73±1,52
Et	36,27±0,47

± Standart sapmayı göstermektedir, n=20

Araştırma sonucunda, kırmızı dev karidesin toplam atık miktarı % 63,73 olarak saptanmıştır. Etleri ayrılan karideslerin atık kısımlarını, kabuk ve baş bölgesi oluşturmaktadır. Toplam atığın % 9,33'ü kabuk, % 54,40'ı ise baş kısmından meydana gelmektedir. Kırmızı dev karidesin % atık yada % kabuk verimi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamış olup diğer karides türlerinde çalışmalar mevcuttur. Sachindra ve ark. (2006), Hindistan genelinde işlenen karideslerin kabuğundan ve baş kısmından oluşan atık miktarının türe göre değiştiğini, bu oranın yaklaşık olarak % 48-56 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Gildberg ve Stenberg (2001), Norveçte işlenen karideslerdeki katı atık miktarının % 40 civarında olduğunu; Naznin (2005), avlanan karideslerin % 40-45'nin atık olarak ayrıldığını; İbrahim ve ark. (1999), karidesin % 45'nin kabuk ve baştan oluştuğunu; Binsan ve ark. (2008a), karideslerin % 49'unun atık, bu atığın ise % 35'inin baş, % 14'ünün kabuk olduğunu belirtmişlerdir. Mevcut çalışmada bulunan değerin bu çalışmalara göre daha yüksek olmasının çalışılan karides türünün farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada materyal olarak seçilen kırmızı dev karidesin baş

kısmının diğer türlere göre daha büyük olması, atık miktarındaki artışın ana sebeplerindendir.

Yapılan bu araştırmada, % 36,27 olarak tespit edilen kırmızı dev karidesin et verimi, Yanar (2003)'ın *Penaeus semisulcatus* ve *Metapenaeus monoceros* için (% 54,78 ve 52,38), Diler ve Ataş (2003)'ın *P. semisulcatus* için bildirdiği miktarlardan (% 51,36) daha düşükken, Gildberg ve Stenberg, (2001)'in Norveçte işlenen karideslerde buldukları miktardan (% 25) daha yüksektir. Nitekim karidesin et verimliliği, karidesin türü, büyüklüğü, avlanma mevsimi, beslenme durumu, baş ve kabuk ağırlıklarından etkilenebilmektedir (Diler ve Ataş, 2003). Etanolle ekstrakte edilen kırmızı dev karides kabuklarının ekstrakt verimi % 1,32 olarak belirlenmiş olup literatürde bu konuyla ilgili herhangi bir bilgiye rastlanılmamıştır.

4.1.2. Antioksidan Aktivite

Kırmızı dev karides kabuklarından elde edilen ekstraktın ve BHT'nin antioksidan aktivitesi % olarak Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kabuk Ekstraktının ve BHT'nin Antioksidan Aktivitesi (%)

	Antioksidan Aktivitesi (%)
Kabuk Ekstraktı	45,84±0,28
BHT	98,64±0,47

± Standart sapmayı göstermektedir, n=8

Kırmızı dev karides kabuklarının antioksidan aktivitesini belirlemek amacı ile DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) yöntemi uygulanmıştır. DPPH metoduna göre yapılan radikal süpürme deneylerinde 517 nm'de ölçülen absorbanslara bağlı olarak antioksidan aktivitesi % olarak hesaplanmıştır. Su ürünlerinin depolanmasında kullanımı yaygın olan ticari antioksidanlardan BHT'nin antioksidan aktivitesi % 98,64 iken kırmızı dev karides kabuklarından elde edilen ekstraktın antioksidan aktivitesi % 45,84 olarak bulunmuştur. Bu değerin BHT'ye göre % 50 daha az olduğu görülmüştür.

Doğal ve sentetik maddelerin antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları DPPH (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil); β-karoten-linoleik asit emülsiyon; FRAP (Demir indirgeme antioksidan kapasitesi) ve ABTS (2,2′-Azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)) yöntemleridir. DPPH yöntemi farklı birçok materyalin antioksidan aktivitesini tespit etmek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Jao ve Ko, 2002; Ekanayake ve ark., 2004; Ekanayake ve ark., 2005; Peralta ve ark., 2005; Chien ve ark., 2007; Selmi ve Sadok, 2008). Karides kabuğunun yada etinin antioksidan aktivitesinin belirlenmesi amacıyla yapılan önceki çalışmalarda β-karoten-linoleik asit emülsiyon yöntemi uygulanmış olup, DPPH yöntemi ile bugüne kadar herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Li ve ark. (1998), β-karoten-linoleik asit emülsiyon yöntemini kullandıkları çalışmalarında, kabuk ekstraktının antioksidan aktivitesinin, kontrol grubuna göre daha yüksek; BHA, BHT ve sitrik asit karışımlarına göre daha düşük olduğunu bulmuşlardır. 60 dakikalık inkübasyon sonrası kabuk ekstraktının 470 nm'deki absorbansının 0,5'ten 0,38'e düştüğünü, kontrol grubunun (% 95'lik etanol) ise 0,5'ten 0,14'e düştüğünü bildirmişlerdir.

Karides kabuğunun yada etinin antioksidan özelliğini belirlemek amacıyla yapılan benzer çalışmalarda, karides kabuğunun ve etinin antioksidan özelliğini belirleyen maddelerin sırasıyla fenolik bileşiklerden 1,2-diamino-1-(0-hidroksifenil) propan (Seymour ve ark., 1996) ve aromatik bir amino asidin polihidroksi türevinin olduğu varsayılmıştır (Pasquel ve Babbitt, 1991). Farklı karides türlerinin kabuk ve etinin antioksidan özelliğine dair yapılan çalışma sayısının çok kısıtlı olması ve antioksidan aktivitesini tespit etmek için kullanılan yöntemlerin farklı olması nedeni ile yukarda bahsedilen araştırmalarla kıyaslama yapılamamaktadır. Bununla birlikte, Ekanayake ve ark. (2004, 2005) DPPH yöntemi ile farklı tür yılan balıklarının antioksidan aktivitelerini araştırmışlar ve çalışmalarında balığın bölgesine ve kullanılan çözücüye göre oldukça farklı değerler (% 0-89,2) saptamışlardır. Yazarlar, mevcut çalışmaya paralel olarak BHT'nin antioksidan aktivitesini % 100 olarak bulmuşlardır.

4.1.3. Toplam Fenolik Madde Miktarı

Kırmızı dev karides kabuklarından elde edilen ekstraktın toplam fenolik madde miktarı (mg/100g kabuk) Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Kabuk Ekstraktının Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg/100g kabuk)

	Toplam Fenolik Madde (mg/100g kabuk)
Kabuk Ekstraktı	17,87±0,74

± Standart sapmayı göstermektedir, n=8

Folin-Ciocalteau yöntemine göre yapılan toplam fenolik madde miktarı mg/ml propil gallatla eşdeğer bazda propil gallatın kalibrasyon grafiğinden hesaplanmıştır. Elde edilen kabuk ekstraktı, Folin-Ciocalteau fenol reaktifi ile reaksiyona girerek mavi renk oluşturmuştur. Çalışmada, etanolde çözdürülen ekstraktın toplam fenolik madde miktarı ortalama 17,87 mg/100g kabuk olarak hesaplanmıştır. Mevcut çalışmaya benzer olarak Seymour ve ark. (1996), etanol ile ekstrakte ettikleri karides kabuğunun Folin-Ciocalteau fenol reaktifi ve demir klorür-potasyum ferrisiyanür reaktifi ile pozitif reaksiyona girdiğini ve mavi renk oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, standart olarak salicylamid'i kullandıkları çalışmalarında, toplam fenolik madde içeriğini ortalama 0,18 mg/100 g karides kabuğu olarak bulmuşlardır. Mevcut çalışmada daha yüksek değerin bulunmasının nedeni, analiz yöntemlerinin ve çalışılan türlerin aynı olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karides (*Pandulus jordani*) etinden doğal antioksidan elde etmek amacıyla yapılan diğer bir çalışmada da toplam fenolik madde içeriği 2,4 mg/100g karides eti olarak tespit edilmiştir (Pasquel ve Babbitt, 1991). Yazarlar da mevcut çalışmada olduğu gibi standart eğri oluşturmak için propil gallat kullanmışlar ve ekstraktların Folin-Ciocalteau fenol reaktifi ile reaksiyona girdiğini bildirmişlerdir. Karides kabuğunun ya da etinin fenolik madde içeriği ile ilgili çalışmalara ek olarak farklı bitki ekstraktlarının da fenolik madde içeriği ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Örneğin, Zheng ve Wang (2001), yemeklerde ve tıbbi amaçlı kullanılan 39 farklı bitki ekstraktının toplam fenolik madde içeriğini en düşük *Aloe vera* bitkisinde (0,23

mg gallik asit eşdeğeri/100g örnek), en yüksek ise *Poliomintha longiflora* bitkisinde (17,51 mg gallik asit eşdeğeri/100g örnek) bulmuşlardır. Kelebek ve ark. (2008), farklı tür kan portakalı sularından elde ettikleri ekstraktların toplam fenolik madde içeriklerini 28,0-55,4 mg/l olarak bildirirken, Vinson ve ark. (1998), 23 farklı sebzede toplam fenolik madde içeriğinin en düşük salatalıkta (0,4 µmol/g yaş ağırlık) en yüksek ise fasulyede (31,6 µmol/g yaş ağırlık) olduğunu tespit etmişlerdir.

Fenolik bileşikler, doğal antioksidanlar içerisinde en önemli sırayı almaktadırlar. Bu yüzden bir maddenin antioksidan aktivitesi, içerdiği fenolik madde miktarından etkilenmekte olup, fenolik madde miktarının yüksek olması antioksidan aktivitesinin de yüksek olmasını sağlamaktadır (Tekeli ve Sezgin, 2007). Birçok doğal ürünün yapısında fenolik maddeler olmasından dolayı, son zamanlarda bu ürünler ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Karides kabuğunda da bu aktif bileşiklerin mevcut olması, antioksidan özellik göstermelerine sebep olmakta bu da karides kabuğunun doğal bir antioksidan kaynağı olarak değerlendirilebilmelerine olanak sağlamaktadır.

4.1.4. Karotenoid Miktarı

Kırmızı dev karides kabuklarının toplam karotenoid miktarı (µg/g kabuk) Çizelge 4.4'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Karides Kabuğunun Toplam Karotenoid Miktarı (mg/kg kabuk)

	Toplam Karotenoyit (µg/g kabuk)
Karides Kabuğu	203,10±8,42

± Standart sapmayı göstermektedir, n=8

Mevcut çalışmada, kırmızı dev karides kabuklarında bulunan ortalama karotenoid miktarı 203,10 µg/g kabuk olarak hesaplanmıştır. Yapılan araştırmalarda kırmızı dev karidesin etinin yada kabuklarının karotenoid miktarı ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Sachindra ve ark. (2005), Hindistan kıyılarından yakaladıkları farklı karides türlerinde en yüksek toplam karotenoid miktarını *Penaeus*

stylifera'nın başında (153,1 µg/g) ve karapaksında (104,7 µg/g) bulurken, en düşük toplam karotenoid miktarını ise *Penaeus indicus* türünün etinde (10,4 µg/g) belirlemişlerdir. Aynı araştırmacılar diğer çalışmalarında, *P. indicus* atıklarından farklı organik çözücüler (aseton, metanol, etanol, isopropil alkol, etil asetat, etil metil keton, petrol eteri, hekzan ve aseton+hekzan) yardımıyla karotenoid elde etmişlerdir. En yüksek karotenoid verimini isopropil alkol:hekzan (50:50) karışımında (43,9 µg/g) bulurken, en düşük karotenoid verimini ise petrol eter (12,1 µg/g) ve hekzan (13,1 µg/g)'da tespit etmişlerdir (Sachindra ve ark., 2006). Çeşitli karides kabuk atıklarından elde edilen bu sonuçların tümü mevcut çalışmaya göre daha düşüktür. Bunun en büyük sebebi ise çalışılan türlerin farklı olmasıdır. Ayrıca, karidesin yaşadığı ortam, beslenme ve ekstraksiyon yöntemi de toplam karotenoid miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Farklı karides türlerinin kabuk atıklarının karotenoid miktarlarına dair yapılan çalışmalara ek olarak, karideslerin et dokularıyla da ilgili farklı çalışmalar yapılmış ve birbirinden oldukça farklı sonuçlar bulunmuştur (Gopakumar ve Nair, 1975; Yanar ve ark., 2004).

4.2. Hamsi Balığına Ait Araştırma Bulguları

4.2.1. Taze Hamsi Balığına Ait Araştırma Bulguları

4.2.1.1. Temel Besin Madde Bileşenleri

Taze hamsinin temel besin madde bileşenleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Taze Hamsinin Temel Besin Madde Bileşenleri (%)

Besin Maddeleri	%
Ham Protein	17,74±1,02
Lipit	4,52±0,82
Su	77,14±0,20
Ham Kül	1,10±0,01

± Standart sapmayı göstermektedir

Mevcut çalışmada, öncelikle taze hamsinin temel besin kompozisyonu tespit edilmiştir. Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi hamsi filetolarının ham protein oranı % 17,74; lipit oranı % 4,52; su oranı % 77,14 ve ham kül oranı ise % 1,10 olarak bulunmuştur. Boran (2004), farklı aylarda avladığı hamsilerin ham protein oranlarının % 12,76-16,42; lipit oranlarının % 8,96-15,33; su oranlarının ise % 65,90-74,01 arasında değiştiğini belirtirken, diğer bir çalışmada hamsinin protein oranın % 14,10; lipit oranın % 18,44; su oranın % 64,36 ve ham kül oranının ise % 1,05 olduğu rapor edilmiştir (Güner ve ark., 1998). Özden (2005) hamsinin protein oranını % 18,02; lipit oranını % 10,32; su oranını % 69, 76 ve ham kül oranını % 1,62 olarak tespit etmiştir. Araştırmacıların tespit ettikleri lipit değerleri, mevcut çalışmaya göre daha yüksektir. Bu farklılıklara türün avlanma bölgesi, beslenmesi, büyüklüğü yada avlandığı mevsim sebep olabilmektedir. Lipit oranını etkileyen diğer önemli faktörler de üreme ve göç olaylarıdır (Zlatanos ve Laskaridis, 2007). Özellikle deniz suyunun sıcaklığının düşmesi ve yoğun beslenmeye bağlı olarak hamsinin lipit oranı kış aylarında artmaktadır (Boran, 2004). Bu çalışmada kullanılan balıkların ise eylül ayında avlanmış olması lipit oranının daha düşük bulunmasına sebep olabilmiştir.

4.2.1.2. Yağ Asitleri Profili

Taze hamsinin araştırma sonucunda tespit edilen yağ asitleri profili (%) Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Mevcut çalışmada, taze hamside baskın olarak bulunan yağ asitleri; C14:0 (miristik asit), C16:0 (palmitik asit), C18:0 (stearik asit), C16:1n-7 (palmitoleik asit), C18:1n-9 (oleik asit), C20:5n-3 (EPA) ve C22:6n-3 (DHA)'dır. Bulunan sonuçlar, hamsiyle ilgili yapılmış önceki çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (Zlatanos ve Laskaridis, 2007; Kaya ve Turan, 2008).

Çizelge 4.6. Taze Hamsinin Yağ Asitleri Profili (%)

Yağ asitleri	%
C14:0	8,38±0,34
C15:0	1,06±0,01
C16:0	22,92±0,13
C17:0	1,44±0,06
C18:0	4,41±0,12
C20:0	1,07±0,00
C21:0	1,33±0,04
C22:0	0,39±0,06
C23:0	0,16±0,04
C24:0	0,66±0,11
ΣSFA	**41,87±0,32**
C14:1n-9	0,27±0,04
C15:1n-9	0,17±0,01
C16:1n-7	5,66±0,16
C17:1n-9	0,39±0,00
C18:1n-9	12,52±0,53
C20:1n-9	1,01±0,09
C22:1n-9	0,50±0,02
C24:1n-9	1,00±0,04
ΣMUFA	**21,56±0,17**
C18:2n-6t	2,95±0,06
C18:2n-6c	2,96±0,17
C18:3n-6	0,11±0,00
C20:2n-6	0,34±0,00
C20:4n-6	0,97±0,08
C22:2n-6	1,49±0,00
Σn6	**8,83±0,34**
C18:3n-3	1,09±0,06
C20:3n-3	0,47±0,04
C20:5n-3	11,34±0,11
C22:6n-3	14,80±0,70
Σn3	**27,71±0,48**
ΣPUFA	**36,55±0,13**
Σn3/Σn6	**3,13±0,17**

± Standart sapmayı göstermektedir
ΣSFA, Toplam doymuş yağ asitlerini
ΣMUFA, Toplam tekli doymamış yağ asitlerini
ΣPUFA, Toplam çoklu doymamış yağ asitlerini göstermektedir

Taze hamsinin toplam doymuş yağ asitleri miktarı % 41,87 olarak belirlenmiştir. Mevcut çalışmada bulunan toplam doymuş yağ asitleri miktarı, aynı türde çalışan Güner ve ark. (1998)'in bildirdiği miktar (% 40,77) ile oldukça benzerlik göstermektedir. Diğer bir çalışmada Zlatanos ve Laskaridis (2007) hamsinin yağ asitleri kompozisyonundaki mevsimsel değişimi araştırmışlar ve toplam doymuş yağ asitleri miktarı için yine benzer sonuçlar (% 29,13-46,57) elde etmişlerdir. Hamsinin yağ asitleri kompozisyonu ile ilgili Özden (2005) yaptığı çalışmada toplam doymuş yağ asitleri oranını % 31,20; Turhan ve ark. (2009), % 32,86; Kaya ve Turhan (2008) ise % 31,59-32,33 olarak bildirmişlerdir. Bu farklılıklara türün yaşadığı ortam, beslenmesi yada avlandığı mevsim sebep olabilmektedir.

Tespit edilen toplam doymuş yağ asitlerinin ortalama % 54,74'lük kısmını palmitik asit oluşturmaktadır. Buradan palmitik asidin doymuş yağ asitleri içerisinde temel yağ asidi olduğu görülmektedir. Bugüne kadar yapılan birçok çalışmada, mevcut çalışmaya benzer olarak palmitik asidin hamside en baskın doymuş yağ asidi olduğu bildirilmiştir (Zlatanos ve Sagredos, 1993; Karakoltsidis ve ark., 1995; Güner ve ark., 1998; Sağlık ve Imre, 2001; Zlatanos ve Laskaridis, 2007).

Mevcut çalışmada tekli doymamış yağ asitleri ise % 21,56 olarak saptanmıştır. Bu çalışmada tespit ettiğimiz tekli doymamış yağ asitleri miktarı hamsi için yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlarla oldukça benzerlik göstermektedir. Güner ve ark. (1998), hamsinin tekli doymamış yağ asidi miktarını % 24,80; Özden (2005), % 20,98; Turhan ve Temiz (2009), % 22,58; Kaya ve Turhan (2008), % 23,32-24,07; Zlatanos ve Laskaridis (2007), % 11,90-22,97 oranlarında tespit etmişlerdir. Mevcut çalışmada, oleik asit tekli doymamış yağ asitleri içerisinde en önemli sırayı almaktadır. Oleik asit, toplam tekli doymamış yağ asitlerinin ortalama % 58,07'sini oluşturmaktadır.

Taze hamsinin toplam çoklu doymamış yağ asitleri miktarı % 36,55 olarak belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada, Karadeniz'den avlanan hamsinin çoklu doymamış yağ asitleri oranı % 34,26 olarak bulunmuştur (Güner ve ark., 1998). Turhan ve Temiz (2009) yaptıkları çalışmada hamsinin çoklu doymamış yağ asitleri oranını % 32,21 olarak bulurken, hamsi üzerine yapılan mevsimsel diğer bir

çalışmada, çoklu doymamış yağ asitleri oranı % 29,57-30,92 olarak bildirilmiştir (Kaya ve Turhan, 2008).

Çoklu doymamış yağ asitleri oranı önemli ölçüde EPA (% 11,34) ve DHA (% 14,80) miktarlarına bağlıdır. Mevcut çalışmaya benzer olarak hamside yapılan çalışmalarda, Zlatanos ve Laskaridis (2007) EPA değerini % 11,86 ve DHA değerini % 12,23; Kaya ve Turhan (2008) ise EPA değerini % 9,85 ve DHA değerini % 16,23 olarak bildirmişlerdir. Özden (2005), mevcut çalışmaya göre hamsi balığında daha düşük EPA (% 9,97) ve daha yüksek DHA (% 18,52) oranlarını bulmuştur.

Balıktaki yağ asitleri dağılımına dair yapılan birçok çalışma, yağ asitleri miktarı ve profilinin mevsimsel değişime, türe, cinsiyete, büyüklüğe, beslenmeye, coğrafik bölgeye, üreme durumuna ve çevre koşullarına göre değiştiğini göstermektedir (Leger ve ark., 1977; Wodtke ve ark., 1981; Bandarra, 1997). Bundan dolayı farklı bölgelerde yapılan çalışmaların sonuçları da değişkenlik gösterebilmektedir.

4.2.1.3. Kimyasal ve Fiziksel Kalite Kontrol Parametreleri

Taze hamsinin kimyasal ve fiziksel kalite analizlerinin sonuçları Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Taze Hamsinin Kimyasal ve Fiziksel Kalite Kontrol Parametreleri

Parametreler	Sonuçlar
TVB-N (mg/100g)	16,44±1,24
TBA (mg MDA/kg)	1,81±0,14
Peroksit (meq O_2/kg)	0,30±0,08
SYA (% oleik asit)	3,05±0,11
pH	6,14±0,04
L*	41,49±0,02
a*	0,39±0,60
b*	7,27±0,34
Renk Berraklığı (Chroma)	7,30±0,35
Renk Tonu (Hue)	0,47±1,73

± Standart sapmayı göstermektedir

Balıklar laboratuara ilk getirildiklerinde öncelikte Çizelge 4.7'de gösterilen analizler yapılmıştır. Taze hamsinin TVB-N (Toplam uçucu bazik azot) değeri 16,44 mg/100g olarak bulunmuştur. Genel olarak yapılan TVB-N değerlendirilmesinde, 25 mg/100g'a kadar TVB-N içeren örnekler "çok iyi", 30 mg/100g'a kadar "iyi", 35 mg/100g'a kadar "pazarlanabilir" ve 35 mg/100g'dan daha fazla olanlar ise "bozulmuş" balık sınıfına girmektedir (Varlık ve ark., 1993). Bu sınıflandırmaya göre gelen taze örnekler, TVB-N değeri bakımından "çok iyi" olarak değerlendirilmişlerdir. Mevcut çalışmada, taze hamsinin TBA (Tiyobarbitürik asit) değeri, 1,81 mg MDA/kg; peroksit değeri 0,30 meq O_2/kg; serbest yağ asitleri miktarı ise % 3,05 oleik asit olarak tespit edilmiştir. Tüm bu değerler tazelik kriteri olarak değerlendirildiğinde, hamsiler laboratuara ilk getirildiğinde çok iyi olarak değerlendirilmişlerdir.

Yapılan fiziksel analiz sonuçlarında pH değeri 6,14 olarak ölçülmüştür. Yine renk ölçüm analizlerinde taze balığın *L**, *a**, *b**, değerleri ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak renk berraklığı (Chroma) ve renk tonu (Hue) sonuçları hesaplanmıştır. *L** değeri, 41,49; *a** değeri 0,39, *b** değeri 7,27; renk berraklığı değeri 7,30 ve son olarak renk tonu değeri 0,47 olarak hesaplanmıştır.

4.2.2. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Meydana Gelen Değişimler

4.2.2.1. Kimyasal Parametrelerde Meydana Gelen Değişimler

4.2.2.1.(1). TVB-N (Toplam Uçucu Bazik Azot) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Buzdolabında 18 günlük depolama süresince hamsinin TVB-N (mg/100g) değerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Hamsinin TVB-N Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	815.686	755.134**
Uygulama grubu	3	72.729	67.330**
D.süresi x U.grubu	18	16.417	15.198**
Hata	56	1.080	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi öncelikle farklı grup hamsilerin depolama süresince elde edilen TVB-N değerleri iki yönlü varyans analizine tabi tutulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda kabuk ekstraktı ve ticari antioksidan eklenen hamsilerde, buzdolabında depolanması süresince meydana gelen kalite değişimlerinin incelendiği bu çalışmada; depolama süresinin ve uygulama grubunun, TVB-N değeri üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p<0,01$) etkisinin olduğu iki yönlü varyans analizi ile tespit edilmiştir. Buna paralel olarak, depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmuştur ($p<0,01$).

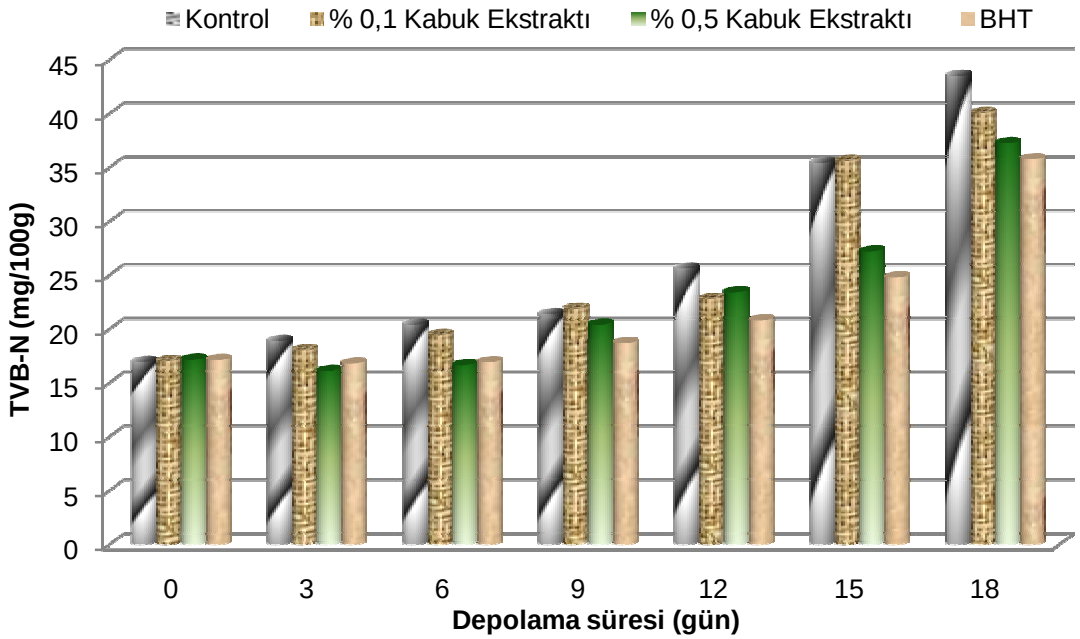
TVB-N analiz sonuçları Duncan çoklu karşılaştırma testi ile kıyaslanmış olup TVB-N değerindeki değişimler Çizelge 4.9'da ve bununla ilgili grafik ise Şekil 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.9. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TVB-N (mg/100g) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	16,93±2,02^{a,1}	17,01±0,81^{a,1}	17,14±0,87^{a,1}	17,11±0,89^{ab,1}
3	18,89±0,68^{b,2}	18,01±1,43^{ab,12}	16,10±2,07^{a,1}	16,79±0,04^{a,12}
6	20,40±0,81^{bc,3}	19,43±0,15^{b,2}	16,64±0,06^{a,1}	16,91±0,40^{a,1}
9	21,37±0,54^{c,2}	21,86±1,66^{c,2}	20,40±0,49^{b,12}	18,68±0,09^{b,1}
12	25,62±0,69^{d,3}	22,78±0,63^{c,2}	23,40±0,43^{c,2}	20,79±0,75^{c,1}
15	35,42±0,59^{e,3}	35,61±1,18^{d,3}	27,20±0,62^{d,2}	24,77±0,55^{d,1}
18	43,48±1,03^{f,3}	40,06±1,17^{e,3}	37,24±0,86^{e,2}	35,75±1,51^{e,1}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) belirtmektedir

Kontrol grubunun başlangıç TVB-N değeri 16,93 mg/100g'dan depolamanın 18. günü 43,48 mg/100g'a ulaşmıştır. % 0,1 oranında kabuk ekstraktı eklenen grupta TVB-N değeri ilk gün 17,01 mg/100g'dan 18. gün 40,06 mg/100g'a yükselirken, % 0,5 oranında kabuk ekstraktı eklenen grupta ise 17,14 mg/100g'dan depolama süresinin sonunda 37,24 mg/100g değerine ulaşmıştır. Son olarak BHT eklenen grubun TVB-N değeri ise 17,11 mg/100g'dan depolamanın sonunda 35,75 mg/100g'a yükselmiştir. Tüm grupların TVB-N sonuçları karşılaştırıldığında, % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grup ile BHT eklenen grubun TVB-N değerleri, kontrol ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grupların değerlerine göre daha düşük bulunmuştur ($p<0,05$) (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TVB-N (mg/100g) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Balıklardaki TVB-N miktarı, bakteriyel bozulma ve endojen enzimlerin aktivitesi ile bağlantılı olduğundan dolayı, TVB-N analizi balığın tazeliğinin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir (Lang, 1979; Vareltzis ve ark., 1997). Mikrobiyal aktivite sonucunda, proteinlerin ve protein olmayan nitrojenli bileşiklerin yıkımlanması sonucunda uçucu bazlar oluşmaktadır (Yerlikaya ve ark., 2005). Taze balıkta TVB-N miktarı düşük iken depolama süresince balığın bozulmasına bağlı olarak artış göstermektedir. Genel olarak, 25 mg/100g'a kadar TVB-N içeren örnekler "çok iyi", 30 mg/100g'a kadar "iyi", 35 mg/100g'a kadar "pazarlanabilir" ve 35 mg/100g'dan fazla olanlar ise "bozulmuş" olarak nitelendirilmektedirler (Varlık ve ark., 1993). Buna göre bu çalışmada; TVB-N değeri bakımından, kontrol grubu ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grup buzdolabında depolamanın 15. günü tüketilebilirlik sınırını aşarken, % 0,5 kabuk ekstraktı ve BHT eklenen gruplar ise 18. gün tüketilebilirlik sınırını aşmışlardır. Bu sonuçlar, kullanılan karides kabuğu ekstraktının ve BHT'nin balıktaki TVB-N değeri üzerine olumlu etkilerini göstermektedir.

