

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

**FARKLI DOĞAL KATKI MADDELERİ
KULLANILARAK HAZIRLANAN HAMSİ
MARİNATLARININ RAF ÖMRÜ SÜRELERİNİN
BELİRLENMESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

Fikret ÇAKIR
Su Ürünleri Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **22.10.2010**

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Fatma A. ÇOLAKOĞLU

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

FİKRET ÇAKIR tarafından **DOÇ. DR. FATMA A. ÇOLAKOĞLU** yönetiminde hazırlanan “**FARKLI DOĞAL KATKI MADDELERİ KULLANILARAK HAZIRLANAN HAMSİ MARİNATLARININ RAF ÖMRÜ SÜRELERİNİN BELİRLENMESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fatma A. ÇOLAKOĞLU

Danışman

Prof. Dr. Ali İŞMEN

Jüri Üyesi

Doç.Dr. Mustafa ÜNLÜSAYIN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Gülşen ULUKÖY

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Nermin BERİK

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 22/10/2010

Prof.Dr. İsmail TARHAN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Fikret ÇAKIR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde yardımları, önerileri ve araştırma boyunca gösterdiği ilgi ve sabrı için başta danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatma A. ÇOLAKOĞLU olmak üzere, Sayın Prof. Dr. Ali İŞMEN ve Sayın Yrd. Doç. Dr Nermin BERİK'e, laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Araş. Gör. Hasan Basri ORMANCI, Araş. Gör. İ.Ender KÜNİLİ, Yüksek Lisans öğrencilerinden Dilek KAHRAMAN, Ceyhun GENCER ve Merkez Araştırma Laboratuvarı çalışanlarından Uzman Gülen TÜRKER ve Uzman Bayram KIZILKAYA'ya, hammadde teminindeki yardımlarından dolayı Uysallar Balıkçılık ve Kocaman Balıkçılık firma yetkililerine, paketleme materyali temininde sağladığı kolaylıklar ve yardımlardan dolayı Üçsan Plastik ve Şişecam yetkililerine, tezin her aşamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen eşim Mukaddes ÇAKIR, oğlum Emre ÇAKIR ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fikret ÇAKIR

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AA:	Asetik asit
AAK:	Asetik asitli salamurasında hazırlanarak cam kavanozlarda paketlenen
AAP:	Asetik asitli salamurasında hazırlanarak plastik kaplarda paketlenen
AlCl ₃ :	Alüminyum klorür
AgNO ₃ :	Gümüş nitrat
Bib:	Biberiye ekstraktı ilaveli marinat grubu
Der:	Dereotu ekstraktı ilaveli marinat grubu
DPPH:	Serbest radikal giderme aktivitesi
FAO:	Food and Agriculture Organization
GAE:	Gallik asit eşleniği
GC/MS:	Gaz kromatografisi/Kütle spektrofotometrisi
HCl:	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄ :	Sülfirik asit
IC ₅₀ :	% 50lik inhibisyon konsantrasyonu
Kek:	Kekik ekstraktı ilaveli marinat grubu
Kon:	Kontrol grubu marinat
kob/g:	Koloni oluşturan birim/kg
M:	Molar
MEB:	Malt Extract Broth
MHA:	Mueller Hinton Agar
mg/ml:	Miligram/mililitre
mg/g:	Miligram/gram
mg MA/kg:	Miligram malonaldehid/kilogram
mm:	Milimetre
mmol O ₂ /kg:	Milimol oksijen/kilogram
NaOH:	Sodyum hidroksit
N:	Normal
nm:	Nanometre
PB:	Psikrofil bakteri

Shata:	Standart hata
ŞS:	Şarap sirkesi
ŞSK:	Şarap sirkeli salamurasında hazırlanarak cam kavanozlarda paketlenen
ŞSP:	Şarap sirkeli salamurasında hazırlanarak plastik kaplarda paketlenen
TAB:	Toplam aerobik mezofil bakteri
TBA:	Tiyobarbütirik asit
TMA-N:	Trimetilamin azotu
TÜİK:	Türkiye İstatistik Kurumu
TVB-N:	Toplam uçucu bazik azot
µl/l:	Mikrolitre/litre

ÖZET

FARKLI DOĞAL KATKI MADDELERİ KULLANILARAK HAZIRLANAN HAMSİ MARİNATLARININ RAF ÖMRÜ SÜRELERİNİN BELİRLENMESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Fikret ÇAKIR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Su Ürünleri Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fatma A. ÇOLAKOĞLU

22.10.2010, 163

Bu çalışmada, hamsi (*Engraulis engrasicholus*) marinatlارının depolanması sırasında meydana gelen kalite değişimleri araştırılmış ve ürünün raf ömür süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Marinatlar, iki farklı formülasyon kullanılarak hazırlanmış (I: %3 asetik asit -%6 tuz, II: %25 şarap sirkesi-%7 tuz) ve iki farklı paketleme materyali (cam kavanoz ve plastik kap) ile paketlenerek, +4°C deki buzdolabı koşullarında depolanmışlardır. Üründe, farklı tat ve aroma oluşumu için marinatlara kekik, biberiye ve dereotu ekstraktları ilave edilerek ayrıca ürün grupları oluşturulmuş ve ekstraktların raf ömrüne etkileri araştırılmıştır. Depolama süresince meydana gelen değişimler, fizikokimyasal (pH, asitlik, tuzluluk, TBA, TMA-N ve peroksit değeri), mikrobiyolojik (toplam aerobik mezofil bakteri sayısı, toplam psikrofil sayısı, *Lactobacillus* sp. ve maya-küf) ve duyuşsal analizler aracılığı ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmanın sonucunda asetik asit kullanılarak hazırlanan ve cam kavanozda depolanan marinatlar 10. ayda, plastik kaplarda depolanan marinatlar ise yedinci ayda tüketilebilirlik sınırına ulaşmışlardır. Şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarında ise ürünler altı ve yedinci aylarda tüketilemez hale gelmiş, plastik kaplarda depolanan marinat gruplarında ise tüketilebilirlik sınırına beşinci ayda ulaşılmıştır.

Sonuç olarak yapılan çalışmada asetik asit ile olgunlaştırılan ürünlerin şarap sirkesi ile olgunlaştırılanlara göre duyuşsal ve dayanıklılık anlamında daha iyi durumda olduğu; bitki ekstraktlarının antimikrobiyal ve antioksidan özellikleri bulunmasına rağmen kullanılan miktar nedeni ile marine ürünlerin raf ömür sürelerine herhangi bir etkisinin

olmadığı, ancak duyuşal olarak ürünün lezzet ve kokusunu olumlu yönde etkilediğı saptanmıştır. Bunun yanında marine ürünlerin ambalajlanmasında cam kavanozların kullanımının ürün dayanıklılığını artırdığı tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Hamsi, Marinat, Kekik ekstraktı, Biberiye ekstraktı, Dereotu ekstraktı, Raf Ömrü

ABSTRACT

A RESEARCH ON DETERMINATION OF ANCHOVY MARINADES SHELF LIFE PREPARED WITH DIFFERENT NATURAL ADDITIVES

Fikret ÇAKIR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Fisheries Thesis of PhD

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma A. ÇOLAKOĞLU

22.10.2010, 163

In this study, physico-chemical, microbiological and sensory qualities of anchovy marinated were investigated the shelf life of the prepared products were determined. Marinades were prepared using two formulations: Formula I: 3% acetic acid and 6 % salt, Formula II: 25 % vinegar and 7 % salt. The prepared products were stored at 4°C using glass jar and plastic container. In order to obtain different flavours and aromas, extracts of thyme, rosemary, and dill were used in marinades in addition to a control group. The effects of extracts to the shelf life of marinades for each group were investigated and physicochemical (pH, acidity, salinity, TBA, TMA-N, peroxide value), microbiological (total aerobic mesophylic bacteria counts, total psychrophilic counts, *Lactobacillus* spp. yeasts and moulds), and sensory analysis were conducted.

Marinades prepared with acetic acid and stored in glass jars reached the value of consumption limit at the beginning 10th month. The marinades stored in plastic containers reached the value of consumption limit at the beginning 7th month. The marinade groups prepared with vinegar reached limit value at the 6th and the 7th months, whereas the plastic containers reached the limit earlier (5th month).

In conclusion, our analyzes indicated that the sensory properties and stability of products matured in acetic acid were better compared to the products material in vine vinegar. However, although plant extracts (thyme, rosemary, and dill) have antimicrobial and antioxidant properties, we have determined under given that, at the concentrations tested in the present study, they did not have any effect on the shelf life of marinated products. On the other hand, plant extracts had positive effects in terms of taste and odour

of the marinated products. In addition the use of glass jars for storage had a significant effect on the stability of the marinated products.

Keywords: Anchovy , Marinade , Thyme extract, Rosemary extract, Dill extract, Shelf life

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM-2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Hamsinin Ekonomik Önemi	3
2.2. Marinat Teknolojisi	5
2.3. Marinat Teknolojisinde Ürünün Kalitesine Etki Eden Faktörler.....	7
2.4. Marinatlarda Meydana Gelen Bozulmalar	18
2.4.1. Kimyasal Bozulmalar	18
2.4.2. Mikrobiyolojik Bozulma	20
2.5. Çalışmada Kullanılan Bitkisel Yağ Ekstraktlara Ait Bildirimler.....	22
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Materyal.....	24
3.1.1. Araştırma Materyali.....	24
3.1.2. Asetik asit, Sirke ve Tuz	24
3.1.3. Bitkisel Yağ Ekstraktları.....	24
3.1.4. Ambalaj Materyali.....	24
3.2. Yöntem	25
3.2.1. Materyalin Hazırlanması	25
3.2.2. Marinasyon İşlemi	25
3.2.3. Analiz Yöntemleri	26
3.2.3.1. Bitkisel Yağ Ekstraktlarına ait Analizler	26
3.2.3.1.1. Bitkisel Yağ Ekstraktlarının Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi	26
3.2.3.1.2. Toplam Fenol Miktar Tayini	27
3.2.3.1.3. Toplam Flavonoid Miktarı Analizi	27
3.2.3.1.4. Bitkisel Yağ Ekstraktlarının Antimikrobiyal Analizi	27
3.2.3.1.5. Bitkisel Yağ Ekstraktlarının Kimyasal Bileşiminin Tespiti	28

3.2.3.2. Besin Kompozisyonu Analiz Yöntemleri	28
3.2.3.2.1. Su Analizi	28
3.2.3.2.2. Ham Protein Analizi	28
3.2.3.2.3. Ham Yağ Analizi	29
3.2.3.2.4. Ham Kül Analizi	29
3.2.3.2.5. Balık Etindeki Tuz Miktarı Analizi	30
3.2.3.2.6. Balık Etinde Asitlik Analizi	30
3.2.3.3. Kimyasal Kalite Analiz Yöntemleri	30
3.2.3.3.1. Tiyobarbitürik Asit Sayısı(TBA) Analizi	30
3.2.3.3.2. Peroksit Analizi	31
3.2.3.3.3. Trimetilamin Azot (TMA-N) Analizi	31
3.2.3.3.4. pH Analizi	32
3.2.3.4. Mikrobiyolojik Analiz Yöntemleri	32
3.2.3.5. Duyusal Analiz Yöntemi	32
3.2.3.6. İstatistiksel Analizler	33
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	34
4.1 Bitkisel Yağ Ekstraktlarına ait Bulgular	34
4.1.1. Kekik, Biberiye ve Dereotu Yağ Ekstraktlarının Bileşenleri	34
4.1.2. Antimikrobiyal Aktivite Bulguları	35
4.1.3. Antioksidan Aktivite Bulguları	36
4.2. Besin Değeri Analiz Bulguları	37
4.3. Fiziko-Kimyasal Analizlere Ait Bulgular	42
4.3.1. pH Değeri	42
4.3.2. Balık Etindeki Asitlik Miktarı	50
4.3.3. Balık Etindeki Tuzluluk Miktarı	58
4.3.4. Peroksit Sayısında Meydana Gelen Değişimler	66
4.3.5. Tiyobarbitürik Asit Sayısında (TBA) Meydana Gelen Değişimler	73
4.3.6. Trimetilamin Azot (TMA-N) Miktarında Meydana Gelen Değişimler	83
4.4. Mikrobiyolojik Analizlere ait Bulgular	92
4.5. Duyusal Analizlere ait Bulgular	96
4.5.1. Marine Hamsilerin Duyusal Kalite Özellikleri	96
BÖLÜM 5- SONUÇLAR ve ÖNERİLER	126
KAYNAKLAR	129

Çizelgeler	I
Şekiller	III
Özgeçmiş	VII

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu, çeşitli boyutlarda ortaya çıkan açlık sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bu durum karşısında insanoğlu, eldeki mevcut kaynakları daha verimli kullanmak ve yeni protein kaynaklarına yönelmek zorunda kalmıştır. Bu sebeple özellikle balık eti, artan protein açığının karşılamasında, sağlıklı besin içeriği ve lezzetindeki ayrıcalık nedeni ile diğer hayvansal kaynaklı gıdalar arasından ön plana çıkarılmıştır. Ancak söz konusu dayanıklılık olduğunda, bu durum değişmekte ve balık eti son derece hassas ve çabuk bozulabilen gıdalar arasında yerini almaktadır. Bu nedenle, avlandığı andan itibaren en kısa sürede tüketilmeli veya işlenerek tüketiciye en iyi kalitede ulaştırılması sağlanmalıdır (Özden ve Baygar, 2003).

Su ürünleri üretiminde yaygın olarak kullanılan işleme teknolojileri, dondurma, konserve, dumanlama, tuzlama, kurutma ve marinat teknolojileridir. Bu teknolojiler, ürünün kalitesinin korunmasının yanında, ürünün dayanıklı hale gelmesini sağlamakta, balığa farklı aroma ve lezzet kazandırarak değerlendirilmesine imkan sağlamaktadırlar. Marinat teknolojisi, bu teknolojiler arasında maliyeti ucuz, yapımı kolay ve küçük balıklara rahatlıkla uygulanabilen, ülkemizde de son yıllarda üretimde rağbet gören; bir teknolojidir. Taze, dondurulmuş, tuzlanmış balık ve balık parçalarının, asetik asit ve tuz etkisiyle ısı işlem uygulanmadan olgunlaştırılması sonucu gerçekleştirilen marinat, tercihe göre, çeşitli sebze ve baharatlar eklenerek tüketime hazır hale getirilebilmektedir (Tülsner, 1994). Ülkemizde marinat üretimi genellikle hamsiden yapılmakta, ancak ürün iç pazarda fazla rağbet görmediğinden, üretimin büyük çoğunluğu dış ülkelere ihraç edilmektedir. Marinat, her ne kadar ülkemizde üretimi olan bir teknoloji olsa da, üretim ve depolama sırasında halen sorunlar yaşanabilmektedir. Üretilen marine ürünlerde; tat kalitelerinin iyileştirilmesi, farklı katkı maddeleri kullanarak ürün yelpazesinin geliştirilmesi, farklı formülasyonlar ve depolama koşullarının irdelenmesi ve bu konuda standartların oluşturulması, üreticilerin beklenti içinde olduğu öncelikli konulardır.

Marinat teknolojisinde bu beklentilere, kısmen de olsa cevap vermek amacıyla yapılan bu çalışmada; ürün yelpazesinin genişletilmesi, tipik ekşi tadın yumuşatılması, ürün kalite ve dayanıklılığın doğal yollar ile artırılması hedeflenmiştir. Bu amaç ile; dondurulmuş hamsi balıkları iki farklı formülasyona sahip (%3 asetik asit-%6 tuz ve %25 şarap sirkesi-%7 tuz) salamurada olgunlaştırılmış ve elde edilen ürünler üç farklı bitkisel

yağ ekstraktı (kekik, biberiye ve dereotu) ilavesi ile tatlandırılmıştır. Dayanıklılığa etki edeceği düşüncesi ile, iki farklı paketlenme materyali içerisinde (cam kavanoz ve kilitli plastik kap) paketlenen ürünler, +4 °C'de depolamaya alınmıştır. Sonuçta, hazırlanan marine ürünlerin nitelikleri ve depolanan ürünlerdeki kalite değişimleri; fiziko-kimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşsal analizlerle araştırılarak, ürünlerin standart özellikleri ve raf ömrü süreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

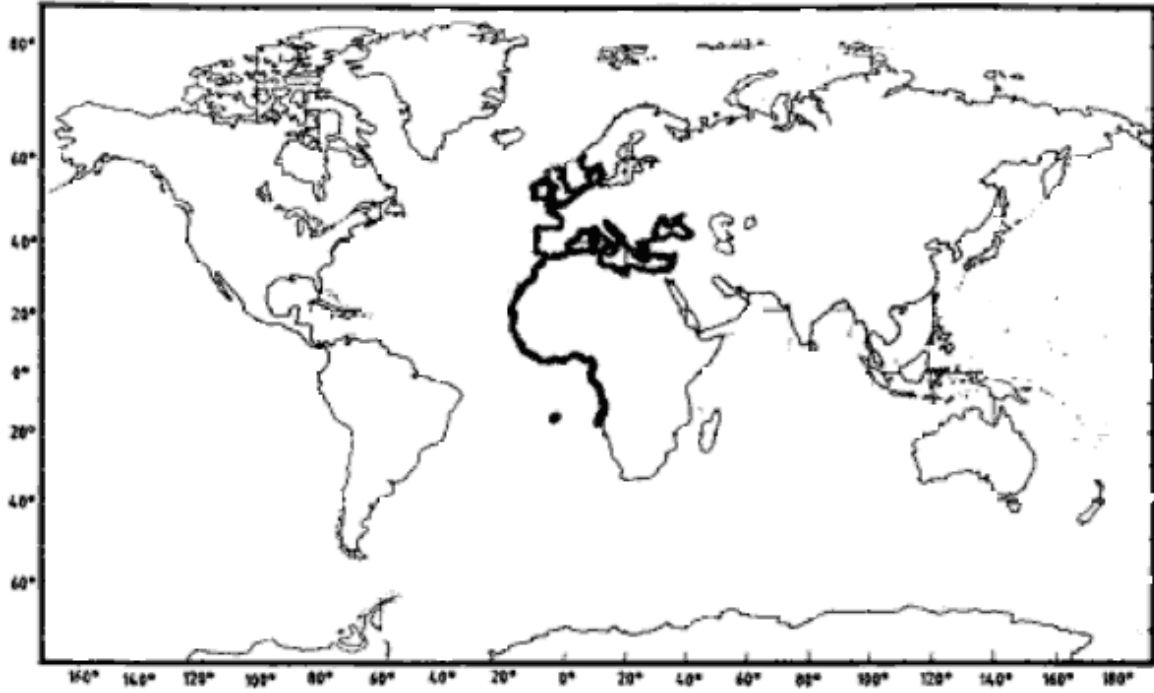
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Hamsi'nin Ekonomik Önemi

Balıklar, ilk çağlardan günümüze kadar önemli bir protein kaynağı olmuştur. Dünya genelinde avcılığı yapılan balık türlerinden en yaygın ve ekonomik öneme sahip olanların Ringagiller (Clupeiformes) takımı olduğu bilinmektedir. Bu takım içinde ise en önemli aileyi hamsininde içinde bulunduğu 16 cins ve 139 türden oluşan *Engraulidae* familyası oluşturmaktadır (Tuncel ve Akmirza, 2006). Hamsigiller (*Engraulidae*), farklı su özelliklerinde yaşayabilen, bununla beraber genellikle tropik ve subtropik denizlerin kıyı kesimlerinde dağılım gösteren türlerden oluşmaktadır (Whitehead ve ark., 1988).

Dünyada avcılığı yapılan en önemli üç hamsi türü; Peru hamsisi (*Engraulis ringens*), Japon hamsisi (*Engraulis japonicus*) ve ülkemizde de avcılığı yapılan Avrupa hamsisi (*Engraulis encrasicolus*)'dir. Avrupa hamsisi, daha çok Karadeniz ve Azak Denizi'nde dağılım göstermekle birlikte, Marmara, Ege ve tüm Akdeniz havzasında, Kuzey denizi, Kuzey Doğu Atlantik, Güney Afrika kıyıları ve Süveyş Kanalı boyunca da yayılım göstermektedir (Şekil 2.1). Bu balıklar, buldukları tüm denizlerde hem kıyı, hem de uzak mesafe (açık deniz) avcılığı yapan ülkeler tarafından avlanabilmektedir (Örek ve Bingel, 2000).

Dünyada 145 milyon ton civarındaki avcılık ürünü deniz balığı üretiminin yaklaşık %8,6'lık kısmını, hamsi türleri oluşturmaktadır (FAO, 2009). Türkiye denizlerinde ise yıllık balık üretiminin %74,3'ü hamsiden oluşmakta (TÜİK, 2009), 2007 yılı verilerine göre, 518 bin ton Türkiye toplam deniz balığı üretiminin yaklaşık 385 bin tonunun hamsiden avcılığından geldiği bildirilmektedir. Denizlerimizdeki hamsi avcılığının büyük bölümü Karadeniz'den (%92,75) geriye kalan kısmı ise Marmara, Ege ve Akdeniz'den yapılmaktadır (Çizelge 2.1).

Şekil 2.1. *Engraulis encrasicolus*' un genel dağılımı (Whitehead ve ark., 1988)

Çizelge 2.1. Hamsi ve diğer deniz balıklarının denizlerimizdeki av miktarları (TÜİK, 2007)

Bölgeler	Doğu Karadeniz	Batı Karadeniz	Marmara Denizi	Ege Denizi	Akdeniz	Toplam
Hamsi	304.445 %79,08	52.644 %13,67	19.362 %5,03	8.390 %2,18	159 %0,04	385.000 % 74,30
Diğer deniz balıkları	36.743 %27,58	18.797 %14,11	25.085 %18,83	35.996 %27,02	16.580 %12,45	133.201 %25,70
Toplam	341.188 %65,84	71.441 %13,79	44.447 %8,58	44.386 %8,57	16.739 %3,23	518.201 %100

Denizlerimizden bu şekilde yapılan hamsi üretiminin %55,84 'lük kısmı insan tüketimine sunulmakta, geriye kalan %44,2'lik kısmı ise balık unu ve yağı fabrikalarında yem hammaddesi olarak değerlendirilmektedir (TÜİK, 2009). İnsan besini olarak tüketime sunulan balıkların ise, yaklaşık %90-95 oranındaki büyük bir bölümü taze olarak piyasaya verilmekte, geriye kalan %5-10'luk çok küçük bir kısmı da, başta dondurma teknolojisi olmak üzere konserve, tuzlama, kurutma, dumanlama ve marinat teknolojileri uygulanarak tüketime sunulmaktadır (DPT, 2007; Dağtekin ve Ak, 2007). Ancak hamsinin av

sezonunun kısa olması ve taze tüketime verilen oranının çok yüksek olması sebebi ile bu balıklar yeterince değerlendirilememekte, dolayısıyla yıllık su ürünleri tüketimi de 8,6 kg gibi oldukça düşük miktarlarda kalmaktadır. Oysaki dünya genelinde taze su ürünleri tüketimi (%25) daha az, işlenmiş ürün tüketimi (%75) daha fazladır. Bu duruma bağlı olarak, dünyada kişi başına, yıllık ortalama 16 kg balık tüketilirken, bu oran Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde kişi başına 22 kg a kadar çıkmaktadır (Anonim, 2010a). Bu nedenle, ülkemizdeki balıkçılık endüstrisinde önemli payı bulunan hamsi balıklarının daha planlı bir şekilde değerlendirilmesi gerekmekte, taze tüketimden ziyade farklı işleme teknolojileri uygulanarak insan tüketimine sunulması zorunluluk taşımaktadır.

2.2. Marinat Teknolojisi

Marinat, balık ve balık parçaları (taze, donmuş, tuzlanmış) ile kabuklu ve yumuşakça etlerinin ısı etkisi olmaksızın (Gün ve ark., 1994) sirke (asetik asit veya diğer organik asitler) ve tuz çözeltisinde enzimatik reaksiyonlar sonucu olgunlaştırılması prensibine dayanan, bir işleme teknolojisidir (Meyer, 1965; McLay, 1972). Marinasyon işlemi ile çiğ materyal yenilebilir hale getirilmekte, pişirme nedeni ile oluşan kayıplar azaltılarak, raf ömrü depolama şartlarına göre değişen yarı konserve ürünler oluşturulabilmektedir (Kılınç ve Çaklı, 2004a; Björkroth, 2005). Olgunlaştırma işleminden sonra ürünler cam ve plastik kaplar içerisine yağ, salamura, sos ve baharat ilaveleri ile çeşnilendirilerek tüketici beğenisine sunulmakta, oluşan son ürüne de marinat denilmektedir (Erkan ve ark., 2000; Varlık ve ark., 2000).

Marinat, gıda muhafazasının bilinen en eski işleme yöntemlerinden biri olup geçmişi milattan önce 7. yüzyıla kadar dayanmaktadır. Terim olarak marinat, ilk defa 1957 yılında Alman Su Ürünleri Endüstrisi Federal Birliği'nin su ürünlerini açıkladığı bildirisinde, resmi olarak yer almıştır (Meyer,1965; Tırakoğlu, 2003). Marinat teknolojisinin gelişimi ise özellikle 19. yüzyılda ringa balıklarının bol miktarda avlanması ile başta Almanya olmak üzere bütün Avrupa ülkelerinde yaygınlaşmış ve buradan tüm dünyaya yayılmıştır (Shenderyuk ve Bykovski, 1990). Marine ürünler özellikle İskandinavya, Almanya, Britanya, Kuzey Amerika ve İspanya gibi ülkelerde severek tüketilen ürünler arasında yer almaktadır (Shenderyuk ve Bykowski, 1990; Fuselli ve ark. 1996, 2003). Kuzey Çin, Kore ve Japonya gibi ülkelerde de gelenekselleşmiş bir teknoloji olan bu ürün bol miktarda tüketilmektedir (Karl ve ark., 1995; Toyohara ve ark., 1999;

Baygar ve ark., 2000). Ülkemizde ise son yıllarda tüketimi başlayan marine ürünlerin, üretimlerinin büyük bir bölümü yurt dışına ihraç edilmektedir.

Avrupa ülkelerinde ticari marinat yapımında, genellikle ringa (*Clupea harengus membrans*) (Lyhs ve ark. 2001; Kolakowski ve Bednarczyk, 2003) ve çaça (*Sprattus sprattus*) balıkları kullanılırken (Meyer, 1965; Shenderyuk ve Bykovski, 1990), ülkemizde ise çoğunlukla hamsi (*Engraulis encrasicolus*) (Tırakoğlu, 2003; Özden, 2005; Olgunoğlu, 2007) ve sardalya (*Sardina pilchardus*) (Kılınç, 2003; Gökoğlu ve ark; 2003; Özden ve Baygar, 2003) balıkları kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, yapılan araştırmalarda tatlı su balıklarından; alabalık (*Oncorhynchus mykiss*) (Gün ve ark.,1994; Erkan ve ark., 2000; Özden ve Erkan, 2006), kızılöz (*Rutilus rutilus*), akbalık (*Coregenus sp.*) (Çolakoğlu, 2004), gümüş balığı (*Atherina boyeri*)(Çetinkaya, 2008) ve tilapia (*Oreochromis niloticus*) (Espirito Santo ve ark., 2007; Degebassa ve Tigabu, 2009), deniz balıklarından; kolyoz (*Scomber japonicus*) (Özden ve Baygar, 2003), istavrit (*Trachurus trachurus*) (Erdem ve ark., 2005), palamut (*Sarda sarda*), zargana (*Belone belone euxini*) (Eke, 2007), Pasifik zarganası (*Cololabis saira*) (Sallam ve ark., 2007), kabuklu ve eklembacaklılardan, derin su pembe karidesi (*Parapenaeus longirostris*) (Dalgaard ve Jorgensen 1999; Cadun ve ark., 2005), midye (*Mytillus galloprovincialis*) (Dalgıç, 2000), tatlı su karidesi (*Machrobranchium rosenbergii*) (Xiong ve ark., 2002), akivades (*Tapes decussatus*) (Çelik, 2004), Pasifik beyaz karidesi (Siripongvutikorn ve ark., 2008) ve kerevitin de (*Astacus leptodactylus*) (Duman ve ark., 2009), marinat yapımında kullanılabileceği ifade edilmektedir.

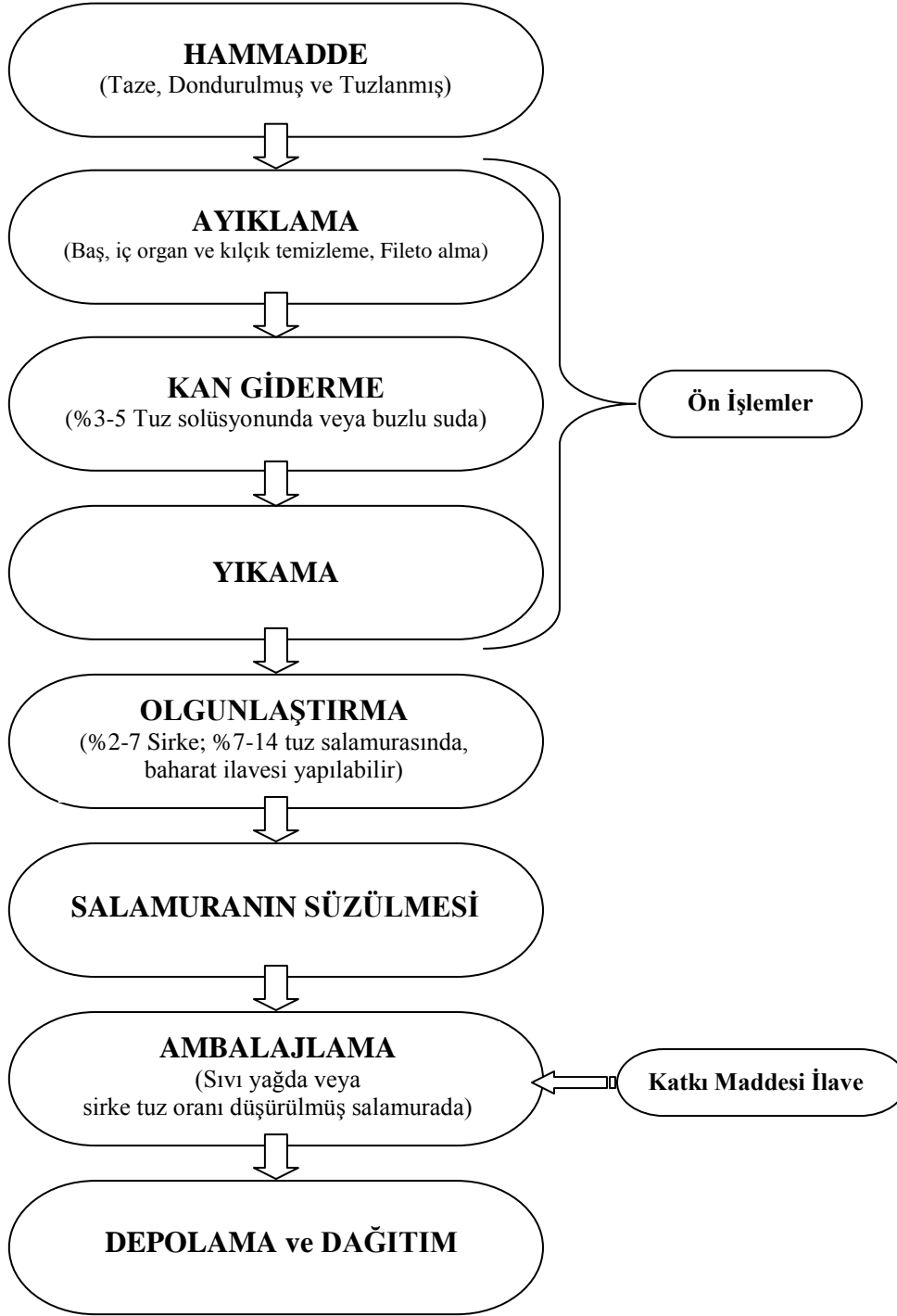
Marinatlar hazırlanış şekillerine göre soğuk, pişirilmiş ve kızartılmış olarak 3 gruba ayrılmaktadır (Mayer, 1965; Shenderyuk ve Bykovski, 1990; Baygar ve ark., 2000; Gökoğlu, 2002).

Soğuk marinatlar taze, dondurulmuş ve tuzlanmış balık materyalinin ısı işlem uygulanmaksızın sirke (asetik asit) ve tuz çözeltisinde olgunlaştırılması ile elde edilen ürünlerdir. Ürün, olgunlaştırma işlemi sonrasında salamura yada bitkisel yağ ile paketlenerek saklanır (Erkan ve ark., 2000; Çaklı, 2007). Pişirilmiş marinalarda ise, hammadde ve kabuklular 85 °C' deki %1-2 asetik asit ve %4 tuz çözeltisinde 15-20 dakika bekletilerek üzerine jelatin ilave edilmesi ile hazırlanır ve bu şekilde paketlenerek muhafaza edilir (Meyer, 1965; Varlık ve ark., 2004). Kızartılmış marinatlar da, ürünün asetik asit ve tuz içerisine alınmadan önce 160-180 °C'ler arasındaki kızgın yağ içerisinde

5-12 dakika kızartılması ve daha sonra salamurada bekletilmesi ile hazırlanan ürünlerdir. (Kılınç ve Çaklı, 2004a). Bu marinat grupları dışında Güney Amerika'da balık ve kabukluların portakal suyu, limon suyu veya suda çözülebilen tartarik asit kullanılarak hazırlanan “*Ceviche*”, Filipinler’de balık parçalarının kızartılması ve daha sonra sirkede marine edilerek sarımsak, zencefil ve biber ile tatlandırıldığı “*Escabeche*” ve yine Filipinle’ de taze balığın Hindistan cevizi, sirke, tuz ve bazen de şeker ilave edilerek kaynatılması ile oluşturulan “*Paskiw*” adında değişik marine ürünlerde bulunmaktadır (Çaklı, 2007).

2.3. Marinat Teknolojisinde Ürünün Kalitesine Etki Eden Faktörler

Marinasyon işlemi, hammadde balığın ayıklanması, kan giderme, yıkama gibi ön işlemlerle başlamakta, olgunlaştırma işlemi ve katkı maddesi ilavesi ile son bulmaktadır. Marinat teknolojisine ait akış şeması Şekil 2.2’de ayrıntılı olarak verilmektedir. Marinasyon işlemi sonrasında elde edilen ürünün kalitesi, hammaddenin tazelik derecesi ve bileşimi ile olgunlaştırma çözeltisine bağlı olarak değişmektedir. Marinatın yapımı sırasındaki ortam koşulları ve kullanılan katkı maddeleri de kaliteye etki edebilmektedir (Varlık ve ark., 2007).



Şekil 2.2. Marinat teknolojisi işlem basamakları

Hammadde

İyi kalitede bir marinat elde edebilmek için kullanılan hammaddenin taze ve kalitesinin belli bir düzeyde olması gerekmektedir (Espirito Santo ve ark., 2007). Bu nedenle marinat yapımında kullanılacak balıklar yakalandıktan hemen sonra hızlı bir şekilde soğutulmalı ve karaya çıkarıldıktan hemen sonra ya hızlı bir şekilde dondurulmalı ya da direkt marinasyon işlemi uygulanmalıdır (McLay, 1972).

Marinat teknolojisinde hammadde olarak taze, dondurulmuş ve tuzlanmış balıklar kullanılabilir gibi, kabuklu ve yumuşakça etlerinden de marine ürün üretilebilmektedir. Ancak, av sezonunun kısalığı ve taze balığın korunması zor olduğundan, ülkemizde genellikle dondurulmuş balık materyalinden nadiren de tuzlanmış balıktan marinat üretilebilmektedir. Marinat yapımında böyle ön işleminden geçirilmiş ürünler hammadde olarak kullanıldığında, öncelikle bu ürünlere donmuş ise çözündürme, tuzlanmış ise tuz giderme işlemlerinin uygulanması gerekmektedir (Hamm ve ark., 1982; Effenberger ve ark., 1985; Varlık ve ark., 2004).

Marinat yapımında genellikle yağ oranı %5-15 arasında değişen yağlı balıklar (hamsi, sardalya, ringa vb.) kullanılmaktadır. Soğuk marinatların hazırlanmasında kullanılacak balıkların en az %70 nem, %16 protein, %10 yağ içermesi gerektiği bildirilmiştir (Meyer, 1965; McLay, 1972). Aşırı yağlı balıklar ise marinat yapımı için tercih edilmemektedir. Çünkü depolama aşamasında yağlar kaplama çözeltisi üzerinde toplanarak hoş olmayan görüntü ve acılaşmaya sebep vermektedir (Connell, 1980). Marinat teknolojisinde, tercih edilen hammaddeye uygulanan ayıklama, yıkama, kan akıtma ve süzme gibi ön işlemler ile ürünün kalitesi iyileştirilebilmektedir (Meyer, 1965; Shenderyuk ve Bykowski, 1990; Tırakoğlu, 2003).

Marinat Salamurası

Marinat yapımında kullanılan salamuradaki sirke ve tuz oranları ülkeden ülkeye ve bölgeden bölgeye değişen farklı formülasyonlarda hazırlanabilmektedirler (Gökoğlu ve ark., 2004; Cadun ve ark., 2005; Sallam, 2007; Stamatis ve ark. 2008). Hammaddenin olgunlaşması salamura içerisinde gerçekleştiğinden, salamuranın özellikleri ürünün kalitesini belirlemede büyük öneme sahiptir. Bu nedenle salamurada kullanılacak olan sirke, tuz ve suyun uygun kalitede olması istenir. Marinat salamurasında farklı damak tatları kazandırmak amacıyla üzüm, elma, alkol sirkesi (Özoğul ve ark., 2008)

kullanılabildiği gibi, Avrupa Birliği tarafından 19 Aralık 1996 tarihinde verilen karar doğrultusunda doğal organik asitlerden asetik asit, adipik asit, laktik asit, sitrik asit, fumarik asit, malik asit, fosforik asit, tartarik asit ve glukono-delta lakton da kullanılabilmektedir (Poligne ve Collignan, 2000; Çaklı, 2007). Salamurada kullanılacak sirke (asetik asit) veya diğer organik asitler; berrak renkte olmalı ve boğucu koku içermemeli (Varlık, 2004), tuz; temiz ve %98-100 saflıkta ve kalsiyum, magnezyum miktarı oldukça düşük olmalı (Meyer 1965; Varlık ve ark., 2000), su ise; içme suyu kalitesinde olmalıdır (Varlık ve ark., 2004).

İyi bir olgunlaşmanın sağlanabilmesi için salamuradaki sirke (asetik asit) ve tuz oranlarının iyi ayarlanması gerekmektedir. Bu oranlar damak zevki, mevsimler, materyalin bileşimi, tazeliği, istenilen et sıklığı ve raf ömrü süresine göre ayarlanmaktadır. Salamura oranları, genellikle sirke için %2-8 ve tuz için %7-14 aralığında tavsiye edilmektedir (Meyer, 1965; Shenderyuk ve Bykowski, 1990; Tülsner, 1994; Poligne ve Collignan 2000; Varlık ve ark., 2000; Şen ve Temelli, 2003; Çaklı, 2007). Ürünün korunması amacıyla iki maddenin miktarlarının artırılması düşünülse de, sirke ürünü yumuşatacağından, tuz ise sertleştirip aroma oluşumunu engelleyeceğinden dolayı istenmeyen görüntü ve kıvam özelliklerine sebep olabilmektedir (Shenderyuk ve Bykowski, 1990;Varlık; 2004; Çelik, 2004; Eke, 2007).

Olgunlaştırma İşlemi ve Tat-Aroma Oluşumu

Marinat işlemi genellikle iki aşamadan meydana gelmektedir. Birinci aşamada amaç, fileto halindeki balığı yumuşatılması aynı zamanda karakteristik tat ve kıvam oluşumunun sağlanması, ikinci aşama ise ürünün korunmasının yanında, katkı maddeleri ilavesi ile tat gelişiminin sağlanmasıdır (Connell, 1980).

Olgunlaştırma işleminde salamuranın konacağı kapların paslanmaz çelikten veya sirke ve tuz ile etkileşime girmeyen materyalden yapılmış olması gerekmektedir. Aksi takdirde sirke ve tuz, olgunlaştırma kabını migrasyona uğratarak yapısındaki bazı maddelerin ürüne geçmesine ve buna bağlı olarak, istenmeyen lezzet ve koku değişimlerinin oluşmasına neden olabilmektedir (Varlık ve ark., 2004). Bununla birlikte olgunlaştırmanın yapılacağı kaptaki balık:salamura oranı iyi ayarlanmalıdır. Araştırmacılar tarafından tavsiye edilen balık:salamura oranı 1/1,5 ve ½ iken, üretici firmalarda bu oran 1:1, 1,5:1 ve 2:1 olarak uygulanmaktadır. Balık oranının fazla olduğu salamuralarda

balıklar birbirine yapışarak sirke ve tuz geçişini yavaşlatmakta ve/veya engellemekte, bunun sonucunda da olgunlaşma işlemi tam gerçekleşmemekte ve ürün kayıpları gözlenebilmektedir (Meyer, 1965).

Olgunlaşma işlemi, balığın sirke ve tuz salamurasına alınması ile başlamakta, balık dokusundaki ve salamuradaki sirke-tuz konsantrasyonu eşitleninceye kadar devam etmektedir (Karl ve ark., 1995; Özden ve Baygar, 2003; Kılınç, 2007). Bu zaman zarfı içerisinde olgunlaştırma işlemine bağlı olarak balık etinde birtakım fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler; sirke, tuz, olgunlaştırma sıcaklığı ve kullanılan katkı maddelerine göre şekillenmektedir (Varlık ve ark., 1993; Tülsner, 1994; Eke, 2007). Olgunlaştırma işlemi; ortam sıcaklığına, salamuranın sirke-tuz miktarına ve balık türüne göre 24 saat ile birkaç hafta arasında değişebilmektedir (McLay, 1972; Varlık ve ark., 1993; Tülsner, 1994; Kılınç, 2003).