Bugüne kadar doğal antioksidanlarla ilgili yapılan birçok balık depolama çalışmasında TVB-N değişimleri araştırılmış, çalışmalarda genellikle doğal

antioksidanların TVB-N miktarı üzerine olumlu etkilerinin olduğu bildirilmiştir. Vareltzis ve ark. (1997), doğal biberiye ekstraktı ekledikleri uskumru ve berlam balıklarının dondurularak depolanması süresince TVB-N değerlerini, kontrol grubuna göre istatistiki olarak önemli düzeyde düşük bulmuşlardır. Benzer şekilde, Hisar ve ark. (2008), gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) filetoları üzerine farklı konsantrasyonlarda ekledikleri ısırgan otu ekstraktının, Yasin ve Abou-Taleb (2007), yarı kızartılmış kefal (*Mugil capito*) filetolarına ekledikleri yer fesleğeni ve kekik ekstraktlarının depolama süresince TVB-N değeri üzerine olumlu etkilerinin olduğunu tespit etmişlerdir. Doğal antioksidan kaynağı olarak yeşil çay yaprağı, üzüm çekirdeği ve nar kabuğu ekstraktlarının kullanıldığı diğer bir çalışmada, özellikle yeşil çay yaprağının dondurulmuş palamut (*Sarda sarda*) filetolarının TVB-N değerini olumlu yönde etkilediği bildirilmiştir (Yerlikaya, 2008). Farklı materyallerden elde edilen antioksidan ekstraktlarının TVB-N değerleri üzerine etkisinin araştırıldığı farklı çalışmalarda, üzüm (*Vitis vinifera*)'deki fenolik maddelerin uçucu bileşiklerin oluşumunu inhibe ettiği (Pazos ve ark., 2005); sesamol, propil galat ve α-tokoferolün domuz etinde uçucu bileşiklerin azalmasında etkili olduğu bildirilmiştir (Nam ve Ahn, 2003). Nitekim mevcut çalışmada da kabuk ekstaktındaki fenolik maddelerin varlığı bu çalışmaları desteklemektedir.

Hamsi ve değişik balık türlerinin doğal yada sentetik koruyucu madde eklenmeksizin buzdolabı koşullarında depolanması esnasında TVB-N değerlerinde meydana gelen değişimlere dair birçok çalışma yapılmıştır. Soğukta (+1°C) muhafaza edilen hamsilerde (*E. encrasicolus*) TVB-N değeri depolama süresince 11,20 mg/100g'dan 72,80 mg/100g'a artış göstermiştir (Varlık ve Heperkan, 1990). Taliadourou ve ark. (2003), buz içerisinde depoladıkları levrek (*Dicentrarchus labrax*) filetolarının TVB-N değerini ilk gün 27,18 mg/100g bulurken, 16. gün 34,78 mg/100g olarak bulmuşlardır. İstavrit (*Trachurus trachurus*) balığının buzdolabı koşullarında (+2-+4°C) depolanması esnasında TVB-N değerinde meydana gelen değişimlerin incelendiği diğer bir çalışmada, 0. gün 23,80 mg/100 g iken, 7. günün sonunda 50,40 mg/100g'a; 18. gün ise 197,40 mg/100g'a yükseldiği bildirilmiştir (Şengör ve ark., 2000). Farklı oranlarda buz kullanarak depolanan uskumru balıklarının (*Scomber scombrus*) TVB-N değeri 1. gün 18,50 mg/100g iken,

depolamanın son günü (12. gün) buz oranına bağlı olarak 28,15–65,80 mg/100g arasında değişim göstermiştir (Bennour ve ark., 1991). Yine bu çalışmaya benzer olarak, buzda muhafaza edilen levrek (*Dicentrarchus labrax*) balıklarının TVB-N değeri ilk gün 17,22 mg/100g'dan, 22. gün 30,58 mg/100g'a yükselmiştir (Kyrana ve Lougovois, 2002). Demirci ve Orak (1999), farklı soğutma ortamlarında (deniz suyu ve çeşme suyu buzları) depolanan istavrit balığının (*Trachurus trachurus*) TVB-N değerinin 10,20 mg/100g'dan 24,10 mg/100g'a ulaştığını bildirmişlerdir.

Mevcut çalışmanın ve önceki benzer çalışmaların sonuçları kıyaslandığında, tazelik kriteri olarak kullanılan TVB-N değerini etkileyen en önemli faktörlerin; balığın depolama koşullarının ve koruyucu madde varlığının olduğu açıkça görülmektedir. Bunlara ek olarak, balığın türü, avlanma mevsimi, balığın beslenme durumu, olgunluk derecesi, cinsiyeti ve yaşı gibi faktörlere bağlı olarak da TVB-N değeri farklılık gösterebilmektedir (Erkan, 2002).

4.2.2.1.(2). TBA (Tiyobarbitürik Asit) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Hamsi gruplarının buzdolabında 18 gün depolanması esnasında meydana gelen TBA (mg malonaldehit/kg) değerindeki değişimlerin istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Hamsinin TBA Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	105,306	1357,458**
Uygulama grubu	3	27,486	354,311**
D.süresi x U.grubu	18	3,028	39,027**
Hata	56	0,078	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Elde edilen TBA değerlerinin iki yönlü varyans analiz sonuçları incelendiğinde, depolama süresinin ve uygulama grubunun, TBA değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde (p<0,01) etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Buna

paralel olarak, depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmuştur ($p<0,01$) (Çizelge 4.10).

Depolama süresince 4 grubun 3 günde bir yapılan TBA analiz sonuçları arasındaki farklılıklar, Duncan çoklu karşılaştırma testi ile kıyaslanmıştır. Hamside meydana gelen TBA değişimleri Çizelge 4.11'de ve bununla ilgili grafik ise Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TBA (mg MDA/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

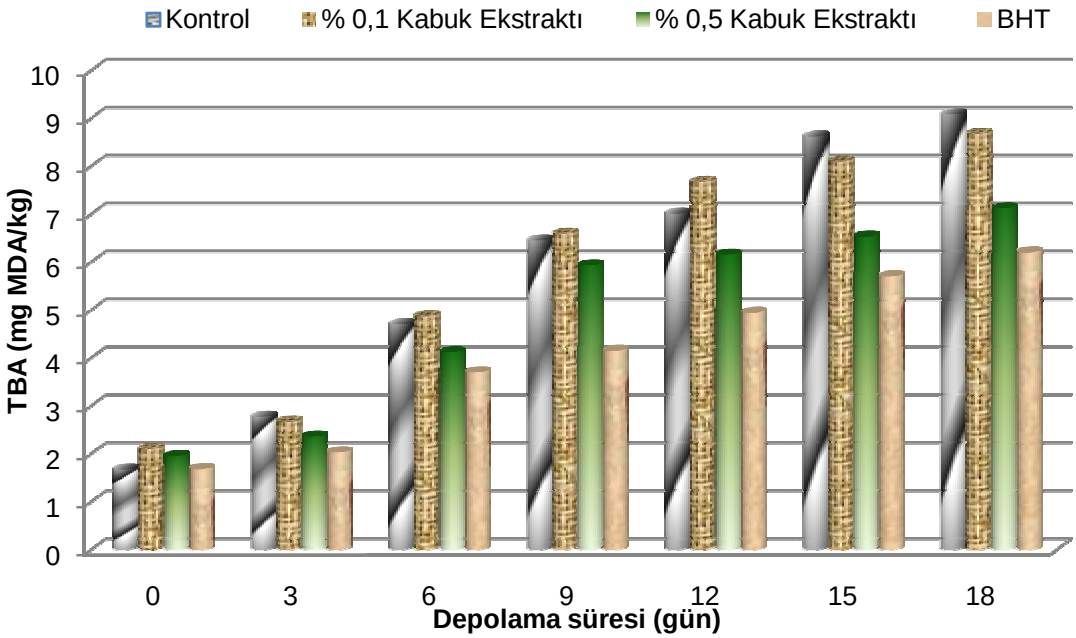
Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	$1,67\pm0,38^{a,1}$	$2,10\pm0,14^{a,1}$	$1,95\pm0,17^{a,1}$	$1,68\pm0,38^{a,1}$
3	$2,77\pm0,30^{b,2}$	$2,67\pm0,40^{b,2}$	$2,36\pm0,05^{a,12}$	$2,03\pm0,02^{a,1}$
6	$4,70\pm0,19^{c,3}$	$4,87\pm0,04^{c,3}$	$4,12\pm0,30^{b,2}$	$3,70\pm0,02^{b,1}$
9	$6,45\pm0,23^{d,3}$	$6,59\pm0,01^{d,3}$	$5,93\pm0,66^{c,2}$	$4,15\pm0,19^{c,1}$
12	$7,01\pm0,03^{e,3}$	$7,67\pm0,09^{e,3}$	$6,15\pm0,25^{d,2}$	$4,94\pm0,35^{d,1}$
15	$8,62\pm0,31^{f,4}$	$8.10\pm0,36^{f,3}$	$6,53\pm0,34^{e,2}$	$5,70\pm0,24^{e,1}$
18	$9.08\pm0,35^{g,3}$	$8,67\pm0,16^{g,23}$	$7,12\pm0,31^{f,2}$	$6,20\pm0,14^{f,1}$

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) belirtmektedir

Tüm grupların TBA değerleri buzdolabında depolama süresince istatistiksel olarak önemli düzeyde artış göstermiştir. Kontrol grubunda TBA değeri ilk gün 1,67 mg MDA/kg'dan depolamanın 18. günü 9.08 mg MDA/kg'a; % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grubunun TBA değeri ilk gün 2,10 mg MDA/kg'dan depolamanın 18. günü 8,67 mg MDA/kg'a kadar çıkmıştır. % 0,5 oranında kabuk ekstraktı içeren grubun TBA değeri 1,95 mg MDA/kg'dan son gün 7,12 mg MDA/kg'a ulaşmıştır. Son olarak ticari antioksidanın eklendiği grubun TBA değeri ise 1,68 mg MDA/kg'dan 6,20 mg MDA/kg'a yükselmiştir (Çizelge 4.11).

TBA sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, BHT eklenen grubun, depolama süresince tespit edilen TBA değerleri diğer tüm gruplara göre önemli düzeyde düşük bulunmuştur ($p<0,05$). Bu olumlu etkiyi % 0,5 oranında kabuk

ekstraktı eklenen grup izlemiştir (Şekil 4.2). Yağların acılaşma derecesini belirlemede kullanılan TBA değerinin tüketilebilirlilik sınırının 7-8 mg MDA/kg arasında olduğu bildirilmiştir (Varlık ve ark., 1993). Bu değerlendirmeye göre BHT eklenen grup ve % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen grup depolama süresince bu değeri aşmazken, kontrol grubunun ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grubun depolamanın 15. günü bu değeri aştığı belirlenmiştir. Kabuk ekstraktlarının doğal antioksidan kaynağı olarak değerlendirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada lipit oksidasyonunun bir göstergesi olan TBA değerleri bunu desteklemektedir. Mevcut çalışmaya çok benzer olarak Li ve ark. (1998), karides kabuğu atıklarından elde ettikleri doğal antioksidanın buzdolabında depolanan *Sebastolobus alascanus* balığındaki TBA miktarına etkisini incelemişler; TBA değişiminin sentetik antioksidan olan sodyum eritorbatta en az olduğunu, bunu sırasıyla % 0,5 ve % 0,2 oranında kabuk ekstraktı içeren grupların takip ettiğini belirlemişlerdir. % 0,1 kabuk ekstraktı ve kontrol gruplarında ise TBA miktarının yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 4.2. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince TBA (mg MDA/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

TBA değeri, balıklarda lipit oksidasyonun derecesini belirlemede oldukça yaygın olarak kullanılan bir indikatördür (Sallam, 2007; Çaklı ve ark., 2008; Turhan ve ark., 2009). TBA miktarının belirlenmesi, balığın bozulmasıyla ilişkili olan ikincil

oksidasyon ürünlerini belirleyen malonaldehit ölçümüne dayanmaktadır (Al-Bandak ve ark., 2009). Balıkların depolanması süresince TBA değerindeki artış, depolama sıcaklığının düşürülmesiyle, değişik antioksidanların eklenmesiyle ve farklı ambalajlama şekilleriyle önlenebilmektedir (Soyer, 1995).

Doğal antioksidanların balıklarda lipit oksidasyonu üzerine olan etkileri son zamanlarda oldukça dikkat çeken bir konudur. Bu etkileri tespit etmek amacıyla da yaygın bir şekilde TBA analizleri yapılmaktadır. Örneğin, farklı bitki ekstraktları (biberiye, ısırgan otu ve mersin bitkisi) ile salamura edilen hamsinin (*E. encrasicholus*) 4±1°C'de depolanması süresince lipit oksidasyonunun kontrol grubuna göre daha düşük olduğu rapor edilmiştir (Turhan ve ark., 2009). Yine benzer bir çalışmada, gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) filetoları üzerine eklenen ısırgan otunun ve propil gallatın, lipit oksidasyonunu azalttığı TBARS analizi yapılarak tespit edilmiştir (Hisar ve ark., 2008). Birçok farklı bitkiden elde edilen doğal ekstraktların farklı balıkların depolanması esnasında lipit oksidasyonu üzerine etkisi TBA analizi ile tespit edilmiş ve sonuçta bu ekstraktların mevcut çalışmaya benzer olarak lipit oksidasyonunu azalttığı vurgulanmıştır (Ramanathan ve Das, 1992; Yasin ve Abou-Taleb, 2007; Selmi ve Sadok, 2008; Al-Bandak ve ark., 2009).

Doğal antioksidanların yanı sıra sentetik antioksidanların da lipit oksidasyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı çalışmalar yapılmıştır (Soyer, 1995; Khalil ve Mansour, 1998; Erkan, 2002; Tseng ve ark., 2005). Tüm bu çalışmalarda, sentetik antioksidanların farklı balık türlerinin değişik koşullarda depolanması esnasında meydana gelen lipit oksidasyonunu geciktirmede etkili oldukları sonucuna varılmıştır.

Herhangi bir koruyucu madde eklenmeden direk depolama yapılan balıklarla ilgili birçok çalışmada oldukça farklı sonuçlar kaydedilmiştir. Bunlara örnek olarak, buzdolabında depolanan hamsi yağının TBA değeri ilk gün 2,55 mg malonaldehit/kg olarak bulunurken, depolamanın 150. günü bu değerin 13,20 mg malonaldehit/kg'a yükseldiği bildirilmiştir (Boran, 2004). Hamsi köftelerinin buzdolabında depolanması sürecinde ise, başlangıçta 10,61 mg malonaldehit/kg olan TBA değeri, depolamanın 6. gününde 27,21 mg malonaldehit/kg'a yükselmiştir (Yerlikaya ve ark., 2005). Kyrana ve Lougovois (2002), buzda muhafaza ettikleri levreklerin (*Dicentrarchus*

labrax) ilk gün 0,37 mg malonaldehit/kg olan TBA değerinin depolamanın 22. günü 0,65 mg malonaldehit/kg'a yükseldiğini bildirirken, Taliadourou ve ark. (2003) yine buzda tüm olarak depoladıkları levreklerin (*Dicentrarchus labrax*) TBA değerini ilk gün 1,55 mg malonaldehit/kg, 16. gün ise 8,15 mg malonaldehit/kg olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, balık türlerinin farklı olması, lipit içeriğindeki farklılıklar, farklı sentetik ve doğal katkı maddelerinin eklenmesi ve depolama koşulları TBA sonuçlarının farklı çıkmasının temel sebepleri olarak görülmektedir.

4.2.2.1.(3). Peroksit Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Hamsilerin buzdolabında 18 günlük depolanması süresince peroksit (miliekivilan O_2/kg) değerlerinde meydana gelen değişimler iki yönlü varyans analizine tabi tutulmuş olup sonuçlar Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Hamsinin Peroksit Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	79,064	213,636**
Uygulama grubu	3	25,366	68,541**
D.süresi x U.grubu	18	2,703	7,304**
Hata	56	0,370	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Yapılan istatistiksel analiz sonucunda, depolama süresinin ve uygulama gruplarının hamsinin peroksit değeri üzerine istatistiki olarak önemli düzeyde (p<0,01) etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmuştur (p<0,01) (Çizelge 4.12).

Peroksit değerleri arasındaki istatistiki farklılıklar, Duncan çoklu karşılaştırma testi ile kıyaslanmış ve Çizelge 4.13'de verilmiştir. Bununla ilgili grafik ise Şekil 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Peroksit (meq O_2/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	0,61±0,10^{a,1}	0,85±0,44^{a,1}	0,87±0,51^{a,1}	0,66±0,00^{a,1}
3	2,13±0,43^{b,1}	1,75±0,37^{a,1}	1,50±0,33^{b,1}	1,68±0,42^{b,1}
6	3,74±0,45^{c,2}	3,13±0,33^{b,2}	3,57±0,69^{c,2}	2,19±0,07^{bc,1}
9	6,82±1,44^{d,3}	6,62±0,18^{d,3}	4,14±0,30^{c,2}	2,44±0,23^{c,1}
12	7,14±0,38^{d,3}	6,28±0,71^{d,2}	6,70±0,15^{d,23}	3,37±0,07^{d,1}
15	10,59±1,44^{e,3}	9,14±1,13^{e,3}	7,70±0,87^{e,2}	5,38±0,64^{e,1}
18	5,94±0,62^{d,2}	5,21±0,50^{c,2}	3,53±0,45^{c,1}	5,30±0,33^{e,2}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) belirtmektedir

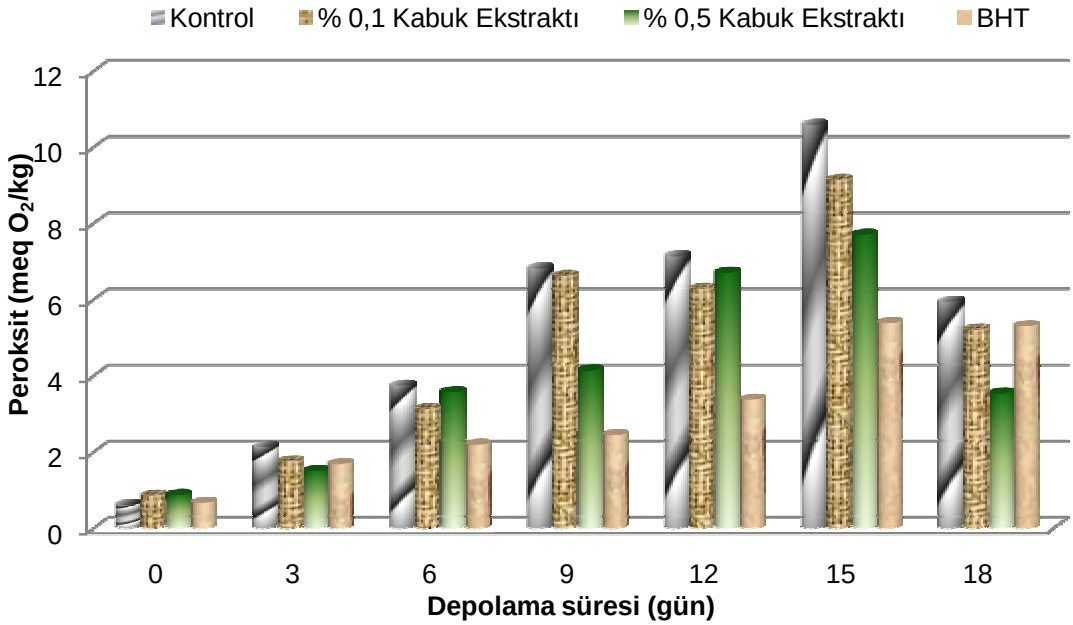
Peroksit değeri depolamanın başlangıcında, kontrol grubunda 0,61 meq O_2/kg; % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grupta 0,85 meq O_2/kg; % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupta 0,87 meq O_2/kg; BHT eklenen grupta ise 0,66 meq O_2/kg olarak bulunmuştur. En yüksek peroksit değeri 15. günde kontrol grubunda 10,59 meq O_2/kg olarak tespit edilirken, aynı gün analiz sonuçlarına bakıldığında kontrol grubunu; % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grup 9,14 meq O_2/kg ile; % 0,5 oranında kabuk ekstraktı içeren grup 7,70 meq O_2/kg ile ve son olarak BHT eklenen grup 5,38 meq O_2/kg ile takip etmiştir (Çizelge 4.13). Peroksit değerlerindeki artış balık lipitlerindeki oksidatif acılaşmanın bir göstergesidir. Çünkü balık eti kolay okside olabilen ve yüksek miktarda peroksit oluşumuna sebep olan çoklu doymamış yağ asitlerini fazla miktarda içermesi nedeniyle, peroksit değerleri depolama süresine bağlı olarak yükselmektedir (Yasin ve Abou-Taleb, 2007).

Balıklardaki peroksit değeri, lipitlerde bulunan aktif oksijen miktarının bir ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit, oksijenin milimol yada miliekivilan miktarı olarak ifade edilmektedir (Erkan, 2002). Peroksit değeri 4 meq O_2/kg'dan az ise "çok iyi"; 5-10 meq O_2/kg "iyi"; 10-20 meq O_2/kg "tüketilebilir"; ve 20 meq O_2/kg'dan daha yüksek ise balık "bozuk" olarak sınıflandırılmaktadır (Schormuller, 1968; Olgunoğlu, 2007). Bu değerlendirmeye göre bu çalışmadaki hamsi gruplarının

peroksit değerleri 18 günlük depolama süresince içinde bozuk sınıfına girmemişlerdir. Fakat kontrol grubu depolamanın 15. günü "tüketilebilir" değerine ulaşmıştır. Diğer gruplar depolama süresince "iyi" olarak değerlendirilmişlerdir.

Tüm gruplarda depolamanın 15. günü peroksit değeri en yüksek seviyesine ulaşmış, 18. gün tekrar peroksit değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. Depolamanın son aşamalarında peroksit değerindeki düşüşün, ikincil oksidasyon ürünlerinden olan hidroperoksitlerin yıkımlanmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Çünkü peroksit analizi hidroperoksitlerin oluşumu ile ölçülmekte ve oksidasyonun ilk aşamalarında iyi sonuç vermektedir. Mevcut çalışmaya benzer olarak, buz içerisinde buzdolabında muhafaza edilen hamsilerin 0. gün peroksit değerleri 3,1 meq/kg iken depolamanın 10. günü 10,7 meq/kg'a yükselmiş ve 12. gün ise tekrar 7,8 meq/kg'a düşüş göstermiştir (Chaouqy ve ark., 2008). Yine hamsi köftesi ile yapılan diğer bir çalışmada da, buzdolabında depolanması süresince peroksit değeri 1,5 meq O_2/kg'den 4. gün en yüksek değere ulaşmış ve daha sonra tekrar düşüş göstermiştir (Yerlikaya ve ark., 2005).

Lipit oksidasyonunu geciktirmek amacıyla doğal ve ticari antioksidanların kullanımı ile ilgili yapılan birçok çalışmada peroksit değerlerindeki değişimler incelenmiş olup, mevcut çalışmaya benzer olarak depolama süresince kontrol grubuna göre doğal ve ticari antioksidan eklenen grupların peroksit değerlerinin daha düşük bulunduğu belirtilmiştir (Saito ve Nakamura, 1990; Aubourg ve ark., 2004; Sallam, 2007; Yasin ve Abou-Taleb, 2007; Al-Bandak ve ark., 2009). Sonuçta balık etinin peroksit değeri, balık türüne, başlangıçtaki peroksit değerine, işleme ve saklama koşullarına, depolama süresine ve eklenen antioksidan çeşidine bağlı olarak önemli oranlarda değişkenlik göstermektedir (Soyer, 1995; Boran, 2004; Sallam, 2007).



Şekil 4.3. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Peroksit (meq O_2/kg) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Genel olarak peroksit sonuçları değerlendirildiğinde, BHT eklenen grubun en iyi grup olduğu, farklı konsantrasyonlarda eklenen kabuk ekstraktının da peroksit değeri üzerine olumlu etkilerinin olduğu Şekil 4.3'de görülmektedir. Burada aynı zamanda kabuk ekstraktının konsantrasyon oranının da önemli olduğu belirtilmelidir ($p<0,05$).

4.2.2.1.(4). Serbest Yağ Asitleri Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Buzdolabında 18 gün depolama süresince hamside meydana gelen serbest yağ asitleri (% Oleik asit) değerlerine ait istatistiksel değerlendirmenin sonuçları Çizelge 4.14'de sunulmuştur.

Çizelge 4.14. Hamsinin Serbest Yağ Asitleri Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	29,311	163,210**
Uygulama grubu	3	15,176	84,502**
D.süresi x U.grubu	18	0,891	4,959**
Hata	56	0,180	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Çalışmada öncelikle depolama süresinin ve uygulama grubunun serbest yağ asitleri miktarlarına etkilerini belirlemek amacıyla iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Analiz sonucuna göre hem depolama süresinin hem de uygulama grubunun istatistiksel olarak önemli düzeyde (p<0,01) etkilerinin olduğu ortaya konulmuştur. Buna paralel olarak, depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmuştur (p<0,01) (Çizelge 4.14).

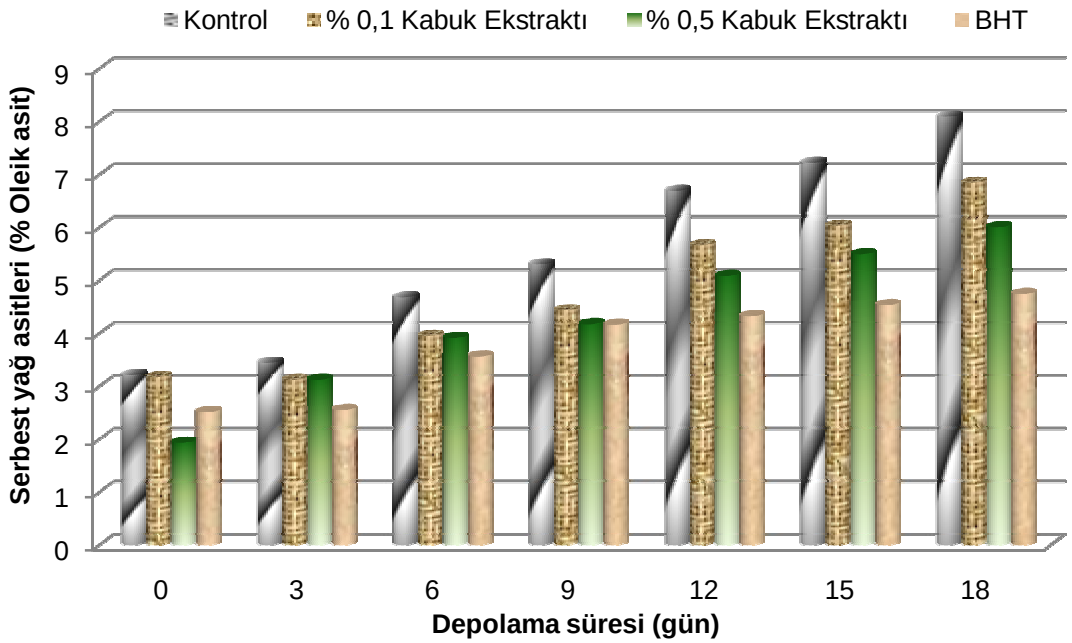
Elde edilen tüm serbest yağ asitleri değerleri, Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş olup sonuçlar Çizelge 4.15'de ve buna ait grafik ise Şekil 4.4'de sunulmuştur.

Çizelge 4.15. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Serbest Yağ Asitleri (% Oleik asit) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	$3,21\pm0,05^{a,2}$	$3,17\pm0,35^{a,2}$	$1,93\pm0,52^{a,1}$	$2,51\pm0,46^{a,12}$
3	$3,44\pm1,08^{a,1}$	$3,12\pm0,06^{a,1}$	$3,12\pm0,47^{b,1}$	$2,55\pm0,29^{a,1}$
6	$4,68\pm0,85^{b,2}$	$3,95\pm0,10^{a,1}$	$3,91\pm0,01^{bc,1}$	$3,56\pm0,10^{ab,1}$
9	$5,30\pm0,17^{b,2}$	$4,43\pm0,32^{b,1}$	$4,17\pm0,04^{c,1}$	$4,16\pm0,16^{b,1}$
12	$6,69\pm0,17^{c,4}$	$5,66\pm0,08^{c,3}$	$5,08\pm0,00^{d,2}$	$4,32\pm0,25^{bc,1}$
15	$7,22\pm0,09^{cd,4}$	$6,03\pm0,02^{c,3}$	$5,49\pm0,38^{e,2}$	$4,53\pm0,32^{bc,1}$
18	$8,09\pm1,12^{d,3}$	$6,84\pm0,50^{d,2}$	$6,00\pm0,33^{e,2}$	$4,74\pm0,07^{c,1}$

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05) belirtmektedir

18 günlük depolama süresince tüm gruplarda serbest yağ asitleri miktarı istatistiki olarak ($p<0,05$) önemli düzeyde artış göstermiştir. Kontrol grubunda 0. gün % 3,21 olan serbest yağ asitleri değeri 18. gün % 8,09'a yükselmiştir. % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grubun serbest yağ asitleri miktarı % 3,17'den depolamanın sonunda % 6,84'e yükselirken; % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen grupta % 1,93'den % 6,00'a yükselmiştir. Son olarak BHT eklenen grubun serbest yağ asitleri değeri % 2,51'den % 4,74'e artış göstermiştir.