Balık etinin salamuraya girmesi ile, sirke difüzyon, tuz ise ozmos yolu ile balık etine nüfuz ederek, balığın vücudundaki enzimlerle birlikte protein ve yağları belirli bir dereceye kadar yıkararak, aromatik kokulu ve lezzetli ürünler oluşmasını sağlarlar (Meyer, 1965, Tülsner, 1994; Sikorski ve ark., 2000; Çaklı, 2007; Olgunoğlu, 2007). Ürünün olgunlaştırılması ve korunmasında asıl etki sirke tarafından gerçekleştiğinden, balık etinin mümkün olduğunca hızlı ve homojen bir şekilde sirke ile temas etmesi sağlanmalıdır (Varlık ve ark., 2004). Sirke, marinata tipik ekşi lezzeti ve aromayı vererek ürünün olgunlaşmasından sorumludur (Poligne ve Collignan, 2000). Sirkenin asidik etkisi ile balık etinin pH sı, proteolitik enzimlerden özellikle lizozomal katepsin tipi enzimler için gerekli olan optimum seviyelere düşer (pH 3,8-4,3) ve proteinlerin marinata özgü tipik tadını oluşturan aminoasitlere yıkımını sağlar (Clucas ve Ward, 1991; Tülsner, 1994; Özoğul ve ark., 2008). Bu amino asitler; glutamik asit, aspartik asit, alanin ve glisin gibi aminlerdir (Whittle ve Howgate, 2002; Huss ve ark., 2004; Kılınç ve Çaklı, 2004b; Özden, 2005). Sirkenin protein yıkımının yanında, balık yağının yağ asitlerine ve gliserine parçalanmasında da önemli rol oynadığı ve yağlı balıklardan daha hoş ve aromatik ürünler elde edilebildiği bildirilmiştir (Clucas ve Ward, 1991).

Olgunlaştırma aşamasında kullanılan tuz, sirkenin yumuşatma etkisinin aksine balık etini sertleştirme yönündedir. Bu olay tuzun balık etine girişi sırasında balık etinin su kaybetmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Kullanılan tuz miktarına göre balık etinin tuz içeriği ve sertliliği de değişim göstermektedir (Varlık ve ark., 2007). Salamuraya ilave

edilen tuzun enzimatik ve bakteriyel faaliyetlere etki ederek olgunlaşmayı durduran veya yavaşlatan bir etkiye sahip olduğu bildirilmektedir. Salamurada kullanılan tuz miktarının fazlalığı, balığın olgunlaşmasını olumsuz yönde etkilediği gibi, aromadan sorumlu protein ve yağların yıkımını engelleyerek tipik aroma oluşumunu da olumsuz yönde etkilemektedir (Varlık ve ark., 2004). Olgunlaştırma esnasındaki en ideal tuz yoğunluğunun %6-10 olması tercih edilmektedir. Böylelikle balık eti fazla sertleşmeden aromatik ürünlerin elde edilmesi sağlanabilmektedir (McLay, 1972). Sirke ve tuz konsantrasyonunun artırıldığı durumlarda, enzimlerin optimum pH değeri aşıldığından, aroma oluşumu engellenmekte ve ürün lezzet yönünden beğenilmemektedir (Tülsner, 1994). Bunun aksine daha az sirke ve tuz içeren çözeltilerde daha iyi ve güzel aroma oluşumu sağlanabilmekte, ancak bu durumda da ürünün dayanma süresi kısalmaktadır (Ludorff ve Meyer, 1973)

Olgunlaşmadan sorumlu bir diğer etken ise olgunlaştırma sıcaklığıdır. Önceki çalışmalarda, marinatin olgunlaşmasında en uygun sıcaklığın 10-12 °C olduğu (Meyer 1965) bildirilirken, günümüzde yapılan çalışmalarda olgunlaştırma işleminin 4°C'de olması gerekliliği vurgulanmaktadır (Poligne ve Collignan, 2000; Tırakoğlu, 2003; Çelik, 2004; Sallam ve ark., 2007). Olgunlaşma sıcaklığının düşük olduğu durumlarda tat ve aroma gelişiminin oldukça yavaş olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise ette yumuşama, bakteri ve enzim faaliyetlerinde artış ile istenmeyen tat ve koku gelişimi meydana gelebileceği bildirilmiştir (Tülsner, 1994; Varlık ve ark. 2004). Bu durumlarda marinatlarda olgunlaştırma sırasında ve sonrasında ürünün korunması ve lezzet ile aromanın artırılması amacıyla bazı doğal ve yapay katkı maddeleri ilave edilebilmektedir.

Katkı Maddeleri

Gıda işleme teknolojilerinde katkı maddeleri, değişik amaçlarla besin maddesi içine doğrudan veya dolaylı olarak karıştırılan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Katkı maddeleri doğal ve sentetik katkı maddeleri olmak üzere iki gruba ayrılmakta baharatlar ve baharatlardan elde edilen özütler ise, doğal katkılar sınıfında yer almaktadır. Ancak katkı maddeleri yönetmeliklerinde geçen "Katkı maddesi" sözcüğü yalnız kimyasal maddeler için kullanılmaktadır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999).

Gıda katkı maddeleri, Resmi Gazete' nin 24 Ekim 1999 tarih ve 23856 sayılı "*Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği*"nde; "tek başına gıda olarak tüketilmeyen veya gıda ham veya yardımcı maddesi olarak kullanılmayan, tek başına besleyici değeri olan veya olmayan;

seçilen teknoloji gereği kullanılan işlem veya imalat sırasında kalıntı veya türevleri mamül maddede bulunabilen, gıdanın üretilmesi, tasnifi, işlenmesi, hazırlanması, ambalajlanması, taşınması, depolanması sırasında gıda maddesinin tat, koku, görünüş, yapı ve diğer niteliklerini korumak, düzeltmek veya istenmeyen değişikliklere engel olmak ve düzeltmek amacıyla kullanılan maddeler" olarak tanımlanmaktadır (Sağlam, 2000).

Gıda katkı maddeleri kullanım amaçlarına göre;

1. Kaliteyi koruyarak raf ömrünü uzatanlar (Koruyucular)

a. Antimikrobiyaller (nitrit, benzoik asit, sorbik asit, kükürt dioksit vb.)

b. Antioksidanlar (BHA, BHT, propil gallat vb.)

2. Hazırlama ve pişme özelliğini geliştirenler

a. pH ayarlayıcılar (asetik asit, propionik asit, kalsiyum karbonat vb.)

b. Topaklanmayı önleyenler(magnezyum oksit, magnezyum karbonat, silikon dioksit vb.)

c. Stabilizörler, kıvam arttırıcılar (kalsiyum asetat, kalsiyum karbonat vb.)

3. Aroma, lezzet, tad ve renk geliştiriciler

a. Lezzet vericiler (aroma maddeleri)

b. Lezzet arttırıcılar (MSG, inisitol)

c. Renklendiriciler (tartarazin, kurkumin, annatto, b-karoten vb.)

d. Yapay tadlandırıcılar (aspartam, sakarin, asesulfam K, neoherperidin DC vb.)

olarak sınıflandırılabilirler (Angiş ve Oğuzhan, 2008).

Bu maddelerin hiçbir zaman gıdadaki bir kusuru örtmek ve tüketiciyi aldatmak için değil, gıdanın besin değerini muhafaza etmek, iyileştirmek, kalitesini yükseltmek, israfı azaltmak, tüketici tarafından kabul edilebilirliğini artırmak, raf ömrünü (dayanma süresi) uzatmak ve gıdanın hazırlanmasını kolaylaştırmak için kullanıldığı belirtilmektedir (Angiş ve Oğuzhan, 2008).

Gıda katkı maddeleri kullanıldıkları ürünlerde spesifik etkilerinin yanında, tat ve aroma, görünüş ve renk, tekstür ve viskozite ile mikrobiyal, enzimatik, kimyasal ve fiziksel etkilere karşı korumada etkili olabilmektedirler (Angiş ve Oğuzhan, 2008; Yurttagül ve Ayaz, 2008). Bu bağlamda etlerde rengin korunması amacıyla, potasyum nitrat, sodyum nitrat ve sodyum nitrit (renk koruyucu maddeler) gibi maddeler kullanılabilen (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999), su ürünlerinde ise; laktoflavin, riboflavin (E 101) sarı; riboflavin-5-fosfat (E101a) sarı/kırmızı; beta ve gamma karoten (E 160) sarı, sarı-kırmızı;

karamel (E 150) kahverengini sağlamak için tavsiye edilmektedir (Angiş ve Oğuzhan, 2008). Aroma maddeleri ise, gıda sanayinde çoğunlukla çorba, et ürünleri, konserve, soslar ve aperatif yiyeceklerde kullanılmaktadır. Su ürünlerinde ise; Asesülfam K (E 950), sakarin, sodyum, potasyum ve kalsiyum tuzları (E 954) ve Neohesperidin DC (E 959) gibi maddeler aroma katkı maddesi olarak kullanılabilir (Varlık ve ark., 2004). Koruyucu maddeler ise, gıdaya işleme, depolama ve paketlenme aşamalarında ilave edilerek mikroorganizma gelişiminin sınırlandırılmasında kullanılırlar. Sorbik asit ve sorbatlar, benzoik asit ve benzoatlar, laktik asit, asetik asit ve asetatlar, nitrit ve nitratlar, antibiyotikler, bakteriyosinler yaygın olarak kullanılan koruyucu katkı maddesi örnekleridir (Taylor ve Nordlee, 1993; Lück ve Jager, 1997). Taze balıkların muhafazasında, kullanılan buza bir antibiyotik olan oksitetrasiklin (OTS) ve bakteriyosin olan nisin ilave edilerek veya balıkların bu maddeleri içeren çözeltilere daldırılarak korunması sağlanabilmektedir (Delves, 1990). Bununla birlikte tütüleme işlemiyle elde edilen tütünün yapısındaki formaldehit, asitler ve fenoller yardımıyla mikrobiyal flora azaltılabilmekte (Çaklı ve Kışla, 2003), asitlendirme ve aroma verme amacıyla uygulanan organik asitler, balık ve balık ürünlerinde depolama öncesi mikrobiyal yükü azaltmak amacıyla kullanılabilir (Varlık ve ark., 2004). Sülfidler, et ve balık ürünlerinde, taze karideste mikrobiyal gelişimin kontrolünde, sülfirik asit meyve ve balık konservelerinde renk ve aroma kaybının önlenmesinde, sorbik asit ve potasyum sorbat, küf önleyici özellikleri sebebi ile balık ürünleri ve kırmızı etlerde koruyucu katkı maddesi olarak kullanılabilir (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999).

Marinatlarda ise, katkı maddesi olarak, su aktivitesini azaltılması ve raf ömrünün artırılması amacıyla glikoz, sakaroz ve ksiloz gibi maddeler kullanılmaktadır (Callinan, 1999). Örnek olarak, heterofermantatif laktik asit bakterilerinin aktivitesini azaltmak için %15-20 oranında sakaroz kullanılması gerektiği bildirilmektedir (Meyer, 1965). Batı Avrupa ülkelerinin bazılarında marine ürünlerde etin rengini açmak için hidrojen peroksit kullanılabilir. Bu uygulama ile doku rengi açılabilse de katepsin tipi enzimlerin aktivitesi engellendiğinden aroma oluşumu sınırlanmaktadır (Sikorski, 1989). Marinatlarda yaygın olarak koruyucu katkı maddelerinden, benzoik ve sorbik asit, sodyum ve potasyum tuzlarının etil ve propil esterleri ile p-hidroksibenzoik asidin kullanılabileceği bildirilmektedir (Çaklı, 2007). Ancak bu maddelerden sorbik asit, dehidroasetik asit, ve p-hidroksi benzoik asit esterlerinin sudaki düşük çözünürlüklerinden, benzoik asit ise ürüne

hoş olmayan bir tat verdiğiinden dolayı bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Hexametilentetramin kullanımı ise soğuk depolama sürecinde ürünün bozulma riskini minimuma indirmesine karşın, birçok ülkede kullanımına izin verilmemektedir (Connell, 1980; Kılınç ve Çaklı, 2004).

Ürünlerin korunması lezzet ve aroma kazandırılması amacıyla, kimyasal katkı maddeleri kullanılmakla birlikte, bazı bitkiler, baharatlar ve bunların özütleri de doğal katkı maddesi olarak kullanılabilir. Baharatlar, daha önceleri koruyucu ve lezzet-aroma artırıcı etkilerinden dolayı gıdalarda kullanılırken koruyucu amaçlı yeni katkı maddelerinin geliştirilmesi ile daha sınırlı hale gelerek, sadece lezzet ve aromayı güzelleştirmek ve gıdanın görünümünü zenginleştirmek amacı ile kullanılmışlardır (Aran, 1988; Üner ve ark., 2000). Ancak son yıllarda, gerek kimyasal katkı maddelerinin insan sağlığı üzerine çeşitli zararlarının ortaya çıkması, gerekse baharat niteliğindeki maddelerin faydalarını ortaya koyan çeşitli çalışmalar, baharatların katkı maddesi olarak da kullanılmasının önünü açmıştır (Üner ve ark., 2000; Altıok ve ark., 2006). Su ürünlerinin pişirilmesi ve işlenmesinde; kekik, biberiye, fesleğen, defne yaprağı, zencefil, mercan kökü, hardal, muskat, nane, paprika, maydanoz, karabiber-beyaz karabiber (tane ve toz), kırmızıbiber (toz ve pul), adaçayı, tarhun, sarımsak gibi baharatlar lezzet ve aroma kazandırmak amacıyla kullanılabilir (Anonim, 2010b). Marine ürünlerde ise, oluşan asit tadı soğan, sarımsak, defne yaprağı, kırmızı biber, karabiber, kimyon, biberiye, kekik, hardal, dereotu, maydanoz, zencefil, karanfil, yenibahar v.b. baharatlarla yumuşatılabilir ve bu nedenle söz konusu baharatlar ürünlere tat vermeleri amacıyla kullanılabilir (Meyer, 1965; Ludoff ve Meyer, 1973; Connell, 1980; Dokuzlu, 1996; Kılınç, 2003; Varlık ve ark., 2004; Eke, 2007; Çaklı, 2007). Ancak ürünlere ilave edilecek bu bitki ve baharatların iyi kalitede olması gerekmektedir (Hazarak, 2000). Uygun olmayan kalitede baharat ve sebze kullanımının üründe yetersiz ve istenmeyen aroma oluşumuna ve renk kayıplarına sebep olabileceği bildirilmektedir (Fuselli ve ark., 1994).

Ambalajlama, Ambalaj Çeşitleri ve Ambalajlama Yöntemleri

Su ürünleri yüksek protein içeriği ve bağ dokusunun zayıf olması nedeniyle kimyasal ve mikrobiyolojik etkiler ile çok çabuk bozulabilen gıda maddelerindedir. Bu nedenle ürünlerin bozulmasının engellemesinde işleme teknolojilerinin yanı sıra avantajlı satış koşulları ve ambalajlama teknolojisi de önemli bir rol oynamaktadır.

Ambalaj; içinde bulunan ürünü koruyan, temiz ve güvenilir şekilde saklayıp, depolanmasını ve tüketiciye ulaştırılmasını sağlayan malzeme olarak tanımlanmaktadır (Üçüncü, 2000). Gıdaların ambalajlanmasında çeşitli ambalaj tipleri kullanılabilir. Bunlar; karton ve kâğıt ambalajlar, metal kökenli, ahşap, cam ve plastik ambalajlar olarak sıralanabilir (Gökalp, 2007). Karton ve kâğıt ambalajlar, işlenmesinin kolay oluşu, taşınması sırasında az yer kaplaması ve dayanıklı olması bakımından tercih edilen malzemelerdir (Anonim, 2010c). Ahşap ambalajlar, dünyanın en eski ambalaj materyali olup, sertlik ve dayanıklılık özelliği nedeniyle ağır ve kırılabilir yüklerin, havalandırma özelliğinden dolayı ise taze meyve ve sebzenin ambalajlanmasında yaygın kullanılmaktadırlar (Anonim, 2010c). Metal kökenli ambalajların başında ise alüminyum ambalajlar gelmekte olup, ışık geçirgenliği olmayan, gaz ve sıvı sızdırmazlığı yüksek ve ısı iletkenliğinin iyi olması sebebi ile gıda sanayinde özellikle konserve işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Paine ve Paine, 1992; Robertson, 2006). Cam ambalajlar; sahip oldukları birçok olumlu (gıda ile etkileşime girmez, sıvı ve gazları sızdırmaz vs.) özellikleri nedeniyle başta gıda ve içecek sektörü olmak üzere diğer sektör dallarında da yaygın bir şekilde kullanılan malzemelerdir (Üçüncü, 2000). Plastik ambalaj materyalleri ise, son yıllarda oldukça fazla kullanılmaya başlayan ürün özelliklerine göre, farklı şekillerde, ebatlarda ve yapıda (polietilen, polipropilen vs.) olabilmekte ve birçok gıda maddesinin ambalajlanmasında kullanılmaktadırlar (Üçüncü, 2000; Robertson, 2006).

Kullanılan ambalaj materyalinin yanı sıra ambalajlama yöntemleri de ürünün korunmasında önem arz eden diğer bir unsurdur. Adi ambalajlama, vakum ambalajlama ve modifiye atmosfer ile ambalajlama olarak sıralanan bu yöntemler arasında adi ambalajlama, gıdanın uygun bir ambalaj içerisine konularak ambalajın sızdırmaz bir şekilde el ve basit makineler yardımı ile kapatılması ile gerçekleştirilir. Bu şekilde paketlenmiş olan ürünün dayanıklılığı, kullanılan ambalaj materyalinin geçirgenliğine, ambalaj içerisinde kalan hava miktarına ve depolama sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999). Vakum ambalajlamada ise; adi ambalajlamadan farklı olarak gıdanın uygun (hava ve gaz geçirgenliği çok düşük) bir ambalaj içerisine konduktan sonra, ambalaj içerisindeki havanın, vakum hücreli cihazlar ile boşaltılıp, torba ağzının metal klipsler veya sıcaklık ile yapıştırılarak sıkıca kapatılması ile gerçekleşen ambalajlama işlemidir (Gökalp ve ark., 2002). Vakum ambalajlama yöntemi daha çok su oranı düşük olan dumanlanmış ve kurutulmuş ürünlerde kullanılmaktadır

(Blakistone, 1999; Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999). Modifiye atmosfer ile ambalajlama yönteminde ise, ambalaj içerisinde oksijenin elimine edilerek, yerine farklı konsantrasyonlarda karbondioksit (CO₂) ve azot (N₂) gibi gazlarla doldurulması işlemine dayanmaktadır (Davies, 1997; Hall, 1997; Sivertsvik ve ark., 2002).

Marinat ürünlerinin ambalajlanmasında genellikle cam kavanozlar, asit ve tuza dayanıklı polietilen torba ve polietilen plastik kaplar kullanılmaktadır. Alüminyum metal kutular tercih edilmemektedir. Bunun nedeni, ürünlerdeki asit ve tuz içeriğinden dolayı bu tip ambalaj materyallerinin korozyona uğramasıdır. Yine bu tip paketleme materyalinde yağlı balıkların ve domates soslu balıkların H₂ gazı oluşturdukları bildirilmiştir (Üçüncü, 2000).

Marine ürünler ile yapılan çalışmalarda ambalajlama yöntemi olarak, cam kavanozlar ve plastik kaplar (Polietilen, Polypropilen) içerisinde adi ambalajlama yöntemi kullanılmaktadır (Varlık ve ark., 2000; Özden ve Baygar, 2003; Kılınç ve Çaklı, 2004; Özden ve Erkan, 2006; Aveiro ve ark., 2007; Yeannes ve Casales, 2008; Espirito Santo ve ark., 2007; Siripongvuticorn ve ark., 2008; Degebassa ve Tigabu, 2009; Özoğul ve ark., 2009). Bunun yanı sıra polietilen torbalar içerisinde vakum ambalajlama (Özden ve Baygar, 2003; Şen ve Temelli, 2003; Erkan ve Özden, 2006; Salam ve ark., 2007; Salam, 2008; Stamatis ve ark., 2008) ve farklı gaz karışımlarında modifiye atmosfer ile ambalajlama (Erkan ve ark., 2000; Özden ve Erkan, 2006; Stamatis ve ark., 2008) uygulamaları da bulunmaktadır. Ticari olarak ise, çeşitli türde (sade, biberli, sarımsaklı, domates soslu, salçalı, zeytinli, tütsülenmiş) marinatlar için genellikle maliyetin düşük, dayanıklılığının fazla, istif ve taşımada sağladığı kolaylıklar nedeniyle adi ambalajlanmış plastik kaplar tercih edilmektedir.

Depolama

Marinatlarda son ürünün kalitesi hammaddenin tazeliği, mikrobiyal yükü ve fiziksel zarar görmesine bağlı olarak değişmekle birlikte, kalitenin uzun süre korunması ve dayanması için depolama sıcaklığı da çok önemlidir (Fuselli ve ark., 1994; Gökoğlu ve ark., 2004). Soğuk marinatlar ısı işlem uygulanmaksızın paketlenenlerinden soğukta depolanarak (4-6°C) uzun süre saklanabilmektedirler (Clucas ve Ward 1991; Sallam ve ark., 2007; Duyar ve Eke, 2009). Bu nedenle tüketime sunulan marinat ambalajlarının etiketlerine “soğukta saklanmalıdır ve çabuk tüketilmelidir” bilgisinin belirtilmesi gereklidir (Borgstrom, 1965; Olgunoğlu, 2007). Depolama sıcaklıklarına bağlı olarak

marinatlar, birkaç hafta ile birkaç ay arasında saklanabilmekte (McLay, 1972), yapılan çalışmalarda depolama sıcaklığına bağlı olarak soğuk marinatların raf ömrü süresinin 15 gün ile 7 ay arasında değişim gösterdiği ifade edilmektedir (Dalgıç, 2000; Dokuzlu, 2003; Çaklı, 2003; Tırakoğlu, 2003; Gökoğlu ve ark., 2004; Özden ve Erkan, 2006; Eke, 2007; Averio ve ark., 2007; Sallam ve ark., 2007; Salam, 2007, 2008; Siripongvutikorn ve ark., 2008; Stamatis ve ark., 2008). Pişirilmiş marinarların, raf ömrü 0-8°C’de altı ay, kızarmış marinatların ise aynı şartlarda depolandıklarında raf ömürlerinin bir yıla kadar ulaşabildiği bildirilmiştir (Clucas ve Ward, 1991).

2.4. Marinatlarda Meydana Gelen Bozulmalar

Gıdaların kalite parametreleri depolandıkları süre içerisinde çeşitli değişimler göstermektedir. Marine ürünlerin kalitesinde de meydana gelen bu değişimler kimyasal ve mikrobiyolojik bozulmalarla açıklanabilmektedir.

2.4.1. Kimyasal Bozulmalar

Marinatlarda asetik asit ve tuzun etkisi ile proteinler amino asitlere, yağlar ise yağ asitleri ve gliserine kadar parçalanarak aromatik bir tat ve hoş bir kokunun oluşması sağlanırken, ürünlerin depolanması sırasında ürünlerdeki mevcut amino asit ve yağ asitlerinde yıkıma uğramaya başlaması ile birlikte marine ürünlerde kimyasal bozulmalar meydana gelmektedir.

Balık proteinlerinin parçalanması, öncelikle enzim (peptidaz, amidaz, imidaz) aktiviteleri ve mikrobiyolojik faaliyetler sonucunda gerçekleşmektedir. Proteinlerin parçalanması onucunda oluşan yıkım ürünleri depolama süresinin ileriki aşamalarında ortaya çıkmaya başlamaktadır. Bu maddeler, azotlu maddelerin parçalanması sonucu açığa çıkan uçucu bazlar (TVB-N), amonyak, mono, di ve trimetilamin, uçucu asitler, hipoksantin ve malonaldehit gibi redüktan maddeler olarak kendini göstermektedir (Schormüller, 1968; Ludorff ve Meyer, 1973; Malle ve Poumeryol, 1989; Özden ve Baygar, 2003). Bu maddelerin açığa çıkması ile birlikte ürünün kokusunda (balıksı, bayat, küf kokulu, ransit, ekşimsi, amonyaklı, mayamsı, tatlı ve asidik) değişimler meydana gelmektedir (Banwart, 1987). Ayrıca marine ürünlerde, proteinlerin parçalanması sonucunda yukarıda adı geçen bileşiklerin yanı sıra biyojen aminler de oluşabilmekte ve bu

aminler arasında, özellikle kırmızı etli balıklarda, histaminin büyük öneme sahip olduğu bilinmektedir (Varlık ve ark., 2004).

Marine balığın bozulmasında meydana gelen en önemli aşama, yağda meydana gelen değişimlerdir. Bu değişimler acılaşıma şeklinde olup, daha çok yağlı balıklarda görülmektedir (Kietzmann ve ark., 1969). Yağlarda meydana gelen bozulmalar kendini asitlik değişimi, peroksit oluşumu, aldehit ve keton oluşumu şeklinde göstermektedir (Varlık ve ark., 2004). Yağlarda meydana gelen bozulmalar iki şekilde olabilmektedir. Bunlardan ilki hidrolitik değişimlerdir: Yağlar, dokular içerisinde kendilerini hidrolize eden bazı enzimlerle birlikte bulunurlar. Bu enzimlerin pek çok fonksiyonu yanında, nötral yağların serbest yağ asitlerine ve gliserine kadar parçalanmasında görev alırlar. Canlı organizmada kontrol altında olan bu enzimlerden lipaz, ölüm sonrasında yağlara etki etmeye başlar. Ancak dokulardaki bu lipaz enziminin etkisi, yağa bulaşan mikroorganizmalar tarafından oluşturulan lipolitik enzim aktivitesi kadar önemli değildir. Asıl bozulmalar mikrobiyal lipolitik enzim aktiviteleri sonucunda meydana gelmektedir. Bu faaliyetler sonucunda gerçekleşen hidroliz olayı ile uçucu yağ asitleri ortaya çıkarak karakteristik koku oluşmaktadır. Hidroliz olayı, balığın tadında ve renginde özellikle de etin kenar kısımlarında kahverengi renklenmelerle kendini göstermektedir (Varlık ve ark., 2004).

Yağlarda meydana gelen diğer bir değişim şekli ise, oksidatif değişimlerdir. Balık yağları, yüksek doymamışlık nedeniyle, diğer etlere nazaran oksidasyona daha eğilimlidir (Ramanathan ve Das, 1992). Balıktaki yağlar, ürünün işlenmesi ve depolaması sırasında lipolitik ve lipoksidatif enzimlerle birlikte havanın oksijeni ile reaksiyona girerek parçalanırlar. Bu parçalanma sonucunda oksidatif ürünler oluşarak ürünlerde ileri düzeyde acı (ransit) tat oluşumuna neden olurlar (Mol, 2008). Açılmış yağların karakteristik tat ve kokusu oksidasyon sonucu oluşan hidroperoksitlerden ve bozulma ürünlerinden meydana gelmektedir. Oksidasyon sonucu ilk olarak yağ asitleri ve peroksitler oluşmakta (Korkut ve ark., 2007; Anonim, 2010d), ancak bunlar tatsız ve kokusuz olduklarından dolayı duyuşal olarak tespit edilememektedirler. Sonraki aşamalarda, peroksitlerin de oksitlenmesi ile aldehit ve ketonlar oluşarak balıkta hoş gitmeyen koku ve acılaşımaya sebep olmaktadır (Varlık ve ark., 2004; Olgunoğlu, 2007). Balık yağlardaki oksidasyon hızı değişik faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Bunlar, yağların doymamışlık derecesi, yüksek sıcaklık, ışık, oksijen miktarı ve nem olarak sıralanabilmektedir. Balık yağlarındaki

oksidlenmenin belirlenmesi için çeşitli analizler yapılmaktadır. Bunlardan ilki peroksit analizi olup; yağ oksidasyonunun ilk safhasında oluşan peroksit miktarının tespit edilerek ürünün başlangıç kalitesi hakkında fikir alınmasını sağlarken, ikincisi olan tiyobarbütirik asit (TBA) analizi ile de üründeki mevcut malonaldehit miktarı belirlenerek ürünün açılma durumu hakkında bilgi alınması sağlanmaktadır (Connell, 1980; Soyer, 1999).

Oksidatif değişimler sonucunda; yağlarda meydana gelen değişimlerin yanı sıra üründeki mevcut protein ve vitaminlerde de bozulmalar meydana gelebilmektedir. Bunun sonucunda da üründe tat ve aromanın değişebileceği, kalite ve beslenme değerinde azalmaların olabileceği bildirilmektedir (Beltran ve Moral , 1990; Varlık ve ark., 2004).

2.4.2. Mikrobiyolojik Bozulma

Gıdalarda meydana gelen mikrobiyal gelişme, bozulmaya neden olan önemli bir unsurdur. Mikrobiyal gelişme, hayvansal kaynaklı gıdalarda aminlerin, sülfidlerin, alkollerin, aldehitlerin, ketonların ve organik asitlerin ortaya çıkışına neden olarak hoş gitmeyen ve kabul edilmeyen lezzetin oluşmasına ve böylece gıdanın tüketilemez hale dönüşmesine neden olmaktadır (Gram ve Huss, 1996; Gram ve Dalgaard, 2002).

Marine ürünler, yarı konserve ürün sınıfında olduklarından belirli bir süre korunabilmekte ve uygulanan işlem ile taze balığın normal mikroflorası tamamen değişebilmektedir. Taze materyale uygulanan marinasyon işlemi ile öncelikle ortam asidik bir hal aldığından, balığın florasındaki mikroorganizmalar kalitatif ve kantitatif anlamda değişime uğramaktadır. Öyleki ortamın asit ve tuz miktarına göre, mevcut bakteri yoğunluğu 1/10 ile 1/100 kat azalabilmektedir. Bu nedenle taze materyaldeki mikroorganizma miktarı ne kadar az olursa, marinasyon sonrasındaki bakteri içeriği de o kadar az olmaktadır (Tülsner, 1994).

Marine ürünlerde normal flora, tuza dayanıklı halofilik mikroorganizmalar, düşük pH değerlerinde yaşayabilen mayalar, küfler, koklar ve laktik asit bakterilerinden oluşmaktadır (Tülsner, 1994).

Çizelge 2.2. Mikroorganizmaların üreme gösterdikleri pH sınırları (Tülsner, 1994)

Mikroorganizmalar	pH	Mikroorganizmalar	pH
Küfler	2,5	aside duyarlı <i>Coli aerogenes</i>	5,0
Laktik asit bakterileri	3,5	aside duyarsız aerob spor oluşturanlar	5,5
Aside dayanıklı saprofit çubuk şekilli bakteriler	4,2	bozulmadan sorumlu bakteriler	6,0
Aside duyarsız <i>Coli aerogenes</i>	4,5	<i>Clostridium botulinum</i>	4,5

Marine ürünlerdeki, mikrobiyolojik bozulmalarda genellikle heterofermentatif laktobasillerin rol oynadığı, maya ve küflerinde de bozulmayı önemli derecede etkilediği belirtilmekte, aerob ve sıcak seven mikroorganizmaların ise üründe kırmızı renk değişimleri ve kötü koku oluşumlarına sebep oldukları bildirilmektedir (Tülsner, 1994). Laktik asit bakterilerinin bazı türleri (*Betabacterium buchneri* ve *Betabacterium breve*) üründe karbonhidratları ve aminoasitleri dekarboksilasyona uğratarak pH yı yükseltmekte, ayrıca bombajlara ve az da olsa proteolitik aktiviteye sebep olarak ekonomik kayıplara neden olabilmektedirler (Meyer, 1965; Tülsner, 1994). Blood' a (1970) göre marine edilmiş balıklarda *L. brevis*, *L. buncneri*, *L. fermentum*, *L. postaniarum*, *L. delrueckii*, *L. plantarum*, ve *L. casei* türlerinin bozulmadan sorumlu mikroorganizmalardır (Lyhs, 2001). Marine hamsiler ile ilgili yapılan bir araştırmada depolama sırasında tespit edilen *Lactobacillus* türlerinden *L. casei* ve *Micrococcus* türlerinden *M. varians*' ın baskın türler olduğu, bu türlerle birlikte *Staphylococcus* türleri, koliformlar, *Enterobacteriaceae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridia*, maya ve küflerin ortamda buldukları bildirilmiştir (Fuselli ve ark., 1994). Maya ve küfler, normal koşullarda, açıkta tutulan marinatlarda etkili olabilmektedirler. Ayrıca tam dolum yapılmamış pişmiş marinatlarda ortamda oksijen bulunması durumunda *Penicillium* türlerinin gelişebildikleri de bildirilmiştir (Meyer,1965). Basillus türlerinden *Bacillus subtilis* ise kızartılmış marinatlarda ürün üzerinde yapışkan bir kitle oluşturarak ürünlerde bozulma meydana getirebilmektedir (Çaklı, 2007).

Soğuk marinatlardaki mikrobiyolojik bozulmalar, genellikle heterofermentatif laktik asit bakterileri tarafından meydana gelmekte ve bu bozulmanın engellenmesi oldukça güç olmaktadır. Ancak laktik asit bakterileri mezofilik mikroorganizmalar

olduklarından 30°C nin altında oldukça yavaş üremektedirler. Bu nedenle marinatların düşük sıcaklıklarda (4-6°C) depolanarak saklanması, mikrobiyolojik bozulmaların engellenmesinde etkili bir yöntem olarak ifade edilmektedir (Meyer 1965; Çaklı, 2007). Sıcaklığın düşürülmesinin yanı sıra ürüne ilave edilen çeşitli antimikrobiyal katkı maddeleri de mikroorganizmaların gelişimini önleyebilmektedir.

2.5. Çalışmada Kullanılan Bitkisel Yağ Ekstraktlarına Ait Bildirimler

Kekik (Origanum, Thymbra, Coridothymus, Satureja ve Thymus)

Üzerinde en fazla araştırma yapılan aromatik bitki, kekiktir. Labiatea (Ballıbabagiller) familyası içinde bulunan farklı cinslere (Origanum, Thymbra, Coridothymus, Satureja ve Thymus) ait bitki türleri kısaca kekik olarak adlandırılmaktadır. Bu familya içinde en fazla kullanımı olan türlerin ortak özelliği, yüksek düzeyde uçucu yağ içermeleridir. Uçucu yağında, thymol, carvacrol, p-simen, terpineol, borneol, cymol, linalol gibi bileşenler mevcuttur. Bitkiye spesifik kokusunu veren fenollü bileşiklerden thymol ve carvacrol uçucu yağın ana bileşenini (yaklaşık %78-82) oluşturmaktadır (Botsoglou ve ark., 2003) ve aynı zamanda bitkiye antioksidan özellik kazandırmaktadır (Akgül, 1993; Başer, 2001; Altundağ ve Aslım, 2005). Ayrıca thymol güçlü bir antimikrobiyaldir. Kekik ile yapılan çalışmalarda, kekiğin birçok mikroorganizma üzerinde antimikrobiyal ve antifungal özelliğinin olduğu ve aynı zamanda antioksidan özelliklerinin de bulunduğu bildirilmektedir (Vincenzo ve ark., 2003; Rasooli ve Mirmostafa 2003; Burt ve Reinders, 2003; Azaz ve ark., 2004; Yasin ve Taleb, 2007; Semli ve Sodak, 2008). Dolayısı ile kekik, kırmızı et, tavuk eti ve balık eti gibi gıdaların pişirilmesi sırasında ürüne lezzet vermesi amacıyla katılabildiği gibi, taze materyalin muhafazasında da koruyucu olarak kullanılabilen bir katkı maddesidir (Botsoglou ve ark., 2003; Sağdıç ve ark., 2008).

Biberiye (Rosmarinus officinalis)

Biberiye Akdeniz ülkelerinde kendiliğinden yetişen ve kolayca kültürü yapılan Ballıbabagiller (*Lamiaceae*) familyasına ait bir bitkidir. Yapısındaki uçucu yağdan kaynaklanan hoşça giden aromasından dolayı, özellikle Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinde yaygın olarak kullanılan baharatlar arasındadır. Kozmetik endüstrisinde kolonya, losyon ve şampuan yapımında da kullanılan biberiye, güçlü bir antioksidan aktiviteye de sahiptir (Wada ve Fang, 1992; Felekoğlu, 2001; Banyai ve ark., 2003).

Antioksidan aktiviteyle ilişkili biberiyede bulunan en önemli fenolik bileşikler; karnosol, karnosik asit ve rosmarinik asittir. En güçlü antioksidan etkiye karnosik asit sahiptir ve bu etki yaklaşık karnosoldan üç kat, Butillendirilmiş hidroksitoluen (BHT) ve Butillendirilmiş hidroksianizol (BHA)'dan yedi kat daha fazladır (Richheimer ve ark., 1996; Önenç ve Açıkgöz, 2005). Bununla birlikte biberiyenin antimikrobiyal özelliğinin de olduğu bildirilmektedir (Koyuncu ve ark., 2008). Biberiye daha çok, çorbalarda, güveçlerde, sosis, et, balık ve tavuk yemeklerinde tat verici olarak kullanılmaktadır.

Dereotu (Anethum graveolens)

Maydanozgiller (Umbelliferae) familyasından olan dereotu, Akdeniz havzası kökenli, bir ya da iki yıllık dayanıklı otsu bitki olup ülkemizde yaygın olarak yetişmektedir. Dereotunun tıbbi bakımından en önemli bölümünü tohumları oluşturur (Anonim 2010e). Esansiyal yağ miktarı yapraklarda (%0.35) ve meyvelerde (%2 – 4) farklı bileşimlerdedirler. Meyve yağında, ana bileşenlerini karvon (%40-60) ve limonen (%40) oluşturmaktadır. Fellandren, karveol, terpinen ve dihidrokarvon gibi maddeler ise iz miktarda bulunmaktadır. Yaprak yağında, aroma karvon (%30-40), limonen (%30-40), fellandren (%10-20) ve diğer monoterpenler tarafından belirlenir; dereotu eteri dereotu yaprak yağının karakteristiğidir. Bu tohumlar, bütün ya da ezilerek, çeşni vermesi amacıyla tüm gıdalarda baharat olarak kullanılmakla birlikte (Anonim, 2010f), genellikle balık ve deniz ürünlerinden yapılan yemeklerde rağbet görmektedir (Anonim, 2010g; Anonim 2010e). Yapılan çalışmalarda dereotu esansiyal yağlarının antimikrobiyal ve antioksidan özelliğinin bulunduğu ve yağ içeren yiyeceklerde antioksidan olarak kullanılabilceği bildirilmiştir (Öztürk ve ark., 2004; Mohammad Al- İsmail ve Aburjai, 2004; Güre Alaca ve Arabacı, 2005; Singh ve ark., 2005).

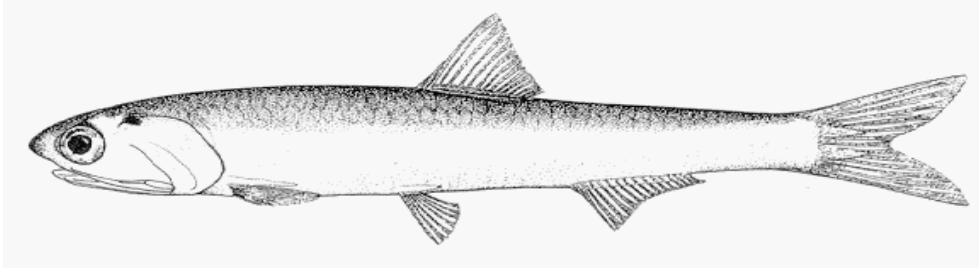
BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Araştırma Materyali

Araştırmada materyal olarak, Marmara Denizi'nden avlanan hamsi, *Engraulis engrasicholus* balıkları kullanılmıştır. Balıklar iki farklı dönemde (Şubat 2009 ve Mart 2009) avlanarak - 40 °C 'de şoklanmış ve -18 °C' de 3 ay süre depolanmışlardır.



Şekil 3.1. Hamsi (*Engraulis engrasicholus* L., 1758)

3.1.2. Asetik asit, Sirke ve Tuz

Araştırmada kullanılan asetik asit %80'lik konsantrasyonda olup Tekkim Kimya San. ve Tic.Ltd.Şti firmasından, şarap sirkesi %10'luk konsantrasyonda olup Fersan Fermentasyon Ürünleri San ve Tic. A.Ş. firmasından, tuz ise %99,5 saflıkta ticari deniz tuzu olup Uyar Tuz San.ve Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiştir.

3.1.3. Bitkisel Yağ Ekstraktları

Araştırmada kekik, biberiye ve dereotu yağ ekstraktları kullanılmıştır. Yağ ekstraktlarından kekik ve biberiye Mecitefendi Şifam Baharat Bitkisel Sular ve Yağlar İmalat ve Satış firmasından, dereotu ekstraktı ise Aromsa Besin Aroma ve Katkı Maddeleri San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir.

3.1.4. Ambalaj Materyali

Araştırmada paketlenme materyali olarak, 270 ml hacimli cam kavanoz ve 300 ml hacimli kapaklı plastik kaplar kullanılmıştır. Cam kavanozlar Anadolu Cam Sanayii A.Ş. firmasından, kapaklı plastik kaplar ise Üçsan Plastik Kalıp Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

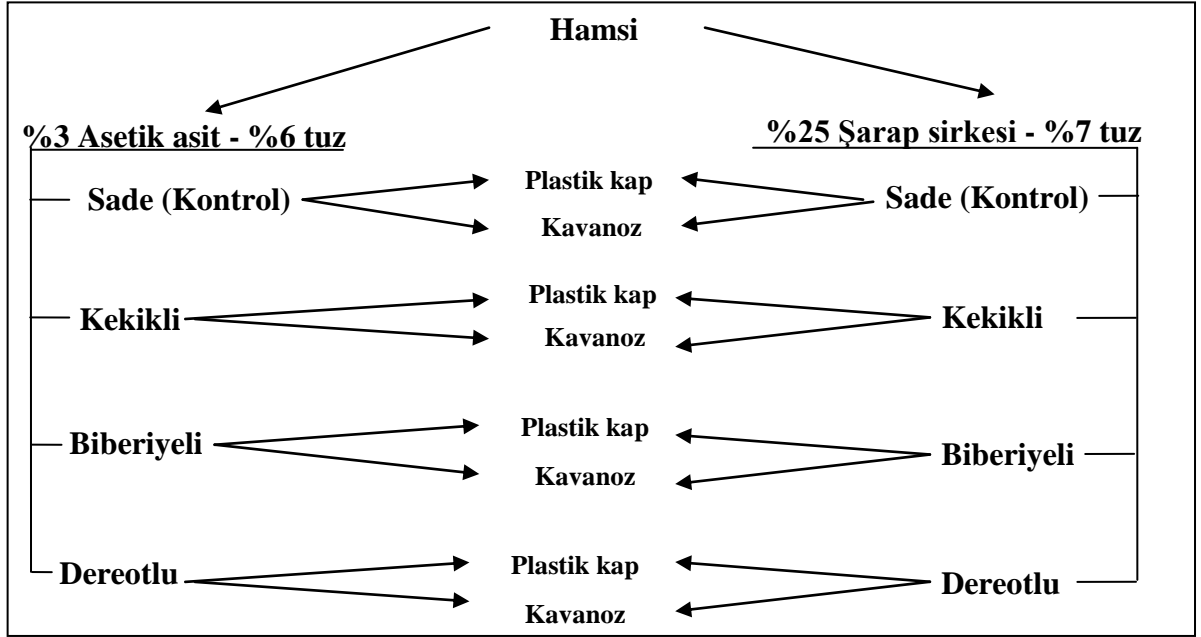
3.2.1. Materyalin Hazırlanması

Dondurulmuş hamsiler bir gece önceden 0- (+)4 °C'deki soğuk muhafaza odasına alınarak, çözündürülmesi sağlanmıştır. Çözündürülen hamsiler, baş, iç organ ve kılçıklarından ayrıldıktan sonra soğuk su ile yıkanarak arıtılmıştır. Yıkama sonrası balık filetoları %10'luk tuz çözeltisi içerisinde bir saat bekletilerek kan giderme işlemi uygulanmıştır.