Şekil 4.4. Hamsinin Buzdolabında Depolaması Süresince Serbest Yağ Asitleri (% Oleik asit) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Depolamanın başlangıç dönemlerinde gruplar arasında önemli istatistiki farklılıklar gözlenmezken sonraki aşamalarda özellikle BHT eklenen hamsi grubunun serbest yağ asitleri değeri diğer gruplara göre istatistiki olarak ($p<0,05$) daha düşük bulunmuştur. Bu grubu sırasıyla % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grup daha sonra % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grup ve son olarak kontrol grubu takip etmiştir. Buzdolabında depolanan yada dondurulan balıklarda lipitlerin hidrolizi sonucu ortaya çıkan serbest yağ asitleri, acılaşmanın gelişmesinde önem arz etmektedir (Chaouqy ve ark., 2008). Mevcut çalışmada da kabuk ekstraktının ve BHT'nin bu değer üzerine olumlu etkileri dikkat çekmektedir. Önceki bir araştırmada ticari antioksidanların ve vakum

paketlemenin serbest yağ asitleri üzerine etkileri araştırılmış ve mevcut çalışmaya benzer sonuçlar bulunmuştur. Farklı antioksidanlarla (BHT, BHA, BHT-BHA karışımı) glazelemenin ve ambalajlamanın -18°C'de 10 ay depolanan kolyoz balıklarının serbest yağ asidi oluşumu üzerine önemli düzeyde etkilerinin olduğu gözlenmiştir (Soyer, 1995). Buna karşın, Boran (2004) hamsi yağının buzdolabında depolanması süresince serbest yağ asitleri miktarının arttığını fakat depolama sıcaklığının serbest yağ asitlerinin değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığını bildirmiştir.

4.2.2.1.(5). Yağ Asitleri Profilinde Meydana Gelen Değişimler

4 hamsi grubunun buzdolabında 18 gün depolanması esnasında yağ asitleri profilinde meydana gelen değişimler, Duncan çoklu karşılaştırma testi ile değerlendirilmiştir. Kontrol grubu hamsilerin buzdolabında depolanması süresince, yağ asitleri profilinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.16'da; % 0,1 kabuk ekstraktı eklenen grupta meydana gelen değişimler, Çizelge 4.17'de; % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen grupta meydana gelen değişimler, Çizelge 4.18'de ve BHT eklenen grupta meydana gelen değişimler ise Çizelge 4.19'da sunulmuştur.

Araştırma sonucunda, tüm gruplarda depolama süresince yüksek miktarlarda bulunan yağ asitleri C14:0 (miristik asit), C16:0 (palmitik asit), C18:0 (stearik asit), C16:1n-7 (palmitoleik asit), C18:1n-9 (oleik asit), C20:5n-3 (EPA) ve C22:6n-3 (DHA) olmuştur. Hamsinin yağ asitleri profili ile ilgili diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur (Özden, 2005; Zlatanos ve Laskaridis, 2007; Kaya ve Turan, 2008; Turhan ve ark., 2009).

Çizelge 4.16'da gösterilen, kontrol grubunun yağ asitleri profilinde meydana gelen değişimlere bakıldığında, toplam doymuş yağ asitlerinde 18 günlük depolama süresince istatistiki açıdan önemli düzeyde ($p>0,05$) fark gözlenmemiş, ilk gün % 42,56 olan değer, depolamanın son günü % 42,70 olarak bulunmuştur.

Kontrol grubunda toplam tekli doymamış yağ asitleri miktarında ise istatistiki açıdan önemli düzeyde ($p<0,05$) yüzdesel artış gözlenmiş olup bu değer % 19,35'den % 23,09'a yükselmiştir. Benzer bir çalışmada, hamsinin tekli doymamış yağ asitleri

oranı, ilk gün % 20,93 iken buzdolabında depolamanın 120. günü % 23,92'ye yükselmiştir (Özden, 2005).

Toplam çoklu doymamış yağ asitleri oranı ise depolamadan istatistiki olarak önemli düzeyde ($p<0,05$) etkilenmiş ve % 38,61'den depolamanın 18. günü % 35,35'e düşmüştür. Benzer depolama çalışmalarında da hamsinin çoklu doymamış yağ asitleri değerinde önemli düşüşler gözlenmiştir. (Özden, 2005; Turhan ve ark., 2009). Depolama süresince çoklu doymamış yağ asitlerindeki önemli değişim, bu yağ asitlerinin kolayca okside olabilmelerinden ve hamsi lipitlerinin enzimatik hidrolizinden kaynaklanmaktadır (Vareltzis ve ark., 1997; Turhan ve ark., 2009).

Çoklu doymamış yağ asitlerinin önemli bir kısmını oluşturan EPA ve DHA'da depolama süresinden istatistiki olarak önemli düzeyde ($p<0,05$) etkilenmiştir. EPA değeri depolamanın ilk günü % 11,95 iken depolama sonunda bu değer % 10,74'e düşmüştür. DHA değeri ise % 15,63'den % 13,74'e düşüş göstermiştir. Mevcut çalışmaya benzer olarak yapılan diğer bir çalışmada, kontrol grubu hamsilerin ilk gün EPA değeri % 9,81'den 28. gün % 7,89'a; DHA değeri ise % 18,85'den % 17,39'a azalmıştır (Turhan ve ark., 2009). Gıdaların besinsel kalitesini belirlemede iyi bir indeks olan n3/n6 oranı ise kontrol grubunda depolamanın ilk günü 3,11 iken, son gün 2,83 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16. Kontrol Grubu Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profilindeki Değişimler (%)

	Günler						
Y.Asitleri	**0**	**3**	**6**	**9**	**12**	**15**	**18**
C14:0	8,94±0,53^{ab}	8,52±0,11^{ab}	8,44±0,28^{a}	9,28±0,22^{b}	8,65±0,17^{ab}	8,87±0,10^{ab}	8,70±0,38^{ab}
C15:0	1,12±0,02^{abc}	1,10±0,02^{a}	1,11±0,02^{ab}	1,14±0,00^{bc}	1,16±0,00^{c}	1,16±0,00^{c}	1,13±0,00 ^{abc}
C:16:0	23,27±0,00^{ab}	23,06±0,42^{a}	23,74±0,39^{bc}	23,80±0,12^{bc}	24,03±0,07^{c}	23,70±0,00^{bc}	23,64±0,07^{bc}
C17:0	1,42±0,00^{a}	1,51±0,04^{b}	1,61±0,00^{cd}	1,54±0,03^{bc}	1,59±0,01^{bcd}	1,63±0,00^{d}	1,57±0,07^{bcd}
C18:0	4,34±0,01^{a}	4,36±0,13^{a}	4,68±0,09^{b}	4,31±0,12^{a}	4,69±0,02^{b}	4,65±0,04^{b}	4,39±0,17^{a}
C20:0	1,03±0,09^{a}	1,11±0,01^{a}	1,15±0,05^{a}	1,15±0,00^{a}	1,09±0,03^{a}	1,14±0,04^{a}	1,12±0,07^{a}
C21:0	1,33±0,09^{a}	1,36±0,05^{a}	1,33±0,02^{a}	1,40±0,00^{a}	1,31±0,02^{a}	1,33±0,04^{a}	1,34±0,02^{a}
C22:0	0,38±0,02^{d}	0,12±0,00^{ab}	0,19±0,06^{bc}	0,23±0,00^{bc}	0,27±0,03^{cd}	0,06±0,09^{a}	0,14±0,03^{ab}
C23:0	0,14±0,01^{a}	0,15±0,02^{a}	0,14±0,04^{a}	0,10±0,00^{a}	0,12±0,00^{a}	0,10±0,00^{a}	0,11±0,00^{a}
C24:0	0,55±0,00^{a}	0,60±0,08^{a}	0,65±0,13^{a}	0,51±0,01^{a}	0,53±0,01^{a}	0,52±0,00^{a}	0,53±0,01^{a}
ΣSFA	**42,56±0,74^{ab}**	**41,95±0,59^{a}**	**43,07±0,26^{b}**	**43,50±0,05^{b}**	**43,49±0,30^{b}**	**43,21±0,24^{b}**	**42,70±0,01^{ab}**
C14:1n-9	0,25±0,00^{ab}	0,25±0,00^{a}	0,25±0,00^{ab}	0,27±0,00^{c}	0,26±0,00^{c}	0,27±0,00^{c}	0,26±0,00^{bc}
C15:1n-9	0,18±0,00^{a}	0,21±0,04^{a}	0,19±0,00^{a}	0,20±0,00^{a}	0,20±0,00^{a}	0,19±0,01^{a}	0,19±0,00^{a}
C16:1n-7	4,34±1,60^{a}	5,71±0,04^{ab}	5,78±0,23^{ab}	6,35±0,30^{b}	5,55±0,19^{ab}	5,87±0,06^{ab}	5,98±0,16^{b}
C17:1n-9	0,40±0,00^{a}	0,39±0,00^{a}	0,42±0,00^{a}	0,41±0,01^{a}	0,40±0,00^{a}	0,40±0,00^{a}	1,57±0,07^{b}
C18:1n-9	11,74±0,02^{a}	11,97±0,30^{ab}	12,36±0,04^{b}	11,67±0,02^{a}	12,08±0,08^{ab}	12,29±0,16^{b}	12,35±0,29^{b}
C20:1n-9	1,02±0,10^{ab}	1,36±0,05^{b}	1,17±0,09^{abc}	0,96±0,07^{ab}	0,87±0,03^{a}	1,35±0,03^{b}	1,26±0,25^{bc}
C22:1n-9	0,36±0,16^{a}	0,48±0,05^{a}	0,51±0,04^{a}	0,49±0,00^{a}	0,49±0,00^{a}	0,49±0,01^{a}	0,49±0,00^{a}
C24:1 n-9	1,03±0,01^{b}	1,01±0,07^{ab}	1,00±0,09^{ab}	0,96±0,03^{ab}	0,94±0,01^{ab}	0,90±0,00^{a}	0,95±0,01^{ab}
ΣMUFA	**19,35±1,56^{a}**	**21,42±0,25^{b}**	**21,70±0,05^{bc}**	**21,34±0,31^{b}**	**20,83±0,29^{b}**	**21,78±0,13^{bc}**	**23,09±0,16^{c}**
C18:2n-6t	2,99±0,01^{b}	2,88±0,05^{a}	3,02±0,03^{bc}	3,04±0,00^{bc}	3,07±0,04^{bc}	3,08±0,00^{c}	3,08±0,02^{c}
C18:2n-6c	3,00±0,07^{b}	2,87±0,09^{ab}	2,82±0,00^{a}	2,90±0,01^{ab}	2,97±0,01^{b}	2,96±0,02^{ab}	2,92±0,05^{ab}
C18:3n-6	0,64±0,76^{a}	0,12±0,00^{a}	0,12±0,02^{a}	0,10±0,00^{a}	0,11±0,00^{a}	0,11±0,00^{a}	0,10±0,00^{a}
C20:2n-6	0,28±0,00^{a}	0,33±0,02^{a}	0,38±0,04^{a}	0,32±0,00^{a}	0,36±0,02^{a}	0,37±0,00^{a}	0,34±0,09^{a}
C20:4n-6	0,95±0,15^{ab}	1,40±0,04^{c}	1,21±0,13^{abc}	0,96±0,08^{ab}	0,84±0,02^{a}	1,39±0,00^{c}	1,32±0,36^{bc}
C22:2n-6	1,52±0,01^{d}	1,38±0,02^{a}	1,43±0,02^{bc}	1,36±0,01^{a}	1,45±0,01^{c}	1,39±0,00^{ab}	1,44±0,02^{c}
Σn6	**9,40±0,97^{a}**	**9,00±0,14^{a}**	**9,03±0,27^{a}**	**8,71±0,11^{a}**	**8,83±0,09^{a}**	**9,32±0,02^{a}**	**9,23±0,56^{a}**
C18:3n-3	1,18±0,00^{bc}	1,18±0,00^{bc}	1,14±0,02^{ab}	1,16±0,00^{ab}	1,14±0,00^{a}	1,20±0,00^{c}	1,18±0,02^{bc}
C20:3n-3	0,44±0,02^{a}	0,45±0,02^{a}	0,51±0,06^{a}	0,45±0,00^{a}	0,47±0,00^{a}	0,46±0,01^{a}	0,45±0,02^{a}
C20:5n-3	11,95±0,45^{c}	10,92±0,28^{ab}	10,62±0,00^{ab}	11,15±0,24^{b}	11,04±0,18^{b}	10,23±0,10^{a}	10,74±0,43^{ab}
C22:6n-3	15,63±0,11^{b}	15,05±0,68^{b}	1,.90±0,04^{a}	13,66±0,37^{a}	14,15±0,51^{a}	13,75±0,24^{a}	13,74±0,04^{a}
Σn3	**29,21±0,61^{c}**	**27,61±0,99^{b}**	**26,18±0,04^{a}**	**26,44±0,13^{ab}**	**26,83±0,70^{ab}**	**25,66±0,13^{a}**	**26,12±0,34^{a}**
ΣPUFA	**38,61±1,58^{b}**	**36,62±0,84^{a}**	**35,21±0,31^{a}**	**35,15±0,25^{a}**	**35,66±0,60^{a}**	**34,99±0,11^{a}**	**35,35±0,22^{a}**
Σn3/Σn6	**3,11±0,25^{a}**	**3,06±0,15^{a}**	**2,90±0,08^{a}**	**3,03±0,02^{a}**	**3,03±0,11^{a}**	**2,75±0,02^{a}**	**2,83±0,21^{a}**

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilmiş olan harfler istatistiki farklılıkları belirtmektedir ($p<0,05$)

Çizelge 4.17'da sunulan % 0,1 kabuk ekstraktının eklendiği grupta, toplam doymuş yağ asitlerinde depolama süresince istatistiki açıdan önemli düzeyde ($p<0,05$) farklılıklar gözlenmiş olup ilk gün % 41, 65 bulunan değer depolamanın son günü % 43,01 olarak tespit edilmiştir. Yine aynı grupta toplam tekli doymuş yağ asitleri oranı da % 19,03'ten % 22,38'e yükselmiştir.

Toplam çoklu doymamış yağ asitlerinde ise önemli düzeyde düşüş gözlenmiştir ($p<0.05$). Depolamanın başlangıcında % 39,76 olan değer, depolamanın 18. günü % 35,10'a düşmüştür. Çoklu doymamış yağ asitleri içersinde EPA ve DHA değerleri sırasıyla % 11,67 ve % 17,60'dan, % 10,53 ve % 14,42 değerlerine inmiştir. Tüm bu değişimlerden n3/n6 oranı da etkilenmiş ve başlangıçta 3,52 olan oran 18. gün 2,87 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17. % 0,1 Kabuk Ekstraktı Eklenen Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profilindeki Değişimler (%)

	Günler						
Y.Asitleri	**0**	**3**	**6**	**9**	**12**	**15**	**18**
C14:0	8,19±0,04^{a}	9,09±0,02^{e}	8,75±0,15^{bcd}	8,98±0,21^{de}	8,59±0,04^{bc}	8,86±0,14^{cde}	8,52±0,00^{b}
C15:0	1,08±0,00^{a}	1,14±0,00^{bc}	1,23±0,03^{d}	1,12±0,01^{b}	1,11±0,00^{ab}	1,18±0,01^{c}	1,16±0,00^{c}
C:16:0	22,31±0,43^{a}	23,54±0,05^{ab}	24,16±1,14^{bc}	23,29±0,02^{ab}	23,76±0,00^{bc}	25,02±0,60^{c}	23,81±0,05^{bc}
C17:0	1,56±0,00^{a}	1,54±0,00^{a}	1,82±0,21^{b}	1,58±0,01^{a}	1,54±0,00^{a}	1,69±0,03^{ab}	1,67±0,02^{ab}
C18:0	4,55±0,10^{ab}	4,39±0,01^{a}	4,90±0,17^{c}	4,55±0,14^{ab}	4,53±0,03^{ab}	4,86±0,14^{c}	4,71±0,04^{bc}
C20:0	1,08±0,05^{a}	1,12±0,00^{a}	1,28±0,20^{a}	1,07±0,04^{a}	1,16±0,02^{a}	1,18±0,01^{a}	1,17±0,04^{a}
C21:0	1,46±0,06^{b}	1,37±0,01^{ab}	1,38±0,20^{ab}	1,36±0,00^{ab}	1,26±0,02^{ab}	1,26±0,04^{ab}	1,24±0,02^{a}
C22:0	0,40±0,00^{d}	0,15±0,00^{b}	0,31±0,15^{cd}	0,26±0,01^{bcd}	0,22±0,00^{bc}	-	-
C23:0	0,22±0,00^{ab}	0,05±0,07^{ab}	0,16±0,05^{ab}	0,31±0,27^{b}	0,12±0,00^{ab}	-	0,12±0,01^{ab}
C24:0	0,76±0,00^{c}	0,53±0,00^{ab}	0,55±0,03^{ab}	0,56±0,00^{b}	0,53±0,00^{ab}	0,50±0,02^{a}	0,56±0,02^{b}
ΣSFA	**41,65±0,50^{a}**	**42,97±0,09^{b}**	**44,58±0,22^{c}**	**43,13±0,34^{b}**	**42,86±0,07^{b}**	**44,56±0,57^{c}**	**43,01±0,04^{b}**
C14:1n-9	0,23±0,00^{a}	0,26±0,00^{ab}	0,29±0,20^{b}	0,26±0,00^{ab}	0,26±0,00^{ab}	0,29±0,04^{b}	0,26±0,00^{ab}
C15:1n-9	0,63±0,63^{a}	0,09±0,13^{a}	0,20±0,00^{a}	0,19±0,00^{a}	0,20±0,00^{a}	0,20±0,00^{a}	0,19±0,00^{a}
C16:1n-7	5,45±0,06^{a}	6,14±0,02^{d}	5,67±0,12^{b}	6,11±0,03^{d}	5,87±0,12^{c}	6,05±0,05^{cd}	5,66±0,02^{b}
C17:1n-9	0,37±0,00^{a}	0,39±0,02^{a}	0,49±0,08^{b}	0,38±0,00^{a}	0,41±0,00^{ab}	0,41±0,00^{a}	1,67±0,02^{c}
C18:1n-9	9,73±0,38^{a}	12,15±0,01^{b}	11,58±0,27^{b}	11,59±0,18^{b}	12,16±0,08^{b}	12,98±0,25^{c}	11,94±0,30^{b}
C20:1n-9	1,00±0,06^{a}	0,96±0,05^{a}	1,05±0,04^{ab}	0,98±0,08^{a}	1,13±0,00^{bc}	1,03±0,02^{ab}	1,20±0,02^{c}
C22:1n-9	0,57±0,05^{b}	0,44±0,01^{ab}	0,50±0,05^{ab}	0,33±0,22^{a}	0,47±0,00^{ab}	0,47±0,01^{ab}	0,49±0,00^{ab}
C24:1 n-9	1,03±0,00^{e}	0,92±0,00^{c}	0,88±0,01^{ab}	1,03±0,00^{e}	0,96±0,00^{d}	0,87±0,03^{a}	0,92±0,01^{bc}
ΣMUFA	**19,03±0,17^{a}**	**21,39±0,19^{c}**	**20,72±0,21^{b}**	**20,90±0,51^{bc}**	**21,50±0,03^{c}**	**22,34±0,17^{d}**	**22,38±0,28^{d}**
C18:2n-6t	2,92±0,08^{a}	2,96±0,02^{ab}	3,14±0,03^{cd}	3,10±0,03^{c}	3,04±0,04^{bc}	3,21±0,03^{cd}	3,13±0,02^{cd}
C18:2n-6c	2,86±0,00^{a}	2,87±0,01^{a}	3,06±0,08^{c}	2,87±0,00^{a}	2,87±0,00^{a}	2,91±0,00^{ab}	2,98±0,01^{b}
C18:3n-6	0,13±0,01^{b}	0,05±0,07^{ab}	0,10±0,00^{ab}	0,00±0,00^{a}	0,11±0,00^{ab}	0,05±0,07^{ab}	0,05±0,07^{ab}
C20:2n-6	0,37±0,00^{ab}	0,33±0,00^{a}	0,51±0,18^{b}	0,30±0,03^{a}	0,33±0,01^{ab}	0,37±0,00^{ab}	0,38±0,00^{ab}
C20:4n-6	0,94±0,07^{a}	0,91±0,06^{a}	0,98±0,00^{a}	0,99±0,09^{a}	1,18±0,01^{b}	1,00±0,03^{a}	1,21±0,02^{b}
C22:2n-6	1,55±0,03^{d}	1,39±0,00^{a}	1,49±0,02^{c}	1,46±0,00^{bc}	1,44±0,00^{b}	1,37±0,00^{a}	1,49±0,00^{c}
Σn6	**8,79±0,10^{ab}**	**8,53±0,08^{a}**	**9,31±0,32^{d}**	**8,74±0,15^{ab}**	**8,99±0,00^{bc}**	**8,93±0,09^{bc}**	**9,26±0,08^{d}**
C18:3n-3	1,19±0,02^{a}	1,15±0,01^{a}	1,19±0,11^{a}	1,18±0,00^{a}	1,12±0,00^{a}	1,11±0,03^{a}	1,15±0,12^{a}
C20:3n-3.	0,50±0,01^{ab}	0,44±0,00^{a}	0,60±0,14^{b}	0,45±0,01^{a}	0,46±0,00^{a}	0,48±0,00^{ab}	0,49±0,15^{ab}
C20:5n-3	11,67±0,27^{d}	11,22±0,18^{c}	10,58±0,11^{b}	11,21±0,23^{c}	10,80±0,04^{bc}	10,02±0,24^{a}	10,53±0,30^{b}
C22:6n-3	17,60±0,79^{c}	14,28±0,16^{b}	12,98±0,25^{a}	14,37±0,10^{b}	14,24±0,05^{b}	12,52±0,37^{a}	14,42±0,85^{b}
Σn3	**30,97±1,07^{d}**	**27,10±0,37^{c}**	**25,37±0,11^{ab}**	**27,21±0,32^{c}**	**26,64±0,10^{bc}**	**24,15±0,65^{a}**	**26,60±0,36^{bc}**
ΣPUFA	**39,76±0,97^{c}**	**35,63±0,28^{b}**	**34,69±0,44^{b}**	**35,96±0,16^{b}**	**35,63±0,09^{b}**	**33,08±0,74^{a}**	**35,10±0,28^{b}**
Σn3/Σn6	**3,52±0,16^{d}**	**3,17±0,07^{c}**	**2,72±0,08^{a}**	**3,11±0,09^{c}**	**2,96±0,01^{bc}**	**2,70±0,04^{a}**	**2,87±0,06^{ab}**

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilmiş olan harfler istatistiki farklılıkları belirtmektedir ($p<0,05$)

% 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupta toplam doymuş yağ asitlerinde 18 günlük depolama süresince istatistiki açıdan önemli düzeyde ($p>0,05$) fark gözlenmemiş ve ilk gün % 41,25 olan değer, depolamanın son günü % 41,66 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.18).

Toplam tekli doymamış yağ asitleri miktarında önemli yüzdesel bir artış gözlenmemiş olup toplam tekli doymamış yağ asitleri değeri ilk gün % 21,21 iken son gün % 21,31 olarak tespit edilmiştir. Yine toplam çoklu doymamış yağ asitleri de depolama süresinden önemli düzeyde etkilenmemiş ve ilk gün % 36,02 olan değer depolamanın 18. günü % 35,57 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18. % 0,5 Kabuk Ekstraktı Eklenen Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profilindeki Değişimler (%)

	Günler						
Y.Asitleri	**0**	**3**	**6**	**9**	**12**	**15**	**18**
C14:0	8,12±0,01^{a}	8,77±0,01^{bc}	8,28±0,11^{ab}	8,90±0,09^{c}	8,09±0,46^{a}	8,69±0,31^{abc}	7,87±0,26^{a}
C15:0	1,08±0,00^{a}	1,16±0,00^{c}	1,11±0,01^{abc}	1,11±0,01^{abc}	1,10±0,03^{ab}	1,13±0,02^{abc}	1,16±0,03^{bc}
C:16:0	23,09±0,07^{a}	23,70±0,27^{bc}	23,51±0,18^{ab}	23,43±0,21^{ab}	24,12±0,15^{c}	24,24±0,01^{c}	23,47±0,40^{ab}
C17:0	0,94±0,74^{a}	1,64±0,01^{a}	1,65±0,01^{a}	1,57±0,01^{a}	1,61±0,00^{a}	1,62±0,02^{a}	1,57±0,00^{a}
C18:0	4,36±0,03^{a}	4,53±0,07^{abc}	4,79±0,00^{d}	4,51±0,06^{abc}	4,61±0,19^{bcd}	4,75±0,13^{cd}	4,40±0,04^{ab}
C20:0	1,04±0,01^{a}	1,08±0,02^{ab}	1,18±0,02^{bc}	1,21±0,06^{c}	1,12±0,07^{abc}	1,17±0,03^{bc}	1,16±0,05^{bc}
C21:0	1,34±0,04^{cd}	1,41±0,01^{d}	1,20±0,03^{ab}	1,19±0,00^{a}	1,32±0,06^{cd}	1,29±0,00^{bc}	1,34±0,04^{cd}
C22:0	0,43±0,01^{d}	0,12±0,00^{ab}	0,25±0,03^{c}	0,28±0,02^{c}	0,24±0,05^{bc}	0,13±0,00^{ab}	0,07±0,10^{a}
C23:0	0,17±0,04^{b}	0,13±0,02^{b}	0,14±0,01^{b}	0,05±0,08^{ab}	0,15±0,06^{b}	0,14±0,04^{b}	-
C24:0	0,63±0,10^{a}	0,57±0,00^{a}	0,59±0,02^{a}	0,56±0,00^{a}	0,66±0,17^{a}	0,60±0,11^{a}	0,59±0,08^{a}
ΣSFA	**41,25±0,85^{a}**	**43,16±0,33^{bc}**	**42,74±0,19^{b}**	**42,87±0,23^{bc}**	**43,07±0,16^{bc}**	**43,81±0,04c**	**41,66±0,47^{a}**
C14:1n-9	0,24±0,00^{a}	0,26±0,00^{a}	0,25±0,00^{a}	0,27±0,03^{a}	0,27±0,02^{a}	0,26±0,00^{a}	0,27±0,00^{a}
C15:1n-9	0,18±0,00^{a}	0,19±0,00^{a}	0,19±0,00^{a}	0,09±0,12^{a}	0,18±0,00^{a}	0,19±0,00^{a}	0,20±0,00^{a}
C16:1n-7	5,39±0,06^{a}	5,74±0,06^{bc}	5,64±0,07^{ab}	6,05±0,00^{d}	5,59±0,20^{ab}	5,97±0,11^{cd}	5,79±0,11^{bcd}
C17:1n-9	0,96±0,76^{a}	0,39±0,00^{a}	0,41±0,00^{a}	0,36±0,02^{a}	0,42±0,00^{a}	0,43±0,01^{a}	0,98±0,83^{a}
C18:1n-9	12,01±0,05^{bc}	11,30±0,12^{a}	11,69±0,47^{ab}	11,64±0,19^{ab}	12,74±0,24^{d}	12,58±0,27^{cd}	12,60±0,24^{cd}
C20:1n-9	0,94±0,09^{ab}	1,16±0,01^{c}	1,09±0,06^{bc}	0,86±0,05^{a}	1,17±0,02^{c}	0,95±0,07^{ab}	0,95±0,05^{ab}
C22:1n-9	0,46±0,03^{a}	0,46±0,02^{a}	0,48±0,02^{a}	0,47±0,00^{a}	0,49±0,00^{a}	0,52±0,03^{a}	0,51±0,04^{a}
C24:1n-9	0,99±0,07^{ab}	0,89±0,00^{a}	0,98±0,03^{ab}	1,04±0,01^{b}	0,93±0,08^{ab}	0,98±0,04^{ab}	0,98±0,08^{ab}
ΣMUFA	**21,21±0,86^{abc}**	**20,41±0,20^{a}**	**20,75±0,42^{ab}**	**20,81±0,11^{abc}**	**21,82±0,12^{bcd}**	**21,90±0,32^{cd}**	**21,31±0,53^{abc}**
C18:2n-6t	2,90±0,00^{a}	3,03±0,01^{b}	3,04±0,05^{b}	3,04±0,04^{b}	3,00±0,08^{ab}	3,16±0,03^{c}	3,06±0,03^{b}
C18:2n-6c	2,77±0,01^{a}	2,94±0,00^{c}	2,89±0,02^{b}	2,86±0,00^{b}	2,76±0,00^{a}	2,87±0,00^{b}	2,92±0,00^{c}
C18:3n-6	0,61±0,70^{a}	0,11±0,00^{a}	0,11±0,00^{a}	0,00±0,00^{a}	0,13±0,00^{a}	0,12±0,02^{a}	0,11±0,01^{a}
C20:2n-6	0,31±0,03^{ab}	0,34±0,03^{ab}	0,37±0,01^{ab}	0,29±0,03^{a}	0,38±0,00^{ab}	0,41±0,05^{b}	0,38±0,07^{ab}
C20:4n-6	0,89±0,10^{ab}	1,12±0,01^{c}	1,06±0,08 ^{bc}	0,83±0,06^{a}	1,13±0,03^{c}	0,95±0,10^{abc}	0,96±0,07^{abc}
C22:2n-6	1,50±0,03^{d}	1,45±0,00^{bc}	1,48±0,01^{cd}	1,47±0,00^{cd}	1,39±0,01^{a}	1,42±0,01^{ab}	1,41±0,02^{ab}
Σn6	**9,01±0,76^{a}**	**9,01±0,01^{a}**	**8,99±0,19^{a}**	**8,50±0,07^{a}**	**8,81±0,07^{a}**	**8,96±0,23^{a}**	**8,77±0,14^{a}**
C18:3n-3	1,12±0,01^{b}	1,19±0,01^{d}	1,07±0,01^{a}	1,14±0,01^{bc}	1,12±0,02^{bc}	1,12±0,00^{b}	1,26±0,00^{c}
C20:3n-3	0,46±0,05^{a}	0,46±0,01^{a}	0,49±0,03^{a}	0,46±0,01^{a}	0,49±0,07^{a}	0,52±0,04^{a}	0,51±0,05^{a}
C20:5n-3	10,56±0,13^{ab}	10,73±0,13^{ab}	10,65±0,23^{ab}	11,21±0,02^{cd}	10,35±0,20^{a}	10,42±0,32^{a}	10,91±0,03^{bc}
C22:6n-3	14,86±0,14^{c}	15,01±0,43^{c}	15,27±0,13^{c}	14,97±0,04^{c}	14,30±0,21^{b}	13,25±0,33^{a}	**13,33±0,04^{a}**
Σn3	**29,01±0,05^{d}**	**27,40±0,56^{c}**	**27,50±0,42^{c}**	**27,80±0,05^{c}**	**26,27±0,36^{b}**	**25,31±0,60^{a}**	**26,32±0,04^{b}**
ΣPUFA	**36,02±0,70^{b}**	**36,42±0,54^{b}**	**36,50±0,61^{b}**	**36,31±0,12^{b}**	**35,09±0,28^{a}**	**34,28±0,36^{a}**	**35,57±0,19^{b}**
Σn3/Σn6	**3,23±0,27^{b}**	**3,04±0,06^{ab}**	**3,05±0,02^{ab}**	**3,26±0,02^{b}**	**2,98±0,06^{ab}**	**2,82±0,14^{a}**	**3,00±0,04^{ab}**

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilmiş olan harfler istatistiki farklılıkları belirtmektedir ($p<0,05$)

Son olarak ticari antioksidanlardan BHT uygulanan grubun yağ asitleri profilindeki değişimler Çizelge 4.19'da verilmiştir. Bu grubun toplam doymuş yağ asitleri depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p>0,05$) etkilenmemiş ve % 42,00 ile % 42,24 arasında değişim göstermiştir. Yine benzer olarak toplam tekli doymamış yağ asitlerinde de istatistiki düzeyde ($p>0,05$) önemli bir değişim gözlenmemiş olup % 20,22 ile % 22,04 arasında değişmiştir.

Toplam çoklu doymamış yağ asitleri de depolamanın ilk günü % 37,76 iken depolamanın son günü % 36,89 bulunmuştur. EPA değerinde (%11,55-11,57) depolamanın ilk günü ve son günü arasında istatistiksel bir fark gözlenmezken, DHA değerinde ise % 15,89'dan % 14,66'ya düşüş gözlenmiştir (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. BHT Eklenen Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Yağ Asitleri Profindeki Değişimler (%)

	Günler						
Y.Asitleri	**0**	**3**	**6**	**9**	**12**	**15**	**18**
C14:0	8,29±0,03^{ab}	8,43±0,21^{ab}	8,49±0,02^{ab}	9,51±1,48^{b}	8,53±0,20^{ab}	8,02±0,13^{a}	9,39±0,01^{ab}
C15:0	1,07±0,02^{a}	1,15±0,01^{cd}	1,09±0,00^{ab}	1,13±0,02^{bc}	1,15±0,02^{cd}	1,12±0,00^{bc}	1,18±0,00^{d}
C:16:0	23,13±0,39^{ab}	23,87±0,08^{bc}	23,16±0,16^{ab}	23,18±0,69^{abc}	23,67±0,56^{bc}	24,18±0,19^{bc}	22,43±0,29^{a}
C17:0	1,72±0,27^{a}	1,52±0,05^{a}	1,53±0,00^{a}	1,51±0,03^{a}	1,58±0,02^{a}	1,74±0,00^{a}	1,55±0,01^{a}
C18:0	4,40±0,13^{b}	4,51±0,15^{ab}	4,46±0,04^{b}	4,16±0,13^{a}	4,57±0,04^{b}	4,94±0,00^{c}	4,16±0,04^{a}
C20:0	1,02±0,02^{ab}	1,07±0,09^{ab}	1,28±0,00^{c}	0,99±0,02^{a}	1,08±0,00^{ab}	1,11±0,01^{b}	1,12±0,00^{b}
C21:0	1,35±0,01^{b}	1,31±0,02^{ab}	1,34±0,02^{b}	1,36±0,00^{b}	1,27±0,00^{a}	1,34±0,01^{b}	1,48±0,04^{c}
C22:0	0,39±0,02^{c}	0,21±0,03$_{b}$	0,24±0,02^{b}	0,33±0,01^{c}	0,23±0,01^{b}	0,14±0,00^{a}	0,14±0,05^{a}
C23:0	0,00±0,00^{a}	0,14±0,06^{ab}	0,18±0,00^{b}	0,00±0,00^{a}	0,06±0,09^{ab}	0,13±0,00^{ab}	0,08±0,12^{ab}
C24:0	0,58±0,04^{a}	0,65±0,14^{a}	0,72±0,07^{a}	0,55±0,00^{a}	0,56±0,03^{a}	0,57±0,01^{a}	0,66±0,12^{a}
ΣSFA	**42,00±0,48^{a}**	**42,91±0,36^{ab}**	**42,55±0,11^{ab}**	**42,77±0,55^{ab}**	**42,76±0,74^{ab}**	**43,34±0,29^{b}**	**42,24±0,01^{a}**
C14:1n-9	0,29±0,00^{b}	0,26±0,00^{ab}	0,25±0,00^{a}	0,27±0,00^{ab}	0,28±0,04^{ab}	0,25±0,00^{ab}	0,26±0,00^{ab}
C15:1n-9	0,00±0,00^{a}	0,19±0,00^{b}	0,18±0,00^{b}	0,20±0,01^{b}	0,09±0,12^{ab}	0,20±0,00^{b}	0,19±0,00^{b}
C16:1n-7	5,94±0,83^{ab}	5,35±0,01^{a}	6,30±0,05^{b}	5,44±0,14^{a}	5,47±0,06^{ab}	5,69±0,07^{ab}	5,94±0,09^{ab}
C17:1n-9	0,33±0,00^{a}	0,42±0,01^{bc}	0,41±0,01^{bc}	0,41±0,00^{bc}	0,39±0,01^{b}	0,42±0,01^{c}	1,55±0,01^{d}
C18:1n-9	11,17±0,26^{a}	13,10±0,15^{d}	11,23±0,19^{a}	13,28±0,44^{d}	11,95±0,08^{bc}	12,16±0,07^{c}	11,46±0,06^{ab}
C20:1n-9	1,13±0,15^{a}	1,07±0,11^{a}	1,12±0,09^{a}	0,94±0,05^{a}	1,03±0,05^{a}	0,94±0,00^{a}	1,04±0,02^{a}
C22:1n-9	0,44±0,00^{a}	0,48±0,04^{abc}	0,57±0,00^{d}	0,46±0,00^{ab}	0,49±0,00^{abc}	0,50±0,00^{bc}	0,53±0,04^{cd}
C24:1n-9	0,90±0,00^{a}	0,97±0,07^{ab}	1,10±0,00^{c}	0,93±0,02^{ab}	0,96±0,02^{ab}	0,90±0,01^{a}	1,02±0,08^{bc}
ΣMUFA	**20,22±0,93^{b}**	**21,87±0,04^{a}**	**21,19±0,36^{ab}**	**21,95±0,57^{b}**	**20,69±0,04^{a}**	**21,09±0,12^{ab}**	**22,04±0,07^{b}**
C18:2n-6t	2,96±0,015^{abc}	3,00±0,08^{bc}	3,03±0,00^{c}	2,85±0,07^{a}	3,01±0,06^{bc}	3,19±0,05^{d}	2,89±0,02^{ab}
C18:2n-6c	2,86±0,03^{bc}	2,90±0,00^{cd}	2,78±0,04^{a}	2,75±0,03^{a}	2,96±0,00^{d}	2,79±0,02^{ab}	2,95±0,01^{d}
C18:3n-6	0,00±0,00^{a}	0,13±0,03^{b}	0,12±0,00^{b}	0,14±0,00^{b}	0,06±0,08^{ab}	0,11±0,01^{b}	0,14±0,02^{b}
C20:2n-6	0,28±0,21^{a}	0,37±0,08^{ab}	0,40±0,01^{b}	0,33±0,00^{ab}	0,37±0,01^{ab}	0,38±0,00^{b}	0,39±0,04^{b}
C20:4n-6	1,13±0,16^{a}	1,04±0,14^{a}	1,15±0,14^{a}	0,93±0,07^{a}	1,04±0,05^{a}	0,91±0,00^{a}	1,07±0,00^{a}
C22:2n-6	1,48±0,04^{b}	1,44±0,01^{ab}	1,41±0,01^{a}	1,41±0,00^{a}	1,50±0,01^{b}	1,49±0,01^{b}	1,47±0,01^{b}
Σn6	**8,73±0,25^{ab}**	**8,90±0,37^{b}**	**8,91±0,17^{b}**	**8,43±0,05^{a}**	**8,95±0,04^{b}**	**8,90±0,01^{b}**	**8,93±0,03^{b}**
C18:3n-3	1,15±0,03^{ab}	1,14±0,00^{a}	1,14±0,00^{a}	1,12±0,01^{a}	1,19±0,01^{bc}	1,12±0,01^{a}	1,22±0,01^{c}
C20:3n-3	0,43±0,01^{a}	0,51±0,07^{ab}	0,55±0,00^{b}	0,44±0,01^{a}	0,46±0,00^{ab}	0,49±0,00^{ab}	0,49±0,05^{ab}
C20:5n-3	11,55±0,12^{c}	10,78±0,40^{ab}	10,74±0,21^{ab}	11,08±0,03^{b}	11,02±0,00^{ab}	10,60±0,11^{a}	11,57±0,01^{c}
C22:6n-3	15,89±0,99^{b}	13,85±0,45^{a}	14,88±0,43^{ab}	14,17±0,13^{a}	14,89±0,64^{ab}	14,42±0,28^{a}	14,66±0,04^{ab}
Σn3	**29,03±1,16^{b}**	**26,30±0,78^{a}**	**27,33±0,64^{a}**	**26,83±0,07^{a}**	**27,58±0,65^{ab}**	**26,64±0,40^{a}**	**27,95±0,04^{ab}**
ΣPUFA	**37,76±1,41^{b}**	**35,20±0,40^{a}**	**36,25±0,47^{ab}**	**35,26±0,02^{a}**	**36,54±0,70^{ab}**	**35,55±0,41^{a}**	**36,89±0,07^{b}**
Σn3/Σn6	**3,32±0,03^{b}**	**2,95±0,21^{a}**	**3,06±0,13^{a}**	**3,17±0,02^{ab}**	**3,08±0,05^{ab}**	**2,99±0,04^{a}**	**3,12±0,00^{ab}**

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilmiş olan harfler istatistiki farklılıkları belirtmektedir ($p<0,05$)

Sonuç olarak elde edilen yağ asitleri profilleri genel olarak değerlendirildiğinde, depolamaya bağlı olarak kontrol ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grupların SFA ve MUFA değerlerinde yüzdesel bir artış gözlenirken (kontrol grubunun SFA oranı hariç), PUFA değerlerinde ise düşüşler meydana gelmiştir. Bununla birlikte % 0,5 oranında kabuk ekstraktının eklendiği grup ve ticari antioksidan olan BHT'nin eklendiği grubun SFA, MUFA ve PUFA değerlerinde depolamanın ilk ve son günü arasında istatistiki düzeyde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Mevcut çalışmaya benzer olarak, kurutulmuş kekiğin (*Thymus vulgaris*) ton balığı (*Thunnus thynnus*) etine eklendiği bir çalışmada, depolamanın öncesi ve sonrası kontrol grubunun yağ asitleri profilinde önemli değişimler gözlenmiştir (Selmi ve Sadok, 2008). Kontrol grubunda toplam doymuş yağ asitleri oranı ilk gün % 30,66 iken depolamanın 18. günü % 34,16'ya; toplam tekli doymamış yağ asitleri oranı % 20,33'den % 21,32'ye yükselirken, çoklu doymamış yağ asitleri ise, % 41,32'den % 38,64'e düşüş göstermiştir. Aynı araştırmacılar kekik ekledikleri grubunda yağ asitlerinde değişimler gözlemlemiş; doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitlerini sırasıyla ilk gün % 30,66; % 20,33 ve % 41,32 olarak belirlerken depolamanın 18. günü % 32,49; % 21,02; % 39,38 olduklarını bildirmişlerdir. Bu çalışmaya ek olarak, Serdaroğlu ve Felekoğlu (2005) dondurarak depoladıkları sardalya balığının yağ asidi kompozisyonu üzerine biberiye ve soğan suyunun etkisini incelemişlerdir. 5 aylık depolama süresi sonunda kontrol grubunda çoklu doymamış yağ asitlerinin azaldığını, doymuş yağ asitlerinin yükseldiğini belirtirken, biberiye ve soğan suyu ekledikleri grupların ise yağ asidi kompozisyonunda önemli bir değişimin olmadığını bildirmişlerdir.

Farklı uygulama yöntemleri yada depolama sürelerinin balığın yağ asitleri kompozisyonuna etkilerinin araştırılması üzerine farklı çalışmalar yapılmıştır. Soyer (1995), değişik ticari antioksidanlarla glazelenerek vakum ambalajlı ve vakum ambalajsız -18ºC'de 10 ay depolanan balıklarda, ambalajlama şekilleri arasında yağ asitleri dağılımı bakımından farklılık görülmediğini; depolamaya bağlı olarak toplam yağ asitleri dağılımında en önemli değişimin doymuş yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitlerinde olduğunu gözlemlemiştir.

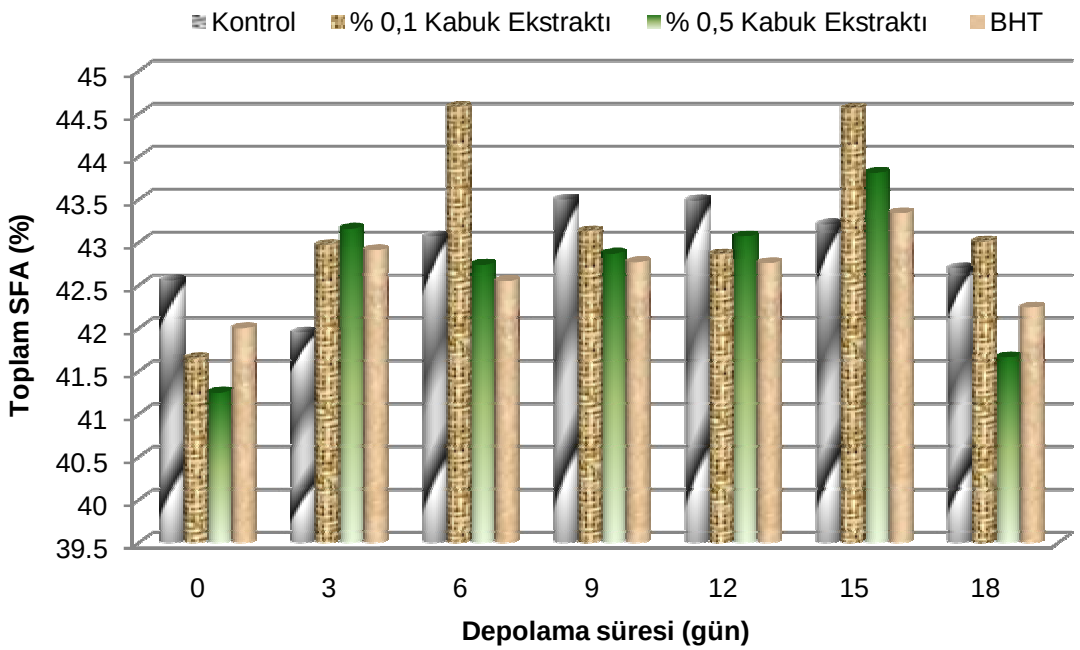
Mevcut çalışmada, yağ asitleri kompozisyonlarının ikinci bir değerlendirmesinde, farklı hamsi gruplarının her gün için ayrı ayrı olmak üzere kendi aralarında kıyaslaması yapılmıştır. Toplam doymuş yağ asitleri arasındaki farklar Çizelge 4.20'de ve bununla ilgili grafik ise Şekil 4.5'de sunulmuştur.

Depolamanın ilk günü toplam doymuş yağ asitleri bakımından gruplar arasında istatistiki düzeyde önemli bir farklılık ($p>0,05$) gözlenmezken, depolamanın son günü toplam doymuş yağ asitleri oranı sırasıyla, % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grupta (% 43,01); kontrol grubunda (% 42,70); BHT grubunda (% 42,24); ve son olarak % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupta (% 41,66) tespit edilmiştir (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.20. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Doymuş Yağ Asitlerindeki Değişimler (%)

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	42,56±0,74^{a}	41,65±0,50^{a}	41,25±0,85^{a}	42,00±0,48^{a}
3	41,95±0,59^{a}	42,97±0,09^{ab}	43,16±0,33^{b}	42,91±0,36^{ab}
6	43,07±0,26^{a}	44,58±0,22^{b}	42,74±0,19^{a}	42,55±0,11^{a}
9	43,50±0,05^{a}	43,13±0,34^{a}	42,87±0,23^{a}	42,77±0,55^{a}
12	43,49±0,30^{a}	42,86±0,07^{a}	43,07±0,16^{a}	42,76±0,74^{a}
15	43,21±0,24^{a}	44,56±0,57^{b}	43,81±0,04^{ab}	43,34±0,29^{b}
18	42,70±0,01^{ab}	43,01±0,04^{b}	41,66±0,47^{a}	42,24±0,01^{ab}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilmiş olan harfler istatistiki farklılıkları belirtmektedir ($p<0,05$)



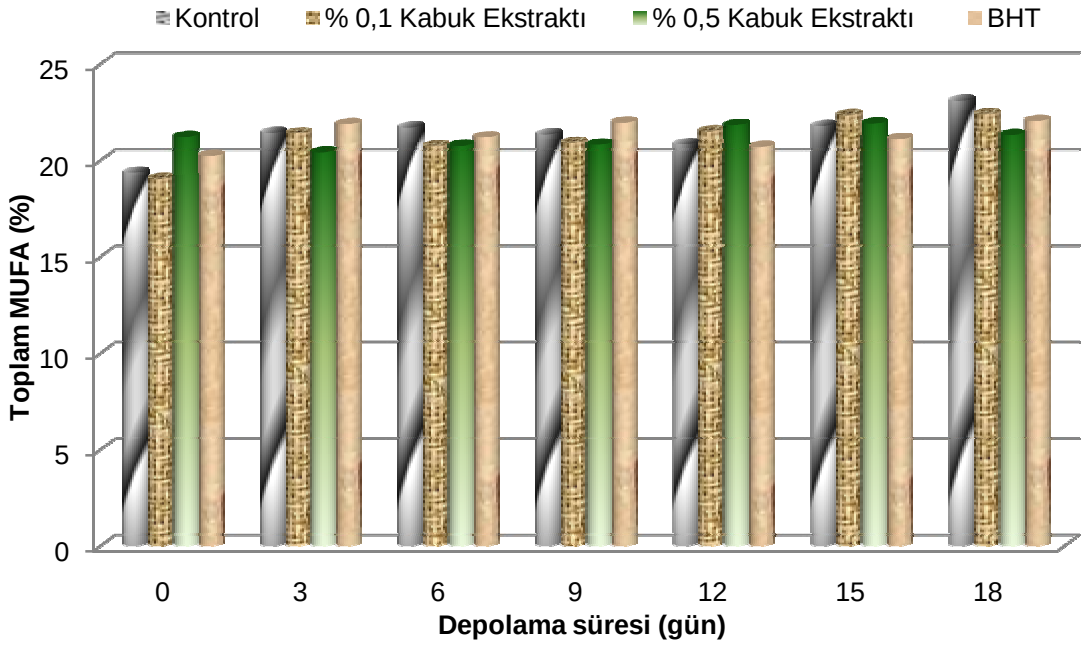
Şekil 4.5. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Doymuş Yağ Asitlerindeki Değişimler (%)

Farklı uygulama gruplarının tekli doymamış yağ asitleri içeriği Çizelge 4.21'de, grafik ise Şekil 4.6'da görülmektedir. Toplam doymuş yağ asitlerine benzer olarak, başlangıçta gruplar arasında tekli doymamış yağ asitleri bakımından istatistiki açıdan bir farklılık ($p>0,05$) gözlenmezken (% 19,03-21,21), depolamanın son günü; en yüksek tekli doymamış yağ asitleri değerine kontrol grubu (% 23,09) sahip olmuş ve bunu sırasıyla % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grup (% 22,38), BHT grubu (% 22,04), en son olarak % 0,5 kabuk ekstraktı (% 21,31) içeren grup takip etmiştir (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%)

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	19,35±1,56^{a}	19,03±0,17^{a}	21,21±0,86^{a}	20,22±0,93^{a}
3	21,42±0,25^{b}	21,39±0,19^{b}	20,41±0,20^{a}	21,87±0,04^{b}
6	21,70±0,05^{b}	20,72±0,21^{a}	20,75±0,42^{a}	21,19±0,36^{ab}
9	21,34±0,31^{a}	20,90±0,51^{a}	20,81±0,11^{a}	21,95±0,57^{a}
12	20,83±0,29^{a}	21,50±0,03^{b}	21,82±0,12^{b}	20,69±0,04^{a}
15	21,78±0,13^{b}	22,34±0,17^{b}	21,90±0,32^{b}	21,09±0,12^{a}
18	23,09±0,16^{b}	22,38±0,28^{ab}	21,31±0,53^{a}	22,04±0,07^{ab}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilmiş olan harfler istatistiki farklılıkları belirtmektedir ($p<0,05$)



Şekil 4.6. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%)

Su ürünlerinin yağ asitleri profilinde oldukça önemli bir yere sahip olan çoklu doymamış yağ asitlerinde ise, depolama süresince gruplar arasında önemli farklılıklar gözlenmiştir (Çizelge 4.22). Depolamanın son günü grupların yağ asitleri profilleri incelendiğinde tespit edilen değerler sırasıyla % 0,1 kabuk ekstraktı eklenen grupta

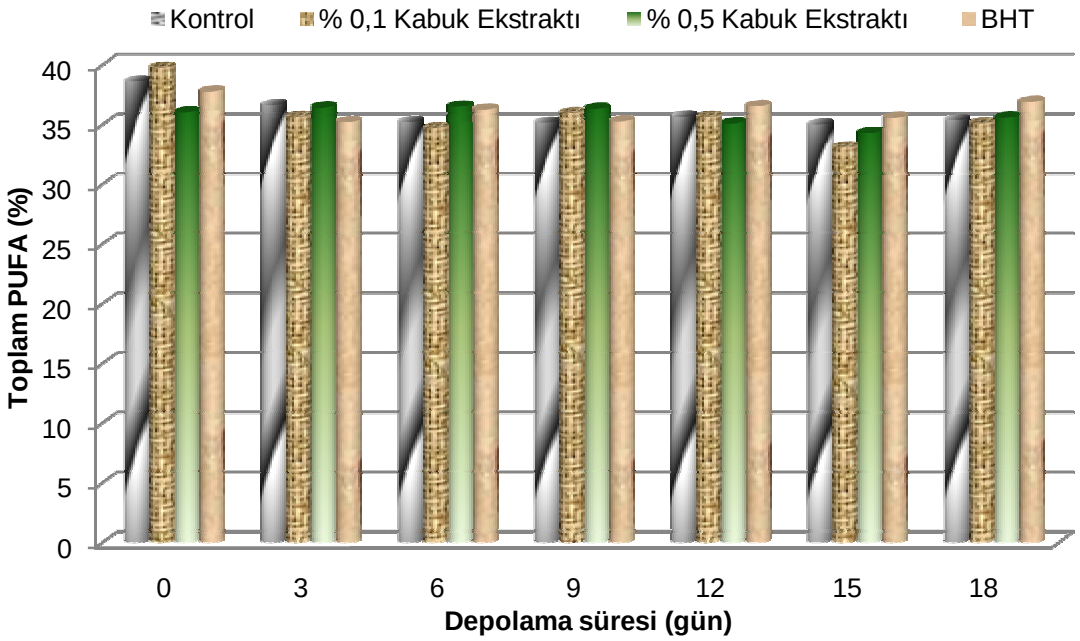
%35,10, kontrol grubunda % 35,35, % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupta % 35,57, en son olarak BHT eklenen grupta ise % 36,89 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Çoklu Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%)

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	38,61±1,58^{b}	39,76±0,97^{c}	36,02±0,70^{a}	37,76±1,41^{b}
3	36,62±0,84^{a}	35,63±0,28^{a}	36,42±0,54^{a}	35,20±0,40^{a}
6	35,21±0,31^{ab}	34,69±0,44^{a}	36,50±0,61^{b}	36,25±0,47^{b}
9	35,15±0,25^{a}	35,96±0,16^{b}	36,31±0,12^{b}	35,26±0,02^{a}
12	35,66±0,60^{ab}	35,63±0,09^{ab}	35,09±0,28^{a}	36,54±0,70^{b}
15	34,99±0,11^{b}	33,08±0,74^{a}	34,28±0,36^{ab}	35,55±0,41^{b}
18	35,35±0,22^{a}	35,10±0,28^{a}	35,57±0,19^{ab}	36,89±0,07^{b}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı satırda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilmiş olan harfler istatistiki farklılıkları belirtmektedir ($p<0,05$)

Genel olarak PUFA sonuçları incelendiğinde, depolamanın sonunda ticari antioksidan eklenen grubun en iyi durumda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Bu çalışma sonucunda, ortam koşullarına karşı oldukça duyarlı olan çoklu doymamış yağ asitlerinin öncelikle ticari antioksidanla korunabileceği sonucuna varılmıştır. Elde ettiğimiz karides kabuklarındaki doğal ekstraktında toplam çoklu doymamış yağ asitlerini korumada etkili olabileceği mevcut sonuçlardan görülebilmektedir.



Şekil 4.7. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Toplam Çoklu Doymamış Yağ Asitlerindeki Değişimler (%)

4.2.2.2. Fiziksel Parametrelerde Meydana Gelen Değişimler

4.2.2.2.(1). pH Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Farklı uygulama grubuna ait hamsilerin buzdolabında 18 gün depolanması süresince pH değerlerindeki değişimler incelenmiş ve sonuçlar istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23. Hamsinin pH Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D	K.O.	F
Depolama süresi	6	1,055	505,635**
Uygulama grubu	3	0,199	95,211**
D.süresi x U.grubu	18	0,056	26,909**
Hata	56	0,002	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Çizelge 4.23'de görüldüğü gibi öncelikle farklı gruplardan depolama süresince elde edilen pH değerleri iki yönlü varyans analizine tabi tutulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda kabuk ekstraktının ve ticari antioksidanın eklendiği hamsinin buzdolabında depolanması süresince meydana gelen kalite değişimlerinin incelendiği bu çalışmada, istatistiksel olarak depolama süresinin ve uygulama grubunun pH değerlerinin değişiminde önemli düzeyde ($p<0,01$) etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Buna paralel olarak, depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmuştur ($p<0,01$).

Depolama süreleri ve uygulama grupları arasındaki değişim değerlerini kıyaslamak amacıyla Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.24'de, bu değerlere ait grafik ise Şekil 4.8'de sunulmuştur.