3.2.2. Marinasyon İşlemi

Marinasyon işlemi, iki farklı formülasyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birinci formülasyonda; asetik asit, ikinci formülasyonda; şarap sirkesi kullanılmıştır. Öncelikle her iki grupta da formülasyon denemeleri yapılarak duyuşal olarak en beğenilen marinat formülleri belirlenmiş ve çalışmada bu formüller kullanılmıştır.

Balık materyali, asetik asit kullanılarak hazırlanan marinatlarda; %3 asetik asit ve %6 tuz; şarap sirkesi kullanılarak hazırlanan marinatlar ise; %25 şarap sirkesi ve %7 tuz olacak şekilde hazırlanan salamuralar içerisinde 1:1,5 balık:salamura oranında plastik kovalara yerleştirilmiştir. Daha sonra kovalar, +4 °C'deki soğuk odaya alınarak olgunlaştırma işlemi için 24 saat bekletilmiştir. Olgunlaştırma sonrasında balıklar salamuradan çıkarılarak suları süzölmüş ve 100±5g olacak şekilde plastik kaplara ve kavanozlara dizilmiştir. Dizme işleminden sonra, içerisinde 1000µl/l kekik ekstraktı, 750 µl/l biberiye ekstraktı ve 6000 µl/l dereotu ekstraktı konulan bitkisel yağ ile, kutu ve kavanozların ayrı ayrı dolumu gerçekleştirilmiştir. Bu karışımlar, plastik kap ve kavanozlarda bulunan balıkların üzerini tamamen kaplanıncaya kadar ilave edilmiştir. Yağ ilavesinden sonra plastik kap ve cam kavanozlar, depolama için +4°C' deki buzdolabı koşullarına alınmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Marinat Grupları

3.2.3. Analiz Yöntemleri

3.2.3.1. Bitkisel Yağ Ekstraktlarına ait Analizler

3.2.3.1.1. Bitkisel Yağ Ekstraktlarının Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi

Bitkisel yağ ekstraktlarının serbest radikal temizleme aktivitesi Brand Williams ve ark., (1995)'a göre yapılmıştır.

Bu test yöntemi, kararlı serbest radikal 2,2-Diphenyl-1 picrylhydrazil (DPPH)'in elektron veya hidrojen atomları veren antioksidan kimyasalların varlığında temizlenmesi ve bununla karakteristیک mor rengin sarıya dönmesi ile spektrofotometrik olarak belirlenmesi temeline dayanmaktadır.

Bu yöntemde test edilecek olan bitkisel yağ ekstraktlarından, öncelikle 1 gr alınarak 50 ml metanol içerisinde çözülmüş ve bu çözeltilerden 2,5 mg'dan 160 mg'a kadar çeşitli derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere belirli konsantrasyondaki DPPH çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. Karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 15 dakika inkübasyona bırakılan örnekler daha sonra 515 nm dalga boyunda metanolden oluşan kör örneğe karşı okunmuştur.

Sonuçlar $\%İnh = \frac{A_0 - (A - A_k)}{A_0} \times 100$ formülü ile hesaplanmıştır.

A_k : Kör örnek, A_0 : DPPH absorbansı, A : Bitki ekstraktının absorbansı

3.2.3.1.2. Toplam Fenol Miktar Tayini

Ekstraktlar içerisindeki toplam fenol miktarı Folin-Ciocalteu yöntemine (Ragazzi ve Veronese, 1973) göre yapılmıştır. Standart olarak kullanılan gallik asit ve çalışılan bütün yağ örnekleri, %70'lik metanol içinde hazırlanmıştır. Bunun için 0,5 ml örnek, 2,5 ml Folin Ciocalteu reaktifi (%10'luk, h/h, suda) ve 7,5 ml sodyum karbonat çözeltisi (%20'lik, a/h, suda) deney tüpünde karıştırılarak 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözeltilerin absorbansları Spektrofotometrede 765 nm'de okutulmuş ve toplam fenol miktarları (mg gallik asit/g) kalibrasyon eğrisinden hesaplanmıştır.

3.2.3.1.3. Toplam Flavonoid Miktarı Analizi

Ekstraktlardaki toplam flavonoid miktarı Djeridane ve ark., (2006)'ya göre yapılmıştır. Bu yöntemde, metanolik bitki ekstraktı ve %2'lik alüminyum klorür ($AlCl_3$) ile kompleks oluşturularak, oda sıcaklığında 15 dakika bekletilmiş ve 430 nm dalga boyuna ayarlanan spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır. Rutin ile oluşturulmuş kalibrasyon eğrisinden ekstrakttaki flavonoid miktarı bulunmuştur. Flavonoid içeriği rutin ekivalentine göre mg/g olarak verilmiştir.

3.2.3.1.4. Bitki Ekstraktlarının Antimikrobiyal Analizi

Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesinde disk difüzyon yöntemi uygulanmıştır. Bu metoda göre, 6 mm çapında hazırlanan kağıt disklere aseptik koşullarda yağ ekstraktlarından 5 µl emdirilmiştir. Bakteri ve mayaların antimikrobiyal aktivitelerini belirlemede, Mueller Hinton Agar (MHA, Oxoid) besiyerinden yararlanılmıştır. Denemede kullanılacak olan bakteri kültürlerini aktifleştirmek için, Brain Heart Infusion Broth (BHIB, Oxoid), maya kültürleri için Malt Extract Broth (MEB, Difco) kullanılmıştır. Stok kültürlerden alınan bakteri suşları ayrı ayrı 4-5ml BHIB sıvı besiyerinde süspansiyon edilerek, 2-5 saat etüvde inkübasyona bırakılmışlardır. Bu süre sonunda bakteri süspansiyonu MacFarland (0.5) standart tüpüne göre steril serum fizyolojik ile ayar edilmiştir. Daha sonra bakteri süspansiyonu içine steril bir eküvyon daldırılarak karıştırılmış ve bu eküvyon, petri yüzeyine sık aralıklarla taramak suretiye 3 ayrı yönde sürülerek ekim yapılmıştır. Maya suşları ise, 24 saatlik kültürlerden (10^2 adet/ml) %1 oranında alınarak 40-45°C'de tutulan MHA besiyerine steril koşulda aktarılmışlar ve iyice karıştırıldıktan sonra petrilere dökülmüştür. Tüm petri plakları bundan sonra 5-15 dakika süre ile oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Süre sonunda petrilerin içlerine aseptik olarak farklı

yağ ekstraları emdirilmiş diskler yerleştirilmiştir. Bakterilerin inokule edildiği plaklar 35°C’ de 24 saat, mayaların inokule edildiği plaklar 30°C’ de 3 gün inkübasyona bırakılmışlardır. Süre sonunda disklerin etrafında oluşan inhibisyon zonlarının çapları (6 mm disk dahil olmak üzere) ölçülmüştür (Collins ve Lyne, 1987; NCCLS, 1993).

3.2.3.1.5.Bitki Ekstralarının Kimyasal Bileşiminin Tespiti

Çalışmada kullanılan bitki ekstralarının kimyasal bileşimi Gaz kromatografisi/Kütle spektrofotometrisi (GC/MS) ile belirlenmiştir.

GC/MS analizi Thermo GS-MS Finnigan Trace DSQ sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ZB-5 MS, (30 m. uzunluk, 0,25 mm ID, 0,25 mm film+thickness) kapillar kolon ve taşıyıcı gaz olarak helyum (He) kullanılmıştır. Sıcaklık programı 50 °C’ de başlatılmış ve dakikada 5°C artış ile 260 °C’de 50 dakika olarak uygulanmıştır. Splid oranı 20:1, enjektör sıcaklığı ise 250°C olarak ayarlanmış ve kütle spektrumları 70 eV’ ta alınmıştır.

3.2.3.2. Besin Kompozisyonu Analiz Yöntemleri

Hammadde ve marine ürünlerin besin kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla; su, ham protein, ham yağ ve ham kül analizleri yapılmıştır.

3.2.3.2.1. Su Analizi

Numunelerin su içeriğini belirlemek amacıyla kurutma metodu kullanılmıştır (AOAC,2000). Bu yönteme göre, homojenize edilmiş örnekten 5g alınarak daha önceden darası alınmış petri kaplarına aktarılmış ve daha sonra 105°C’deki etüvde (Nüve FN500) 16-18 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında petri kapları desikatöre alınarak soğutulmuştur. Hassas terazide tartıları yapılan numunelerin nem miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Su Miktarı (gr/100gr)} = (T_1 - T_0) \times 100 / m$$

T₁: Son Tartım T₀: İlk Tartım m: Numunenin Ağırlığı

3.2.3.2.2. Ham Protein Analizi

Protein tayini Kjeldahl yöntemine göre yapılmıştır (AOAC, 2000). Bu yönteme göre; numunelerin protein içeriğinin belirlenmesinde, Kjeldahl tüpleri içerisine 1g

homojenize edilmiş örnek, 20 ml %96 lık H₂SO₄, 10 ml %35 lik H₂O₂ ve 1 adet kjeldahl tableti ilave edilerek Kjeldahl (InKjelM) yağ yakma ünitesinde 2,5 saat yakma işlemi uygulanmıştır. Yakma işlemi sonrasında protein tüpleri ve içerisinde 25 ml. doymuş borik asit çözeltisi ve 3-4 damla indikatör bulunan erlenmayer ile Kjeldahl destilasyon ünitesine (Gerhardt,WD20) yerleştirilerek NaOH ile destilasyona tabi tutulmuş ve bu işlem yaklaşık erlen mayerde 100ml destilat toplanıncaya kadar devam edilmiştir. Elde edilen destilat 0,1 N'lik HCl ile titre edilerek sarfiyat belirlenmiş ve protein oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Ham Protein(gr/100gr)} = \frac{(T_t - T_b) \times 14,007 \times 6,25}{m} \times 100$$

T_t: Titrasyonda Harcanan Miktar, **T_b**: Kör Örneğin Titrasyonunda Harcanan Miktar, **m**: Örnek Ağırlığı

3.2.3.2.3. Ham Yağ Analizi

Numunelerin yağ içeriğinin tespitinde Blig ve Dyer (1959) yöntemi kullanılmıştır. Analiz için 20g örnek alınmış ve 100 ml metanol/kloroform (1/2) ile birlikte homojenize edilmiştir. Homojenizat 20 ml metanolkloroform ile yıkama yapılarak darası alınan balon joje içerisine filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Süzöntüye 20 ml % 4' lük CaCl₂ ilave edilerek balon jopenin kapağı kapatılarak 24 saat karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Bu süre sonunda faz oluşumu gözlemlenmiş ve içerik ayırma hunisine alınarak alt faz balon jojeye alınmış üst faz ise atılmıştır. Alt fazın bulunduğu balon joje rotary evaporatöre (Heidolph Laborata 4000) yerleştirilerek çözücü uçurulmuştur. Balon jodede yağ ayırımı gerçekleştirildikten sonra düzenekten çıkartılarak 105 °C' deki etüvde (Nüve FN500) 1 saat bekletilmiş daha sonra desikatöre alınarak soğutulmuş ve son tartımı yapılmıştır. Belirlenen değerler aşağıdaki formülde yerine konularak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Yağ miktarı} = \frac{\text{Son tartım} - \text{İlk tartım} \times 100}{\text{Numune ağırlığı}}$$

3.2.3.2.4. Ham Kül Analizi

Kül tayini için; analiz öncesinde yakma için kullanılan porselen krozelere 550°C'de 1 saat süre bekletilmiş ve desikatörde soğutulmuş ve 0,1 mg hassasiyetli terazide daraları alınmıştır. Darası alınan krozelere 2 gr. balık örneği konulmuştur. Hazırlanan krozelere kül fırınına (Nüve, MF120) yerleştirilerek 550 °C'de sigara külü rengine dönüşüncüye kadar yaklaşık 4-5 saat tutulmuştur. Yakma işlemi sonrasında krozelere kül fırınından alınarak

soğutulmak üzere desikatöre yerleştirilmiş ve daha sonra hassas terazide tartımları yapılmış ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplamaları yapılmıştır (AOAC, 2000).

$$\text{Kül Miktarı (gr/100gr)} = (T_1 - T_0) \times 100 / m$$

T₁: Son Tartım, T₀: İlk Tartım, m: Numunenin Ağırlığı

3.2.3.2.5. Balık Etindeki Tuz Miktarı Analizi

Balık etinin tuz miktarı Mohr metoduna göre yapılmıştır. Öncelikle örneklerden 10g balık eti alınarak üzerine 100 ml distile su ilave edilerek blenderde iyice homojenize edilmiş ve homojenizat süzölmüştür. Daha sonra 10 ml süzöntü alınıp üzerine 10 damla potasyum kromat indikatörü (K₂CrO₄) ilave edilerek 0,1 N gümüş nitrat (AgNO₃) eriği ile renk değişimi oluncaya kadar titre edilmiş ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır (Vural ve Öztan 1996).

$$\% \text{Tuz} = V \times N \times 0,0584 \times 100 / m \quad (V: \text{AgNO}_3 \text{ sarfiyatı}, N: \text{AgNO}_3 \text{ normalitesi}, m: \text{Alınan örnek miktarı})$$

3.2.3.2.6. Balık Etinde Asitlik Analizi

Balık etinin asitlik tayini için; blenderde homojenize edilmiş balık materyalinden 20g alınarak önceden ısıtılmış 100 ml distile su ile 2-5 dakika karıştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan numune distile su ile 250 ml ye tamamlanmıştır. Daha sonra falten filtreden süzülerek elde edilen süzöntüden 20 ml alınarak içerisine 3 damla fenolfitalein ilave edilmiş ve 0,1 N NaOH ile titrasyon yapılmıştır. Aşağıdaki formül kullanılarak asitlik belirlenmiştir (Karl, 1994).

$$\% \text{Asitlik} = \text{kullanılan } \% 0.1 \text{ N NaOH (ml)} \times 0,6 \times 5 / \text{örnek ağırlığı}$$

3.2.3.3. Kimyasal Kalite Analiz Yöntemleri

3.2.3.3.1. Tiyobarbitürik Asit (TBA) Analizi

Analiz için, 10g homojenize edilmiş numune bir blendere konularak üzerine 50 ml saf su ilave edilmiş ve 2 dakika süre ile Ultra Turrax' ta (IKA-WERKE YELLOWLINE DI 25 basic) homojenize edilmiştir. Daha sonra numune 47,5 ml su ile bir kjeldahl balonu içine yıkanarak üzerine 2,5 ml hidroklorik asit ilave edilmiş ve balonun içerisine kaynama taşı atılarak destilasyon ünitesine yerleştirilmiştir. Destilasyon işlemi 50 ml destilat

toplanana kadar devam ettirilmiştir. Daha sonra destilattan 5 ml alınarak bir tüpe transfer edilmiş ve üzerine %90 glasiyal asetik asit içerisinde hazırlanmış olan 0,02 M 2-tiyobarbutirik asit standart çözeltisinden 5'er ml ilave edilerek su banyosuna yerleştirilmiştir. Numune bu şekilde 35 dakika süre ile kaynama halindeki suda ısıtılmıştır. Ayrıca su ve TBA standart çözeltisi ile hazırlanan kör örnekte aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Tüpler soğutulularak örneğin optik yoğunluğu standart çözeltiye karşı 538 µm dalga boyundaki spektrofotometrede ölçülerek $TBA = a \times 7,8$ formülüyle hesaplama yapılmıştır (Anonim, 1995; Tarladgis ve ark.,1960).

3.2.3.3.2. Peroksit Analizi

Peroksit analizi için, balık etinden ekstrakte edilen balık yağı kullanılmıştır. Elde edilen balık yağından 0,5-1g alınarak üzerine 10 ml kloroform, 15 ml glasiyal asetik asit ve 1ml potasyum iyodür konularak, karanlık ortamda 4-5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra üzerine 75 ml saf su, 1 damla 0,01 N' lik sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$), ve 1 ml nişasta ilave edilen numune, rengi sarıdan koyu maviye dönüşüncüye kadar 0,002 N' lik sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) ile titre edilmiştir. Daha sonra titrasyon sırasında elde edilen sarfiyat okunmuş ve hesaplamalar aşağıdaki formüle göre yapılmıştır (AOAC, 1990).

Peroksit sayısı= (sarfiyat – kör örnek sarfiyat)x0,002/ örnek ağırlığı x1000 milimol O_2 /kg

3.2.3.3.3. Trimetilamin Azot (TMA-N) Analizi

TMA-N analizi için, homojenize edilmiş örnekten 50g tartılmış ve 100ml %7,5'lük triklorasetik asit ilave edilerek blenderde karıştırılmıştır. Karıştırılan çözelti üst kısım berraklaşana kadar 2000-3000 dev/dak hızda sanrifüj edilmiştir. Numuneden tercihen 0,01-0,03 mg trimetilamin azotu içerecek miktarda örnek alınmış ve ısıya dayanıklı deney tüplerine aktarılarak su ile 4 ml ye tamamlanmıştır. Standart çözeltiler için örnek çalışma çözeltisinden 3 ayrı deney tüpüne sırasıyla 1 ml, 2 ml ve 3 ml koyularak her tüp su ilavesiyle 4 ml ye tamamlanmıştır. Kör örnek çözeltisi için 4 ml saf su kullanılmıştır. Örnekler üzerine daha sonra 1 ml formaldehit, 10 ml tolüen ve 3 ml potasyum karbonat çözeltisi ilave edilerek tüp kapatılmış ve kuvvetlice çalkalama yapılmıştır. Toluen tabakasından, içinde yaklaşık 0,1g susuz sodyum sülfat bulunan küçük bir deney tüpü içine 7-9 ml ilave edilerek kapağı kapatılmış ve iyice çalkalanarak tolüen içindeki suyun sodyum sülfat tarafından tutularak kurutulması sağlanmıştır. Daha sonra Toluen tabakasından 5 ml kuru kolorimetre tüpüne aktarılarak üzerine 5 ml pikrik asit çözeltisi ilave edilmiş ve

karıştırılmıştır. Bu işlem sonrasında örnek, kör örneğe karşı 410 nm dalga boyunda spektrofotometrede okutulmuştur (Anonim, 1988).

3.2.3.3.4. pH Analizi

Numunelerin pH ölçümü; homojenize edilmiş örneklerin 1:1 oranında distile su ile sulandırılarak pH metre (Hanna pH 211) probunun solüsyona daldırılması ile gerçekleştirilmiştir (Ludorf ve Meyer, 1973a).

3.2.3.4. Mikrobiyolojik Analiz Yöntemleri

Yapılan mikrobiyolojik analizlerde marine balıklardan 10 g örnek alınarak, 90 ml peptonlu su içerisinde 1 dakika süre ile homojenize edilmiş ve daha sonra bu homojenizattan (10^{-6} ya) onluk seyreltimler hazırlanmıştır. Ekimler bu seyreltmelerden yayma ve damla plak yöntemlerine göre yapılmıştır. Yayma plak yöntemi, numuneden 0,1 ml alınarak besiyerine drigaski spatülü yardımıyla yayılarak yapılmış, damla metodunda ise önceden 6 eşit parçaya bölünerek hazırlanan petri kaplarına onluk seyreltimlerden 0,05 ml ekimler yapılmıştır. Sonuçlar ise kob/g olarak verilmiştir (FDA, 2001).

Toplam canlı sayımı, Plate Count Agar (Merck 1.05463) besiyeri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekimi yapılan petri kapları 30 °C'de 48 saat inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon sonrasında üreyen tüm koloniler sayılmıştır (FDA, 2001).

Düşük sıcaklıkta gelişen psikrofil bakterilerin sayımında, Plate Count Agar (Merck 1.05463) kullanılmıştır. Ekimi yapılan petri kapları 7 °C'de 10 gün inkübasyona bırakılmış ve üreme olan koloniler psikrofil bakteri olarak tanımlanmıştır (FDA, 2001).

Lactobacillus bakterisinin sayımında ise, MRS Agar (Merck 1.10660) kullanılmıştır. Ekimi yapılan petri kapları 28 °C'de 48 saat inkübe edilmiş ve inkübasyon sonunda oluşan bakteriler gözle sayılmıştır (Halkman 2005)

Maya ve küf sayımı için, Malt Extract Agar (Merck 1.05398) kullanılmıştır. Ekim yapılmış olan petri kapları 25°C'de 3-5 gün inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon sonunda oluşan koloniler gözle sayılarak değerlendirilmiştir (FDA, 2001).

3.2.3.5. Duyusal Analiz Yöntemi

Duyusal analizlerde Alman Deutsche Landwirtschafts- Gesellschaft (DLG) biriminin marine ürünler için hazırladığı duyusal analiz formu, modifiye edilerek kullanılmıştır. Duyusal analizler deneyimli 7 panelist tarafından gerçekleştirilmiş, ürünler

görünüş, kıvam ve koku- tat yönünden değerlendirilmiştir. Duyusal analizlerde kriterler 5 puan üzerinden değerlendirilmiş ve genel sınıflandırma “5-4,1” arası “çok iyi”, “4-3,1” arası “iyi”, “3-2,1” arası “orta”, “2-0” arası “tüketilemez” şeklinde yapılmıştır. Sonuçlara göre “2” puan ve daha aşağıdaki değere sahip ürünler bozulmuş olarak kabul edilmiştir. Duyusal analiz genel değerlendirme puanları; görünüş, kıvam, tat ve koku parametreleri puanlarının toplamının 4’e bölünmesi ile hesaplanmıştır (DLG, 1995) (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Duyusal analiz değerlendirme formu

Görüntü, Renk, Homojenlik Değerlendirme						Kıvam Değerlendirme						Tat Değerlendirme						Koku Değerlendirme					
5	4	3	2	1	0	5	4	3	2	1	0	5	4	3	2	1	0	5	4	3	2	1	0
Et, yumuşaça, kabuklu eti kısmı						Et, yumuşakça, kabuklu eti kısmı						1)Tuzlu						1)Tipik aroması					
1)Et kısmı soluk renkli						1)Et kısmı çok yumuşak						2) Çok ekşi						2) Uygun değil					
2)Et kısmı koyu renli						2) Isırıldığında süngerimsi						3) Çok tatlı						3) Çok baharatlı					
3) Et kısmı kötü renklenmiş						3) Tutkalımsı						4) Acı						4) Yağsı					
4) Et kısmı leke leke						4) Isırıldığında lastiğimsi						5) Çok az ekşi						5) Küf kokan, boğuk					
5) Et kısmı gri-gri lekeli						5) Isırıldığında çok sert						6) Çok az tatlı											
						6)Çok kuru						7) Çok az											
						7) Samanımsı																	
						8) Ağızda kuru dağılıyor																	
						9) Sıklığı az																	
						10) Çiğnenmez halde -kuru																	

3.2.3.6. İstatistiksel Analizler

Araştırmada kimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal analiz sonuçlarından elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirmesi Minitab 13.0 istatistik paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulguların değerlendirilmesinde varyans analizi (ANOVA) ve General Linear Model analizi kullanılmış ve karşılaştırmalar Tukey ve LDS testleri ile yapılmıştır. Duyusal analizlerin değerlendirilmesinde ise nonparametrik analizlerden Kruskal-Wallis testi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar $P < 0,05$ güven aralığında değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA****4.1 Bitkisel Yağ Ekstraktlarına ait Bulgular**

Çalışmada kullanılan kekik, biberiye ve dereotu bitkisel yağ ekstraktlarının bileşenleri, antibiyogram ve antioksidant aktivite özellikleri Çizelge 4.1.1 - 4.1.3' de verilmiştir.

4.1.1. Kekik Biberiye ve Dereotu Yağ Ekstraktlarının Bileşenleri

Çalışmada kullanılan bitkisel yağ ekstraktlarının bileşiminde bulunan maddeler GC/MS ile analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3' te verilmiştir.

Elde edilen bulgulara göre, kekik yağının ana bileşenlerini; carvacrol ve thymol, biberiye yağının ana bileşimini; pinene, cineol ve camphenen, dereotu ekstraktının ana bileşimini ise D-carvon ve limonen'in oluşturduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 Kekik yağı ekstraktı bileşiminde bulunan maddeler

Bulunan Madde	Bulunma yüzdesi (%)
Carvacrol	84,83
Thymol	9,65
Borneol	2,70
Cymen	0,92
Terpinen-4-ol	0,69
Terpineol	0,57
Campher	0,45
Carvacrol acetate	0,20

Çizelge 4.2 Biberiye yağı ekstraktı bileşiminde bulunan maddeler

Bulunan Madde	Bulunma yüzdesi (%)
Pinene	45,28
Cineol	33,47
Camphene	12,42
Bornyl acetate	6,18
Terpinene	1,83
Camphor	0,49
Terpineol	0,33

Çizelge 4.3. Dereotu yağı ekstraktı bileşiminde bulunan maddeler

Bulunan Madde	Bulunma yüzdesi (%)
D-Carvone	61,66
Limonene	18,01
cis-Dihydrocarvone	5,32
Diplaniol	2,13
Dihydrocarvone	1,41
1,2-Diethoxyethane	1.40

4.1.2 Antimikrobiyal Aktivite Bulguları

Araştırmada kullanılan kekik, biberiye ve dereotu yağı ekstraktlarının antimikrobiyal etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan test sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, kekik ve dereotu ekstraktlarının çalışmada kullanılan 6 maya ve 10 bakteri türünün hepsinde antimikrobiyal etkiye sahip oldukları, sadece biberiye ekstraktının *Staphylococcus epidermidis* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı herhangi bir antimikrobiyal etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Sonuçlar, kekik ve dereotu yağı ekstraktlarının biberiye ekstraktına oranla bakteriler üzerine daha fazla antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu, kekik ekstraktının ise diğer ekstraktlara oranla mayalar üzerinde daha fazla etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ekstraktların bakteri türleri üzerine olan antimikrobiyal etkileri incelendiğinde ise, dereotu yağı ekstraktının en etkili ekstrakt olduğu belirlenmiştir.

Antimikrobiyal etkinin kaynağını, ekstraktların yapılarında bulunan uçucu yağlar oluşturmaktadır. Kekik uçucu yağının en etkin maddeleri timol ve karvakrol (Akgül, 1993), biberiye uçucu yağının en önemli maddeleri sineol, kafur ve borneol (Wu ve Bates, 1973), dereotu uçucu yağının ise etken maddeleri limonen ve karvon olduğu bildirilmektedir (Calsamiglia ve ark. 2007a, 2007b).

Çizelge 4.4. Bitki ekstraktlarının oluşturdukları zon çapları (mm)

Mikroorganizma	İnhibisyon zon çapı (mm)		
	Kekik Ekstraktı	Biberiye Ekstraktı	Dereotu Ekstraktı
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	40	15	17
<i>Candida lypolitica</i>	41	12	20
<i>Candida albicans</i>	30	15	15
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	39	30	22
<i>Debaryomyces hansenii</i>	46	30	31
<i>Rhodotorula rubra</i>	43	15	25
Bakteriler			
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	24	---	27
<i>Bacillus cereus</i> ATCC 7064	22	8	38
<i>Enterobacter aerogenes</i>	30	8	40
<i>Staphylococcus aureus</i>	26	---	41
<i>Salmonella typhimurium</i> TEM 5445	27	8	33
<i>Micrococcus luteus</i>	25	10	41
<i>Escherichia coli</i> ATCC 11230	22	10	37
<i>Bacillus subtilis</i>	25	10	30
<i>Proteus vulgaris</i>	42	10	42
<i>Serratia marcescens</i>	43	12	30

(---) : İnhibisyon yok

4.1.3. Antioksidan Aktivite Bulguları

Bu çalışmada kullanılan bitkisel yağ ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla, serbest radikal giderme aktivitesi (DPPH), toplam fenolik bileşik miktarı ve toplam flavonoid miktarı analizleri yapılmış ve elde edilen bulgular çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Bitkisel yağ ekstraktlarına ait antioksidan analiz sonuçları

Ekstrakt	DPPH (IC₅₀)	Toplam fenolik bileşik miktarı (GAE cinsinden)	Toplam flavonoid miktarı
Kekik	9,58 mg/ml	0,269 mg/ml	1,039 mg/g
Biberiye	55,46 mg/ml	0,056 mg/ml	1,132 mg/g
Dereotu	57,17 mg/ml	0,029 mg/ml	0,257 mg/g

DPPH testinde bitki özütleri, bütillendirilmiş hidrokstoluen (BHT) ve askorbik asit (C vitamini) ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre askorbik asidin IC₅₀ değeri 2,51 mg/ml olarak, BHT’ nin LC₅₀ değeri 9,64 mg/ml olarak, kekik ekstraktı LC₅₀ değeri 9,58 mg/ml, biberiye ekstraktı LC₅₀ değeri 55,46 mg/ml ve dereotu ekstraktının LC₅₀

değeri 57,17 mg/ml olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar BHT ile karşılaştırıldığında kekik ekstraktının BHT ile aynı etkiye sahip olduğu, biberiye ve dereotu ekstraktının ise BHT' den yaklaşık 6 kat daha az radikal temizleme etkinliğine sahip olduğu görülmüştür. Bitki ekstraktları askorbik asit ile kıyaslandığında ise, üç bitki ekstraktının da askorbik asitten daha az radikal temizleme etkinliğine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Kekik yaklaşık 4 kat, biberiye yaklaşık 22 kat, dereotu ise yaklaşık 23 kat daha az etkiye sahiptir.

Bitki ekstraktları toplam fenolik bileşik miktarı yönünden incelendiğinde, en fazla fenolik bileşik miktarına 0,269 mg/ml değeri ile kekik ekstraktının sahip olduğu, onu biberiye ve dereotu ekstraktlarının izlediği görülmüştür. Kekik ekstraktında tespit edilen toplam fenolik bileşik miktarının dereotu ekstraktından 9 kat, biberiye ekstraktından ise 5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.5).

Toplam flavonoid miktarları en yüksekten en düşüğe doğru biberiye, kekik ve dereotu ekstraktı olarak sıralanmıştır. Biberiye ve kekik ekstraktlarındaki değerler birbirine oldukça yakın bulunurken, dereotu ekstraktının kekik ve biberiyeden yaklaşık 4-4,5 kat daha az bir flavonoid miktarına sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.5).

Bir maddenin antioksidan aktivitesini, o maddenin DPPH miktarı, toplam fenolik bileşik ve toplam flavonoid miktarı belirlemektedir. Buna göre, DPPH miktarı düşük, toplam fenolik bileşik ve toplam flavonoid miktarı fazla olan maddelerin antioksidan aktivitesi yüksek olarak değerlendirilmektedir. Bu bilgiler ışığında, çalışmamızda kullanılan bitki ekstraktlarından kekik ekstraktının en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu, biberiye ekstraktının antioksidan aktivitesinin kekikten daha düşük olduğu ve en düşük antioksidan aktivitesine dereotu ekstraktının sahip olduğu belirlenmiştir.

4.2. Besin Değeri Analiz Bulguları

Marinat yapımında hammadde olarak kullanılan dondurulmuş hamsi ile asetik asit (AA) ve şarap sirkesinde (ŞS) marine edilmiş, ürünlerin besin değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Asetik asit ve şarap sirkeli katkılı salamuralarda hazırlanan hamsi marinatlarının besin kompozisyonu.

	Su % Değer±shata	Protein % Değer±shata	Yağ % Değer±shata	Kül % Değer±shata
Asetik asitli salamura				
Hammadde	68,97±0,85	18,61±0,04	10,67±0,23	1,75±0,03
Marine ürün	65,96±0,52	17,34±0,13	13,24±0,16	3,46±0,01
Şarap sirkeli salamura				
Hammadde	71,13±0,20	21,03±0,04	6,50±0,44	1,34±0,02
Marine ürün	68,91±0,27	19,91±0,04	7,54±0,16	3,64±0,01

Örnek sayısı; n=3

Asetik asitli (AA) salamurada hazırlanan marinatlarda, hammadde olarak kullanılan hamsilere ait su, protein, yağ ve kül miktarları sırası ile %68,97±0,85, %18,61±0,04, %10,67±0,23, %1,75±0,03 olarak tespit edilmiştir. Şarap sirkeli (ŞS) salamura marinatlarında kullanılan hamsilerde ise, %71,13±0,20 oranında su, %21,03±0,04 protein, %6,50±0,44 yağ ve %1,34±0,02 oranında kül saptanmıştır. Marinasyon işlemi sonrasında etteki su miktarlarında azalma olduğu görülmüş ve su miktarı %3 seviyelerinde düşüş göstermiştir. AA'li marinat grubundaki su miktarı olgunlaşma işleminden sonra, %68,97'den %65,96'ya, ŞS ile hazırlanan marinat grubundaki su miktarı ise %71,13'ten %68,91'e düşmüştür. Yapılan istatistiksel analizler sonucunda, hammadde ile marine ürünler arasında tespit edilen yaklaşık %3 lük su farkının önemli (P<0,05) olduğu belirlenmiştir. Marine ürünlerin su miktarının hammadedeki su miktarına oranla azalmasının nedeni, olgunlaşma sırasında sirke ve tuzun balık etine geçişi ve balık etindeki suyun dışarı, salamuraya geçmesinden kaynaklanmaktadır.

AA ve ŞS ile hazırlanan marinatların hammaddesinde sırası ile %18,61±0,18 ve %21,03±0,04 olarak tespit edilen protein miktarlarının, marinasyon işlemi sonrasında yaklaşık %1-1,5 oranında düştüğü belirlenmiştir. AA ile hazırlanan marine ürünlerde protein miktarı %17,34±0,13, ŞS marine ürünlerde ise %19,91±0,04 olarak belirlenmiştir. Yapılan istatistik analizler sonucunda, hammadde ve marine ürünler arasındaki protein farklarının önemli (P<0,05) olduğu tespit edilmiştir. Marinasyon işlemi sonrasında protein miktarında yaşanan düşüşlerin, asetik asit ve tuzun etkisiyle yıkıma uğrayan proteinlerin bir kısmının balık etindeki suyla birlikte salamuraya geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Marinatlarda kullanılan hammaddelerdeki % yağ miktarları, AA'li grupta %10,67±0,23, ŞS'li grupta %6,50±0,44 olarak belirlenmiştir. Hammaddeye uygulanan marinasyon işlemi sonrasında yağ miktarı artarak AA'li marinatta %13,24±0,16 ŞS'li marinatta %7,54±0,16 değerlerine ulaşmıştır. Yağ oranlarındaki bu değişimler istatistiksel olarak incelendiğinde, hammadde ve marine ürünler arasında değişimin önemli (P<0,05) olduğu belirlenmiştir. Marinasyon sonrasında yağ miktarının artması ürünün yağ içerisinde muhafazaya alınmasından kaynaklanmıştır.

Kül miktarları, AA'li marinatlarda hammadde olarak kullanılan hamside %1,75±0,03, ŞS'li marinatların hammadde hamsisinde %1,34±0,02 olarak tespit edilmiştir. Marinasyon işlemi sonrasında AA'li marinat grubunda %3,46±0,01, ŞS'li marinat grubunda %3,64±0,01 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre marinasyon işlemi sonrasında kül miktarının, hem AA'li, hem de ŞS'li marine ürün gruplarında yaklaşık %2 oranında arttığı görülmüştür. Her iki grup marinatlarında yaşanan bu değişimler istatistiki olarak incelendiğinde AA'li ve ŞS'li marinatlarda hammadde ve marine ürün grupları arasındaki farkların önemli (P<0,05) olduğu saptanmıştır. Marinasyon işlemi sonrasında kül miktarındaki artışların sebebi, salamuraadaki tuzun balık etine geçerek inorganik madde miktarını arttırması, aynı zamanda balık etinin su kaybetmesine bağlı olarak kuru madde miktarındaki artıştır.

Ovayolu (1997), marine edilmiş hamsilerde depolama sürecinde meydana gelen değişimleri incelediği araştırmasında, Marmara Denizi'nden temin ettiği hamsilerin su miktarını %79, yağ oranını %7,1, protein oranını %15 ve kül oranını ise %3,8 olarak bildirmiştir. Üstün ve Turhan (1997)'in Karadeniz'den avlanan hamsilerin avlanma dönemi boyunca besin değeri değişimlerini incelediği çalışmada, hamsinin besin kompozisyonu av sezonu boyunca %68,89-74,06 su, %16,26-17,76 protein, %7,60-11,94 yağ ve %1,45- %1,87 kül olarak verilmiştir. Ayas (2006) yapmış olduğu çalışmada, Karadeniz hamsisinde besin kompozisyonu değerlerini %73,80 su, %19,56 ham protein, %4,72 ham yağ ve %1,39 ham kül olarak bildirmiştir. Boran ve ark. (2008)'da hamsinin avlanma sezonu içindeki besin değeri içeriklerini araştırmış ve hamsideki su, protein, yağ ve kül değerlerini sırasıyla; %65,9-74, %12,8-16,4, %9,0-15,3, %1,7-2,2 olarak bildirmişlerdir. Yaptığımız çalışmada kullanılan hamsi balıklarında tespit edilen su, protein, yağ ve kül miktarları araştırmacıların bildirdikleri değerler ile benzerlik göstermiş; sadece Ayas (2006)'ın bildirdiği yağ oranının çalışmamızda belirlenen değerlerden düşük olduğu görülmüştür.

Balıklardaki bu farklı besin değeri içerikleri, balığın beslenme durumu, yaşı, cinsiyeti ve avlandığı dönem ile ilişkili olarak açıklanabilmektedir (Tülsner,1994; Huss, 1995).

Eke, (2007) farklı balık türlerinden marinat yapımı ve kalitesinin belirlenmesi üzerine yaptığı çalışmada, hamsiye ait ortalama ham yağ oranını %11.11±0.24, ham protein oranını %11.89±0.66, kül oranını %2.14±0.07, nem oranını ise %72.04±0.11 olarak bildirilmiştir. Marinasyon işlemi sonrasında balıktaki su ve protein miktarlarının azaldığını, yağ ve kül miktarının arttığını bildiren araştırmacı, marinasyon sonrasında hamsideki ham yağ oranını %11.59±0.05, ham protein oranını %10.19±0.04, ham kül oranını %5.12±0.02, nem oranını da %70.75±0.19 olarak bulmuştur. Kılınç ve Çaklı, (2004) sardalya marinatının depolama esnasındaki kalite değişimlerinin incelendiği araştırmalarında, sardalya etindeki su, protein, yağ ve kül içeriklerini sırası ile %79,47±2,02, %13,2±0,66, %3,6±0,41 olarak bildirmiştir. Marinasyon işlemine bağlı olarak su miktarının düştüğünü, protein, yağ ve kül değerlerinin arttığını bildiren araştırmacılar marinasyon işlemi sonrasında su miktarını %73,70±3,56, protein miktarını %15,4±0,31, yağ miktarını %4,44±1,58 ve kül miktarını %6,17±0,29 olarak bildirmişlerdir.

Cabrer ve ark., (2002) %3 asetik asit ve %10 tuz salamurasında 216 saat marinasyon uyguladıkları hamside meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimleri üzerine yaptıkları çalışmalarında, hamsi filetoalarının nem oranının %78.07±0.28, ham protein oranının %17.95±0.43, ham yağ oranının %4.25±0.36, ham kül oranının %1.26±0.23 olduğu; marine edilmiş hamsi filetoalarının nem oranının ise %72.01±0.27, ham protein oranının %19.13±0.98, ham yağ oranının %4.58±0.49, ham kül oranının %5.35±0.09 olduğu belirtilmiştir. Olgunoğlu (2007) taze Karadeniz hamsisi kullanarak hazırladığı hamsi marinatlarının su miktarını %66.03±0.28, protein miktarını %18.07±0.21, yağ miktarını %11.71±0.53 ve kül miktarını %3.62±0.02 olarak bildirmiştir. Sallam ve ark. (2007) vakumda paketledikleri ve 4°C'de depoladıkları *Cololabis saira* (pasifik zarganası) marinatının kimyasal kalitesi ve duyuşal özelliklerini değerlendirdikleri çalışmalarında %protein, %su, %yağ ve %kül değerlerini taze balıkta sırasıyla %21,3, %66,18, %10,74, %2,24 olarak bildirmiştir. Salamura edilmiş pasifik zarganasında (%0 asetik asit + %12 NaCl) %21,8, %64,32, %11,05, %3,32 olarak, %2 asetik asit + %12 NaCl ile marine edilmiş pasifik zarganasında %22,6, %62,15, %11,43, %4,49 olarak, %3 asetik asit + %12 NaCl ile marine edilmiş pasifik zarganasında %22,9, %61,39, %11,81, %4,56 olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında marinasyon işlemine bağlı olarak su

miktarının azaldığını, protein, yağ ve kül miktarlarının ise arttığını bildirmişlerdir. Yeannes ve Casales (2008) dondurulmuş hamsileri (*Engraulis anchoita*) %3 asetik asit %10 tuz solüsyonunda 168 saat olgunlaştırdıkları hamsi marinatlarında meydana gelen değişimleri inceledikleri araştırmalarında donmuş hamsi balığındaki su, protein, yağ ve kül miktarlarını sırasıyla %78,64, %17,90, %2,90, %1,12 olarak, marine hamsilerdeki su, protein, yağ ve kül değerlerini sırasıyla %71,98, %18,32, %3,20, %5,46 olarak bildirmiştir. Çetinkaya (2008) %2 ve %3 asetik asit ve %10 tuz ile hazırladığı gümüş balığı marinatlarında taze gümüş balığının su değerini %78,28, protein değerini %19,64, yağ değerini %1,84 ve kül değerini %1,67 olarak bildirmiştir. Marine ürünlerden %2 asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarındaki su değeri %72,58, protein değerini %18,84, yağ değerini %3,32 ve kül değerini %4,14, %3 asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarında su değeri %70,77, protein değerini %16,43, yağ değerini %3,37 ve kül değerini %4,11 olarak bildirmiştir. Bu çalışmada hammaddede tespit edilen besin değeri içerikleri araştırmacıların taze ve donmuş materyalde bildirdikleri besin değeri içerikleri ile uyum içerisinde. Marine ürünlerdeki besin değeri içerikleri, uygulanan marinasyon işlemi sonucu değişim göstermekte; genel anlamda su ve protein değerlerinde düşme, yağ ve kül miktarlarında ise artış görülmektedir. Bununla beraber protein değeri, uzun süreli tutulan olgunlaşmalarda aşırı su kaybından dolayı artış gösterebilmektedir ((Kılınç ve Çaklı, 2004; Cabrer ve ark., 2002; Yeannes ve Casales, 2008). Bu çalışmada uygulanan olgunlaşma süreci kısa süreli (24 saat) olduğundan elde edilen protein oranları azalış yönündedir. Bu değişimler, marinatta kısa süreli (24 saat) olgunlaştırma uygulayan, Eke (2007) ve Çetinkaya (2008)'nın bildirdikleri protein değeri değişimleri ile uyum içerisinde. Cabrer ve ark. (2002), marinatin olgunlaştırma aşamasında iki dönem (değişken ve sabit) olduğunu bildirmişlerdir. Değişken dönemin marinasyon aşamasının ilk 24 saatlik kısmında gerçekleştiğini bildiren araştırmacılar, bu dönemde su, asit, tuz, pH ve proteinde önemli ve hızlı değişimlerin olduğunu bildirmişler (Cabrer ve ark., 2002), bu dönemde proteolisizden dolayı yıkıma uğrayan proteinlerin miktarının azaldığını ve bununda asetik asit ve tuzun etkisi ile oluştuğunu ifade etmişlerdir (Tülsner, 1994). Bu iki araştırmacının marine ürünlerdeki protein değişimleri hakkındaki bildirimleri çalışmamızdaki protein değeri değişimini açıklar niteliktedir.