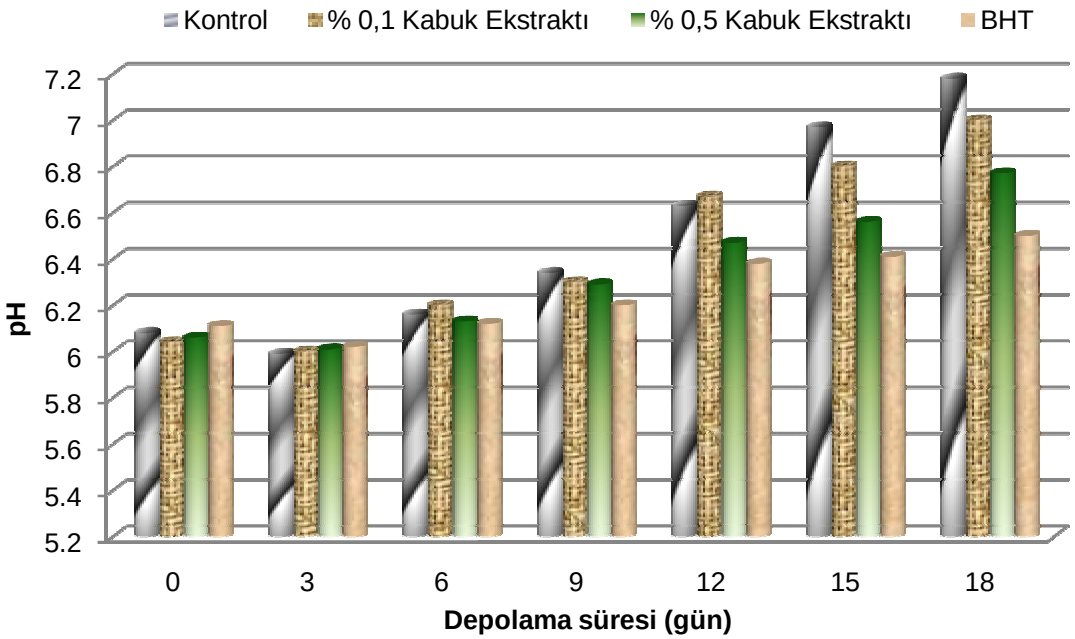
Çizelge 4.24. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince pH Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	$6,08\pm0,02^{a,12}$	$6,04\pm0,02^{a,1}$	$6,06\pm0,01^{ab,1}$	$6,11\pm0,01^{b,2}$
3	$5,99\pm0,01^{a,1}$	$6,00\pm0,04^{a,1}$	$6,01\pm0,05^{a,1}$	$6,02\pm0,05^{a,1}$
6	$6,16\pm0,07^{b,1}$	$6,20\pm0,01^{b,1}$	$6,13\pm0,07^{b,1}$	$6,12\pm0,05^{b,1}$
9	$6,34\pm0,07^{c,2}$	$6,30\pm0,05^{c,12}$	$6,29\pm0,04^{c,12}$	$6,20\pm0,05^{c,1}$
12	$6,63\pm0,09^{d,2}$	$6,67\pm0,03^{de,2}$	$6,47\pm0,01^{d,1}$	$6,38\pm0,00^{d,1}$
15	$6,97\pm0,06^{e,4}$	$6,80\pm0,01^{e,3}$	$6,56\pm0,01^{e,2}$	$6,41\pm0,01^{d,1}$
18	$7,18\pm0,03^{f,4}$	$7,00\pm0,06^{f,3}$	$6,77\pm0,02^{f,2}$	$6,50\pm0,01^{e,1}$

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) belirtmektedir

Tüm gruplarda pH değerleri öncelikle depolamanın 3. günü düşüş göstermiş daha sonra depolama süresine bağlı olarak tekrar yükselmiştir. Kontrol grubunda pH değeri başlangıçta 6,08 iken depolamanın son günü 7,18'e yükselmiştir. % 0,1 kabuk ekstraktı ve % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupların ilk gün pH değerleri 6,04 ve 6,06 iken 18. gün 7,00 ve 6,77 olarak bulunmuştur. Son olarak BHT grubunun ise pH değeri 6,11-6,50 arasında değişim göstermiştir.

Balığın post-mortem glikoliz aşamasında, glikojenin laktik aside dönüşmesi nedeniyle pH değeri başlangıçta düşük seviyelerdedir (Şengör ve ark., 2000). Depolamanın ileriki aşamalarında, enzimlerin ve bakterilerin etkisiyle oksido-redüksiyon dengesi bozulmakta; serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarının konsantrasyonunda değişiklik meydana gelmekte; bunlar da pH değerinin yükselmesine sebep olmaktadır. Taze balığın pH değeri 6,0-6,5; tüketilebilirlik değeri ise 6,8-7,0 arasında değişmektedir (Varlık ve ark., 1993; Turhan ve ark., 2001). Bu değerlendirmeye göre, mevcut çalışmanın pH sonuçları dikkate alındığında, kontrol grubu ve % 0,1 oranında kabuk ekstraktı içeren gruplar depolamanın 15. günü kritik limit sınırı olan 6,8-7,0'ı aşarken, % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grup ve BHT eklenen grupların pH değeri ise depolama süresince kritik değerlerin altında kalmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince pH Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Mevcut çalışmaya benzer olarak, buzdolabında muhafaza edilen balıkların pH değerinin yükseldiği birçok araştırmada rapor edilmiştir (Vareltzis ve ark., 1997; Şengör ve ark., 2000; Turhan ve ark., 2001; Yerlikaya, 2008). Buzdolabında saklanan

hamsilerin pH değerlerinde, depolama süresine bağlı olarak önemli artışların gözlendiği bir çalışmada, pH değeri ilk gün 6,07-6,18 iken depolamanın 5. günü ise 6,97-6,88 olarak bildirilmiştir (Köse ve Erdem, 2004). Erkan (2002), soğukta (+4°C) depolanan kolyoza (*Scomber japonicus*) uyguladığı propil gallatın pH değerine etkisini incelediği araştırmasında, depolamanın ilk günü pH değerini 6,07; 12. gün kontrol grubunda 6,96; % 0,2 propil gallat grubunda 6,61 ve % 4'lük propil gallat grubunda 6,47 olarak bulmuş ve depolamanın 12. gününde sadece kontrol grubunun tüketilebilirlilik değerini aştığını vurgulamıştır. Buzda depolanan levreklerin depolama süresince pH değeri ise 6,39 ile 6,69 arasında değişim göstermiştir (Kyrana ve Lougovois, 2002). Farklı çalışmalarda balık etinin pH değerinin, balığın türüne, avlanma şekline, balık işleme teknolojisine, depolama koşulları ve mikroorganizmaların kontaminasyonuna göre değişiklik gösterdiği ve tazelik yada kalitenin belirlenmesinde kesin bir kriter olmayıp diğer parametrelerin destekleyicisi olarak değerlendirilmesi gerektiği bildirilmiştir (Erkan, 2002; Selmi ve Sadok, 2008).

4.2.2.2.(2). Renk Ölçüm Değerlerinde Meydana Gelen Değişimler

Hamsilerin fiziksel kalite parametrelerindeki değişimleri izlemek amacıyla yapılan renk ölçümlerinden *L**, *a** ve *b** değerleri ölçülmüş olup bu değerlerden renk berraklığı (Chroma) ve renk tonu (Hue) değerleri hesaplanmıştır.

4.2.2.2.(2).(a). *L** Değerindeki Değişimler

Farklı grup hamsilerin buzdolabında 18 günlük depolanması süresince *L** (parlaklık) değerlerine ait istatistiksel değerlendirme sonuçları Çizelge 4.25'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.25. Hamsinin *L** Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	44,932	6,450**
Uygulama Grubu	3	119,105	17,097**
D.süresi x U.grubu	18	3,448	0,495
Hata	56	6,967	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Yapılan iki yönlü varyans analiz sonucunda, depolama süresi ve farklı uygulama gruplarının hamsilerin *L** değerini önemli düzeyde (p<0,01) etkilediği tespit edilmiştir. Fakat, depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyon önemli bulunmamıştır (p>0,01). Elde edilen tüm *L** değerleri, Duncan çoklu karşılaştırma testi ile kıyaslanarak, Çizelge 4.26'da gösterilmiş ve bununla ilgili grafik ise Şekil 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4.26. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince *L** Değerinde Meydana Gelen Değişimler

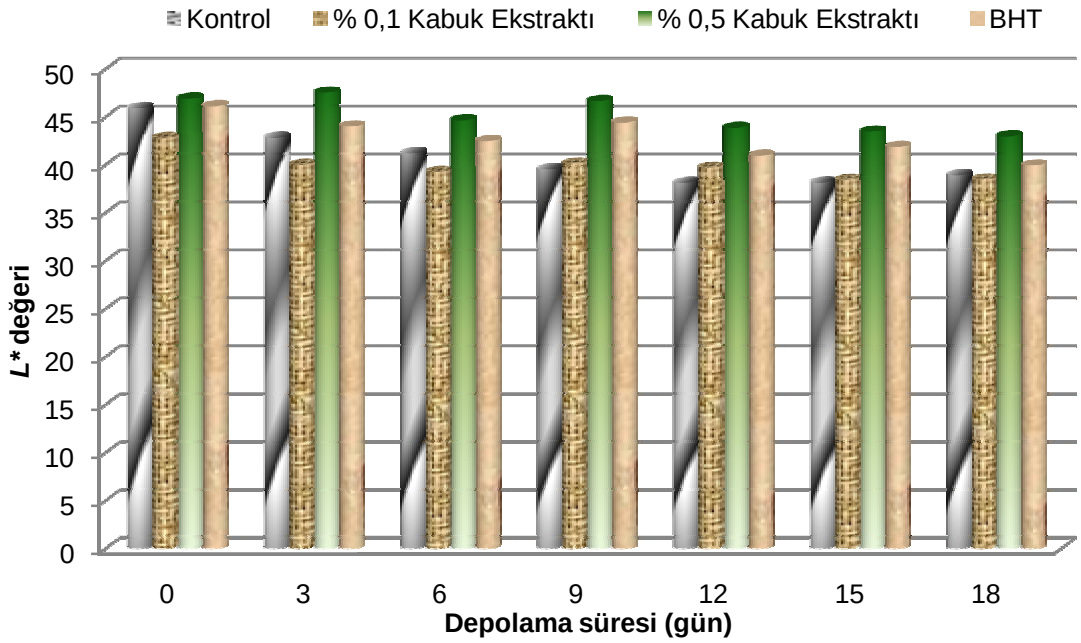
Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	$45,89\pm0,34^{d,2}$	$42,78\pm0,03^{b,1}$	$46,89\pm1,85^{a,2}$	$46,10\pm1,65^{b,2}$
3	$42,81\pm1,70^{c,1}$	$39,99\pm1,59^{ab,1}$	$47,51\pm3,60^{a,2}$	$43,99\pm1,21^{ab,2}$
6	$41,19\pm0,99^{bc,1}$	$39,24\pm0,03^{a,1}$	$44,63\pm4,05^{a,1}$	$42,46\pm4,94^{ab,1}$
9	$39,52\pm1,79^{ab,1}$	$40,12\pm0,41^{ab,2}$	$46,64\pm5,13^{a,2}$	$44,40\pm1,56^{ab,12}$
12	$38,12\pm1,36^{a,1}$	$39,69\pm1,07^{ab,12}$	$43,86\pm4,66^{a,2}$	$40,94\pm1,42^{a,12}$
15	$38,14\pm2,36^{a,1}$	$38,42\pm2,10^{a,1}$	$43,44\pm5,14^{a,1}$	$41,84\pm1,82^{a,1}$
18	$38,91\pm1,67^{ab,1}$	$38,45\pm2,15^{a,1}$	$42,96\pm3,89^{a,2}$	$39,92\pm2,30^{a,1}$

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05) belirtmektedir

Balıklarda fiziksel kalite parametrelerinden bir tanesi olan renk parlaklığı, depolama süresince balığın bayatlamasına paralel olarak düşüş göstermektedir. Mevcut çalışmada kontrol grubunun *L** değeri ilk gün 45,89 iken son gün 38,91 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, Tejada ve De Las Heras (2007) dil balığının

(*Solea senegalensis*) buzda depolanması süresince, Kılınc (2009) hamsi köftelerinin buzdolabında depolanması süresince *L** değerinde önemli azalmalar olduğunu bildirmişlerdir.

% 0,1 kabuk ekstraktı, % 0,5 kabuk ekstraktı ve BHT gruplarının *L** değerleri ilk gün sırasıyla 42,78, 46,89 ve 46,10 olarak bulunurken, son gün 38,45, 42,96 ve 39,92 değerleri ölçülmüştür. 18 günlük depolama süresince sadece % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen grupta önemli düzeyde bir değişim gözlenmezken ($p>0,05$), diğer gruplardaki değişim önemli bulunmuştur ($p<0,05$).



Şekil 4.9. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince *L** Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Gruplar arasında bir kıyaslama yapıldığında, ilk gün % 0,1'lik kabuk ekstraktı eklenen grubun *L** değeri daha düşük bulunurken ($p<0,05$), diğer gruplar arasında bir fark gözlenmemiştir ($p>0.05$). Depolama süresince bu değişimler gruplar açısından farklılık göstermiş olup, depolamanın 18. günü % 0,5 oranında kabuk ekstraktı içeren grubun *L** değeri diğerlerine göre daha yüksek bulunmuştur ($p>0,05$) (Şekil 4.9). *L** değeri sonuçları, doğal antioksidan olarak kullanılan kabuk ekstraktının, hamsi filetolarının renk parlaklığı üzerine olumlu etkisini göstermektedir. Mevcut çalışmaya benzer olarak, karides kabuğu ekstraktının eklendiği *Sebastolobus alascanus*

filetolarının *L** değerinin depolama süresince değişmediği tespit edilmiştir (Li ve ark., 1998). Yine benzer bir çalışmada, dondurularak depolanan palamut balıklarının *L** değeri depolama süresince önemli ölçüde azalmış olup, bu azalma eklenen bitki ekstraktlarından ve konsantrasyondan etkilenmiştir. Tüm gruplar arasında *L** değeri bakımından en başarılı sonuç yeşil çay yaprağı ekstraktı eklenen grupta tespit edilmiştir (Yerlikaya, 2008).

4.2.2.2.(2).(b). *a** Değerindeki Değişimler

Buzdolabında 18 günlük depolama süresince farklı grup hamsilerin *a** değerlerine ait istatistiksel analiz yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Hamsinin *a** Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	8,820	24,109**
Uygulama grubu	3	8,793	24,037**
D.süresi x U.grubu	18	0,295	0,806
Hata	56	0,366	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Çizelge 4.27'de gösterilen iki yönlü varyans analiz sonucuna göre, depolama süresi ve uygulama grupları arasındaki farklılık hamsi filetolarının *a** değerini önemli düzeyde (p<0,01) etkilemiş fakat depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyon, istatistiki düzeyde önemli bulunmamıştır (p>0,01).

İki yönlü varyans analiz sonuçlarına göre elde edilen tüm *a** değerleri, Duncan çoklu karşılaştırma testi ile kıyaslanarak sonuçlar Çizelge 4.28'de sunulmuş ve bununla ilgili grafik ise Şekil 4.10'da verilmiştir.

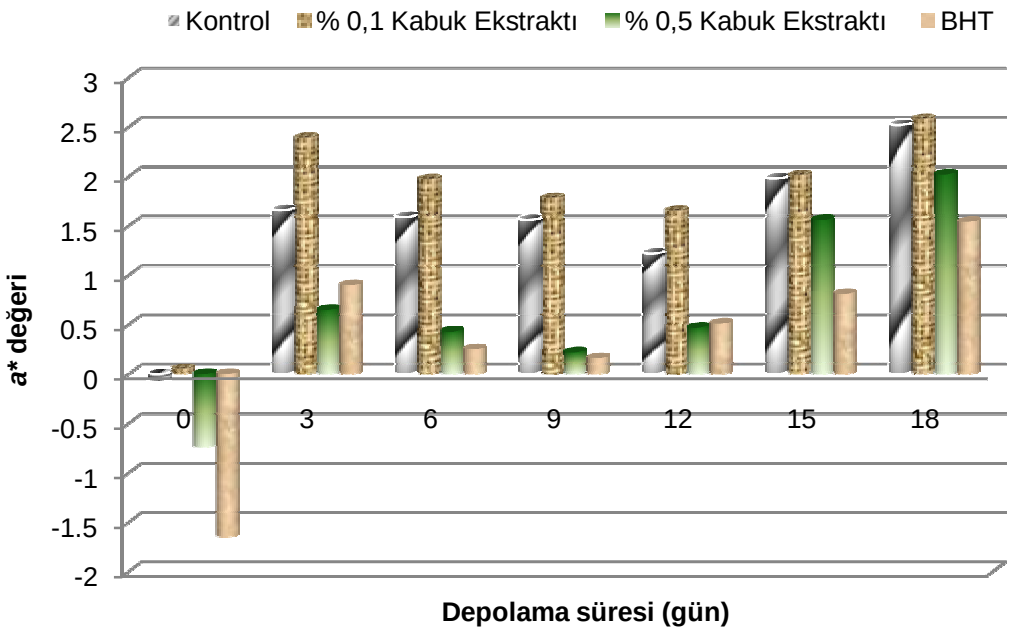
Çizelge 4.28. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince *a** Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	-0,08±0,02^{a,2}	0,05±0,72^{a,2}	-0,74±0,59^{a,12}	-1,65±0,31^{a,1}
3	1,66±0,39^{bc,12}	2,39±0,48^{b,2}	0,65±1,02^{ab,1}	0,90±0,41^{bc,1}
6	1,59±0,56^{bc,12}	1,97±0,93^{b,2}	0,43±1,00^{ab,12}	0,25±0,61^{ab,1}
9	1,56±0,19^{bc,2}	1,78±0,82^{b,2}	0,22±0,63^{ab,1}	0,16±0,38^{ab,1}
12	1,22±0,23^{b,1}	1,65±0,98^{b,1}	0,47±0,56^{ab,1}	0,51±0,48^{bc,1}
15	1,98±0,41^{bc,2}	2,01±0,51^{b,2}	1,56±0,83^{bc,12}	0,81±0,43^{bc,1}
18	2,52±0,11^{c,2}	2,58±0,56^{b,2}	2,02±0,61^{c,12}	1,54±0,47^{cd,1}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) belirtmektedir

Kontrol, % 0,1 ve % 0,5 kabuk ekstraktları ve BHT gruplarının sırasıyla *a** değerleri ilk gün -0,08; 0,05; -0,74 ve -1,65 iken son gün 2,52; 2,58; 2,02 ve 1,54 olarak bulunmuştur. Tüm gruplarda depolama süresince istatistiki olarak önemli oranda ($p<0,05$) yükselmelerin olduğu görülmektedir.

Depolamanın ilk günü en düşük *a** değerine BHT eklenen grup sahip olurken, bunu sırasıyla % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grup, % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grup ve kontrol grubu takip etmiştir. Depolamanın son gününde ise; en düşük *a** değeri sırasıyla BHT grubu, % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen grup, kontrol grubu ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grup olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince *a** Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Balık filetolarında renk ölçüm sonuçlarına göre tespit edilen +*a** değeri etin kırmızı rengini, -*a** değeri ise yeşil rengini temsil etmektedir. Soğukta depolama süresince *a** değerindeki yükselme, renkte ilerleme olduğunu ve kabul edilebilirliğin azaldığını göstermektedir (Schubring, 2006). Sonuçta mevcut çalışmada depolama boyunca *a** değerinin BHT de en düşük çıkması ve bunu % 0.5 kabuk ekstraktı eklenen grubun takip etmesi, hem ticari antioksidanın hemde kabuk ekstraktının *a** değeri üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir. Benzer bir çalışmada, karides kabuk ekstraktının ve sodyum eritorbatın, farklı balık türlerinin (*Sebastolobus alascanus* ve *Sebastes ruberriumus)* buzdolabında depolanması süresince *a** değerlerini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir (Li ve ark., 1998). Su ürünlerinin depolanması esnasında raf ömrünü artırmak için kullanılan farklı doğal ve ticari antioksidanların *a** değerini olumlu yönde etkilediği farklı çalışmalarda tespit edilmiştir (Huang ve ark., 1994; Calder, 2003; Yerlikaya, 2008).

4.2.2.2.(2).(c). *b** Değerindeki Değişimler

Farklı grup hamsilerin buzdolabında 18 gün depolanması esnasında meydana gelen *b** değerlerindeki değişimlerinin istatistiksel analiz sonuçları Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Hamsinin *b** Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	23,659	8,978**
Uygulama grubu	3	2,865	1,087
D.süresi x U.grubu	18	1,636	0,621
Hata	56	2,635	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Farklı hamsi gruplarının depolanması süresince elde edilen *b** değerlerinin iki yönlü varyans analiz sonuçları değerlendirildiğinde, sadece depolama süresinin *b** değerleri üzerine istatistiksel olarak önemli düzeyde (p<0,01) etkisinin olduğu, uygulama gruplarının ise önemli düzeyde (p>0,01) bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda istatistiki olarak önemli bulunmamıştır (p>0,01) (Çizelge 4.29).

İki yönlü varyans analiz sonucu dikkate alınarak, sadece depolama süresindeki değişimler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş olup, gruplar arasında herhangi bir kıyaslama yapılmamıştır. Depolama süresince meydana gelen *b** değerindeki değişimler Çizelge 4.30'da, bununla ilgili grafik ise Şekil 4.11'de verilmiştir.

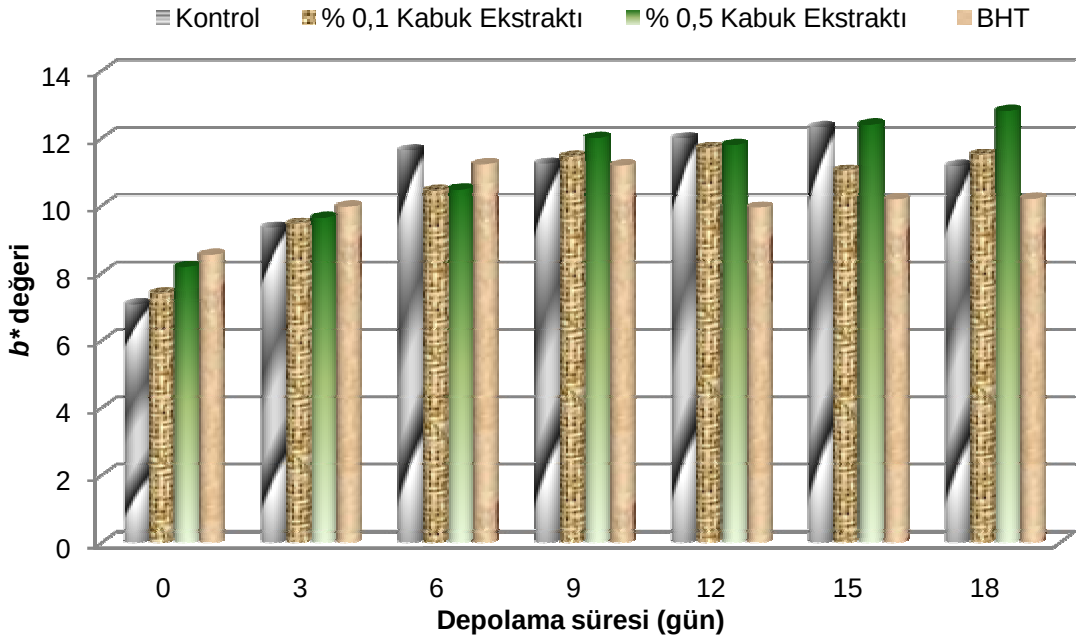
Çizelge 4.30. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince *b** Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	7,06±0,51^{a}	7,38±0,48^{a}	8,17±0,94^{a}	8,53±1,17^{a}
3	9,34±0,27^{ab}	9,45±1,20^{b}	9,63±1,05^{ab}	9,96±2,17^{a}
6	11,63±2,12^{b}	10,43±1,30^{bc}	10,47±0,36^{abc}	11,22±2,07^{a}
9	11,24±2,98^{b}	11,44±1,23^{bc}	12,00±1,18^{bcd}	11,18±1,04^{a}
12	11,99±2,81^{b}	11,70±0,85^{c}	11,79±1,48^{bcd}	9,93±1,61^{a}
15	12,32±2,30^{b}	11,03±1,49^{bc}	12,39±1,88^{bcd}	10,18±1,64^{a}
18	11,17±2,40^{b}	11,50±0,99^{bc}	12,80±2,05^{cd}	10,20±1,32^{a}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) göstermektedir

Kontrol grubunda *b** değeri ilk gün 7,06 iken depolamanın 6. günü 11,63'e yükselmiş ve daha sonra önemli bir değişim göstermeyerek son gün, 11,17 olarak tespit edilmiştir. Mevcut sonuçlara benzer olarak, Kılınc (2009), buzdolabında sakladığı hamsi köftelerinin *b** değerinde depolama süresince yükselmenin olduğunu bildirmiştir. Huang ve ark. (1994), farklı ticari antioksidan ekledikleri yayın balığının depolama süresince *b** değerinde önemli oranda yükselmelerin olduğunu bildirirken, ringa (*Clupea harengus*) balıklarının dondurularak saklandığı diğer bir çalışmada yine depolama süresince *b** değerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir (Hamre ve ark., 2003).

*b** değeri % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grupta 7,38'den 11,50'ye; % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupta 8,17'den 12,80'e yükselmiştir. Son olarak BHT eklenen grubun *b** değerinde (8,53-10,20) ise önemli düzeyde ($p>0,05$) bir değişim gözlenmemiştir. Sarı rengi temsil eden *b** değeri genel olarak değerlendirildiğinde, BHT'nin *b** değerinin sabit kalmasını sağladığı fakat kabuk ekstraktının böyle bir etkisinin olmadığı mevcut çalışmada belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince *b** Değerinde Meydana Gelen Değişimler

4.2.2.2.(2).(d). Renk Berraklığı (Chroma) Değerindeki Değişimler

Hamsinin renk berraklığı (Chroma) değerlerine ait iki yönlü varyans analiz sonuçları Çizelge 4.31'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.31. Hamsinin Renk Berraklığı (Chroma) Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	24,253	9,494**
Uygulama grubu	3	2,844	1,113
D.süresi x U.grubu	18	1,778	0,696
Hata	56	2,554	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Depolama süresi ve uygulama grupları dikkate alındığında, depolama süresi renk berraklığı değerlerini önemli düzeyde (p<0,01) etkilerken, uygulama grubunun renk berraklık değerleri üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Depolama süresi ve

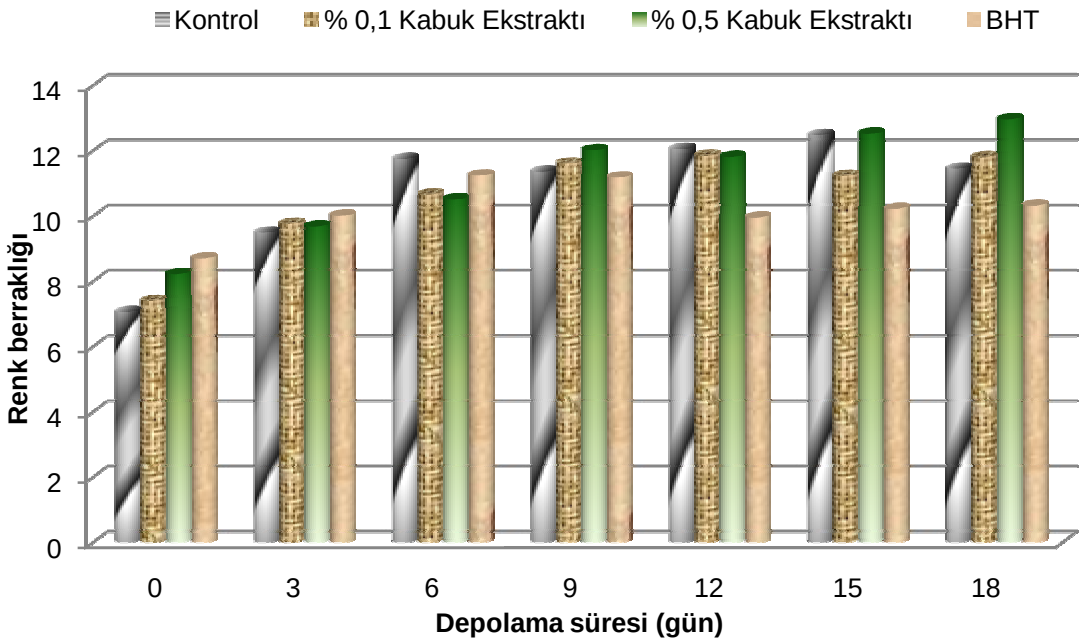
uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmamıştır. Depolama süresine bağlı değişimlere ait Duncan çoklu karşılaştırma test sonuçları, Çizelge 4.32'de, bu sonuçlara ait grafik ise Şekil 4.12'de sunulmuştur.

Çizelge 4.32. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Berraklığı (Chroma) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	7,06±0,51^{a}	7,40±0,47^{a}	8,22±0,90^{a}	8,70±1,09^{a}
3	9,49±0,27^{ab}	9,76±1,12^{b}	9,68±1,11^{ab}	10,01±2,16^{a}
6	11,75±2,14^{b}	10,66±1,15^{bc}	10,51±0,38^{abc}	11,24±2,08^{a}
9	11,36±2,93^{b}	11,61±1,13^{bcd}	12,01±1,18^{bcd}	11,18±1,05^{a}
12	12,05±2,81^{b}	11,85±0,73^{cd}	11,81±1,47^{bcd}	9,95±1,61^{a}
15	12,48±2,27^{b}	11,23±1,41^{bcd}	12,52±1,82^{bcd}	10,22±1,66^{a}
18	11,45±2,38^{b}	11,80±0,86^{cd}	12,96±2,03^{cd}	10,32±1,36^{a}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) göstermektedir

Kontrol grubunun renk berraklığı değerinde depolamanın 6. gününden sonra önemli bir değişim ($p>0,05$) gözlenmemiş olup ilk gün 7,06 olan değer, 6. gün 11,75 son gün ise 11,45 olarak kaydedilmiştir. % 0,1 ve % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupların renk berraklık değerleri başlangıçta 7,40 ve 8,22'den, depolamanın 18. günü 11,80 ve 12,96'ya yükselmiştir. Son olarak BHT eklenen grupta ise depolama süresince istatistiksel olarak önemli bir fark gözlenmemiş ($p>0,05$) olup renk berraklık değeri 8,70-10,32 arasında değişmiştir (Çizelge 4.32). Mevcut çalışmaya benzer amaçla yapılan diğer bir araştırmada, 1g ve 2g sorbitol/tokoferol karışımının eklendiği yengeç etinin 9 aylık dondurularak depolanması sonunda renk berraklık değerlerinin (14,60-13,40) kontrol grubundan (13,10) önemli düzeyde farklı olmadığı bildirilmektedir (Calder, 2003).