4.3. Fiziko-Kimyasal Analiz Bulguları

4.3.1. pH Değeri

Asetik asit ve şarap sirkeli salamuralarda hazırlanan marine hamsilerde depolama başlangıcından, bozulmaların gerçekleştiği aylara kadar değişim gösteren pH değerleri Çizelge 4.7-4.10'de ve Şekil 4.1-4.4' de verilmiştir.

Gıda endüstrisinde mikrobiyal ve enzimatik aktiviteyi etkileyen önemli faktörlerden olan pH değerinin üründe belirlenmesi ve sabit değerde tutulması, ürün kalitesinin korunmasında önemli bir kriterdir (Olgunoğlu, 2007). Bir ürünün asidite veya alkalinitesinin ölçüsü olarak bilinen pH, gıdadan gıdaya farklılık göstermektedir (McLay, 1972; Court, 2005). Banwart (1987), pH değerine göre gıdaları; pH değeri 3.7'den aşağı olan yüksek asitli, pH değeri 3.7 - 4.6 arasında olan asitli, pH değeri 4.6 - 5.3 arasında olan orta asitli ve pH değeri 5.3'ün üzerinde olan gıdaları düşük ya da asitsiz gıdalar şeklinde tanımlamıştır.

Canlı balığın pH değeri nötre yakın, ancak balık avlandıktan sonraki sahip olduğu pH değeri 6,2-6,6 arasında değişmektedir (Tülsner, 1994). Balığın pH'sı uygulanan marinasyon işlemi ile önemli ölçüde düşüş gösterir (Ludorff ve Meyer, 1973). Bu düşüş salamuradaki asitler tarafından sağlanmakta, asitler pH değerini düşürerek mikroorganizma gelişme hızını önemli ölçüde azaltmaktadırlar. Marine ürünlerdeki optimum pH nın, 3,8-4,3 arasında olduğu (Özden ve Baygar, 2003), 4,5-4,8'i ise geçmemesi gerektiği bildirilmektedir (Tülsner, 1994; Rehbein ve Oehlschlager, 1996; Varlık ve ark, 2004). Bununla beraber depolama sürecine bağlı olarak marine ürünlerin pH değerinde yükselme olabilmektedir. Bu durum, üründeki parçalanmalar sırasında meydana gelen uçucu azotlu bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Karl et al., 1995; Yapar, 1998; Eke, 2007).

Bu çalışmada asetik asitli marinat gruplarında hammadde olarak kullanılan hamside, pH değeri $6,20 \pm 0,01$ olarak belirlenmiştir. Uygulanan marinasyon işlemi sonrasında balıkların pH değeri önemli derecede düşmüş, marine balıkta pH minimum 3,75 olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.7). Daha sonra cam kavanoz ve plastik kaplarda depolanan marine hamsilerde pH değeri, depolama süresine bağlı olarak artış göstermiş ve depolama sonunda cam kavanozlarda en yüksek pH değeri 4,20, plastik kaplarda ise 4.08 olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.7, 4.8).

Şarap sirkeli ile hazırlanan marinatlarda kullanılan hammadde balıkta pH düzeyi 6,32 olarak belirlenmiştir. Marine ürün haline gelen hamsilerde pH değeri asetik asitli marinatlarda olduğu gibi önemli derecede düşmüş ve en düşük 4,18 olarak belirlenmiştir.

Depolama süresine bağlı olarak, cam kavanozlarda ve plastik kaplarda birbirine paralel bir değişim gösteren pH değeri, en yüksek 4,37 değerinde ölçülmüştür (Şekil 4.3, 4.4).

Marinat gruplarına farklı lezzet vermek adına ilave edilen bitkisel yağ ekstraktlarının depolama süresi boyunca, genel anlamda, pH değişimlerine bariz bir etkisi olmamıştır (Şekil 4.1, 4.2). Aynı şekilde ürünlerin paketlenmesinde kullanılan plastik ve cam kavanoz paketlerinde depolama sırasında, marinat gruplarındaki pH değerleri üzerine bariz bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5-4.8). Yapılan istatistiksel analizler sonucunda da, paketleme materyalleri karşılaştırıldığında marinat grupları arasındaki farkın önemsiz ($P>0,05$) olduğu belirlenmiştir. Marinatların yapımında kullanılan asetik asit ve şarap sirkesi salamuraların, elde edilen ürünlerdeki pH değişimlerine etkisi karşılaştırıldığında ise aradaki farkın önemli ($P<0,05$) olduğu bulunmuştur (Şekil 4.5-4.9). Bu durum çalışmada kullanılan asetik asitin %80, şarap sirkesinin %10'luk asitlikte olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.7. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarına ait pH değişimleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	3,87±0,01 ^{Ag}	3,83±0,02 ^{ABg}	3,80±0,06 ^{ABe}	3,75±0,01 ^{Ag}
1	3,95±0,01 ^{Af}	3,89±0,02 ^{Bf}	3,85±0,02 ^{Be}	3,80±0,00 ^{Cf}
2	4,06±0,03 ^{Ae}	4,05±0,01 ^{Ae}	4,05±0,00 ^{Ad}	3,86±0,01 ^{Be}
3	4,07±0,01 ^{Ade}	4,08±0,01 ^{Ad}	4,06±0,01 ^{Acd}	3,87±0,01 ^{Bde}
4	4,06±0,03 ^{Be}	4,09±0,01 ^{Ad}	4,08±0,00 ^{Abcd}	3,87±0,01 ^{Cde}
5	4,08±0,01 ^{Bcde}	4,12±0,00 ^{Abc}	4,09±0,01 ^{Bbcd}	3,89±0,01 ^{Ccd}
6	4,10±0,00 ^{Bcd}	4,12±0,01 ^{Abc}	4,10±0,00 ^{Bbcd}	3,90±0,00 ^{Cc}
7	4,11±0,00 ^{Ac}	4,10±0,00 ^{ABcd}	4,09±0,01 ^{Bbcd}	3,90±0,00 ^{Cc}
8	4,16±0,00 ^{Ab}	4,12±0,01 ^{Bbc}	4,11±0,00 ^{Bbc}	3,96±0,01 ^{Cb}
9	4,19±0,00 ^{Aab}	4,13±0,01 ^{Bab}	4,12±0,00 ^{Bb}	4,01±0,00 ^{Ca}
10	4,20±0,00 ^{Aa}	4,15±0,01 ^{Ca}	4,18±0,01 ^{Ba}	4,03±0,01 ^{Da}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları ($P<0,05$) göstermektedir.

Çizelge 4.8. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarına ait pH değişimleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	3,87±0,01 ^{Ae}	3,79±0,02 ^{Bf}	3,85±0,00 ^{Af}	3,85±0,01 ^{Ae}
1	3,91±0,01 ^{Ad}	3,83±0,01 ^{De}	3,88±0,01 ^{Be}	3,86±0,01 ^{Cde}
2	4,06±0,01 ^{Ac}	4,03±0,02 ^{Ad}	4,01±0,00 ^{Ad}	3,89±0,01 ^{Bcde}
3	4,07±0,01 ^{Abc}	4,04±0,01 ^{ABcd}	4,01±0,01 ^{Bd}	3,90±0,01 ^{Ccd}
4	4,08±0,00 ^{Aabc}	4,06±0,00 ^{Abc}	4,04±0,01 ^{Ac}	3,93±0,01 ^{Bbc}
5	4,09±0,00 ^{Aab}	4,08±0,00 ^{Aab}	4,06±0,00 ^{Ab}	3,95±0,01 ^{Bb}
6	4,10±0,00 ^{Aa}	4,09±0,01 ^{Aa}	4,07±0,00 ^{Bab}	4,00±0,00 ^{Ca}
7	4,08±0,00 ^{Aabc}	4,05±0,01 ^{Bcd}	4,08±0,00 ^{Aa}	4,01±0,01 ^{Ca}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.9. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarına ait pH değişimleri

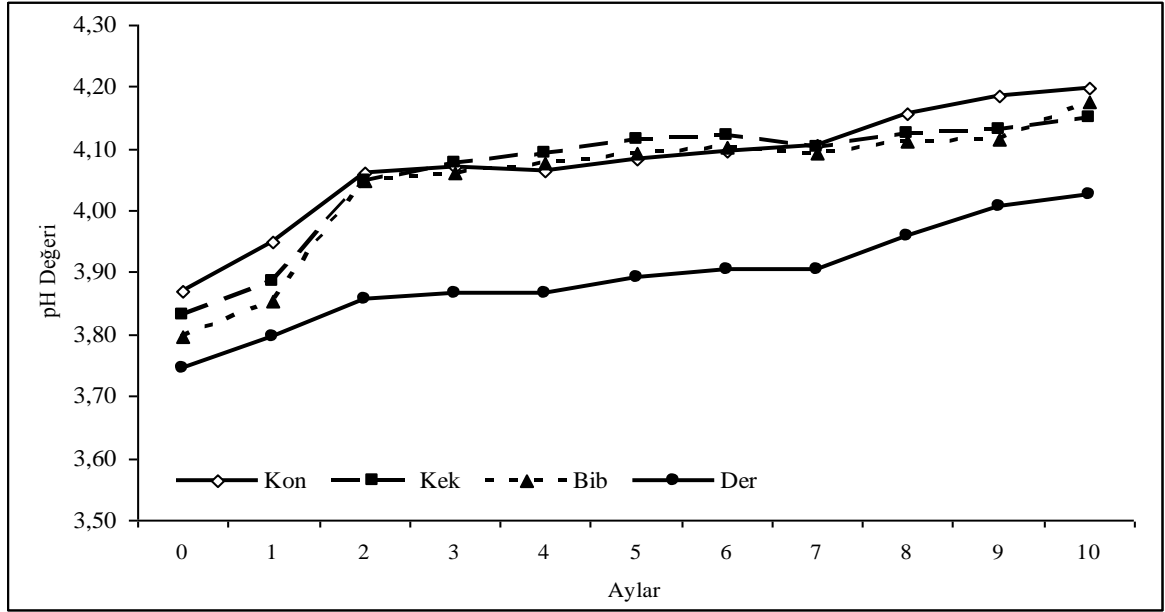
Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,22±0,01 ^{Ac}	4,21±0,00 ^{Ae}	4,18±0,00 ^{Be}	4,18±0,00 ^{Bf}
1	4,29±0,01 ^{Abc}	4,25±0,01 ^{Bd}	4,21±0,01 ^{Cd}	4,20±0,00 ^{Ce}
2	4,31±0,01 ^{Ab}	4,26±0,01 ^{Bcd}	4,22±0,01 ^{Cd}	4,21±0,01 ^{Cde}
3	4,30±0,00 ^{Ab}	4,29±0,00 ^{Ab}	4,25±0,01 ^{Bc}	4,22±0,00 ^{Bd}
4	4,33±0,01 ^{Aab}	4,26±0,01 ^{Ccd}	4,29±0,00 ^{Bb}	4,24±0,01 ^{Dc}
5	4,32±0,00 ^{Ab}	4,26±0,01 ^{Ccd}	4,29±0,00 ^{Bb}	4,25±0,00 ^{Cbc}
6	4,32±0,00 ^{Ab}	4,28±0,00 ^{Bbc}	4,29±0,01 ^{Bb}	4,26±0,00 ^{Cab}
7	4,37±0,01 ^{Aa}	4,33±0,01 ^{Ba}	4,31±0,01 ^{Ca}	4,27±0,01 ^{Da}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

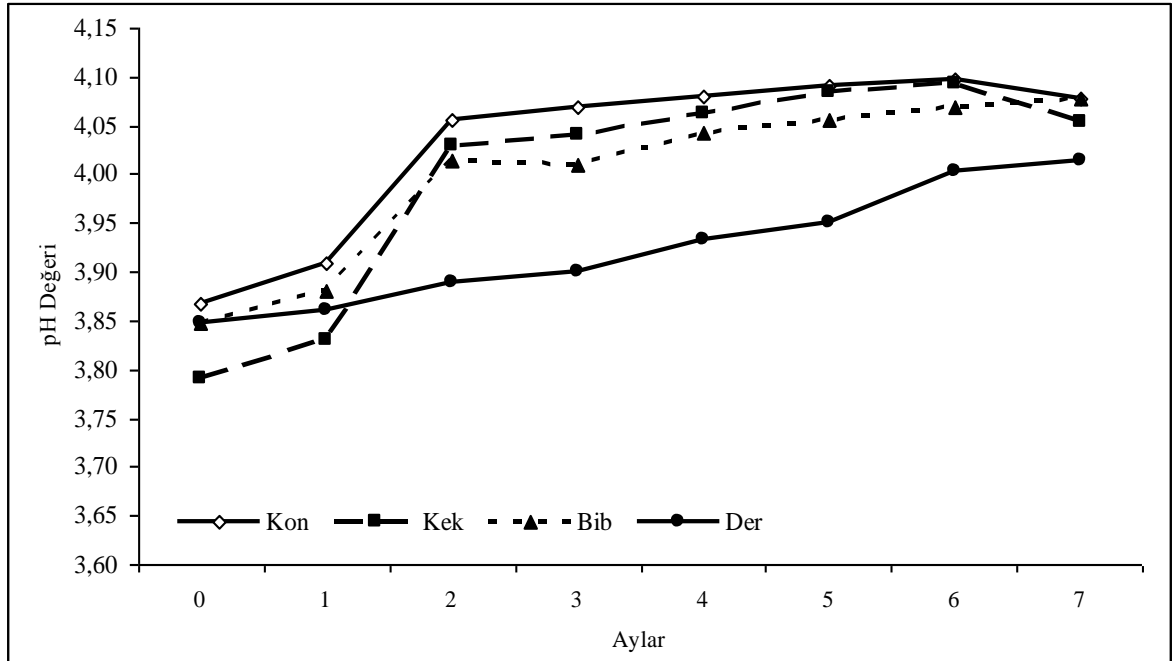
Çizelge 4.10. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarına ait pH değişimleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,22±0,00 ^{Ab}	4,22±0,00 ^{Ac}	4,23±0,01 ^{Ab}	4,20±0,00 ^{Bb}
1	4,32±0,01 ^{Aab}	4,29±0,00 ^{BCbc}	4,31±0,00 ^{Ba}	4,26±0,01 ^{Ca}
2	4,35±0,00 ^{Aab}	4,29±0,01 ^{Bbc}	4,30±0,01 ^{Ba}	4,27±0,00 ^{Ca}
3	4,36±0,01 ^{Aa}	4,30±0,01 ^{Bab}	4,30±0,01 ^{Ba}	4,27±0,00 ^{Ca}
4	4,37±0,00 ^{Aab}	4,31±0,00 ^{Ba}	4,31±0,01 ^{Ba}	4,28±0,00 ^{Ca}
5	4,37±0,01 ^{Aab}	4,31±0,00 ^{Ba}	4,31±0,01 ^{Ba}	4,28±0,00 ^{Ca}

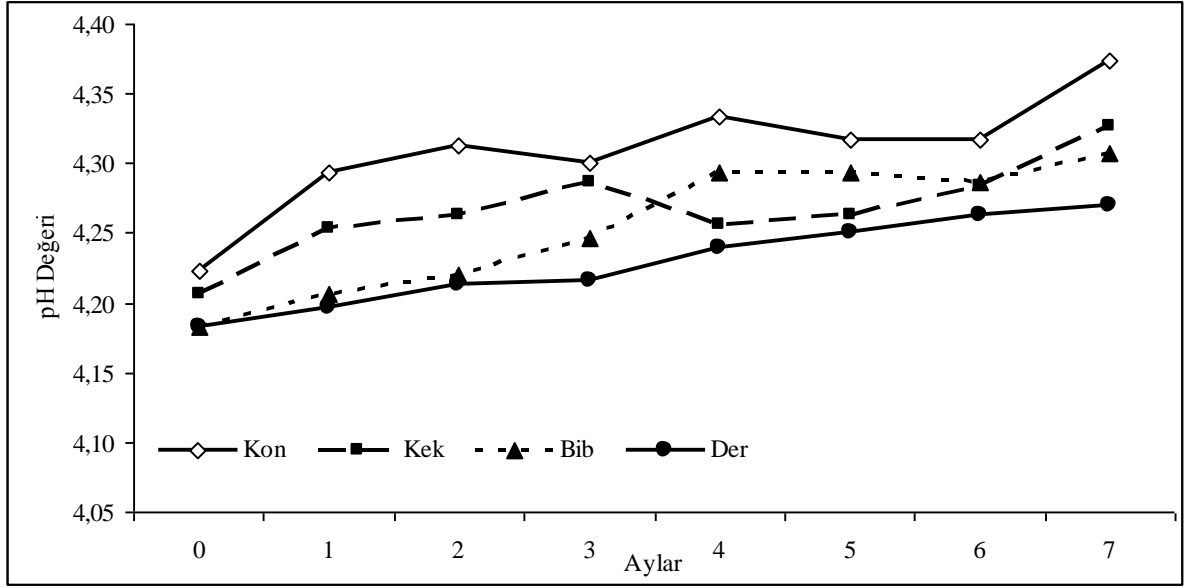
Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon:Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.



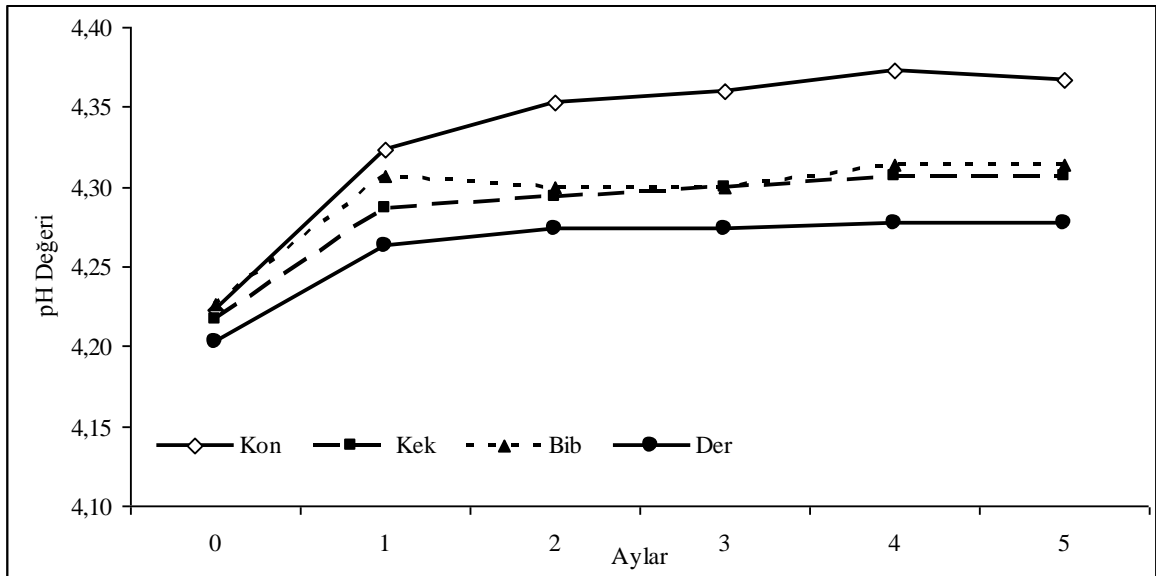
Şekil 4.1. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri



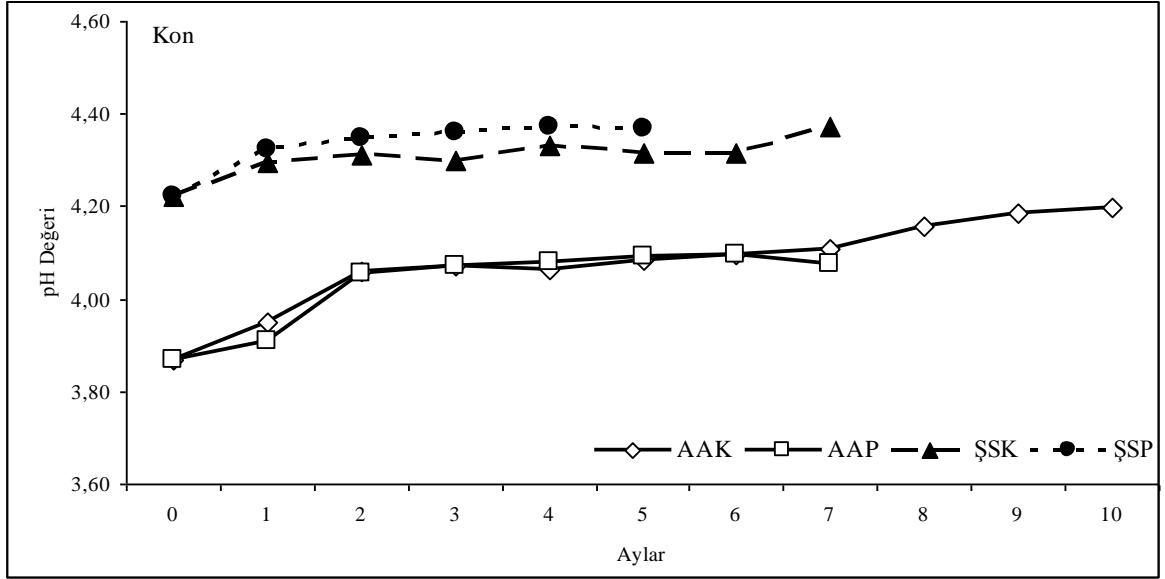
Şekil 4.2. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri



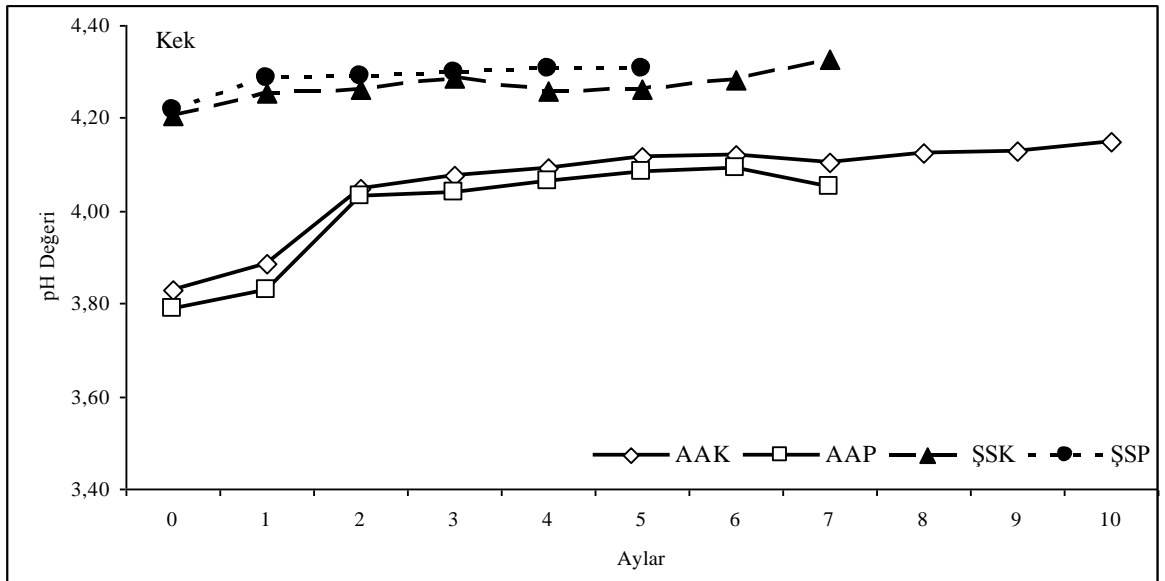
Şekil 4.3. Cam kavanozlarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri.



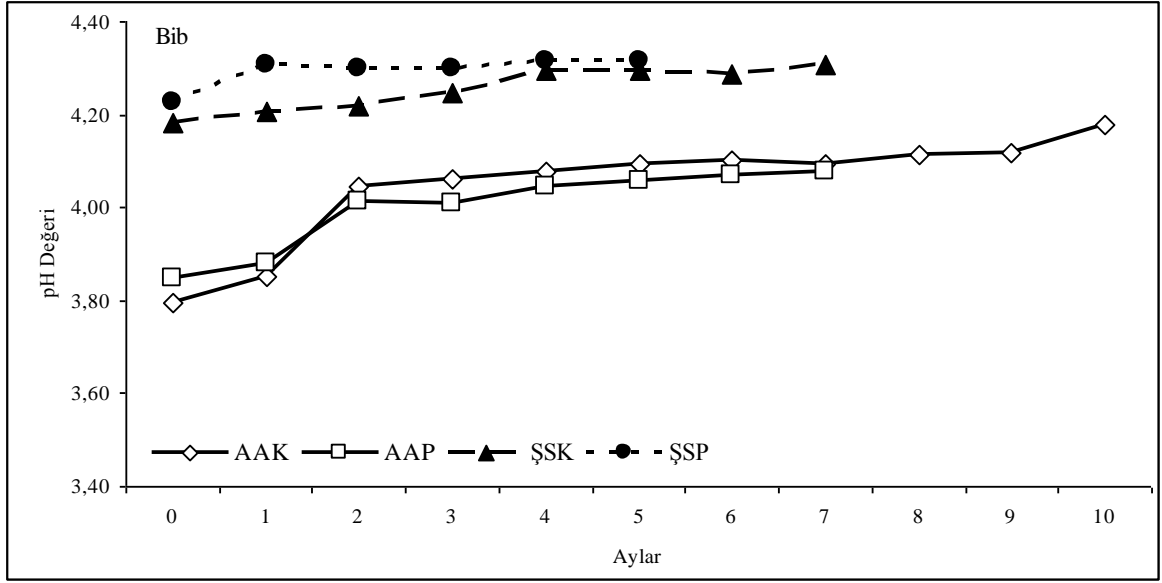
Şekil 4.4. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri.



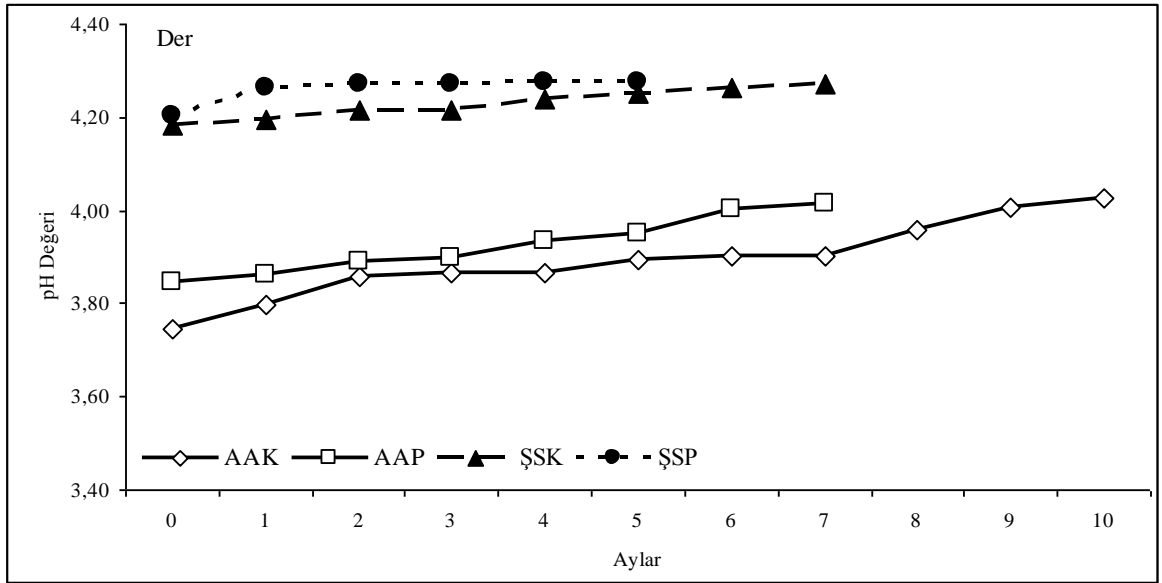
Şekil 4.5. Kontrol grubu marinatlardaki pH değişimleri



Şekil 4.6. Kekikli marinat gruplarındaki pH değişimleri



Şekil 4.7. Biberiyeli marinat gruplarındaki pH değişimleri



Şekil 4.8. Dereotlu marinat gruplarındaki pH değişimleri

Marine ürünlerde çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda da pH değişimlerinin depolama süresi boyunca artış gösterdiği saptanmıştır. Örneğin Dokuzlu (1996), 4 ± 1 °C'de depolamış olduğu hamsi marinatlarında, pH değerini depolama başlangıcında 3,87, sonunda 3,98 olarak tespit etmiştir. Aksu ve ark. (1997) da, hamsi marinatının başlangıç pH'ını 4,25, 5 aylık depolama sonunda 4,53 olarak belirtmişlerdir. Paketleme tarzının ise marinatın pH değişimine pek etkisinin olmadığı modifiye atmosfer ile paketlenen paneli

alabalık marinatları üzerine yapılan çalışmada, depolama boyunca pH değerinde meydana gelen değişimin yine benzer oranlarda artış gösterdiği (4.33 den 4.50 ye yükseldiği) tespit edilmiştir (Erkan ve ark., 2000). Yine farklı paketlemenin marine edilmiş balıklar üzerine etkisinin incelendiği başka bir çalışmada ise, cam kavanoz ve polietilen torbadaki marine balıklarda başlangıç pH değerinin $3,86 \pm 0,01$ - $4,13 \pm 0,02$ olduğu depolama sonucunda ise (120.gün) cam kavanoz / polietilen torbadaki marinatların pH değerlerinin min. $3,78 \pm 0,01$ max. ise $4,54 \pm 0,01$ düzeyinde tespit edildiği bildirilmiştir (Özden ve Baygar, 2003). Kılınç (2003), 4°C’de depolamış olduğu sardalya marinatlarının başlangıç pH’sını, domatesli pastörizasyonlu ve pastörizasyonsuz, limonlu pastörizasyonlu ve pastörizasyonsuz olarak, $3,76 \pm 0,06$ - $3,84 \pm 0,02$ arasında tespit etmiş, 6 aylık depolama sonunda ise pH değerinin $4,06 \pm 0,01$ - $4,19 \pm 0,05$ arasında bulmuştur. Gökoğlu ve arkadaşları (2004) tarafından, iki farklı formülasyon uygulanarak (%2, %3 asetik asit ve %10 tuz) hazırlanan sardalya marinatlarının 4°C’de depolanarak raf ömrü süresinin belirlendiği bir çalışmada, başlangıç pH sı, $3,95 \pm 0,27$ - $4,47 \pm 0,05$ arasında, 150 günlük depolama sonunda ise, $4,13 \pm 0,05$ - $4,47 \pm 0,02$ arasında bildirilmiştir. Cadun ve ark., (2005) derinsu pembe karidesi marinatları ile ilgili çalışmalarında 4 farklı grupta hazırladıkları (A^A - A^B - B^A - B^B) marinat gruplarının başlangıç pH değerini $4,47 \pm 0,01$ - $4,77 \pm 0,04$ arasında tespit etmiş, 40 günlük depolama sonunda ise ürünlerin pH sın $4,69 \pm 0,01$ - $4,72 \pm 0,05$ arasında olduğunu bildirmişlerdir. Sallam ve ark., (2007) iki farklı formülasyon ile hazırladıkları ve vakum paket ile paketleyerek 4°C’de depoladıkları pasifik zarganası marinatlarında başlangıç pH değerini sırasıyla $4,37 \pm 0,05$, $4,26 \pm 0,03$, depolamanın sonlandığı 90. günde ise yine sırasıyla $4,56 \pm 0,03$, $4,47 \pm 0,02$ olarak bildirmişlerdir. Duyar ve Eke, (2009) yaptıkları çalışmada, hamsi marinatının başlangıç pH değerini $6,04 \pm 0,01$ olarak ölçmüş, 170 günlük depolama sonucunda ise $4,59 \pm 0,01$ olarak tespit etmişlerdir.

Yapılan çalışmalarda, marine ürünlerde depolamaya bağlı olarak pH düzeyinde bir artış olduğu, ancak bu artışların paketleme tarzı ile çok fazla etkileşmediği görülmüştür. Bu çalışmada da marine ürün başlangıç pH sın ürünlerin raf ömrü boyunca artış gösterdiği kullanılan paketleme materyallerinin pH değişimlerinde bariz değişiklikler yaratmadığı görülmüştür. Bununla birlikte çalışmada, dereotlu marinat gruplarındaki pH değerinin kontrol, kekikli ve biberiyeli marinat gruplarına oranla daha düşük olduğu, bu durumunda dereotu bitkisel yağının üretici firma tarafından asetik asit çözücüsü içerisinde pazarlanıyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Araştırmacılar depolama süresine bağlı olarak pH değerinin artabileceğini ve özellikle mikrobiyal güvenlik açısından bu değer 4,5-4,8'i geçmemesi gerektiği bildirilmektedir (Tülsner, 1994; Rehbein ve Oehlenschlager, 1996; Varlık ve ark, 2004). Bu çalışmada, tüm marinat gruplarında, depolama süresince tespit edilen pH değerlerinin, üst limit olan 4,8 pH değerini aşmadığı görülmüştür.

4.3.2. Balık Etindeki Asitlik Miktarı

Asetik asit ve şarap sirkeli salamuralarda hazırlanarak cam kavanoz ve plastik kaplara paketlenen marine ürün gruplarına (kontrol, kekikli, biberiyeli ve dereotlu) ait asitlik (%) değerinde meydana gelen aylık değişimler Çizelge 4.11-4.14 ve Grafik 4.9-4.13'de verilmiştir.

Asitlik değeri asetik asitle hazırlanarak cam kavanozda paketlenen marinat gruplarında depolama başlangıcında %0,85-0,90, plastik kaplarda paketlenen marinat gruplarında ise %0,78-0,85 olarak belirlenmiştir. Depolamaya bağlı olarak asitlik değeri gruplar arasında, her iki paket tarzında da, birbirlerine yakın bir artış göstermiştir. Dört farklı bitki ekstraktının ilavesi ile elde edilen ürün grupları arasında ise depolamaya bağlı asitlik değerleri bariz farklılık göstermiştir. Bu gruplar arasında dereotlu marinat grubunun asitlik değeri, depolamanın ikinci ayından itibaren hızla artarak diğer marinat gruplarından ayrılmıştır. Bu fark, depolama süresi boyunca devam etmiş ve en yüksek asitlik değeri dereotlu marinat (% 1,41-1,14) grubunda belirlenmiştir (Şekil 4.9-4.10).

Şarap sirkesi ile hazırlanan hamsi marinatlarında ise depolama başlangıcında asitlik değeri, %0,53-0,67 aralığında belirlenmiştir. Depolamaya bağlı olarak artış gösteren asitlik değeri depolama sonunda cam kavanozlu marinat gruplarında, en yüksek %0,93, plastik kaplarda depolanan gruplarda %0,88 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.14, 4.15). Depolama süresi boyunca en yüksek asitlik değerleri AA'li marinat gruplarında olduğu gibi dereotlu marinat grubunda, belirlenmiştir (Şekil 4.11,4.12). Asitlik değerleri plastik kap ve cam kavanozlarda birbirine paralel olarak artış göstermiştir (Şekil 4,13-4,16).

Araştırmada elde edilen sonuçlara göre, asetik asitli salamura ile hazırlanan marinat gruplarındaki asitlik değerlerinin, şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca depolama sonunda cam kavanozda paketlenen marinat gruplarındaki asitlik değerinin, plastik kaplarda paketlenen marinat gruplarından daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4,13-4,16). Yapılan varyans ve Tukey testi sonuçlarına göre AAK ve AAP arasındaki asitlik değeri değişimlerinin önemli ($P < 0,05$)

derecede farklı olduğu, ŞSK ve ŞSP arasındaki asitlik değeri değişimleri arasındaki farkın ise önemsiz ($P>0,05$) olduğu belirlenmiştir. Marinat grupları asetik asit ve şarap sirkesi yönünden karşılaştırıldıklarında AAK ve ŞSK ile AAP ve ŞSP arasındaki farkın önemli ($P<0,05$) olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.13-4.16).

Çizelge 4.11. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının asitlik değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	0,88±0,01 ^{ABe}	0,90±0,00 ^{Ag}	0,85±0,01 ^{Be}	0,88±0,00 ^{ABb}
1	0,89±0,00 ^{BCe}	0,91±0,01 ^{ABfg}	0,87±0,01 ^{Ce}	0,94±0,00 ^{Ab}
2	0,97±0,01 ^{Bcd}	0,93±0,00 ^{Bde}	0,91±0,01 ^{Bd}	1,30±0,04 ^{Aa}
3	0,94±0,00 ^{BCd}	0,92±0,01 ^{Cef}	0,97±0,01 ^{Bc}	1,27±0,00 ^{Aa}
4	0,98±0,01 ^{Bc}	0,96±0,01 ^{Bc}	1,00±0,01 ^{Bb}	1,27±0,10 ^{Aa}
5	1,04±0,01 ^{Bb}	0,95±0,01 ^{Ccd}	0,97±0,01 ^{Cbc}	1,27±0,00 ^{Aa}
6	1,04±0,01 ^{Bb}	0,95±0,01 ^{Ccd}	0,97±0,01 ^{Cbc}	1,29±0,01 ^{Aa}
7	0,97±0,02 ^{Ccd}	1,06±0,00 ^{Bb}	0,97±0,01 ^{Cbc}	1,32±0,01 ^{Aa}
8	0,96±0,01 ^{Ccd}	1,06±0,00 ^{Bb}	0,97±0,01 ^{Cbc}	1,34±0,01 ^{Aa}
9	1,11±0,00 ^{Ba}	1,09±0,01 ^{Ba}	1,06±0,00 ^{Ba}	1,41±0,02 ^{Aa}
10	1,11±0,00 ^{Ba}	1,10±0,00 ^{Ba}	1,06±0,00 ^{Ba}	1,41±0,02 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları ($P<0,05$) göstermektedir.

Çizelge 4.12. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının asitlik değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	0,85±0,01 ^{Ad}	0,82±0,01 ^{Ae}	0,84±0,01 ^{Ac}	0,78±0,01 ^{Ab}
1	0,86±0,01 ^{Acd}	0,83±0,01 ^{Ade}	0,84±0,01 ^{Ac}	0,85±0,01 ^{Ab}
2	0,85±0,02 ^{Bd}	0,82±0,04 ^{Bf}	0,83±0,01 ^{Bc}	1,14±0,01 ^{Aa}
3	0,88±0,01 ^{Bbcd}	0,86±0,01 ^{Bcd}	0,90±0,00 ^{Bb}	1,02±0,01 ^{Aa}
4	0,91±0,01 ^{BCbc}	0,89±0,00 ^{Cc}	0,96±0,01 ^{Ba}	1,10±0,01 ^{Aa}
5	0,91±0,01 ^{Cab}	0,95±0,00 ^{BCb}	0,98±0,01 ^{Ba}	1,12±0,01 ^{Aa}
6	0,92±0,01 ^{Cab}	0,93±0,00 ^{BCb}	0,95±0,01 ^{Ba}	1,13±0,00 ^{Aa}
7	0,97±0,01 ^{Ba}	1,08±0,02 ^{Aa}	0,94±0,01 ^{Bb}	1,14±0,00 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları ($P<0,05$) göstermektedir.

Çizelge 4.13. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının asitlik değerleri

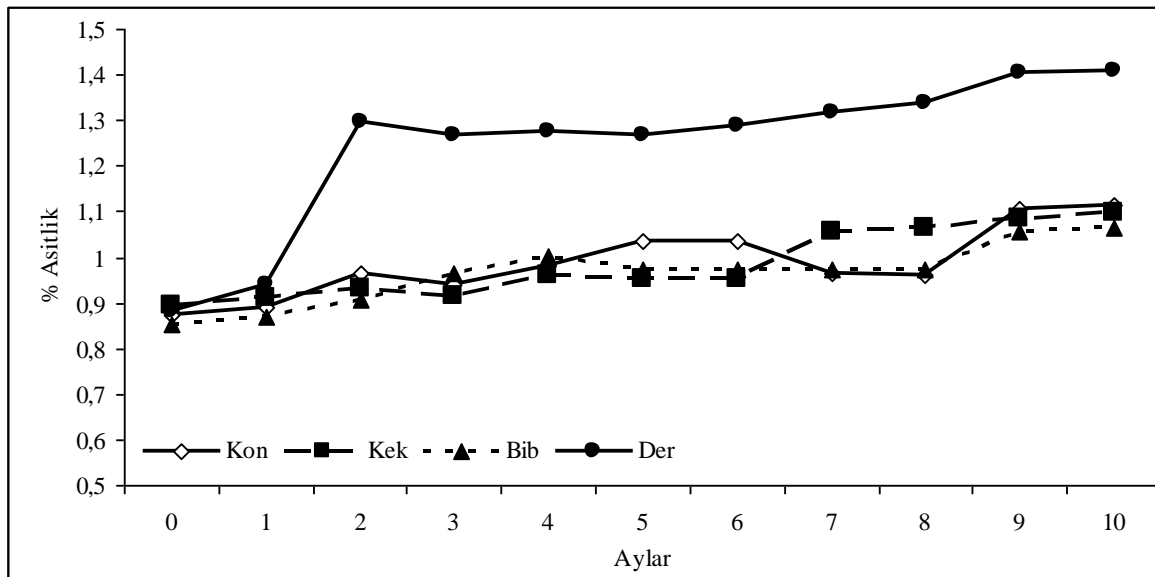
Gruplar	Kon	Kek	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	0,53±0,01 ^{Cc}	0,59±0,00 ^{Bd}	0,60±0,00 ^{Ac}	0,60±0,00 ^{Ac}
1	0,55±0,01 ^{Bc}	0,57±0,01 ^{Bd}	0,57±0,01 ^{Bd}	0,76±0,02 ^{Ab}
2	0,55±0,01 ^{Bc}	0,58±0,01 ^{Bd}	0,58±0,01 ^{Bcd}	0,76±0,01 ^{Ab}
3	0,67±0,00 ^{Bb}	0,70±0,02 ^{Bc}	0,73±0,01 ^{Bb}	0,90±0,03 ^{Aa}
4	0,68±0,01 ^{Db}	0,76±0,00 ^{Bb}	0,81±0,01 ^{Ca}	0,89±0,02 ^{Aa}
5	0,67±0,00 ^{Db}	0,76±0,00 ^{Cb}	0,81±0,00 ^{Ba}	0,88±0,01 ^{Aa}
6	0,77±0,01 ^{Ca}	0,83±0,01 ^{Ba}	0,83±0,00 ^{Ba}	0,92±0,01 ^{Aa}
7	0,78±0,01 ^{Ca}	0,84±0,01 ^{Ba}	0,83±0,00 ^{Ba}	0,93±0,02 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

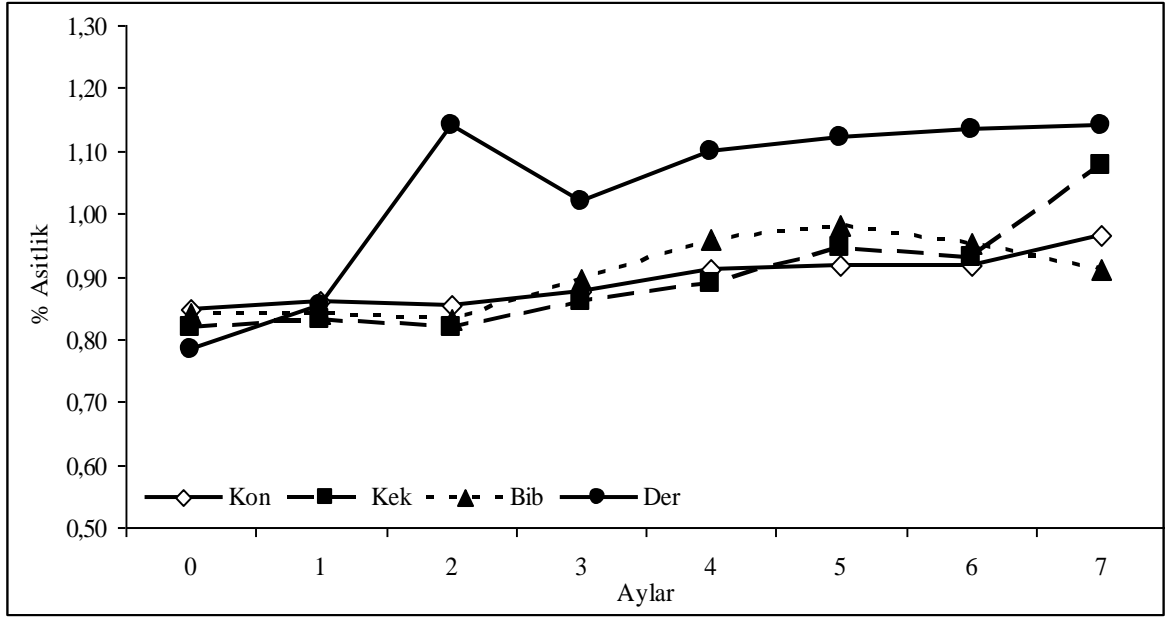
Çizelge 4.14. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının asitlik değerleri

Gruplar	Kon	Kek	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	0,55±0,01 ^{Cb}	0,58±0,00 ^{Bb}	0,54±0,01 ^{Cd}	0,67±0,01 ^{Ab***}
1	0,61±0,03 ^{Ca}	0,71±0,03 ^{Ba}	0,62±0,02 ^{Cc}	0,82±0,00 ^{Aa}
2	0,61±0,00 ^{Ca}	0,67±0,00 ^{Ba}	0,60±0,00 ^{Cc}	0,85±0,01 ^{Aa}
3	0,66±0,00 ^{Ba}	0,70±0,01 ^{Ba}	0,69±0,02 ^{Bb}	0,86±0,00 ^{Aa}
4	0,65±0,01 ^{Ca}	0,70±0,01 ^{Ca}	0,74±0,00 ^{Ba}	0,84±0,01 ^{Aa}
5	0,64±0,01 ^{Da}	0,69±0,01 ^{Ca}	0,76±0,00 ^{Ba}	0,88±0,02 ^{Aa}

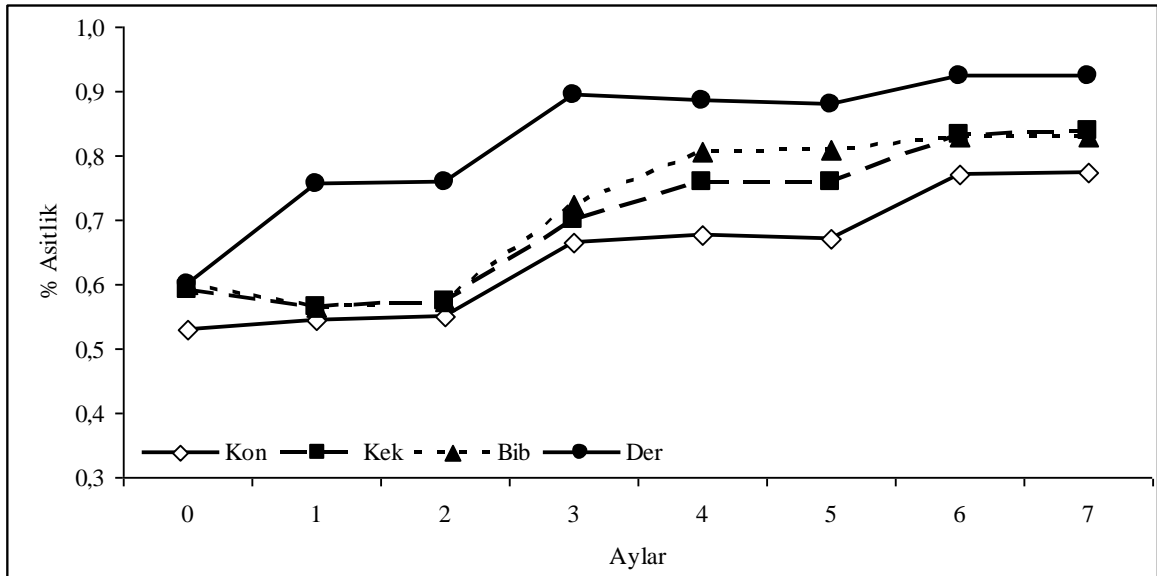
Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.



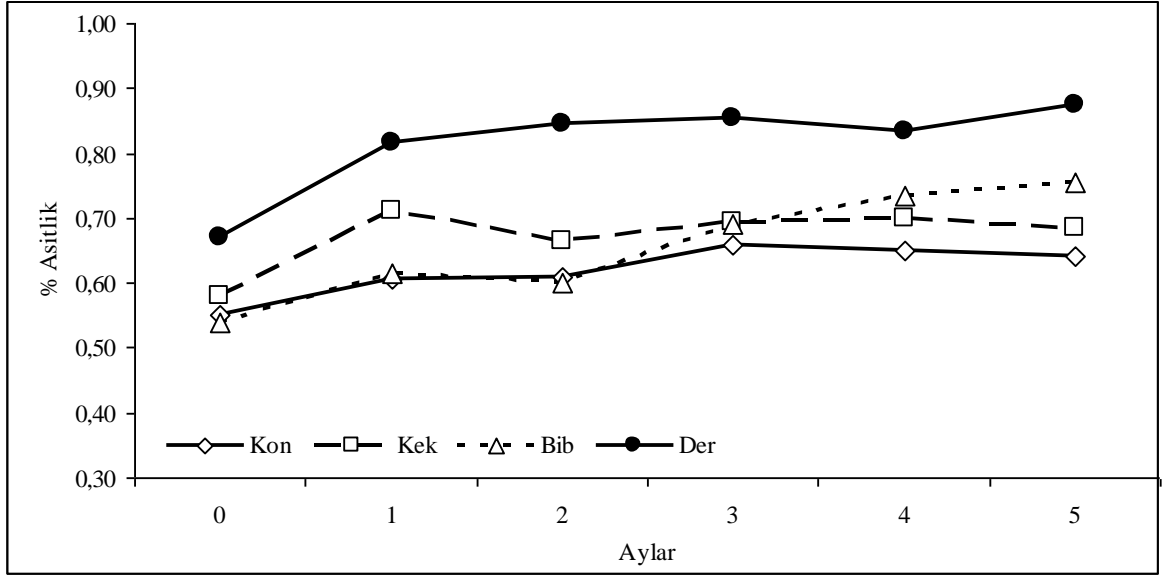
Şekil 4.9. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değişimleri.



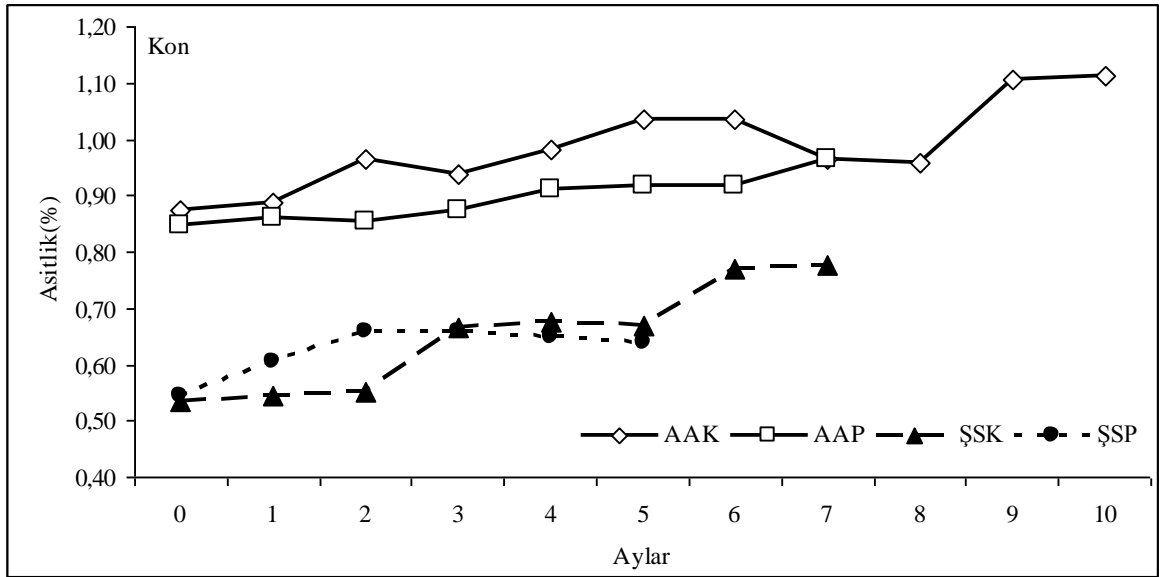
Şekil 4.10. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değışimleri.



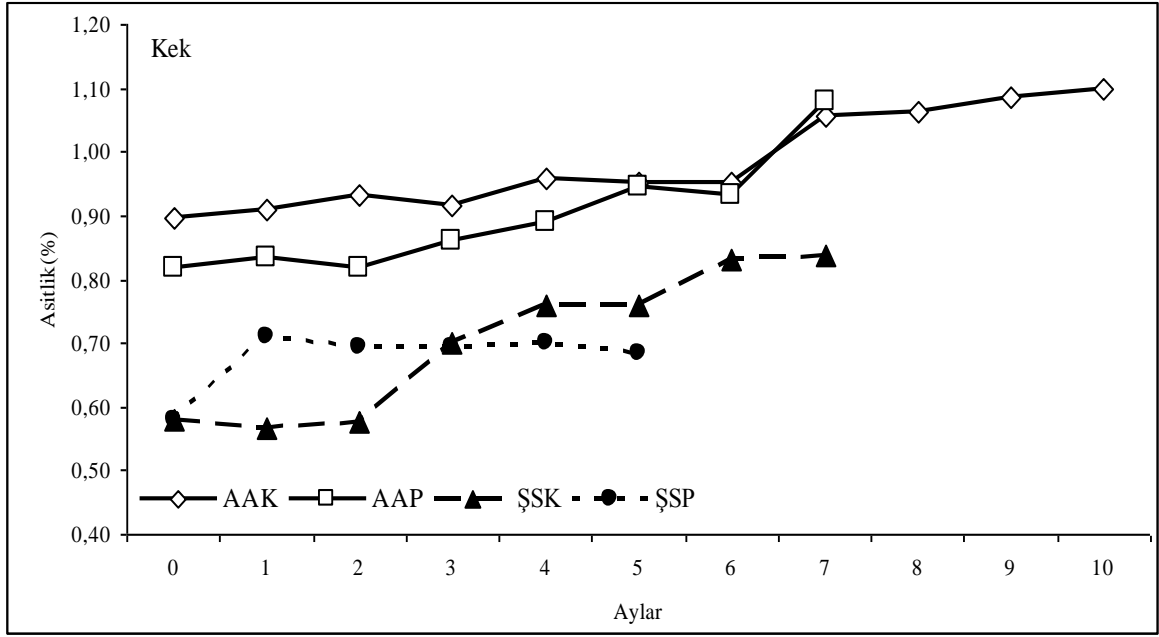
Şekil 4.11. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değışimleri.



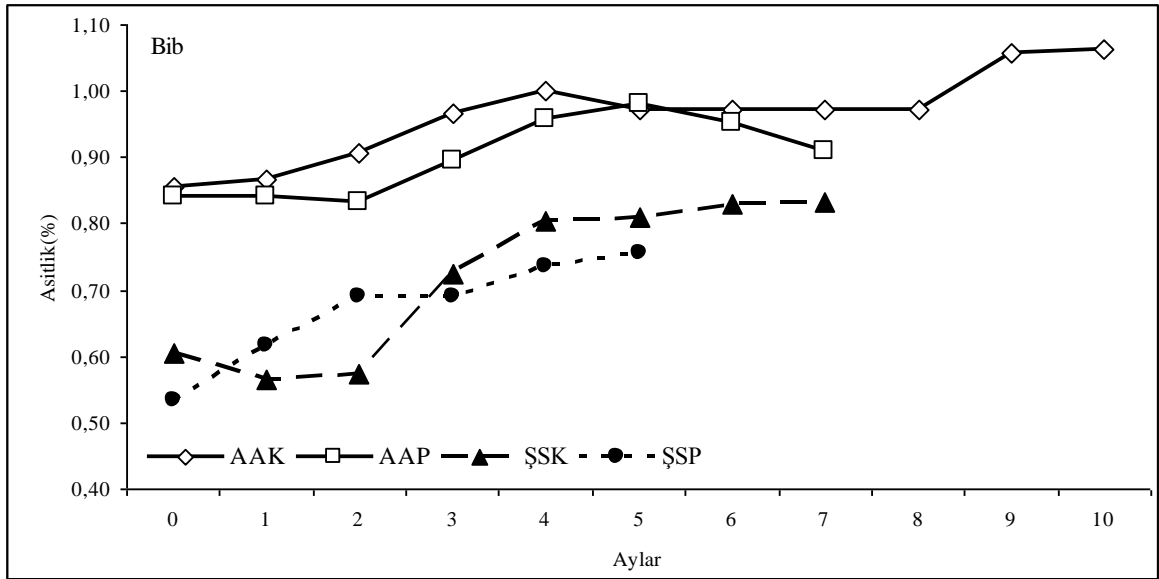
Şekil 4.12. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değişimleri.



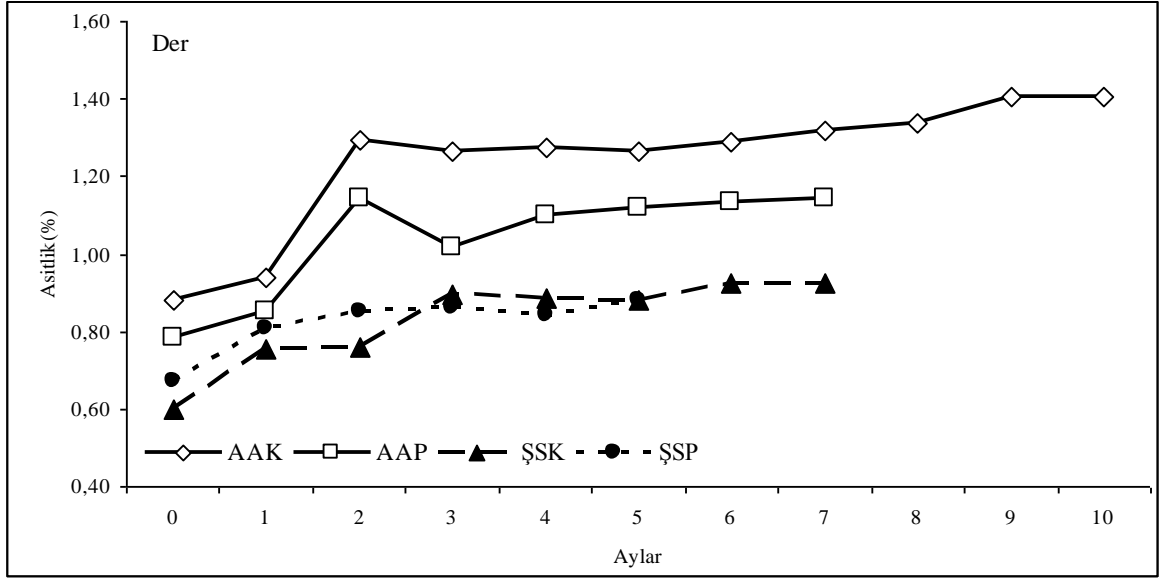
Şekil 4.13. Kontrol grubu marinatlardaki asitlik değeri değişimleri



Şekil 4.14. Kekikli marinat gruplarındaki asitlik değeri değışimleri



Şekil 4.15. Biberiyeli marinat gruplarındaki asitlik değeri değışimleri



Şekil 4.16. Dereotlu marinat gruplarındaki asitlik değeri değişimleri

Marine ürünlerde asitlik değeri ile ilgili olarak Dokuzlu (1996) yaptığı çalışmada, %4 asetik asit ve %12 tuz ile hazırladığı marinatların asitlik değerinin depolama başlangıcında %1,34 olduğunu bildirmiştir. Bu değer depolamaya bağlı olarak artış gösterdiğini, depolamanın 7. ayına kadar asitliğin (1,94) yükseldiğini, ancak 8. ayından sonra ise düştüğünü (1,48) bildirmiştir. Erkan ve ark. (2000), %10 tuz+%2 sirke ile hazırladıkları ve modifiye atmosfer ile farklı gazlarla paketledikleri paneli alabalık marinatlarında, ürünlerdeki başlangıç asitlik miktarını %1,99 olarak bildirmişlerdir. Depolama periyoduna bağlı olarak asitliğin artış gösterdiğini belirten araştırmacılar, 90 günlük depolama sonunda farklı gruplarda asitlik değerlerini %2,11-%2,25 arasında tespit etmişlerdir.

Cadun (2002), sitrik asit ve tuz salamurasında hazırladığı marine çimçim karideslerdeki bazı kalite değişimlerini araştırdığı çalışmada asitlik analizleri yapmıştır. 0.gün antimikrobiyal katkı ve katkısız marinat gruplarının % asitlik miktarlarını sırasıyla %0,30, %0,52, olarak bildirmiştir. Depolama süresine bağlı olarak katkı ve katkısız marinatlarda asitlik değeri artış ve azalışlar ile değişim göstermiş ve depolamanın 26'ncı günde sırasıyla $0,39 \pm 0,05$, $0,44 \pm 0,05$ olarak saptamıştır. Araştırmacı bu değişimlerin et ve salamura arasındaki geçişlerden kaynaklandığını belirtmiştir.

Kılınç (2003), sardalya balıklarından yapmış olduğu marinat çalışmasında %7 asetik asit %14 tuz salamurasında olgunlaştırdığı sardalya balıklarında 22 günlük olgunlaştırma aşamasında balık etindeki asitliğin arttığını bildirmiştir. Daha sonra marine

ürünleri domatesli (%2 asetik asit+%4 tuz) ve limonlu (%2 sitrik asit+%4 tuz) olmak üzere iki ayrı formülasyonda marinat grupları ayırmış ve depolama başlangıcında domatesli ve limonlu pastörizasyonlu ile domatesli ve limonlu pastörizasyonsuz grupların etteki % asit miktarlarını $2,16 \pm 0,39$ - $2,42 \pm 0,12$ aralığında tespit ettiklerini ve depolama süresine bağlı olarak asitlik değerinin düşerek 6. ayda gruptaki % sirke miktarlarını sırasıyla $1,85 \pm 0,02$, $1,75 \pm 0,22$ ve $1,60 \pm 0,02$, $1,59 \pm 0,04$ olarak saptadıklarını bildirmişlerdir. Bu durumun ürünlerin paketlenildiği asit tuz salamurasındaki asitlik değerinin balık etininkinden daha düşük olması ve balık eti ve salamuradaki asitliğin dengelenmesi nedeniyle bu düşüşlerin meydana geldiğini bildirmiştir.

Eke (2007) yapmış olduğu çalışmada, %10 tuz %4 sirke ile hazırlayarak yine aynı oranlardaki salamuralarda cam kavanozlarda depoladığı palamut, hamsi ve zargana marinat örneklerindeki asitlik değerlerini 10. günde sırası ile $0,74 \pm 0,22$, $0,35 \pm 0,03$, $0,23 \pm 0,03$ olarak saptamıştır. Sirke oranının depolama periyoduna bağlı olarak tüm marinat örneklerinde artış gösterdiğini ve depolama sonunda marine ürünlerdeki asitliğin sırası ile $1,99 \pm 0,09$, $3,26 \pm 0,09$, $3,15 \pm 0,06$ değerlerine ulaştığını bildirmiştir.

Bu çalışmada, asitlik değerinin zamana bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiş ve bu durumun Dokuzlu (1996), Erkan ve ark., (2000) ve Eke (2007)'nin çalışmalarında bildirdikleri asitlik değeri değişimleri ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Cadun (2002) ve Kılınç (2003) ise çalışmalarında asitlik değerinin düştüğünü bildirmişlerdir. Bu durumun ürünlerin paketlenildiği depolama salamurasındaki asitlik değerinin, üründeki asitlik değerinden düşük olması ile ilişkili olabileceğini bildirmişlerdir. Çalışmamızda iki farklı olgunlaştırma çözeltisi (%3 asetik asit %6 tuz ve %25 şarap sirkesi %7 tuz) kullanılmıştır. Buna bağlı olarak asitlik değeri hazırlanan çözeltilere göre farklılıklar göstermiştir. Sonuçta AA'li marinat gruplarındaki asitliğin ŞŞ'li marinatlardan yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun kullanılan AA ve ŞŞ'nin asitlik değerlerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bitkisel yağ ekstraktlarının asitlik değeri üzerine etkisine bakıldığında ise marinat grupları arasında dereotlu marinat gruplarının diğer marinat gruplarından daha yüksek asitlik değerine sahip olduğu dikkati çeken başka bir nokta olmuştur. Bu durumun ise bitki ekstraktının üretici firma tarafından asetik asit ile sulandırılarak hazırlanması ve bu şekilde satışa sunuluyor olmasıdır.

4.3.3. Balık Etindeki Tuzluluk Miktarı

Asetik asitli ve şarap sirkeli salamuralarda hazırlanarak cam kavanozlara ve plastik kaplara paketlenen; kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat gruplarına ait tuzluluk (%) değerinde meydana gelen aylık değişimler Çizelge 4.15-4.18 ve Şekil 4.17-4.20’de verilmiştir.

Asetik asitle hazırlanan hamsi marinatlarında tuzluluk değeri depolama başlangıcında %4,11-4,38 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.15). Marinat gruplarındaki tuzluluk değeri depolama süresi boyunca düzensiz bir değişim göstermiş ve depolama sonunda cam kavanozlarda depolanan marinat gruplarında en yüksek tuzluluk değeri %4,83, plastik kaplarda depolanan marinat gruplarında %5,10 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.16). Depolama sonunda tespit edilen tuzluluk değerlerinde cam kavanozda depolanan marinat gruplarındaki tuzluluk değerinin, plastik kaplarda paketlenenlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.21-4.23).

ŞS ile hazırlanan marinat gruplarında, başlangıç tuzluluk değerleri %4,46-4,77 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.18). Depolama süresine bağlı olarak artış gösteren tuzluluk değeri, depolama sonunda cam kavanozda paketlenen marinat gruplarında %5,50, plastik kaplarda paketlenenlerde ise %5,10 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.17, 4.18).

Tuzluluk değerleri, Şekil 4.21-4.24’de görüldüğü üzere şarap sirkeli salamurada hazırlanan marinat gruplarında asetik asitle hazırlanan marinatlara kıyasla, daha yüksek oranlarda tespit edilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre, AAK ve AAP, ŞSK ve ŞSP marinat grupları arasındaki tuzluluk değerleri önemli ($P<0,05$) derecede farklı bulunmuştur. Marinat grupları asetik asit ve şarap sirkesi yönünden karşılaştırıldıklarında, AAK ve ŞSK, AAP ve ŞSP marinat gruplarında tespit edilen tuzluluk değerleri arasındaki farkın önemli ($P<0,05$) olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.15. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları % tuzluluk değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,38±0,00 ^{Acde}	4,11±0,02 ^{Bf}	4,11±0,02 ^{Bh}	4,13±0,13 ^{Be}
1	4,32±0,00 ^{Adef}	4,13±0,02 ^{Aef}	4,19±0,02 ^{Agh}	4,17±0,11 ^{Ade}
2	4,26±0,03 ^{Aef}	4,22±0,05 ^{Ade}	4,34±0,07 ^{Aef}	4,24±0,05 ^{Ade}
3	4,30±0,00 ^{Adef}	4,15±0,00 ^{Bef}	4,24±0,04 ^{ABfg}	4,28±0,05 ^{Ade}
4	4,22±0,07 ^{BCf}	4,15±0,00 ^{Cef}	4,30±0,02 ^{ABfg}	4,40±0,02 ^{Abc}
5	4,40±0,05 ^{Bcd}	4,46±0,05 ^{Bc}	4,48±0,02 ^{Bcd}	4,75±0,05 ^{Aa}
6	4,36±0,05 ^{Ade}	4,30±0,04 ^{Ad}	4,42±0,04 ^{Ade}	4,34±0,04 ^{Abcd}
7	4,50±0,09 ^{Abc}	4,42±0,02 ^{Ac}	4,28±0,07 ^{Afg}	4,52±0,02 ^{Ab}
8	4,67±0,00 ^{Ba}	4,98±0,04 ^{Aa}	4,77±0,04 ^{Ba}	4,94±0,08 ^{Aa}
9	4,59±0,04 ^{Bab}	4,85±0,03 ^{Ab}	4,59±0,04 ^{Bbc}	4,81±0,04 ^{Aa}
10	4,69±0,02 ^{Ba}	4,83±0,02 ^{Ab}	4,63±0,02 ^{Bb}	4,81±0,04 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.16. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları % tuzluluk değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,38±0,00 ^{Ae}	4,30±0,07 ^{Ad}	4,34±0,02 ^{Ad}	4,34±0,02 ^{Ad}
1	4,48±0,05 ^{Ade}	4,38±0,03 ^{Ac}	4,36±0,02 ^{Ac}	4,34±0,02 ^{Ad}
2	4,65±0,11 ^{Abc}	4,34±0,07 ^{Ac}	4,48±0,16 ^{Ac}	4,20±0,07 ^{Ae}
3	4,54±0,02 ^{Ac}	4,40±0,04 ^{Bcd}	4,52±0,04 ^{Ac}	4,52±0,02 ^{Ac}
4	4,54±0,02 ^{ABcd}	4,46±0,05 ^{Bc}	4,73±0,09 ^{ABb}	4,81±0,07 ^{Ab}
5	4,67±0,00 ^{Cabc}	4,75±0,02 ^{BCb}	5,00±0,10 ^{Aba}	5,06±0,04 ^{Aa}
6	4,75±0,05 ^{Bab}	4,83±0,02 ^{Bab}	5,06±0,07 ^{Aa}	5,04±0,02 ^{Aa}
7	4,81±0,04 ^{Ca}	4,93±0,04 ^{BCa}	5,10±0,04 ^{Aa}	5,06±0,04 ^{ABa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.17. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının % tuzluluk değerleri

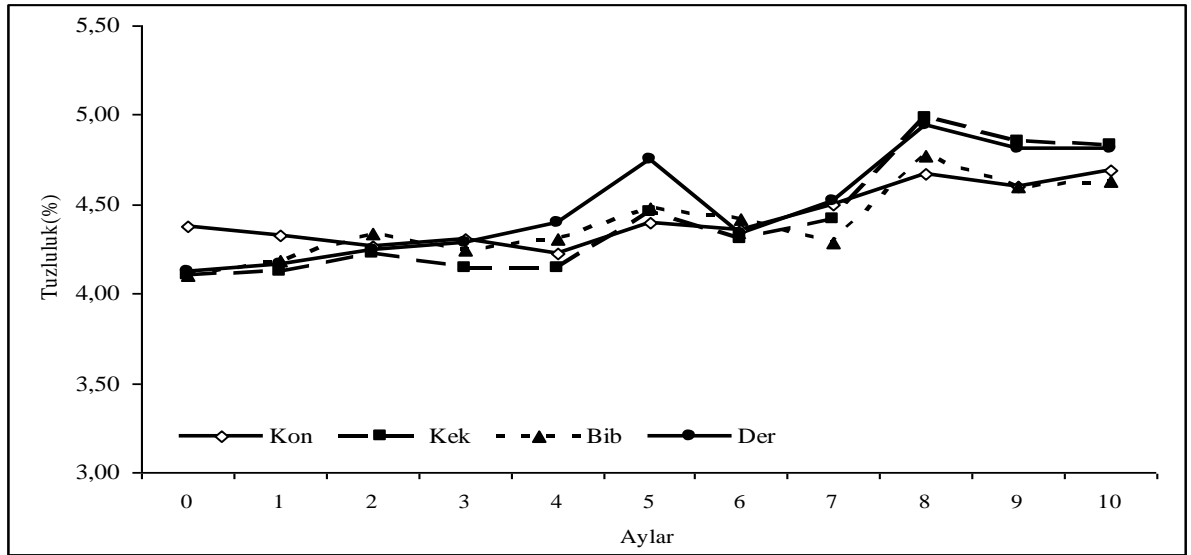
Gruplar	Kon	Kek	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,46±0,02 ^{Bf}	4,77±0,10 ^{Ac}	4,57±0,05 ^{ABe}	4,61±0,06 ^{ABC}
1	4,71±0,04 ^{Ae}	4,83±0,08 ^{Ac}	4,69±0,02 ^{Ad}	4,65±0,04 ^{Ac}
2	4,77±0,04 ^{Ade}	4,83±0,05 ^{Ac}	4,71±0,02 ^{Ad}	4,73±0,03 ^{Ac}
3	4,93±0,07 ^{Abc}	5,12±0,05 ^{Ab}	5,00±0,04 ^{Ac}	5,06±0,05 ^{Ab}
4	4,94±0,02 ^{Bbc}	5,28±0,02 ^{Aab}	5,28±0,02 ^{Ab}	5,35±0,05 ^{Aa}
5	4,89±0,08 ^{Bcd}	5,28±0,02 ^{Aab}	5,28±0,02 ^{Ab}	5,43±0,10 ^{Aa}
6	5,03±0,01 ^{Cab}	5,35±0,02 ^{Ba}	5,38±0,01 ^{Ba}	5,50±0,04 ^{Aa}
7	5,08±0,03 ^{Ca}	5,41±0,02 ^{Ba}	5,43±0,03 ^{ABa}	5,50±0,04 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

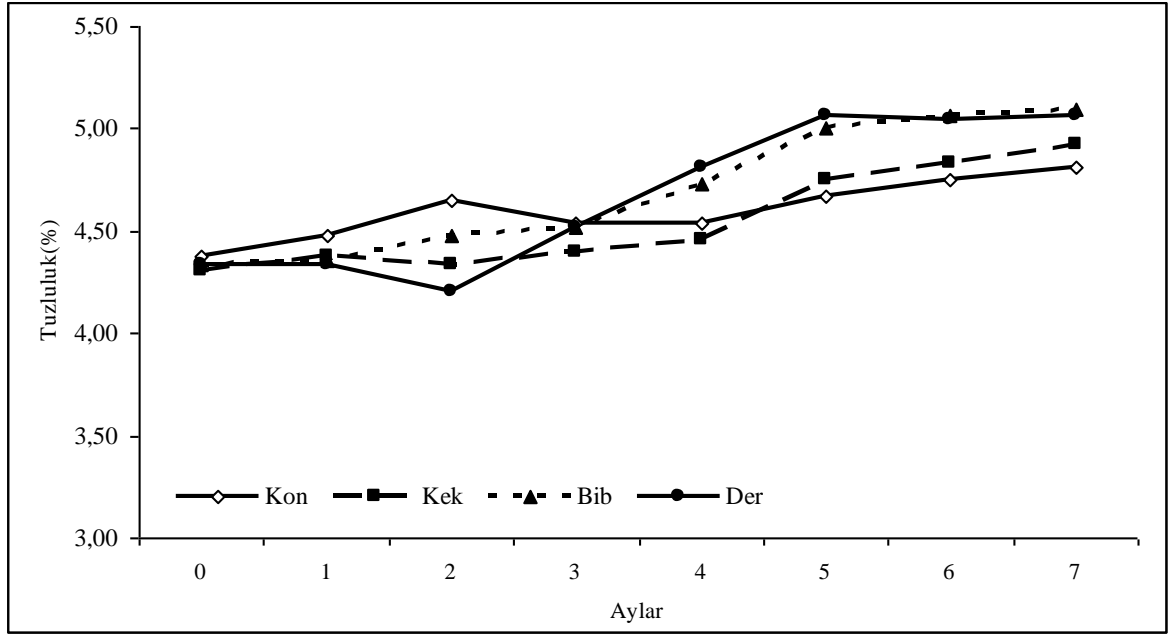
Çizelge 4.18. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları % tuzluluk değerleri

Gruplar	Kon	Kek	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,50±0,02 ^{Ca}	4,79±0,00 ^{Bc}	4,56±0,19 ^{Cab}	4,93±0,02 ^{Ab}
1	4,89±0,02 ^{Ba}	4,96±0,10 ^{ABb}	5,06±0,07 ^{ABa}	5,16±0,02 ^{Aa}
2	4,94±0,02 ^{Ca}	4,98±0,02 ^{BCab}	5,10±0,05 ^{Aba}	5,14±0,02 ^{Aa}
3	4,98±0,04 ^{Aa}	5,00±0,02 ^{Aab}	5,08±0,00 ^{Aab}	5,10±0,02 ^{Aa}
4	4,91±0,04 ^{Ba}	5,10±0,04 ^{Aa}	4,94±0,02 ^{Abc}	5,06±0,05 ^{Aa}
5	4,91±0,04 ^{Ba}	5,10±0,04 ^{Aa}	4,89±0,05 ^{Bc}	5,06±0,05 ^{ABa}

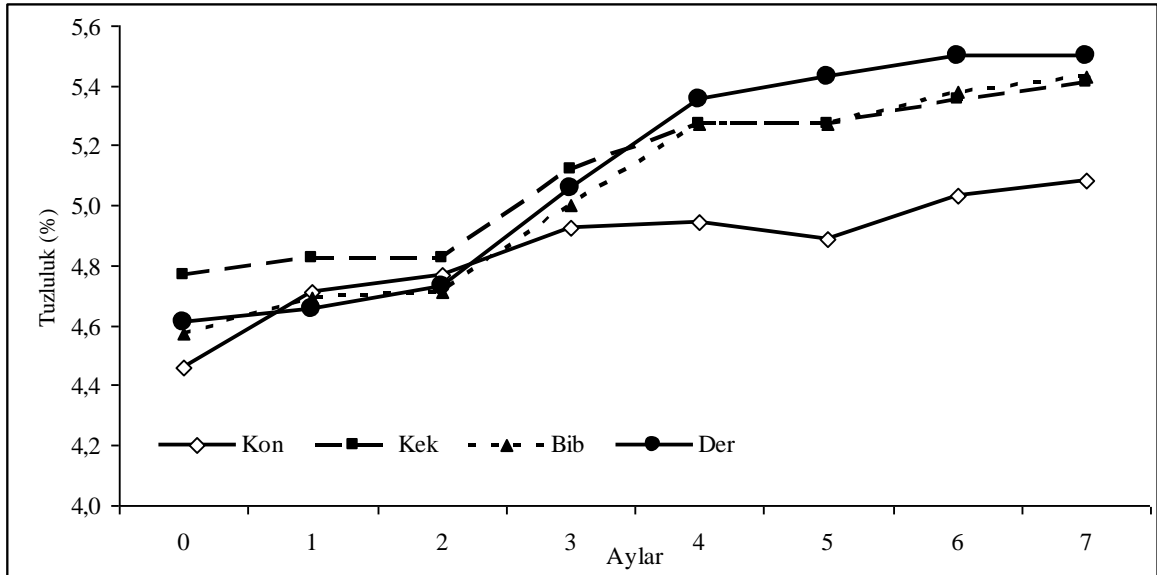
Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.



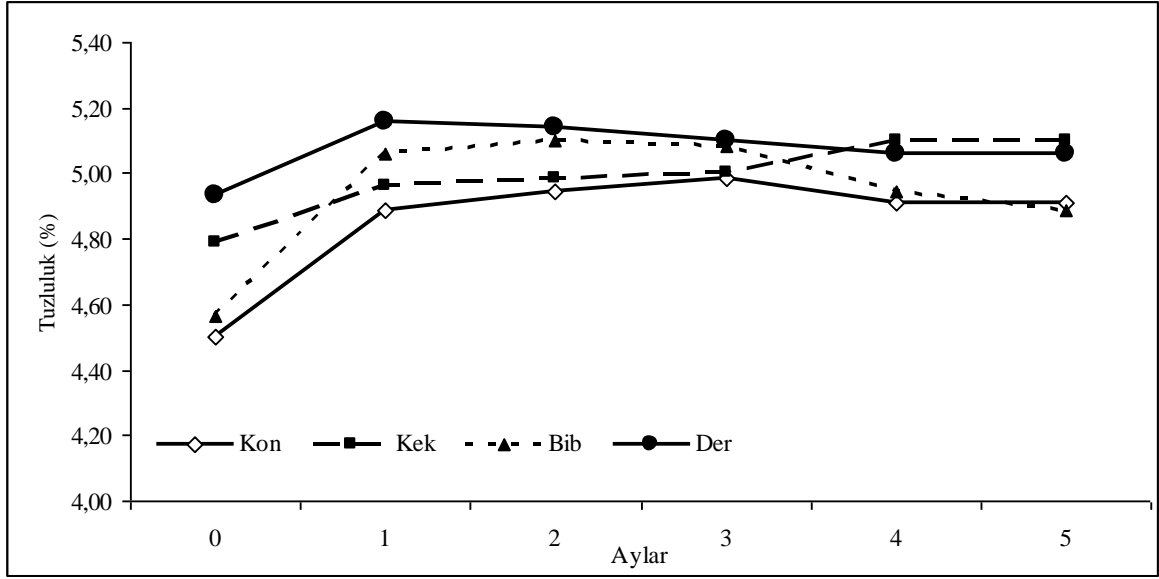
Şekil 4.17. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı % tuzluluk değişimleri.



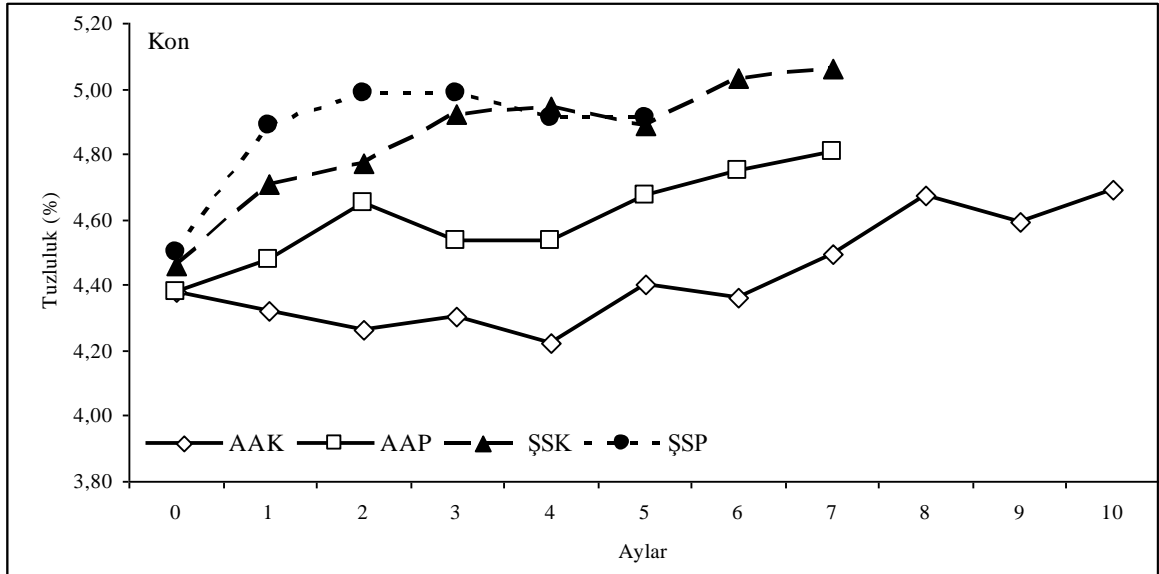
Şekil 4.18. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları zamana bağlı % asitlik değeri değişimleri.