Şekil 4.12. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Berraklığı (Chroma) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

4.2.2.2.(2).(e). Renk Tonu (Hue) Değerindeki Değişimler

Renk tonu (Hue) değerlerine ait istatistiki değerlendirme yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.33'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.33. Hamsinin Renk Tonu (Hue) Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	10,175	11,550**
Uygulama grubu	3	1,843	2,092
D.süresi x U.grubu	18	0,350	0,397
Hata	56	0,881	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Çizelge 4.33'deki iki yönlü varyans analizi sonuçlarına göre, depolama süresi renk tonu değerini önemli düzeyde (p<0,01) etkilerken uygulama grubunun önemli bir etkisi olmamıştır. Bu yüzden sadece depolama süreleri Duncan çoklu

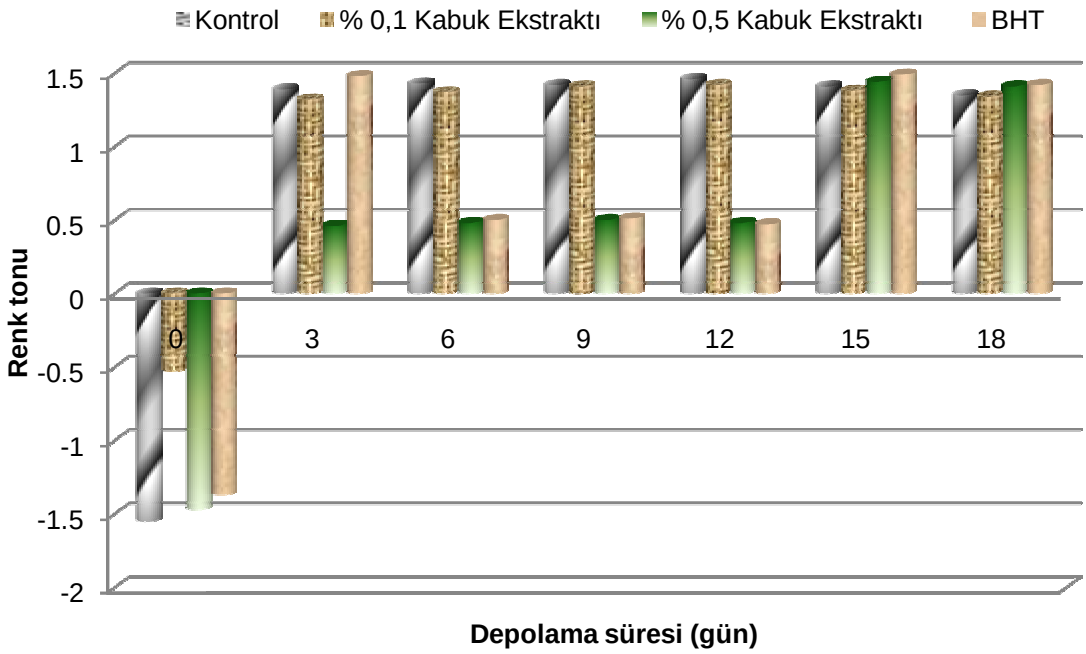
karşılaştırma testi ile değerlendirilmiş olup sonuçlar Çizelge 4.34'de ve bununla ilgili grafik ise Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.34. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Tonu (Hue) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	-1,55±0,00^{a}	-0,53±1,72^{a}	-1,47±0,07^{a}	-1,37±0,06^{a}
3	1,39±0,03^{c}	1,32±0,06^{b}	0,46±1,71^{ab}	1,48±0,05^{b}
6	1,43±0,04^{cd}	1,37±0,10^{b}	0,48±1,71^{ab}	0,50±1,77^{ab}
9	1,42±0,05^{cd}	1,41±0,07^{b}	0,50±1,76^{ab}	0,51±1,79^{ab}
12	1,46±001^{d}	1,42±0,09^{b}	0,48±1,76^{ab}	0,47±1,76^{ab}
15	1,41±0,04^{cd}	1,38±0,06^{b}	1,44±0,08^{b}	1,49±0,03^{b}
18	1,35±003^{c}	1,34±0,06^{b}	1,41±0,06^{b}	1,42±0,03^{b}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) göstermektedir

Renk ölçüm parametrelerinden olan *a** ve *b** değerleri kullanılarak hesaplanan renk tonu değerinin depolama süresince değişimine bakıldığında *a** ve *b** parametrelerinde olduğu gibi kontrol grubunun renk tonu değeri ilk gün -1,55'den depolamanın son günü 1,35'e yükselmiştir. % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grupta 3. günden sonra önemli düzeyde ($p>0,05$) bir değişim gözlenmeyip 1,32-1,34 değerleri bulunmuştur. % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grupta renk tonu değeri yükselmiş ve ilk gün -1,47 olan değer depolamanın son günü 1,41 olarak belirlenmiştir. Son olarak BHT eklenen grupta ise renk tonu değeri depolamanın 3. günü ve 18. günü arasında önemli oranda değişmemiştir. Benzer şekilde koruyucu maddeler (sorbitol/tokoferol) eklenip dondurulan yengeç etinin incelendiği bir çalışmada renk tonu değeri depolama sonunda kontrol grubundan farklı bulunmamıştır (Calder, 2003).



Şekil 4.13. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Renk Tonu (Hue) Değerinde Meydana Gelen Değişimler

4.2.2.3. Duyusal Parametrelerde Meydana Gelen Değişimler

Buzdolabında depolama süresince hem çiğ hem de pişirilmiş hamsi için duyusal değerlendirilme yapılmış ve ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

4.2.2.3.(1). Çiğ Hamside Duyusal Değişimler

Hamsilerin buzdolabında 18 günlük depolanması süresince çiğ olarak duyusal değerlendirilmelerine ait iki yönlü varyans analiz sonuçları Çizelge 4.35'de sunulmuştur.

Çizelge 4.35. Çiğ Hamsinin Duyusal Değerlendirilmesine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	6	385,937	145,375**
Uygulama grubu	3	92,488	34,839**
D.süresi x U.grubu	18	7,608	2,866**
Hata	56	2,655	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

İki yönlü varyans analizi sonucu değerlendirildiğinde, hem depolama süresinin hem de uygulama grubunun hamsinin duyusal kalitesini etkilediği belirlenmiştir. Depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmuştur (p<0,01). Buna göre tüm veriler Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur. Test sonuçları Çizelge 4.36'da ve bu sonuçlarla ilgili grafik ise Şekil 4.14'de verilmiştir.

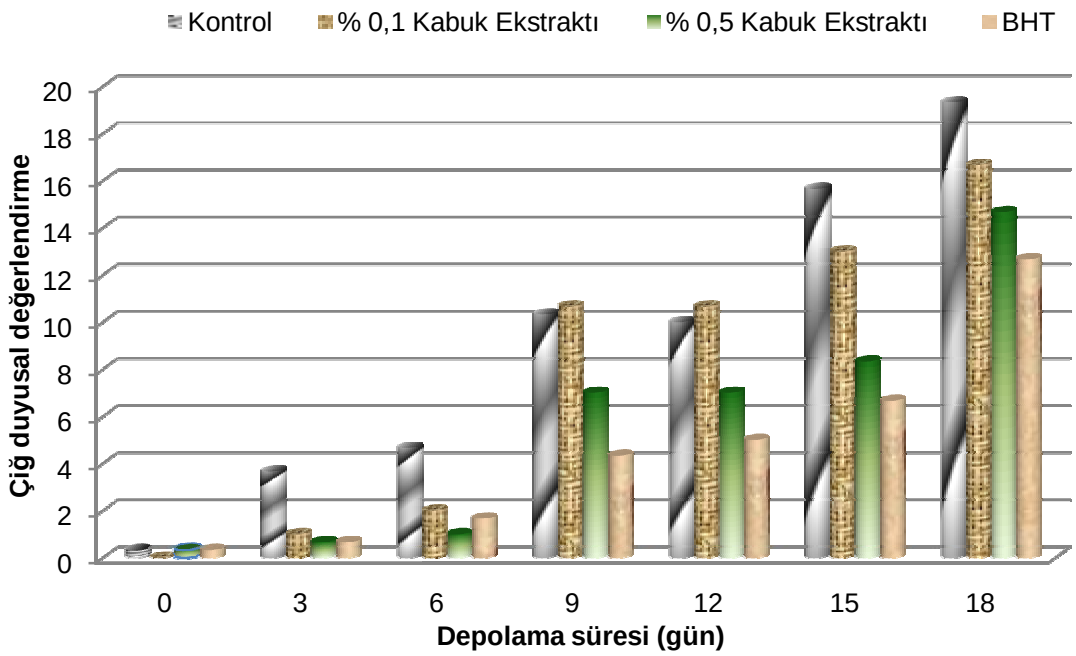
Çizelge 4.36. Çiğ Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Duyusal Değerlendirilmesinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	$0,33\pm0,57^{a,1}$	$0,00\pm0,00^{a,1}$	$0,33\pm0,57^{a,1}$	$0,33\pm0,57^{a,1}$
3	$3,66\pm0,57^{b,2}$	$1,00\pm1,00^{a,1}$	$0,66\pm1,15^{a,1}$	$0,66\pm0,15^{a,1}$
6	$4,66\pm1,52^{b,2}$	$2,00\pm0,00^{a,1}$	$1,00\pm0,00^{a,1}$	$1,66\pm0,57^{a,1}$
9	$10,33\pm1,52^{c,2}$	$10,66\pm0,57^{b,2}$	$7,00\pm3,00^{b,1}$	$4,33\pm0,57^{b,1}$
12	$10,00\pm2,64^{c,2}$	$10,66\pm4,04^{b,2}$	$7,00\pm3,00^{b,1}$	$5,00\pm1,73^{bc,1}$
15	$15,66\pm0,57^{d,3}$	$13,00\pm1,00^{b,2}$	$8,33\pm1,52^{b,1}$	$6,66\pm1,52^{c,1}$
18	$19,33\pm0,57^{e,3}$	$16,66\pm3,21^{c,23}$	$14,66\pm1,52^{c,12}$	$12,66\pm1,15^{d,1}$

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05) belirtmektedir

Farklı grup hamsilerin buzdolabında depolanması süresince çiğ olarak uygulanan duyusal değerlendirilmelerinde, ilk gün çok taze sınıfında değerlendirilen hamsiler, depolama süresine bağlı olarak tazelikleri önemli ölçüde (p<0,05) düşüş

göstermiştir. Kontrol ve % 0,1 kabuk ekstratı eklenen grubun başlangıç duyusal değerleri 0,00 ve 0,33 iken depolamanın 15. günü sırasıyla 15,66 ve 13,00 değerleri belirlenmiş olup duyusal açıdan ret edilmiştir. % 0,5 kabuk ekstraktı ve BHT eklenen grupların ise başlangıç değerleri 0,33'den depolamanın 18. günü 14,66 ve 12,66'ya yükselmiş ve ret edilmiştir. Soğuk ortamda muhafaza edilen değişik balık türlerinin duyusal değerlendirmeleri ile ilgili farklı çalışmalar mevcuttur. Örneğin soğukta (+4°C) depolanan çiğ gökkuşağı alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) duyusal değerlendirmesi sonucunda, 0. günde balığın 'ekstra kalite'de olduğu görülmüş, depolamanın 4. günüde 'iyi', 7. ve 9. günlerde 'pazarlanabilir', 11. ve 14. günlerde 'bozulmuş' olduğu belirlenmiştir (Metin, 1995).



Şekil 4.14. Çiğ Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Duyusal Değerlendirmesinde Meydana Gelen Değişimler

Sonuçta, depolamanın son günü duyusal açıdan en iyi grup BHT olmuş ve bunu % 0,5 oranında kabuk ekstraktı içeren grup takip etmiştir. BHT'nin ve karides kabuğu ekstraktının hamsinin duyusal değerlendirmesi üzerine olumlu etkileri görülmekte ve bu bulgular kimyasal ve fiziksel sonuçlar ile paralellik göstermektedir.

4.2.2.3.(2). Pişirilmiş Hamside Duyusal Değişimler

Pişirilmiş hamsinin duyusal değerlendirilmesinde, görünüş, koku, lezzet, doku yapısı ve genel beğeni parametreleri dikkate alınmıştır. Bu parametreler ayrı ayrı değerlendirilmiş olup duyusal değerlendirme depolamanın 15. gününe kadar devam ettirilmiştir.

4.2.2.3.(2).(a). Görünüş

Buzdolabında depolamanın 15 günlük süresinde hamsi gruplarına görünüş için verilen puanların istatistik değerlendirmesi Çizelge 4.37'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.37. Hamsinin Görünüş Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	5	45,947	35,572**
Uygulama grubu	3	5,125	3,968*
D.süresi x U.grubu	15	1,303	1,009
Hata	48	1,292	

** p<0,01 düzeyinde önemli, *p<0,05 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Yapılan istatistiki değerlendirme sonucunda, görünüş parametresi üzerine depolama süresinin (p<0,01) ve uygulama grubunun (p<0,05) önemli düzeyde etkisinin olduğu görülmektedir. Depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyon önemli bulunmamıştır. Görünüşe ait değerler, Duncan çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.38'de; bu sonuçlarla ilgili grafik ise Şekil 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.38. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Görünüş Değerinde Meydana Gelen Değişimler

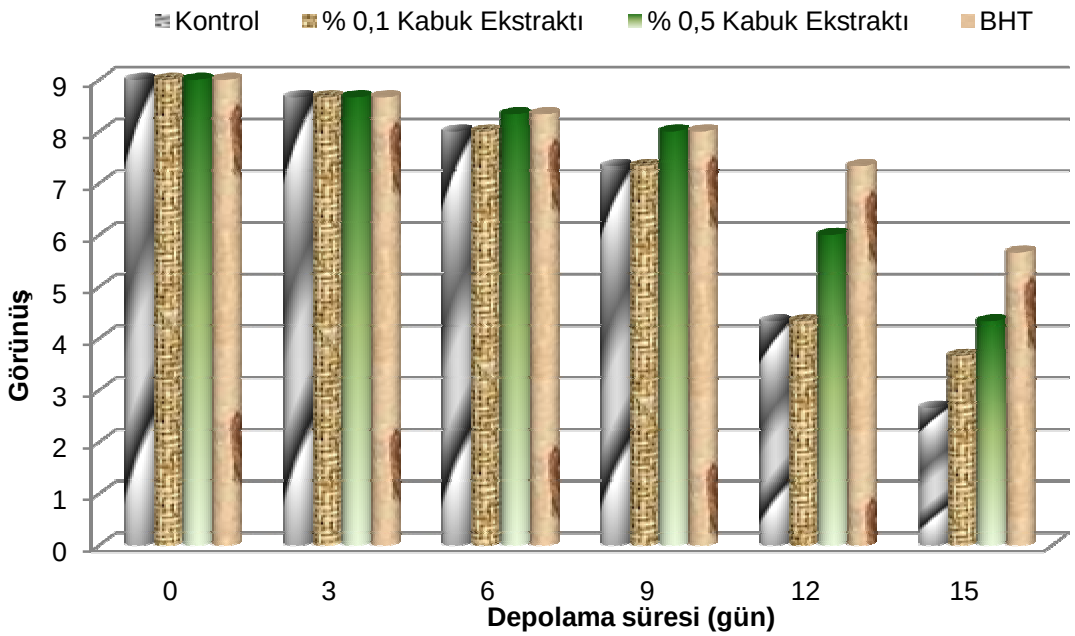
Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	9,00±0,00^{b,1}	9,00±0,00^{b,1}	9,00±0,00^{b,1}	9,00±0,00^{b,1}
3	8,66±0,57^{b,1}	8,66±0,57^{b,1}	8,66±0,57^{b,1}	8,66±0,57^{b,1}
6	8,00±1,73^{b,1}	8,00±1,73^{b,1}	8,33±1,15^{b,1}	8,33±1,15^{b,1}
9	7,33±2,08^{b,1}	7,33±2,08^{b,1}	8,00±1,73^{b,1}	8,00±1,73^{b,1}
12	4,33±1,15^{a,1}	4,33±1,15^{a,1}	6,00±1,00^{a,12}	7,33±0,57^{ab,2}
15	2,66±0,57^{a,1}	3,66±1,15^{a,12}	4,33±0,57^{a,23}	5,66±0,57^{a,3}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) belirtmektedir

Hamsinin buzdolabında depolanması süresince görünüş kriterine verilen puanların ortalamalarına bakıldığında, depolamanın ilk 9 günü tüm gruplarda depolama süresine bağlı bir değişim gözlenmezken, depolamanın 12. günü önemli düşüşler belirlenmiştir ($p<0,05$).

Tüm grupların görünüş değerleri ilk gün 9,00 iken, depolamanın son günü kontrol grubunda, 2,66; % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grupta 3,66; % 0,5 oranında kabuk ekstraktı içeren grupta 4,33 ve BHT eklenen grupta 5,66 olarak kaydedilmiştir (Çizelge 4.38).

Pişirilmiş hamsi gruplarının değerlendirilmesinde, 1-9 skalası kullanılmış olup bu skalada; 7-9, “çok iyi”, 4-6,9, “iyi” ve “1-3,9” ise “bozulmuş” olarak değerlendirilmektedir. Bu değerlendirmeye göre, kontrol ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren gruplar, depolamanın ilk 9 günü ‘çok iyi; 12. günü ‘iyi’; 15. günü ise ‘bozulmuş” olarak değerlendirilmişlerdir. % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grup ise depolamanın ilk 9 günü “çok iyi”, 12. ve 15. günleri ise ‘iyi’ sınıfına girmiştir Son olarak BHT eklenen grup ise depolamanın ilk 12 günü ‘çok iyi’ kalite özelliğini korumuş, 15. gün ise ‘iyi’ olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.15. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Görünüş Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Sonuç olarak, hamsi uygulama grupları arasında görünüş bakımından genel bir kıyaslama yapıldığında, depolamanın ilk günlerinde önemli bir fark gözlenmezken ($p>0,05$), depolamanın son günlerinde panelistlerce BHT eklenen grubun diğer gruplara göre daha fazla tercih edildiği, BHT eklenen grubu sırasıyla, % 0,5 ve % 0,1 kabuk ekstraktı eklenen grupların ve kontrol grubunun takip ettiği tespit edilmiştir (Şekil 4.15).

4.2.2.3.(2).(b). Koku

Hamsi gruplarının buzdolabında depolanmasının 15 günlük sürecinde koku değerlerini belirlemek amacıyla verilen puanlara ait iki yönlü varyans analiz sonuçları Çizelge 4.39'da verilmiştir.

Çizelge 4.39. Hamsinin Koku Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	5	59,781	33,366**
Uygulama grubu	3	3,977	2,220
D.süresi x U.grubu	15	0,810	0,452
Hata	48	1,792	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Duyusal değerlendirmeler içerisinde koku değerine verilen puanların istatistiki değerlendirilmesi incelendiğinde koku üzerine sadece depolama süresinin etkili olduğu, uygulama grubunun önemli (p>0,05) bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyonda önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.39). Duncan çoklu karşılaştırma testi ile değerlendirilmiş olup sonuçlar Çizelge 4.40'da, ilgili grafik ise Şekil 4.16'da sunulmuştur.

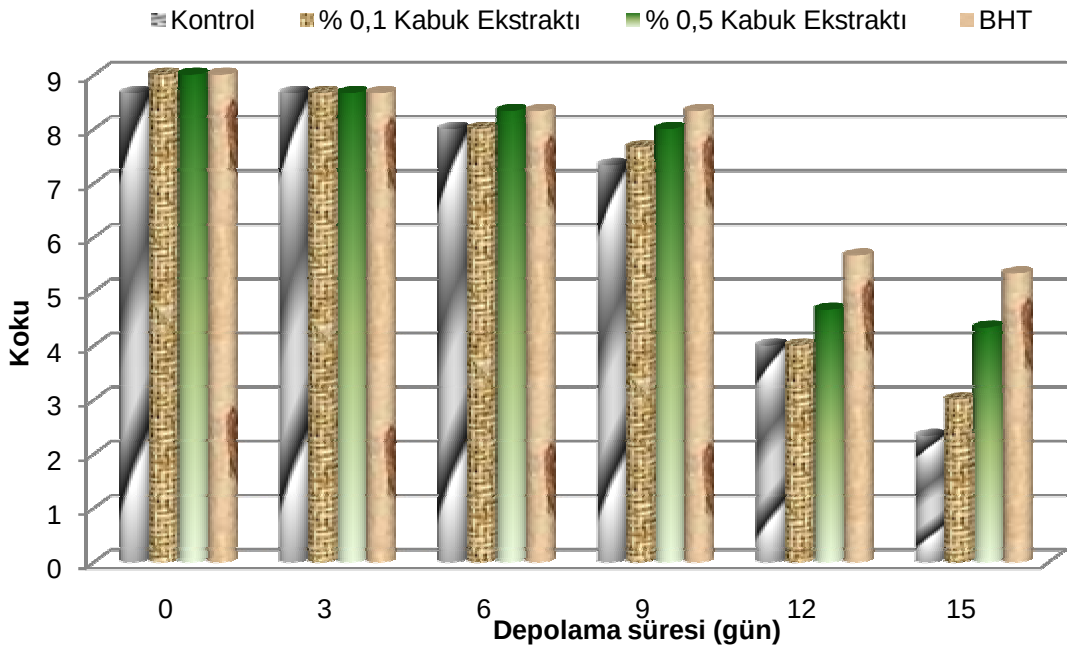
Çizelge 4.40. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Koku Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	$8,66\pm0,57^{b}$	$9,00\pm0,00^{b}$	$9,00\pm0,00^{b}$	$9,00\pm0,00^{b}$
3	$8,66\pm0,57^{b}$	$8,66\pm0,57^{b}$	$8,66\pm0,57^{b}$	$8,66\pm0,57^{b}$
6	$8,00\pm1,73^{b}$	$8,00\pm1,73^{b}$	$8,33\pm1,15^{b}$	$8,33\pm1,15^{b}$
9	$7,33\pm2,08^{b}$	$7,66\pm1,52^{b}$	$8,00\pm1,73^{b}$	$8,33\pm1,15^{b}$
12	$4,00\pm2,00^{a}$	$4,00\pm2,00^{a}$	$4,66\pm1,52^{a}$	$5,66\pm2,30^{a}$
15	$2,33\pm0,57^{a,1}$	$3,00\pm1,73^{12}$	$4,33\pm1,52^{12}$	$5,33\pm0,57^{a,2}$

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05) göstermektedir

Tüm gruplarda, depolama süresinin ilk 9 günü önemli düzeyde bir değişim olmazken (p>0,05), depolamanın 12. günü belirgin bir düşüş (p<0,05) gözlenmiştir. Yine tüm gruplarda 12. ve 15. günler arasında önemli bir değişim olmamıştır (p>0,05). Kontrol grubunun koku değeri 8,66'dan depolamanın 15. günü 2,33'e; %

0,1 ve 0,5 kabuk ekstraktı içeren ve BHT içeren grupların koku değerleri başlangıçta 9,00 iken 15. gün sırasıyla 3,00'a; 4,33'e ve 5,33'e düşüş göstermiştir (Çizelge 4.40).



Şekil 4.16. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Koku Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Depolamanın ilk 9 gününde koku kriteri bakımından tüm gruplar "çok iyi" olarak değerlendirilmişlerdir. Kontrol grubu ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren gruplar 12. gün "iyi", 15. gün "bozulmuş" olarak değerlendirilmişlerdir. % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grup ve BHT eklenen grup ise 15. gün "iyi" kalite özelliğini korumuştur.

4.2.2.3.(2).(c). Lezzet

Hamsilerin buzdolabında depolanmasının 15 günlük sürecinde lezzette meydana gelen değişimler panelistler tarafından değerlendirilmiş ve istatistik analiz sonuçları Çizelge 4.41'da verilmiştir.

Çizelge 4.41. Hamsinin Lezzet Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	5	62,989	55,990**
Uygulama grubu	3	5,148	4,576**
D.süresi x U.grubu	15	1,026	0,912
Hata	48	1,125	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

Çizelge 4.41'de görüldüğü gibi hem depolama süreleri hem de uygulama grupları lezzeti önemli ölçüde (p<0,01) etkilemiştir. Depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyon önemli bulunmamıştır. Verilen tüm puanlar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile kıyaslanmış ve sonuçlar Çizelge 4.42'de sunulmuştur.

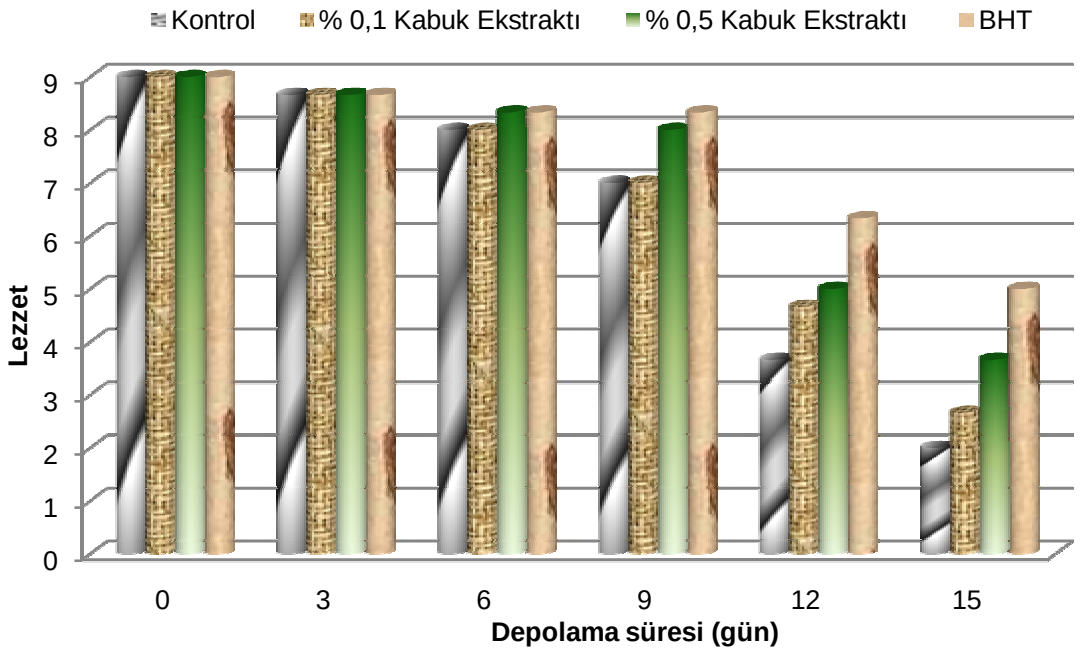
Çizelge 4.42. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Lezzet Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	$9,00\pm0,00^{b}$	$9,00\pm0,00^{b}$	$9,00\pm0,00^{b}$	$9,00\pm0,00^{b}$
3	$8,66\pm0,57^{b,1}$	$8,66\pm0,57^{b,1}$	$8,66\pm0,57^{b,1}$	$8,66\pm0,57^{b,1}$
6	$8,00\pm1,73^{b,1}$	$8,00\pm1,73^{b,1}$	$8,33\pm1,15^{b,1}$	$8,33\pm1,15^{b,1}$
9	$7,00\pm2,00^{b,1}$	$7,00\pm2,00^{b,1}$	$8,00\pm1,73^{b,1}$	$8,33\pm1,15^{b,1}$
12	$3,66\pm0,57^{a,1}$	$4,66\pm0,57^{a,1}$	$5,00\pm1,00^{a,1}$	$6,33\pm0,57^{a,2}$
15	$2,00\pm1,00^{a,1}$	$2,66\pm0,57^{a,12}$	$3,66\pm0,57^{a,23}$	$5,00\pm1,00^{a,3}$

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05) belirtmektedir

Önceki duyusal parametrelere paralel olarak, tüm grupların lezzet değerlerinde depolama süresinin ilk 9 günü önemli düzeyde bir değişim olmazken (p>0,05), depolamanın 12. günü lezzet değerlerinde belirgin bir düşüş (p<0,05) gözlenmiştir. Yine tüm gruplarda depolamanın 12. ve 15. günleri arasında önemli bir fark tespit edilmemiştir (p>0,05). Kontrol, % 0,1 ve 0,5 kabuk ekstraktı içeren ve BHT içeren grupların lezzet değerleri depolamanın başlangıcında 9,00 iken, depolamanın 15. günü sırasıyla 2,00; 2,66; 3,66 ve 5,00 olarak bulunmuştur. Lezzette

gözlenen bu önemli düşüşün sebebi, balıkta depolamanın ilerleyen günlerinde oluşan lipit oksidasyonudur. Lipit oksidasyonunun derecesini belirlemede duyusal değerlendirmeye önem verilmekte ve duyusal olarak algılanan acılaşma tadı depolama süresiyle birlikte artmaktadır (Soyer, 1995).