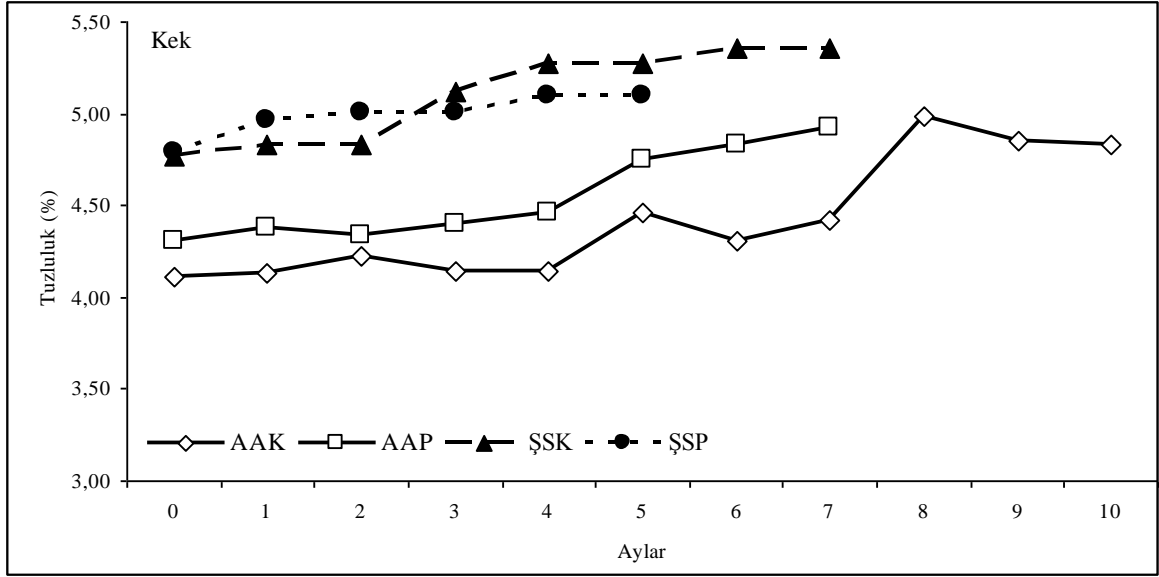
Şekil 4.19. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı % tuzluluk değeri değişimleri.



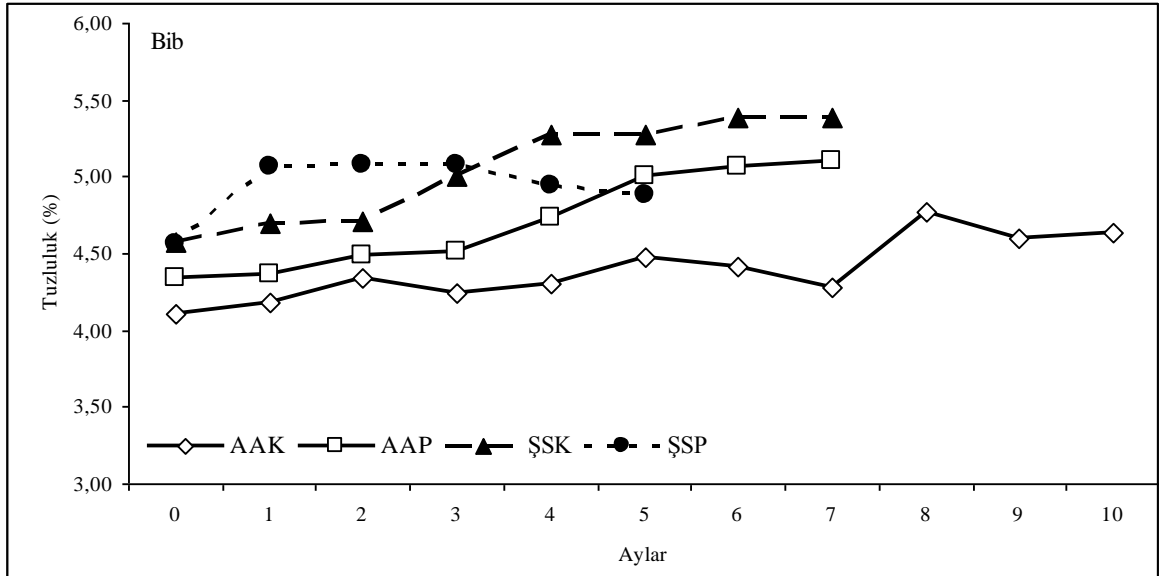
Şekil 4.20. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları zamana bağlı % tuzluluk değeri değişimleri.



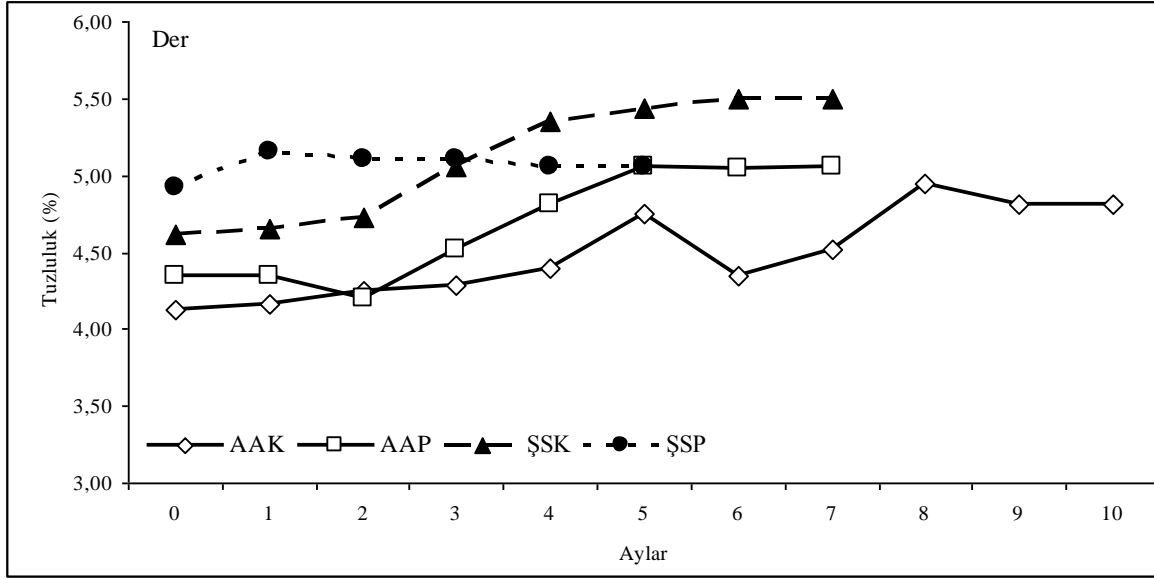
Şekil 4.21. Kontrol grubu marinatlara ait % tuzluluk değeri değişimleri



Şekil 4.22. Kekikli marinat gruplarına ait % tuzluluk değişimleri



Şekil 4.23. Biberyeli marinat gruplarına ait % tuzluluk değişimleri



Şekil 4.24. Dereotlu marinat gruplarına ait % tuzluluk değişimleri

Dokuzlu (1996), %4 asetik asit ve %12 tuz konsantrasyonlarında hazırladığı hamsi marinatlarında yapmış olduğu tuzluluk analizlerinde, depolama başlangıcındaki % tuz miktarını ette %4,07 olarak tespit etmiştir. Depolama süresine bağlı olarak tuzluluk değerinde artış ve azalışların olduğunu ve depolamanın 7. ayında %4,92 olarak tespit ettiği tuzluluğun 8. ayda %3,95'e düştüğünü bildirmiştir. Yapar (1998), %10 tuz+%2 sirke (1. grup) ve %15 tuz+%2 sirke (2. grup) kullanarak hazırladığı hamsi marinatlarında balık dokusuna geçen tuz miktarlarını incelemiş, başlangıçta 1. grup marinatta %3,15, 2. grupta %4,68 olan tuz miktarının olgunlaşma sırasında beklemeye bağlı olarak arttığını tespit etmiştir. Araştırmacı tarafından depolamanın 10. haftası itibariyle 1. grup marinatta %5,85, 2. grup marinatta ise %7,79 oranında tuz belirlenmiştir.

Dalgıç (2000), dumanlanarak ve dumanlanmadan marine edilen ve 5°C'de depolanan midyelerin başlangıçtaki %tuz miktarlarını sırası ile %8,20 ve %7,18 olarak belirlemiştir. 4 aylık depolama sonucunda dumanlanmış midye marinatındaki tuzluluğun azalarak %7,41'e düştüğü, dumanlanmamış midye marinatındaki tuz miktarının ise artarak %7,46 ya yükseldiğini bildirmiştir. Başlangıçta dumanlanmış midyede % 8,20 olarak tespit ettiği tuzluluk değerinin ürünün dumanlama öncesinde %50'lik tuz solüsyonunda 5 dakika süreyle bekletilmesinden kaynaklanıyor olabileceğini belirtmiştir. Cadun (2002), çimçim karideden yapmış olduğu marinatların bazı kalite değişimlerini incelediği çalışmasında yaptığı tuzluluk analizleri sonucunda ham materyaldeki % tuz miktarını %1,34 olarak ölçmüş, marine karideslerin depolamanın başlangıcında sahip oldukları tuz içeriğini ise %1,89 ve %2,06 civarında olduğunu bulmuşlardır. 26 gün süren depolamanın ise bu tuz

miktarına bariz bir etkisinin olmadığını tespit etmişlerdir. Kılınç ve Çaklı (2005) sardalya balığından marinat yapımı ve depolama sürecinin tespiti konulu çalışmalarında, marine ürünlerdeki depolama başlangıcı ve sonundaki tuzluluk değerlerini sırasıyla domates soslu pastörizasyonlu marinat grubunda $5,56 \pm 0,29$ - $5,17 \pm 0,17$, domates soslu pastörizasyonsuz marinat grubunda $5,76 \pm 0,61$ - $5,27 \pm 0,00$, limonlu pastörizasyonlu marinat grubunda $5,46 \pm 0,33$ - $5,22 \pm 0,37$, limonlu pastörizasyonsuz marinat grubunda ise $5,85 \pm 0,00$ - $5,27 \pm 0,00$ olarak bildirmişlerdir. Tuzluluk miktarının depolama süresince azaldığını bildiren araştırmacılar, bu durumun depolama salamurasındaki tuz oranının, balıklardaki tuz oranından düşük olmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Eke (2007) farklı balık türlerinden marinat yapımı ve kalitesinin belirlenmesi ile ilgili yaptığı çalışmasında, kavanozlarda depoladığı palamut, hamsi ve zargana marinat örneklerinin balık etlerindeki tuz oranlarını depolamanın 10. gününde sırası ile $4,41 \pm 0,16$, $9,49 \pm 0,43$, $4,71 \pm 0,28$ olarak saptamıştır. Depolama süresi boyunca %4 sirke %10 tuz içerisinde beklettikleri marinatlardaki tuz miktarının palamut ve sardalyada artış hamside ise düşüş gösterdiğini bildirmişlerdir. Depolama süresi sonunda palamut, hamsi ve zargana marinatlarının etteki tuz oranlarının sırasıyla $5,20 \pm 0,10$, $6,99 \pm 0,20$, $7,64 \pm 0,48$ değerlerine ulaştığını bildirmiştir. Bu durumun, paket içine konulan solüsyonundaki tuz oranı ile ilişkili olabileceği bildirilmiştir.

Kılınç ve ark., (2008) kum midyesinden marinat yapımı ve depolama sırasındaki kimyasal, mikrobiyolojik, duyuşsal ve renk değişimlerini inceledikleri araştırmalarında %2 sitrik asit ve %4 tuz solüsyonunda depoladıkları kum midyelerinin tuzluluk değeri depolamanın birinci gününde $1,16 \pm 0,15$ olarak bildirmişlerdir. Depolamaya bağılı olarak tuz miktarının arttığını belirten araştırmacılar depolamanın 76. gününde tuz miktarının $3,15 \pm 0,21$ değerine ulaştığını bildirmişlerdir.

Bu çalışmada tespit edilen tuzluluk değerleri, bütün gruplarda depolama süresi boyunca artış göstermiştir. Araştırma sonuçları Kılınç ve Çaklı (2005) dışında diğere araştırmacıların bildirdiğı tuzluluk değeri değişimleri ile uygunluk göstermektedir. Kılınç ve Çaklı (2005)'daki düşüş ise paket içi salamuradaki tuz yoğunluğunun düşük olmasıyla açıklanmaktadır. Yapılan bu çalışmada ŞS'li marinat gruplarındaki tuzluluk değerlerinin AA ile hazırlanan marinat gruplarındaki tuzluluk değerlerinden yüksek olduğu, bu durum da marinatların hazırlanmasında kullanılan tuz konsantrasyonlarının iki formülasyonda da farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

4.3.4. Peroksit Sayısında Meydana Gelen Değişimler

Asetik asit ve şarap sirkesi ile hazırlanarak kavanozlara ve plastik kaplara paketlenen, kontrol, kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat gruplarına ait peroksit değerleri Çizelge 4.19-4.22 ve Şekil 4.25-4.28’de verilmiştir.

Balık yağları, yüksek doymamışlık nedeniyle, diğer etlere oranla lipit oksidasyonuna daha meyillidir (Ramanathan ve Das, 1992). Bu yağların, enzimler ve havanın oksijeni ile parçalanması sonucu, oksidatif ürünler oluşmakta ve balıkta ileri düzeyde acı (ransit) tat oluşmaktadır (Çetinkaya, 2008). Yağların oksidasyonunda, ilk olarak yağ asitleri ve peroksitler meydana gelmekte, kokusuz ve tatsız olan bu bileşikler balıkta organoleptik görünüş olarak hiçbir bozulmanın olmadığı durumlarda bile ortaya çıkabilmektedirler. Bundan sonra oluşan peroksitler ise, oksitlenerek aldehit ve ketonlara dönüştüğü zaman ette hoşla gitmeyen bir koku ve acılaşıma meydana getirmektedir.

Yağların oksitlenmesi sonucu oluşan peroksit değerinin tespiti, balığın kalitesi hakkında fikir vermektedir (Olgunoğlu, 2007). Peroksit değeri, 2 milimol O₂/kg’ın altındaki materyaller “çok iyi”, 5 milimol O₂/kg’dan fazla olmayan materyal ise “iyi” kalitede olarak ifade edilmektedir. Peroksit değerinde “tüketilebilirlik sınır değeri” ise 8-10 milimol O₂/kg arasındadır (Schormüller, 1968; Ludorff ve Meyer, 1973).

Bu çalışmada hazırlanan hamsi marinat gruplarında genel anlamda, depolamaya bağlı olarak peroksit değerinde bir artış görülmüştür. Asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarında depolama başlangıcı peroksit değerleri, 3,23-3,63 milimol O₂/kg arasında belirlenmiştir (Çizelge 4.19, 4.20). Depolama sonucunda ise, cam kavanozda paketlenen marine ürünlerde 9. ve 10. ayda, plastik kaplarda paketlenen tüm gruplarda ise depolamanın yedinci ayında sınır değer olan 10 milimol O₂/kg değerini aşmıştır. Şarap sirkesi ile hazırlanan marine ürün gruplarında başlangıç peroksit değerleri, 3,36-3,70 milimol O₂/kg arasında belirlenmiştir. Bu grupta, cam kavanozlarda paketlenen marinat grupları 6. ve 7. ayda, plastik kaplarda depolanan marinat grupları ise depolamanın beşinci ayında peroksit sınır değerini aşmışlardır.

İstatistiksel analiz sonuçlarına göre, marinat grupları paketlenme materyali, salamura materyali (asetik asit ve şarap sirkesi) kullanımı yönünden karşılaştırıldığında AAK ve AAP, ŞSK ve ŞSP, AAK ve ŞSK, AAP ve ŞSP arasındaki tüm peroksit değerleri önemli (P<0,05) derecede farklı bulunmuştur.

Çizelge 4.19. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları peroksit değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	3,53±0,06 ^{A1}	3,27±0,06 ^{Ah}	3,23±0,27 ^{A1}	3,27±0,12 ^{A1}
1	4,76±0,03 ^{A1}	4,43±0,08 ^{Bh}	4,54±0,03 ^{Bh1}	4,81±0,08 ^{Ah}
2	5,13±0,06 ^{Ah}	5,07±0,06 ^{Ag}	4,80±0,35 ^{Agh}	5,13±0,12 ^{Ag}
3	5,68±0,06 ^{ABg}	5,38±0,10 ^{BCg}	5,19±0,08 ^{Cg}	5,84±0,16 ^{Af}
4	6,27±0,12 ^{ABf}	5,80±0,26 ^{Bf}	6,13±0,23 ^{Bf}	6,93±0,05 ^{Ae}
5	6,80±0,01 ^{Be}	6,53±0,06 ^{Be}	6,67±0,17 ^{Bef}	7,27±0,06 ^{Ad}
6	7,33±0,06 ^{Bd}	6,80±0,10 ^{Ce}	7,13±0,06 ^{Bde}	7,87±0,07 ^{Ac}
7	8,07±0,06 ^{Ac}	7,73±0,06 ^{Bd}	7,67±0,06 ^{Bd}	8,13±0,06 ^{Ac}
8	8,67±0,06 ^{Bb}	8,47±0,06 ^{Bc}	8,53±0,15 ^{Bc}	9,87±0,12 ^{Ab}
9	10,47±0,11 ^{Ba}	9,40±0,01 ^{Cb}	9,53±0,12 ^{Cb}	12,13±0,07 ^{Aa}
10	---	12,47±0,22 ^{Ba}	14,53±0,17 ^{Aa}	---

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

---: Analiz yapılmamıştır.

Çizelge 4.20. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları peroksit değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	3,53±0,21 ^{Ag}	3,63±0,12 ^{Af}	3,53±0,15 ^{Ag}	3,63±0,15 ^{Ag}
1	5,20±0,26 ^{Af}	4,67±0,15 ^{Af}	4,47±0,15 ^{Afg}	5,00±0,10 ^{Af}
2	5,33±0,06 ^{Aef}	5,27±0,12 ^{Ae}	4,80±0,35 ^{Aef}	5,13±0,06 ^{Af}
3	5,77±0,13 ^{Ade}	5,50±0,05 ^{Ae}	5,27±0,21 ^{Ade}	5,57±0,03 ^{Ae}
4	6,27±0,17 ^{ABd}	6,47±0,06 ^{Ad}	5,47±0,06 ^{Cd}	5,93±0,06 ^{BCd}
5	6,80±0,10 ^{Ac}	6,60±0,10 ^{Ac}	6,33±0,06 ^{Ac}	6,60±0,10 ^{Ac}
6	8,87±0,06 ^{Ab}	8,47±0,06 ^{Bb}	8,73±0,12 ^{ABb}	8,80±0,01 ^{ABb}
7	11,13±0,12 ^{Aa}	10,27±0,12 ^{Ba}	10,80±0,18 ^{Aba}	11,13±0,15 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.21. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları peroksit değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	3,63±0,17 ^{Ag}	3,60±0,03 ^{Af}	3,47±0,03 ^{Ag}	3,60±0,00 ^{Af}
1	4,27±0,13 ^{Af}	3,90±0,10 ^{ABf}	3,63±0,07 ^{Bg}	3,73±0,03 ^{Bf}
2	5,13±0,03 ^{Ae}	4,33±0,09 ^{Ce}	4,17±0,09 ^{Cf}	4,73±0,03 ^{Be}
3	5,70±0,06 ^{Ad}	5,47±0,12 ^{ABd}	4,93±0,12 ^{Be}	5,27±0,19 ^{ABd}
4	6,97±0,03 ^{Ac}	5,63±0,03 ^{BCd}	5,33±0,03 ^{Cd}	6,23±0,27 ^{Bc}
5	8,83±0,07 ^{Ab}	7,17±0,09 ^{Cc}	8,23±0,18 ^{Bc}	8,70±0,06 ^{ABb}
6	13,70±0,00 ^{Aa}	8,80±0,10 ^{Db}	9,30±0,12 ^{Cb}	12,13±0,07 ^{Ba}
7	---	10,63±0,25 ^{Ba}	12,30±0,20 ^{Aa}	---

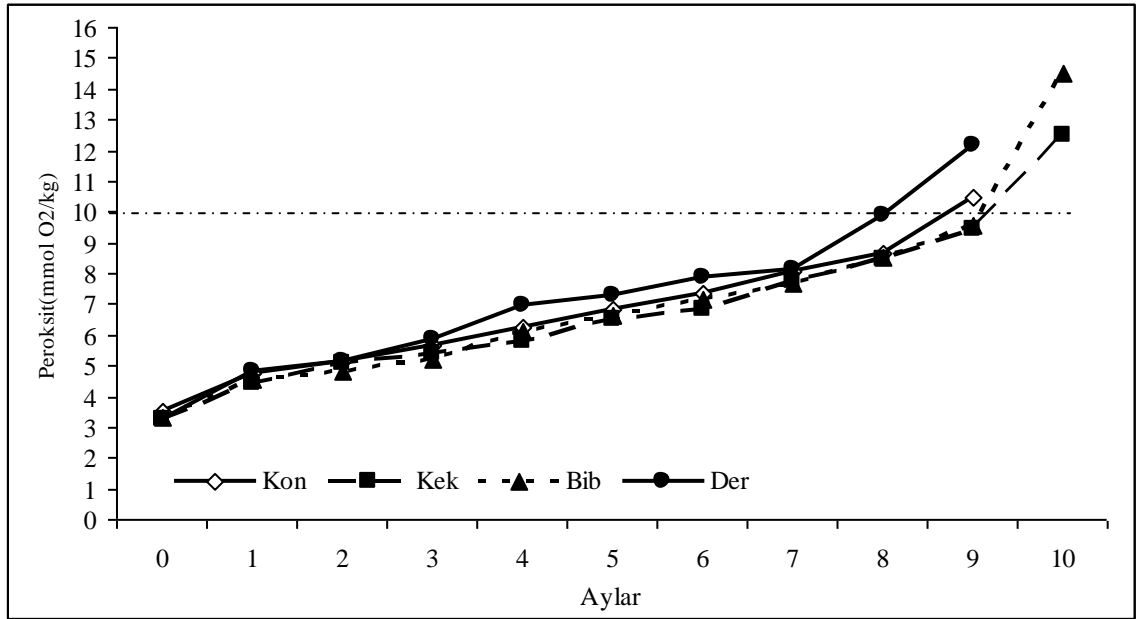
Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

---: Analiz yapılmamıştır.

Çizelge 4.22. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları peroksit değerleri

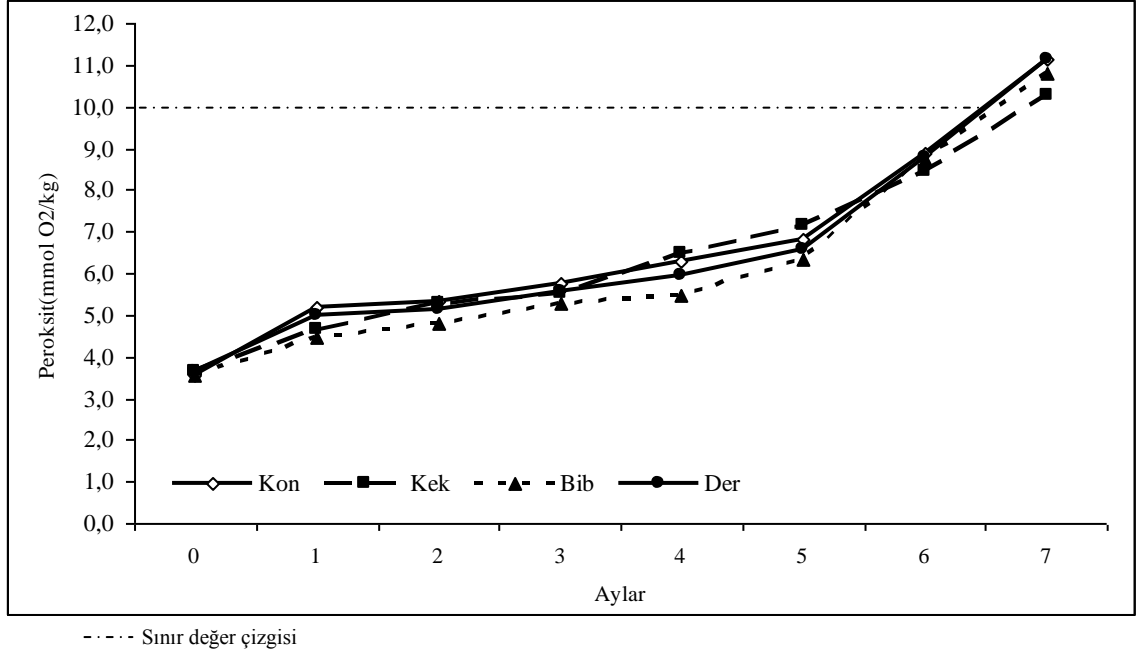
Gruplar	Kon.	Kek.	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	3,70±0,10 ^{Ae}	3,36±0,17 ^{Ae}	3,60±0,00 ^{Af}	3,40±0,13 ^{Ae}
1	3,77±0,04 ^{ABde}	3,40±0,10 ^{Be}	4,20±0,03 ^{Ae}	3,93±0,12 ^{ABd}
2	4,10±0,15 ^{Bd}	4,43±0,09 ^{ABd}	4,73±0,07 ^{Ad}	4,33±0,12 ^{ABd}
3	6,53±0,09 ^{Bc}	6,43±0,09 ^{Bc}	5,10±0,10 ^{Cc}	7,90±0,06 ^{Ac}
4	8,67±0,09 ^{Ab}	7,97±0,03 ^{Bb}	8,10±0,10 ^{Bb}	8,90±0,06 ^{Ab}
5	12,70±0,06 ^{Ba}	11,97±0,09 ^{Ca}	14,50±0,15 ^{Aa}	10,67±0,07 ^{Da}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

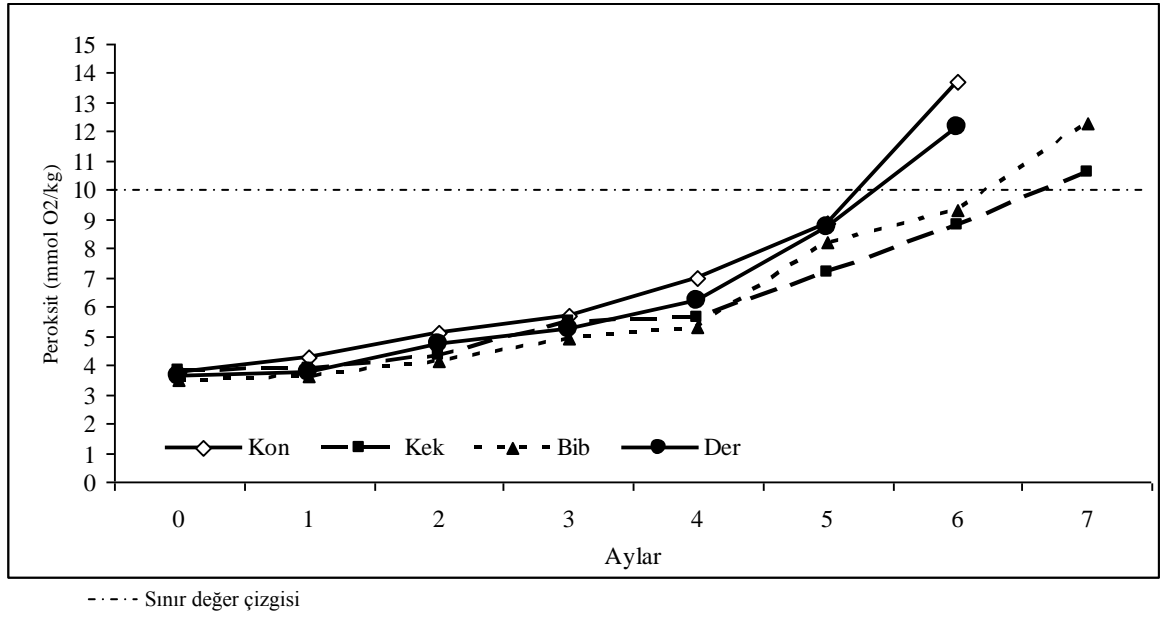


- - - - Sınır değer çizgisi

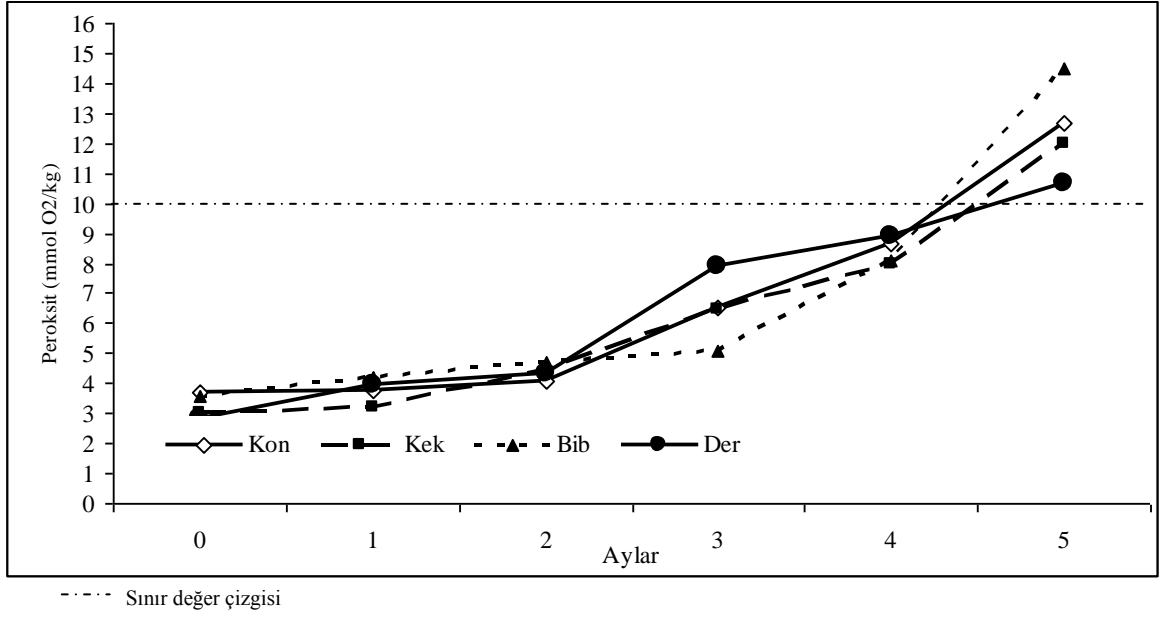
Şekil 4.25. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değişimleri.



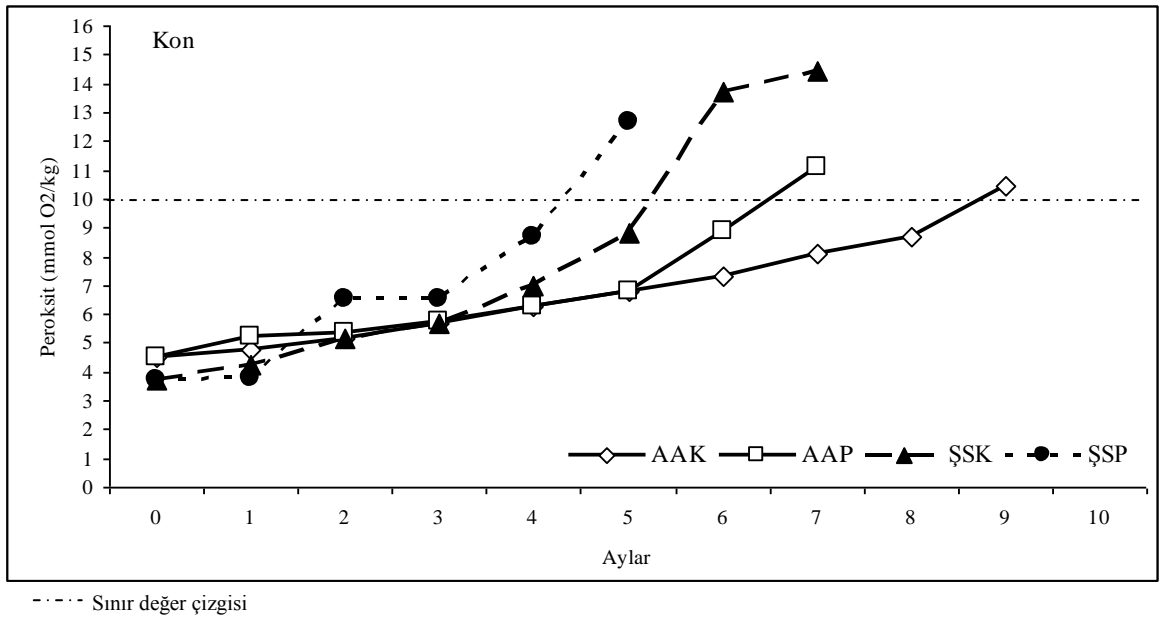
Şekil 4.26. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değişimleri.



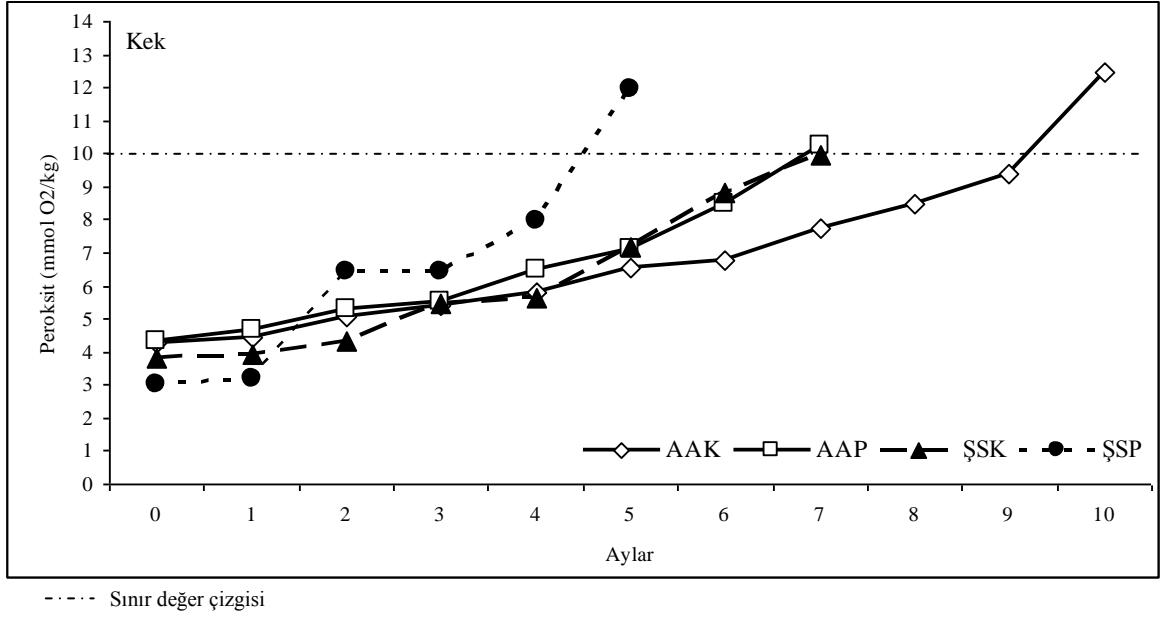
Şekil 4.27. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değişimleri.



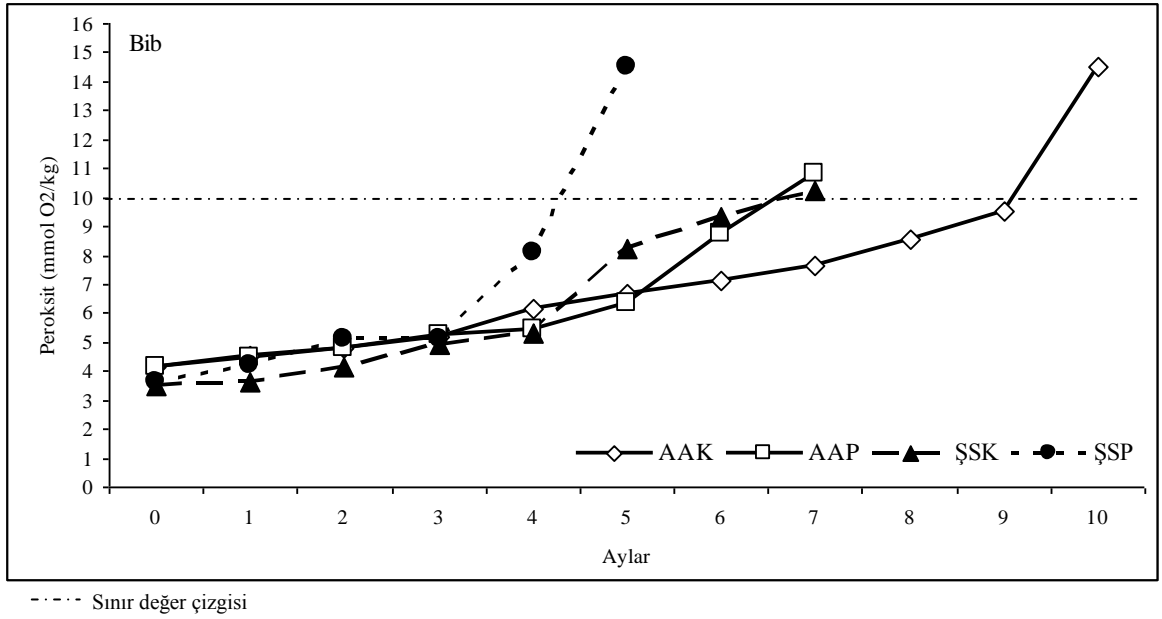
Şekil 4.28. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değişimleri.



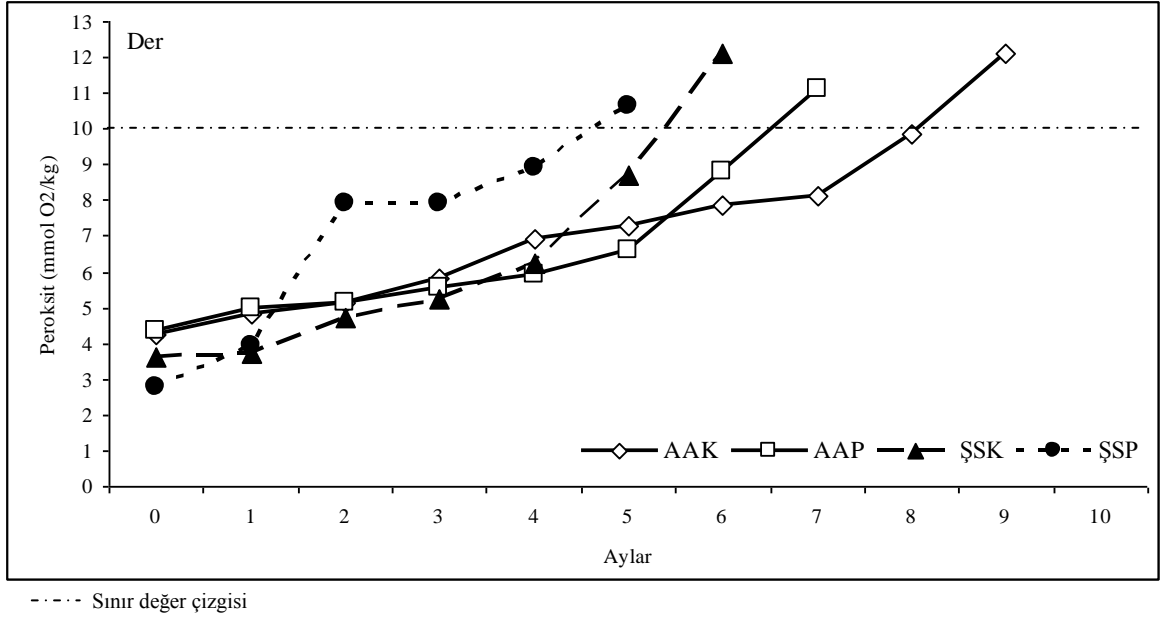
Şekil 4.29. Kontrol grubu marinatlardaki peroksit değişimleri.



Şekil 4.30. Kekikli marinat gruplarına ait peroksit değişimleri.



Şekil 4.31. Biberiyeleli marinat gruplarına ait peroksit değişimleri.



Şekil 4.32. Dereotlu marinat gruplarına ait peroksit değişimleri.

Marine ürünlerdeki peroksit değeri ile yapılan çalışmalara bakıldığında depolama süresi boyunca peroksit değerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Kılınç (2003)'ın, sardalya marinatlari ile yapmış olduğu çalışmada, başlangıçta 0,83 mmol O₂/kg olan peroksit sayısının, depolamaya bağlı olarak artış gösterdiğini ve 6 aylık depolamanın sonunda domatesli ve limonlu pastörizasyonlu, domatesli ve limonlu pastörizasyonsuz marinat gruplarında sırasıyla 3,05 mmol O₂/kg, 3,40 mmol O₂/kg, 3,20 mmol O₂/kg ve 3,42 mmol O₂/kg değerleri ile tüketilebilirlik sınırları içerisinde olduğunu bildirmiştir. Özden ve Erkan (2006) alabalık marinatlari ile yaptıkları çalışmada peroksit değerini taze örnekte 3,9 mmol O₂/kg olarak belirlemişlerdir. Vakum paketlenerek +4°C'de depolanan alabalık marinatlari'nin 90. günde 10,85 mmol O₂/kg, yağ içerisinde paketlenen marinat grubunun 10,23 mmol O₂/kg değerine ulaşarak sınır değeri aştıklarını bildirmişlerdir. Depolama sonunda paketlenme materyalleri arasında peroksit değeri bakımından önemli bir fark olmadığı belirtmiştir. Olgunoğlu (2007) marine hamsi balıklarındaki kalite değişimlerini incelediği araştırmasında depolama başlangıcında 1,48 meq /kg olarak belirledikleri peroksit değerinin depolamanın altıncı ayında 25,83 meq /kg değeri ile tüketilebilirlik sınırını aştığını bildirmiştir. Özoğul ve ark., (2009) kadife balığından marinat yapımı ve buzdolabı koşullarında depolanması sırasında meydana gelen kalite değişimlerini inceledikleri araştırmalarında, depolama başlangıcında peroksit değerini 8,4±2,2 meqO₂/kg olarak tespit etmişlerdir. Depolamanın 120. gününde 28,85±3,2 meqO₂/kg değerine yükselip daha sonra depolamanın 180. gününde 19,6±2,5 meqO₂/kg değerine indiğini

bildirmişlerdir. Elde edilen değerlerin yüksek oluşunun balıkların marinasyon yapılmadan önce pişirilmiş olmasından kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Ayrıca yağlı marinat ürünlerinde raf ömrünün belirlenmesinde peroksit değerinin önemli bir faktör olduğunu vurgulamıştır.

Marine ürünlerle yapılan çalışmalarda peroksit değerinin zamana bağlı olarak arttığı, ayrıca balık türüne, balığın yağ miktarına ve kullanılan katkı maddelerine göre peroksit değerinin değişebileceğini ve yağlı marinat ürünlerinde raf ömrü süresinin belirlenmesinde önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir (Kılınç, 2003; Özden ve Erkan, 2006; Olgunoğlu, 2007; Özoğul ve ark., 2009). Bu çalışmada elde edilen peroksit değerlerinin de zamana bağlı olarak artış gösterdiği ve araştırmacıların elde ettiği bulgularla örtüştüğü saptanmıştır. Özden ve Erkan (2006) çalışmalarında kullandıkları iki farklı paketleme materyali arasındaki farkın önemsiz olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise plastik kaplarda depolanan marinat gruplarının, kavanozda paketlenen marinat gruplarına oranla peroksit sınır değerine daha erken ulaştığı ve iki paketleme materyali arasındaki farkın önemli olduğu belirlenmiştir. Bu durumun plastik kapların yapısı sebebiyle ürünün dış ortamla ilişkisini tam olarak kesilmemesi, bu nedenle de oksidasyonun plastik kaplarda daha hızlı gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan bitkisel yağ ekstraktlarından kekikli ve biberiyeli marinat gruplarında peroksit değerinin kontrol ve dereotlu marinat gruplarına oranla daha düşük değerlerde olduğu, bu durumun da kekik ve biberiyenin antioksidan etkisinden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir.

4.3.5. Tiyobarbutirik asit sayısında (TBA) Meydana Gelen Değişimler

Asetik asit ve şarap sirkeli salamuralarla hazırlanarak kavanozlara ve plastik kaplara paketlenen kontrol, kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat gruplarına ait TBA değerleri Çizelge 4.23-4.26 ve Şekil 4.33-4.36'de verilmiştir.

TBA analizleri, yağ oksidasyonunun belirlenmesinde önemli bir kalite parametresidir. Yağların okside olması sonucunda yağların tadında bir acılaşıma meydana gelmekte, oksidatif acılaşıma olarak bilinen bu değişim, daha çok yağlı balıklarda görülmektedir (Connell, 1980). Yapılan bir çok araştırmada, özellikle yağlı balıklarda, TBA değeriyle duyuşsal test sonuçları arasında tat kalitesi yönünden korelasyon olduğu bildirilmektedir (Barnett ve Nelson, 1991; Ramanathan ve Das, 1992). Yağlarda meydana gelen acılaşıma, balık etinde meydana gelen bozulmalarda önem arz etmektedir (Kietzmann

ve ark., 1969). Çünkü yağlardaki yıkım ve bozulma olayları, sadece balığın yağında meydana gelmemekte, yağın bulunduğu doku içerisinde veya yağın bulunduğu besin bileşenleri içerisinde de meydana gelmektedir. Yani yağların okside olması ile birlikte protein ve vitaminlerde de bozulmaların olduğu, bunun sonucunda ürünün tat ve aromasının değiştiği, kalite ve beslenme değerinde de azalmaların meydana gelebileceği bildirilmektedir (Beltran ve Moral, 1990; Özden ark., 2001). Yağlarda oksidasyonunda ortamdaki atmosferik oksijen önemli rol oynamakta ve sürecin ilerlemesi ile reaksiyon hızı daha da artmaktadır. Oksidasyonun hızı, yağların doymamışlık durumu, miktarı, ortamın sıcaklığı, ışık, oksijen miktarı ve nem oranına bağlı olarak değişmektedir (Khayat ve Schwall, 1983; Hultin, 1994; Neff ve ark., 1994; Yapar ve Erdöl,1998).

Bir gıda maddesi yapısındaki yağın bozulması sonucu tüketilebilme özelliklerini kaybederek lezzetsiz bir hal almaktadır (Kietzmann ve ark., 1969). Yağların bozulması sonucunda üründe meydana gelen değişimler; lezzet ve koku değişimi, asitlik değişimi, peroksit oluşumu, aldehit oluşumu ve keton oluşumu şeklinde kendini göstermektedir (Varlık ve ark., 2004). Schormüller (1968, 1969) yağlardaki TBA düzeyine göre balık etinin kalitesini derecelendirmiştir. Araştırmacıya göre, TBA değeri 3 mg malonaldehid(MA)/kg'dan daha az değere sahip olan et; çok iyi kalitede, <5 mg malonaldehid(MA)/kg değeri ise iyi kalitede ürün özelliği taşımaktadır. Tüketilebilirlik sınırını ise, 7-8 mg malonaldehid (MA)/kg olarak bildirmiştir. İşlenmiş ürünlerde ise durum biraz daha farklı olmakta örneğin tuzlanmış balık etinde TBA değerinin, 4 mg malonaldehid (MA)/kg'ı aştığı zaman acılaştırmanın başladığı bildirilmektedir (Curan ve ark., 1980; Eke, 2007). Tuzlanmış su ürünlerinde acılaştırma ile gelen tüketilebilirlik sınır değeri, 8 mg malonaldehid/kg olarak verilmektedir (Erdem ve ark., 2005).

Bu çalışmada asetik asitli salamura ile hazırlanan marinat gruplarında depolama başlangıcında TBA değerleri 1,12 -1,25 mg MA/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.23, 4.24). Depolama süresine bağlı olarak tüm marinat gruplarındaki TBA değeri artmış, plastik kap ve cam kavanoz marinat grupları arasında TBA değerleri birbirine paralel bir artış göstermiştir. Bitki ekstraktları ilavesi yapılan marine ürün gruplarında, depolama süresince farklı değişimler gözlenmiştir. Bu gruplarda depolama süresince en önemli artışlar, altıncı ve yedinci aylarda olmuş, yedinci ayda kontrol ve dereotlu gruplarda TBA değeri, 9,49±0,09 mg MA/kg ve 9,39±0,07 mg MA/kg değerlerine ulaşarak tüketilebilirlik sınırı olan 8 mg MA/kg' değerinin üzerine çıkmıştır (Çizelge 4.25). Kekikli ve biberiyeli marinat gruplarında ise yedinci ayda 7,27±0,08 mg MA/kg, ve 7,58±0,15 mg MA/kg ile

sınır değere yakın bulgular elde edilmiştir (Çizelge 4.21). Cam kavanozda depolanan marinat gruplarında da zamana bağlı artışlar gözlenmiş, ancak depolama sonunda hiçbir marinat grubun sınır değeri aşmadığı görülmüştür. Cam kavanozda paketlenen gruplar içerisinde dereotlu marinat grubunun depolama boyunca en yüksek TBA değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte en düşük değerlerin ise kekik ve biberiyeli marinat gruplarında olduğu görülmüştür (Şekil 4.33).

Şarap sirkeli salamura ile hazırlanan marinat gruplarındaki depolama başlangıcı TBA değerleri 0,58-0,89 mg MA/kg olarak tespit edilmiştir. TBA değerinin her iki paketleme materyali ile paketlenen tüm marinat gruplarında depolama zamanına bağlı olarak artış gösterdiği, ancak tüketilebilirlik sınırı olan 8 mg MA/kg değerini aşmadığı görülmüştür. Depolama süresince genel olarak en düşük TBA değerlerinin kekikli ve biberiyeli marinat gruplarında olduğu, en yüksek değerlerin ise dereotlu marinat gruplarında olduğu saptanmıştır (Şekil 4.34, 4.35).

Depolama süresince en yüksek TBA değerleri plastik kaplarda depolanan marinat gruplarında tespit edilmiştir. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre, AAK ve AAP, ŞSK ve ŞSP marinat gruplarında tespit edilen TBA değerleri arasındaki farkların önemli ($P<0,05$) olduğu belirlenmiştir. Marinat grupları, asetik asit ve şarap sirkesi salamurası kullanımına göre karşılaştırıldıklarında, bu gruplar arasındaki TBA değeri farklarının önemsiz ($P>0,05$) olduğu bulunmuştur (Şekil 4.37-4.40).

Çizelge 4.23. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları TBA değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	1,21±0,03 ^{Ag}	1,15±0,08 ^{B1}	1,12±0,05 ^{Bh}	1,23±0,09 ^{A1}
1	1,56±0,04 ^{Bf}	1,23±0,02 ^{Cgh}	1,14±0,05 ^{Cgh}	1,82±0,08 ^{Agh}
2	1,57±0,05 ^{Bf}	1,26±0,03 ^{Cgh}	1,16±0,01 ^{Cg}	1,84±0,10 ^{Agh}
3	1,59±0,04 ^{Bf}	1,40±0,03 ^{Cg}	1,29±0,03 ^{Cfg}	2,08±0,08 ^{Afg}
4	1,67±0,02 ^{Bf}	1,72±0,09 ^{Bf}	1,37±0,09 ^{Cf}	2,28±0,15 ^{Af}
5	2,64±0,16 ^{Be}	2,28±0,04 ^{Ce}	1,91±0,05 ^{De}	3,10±0,05 ^{Ae}
6	3,22±0,10 ^{Bd}	2,74±0,13 ^{Cd}	2,27±0,09 ^{Dd}	3,68±0,06 ^{Ad}
7	3,54±0,12 ^{Bc}	3,05±0,07 ^{Cc}	2,59±0,07 ^{Dc}	4,03±0,08 ^{Ac}
8	3,58±0,04 ^{Ac}	2,80±0,13 ^{Bd}	2,61±0,03 ^{Bc}	3,92±0,18 ^{Accd}
9	3,99±0,01 ^{Bb}	3,82±0,06 ^{Cb}	3,93±0,02 ^{BCb}	4,46±0,02 ^{Ab}
10	4,81±0,04 ^{Ba}	4,33±0,05 ^{Ca}	4,45±0,08 ^{Ca}	5,21±0,10 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları ($P<0,05$) göstermektedir.

Çizelge 4.24. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları TBA değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	1,25±0,27 ^{Ag}	1,16±0,07 ^{Af}	1,18±0,15 ^{Ae}	1,22±0,08 ^{Ag}
1	1,52±0,05 ^{Bef}	1,76±0,07 ^{Ae}	1,52±0,03 ^{Bd}	1,50±0,05 ^{Bf}
2	1,88±0,12 ^{ABde}	1,97±0,07 ^{Ade}	1,53±0,05 ^{Bd}	1,63±0,01 ^{ABf}
3	2,22±0,04 ^{Ac}	2,05±0,02 ^{Bd}	2,20±0,04 ^{ABc}	2,27±0,04 ^{Ae}
4	2,57±0,13 ^{Ac}	2,53±0,03 ^{Ac}	2,56±0,18 ^{Ac}	2,77±0,12 ^{Ad}
5	4,19±0,10 ^{Ab}	3,67±0,18 ^{Bb}	3,68±0,15 ^{Bb}	3,80±0,12 ^{Bc}
6	5,78±0,12 ^{Ab}	5,54±0,04 ^{Ab}	5,45±0,18 ^{Ab}	5,55±0,05 ^{Ab}
7	9,49±0,09 ^{Aa}	7,27±0,08 ^{Ba}	7,58±0,15 ^{Ba}	9,39±0,07 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.25. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TBA değerleri

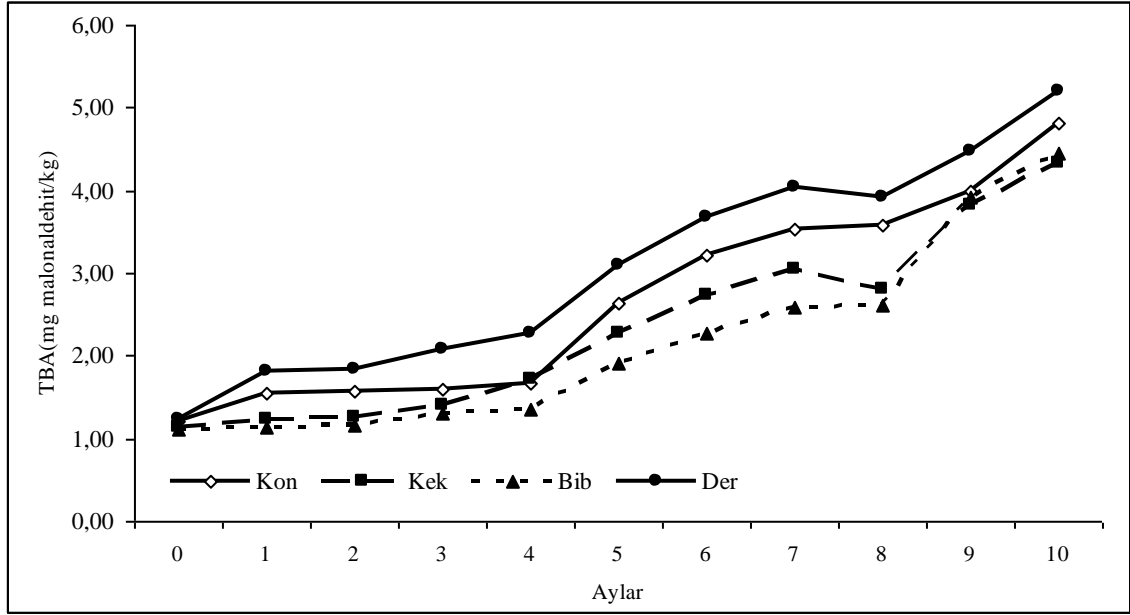
Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	0,76±0,04 ^{Ae}	0,78±0,07 ^{Ad}	0,62±0,06 ^{Ae}	0,66±0,07 ^{Ad}
1	1,62±0,18 ^{Ad}	1,51±0,18 ^{Ac}	1,39±0,08 ^{Ad}	1,40±0,08 ^{Ac}
2	1,88±0,04 ^{Bd}	1,63±0,01 ^{Cc}	1,52±0,04 ^{Ccd}	2,20±0,09 ^{Ab}
3	1,97±0,03 ^{Bd}	1,76±0,07 ^{Cc}	1,61±0,01 ^{Ccd}	2,30±0,05 ^{Ab}
4	2,63±0,35 ^{Ac}	1,84±0,20 ^{Cc}	2,08±0,37 ^{Ccd}	2,44±0,29 ^{Bb}
5	2,59±0,31 ^{Ac}	1,92±0,19 ^{Cc}	2,13±0,40 ^{Cc}	2,48±0,26 ^{Bb}
6	3,67±0,02 ^{ABb}	3,07±0,19 ^{Cb}	3,45±0,10 ^{BCb}	4,06±0,01 ^{Aa}
7	4,52±0,22 ^{Aa}	3,59±0,11 ^{Ba}	4,31±0,12 ^{Aa}	4,80±0,09 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

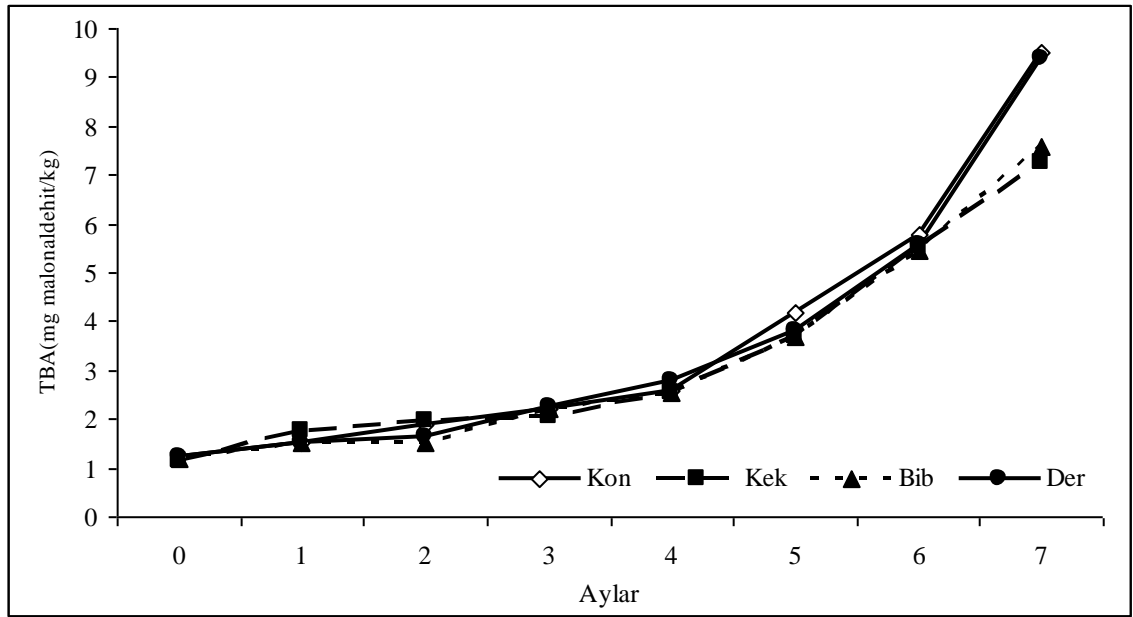
Çizelge 4.26. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TBA değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
0	0,62±0,09 ^{Bf}	0,58±0,09 ^{Bf}	0,60±0,04 ^{Bf}	0,89±0,04 ^{Af}
1	1,71±0,03 ^{Ae}	1,57±0,06 ^{ABe}	1,47±0,03 ^{Be}	1,77±0,06 ^{Ae}
2	2,08±0,07 ^{Bd}	1,92±0,02 ^{Bd}	1,66±0,04 ^{Cd}	2,54±0,05 ^{Ad}
3	2,67±0,07 ^{Bc}	2,51±0,02 ^{BCc}	2,43±0,02 ^{Cc}	3,61±0,06 ^{Ac}
4	4,14±0,03 ^{Ab}	3,03±0,03 ^{Cb}	3,67±0,06 ^{Bb}	4,44±0,12 ^{Ab}
5	5,90±0,10 ^{Aa}	4,41±0,06 ^{Ca}	5,85±0,12 ^{Aa}	5,23±0,08 ^{Ba}

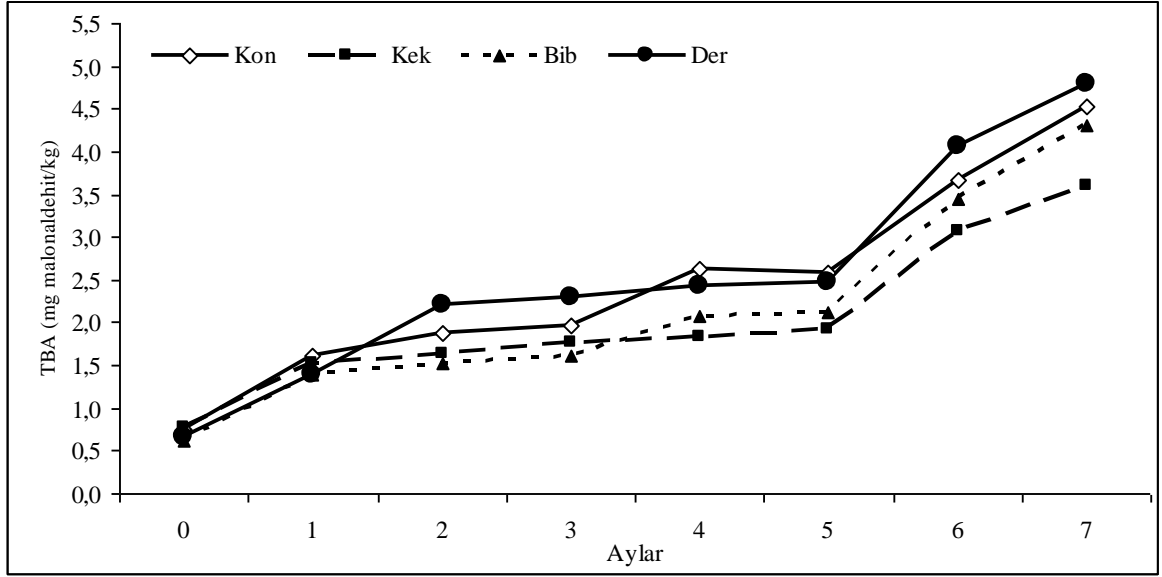
Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.



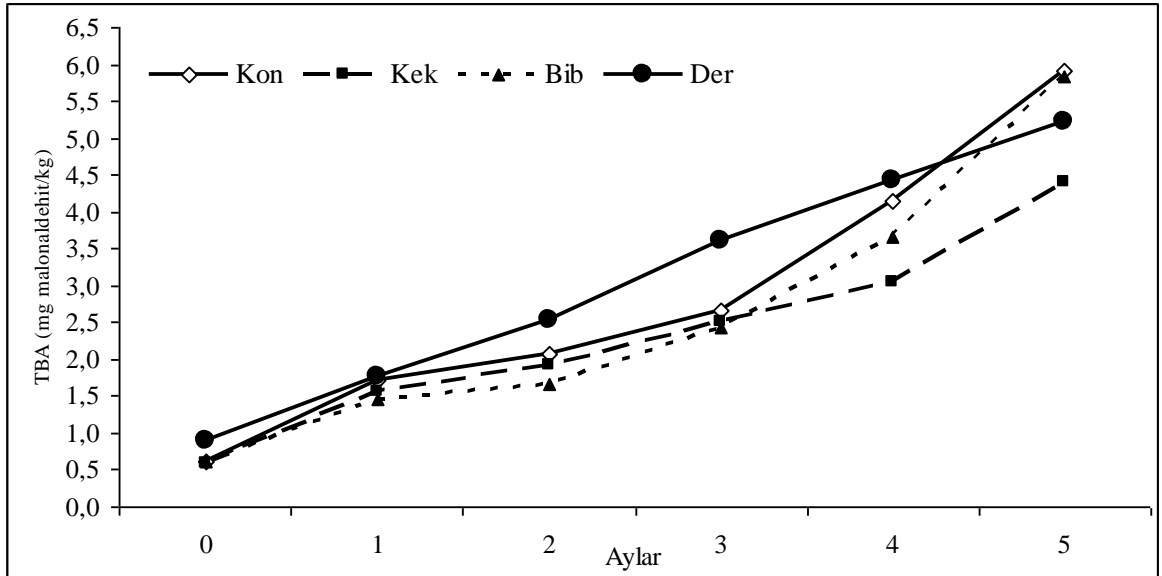
Şekil 4.33. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değişimleri.



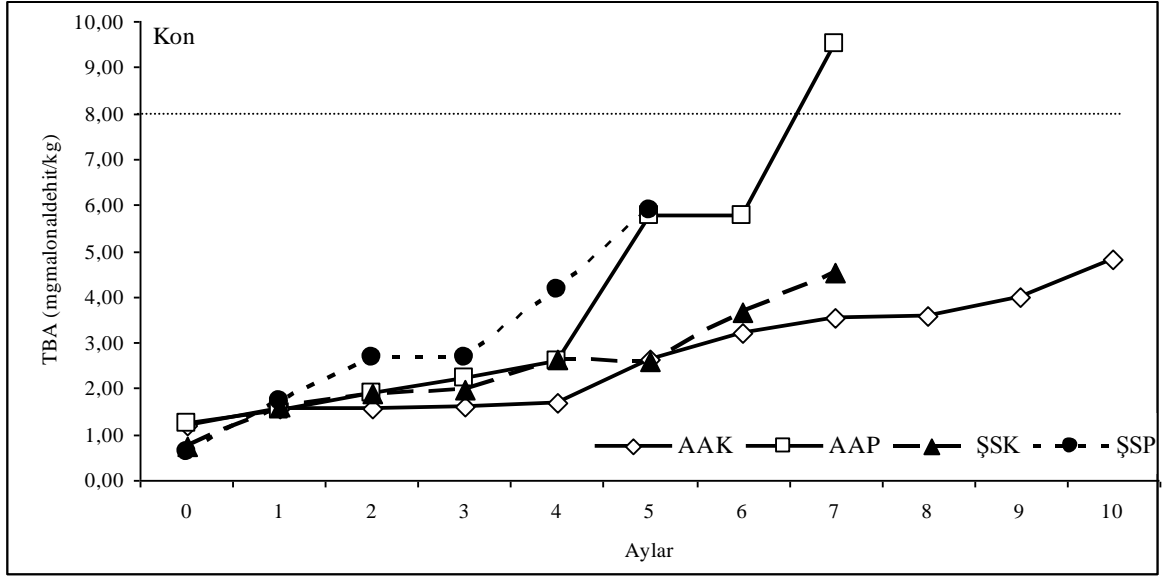
Şekil 4.34. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değişimleri.



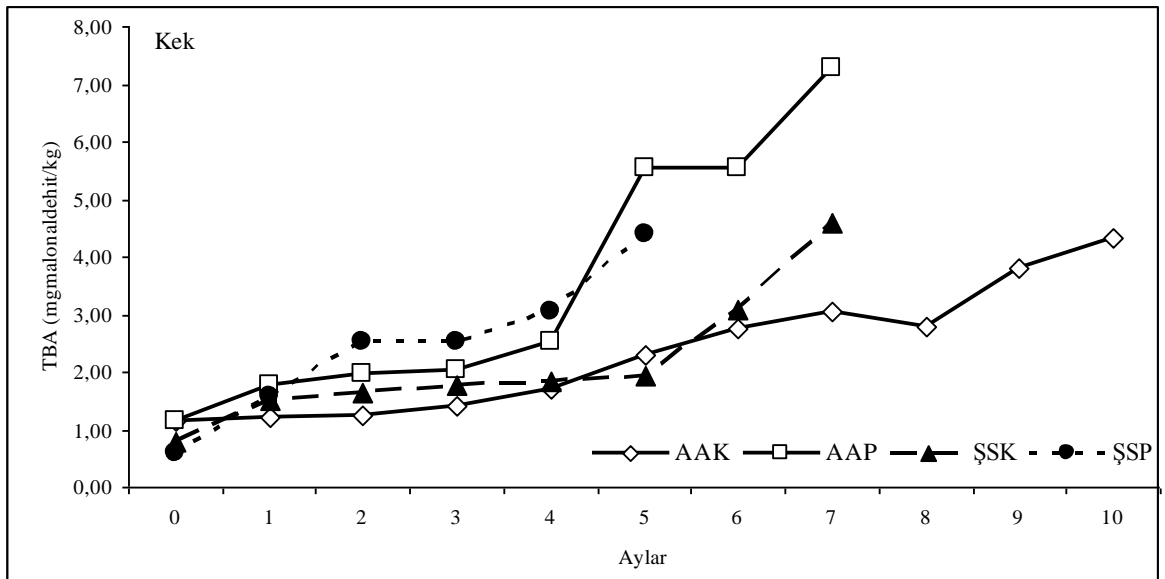
Şekil 4.35. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değişimleri.



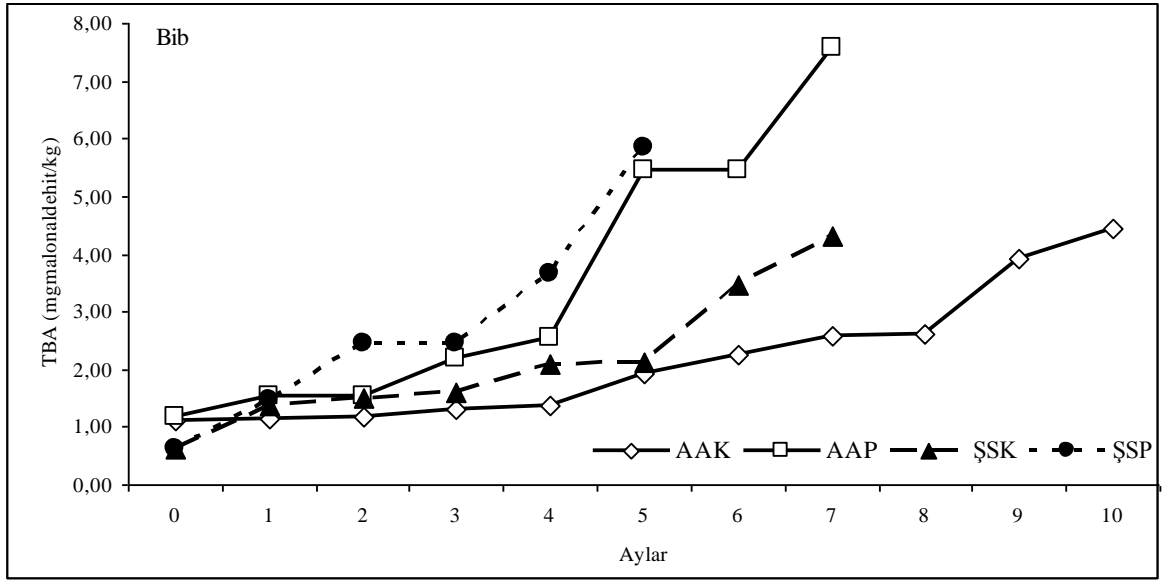
Şekil 4.36. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değişimleri.



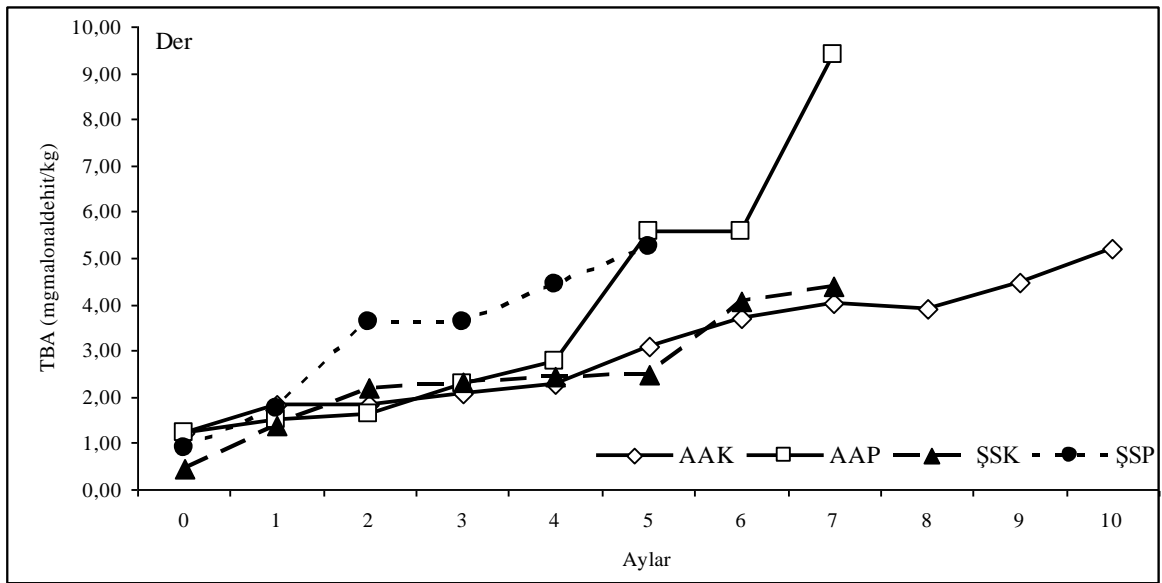
Şekil 4.37. Kontrol grubu marinatlara ait TBA değeri değışimleri



Şekil 4.38. Kekikli marinat gruplarına ait TBA değeri değışimleri



Şekil 4.39. Biberiyeli marinat gruplarına ait TBA değeri değişimleri



Şekil 4.40. Dereotlu marinat gruplarına ait TBA değeri değişimleri

Çaklı ve Kılınc (2003) tarafından sardalya balığı marinatı ile yapılan bir çalışmada, elde edilen depolama başlangıcı ve depolama sonu TBA değerleri incelenmiş ve değerlerin depolama sonunda domatesli pastörizasyonlu ve pastörizasyonsuz grupların altıncı ayda, limonlu pastörizasyonlu ve pastörizasyonsuz marinat gruplarının ise beşinci ayda sınır değerleri aşan oranlarda yükseldiği saptanmıştır. TBA değerleri, domatesli pastörizasyonlu sardalya marinatlarında $4,33 \pm 0,17 - 8,14 \pm 0,35$ mg malonaldehit/kg, limonlu pastörizasyonlu marinatlarda $4,36 \pm 0,29 - 9,25 \pm 0,94$ mg malonaldehit/kg, domatesli

pastörizasyonsuz marinalarda $4,47 \pm 0,15$ - $8,21 \pm 0,39$ mg malonaldehit/kg, limonlu pastörizasyonsuz marinalarda $4,42 \pm 0,22$ - $9,49 \pm 0,81$ mg malonaldehit/kg olarak belirlemişlerdir. Domatesli gruplardaki TBA değerinin düşük olmasının domatesin yapısında bulunan doğal bir antioksidan olan likopen maddesinden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Cadun ve ark., (2005) ise karides marinatı ile yaptıkları çalışmalarında, TBA değerinin depolamaya bağlı olarak artış gösterdiğini bildirmişlerdir. TBA değerlerini (mg malonaldehit/kg) antimikrobiyal ajanlarla marine ettikleri karideslerde depolamanın 0. gününde $1,53 \pm 0,53$ mg malonaldehit/kg, 40. günde $7,29 \pm 0,45$ mg malonaldehit/kg olarak belirlemişlerdir. Antimikrobiyal ajanlar olmadan marine edilmiş karideslerde 0. gün $0,99 \pm 0,63$ mg malonaldehit/kg, 40. gün $6,50 \pm 3,14$ mg malonaldehit/kg olarak belirlemişlerdir. Çalışmada TBA değerindeki artışa bağlı olarak duyu kalitenin de etkilendiğini bildirmişlerdir.

Özden ve Erkan (2006) tarafından yapılan marine edilmiş gökkuşuğu alabalığının raf ömrü üzerine farklı paketleme yöntemlerinin etkisi isimli çalışmada, TBA değerini depolama periyodu başında marine edilmiş balıkta 2,8 mg malonaldehit/kg olarak belirlemişlerdir. İki farklı yöntemle paketledikleri hamsi marinatlarındaki TBA değerlerinin zamana bağlı olarak artış gösterdiğini ve depolamanın 90. gününde TBA değerlerini vakumda paketlenen ürünlerde 9,5 mg malonaldehit/kg ve yağda paketlenen örneklerde 10,26 mg malonaldehit/kg olarak tüketilebilirlik sınırını aştıklarını belirlemişlerdir. Elde edilen TBA değeri sonuçları ile duyu analiz sonuçları arasında iyi bir korelasyon olduğunu ve depolama süresince TBA değerinde paketleme materyalleri arasında önemli bir değişimin olmadığını belirtmişlerdir.

Eke (2007) tarafından yapılan farklı balık türlerinden marinat yapımı ve kalitesinin belirlenmesi ile ilgili çalışmada elde edilen TBA (mg malonaldehit/kg) değerleri depolama başlangıcında palamut, hamsi, zarganada sırasıyla $2,16 \pm 0,50$ mg malonaldehit/kg, $1,45 \pm 0,23$ mg malonaldehit/kg ve $0,99 \pm 0,09$ mg malonaldehit/kg olarak tespit edilmiştir. Depolamaya bağlı olarak TBA değerinin, palamut marinatlarının 100. günde $10,93 \pm 0,62$ mg malonaldehit/kg, hamsi marinatlarının 170. günde $13,47 \pm 1,30$ mg malonaldehit/kg değerlerine ulaşarak tüketilebilirlik sınırını aştıkları, zargana marinatlarının ise 170. günde $3,83 \pm 1,03$ mg malonaldehit/kg değerleri ile tüketilebilirlik sınırları içinde olduğunu bildirmiştir.

Olgunoğlu (2007) tarafından yapılan marine edilmiş hamside duyuşal, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler isimli çalışmada, %4,5 alkol sirkesi %0,2 sitrik asit ve %10 tuz çözeltisinde marine edilerek 7 ay boyunca depolanan hamside TBA (mg malonaldehit/kg) değerleri 0. gün $1,16 \pm 0,00$, 7. ay $4,20 \pm 0,08$ olarak saptanmıştır. Araştırmacı depolama süresine göre TBA değerinde bir artış olduğunu ancak tüketilebilirlik sınırını geçemediğini bildirmiştir. Bu durumun antioksidan olarak kullanılan %0,2'lik sitrik asitten ve depolama sıcaklığından kaynaklanabileceğini bildirmiştir.

Sallam ve ark., (2007) vakumda paketledikleri ve 4°C'de depoladıkları pasifik zarganası marinatının kimyasal kalitesi ve duyuşal özelliklerini değerlendirdikleri çalışmalarında, işleme sonrası salamura edilmiş, %2 ve %3 asetik asitle muamele edilmiş gruplarda TBA değerlerini sırasıyla 0,87 mg MA/kg, 0,72 mg MA/kg ve 0,63 mg MA/kg olarak belirlemişlerdir. Depolama sonunda TBA değerlerini sırası ile 2,82, 1,88 ve 1,61 mg MA/kg olarak tespit ettiklerini ve değerlerin Tüketilebilirlik sınırları içerisinde olduğunu belirtmiştir.

Cadun ve ark., (2008) biberiye ekstraktı ilave edilmiş derinsu pembe karideslerinin raf ömrü sürelerini belirlemek üzere yaptıkları çalışmada, biberiye ekstraktının TBA değeri üzerine etki ettiği ve depolama başlangıcında kontrol grubunda TBA değerinin $0,9 \pm 0,04$ mg malonaldehit/kg, ekstrakt ilaveli grupta ise $0,4 \pm 0,10$ mg malonaldehit/kg olduğu belirlenmiştir. Depolamaya bağlı olarak artış gösterdiği bildirilen TBA değeri depolamanın 75. gününde kontrol grubunda $6,6 \pm 0,4$ mg malonaldehit/kg ve ekstrakt ilaveli grupta $2,4 \pm 0,7$ mg malonaldehit/kg olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak biberiye ekstraktının lipid oksidasyonunu engelleyici yönde etkisinin olduğunu bildirmiştir.

Çetinkaya (2008) gümüş balığından marinat yapımı ve bazı besinsel özelliklerinin belirlenmesi üzerine yaptığı çalışmasında iki farklı formülasyon (%10 tuz %2-%3 sirke) kullanmıştır. Yaptığı marinatlardaki TBA değerlerinin depolama başlangıcında taze örnekte 0,52, marinasyon işlemi sonrasında %2 sirkeli marinatlarda 4,68, %3 sirkeli marinatlarda 4,27 olarak tespit etmiştir. TBA değerinin depolama süresince inişli çıkışlı bir durum sergilediğini bildiren araştırmacı depolamanın 120. gününde TBA değerini %2 sirkeli grupta 4,00 ve %3 sirkeli grupta 4,52 olarak saptamıştır. Araştırmacı alışma sonunda elde ettiği TBA değerlerinin tüketilebilirlik sınırları içerisinde olduğunu bildirmiştir.

Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda TBA değerinin zamana bağlı olarak artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada bu durumu destekler niteliktedir. Ayrıca

araştırmacılar araştırmalarında kullandıkları katkı maddeleri, bitki parçaları ve bitki ekstraktlarının oksitlenmeyi azaltıcı etkilerinin olduğunu bildirmektedir (Kılınç, 2003; Cadun ve ark., 2005; Olgunoğlu, 2007; Cadun ve ark., 2008). Bu çalışmada kullanılan bitkisel yağ ekstraktlarından kekik ve biberiye yağı ekstraktlarının da aynı etkiye sahip oldukları ve depolama süresi boyunca kontrol ve dereotlu marinat gruplarına oranla daha düşük değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durumun kekik ve biberiyenin yapısında bulunan uçucu bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada bitkisel yağ ekstraktlarına uygulanan antioksidan aktivite bulguları da elde edilen bulguları destekler niteliktedir. Özden ve Erkan (2006), çalışmalarında kullandıkları iki farklı paketleme materyalinin depolama süresi boyunca TBA değerine önemli bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada ise araştırmacıların bulgularının dışında bir durum olduğu ve cam kavanozlarda ve plastik kaplarda depolanan marinat grupları arasında önemli farkların olduğu belirlenmiştir. Cam kavanozların yapısı gereği ürünün dış ortam ile ilişkisini tamamen kesilebildiği, plastik kaplarda ise paket içerisine bir miktar gaz geçişinin olabileceği bildirilmektedir (Üçüncü, 2000). Bu nedenle, cam kavanozlarda paketlenen marinat gruplarındaki TBA değerinin yavaş bir şekilde artmasının paketleme materyallerinin yapısı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca araştırmacılar TBA değeri ile duyu kalite değişimleri arasında bir ilişkinin olduğunu ve TBA değerinin artması (4 mg malonaldehit/kg, Curan ve ark., 1980) ile ürünlerde açılma ve renk kayıplarının olabileceğini bildirmektedirler. Bu çalışmada da TBA değerinin 4 mg malonaldehit/kg aştığı ürünlerde tatta hafif bir açılma olduğu görülmüştür.

4.3.6. Trimetilamin Azot (TMA-N) Miktarında Meydana Gelen Değişimler

AA ve ŞS ile hazırlanan, kavanozlara ve plastik kaplara paketlenen ve 4°C'de depolanan kontrol, kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat gruplarına ait TMA-N değerinde depolama süresince meydana gelen aylık değişimler Çizelge 4.27-4.30 ve Şekil 4.41-4.44'de verilmiştir.

Schormüller, (1968) ve Kietzmann ve ark., (1969)'a göre balık etindeki en önemli kimyasal maddelerden biri Trimetilamin oksittir (TMAO). Trimetilamin oksit, tatlı su balıklarına göre deniz balıklarında daha fazla bulunmaktadır. Balığın depolanması sırasında mikroorganizma ve enzim faaliyetleri sonucu Trimetilamin oksit, Trimetilamine (TMA) indirgenmektedir. TMAO kokusuz bir bileşiktir. TMA ise çok düşük bir koku eşliğine sahip olup, bayat balık ve balıkthane kokusundadır. Balıkların içerdiği TMA

miktarı, türe, yaşa, avlanma dönemine, kas tipine, balığın beslenme durumuna, mikrobiyal floraya, pH değerine ve işleme tekniklerine göre değişmektedir (Serdaroğlu ve Deniz, 2001; Kyrana ve Lougovois, 2002; Goulas ve Kontominas, 2005). Balıkta bulunan TMA-N tazelik indeksi olarak değil, sadece bozulmanın bir göstergesi olarak kullanılmaktadır (Dalgaard, 2000). Bu maddenin bozulma bakterilerinin etkinliği sonucu olduğu düşünülmekle birlikte, bakteri sayısı ile TMA arasında açık bir ilişkinin olmadığı ifade edilmektedir (Huss, 1995). TMA-N sınır değerinin uluslararası standartlara göre, iyi kaliteli bir materyalde 1 mg/100g, bozulmuş örneklerde 8 mg/100g'ın üzerinde olduğu bildirilmiştir (FAO, 1986).