Şekil 4.17. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Lezzet Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Tüm gruplar depolamanın ilk 9 günü lezzet parametresi bakımından ‘çok iyi’ olarak değerlendirilmişlerdir. Kontrol grubu lezzet açısından 12. gün reddedilirken, % 0,1 ve % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen gruplar 15. gün sınırı aşmışlardır. BHT eklenen grup ise depolamanın 15. gününde “iyi” özelliğini korumuştur. Sonuç olarak lezzet bakımından en iyi grubun BHT grubu olduğu, bunu sırasıyla % 0,5 ve % 0,1 kabuk ekstraktı eklenen grupların ve en son kontrol grubunun takip ettiği belirlenmiştir.

4.2.2.3.(2).(d). Doku Yapısı

Buzdolabında 15 günlük depolama sürecinde farklı grup hamsilerde meydana gelen doku yapısındaki değişimlere ait istatistik sonuçları Çizelge 4.43'de sunulmuştur.

Çizelge 4.43. Hamsinin Doku Yapısı Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	5	49,914	40,839**
Uygulama grubu	3	2,236	1,830
D.süresi x U.grubu	15	0,558	0,457
Hata	48	1,222	

** p<0,01 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

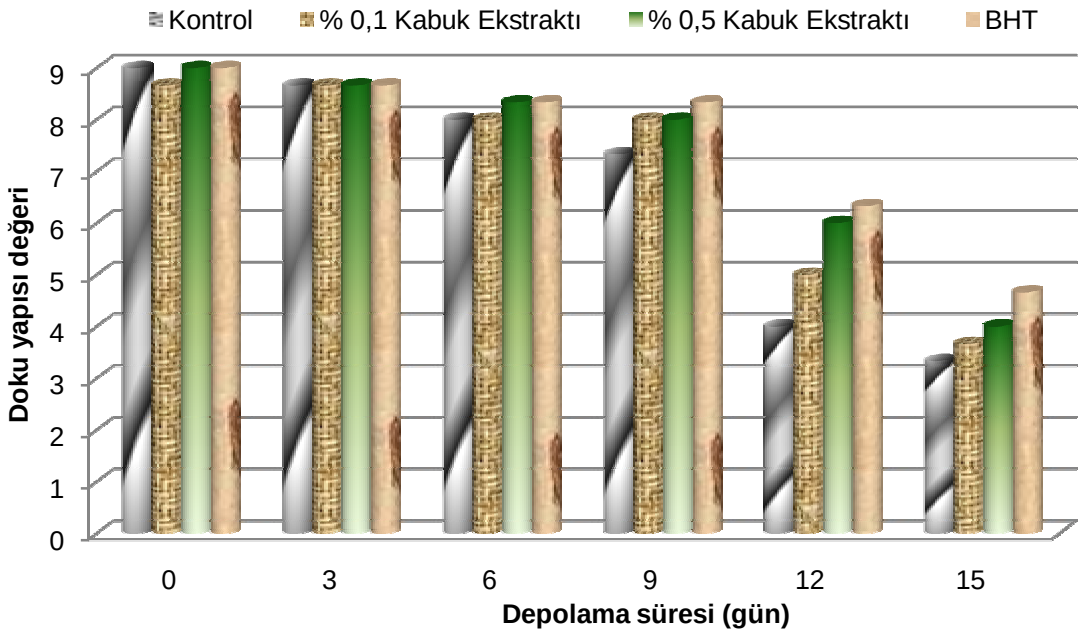
Hamsilerde doku yapısına verilen puanların iki yönlü varyans analizleri sonuçları incelendiğinde, depolama süresinin balıkların doku yapısını önemli düzeyde (p<0,01) etkilediği, uygulama grubunun ise doku yapısı üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Depolama süresi ve uygulama grubu arasında interaksiyon önemli bulunmamıştır. Doku yapısına ait veriler ve Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.44'de bununla ilgili grafik ise Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.44. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Doku Yapısı Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	9,00±0,00^{b}	8,66±0,57^{b}	9,00±0,00^{c}	9,00±0,00^{c}
3	8,66±0,57^{b}	8,66±0,57^{b}	8,66±0,57^{c}	8,66±0,57^{c}
6	8,00±1,73^{b}	8,00±1,73^{b}	8,33±1,15^{c}	8,33±1,15^{c}
9	7,33±2,08^{b}	8,00±1,00^{b}	8,00±1,00^{c}	8,33±0,57^{c}
12	4,00±0,00^{a}	5,00±1,00^{a}	6,00±1,00^{b}	6,33±0,57^{b}
15	3,33±1,15^{a}	3,66±1,73^{a}	4,00±2,30^{a}	4,66±0,57^{a}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları (p<0,05) göstermektedir

Panelistler tarafından hamsilerin doku yapısına verilen puanlar değerlendirildiğinde, diğer duyusal parametrelere paralel olarak tüm grupların doku yapısında ilk 9 gün önemli bir değişim olmazken, 12. gün düşüşler gözlenmeye başlamıştır ($p<0.05$). Depolamanın 15. günü, kontrol grubunda, % 0,1, % 0,5 kabuk ekstraktları ve BHT eklenen gruplarda doku yapısına verilen puanlar sırasıyla 3,33; 3,66; 4,00 ve 4,66 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Doku Yapısı Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Depolamanın ilk 9 günü "çok iyi" olarak değerlendirilen tüm gruplar, 12. gün "iyi" özelliklerini korumuşlardır. Depolamanın 15. günü % 0,5 kabuk ekstraktı ve BHT eklenen gruplar "iyi" olarak değerlendirilirken, diğer gruplar ret noktasına ulaşmışlardır.

4.2.2.3.(2).(e). Genel Kabul Edilebilirlik

Panelistler tarafından buzdolabında 15 günlük depolama süresince değerlendirilen genel kabul edilebilirlik puanları istatistiksel olarak incelenmiş ve Çizelge 4.45'de sunulmuştur.

Çizelge 4.45. Hamsinin Genel Kabul Edilebilirlik Değerine Ait İki Yönlü Varyans Analiz Sonuçları

	S.D.	K.O.	F
Depolama süresi	5	73,392	67,746**
Uygulama grubu	3	3,569	3,295*
D.süresi x U.grubu	15	0,747	0,690
Hata	48	1,083	

** p<0,01 düzeyinde önemli, *p<0,05 düzeyinde önemli, S.D. (Serbestlik Derecesi), K.O. (Kareler ortalaması), F (F değeri)

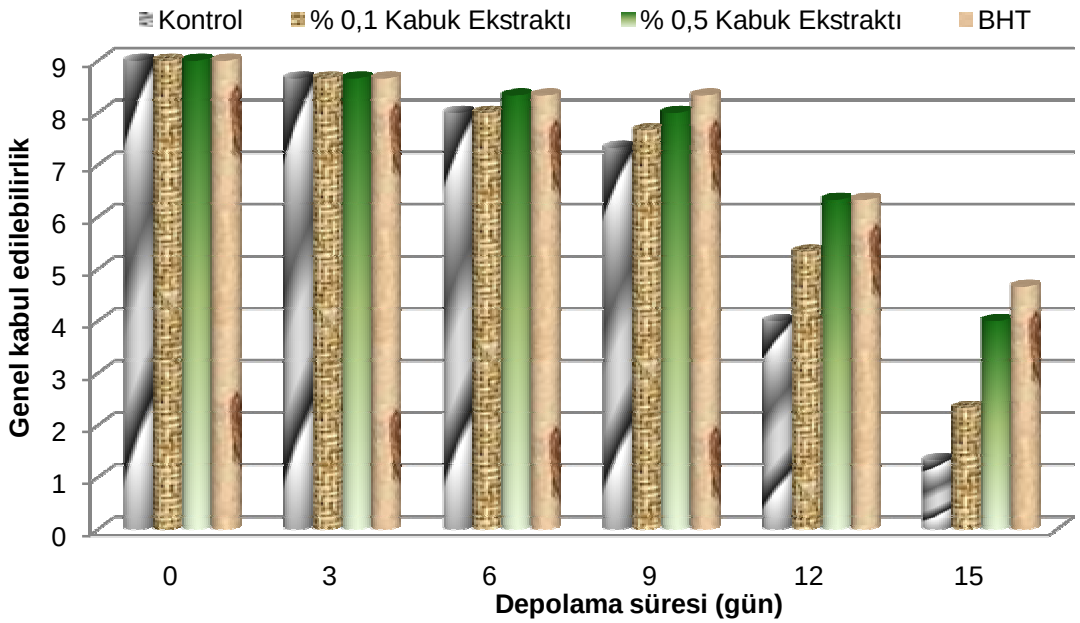
Duyusal değerlendirme sonuçlarına göre depolama süresi p<0,01 düzeyinde, farklı uygulama grupları ise p<0,05 düzeyinde hamsinin genel kabul edilebilirliğini etkilemiştir. Depolama süresi ve uygulama grubu arasındaki interaksiyon önemli bulunmamıştır. Genel kabul edilebilirliğe ait puanların Duncan çoklu karşılaştırması Çizelge 4.46'da, ilgili grafik ise Şekil 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.46. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Genel Kabul Edilebilirlik Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Günler	Kontrol	% 0,1 Kabuk Ekstraktı	% 0,5 Kabuk Ekstraktı	BHT
0	9,00±0,00^{c}	9,00±0,00^{c}	9,00±0,00^{c}	9,00±0,00^{c}
3	8,66±0,57^{c,1}	8,66±0,57^{c,1}	8,66±0,57^{c,1}	8,66±0,57^{c,1}
6	8,00±1,73^{c,1}	8,00±1,73^{c,1}	8,33±1,15^{c,1}	8,33±1,15^{c,1}
9	7,33±2,08^{c,1}	7,66±1,52^{c,1}	8,00±1,73^{bc,1}	8,33±1,15^{c,1}
12	4,00±1,00^{b,1}	5,33±0,57^{b,2}	6,33±0,57^{b,2}	6,33±0,57^{b,2}
15	1,33±0,57^{a,1}	2,33±1,15^{a,1}	4,00±1,00^{a,2}	4,66±0,57^{a,2}

± Standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda yer alan rakamlar üzerinde üstsel olarak gösterilen harfler günler arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$); aynı satırda yer alan rakamlar üzerindeki sayılar ise gruplar arasındaki istatistikî farklılıkları ($p<0,05$) belirtmektedir

Tüm grup hamsilerin genel kabul edilebilirlik puanları incelendiğinde, depolama süresince önemli düzeyde ($p<0,05$) düşüşler gözlenmiştir. Tüm gruplarda 9,00 olan başlangıç genel kabul değeri, depolamanın 15. günü kontrol grubu, % 0,1 ve % 0,5 kabuk eksraktı ve BHT içeren gruplarda sırasıyla, 1,33, 2,33, 4,00 ve 4,66 değerlerine düşüş göstermiştir (Çizelge 4.46).



Şekil 4.19. Hamsinin Buzdolabında Depolanması Süresince Genel Kabul Edilebilirlik Değerinde Meydana Gelen Değişimler

Genel kabul edilebilirlilik kriteri dikkate alınarak yapılan duyusal değerlendirmenin sonucunda, panelistler ilk 9 gün tüm grupları "çok iyi" olarak değerlendirirken, 12. gün "iyi" olarak değerlendirmişlerdir. Depolamanın 15. günü kontrol grubu ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren grup reddedilirken, % 0.5 kabuk ekstraktı ve BHT eklenen gruplar "iyi" olarak değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, pişirilmiş hamsilerin görünüş, koku, lezzet, doku yapısı ve genel kabul edilebilirlilik kriterleri genel olarak değerlendirildiğinde kontrol grubu ve % 0,1 kabuk ekstraktı eklenen gruplar buzdolabında depolamanın 15. günü kabul edilebilirlik sınırını aşarken, BHT ve % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen gruplar 15. gün kabul edilebilir durumdadırlar. Mevcut duyusal sonuçlar, diğer analiz sonuçları ile paralellik göstermektedir. Mevcut çalışmaya benzer olarak, yarı kızartılmış kefal (*Mugil capito*) balığı filetolarına yer fesleğeni ve kekik gibi doğal maddelerin uygulandığı bir çalışmada, balıkların buzdolabında (4±1°C) 16 gün saklanması süresince duyusal analizler yapılmış ve bu maddelerin koruyucu etkileri araştırılmıştır. % 2,5 ve % 5'lik yer fesleğeni ve kekik içeren grupların duyusal olarak diğer gruplardan daha iyi durumda olduğu ve duyusal olarak en iyi puanı % 5 oranında kekik ve yer fesleğeni uygulanan grupların aldığı bildirilmektedir (Yasin ve Abou-Taleb, 2007).

Hamsilerin buzdolabında depolanması süresince özellikle lipitlerde ve proteinlerde meydana gelen değişimler duyusal parametreleri etkilemekte ve istenmeyen görünüş, koku, lezzet ve doku yapısı ortaya çıkmaktadır. Bugüne kadar balıkların soğuk ortamlarda muhafazası süresince meydana gelen duyusal değişimlere dair birçok çalışma yapılmış ve oldukça farklı sonuçlar bulunmuştur. Bu farklılığın ana sebeplerinin panalistlerin değerlendirme şekli, balığın saklanma koşulları ve balığın türü olduğu düşünülmektedir. Farklı çalışmalarda, buzda depolanan iç organları çıkartılmamış levrek (*Dicentrarchus labrax*) balıklarının hem taze hem de pişirilmiş olarak yapılan duyusal değerlendirmesinde, saklama süresinin 19 gün (Kyrana ve Lougovois, 2002) ve 12-13 gün (Taliadourou ve ark., 2003) olduğu bildirilmiştir. Naylon polyester poşetlerde vakumsuz olarak paketlenip buzdolabında depolanan sazan (*Cyprinus carpio*) filetoları duyusal değerlendirme sonucunda 16. günden sonra tüketilemez olarak değerlendirilmiş olup, vakum paketlemenin duyusal

parametreler üzerine önemli düzeyde etkisinin olduğu belirtilmiştir (Khalil ve Mansour, 1998). Diğer taraftan Pons-Sánchez-Cascado ve ark. (2006), buzda depoladıkları hamsinin duyusal değerlendirmesini hem taze hem de pişirilmiş olarak yapmışlar ve duyusal olarak raf ömrünün 7 gün olduğunu tespit etmişlerdir.

Sonuç olarak, buzdolabında muhafaza edilen farklı grup hamsilerin hem çiğ hem de pişirilmiş duyusal değerlendirme sonuçları bütün olarak değerlendirildiğinde, ticari antioksidanlardan BHT uygulamasının en başarılı sonucu verdiği görülmektedir. BHT grubunu sırasıyla % 0,5 ve % 0,1 oranında kabuk ekstraktı içeren gruplar ve kontrol grubunun takip ettiği bu çalışmada tespit edilmiştir. Ayrıca duyusal değerlendirme sonuçları diğer kimyasal ve fiziksel analiz sonuçlarıyla paralellik göstermiş olup, tüm değerlendirmelerde ticari antioksidana ek olarak karides kabuğundan elde edilen doğal ekstraktında alternatif koruyucu olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Su ürünleri atıkları ülkemizde değerlendirilmezken diğer ülkelerde yan sanayi hammaddesi haline gelmiştir. Mevcut çalışma ile su ürünleri atıklarının değerlendirilmesi amaçlanmış, böylece hem ekonomiye kazanç sağlanması hem de bu atıkların çevreye verdiği zararın önlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada, atık durumundaki karides kabuklarından elde edilen ekstraktın, ülkemizde avcılığı en fazla yapılan hamsinin buzdolabı koşullarında saklanması süresince kimyasal, fiziksel ve duyusal parametrelerine olan etkileri araştırılmıştır.

- Araştırmada öncelikle kırmızı dev karidesin toplam atık ve ekstrakt verimleri hesaplanmıştır. Toplam atık oranı % 63,73 olarak bulunurken, bu atığın % 9,33'ünü kabuk, % 54,40'nı baş kısmı oluşturmuştur. Ekstrakt verimi ise % 1,32 olarak tespit edilmiştir.

- Kırmızı dev karides kabuk ekstraktının ve ticari antioksidan olan BHT'nin antioksidan aktiviteleri araştırılmış ve kıyaslanmıştır. Kabuk ekstraktının antioksidan aktivitesi % 45,84 bulunurken, BHT'nin antioksidan aktivitesi % 98,64 olarak tespit edilmiştir. DPPH yöntemi ile yapılan analizler sonucunda, BHT'nin antioksidan aktivitesi kabuk ekstraktınınkinden yaklaşık iki kat daha fazla bulunmuştur.

- Kabuk ekstraktının toplam fenolik madde içeriği incelenmiş ve 17,87 mg/100 g kabuk propil gallat eş değeri olarak belirlenmiştir.

- Kırmızı dev karides kabuklarının toplam karotenoyit miktarı 203,10 mg/kg olarak ölçülmüştür.

- Mevcut çalışmanın ikinci aşamasında, laboratuara gelen taze hamsilerin ham protein, lipit, su ve ham kül miktarları araştırılmış, sırasıyla % 17,74; % 4,52; % 77,14 ve % 1,10 olarak tespit edilmiştir.

- Taze hamsilerin yağ asitleri profiline bakıldığında, temel yağ asitlerinin; C14:0 (miristik asit), C16:0 (palmitik asit), C18:0 (stearik asit), C16:1n-7 (palmitoleik asit), C18:1n-9 (oleik asit), C20:5n-3 (EPA) ve C22:6n-3 (DHA) olduğu belirlenmiştir. Toplam doymuş yağ asidi oranı % 41,87, toplam tekli doymamış yağ asidi oranı % 21,56, toplam çoklu doymamış yağ asidi oranı % 36,55 olarak saptanmıştır. n3/n6 oranının ise 3,13 olduğu tespit edilmiştir.

- Hamsilerin ilk gün TVB-N, TBA, peroksit, serbest yağ asitleri, pH, *L**, *a**, *b**, renk tonu ve renk parlaklığı değerleri incelendiğinde balıklar taze olarak incelenmiştir.

- Buzdolabında muhafaza edilen hamsilerin kalite değişimleri, kimyasal, fiziksel ve duyusal olmak üzere 3 farklı parametrede belirli periyotlarla değerlendirilmiştir.

- Önemli kimyasal analiz yöntemlerinden biri olan TVB-N değeri, uygulama gruplarından (kabuk ekstraktı ve BHT) ve depolama süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde ($p<0,01$) etkilenmiştir. Depolama süresince en düşük TVB-N değeri; BHT eklenen grupta tespit edilirken, bunu % 0,5 ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren gruplar takip etmiştir. En yüksek TVB-N değeri ise kontrol grubunda belirlenmiştir. Bu sonuçlar, hem BHT'nin hem de karides kabuğu ekstraktının TVB-N değeri üzerindeki olumlu etkilerini göstermiştir.

- Balık yağında lipit oksidasyonunun bir göstergesi olan TBA analiz sonuçlarına bakıldığında, BHT ve kabuk ekstraktı eklenen balık gruplarında lipit oksidasyonu gecikmiştir. Depolama süresince, kontrol grubunun ve % 0,1 kabuk ekstraktı eklenen grubun TBA değerlerinin, diğer iki gruba göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

- Balıkların yağlarında meydana gelen bozulmayı belirlemek amacıyla yapılan peroksit ve serbest yağ asitleri analizlerinin sonuçları incelendiğinde, depolama süresince kontrol grubunda meydana gelen artışın diğer gruplardan fazla olduğu görülmüştür.

- Depolama süresince yağ asitlerindeki değişimler incelenmiş olup, uygulama grubunun ve depolama süresinin etkisi ayrı değerlendirilmiştir. Kontrol ve % 0,1 kabuk ekstraktı eklenen gruplarda, toplam doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitlerinde depolama süresince yüzdesel artışlar ve azalışlar gözlenmiştir. % 0,5 kabuk ekstraktı ve BHT eklenen gruplarda ise, toplam doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitlerinin depolama süresinin sonunda önemli değişim göstermediği gözlenmiştir ($p>0,05$).

- Fiziksel analizlerden pH ve renk ölçüm analizleri uygulanmıştır. pH değeri tüm gruplarda önce bir miktar düşmüş ve daha sonra zamana bağlı olarak yükselişe geçmiştir. Depolama sonunda özellikle kontrol ve % 0,1 kabuk ekstraktının eklendiği gruplarda tüketilebilirlik sınırı aşılmıştır. pH değeri bakımından en iyi gruplar BHT ve % 0,5 kabuk ekstraktı eklenen grup olmuştur. Renk ölçüm değerlerinde (*L*, a*, b*),* bunlardan hesaplanan renk parlaklığı (Chroma) ve renk tonu (Hue) değerlerinde oldukça değişik sonuçlar elde edilmiştir.

- Araştırmada duyusal değerlendirme, çiğ ve pişirilmiş balıkta olmak üzere 2 grupta yürütülmüştür. Panelistler tarafından çiğ örnekte yapılan duyusal değerlendirme sonucunda, BHT grubu daha çok beğeni toplamış ve bunu % 0,5 kabuk ekstraktı içeren grup takip etmiştir. Pişirilmiş örneklerin duyusal değerlendirmesinde ise, görünüş, koku, lezzet, doku yapısı ve genel kabul edilebilirlik parametreleri bakımından BHT ve % 0,5 oranında kabuk ekstraktı içeren grupların, kontrol ve % 0,1 kabuk ekstraktı içeren gruplara göre daha fazla beğeni topladığı belirlenmiştir.

- Tüm çalışma sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, kullanılan kabuk ekstraktının, hamsinin buzdolabında depolaması süresince kaliteyi olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Özellikle depolanması sorun olan gıdalar içerisinde ilk sıralarda yer alan su ürünlerinin farklı yöntemlerle muhafazası mutlaka daha ayrıntılı bir şekilde araştırılmalıdır.

- Su ürünleri kabuk atıklarının en iyi değerlendirildiği alan kitin ve kitosan üretimidir. Özellikle kitosan birçok sektörde çok geniş kullanım alanına sahiptir. Mevcut çalışmada da ekstrakt elde edildikten sonra geriye kalan kabuk posasının etanolü tam uçurulup kitosan üretimi ile ilave bir kazanç sağlama olanağı vardır. Bu sayede atıkların tamamen değerlendirilmesi sağlanacak ve çevreye verilen zarar engellenecektir.

- Sonuçta, ülkemizde su ürünleri işleme fabrikalarında yüksek potansiyele sahip olan karides kabuk atıklarının değerlendirilmesinin ve böylece ülke ekonomisine kazandırılmasının faydalı olacağı umulmaktadır.

- Mevcut çalışma sonuçlarına ek olarak, ileride yapılacak çalışmaların da ışığı altında, karides kabuğu ekstraktının sanayide kullanımı söz konusu olabilecektir.

- Su ürünlerinin depolanmasında meydana gelen lipit oksidasyonu, sentetik antioksidanlar ile önlenmektedir. Günümüzde, bilinçli tüketicilerin sentetik katkı maddeleri yerine doğal koruyucu katkı maddelerine yönelmesi, doğal kaynakların araştırılması çalışmalarına oldukça hız kazandırmıştır. Bundan dolayı, birçok ülkede yasaklanan ticari antioksidanların yerini ülkemizde de doğal ekstraktlar almalıdır.

- Ayrıca bugüne kadar gerek ülkemizde gerekse yurt dışında bu konu ile ilgili çalışma sayısının çok kısıtlı olması, mevcut çalışmanın önemini artırmıştır. Bundan dolayı elde edilen sonuçların, ileride yapılacak olan diğer kabuklu türleri ile ilgili çalışmalara ışık tutacağı umulmaktadır. Bu yüzden ülkemizde önemli potansiyele sahip olan karides türlerinin atıklar ile ilgili daha ayrıntılı çalışılması, değerlendirilmesi ve ekonomiye kazandırılması mutlaka yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

AKHTAR, P., GRAY, J. I., BOOREN, A. M., and GARLING, D. L., 1998. Effect of Dietary Components and Surface Application of Oleoresin Rosemary on Lipid Stability of Rainbow Trout *(Oncorhynchus mykiss)* Muscle During Refrigerated and Frozen Storage. Journal of Food Lipids,5:43-58.

AL-BANDAK, G., TSİRONİ, T., TAOUKIS, P., and OREOPOULOU, V., 2009. Antimicrobial and Antioxidant Activity of *Majorana syriaca* in Yellowfin Tuna. International Journal of Food Science and Technology, 44:373-379.

ALTUĞ, T., 2001. Gıda Katkı Maddeleri. Meta Basım, ISBN 975-97408-0-X, Bornova-İzmir.

ANTONOCOPOULUS, N., 1973. Bestmmung des Flüchhtigen Basensticktoofs., 224-225. In: Ludorf, W., Meyer, V.; Fische und Fischerzeugnisse, Aulage Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg.

AOAC, 1990. Official Methods of Analysis 15th. Ed. Association of the Official Analytical Chemists. Washington, DC, USA.

AOCS, 1990. Official Method Cd 8-53. Peroxide Value, Acetic Acid-Chloroform Method. In *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*; AOCS Press: Champaign, IL.

ARTÜZ, M. L., 2005. Türkiye Denizlerinde Bulunan Karides Türleri Üzerine Etüt. Zoo-Natantia, Publications Scientifiques, 22s.

AUBOURG, S. P., PÉREZ-ALONSO, F., and GALLARDO, J. M., 2004. Studies on rancidity inhibition in frozen horse mackerel (*Trachurus trachurus*) by citric and ascorbic acids. European Journal of Lipid Science and Technology, 232–240.

BABBITT, J. K., LAW, D. K., and CRAWFORD, D. L., 1976. Improved Acceptance and Shelf Life of Frozen Minced Fish with Shrimp. Journal of Food Science, 41(1):35.

BANDARRA, N. M., BATISTA, I., NUNES, M. L., EMPIS, J. M., and CHRISTIE W. W., 1997. Seasonal Changes in Lipid Composition of Sardine (*Sardine pilchardus*). Journal of Food Science, 62:40-42.

BENNOUR, M., MARRAKCHI, A., BOUCHRITI, N., HAMAMA, A., and OUADAA, M., 1991. Chemical and Microbiological Assessments of Mackerel (*Scomber scombrus*) Stored in Ice. Journal of Food Protection, 54(10):784, 789-792.

BILGIN, S., ERDEM, M.E., ve DUYAR, H.A., 2006. Pişmiş ve Çiğ Olarak Buzdolabı Sıcaklığında Muhafaza Edilen Kahverengi Karidesin, *Crangon Crangon* (Linnaeus, 1758), Kimyasal Kalite Değişimleri. Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Der., 18(2):171-179.

BINSAN, W., BENJAKUL, S., VISESSANGUAN, W., ROYTRAKUL, S., FAITHONG, N., TANAKA, M., and KISHIMURA, H., 2008a. Composition, Antioxidative and Oxidative Stability of Mungoong, A Shrimp Extract Paste, From the Cephalothorax of White Shrimp. Journal of Food Lipids, 15:97-118.

BINSAN, W., BENJAKUL, S., VISESSANGUAN, W., ROYTRAKUL, S., TANAKA, M., and KISHIMURA, H., 2008b. Antioxidative Activity of Mungoong, an Extract Paste, from the Cephalothorax of White Shrimp (*Litopenaeus vannamei*). Food Chemistry, 106:185-193.

BLIGH, E. G., and DYER, W. J., 1959. A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification, Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, 37:911-917.

BORAN, G., 2004. Balık Yağı Kalitesinin Depolama Sıcaklığına ve Süresine Bağlı Değişimi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

BOSTAN, K., ALDEMİR, T., ve AYDIN, A., 2007. Kitosan ve Antimikrobiyal Aktivitesi. Türk Mikrobiyal Cem Dergisi, 37(2):118-127.

BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M. E., and BERSET, C., 1995. Antioxidative Activity of Phenolic Composition of Commercial Extracts of Sage and Rosemary. LWT–Food Science and Technology, 28:25–30.

CALDER, B. L., 2003. The Use of Polyphosphates to Maintain Yield and Quality of Whole Cooked, Cryogenically Frozen Lobster (*Homarus americanus*) and the Use of Sorbitol and Tocopherol to Maintain Quality of Whole Cooked,

Cryogenically Frozen Crab (*Cancer irroratus*). The University of Maine, PhD Thesis, USA.

CHAOUQY, N. E., GALLARDO, J. M., MARRAKCHI, A. E., and AUBOURG, S., 2008. Lipid Damage Development in Anchovy (*Engraulis ancrasicholus*) Muscle during Storage under Refrigerated Conditions. Grasas Y Aceites, 59(4):309-315.

CHAROENVUTTITHAM, P., SHI, J., and MITTAL., G. S. 2006. Chitin Extraction from Black Tiger Shrimp (*Penaeus monodon*) Waste Using Organic Acids. Separation Science and Technology, 41:1135-1153.

CHIEN, P. J., SHEU, F., HUANG, W. T., and SU, M. S., 2007. Effects of Molecular Weight of Chitosans on Their Antioxidative Activities in Apple Juice. Food Chemistry, 102(4):1192-1198.

CHOL, S. P., 2005. Stability and Quality of Fish Oil During Typical Domestic Application. The United Nations University, Fisheries Training Programme, Final Project.

COWARD-KELLY, G., AGBOGBO, F.K., and HOLTZAPPLE, M.T., 2006. Lime Treatment of Shrimp Head Waste for the Generation of Highly Digestible Animal Feed. Bioresource Technology, 97:1515-1520.

ÇAKLI, Ş., KILINÇ, B., DINÇER, T., and TOLASA, S., 2008. Shelf Life of New Culture Specie (*Diplodus puntazzo*) in Refrigerator. Journal of Muscle Foods, 19:315-332.

ÇELİK, M. ve KÜÇÜKGÜLMEZ, A., 2007. Taze Balıkta Kalite ve Kalite Değişimleri. FAO Balıkçılık Teknik Not, Nobel Yayın Çeviri No:1240.

DAJSIPUN, A., SUWONSICHON, T., WORAWATTANAMATEEKUL, W., IMPRAKHON, P., and LERTSIRI, S., 2000. An Antioxidant from Black Tiger Shrimp Shell Waste and Application in Food Product. 12. Annual Meeting of the Thai Society for Biotechnology "Biotechnology: Impacts & Trends" 1-3 November 2000, Kanchanaburi, Thailand.

DARMADJI, P., and IZUMIMOTO, M., 1994. Effect of Chitosan in Meat Preservation. Meat Science, 38:243-254.

DEMİRCİ, M. and ORAK, H. H., 1999. Farklı Soğutma Ortamları ve -12 °C'de Depolanan İstavrit Balığında (*Trachurus trachurus*) Meydana Gelen Kalite Değişimleri. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 23:143–150.

DİLER, A., ve ATAŞ, Ş., 2003. Antalya Bölgesinden Avlanan *Penaeus semisulcatus* De Haan 1884'un Mikrobiyolojik ve Kimyasal Kalitesi ile Et Verimi. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 27:497-503.

DUMAN, S.S., ve ŞENEL, S., 2004. Kitosan ve Veteriner Alandaki Uygulamaları. Veteriner Cerrahi Dergisi, 10(3-4):62-72.

DUARTE DE HOLANDA, H., and NETTO, F.M., 2006. Recovery of Components from Shrimp (*Xiphopenaeus kroyeri*) Processing Waste by Enzymatic Hydrolysis. Journal of Food Science, 71(5):298-303.

DYERBERG, J., and BANG, H. O., 1979. Haemostatic Functions and Platelet Polyunsaturated Fatty Acids in Eskimos. Lancet, 2:433-435.

EKANAYAKE, P.M., LEE, Y.D., and LEE, J., 2004. Antioxidant Activity of Flesh and Skin of *Eptatretus burgeri* (Hag fish) and *Enedrias nebulosus* (White spotted eel). Food Science and Technology International, 10(3):171-177.

EKANAYAKE, P.M., PARK, G.T., LEE, Y.D., KIM, S.J., JEONG, S.C., and LEE, J., 2005. Antioxidant Potential of Eel (*Anguilla japonica* and *Conger myriaster*) Flesh and Skin. Journal of Food Lipids, 12:34-47.

ERKAN, N., 2002. Soğukta Depolanan Bazı Balık Cinslerinde Kullanılan Koruyucu Katkı Maddelerinin Raf Ömrüne Etkisi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

ERSOY, B., 2001. Karabalık (*Clarias gariepinus* BURCHELL, 1822) ve Sarıbenli (*Barbus luteus* HECKEL, 1843) Köftelerinin Dondurularak Muhafazası Süresince Oluşan Duyusal, Fiziksel ve Kimyasal Değişikliklerin İncelenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

FAZEL, M., SAHARI, M.A., and BARZEGAR, M., 2009. Comparison of Tea and Sesame Seed Oils As Two Natural Antioxidants In A Fish Oil Model System

by Radical Scavenging Activity. International Journal of Food Science and Nutrition, 60(7):567-576.

GAGNE, N., 1993. Production of Chitin and Chitosan from Crustacean Waste and Their Use as a Food Processing Aid. Master Thesis, Department of Food Science and Agricultural Chemistry, McGill University, Montreal, Canada.

GENÇ, Y., 2007. Son 20 Yılda Türkiye'deki Hamsi Avcılığı. SÜMAE Yunus Araştırma Bülteni, 7(2):4-7.

GILDBERG, A., and STENBERG, E., 2001. A New Process for Advanced Utilisation of Shrimp Waste. Process Biochemistry, 36:809-812.

GLADYSHEV, M. I., SUSHCHIK, N. N., KRAVCHUK, E. S., IVANOVA, E. A., AGEEV, A. V., and KALACHEVA, G. S., 2005. Seasonal Changes in the Standing Stock of Essential Polyunsaturated Fatty Acids in the Biomass of Phyto and Zoobenthos on a Littoral Station of the Yenisei River. Doklady Biological Sciences 403:267-268.

GOPAKUMAR, K., and NAIR, M.R., 1975. Lipid Composition of Five Species of Indian Prawn. Journal of Science Food and Agriculture, 26:319-325.

GÖKOĞLU, N., METIN, S., BAYGAR, T., ÖZDEN, Ö., and ERKAN, N.,1999. Farklı Sıcaklıklarda Depolanan Kalamardaki (*Loligo vulgaris,* Lamarck) Kalite Değişimlerinin İncelenmesi. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 23:511-514.

GÜLÇİN, İ., 2007. Comparison of Invitro Antioxidant and Antiradical activities of L-tyrosine and L-Dopa. Amino Acids, 32:431-438.

GÜLYAVUZ, H., and ÜNLÜSAYIN, M., 2008. Su Ürünleri İşleme Teknolojisi. Akdeniz Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Antalya.

GÜNER, S., DINCER, B., ALEMDAG, N., COLAK, A., and TÜFEKÇİ, M., 1998. Proximate Composition and Selected Mineral Content of Commercially Important Fish Species from the Black Sea. Journal of Science Food and Agriculture, 78:337-342.

HAMRE, K., LIE, Ø., and 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.

HEALY, M., GREEN, A., and HEALY, A., 2003. Bioprocessing of Marine Crustacean Shell Waste. Acta Biotechnology, 23 (2-3): 151-160.

HİSAR, Ş.A., HİSAR, O., ALAK, G. ve YANIK, T., 2008. Isırgan Otunun Gökkuşağı Alabalık (*Oncorhynchus mykiss*) Filetolarının Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkileri. 1. Ulusal Alabalık Sempozyumu, 14-16 Ekim 2008, Isparta.

HONGPATTARAKERE, T., and RIYAPHAN, O., 2008. Effect of Deacetylation Conditions on Antimicrobial Activity of Chitosans Prepared from Carapace of Black Tiger Shrimp (*Penaeus monodo*n). Songklanakarin Journal of Science and Technology, 30(1):1-9.

HUANG, C. H., and WENG, Y. M., 1998. Inhibition of Lipid Oxidation in Fish Muscle by Antioxidant Incorporated Polyethylene Film. Journal of Food Processing and Preservation, 22:199-209.

HUANG, Y. W., LOW, I., HUANG, C. Y., and CHUNG, K. T., 1994. Effect of Tannic Acid, Gallic Acid, and Propyl Gallate on Storage Life of Catfish. Proceedings Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americans. University of Florida, Gainesville, FL.

HUNTER, B. J., and ROBERTS, D. C. K., 2000. Potential Impact of the Fat Composition of Farmed Fish on Human Health. Nutrition Research, 20:1047-1058.

IAFMM, 1987. Recommended Method for the Determination of the Free Fatty Acid Content in Fish Oil. International Association of Fish Meal Manufacturers. Fish oil Bulletin. No.21, May 1987. Hertfordshire, EN6 3AR.

IBRAHIM, H. M., SALAMA, M. F., and EL-BANNA, H. A., 1999. Shrimp's Waste: Chemical Composition, Nutritional Value and Utilization. Nahrung, 43(6):418-423.

ICHIHARA, K., SHIBAHARA, A., YAMAMOTO, K., and NAKAYAMA, T., 1996. An Improved Method for Rapid Analysis of the Fatty Acids of Glycerolipids. Lipids, 31:535–539.

JAO, C. H., and KO, W. C., 2002. 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) Radical Scavenging by Protein Hydrolyzates from Tuna Cooking Juice. Fisheries Science, 68:430-435.

JEON, Y. J., KAMIL, J. Y. V. A., and SHAHIDI, F., 2002. Chitosan as an Edible Invisible Film for Quality Preservation of Herring and Atlantic cod. Journal of Agriculture of Food Chemistry, 50:5167-5178.

KAITARANTA, J. K., 1992. Control of Lipid Oxidation in Fish Oil with Various Antioxidative Compounds. Journal of the American Oil Chemists' Society, 69(8):810-813.

KAMIL, J. Y. V. A., JEON, Y. J., and SHAHIDI, F., 2002. Antioxidative Activity of Chitosans of Different Viscosity in Cooked Comminuted Flesh of Herring (*Clupea harengus*). Food Chemistry, 79:69-77.

KARAKOLTSIDIS, P. A., ZOTOS, A., and CONSTANTINIDES, S. M., 1995. Composition of the Commercially Important Mediterranean Finfish, Crustaceans and Mollusks. Journal of Food Composition and Analysis, 8:258-273.

KAYA, Y., and TURAN, H., 2008. Fatty Acids Composition of Anchovy (*Engraulis encrasicholus* L. 1758) oil Produced in Sinop-Turkey. Journal of Fisheries Sciences, 2(5):693-697.

KELEBEK, H., CANBAŞ, A., and SELLİ, S., 2008. Determination of Phenolic Composition and Antioxidant Capacity of Blood Orange Juices Obtained from cvs. Moro and Sanguinello (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) Grown in Turkey. Food Chemistry, 107:1710-1716.

KILINC, B., 2009. Microbiological, Sensory and Color Changes of Anchovy (*Engraulis encrasicholus*) Patties during Refrigerated Storage. Journal of Muscle Foods, 20:129-137.

KIM, K. W., and THOMAS, R. L., 2007. Antioxidative Activity of Chitosans with Varying Molecular Weights. Food Chemistry, 101:308-313.

KHALIL, A. H., and MANSOUR, E., 1998. Control of Lipid Oxidation in Cooked and Uncooked Refrigerated Carp Fillets by Antioxidant and Packaging Combinations. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46:1158-1162.

KHANAFARI, A., SABERI, A., AZAR, M., VOSOOGHI, G. H., JAMILI, S. H., and SABBAGHZADEH, B., 2007. Extraction of Astaxanthin Esters from Shrimp Waste by Chemical and Microbial Methods. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 4(2):93-98.

KÖSE, S., and ERDEM, M. E., 2004. An Investigation of Quality Changes in Anchovy (*Engraulis encrasicolus*, L. 1758) Stored at Different Temperatures. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 28:575-582.

KUMLU, M., 2001. Karides, Istakoz ve Midye Yetiştiriciliği. Ç.Ü. Su Ürünleri Fakültesi Ders Kitabı No:6, 25-26s.

KYRANA, V. R., and LOUGOVOIS, V. P., 2002. Sensory, Chemical and Microbiological Assessment of Farm-raised European Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) Stored in Melting Ice. International Journal of Food Science and Technology, 37:319-328.

LANG, K., 1979. Der Flüchtige Basenstichstoff (TVB-N) bei im Binnenland in der Verkehr Gebracheten Frichen Seefischen, Archiev für Lebensmittelhygiene, 30:215-217.

LEGER, C., BERGOT, P., LUKUET, P., FLANZY, J., and MEUROT, J., 1977. Specific Distribution of Fatty Acids in the Triglicerides of Rainbow Trout Adipose Tissue. Influence of temperature. Lipids, 12:538-543.

LI, S. J., SEYMOUR, T. A., and MORRISSEY, M. T., 1994. Isolation of a Natural Antioxidant from Shrimp Waste. Ch. 17 in Natural Antioxidants and Their Uses of Foods. American Chemical Society: Washington DC.

LI, S. J., SEYMOUR, T. A., KING, A. J., and MORRISSEY, M. T., 1998. Color Stability and Lipid Oxidation of Rockfish as Affected by Antioxidant from Shrimp Shell Waste. Journal of Food Science, 63(2):438–441.

LIMA DOS SANTOS, C., JAMES, D., and TEUTSCHER, F., 1981. Guidelines for Chilled Fish Storage Experiments. FAO Fisheries Technical Paper, p.210.

LIN, H., JIANG, J., XUE, C., ZHANG, B., and XU, J., 2003. Seasonal Changes in Phospholipids of Mussel (*Mytilus edulis* Linne). Journal of the Science of Food and Agriculture, 83:133-135.

LIU, N., CHEN, X. G., PARK, H. J., LIU, C. G., LIU, C. S., MENG, X. H., and YU, L. J., 2006. Effect of MW and Concentration of Chitosan on Antibacterial Activity of *Escherichia coli*. Carbohydrate Polymers, 64:60-65.

MAIRESSE, G., THOMAS, M., GARDEUR, J., and BRUN-BELLUT, J., 2006. Effects of Geographic Source, Rearing System, and Season on the Nutritional Quality of Wild and Farmed *Perca fluviatilis.* Lipids, 41(3):221-229.

METİN, S., 1995. Taze ve Soğukta Depolanan Gökkuşağı Alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) Fiziksel ve Kimyasal Parametrelerinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri İşleme Teknolojisi Programı. Doktora Tezi.

MYTILINEOU, CH., KAVADAS, S., POLITOU, C.-Y., KAPIRIS, K., TURSI, A., and MAIORANO P., 2006. Catch Composition on Red Shrimps' (*Aristaeomorpha foliacea* and *Aristeus antennatus*) Grounds in the Eastern Ionian Sea. Hydrobiologia, 557:155–160.

NAM, K.C., and AHN, D.U., 2003. Use of Antioxidants to Reduce Lipid Oxidation and Off-odor Volatiles of Irradiated Pork Homogenates and Patties. Meat Science, 63(1):1-8.

NAZNIN, R., 2005. Extraction of Chitin and Chitosan from Shrimp (*Metapenaeus monoceros*) Shell by Chemical Method. Pakistan Journal of Biological Sciences, 8(7):1051-1054.

NAWAR, W. W., 1985. Lipids. Food Chemistry, (7^{th} ed.) OR Fennema (Ed.), Marcel Deckker, Inc., New York, pp.139-244.

NO, H. K., KIM., S. H., LEE, S. H., PARK, N. Y., and PRINYAWIWATKUL, W., 2006. Stability and Antibacterial Activity of Chitosan Solutions Affected by Storage Temperature and Time. Carbohydrate Polymers, 65:174-178.

OLGUNOĞLU, İ. A., 2007. Marine Edilmiş Hamside (*Engraulis engrasicholus* L., 1758) Duyusal, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Değişimler. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

ÖZDAMAR, K., 2002. Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi 1. Yayın No 1. Eskişehir.

ÖZDEN, Ö., 2005. Changes in Amino Acid and Fatty Acid Composition During Shelf-Life of Marinated Fish. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85:2015-2020.

PASQUEL, L.J., and BABBITT, J. K., 1991. Isolation and Partial Characterization of a Natural Antioxidant from Shrimp (*Pandalus jordani*). Journal of Food Science, 56(1):143–145.

PAULUS, K., ZACHARIAS, R., ROBINSON, L., and GEIDEL, H., 1979. Kritische Betrachtungen Zur "Bewetenden Prüfung Mit Skale" Als Einem Wesentlichen Verfahren Der Sensorichen Analyse. LWT-Food Science and Technology, 12(1):52-61.

PAZOS, M., GALLARDO, J.M., TORRES, J.L., and MEDINA, I., 2005. Activity of Grape Polyphenols as Inhibitors of the Oxidation of Fish Lipids and Frozen Fish Muscle. Food Chemistry, 92(3):547-557.

PAZOS, M., GONZÁLEZ, M.J., GALLARDO, J.M., TORRES, J.L., and MEDINA, I., 2005. Preservation of the Endogenous Antioxidant System of Fish Muscle by Grape Polyphenols during Frozen Storage. European Food Research and Technology, 220:514-519.

PERALTA, E. M., HATATE, H., WATANABE, D., KAWABE, D., MURATA, H., HAMA, Y., and TANAKA, R., 2005. Antioxidative Activity of Philippine Salt-fermented Shrimp and Variation of Its Constituents during Fermentation. Journal of Oleo Science, 54(10):553-558.

PONS-SÁNCHEZ-CASCADO, S., VIDAL-CAROU, M.C., NUNES, M.L., and VECIANA-NOGUÉS, M.T., 2006. Sensory Analysis to Assess the Freshness of Mediterranean Anchovies (*Engraulis encrasicholus*) Stored in Ice. Food Control, 17:564-569.

RAMANATHAN, L., and DAS, N.P., 1992. Studies on the Control of Lipid Oxidation in Ground Fish by Some Polyphenolic Natural Products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40:17-21.

RIBEREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A., and DUBOURDIEAU, D., 2000. Handbook of Enology, Volume II: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments. John Wiley and Sons Ltd., England.

ROLLER, S., and COVILL, N., 1999. The Antifungal Properties of Chitosan in Laboratory Media and Apple Juice. International Journal of Food Microbiology, 47:67-77.

ROLLER, S., and COVILL, N., 2000. The Antimicrobial Properties of Chitosan in Mayonnaise and Mayonnaise-Based Shrimp Salads. Journal of Food Protection, 63(2):202-209.

SACHINDRA, N. M., BHASKAR, N., and MAHENDRAKAR, N. S., 2005. Carotenoids in Different Body Components of Indian Shrimps. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85:167-172.

SACHINDRA, N. M., BHASKAR, N., and MAHENDRAKAR, N. S., 2006. Recovery of Carotenoids from Shrimp Waste in Organic Solvents. Waste Management, 26:1092-1098.

SAĞLIK, S., and IMRE, S., 2001. n3-Fatty Acids in Some Fish Species from Turkey. Journal of Food Science, 66:210-212.

SAITO, H., and NAKAMURA, K., 1990. Antioxidative Effect of Sesamol on Fish Oil Oxidation. Nippon Suisan Gakkaishi, 56(11):1893.

SALLAM, K. I., 2007. Antimicrobial and Antioxidant Effects of Sodium Acetate, Sodium Lactate, and Sodium Citrate in Refrigerated Sliced Salmon. Food Control, 18:566-575.

SANCHEZ-MORENO, C., LARRAURI, J. A., and SAURA-CALIXTO, F., 1998. A Procedure to Measure the Antiradical Efficiency of Polyphenols. Journal of the Science of Food and Agriculture, 76:270–276.

SARKARDEI, S., and HOWELL, N. K., 2007. Effect of Natural Antioxidants on Stored Freze-Dried Food Product Formulated Using Horse Mackerel (*Trachurus trachurus*). International Journal of Food Science and Technology, 43(2):309-315.

SATHIVEL, S., and HIMELBLOOM, B. H., 2005. Effects of Chitosan on the Quality of Fish Filet and Fish Oil. IFT Annual meeting, July 15-20-New Orleans, Louisiana.

SATHIVEL, S., LIU, Q., HUANG, J., and PRINYAWIWATKUL, W., 2007. The Influence of Chitosan Glazing on the Quality of Skinless Pink Salmon

(*Oncorhynchus mykiss*) Fillets during Frozen Storage. Journal of Food Engineering, 83(3): 366-373.

SCHIEDT, K., and LIAAEN-JENSEN, S., 1995. Isolation and Analysis. In: Britton, G., Liaaen-Jensen, S., Pfander, H. (Eds), Carotenoids, vol 1A, p.81. Basel, Switzerland.

SCHUBRING, R., and MEYER, C., 2006. Ice Storage of Fish, New Aspects: Comparison Between Flake Ice and Stream Ice – Part I: Sardine (*Sardine pilchardus*). Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 102(9):405-415.

SCHORMULLER, J., 1968. Handbuch der Lebensmittelchemie (Band HI/2). Berlin: Springer

SELMI, S., and SADOK, S., 2008. The Effect of Natural Antioxidant (*Thymus vulgaris* Linnaeus) on Flesh Quality of Tuna (*Thunnus thynnus* (Linnaeus)) during Chilled Storage. Pan-American Journal of Aquatic Sciences, 3(1):36-45.

SEO, S.W., 2006. Depolymerization and Decolorization of Chitosan by Ozone Treatment. Chung-Ang University, Master Thesis.

SERDAROĞLU, M., and FELEKOĞLU, E., 2005. Effects of Using Rosemary Extract and Onion Juice on Oxidative Stability of Sardine (*Sardina pilchardus*) Mince. Journal of Food Quality, 28:109-120.

SEYMOUR, T. A., LI, S. J., and MORRISSEY, M. T., 1996. Characterization of a Natural Antioxidant from Shrimp Shell Waste. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44:682-685.

SHAHIDI, F., 2000. Antioxidants in Food and Food Antioxidants. Nahrung, 44(3):158-163.

SHAHIDI, F., and SYNOWIECKI, J., 1991. Isolation and Characterization of Nutrients and Value-added Products from Snow Crab (*Chinoecetes opilio*) and (*Pandalus borealis*) Processing Discards. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 39:1527-1532.

SHAHIDI, F., ARACHCHI, J. K. V., and JEON, Y. J., 1999. Food Applications of Chitin and Chitosan. Trends in Food Science & Technology, 10:37–51.

SHAHIDI, F., KAMİL, J., JEON, Y. J., and KIM, S. K., 2002. Antioxidant Role of Chitosan in a Cooked Cod (*Gadus morhua*) Model System. Journal of Food Lipids, 9:57-65.

SILVA AFONSO, M., and SANT'ANA, L. S., 2008. Effects of Pretreatment with Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) in the Prevention of Lipid Oxidation in Salted Tilapia Fillets. Journal of Food Quality, 31:586-595.

SOYER, A., 1995. Dondurulmuş Kolyoz (*Scomber japonicus*) Balıklarında Lipit Oksidasyonu Üzerine Bazı Antioksidanların ve Vakum Paketlemenin Etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

ŞENGÖR, G. F., ÇELIK, U., and AKKUŞ, S., 2000. Buzdolabı Koşullarında Depolanan İstavrit Balığı (*Trachurus trachurus*, L. 1758)'nın Tazeliğinin ve Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 24:187-193.

TALIADOUROU, D., PAPADOPOULOS, V., DOMVRIDOU, E., SAVVAIDIS, I. N., and KONTOMINAS, M. G., 2003. Microbiological Chemical and Sensory Changes of Whole and Filleted Mediterranean Aquacultured Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) Stored in Ice. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83:1373-1379.

TANG, S., SHEEHAN, D., BUCKLEY, D.J., MORRISSEY, P.A., and KERRY, J.P., 2001. Anti-oxidant Activity of Added Tea Catechins on Lipid Oxidation of Raw Minced Red Meat, Poultry and Fish Muscle. International Journal of Food Science and Technology, 36:685-692.

TARLADGIS, B., WATTS, B.M., and YONATHAN, M., 1960. Distillation Method for Determination of Malonaldehyde in Rancidity Food. Journal of American Oil Chemistry and Society, 37(1):44-48.

TAŞKAYA, L., ÇAKLI, Ş., KIŞLA, D., and KILINÇ, B., 2003. Quality Changes of Fish Burger From Rainbow Trout During Refrigerated Storage. E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences, 20(1-2):147-154.

TEJADA, M., and DE LAS HERAS, C., 2007. Sensory Changes in Farmed Senegalese Sole (*Solea senegalensis*) During Ice Storage. Food Science and Technology International, 13(2):117-124.

TEKELİ, Y., and SEZGİN, M., 2007. *Centaurea carduiformis* (Peygamber çiçeği)'in Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi. SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 2(2).204-209.

TOZER, K. N., 2001. Quality Improvement and Shelf-life Extensıon of Fish Filets from Three Aquaculture Species. The Faculty of Graduate Studies of The University of Guelph, Master Thesis.

TSAI, G.J., and SU, W.H., 1999. Antibacterial Activity of Shrimp Chitosan Against *Escherichia coli*. Journal of Food Protection, 62 (3):239-243.

TSAI, G.J., SU, W.H., CHEN, H.C., and PAN, C.L., 2002. Antimicrobial Activity of Shrimp Chitin and Chitosan from Different Treatments and Applications of Fish Preservation. Fisheries Science, 68:170-177.

TSENG, Y.C., XIONG, Y.L., and WEBSTER, C.D., 2005. The Preservation of the Quality of the Muscle in Frozen Australian Red Claw Crayfish (*Cherax quadricarinatus*) by Pre-storage Anti-oxidant Dipping Treatments. International Journal of Food Science and Technology, 40:841-848.

TURHAN, S., EVREN, M., and YAZICI, F., 2001. Shelf-Life of Refrigerated Raw Anchovy (*Engraulis encrasicholus*) Patties. E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences, 18(3-4):391–398

TURHAN, S., and ÜSTÜN, N.Ş., 2006. Doğal Antioksidanlar ve Gıdalarda Kullanımları. Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu.

TURHAN, S., SAGIR, I., and TEMİZ, H., 2009. Oxidative Stability of Brined Anchovies (*Engraulis encrasicholus*) with Plant Extracts. International Journal of Food Science and Technology, 44:386-393.

TÜRKİYE İSTATİSTİK KURUMU (TÜİK), 2000-2009. Su Ürünleri İstatistikleri. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Ankara.

TÜRK GIDA KODEKSİ, 2008. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Müdürlüğü, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği.

UAUY, R., and VALENZUELA, A., 2000. Marine Oils: The Health Benefits of n-3 Fatty Acids. Nutrition, 16:680-684.

VARELTZIS, K., KOUFIDIS, D., GAVRIILIDOU, E., PAPAVERGOU, E., and VASILIADOU, S., 1997. Effectiveness of a Natural Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) Extract on the Stability of Filleted and Minced Fish During Frozen Storage. Z. Lebensm Unters Forsch A, 205:93-96.

VARLIK, C., ve HEPERKAN, D., 1990. Hamsinin Buzda Muhafazası, İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 4(1):223-228.

VARLIK, C., UĞUR, M., GÖKOĞLU, N., ve GÜN, H., 1993. Su Ürünlerinde Kalite Kontrol İlke ve Yöntemleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No:17, İstanbul.

VARLIK, C., BAYGAR, T., ÖZDEN, Ö., ERKAN, N., ve METIN, S., 2000. Soğukta Depolanan Karideslerin (*Parapenaeus longirostris*, LUCAS 1846) Bazı Duyusal, Fiziksel ve Kimyasal Parametrelerinin Belirlenmesi. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 24:181–185.

VINSON, J., HAO, Y., SU, X., and ZUBIK, L., 1998. Phenol Antioxidant Quantity and Quality in Foods: Vegetables. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46:3630-3634.

WODTKE, E., 1981. Temperature Adaptation of Biological Membranes. The Effects of Acclimation Temperature on the Unsaturation of the Main Neutral and Charged Phospholipids in Mitochondrial Membranes of the Carp (*Cyprinus carpio* L.). Biochemica Et Biophysica Acta, 640:698-709.

YANAR, Y., ve FENERCİOĞLU, H., 1999. Sazan (*Cyprinus carpio*) Etinin Balık Köftesi Olarak Değerlendirilmesi. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 23:361-365.

YANAR, Y., 2003. Doğu Akdeniz'de Yaşayan Yeşil Kaplan Karidesi (*Penaeus semisulcatus* De Haan, 1844) ve Benekli Karides (*Metapenaeus monoceros* Fabricus, 1789)'in Yağ Asidi, Amino Asit, Mineral Madde ve Karotenoyit İçeriklerinin Mevsime Bağlı Değişimleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

YANAR, Y., ÇELIK, M., and YANAR, M., 2004. Seasonal Changes in Total Carotenoid Contents of Wild Marine Shrimps (*Penaeus semisulcatus* and

Metapenaeus monoceros) Inhabiting the Eastern Mediterranean. Food Chemistry, 88:267-269.

YANAR, M., ERCEN, Z., HUNT, A.O., and BÜYÜKÇAPAR, H.M., 2008. The Use of Alfalfa, *Medicago sativa* as a Natural Carotenoid Source in Diets of Goldfish, *Carassius auratus*. Aquaculture, 284:196-200.

YASIN, N. M. N., and ABOU-TALEB, M., 2007. Antioxidant and Antimicrobial Effects of Marjoram and Thyme in Coated Refrigerated Semi Fried Mullet Fish Fillets. World Journal of Dairy & Food Sciences, 2(1):01-09.

YERLIKAYA, P., GÖKOĞLU, N., and URAN, H., 2005. Quality Changes of Fish Patties Produced from Anchovy during Refrigerated Storage. European Food Research and Technology, 220:287-291.

YERLİKAYA, P., 2008. Bazı Bitki Ekstraktlarının Dondurulmuş Palamut Balığı (*Sarda sarda*) Filetolarının Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Niteliklerine Etkisinin İncelenmesi. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

ZHENG, W., and WANG, S., 2001. Antioxidant Activity and Phenolic Compounds in Selected Herbs. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49:5165-5170.

ZLATANOS, S., and SAGREDOS, A. N., 1993. The Fatty Acid Composition of Some Important Mediterranean Fish Species. Fat Science Technology, 95:66-69.

ZLATANOS, S., and LASKARIDIS, K., 2007. Seasonal Variation in the Fatty Acid Composition of Three Mediterranean Fish–Sardine (*Sardina pilchardus*), Anchovy (*Engraulis encrasicholus*) and Picarel (*Spicara smaris*). Food Chemistry, 103:725-728.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Konya'nın Beyşehir ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Konya'nın Hüyük ilçesinde tamamladı. 1997 yılında Ç.Ü. Su Ürünleri Fakültesine girerek 2001 yılında Fakülte birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Anabilim Dalı, Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimini 2005 yılında tamamlayarak aynı bölümde doktora eğitimine başladı. 2005 yılında Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalının açmış olduğu araştırma görevlisi sınavını kazandı, halen aynı göreve devam etmektedir.