AA ile hazırlanan marinat gruplarındaki TMA-N değerleri depolama başlangıcında 1,27-1,49 mg/100g arasında değişen değerlerde tespit edilmiştir. Depolama süresince artış gösteren TMA-N değeri depolama sonunda cam kavanozda depolanan marinat gruplarında en yüksek 4,10 mg/100g, plastik kaplarda 4,42 mg/100g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.23, 4.24). Depolama sonunda marinat gruplarında tespit edilen TMA-N değerleri tüketilebilirlik sınırı olan 8mg/100g değerini aşmamıştır. Depolama süresi boyunca en yüksek TMA-N değerleri dereotlu ve kontrol grubu marinatlarda en düşük değerler biberiyeli ve kekikli marinat gruplarında tespit edilmiştir.

ŞS ile hazırlanan marinat gruplarında TMA-N değerleri depolama başlangıcında ŞSK marinat gruplarında 1,37-1,54 mg/100g arasında, ŞSP marinat gruplarında 1,28-1,48 mg/100g arasında bulunmuştur. TMA-N değeri her iki paketleme yönteminde de depolama süresine bağlı olarak artış göstermiştir. Depolama sonunda tespit edilen en yüksek TMA-N değeri 3,43 mg/100g olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre depolama boyunca her iki paketleme yönteminde de en yüksek değerler kontrol grubu marinatlarda, en düşük değerler kekikli ve biberiyeli marinat gruplarında belirlenmiştir (Şekil 4.41, 4.42).

AA ve ŞS marinat gruplarında tespit edilen tüm TMA-N değerleri tüketilebilirlik sınırı olan 8 mg/100g'ın oldukça altında bulunmuştur. Yapılan varyans ve tukey testi sonuçlarına göre, AAK ve AAP, ŞSK ve ŞSP marinat grupları arasındaki TMA-N değeri değişimlerinin paketler arasında önemli ($P<0,05$) derecede farklı olduğu saptanmıştır. Marinat grupları kullanılan AA ve ŞS yönünden karşılaştırıldıklarında, AAK ve ŞSK, AAP ve ŞSP marinat gruplarında TMA-N değeri değişimleri arasındaki farklar önemli ($P<0,05$) bulunmuştur. AA ve ŞS marinat gruplarındaki TMA-N değeri farklılıkları, kullanılan hammaddelerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.27. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları TMA-N değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	1,27±0,04 ^{Bh}	1,34±0,00 ^{Bh}	1,49±0,27 ^{Af}	1,44±0,08 ^{Af}
1	1,36±0,07 ^{Bg}	1,44±0,04 ^{Bg}	2,03±0,20 ^{Aef}	2,04±0,08 ^{Ae}
2	2,33±0,06 ^{Cf}	2,71±0,02 ^{Bf}	2,32±0,01 ^{Cde}	2,97±0,08 ^{Ad}
3	2,46±0,03 ^{Cef}	2,77±0,03 ^{Bf}	2,46±0,05 ^{Cd}	3,04±0,06 ^{Ad}
4	2,56±0,05 ^{Ce}	2,79±0,04 ^{Bf}	2,57±0,09 ^{Cd}	3,10±0,08 ^{Ad}
5	3,30±0,05 ^{Ad}	3,28±0,05 ^{Ae}	2,97±0,04 ^{Bc}	3,32±0,08 ^{Ac}
6	3,51±0,03 ^{Ac}	3,42±0,04 ^{Ad}	3,14±0,05 ^{Abc}	3,42±0,05 ^{Acb}
7	3,64±0,03 ^{Ac}	3,53±0,02 ^{Bc}	3,16±0,03 ^{Cbc}	3,54±0,02 ^{Bb}
8	3,62±0,09 ^{Ac}	3,53±0,02 ^{Ac}	3,16±0,03 ^{Bbc}	3,57±0,02 ^{Ab}
9	3,86±0,02 ^{Ab}	3,64±0,02 ^{Bb}	3,38±0,05 ^{Cb}	3,88±0,03 ^{Aa}
10	4,10±0,04 ^{Aa}	3,78±0,03 ^{Ba}	3,74±0,05 ^{Ba}	4,02±0,06 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.28. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları TMA-N değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	1,28±0,03 ^{Cg}	1,48±0,04 ^{Ae}	1,32±0,02 ^{Bf}	1,28±0,03 ^{C1}
1	1,69±0,05 ^{Af}	1,60±0,03 ^{Ae}	1,50±0,03 ^{Af}	1,57±0,05 ^{Ag}
2	2,27±0,05 ^{Be}	2,43±0,02 ^{ABd}	1,84±0,05 ^{Ce}	2,54±0,05 ^{Af}
3	2,64±0,06 ^{Bd}	2,53±0,05 ^{Bd}	2,43±0,10 ^{Bd}	3,21±0,07 ^{Ae}
4	3,37±0,08 ^{ABc}	3,03±0,14 ^{ABc}	2,94±0,10 ^{Bc}	3,55±0,12 ^{Ad}
5	3,37±0,08 ^{Bc}	3,23±0,10 ^{Bc}	3,07±0,04 ^{Bc}	3,84±0,03 ^{Ac}
6	3,85±0,05A ^{Bb}	3,64±0,10 ^{BCb}	3,46±0,06 ^{Cb}	4,09±0,10 ^{Ab}
7	4,42±0,05 ^{Aa}	3,98±0,08 ^{Ba}	3,90±0,06 ^{Ba}	4,38±0,11 ^{Aa}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.29. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TMA-N değerleri

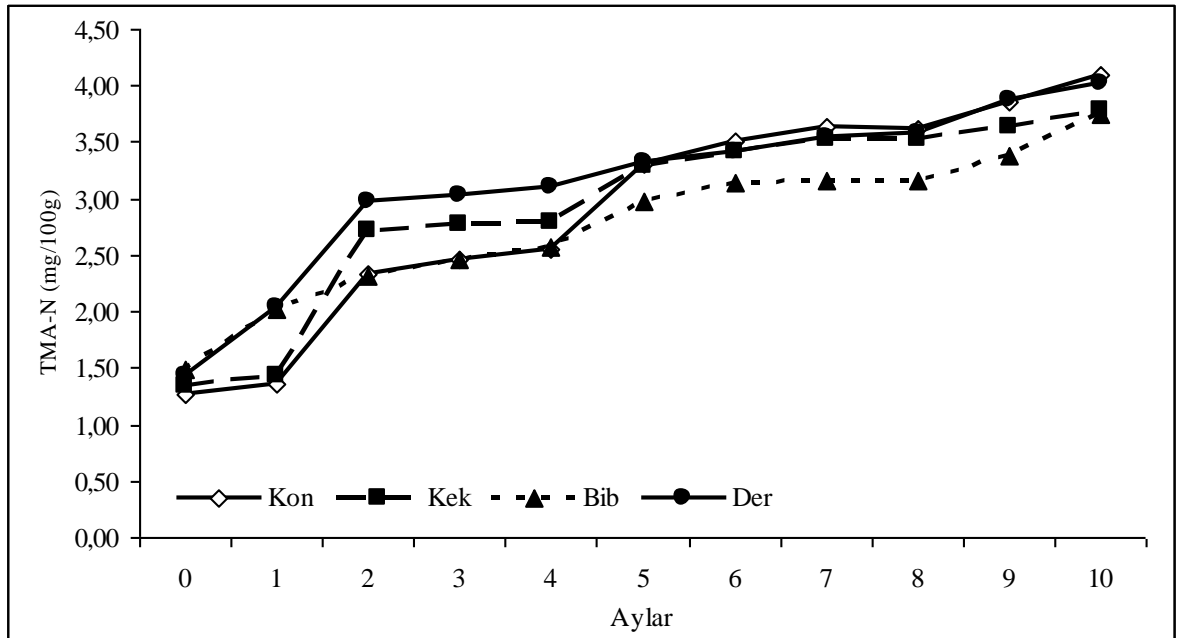
Gruplar	Kon	Kek	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	1,54±0,12 ^{Af}	1,37±0,16 ^{Af}	1,44±0,10 ^{Ae}	1,41±0,37 ^{Ae}
1	1,60±0,07 ^{Af}	1,54±0,02 ^{Aef}	1,52±0,03 ^{Ade}	1,53±0,03 ^{Ade}
2	2,13±0,03 ^{Ae}	1,93±0,10 ^{Abc}	1,54±0,02 ^{Bde}	1,58±0,05 ^{Bde}
3	2,67±0,02 ^{Ad}	1,71±0,01 ^{Bde}	1,61±0,01 ^{Ccd}	1,65±0,02 ^{BCcde}
4	2,78±0,02 ^{Acd}	1,78±0,04 ^{Bcd}	1,71±0,03 ^{Bc}	1,73±0,04 ^{Bcd}
5	2,96±0,07 ^{Abc}	1,87±0,05 ^{Bbcd}	1,85±0,03 ^{Bb}	1,88±0,05 ^{Bbc}
6	3,11±0,12 ^{Ab}	2,02±0,05 ^{Bab}	1,98±0,07 ^{Bb}	2,07±0,08 ^{Bb}
7	3,43±0,11 ^{Aa}	2,13±0,06 ^{Ba}	2,33±0,05 ^{Ba}	2,50±0,04 ^{Ba}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

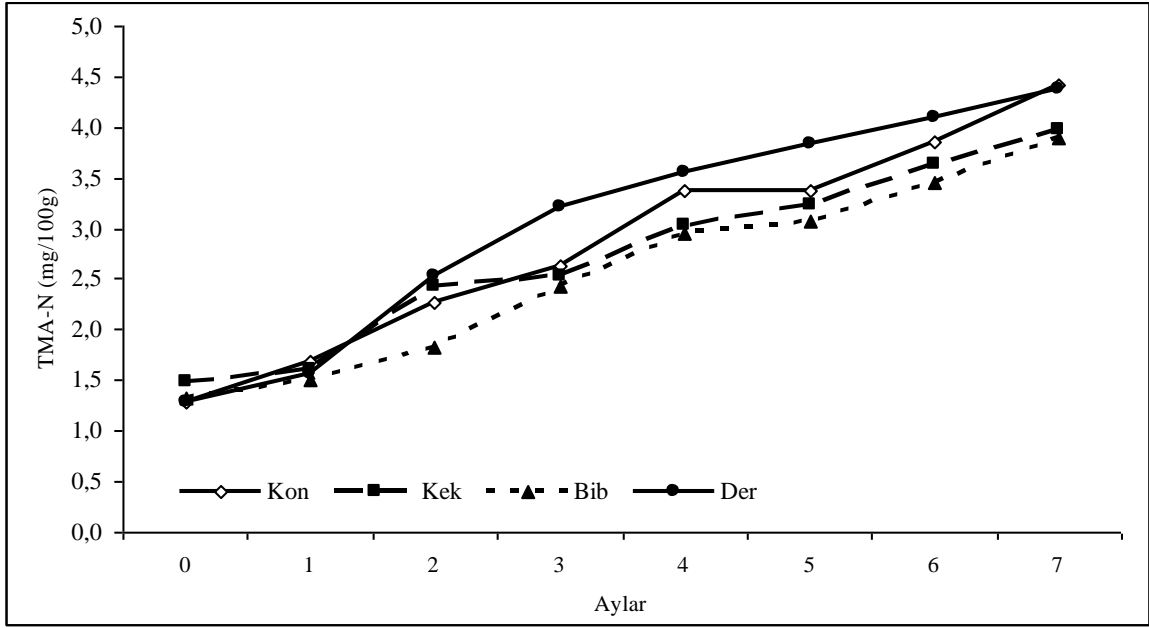
Çizelge 4.30. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TMA-N değerleri

Gruplar	Kon	Kek	Bib	Der
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	1,63±0,01 ^{Ae}	1,41±0,02 ^{Be}	1,40±0,03 ^{Bf}	1,60±0,08 ^{Ae}
1	1,86±0,03 ^{Ad}	1,56±0,02 ^{Cd}	1,50±0,03 ^{Ce}	1,68±0,01 ^{Be}
2	2,12±0,03 ^{Ac}	1,73±0,05 ^{Bc}	1,69±0,02 ^{Bd}	1,83±0,03 ^{Bd}
3	2,35±0,05 ^{Ab}	1,78±0,03 ^{Bc}	1,88±0,03 ^{Bc}	1,95±0,04 ^{Bc}
4	2,47±0,06 ^{Ab}	1,92±0,03 ^{Bb}	1,98±0,03 ^{Bb}	2,10±0,03 ^{Bb}
5	2,64±0,05 ^{Aa}	2,07±0,03 ^{Ca}	2,13±0,03 ^{Ca}	2,31±0,03 ^{Ba}

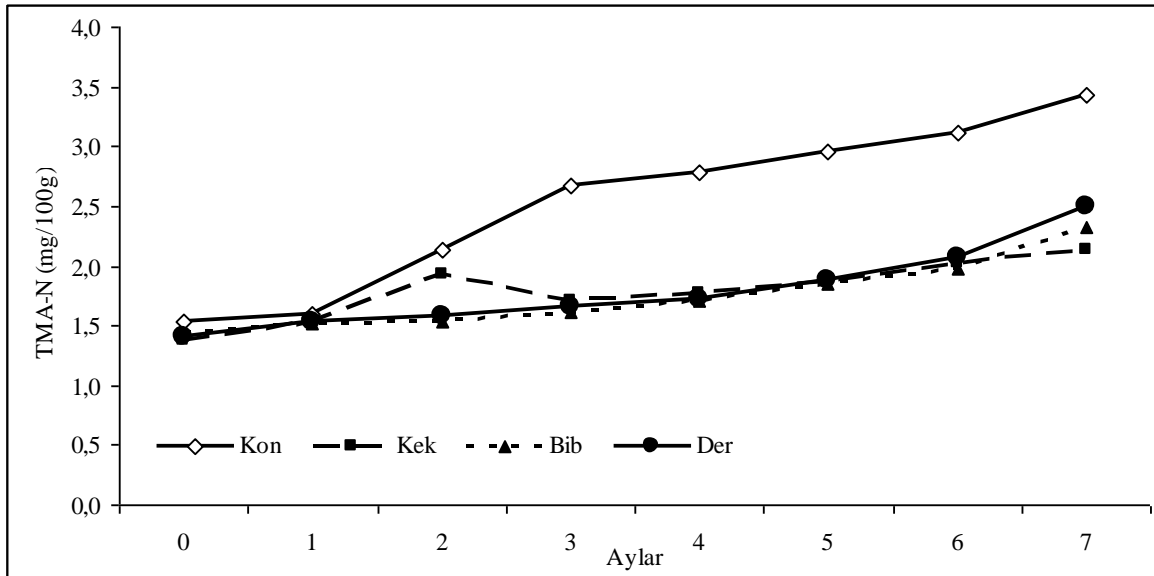
Aritmetik ortalama±Standart hata, N=3 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.



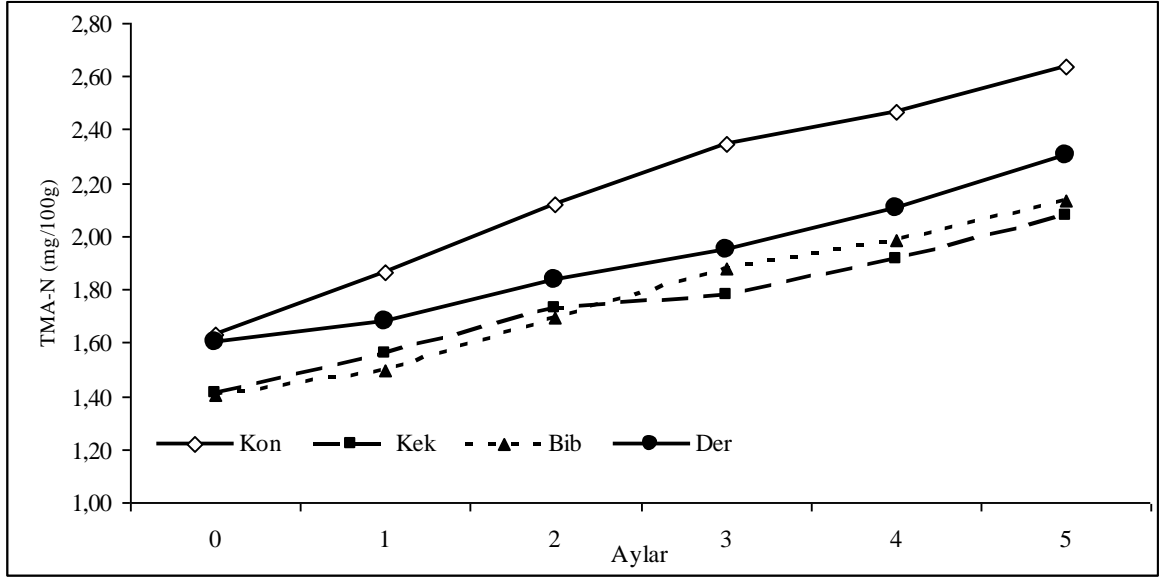
Şekil 4.41. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.



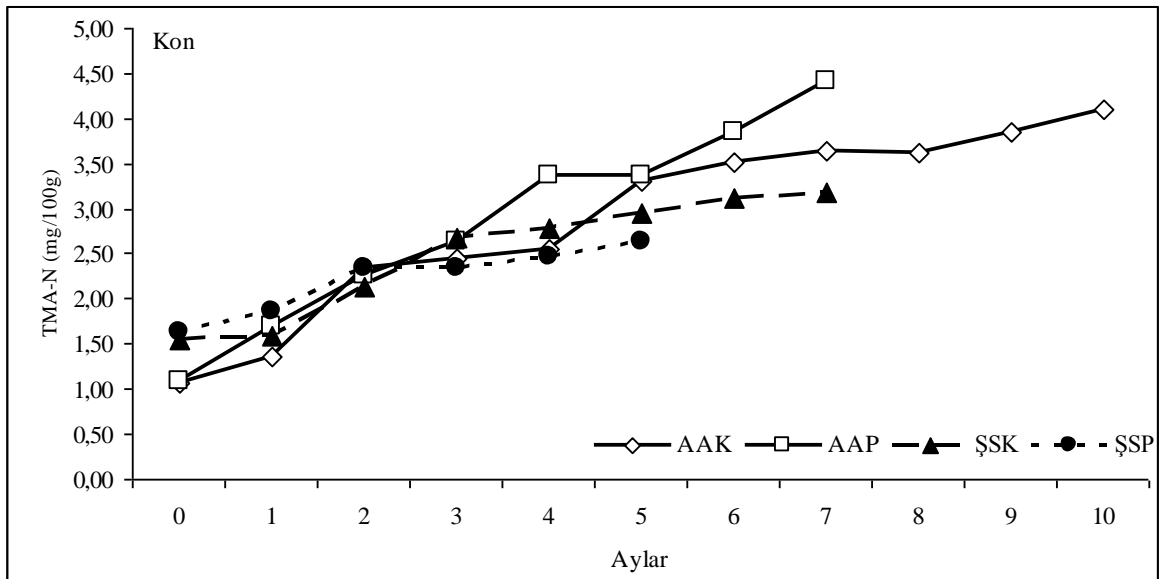
Şekil 4.42. Plastik kaplara paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.



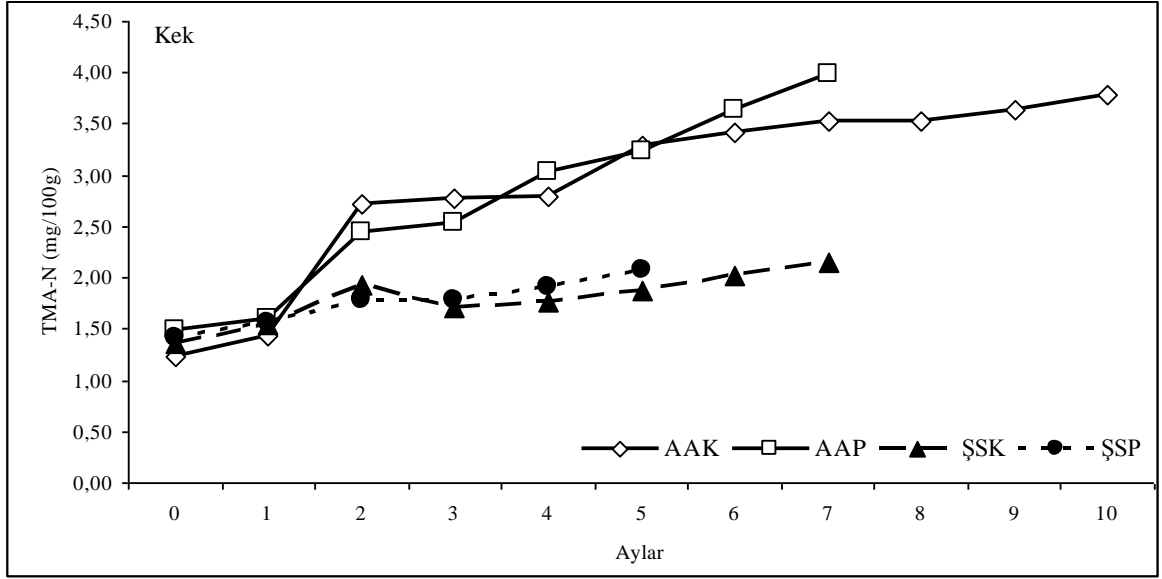
Şekil 4.43. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.



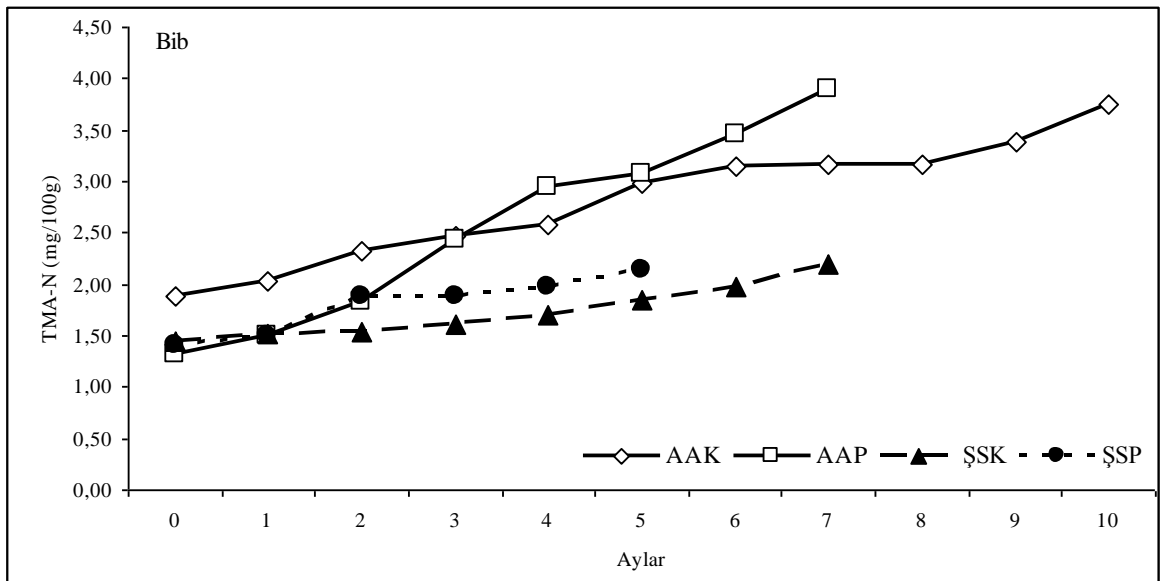
Şekil 4.44. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.



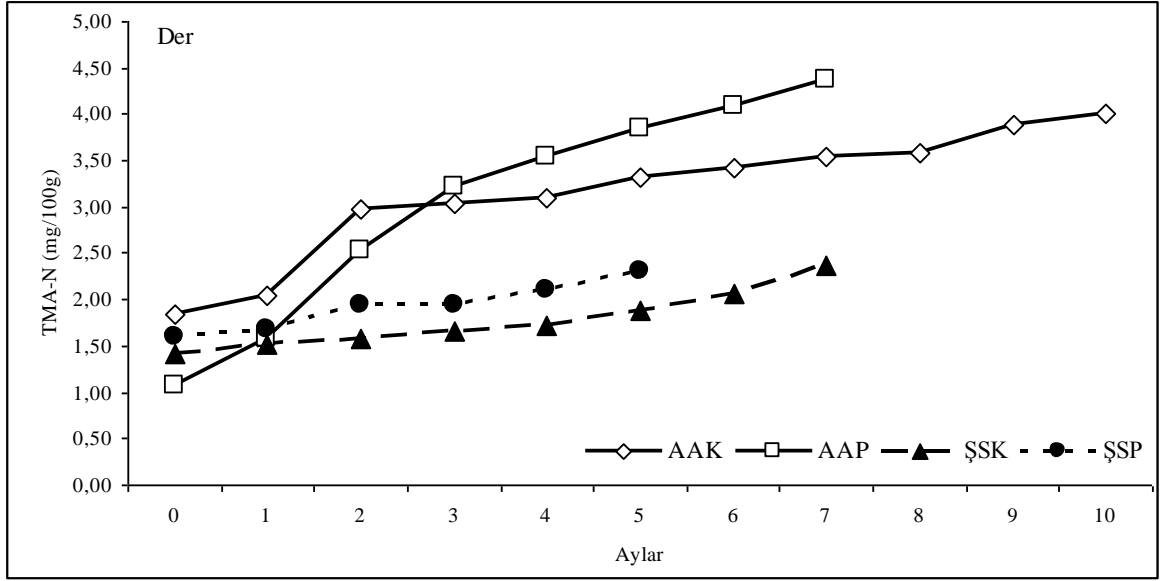
Şekil 4. 45. Kontrol grubu marinatlara ait TMA-N değeri değişimleri



Şekil 4. 46. Kekikli marinat gruplarına ait TMA-N değeri değışimleri



Şekil 4. 47. Biberyeli marinat gruplarına ait TMA-N değeri değışimleri



Şekil 4. 48. Dereotlu marinat gruplarına ait TMA-N değeri değişimleri

Dokuzlu (1996) %4 sirke ve %12 tuz konsantrasyonu ile hazırladığı hamsi marinatında TMA-N değerini depolama başlangıcında 0,4 mg/100 g depolama sonunda 0,8 mg/100 g olarak bildirmiştir. Aksu ve ark. (1997)'nin, üç farklı marinat solüsyonu (A: %2 asetik asit %10 tuz, B: %4 asetik asit %12 tuz, C: %6 asetik asit+%16 tuz) kullanarak hazırladıkları hamsi marinatı çalışmasında TMA-N değerinin her üç grupta da zamana bağlı olarak artış gösterdiğini, ancak tespit edilen değerlerin sınır değerin altında olduğunu bildirmişlerdir. Depolama başlangıcında A grubunda 2.54 mg/100g, B grubunda 2.47 mg/100g, C grubunda 2.38 mg/100g olduğunu tespit edilen TMA-N değerleri depolamanın son günü olan 150. günde A grubunda 4.37 mg/100g, B grubunda 3.70 mg/100g, C grubunda 3.60 mg/100g olduğunu tespit etmişlerdir.

Varlık ve ark., (2000) hamsiden yaptığı marine balık köftesi çalışmasında, 150 gün depoladıkları ürünün TMA-N değerini depolama süresince azalışlar ve artışlar şeklinde değişim gösterdiğini bildiren araştırmacılar, depolama başlangıcında 1,85 mg/100g olarak tespit ettikleri TMA-N değerini, depolama sonunda 2,85 mg/100g olarak bildirmişlerdir. Çalışma sonunda elde edilen TMA-N değerlerinin tüketilebilirlik sınırının oldukça altında olduğu bildirilmiştir.

Kılınç (2003), 4°C'de depolamış olduğu sardalya marinatlarının ham materyaldeki TMA-N değerinin zamana bağlı olarak arttığını ve pastörizasyonsuz marinatların, pastörizasyonlulardan daha yüksek değerler aldığını belirtmiştir. Depolama başlangıcında 0,88 mg/100g olan TMA-N değeri 6 aylık depolama sonunda domatesli ve limonlu pastörizasyonlu ile domatesli ve limonlu pastörizasyonsuz grupların TMA-N değerlerini

sırası ile 7,73 mg/100g, 7,77 mg/100g, 10,86 mg/100g, 10,88 mg/100g olarak tespit etmiştir. Çalışma sonunda araştırmacı depolamanın 6. ayında TMA-N değerinin sınır değeri aştığını bildirmiştir.

Gökoğlu ve ark. (2004), iki ayrı formül (%2-%4 ve %10 tuz) ile hazırladıkları sardalya marinatlarında TMA-N değerinin zamana bağlı artış gösterdiğini, depolama başlangıcında A grubu marinatlarda $0,45 \pm 0,02$ mg/100 gr, B grubu marinatlarda $0,33 \pm 0,05$ mg/100g olarak belirlenen TMA-N değeri depolamanın 150. gününde A grubu marinatlarda $1,67 \pm 0,04$ mg/100g, B grubu marinatlarda $0,86 \pm 0,04$ mg/100g değerine ulaştığını belirlemişlerdir. Tespit ettikleri bu değerlerin tüketilebilirlik sınırının oldukça altında olduğunu bildirmişlerdir.

Erdem ve ark. (2005)'ı tuzlanmış ve marinasyon yöntemleriyle işlenmiş istavrit balığı ile yapmış oldukları çalışmalarında, başlangıçta 1,62 mg/100 g olan TMA-N değerini, depolamanın 60. gününde salamura ürünlerde 8,02 mg/100 g, depolamanın 120. gününde baharatlı ürünlerde 8,15 mg/100 g, marine ürünlerde ise 8,58 mg/100 g olarak tespit etmişlerdir. Marine ve baharatlı ürünlerin salamura ürünlere göre daha uzun süre muhafaza edilmesinin, ürünlerdeki sirke ve baharatların bozulmayı geciktirici etkiye sahip olmasından ileri geldiği görüşünü savunmuşlardır.

Eke (2007) palamut, hamsi ve zargana balıklarından marinat yapımı ile ilgili çalışmasında TMA-N değerlerini depolama başlangıcında sırası ile $0,83 \pm 0,12$ mg/100g, $1,17 \pm 0,08$ mg/100g ve $1,33 \pm 0,18$ mg/100g olarak saptamıştır. Depolama boyunca TMA-N değerinin düzensiz bir değişim gösterdiğini belirten araştırmacı depolama sonunda bu değerlerin düşerek sırası ile $0,50 \pm 0,13$ mg/100g, $0,80 \pm 0,05$ mg/100g ve $0,11 \pm 0,04$ mg/100g olduğunu bildirmiştir. Araştırmacı elde edilen sonuçların taze örneklerle göre düşük olmasının nedeni TMA-O'in depolama sırasında mikroorganizma ve enzimlerin etkisi ile TMA-N'a, TMA'nin de parçalanarak Dimetilamin-azot (DMA-N), Monometilamin-azot (MMA-N), formaldehit ve amonyağa dönüşmesi, kullanılan sirke ve baharatların bozulmayı geciktirici etkiye sahip olması ayrıca tuz konsantrasyonundaki artışın TMA-N değerindeki artışı engellemesinden kaynaklanmış olabileceğini düşüncesini bildirmiştir.

Sallam ve ark., (2007) üç farklı formül (%0-%2-%3 asetik asit ve %12 tuz) kullanarak hazırladıkları pasifik zarganası marinatlarındaki TMA-N değerini depolama başlangıcında sırası ile 0,84, 0,69 ve 0,72 mg/100 g olarak tespit etmişlerdir. Depolamaya bağlı olarak TMA-N değerinin artış gösterdiğini ve %0 asitlikteki salamuralı ürünlerin 90.

günde 8,37 mg/100 g değeri ile tüketilebilirlik sınırını aştığı ancak, %2 ve %3 asetik asitli gruplarda 5,52 mg/100g ve 4,47 mg/100 g değerleri alarak tüketilebilirlik sınırları içerisinde kaldığını belirtmiştir. Bu durumun ortamdaki asetik asidin TMAO' nun indirgenmesinden sorumlu mikroorganizmaların gelişimini engellemesinden kaynaklı olabileceğini bildirmiştir.

Marine ürünlerle yapılan çalışmalarda TMA-N değerinin zamana bağlı olarak artış gösterdiği ve ürünün raf ömrünü tamamladığı durumlarda genellikle tüketilebilirlik sınırının altında olduğu bildirilmektedir (Aksu ve ark., 1997; Varlık ve ark., 2000; Gökoğlu ve ark., 2004; Eke, 2007). bu durumun da TMA-O'nun indirgenmesinden sorumlu mikroorganizmaların ve enzimlerin, ortamın asidik, pH değerinin de düşük oluşu sebebi ile engellenmesi ile ilişkili olabileceği bildirilmektedir (Huss, 1995; Eke, 2007; Sallam ve ark., 2007). Bu çalışmada da TMA-N değerinin zamana bağlı olarak arttığı, ancak depolama sonunda tespit edilen değerlerin tüketilebilirlik sınırının altında olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, araştırmacıların da bildirdiği gibi ortamın asidik ve pH değerinin düşük oluşu ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca çalışmada asetik asit ve şarap sirkeli marinat gruplarında TMA-N değerleri arasındaki farkların, uygulanan marinasyon işlemi ve hammaddelerin farklı olmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür.

4.4. Mikrobiyolojik Analizlere ait Bulgular

Çalışmada tespit edilen mikrobiyolojik analizlere ait bulgular Çizelge 4.31-4.34'de verilmiştir. Yüksek asit ve tuz konsantrasyonunun mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici etkiye sahip olduğu bildirilmektedir (Aksu ve ark., 1997). Ancak bazı mikroorganizmaların marinasyon işlemi sonrasında tamamen inaktif hale gelmediği ve depolama esnasında asidik ortama olan adaptasyon yeteneklerine göre gelişebildikleri bildirilmiştir (Fuselli ve ark., 1998). ICMSF (1978)' e göre balık ürünleri için tüketilebilirlik sınır değeri 10^5 - 10^6 kob/g olarak belirtilmiştir. Ancak genellikle ürünlerin duyuşal açıdan ret edildiği durumlarda mikroorganizma seviyesinin 10^6 - 10^7 kob/g yada kob/cm² arasında değişebildiği bildirilmektedir (FDA,1998; Barbosa ve ark., 2002).

Yapılan mikrobiyolojik analizler sonucunda, asetik asitle hazırlanan marinat gruplarında toplam aerobik mezofilik bakteri (TAB) ve psikrofilik bakteri (PB) içerikleri hammadde aşamasında sırası ile $3,8 \times 10^4$ kob/g, $2,5 \times 10^2$ kob/g olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerin fileto aşamasında $1,3 \times 10^2$ kob/g ve $2,9 \times 10^1$ kob/g 'a düştüğü, marinasyon

işleminden sonra ise ortamda tamamen inhibe oldukları belirlenmiştir. Şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarında ise, hammaddede toplam aerob mezofil bakteri ve psikrofil bakteri sayısı 1×10^4 kob/g ve $3,2 \times 10^3$ kob/g olarak belirlenmiştir. Fileto aşamasında bu değerler $4,2 \times 10^2$ kob/g ve $9,6 \times 10^1$ kob/g'a düşmüş, marinasyon işleminden sonra ise marine üründe TAB ve PB içeriğine rastlanılmamıştır. Ayrıca bu aşamalarda maya-küf ve *Lactobacillus* sp. türleri de araştırılmış, ancak hiçbir bulguya rastlanılmamıştır.

Marinasyon işlemi sonrasında hammaddede tespit edilen mikroorganizmalar inhibe olmuş ve depolama süresi sonuna kadar tüm marinat gruplarında TAB, PB, maya-küf ve *Lactobacillus* sp. mikroorganizmalarına rastlanmamıştır.

Çizelge 4.31. Asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarına ait toplam aerobik bakteri sayıları

TAB (kob/g)	Aylar											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Hammadde	$3,8 \times 10^4$	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fleto	$1,3 \times 10^2$	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Marinat	$< 10^1$	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Kavanoz	Kon	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
	Kek	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
	Bib	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
	Der	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
Plastik	Kon	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$			
	Kek	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$			
	Bib	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$			
	Der	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$			

--- Ekim yapılmamıştır.

Çizelge 4.32. Asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarına ait Psikrofil bakteri sayıları

Psikrofil (kob/g)	Aylar										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hammadde	2,5x10 ³	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fleto	2,9x10 ¹	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Marinat	< 10 ¹	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Kavanoz	Kon	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Kek	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Bib	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Der	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
Plastik	Kon	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Kek	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Bib	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Der	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹

--- Ekim yapılmamıştır.

Çizelge 4.33. Şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarına ait toplam aerobik bakteri sayıları

TAB (kob/g)	Aylar							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Hammadde	1x10 ⁴	---	---	---	---	---	---	---
Fleto	4,2x10 ²	---	---	---	---	---	---	---
Marinat	< 10 ¹	---	---	---	---	---	---	---
Kavanoz	Kon	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Kek	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Bib	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Der	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
Plastik	Kon	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Kek	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Bib	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹
	Der	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹	< 10 ¹

--- Ekim yapılmamıştır.

Çizelge 4.34. Şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarına ait Psikrofil bakteri sayıları

Psikrofil (kob/g)	Aylar							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Hammadde	$3,2 \times 10^3$	---	---	---	---	---	---	---
Fleto	$9,6 \times 10^1$	---	---	---	---	---	---	---
Marinat	$< 10^1$	---	---	---	---	---	---	---
Kavanoz	Kon	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
	Kek	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
	Bib	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
	Der	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$
Plastik	Kon	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	
	Kek	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	
	Bib	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	
	Der	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	$< 10^1$	

--- Ekim yapılmamıştır.

Marine ürünlerin mikrobiyolojik yapısı üzerine araştırma yapan bir çok araştırmacı hammadde balıkta bulunan mikroorganizmaların uygulanan marinasyon işlemi sonrasında ortamın pH değerinin düşük ve asidik oluşu, ayrıca tuzun bakterostatik özelliğinden dolayı önemli ölçüde azaldığını (Şen ve Temelli, 2003; Çolakoğlu, 2004; Espirito Santo ve ark., 2007; Cadun ve ark., 2005; Olgunoğlu, 2007; Sallam, 2008) veya tamamen inhibe olduklarını ve bu durumun depolama süresi boyunca devam ettiğini ifade etmektedirler (Fuselli ve ark., 1994; Dokuzlu, 1996; Aksu ve ark., 1997; Erkan ve ark., 2000; Kılınç ve Çaklı, 2004; Özden ve Erkan, 2006). Yapılan bu çalışmada da araştırmacıların bildirdiği durum belirlenmiş ve hammaddeye uygulanan marinasyon işlemi sonrasında hammadde de tespit edilen tüm mikroorganizma içeriğinin inhibe olduğu ve depolama süresi boyunca hiçbir mikroorganizmaya rastlanılmadığı belirlenmiştir. Bu durumun araştırmacıların bildirdiği gibi asetik asit ve tuzun etkisinden kaynaklandığı, bununla birlikte araştırmada kullanılan bitkisel yağ ekstraktlarının yapılan antimikrobiyal analizler sonucunda antimikrobiyal etkilerinin bulunduğu belirlenmiş ve bu durumunda mikroorganizma gelişiminin engellenmesinde etkili olduğu düşünülmüştür.

4.5. Duyusal Analizlere ait Bulgular

Su ürünlerinde duyuusal değerlendirme, tazeliğin belirlenmesi ve değerlendirilmesinde uygulamanın basit ve hızlı oluşu, aynı zamanda kalite hakkında anında bilgi sağlması sebebi ile, en popüler yöntemdir (Reineccius, 1990). Duyusal analizler, insanların duyu organlarıyla değerlendirdikleri; görünüş, koku, tat ve tekstür gibi parametrelerin incelenmesini kapsar. Kimyasal, fiziksel ve mikrobiyolojik analiz sonuçları ne kadar iyi olursa olsun gıda maddelerinin kalite kontrolünde duyuusal analizler, ürün hakkında karar vermede son söze sahiptirler (Huss,1995; Çelik, 2004).

Duyusal kalite bozukluğu, genellikle ürünün işleme öncesi ve sonrasında oluşan hatalarla ve uygun olmayan depolama koşullarında ortaya çıkmaktadır. İşleme sırasında uygulama hatalarından kaynaklanan kan lekeleri ve diğer renk değişimleri de duyuusal olarak ürünün reddi için gösterilen gerekçeler arasındadır. Marinat tipi ürünlerde; duyuusal bozulma genellikle görünüş, renk, koku, lezzet ve kıvamda kendini göstermektedir (Özden ve Varlık, 2004).

4.5.1. Marine Hamsilerin Duyusal Kalite Özellikleri

Uygulanan marinasyon işlemi sonunda elde edilen ürünün sahip olduğu görünüş, kıvam, tat ve koku nitelikleri ile ilgili veriler Şekil 4.49-4.52’de verilmiştir. Bu çalışmada oranları %3 asetik asit-%6 tuz ve %25 şarap sirkesi-%7 tuz şeklinde hazırlanan salamura da 24 saat olgunlaştırılan hamsilerden üretilen ve doğal katkı maddeleri ve yağ ile paketlenen marinatların duyuusal nitelikleri belirlenmiştir. Duyusal analizler sonucunda tüm marinat gruplarında “görünüş” değerlerinin genel anlamda iyi kalitede olduğu, balıkların renklerinin canlı parlak ve marinata özgü tipik beyaz renkte olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, asetik asit ve şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarının “görünüş” değerleri arasında önemli derecede bir fark olmadığı ($P<0,05$), ancak kontrol, kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat grupları arasında azda olsa görünüş farklılıklarının olduğu görülmüştür (Şekil 4.49). Gruplar arasındaki bu görünüş farklarının, olgunlaştırma işlemine bağlı olarak asetik asit ve şarap sirkesinin etkisine göre, balık eti beyazlığının farklı tonlarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

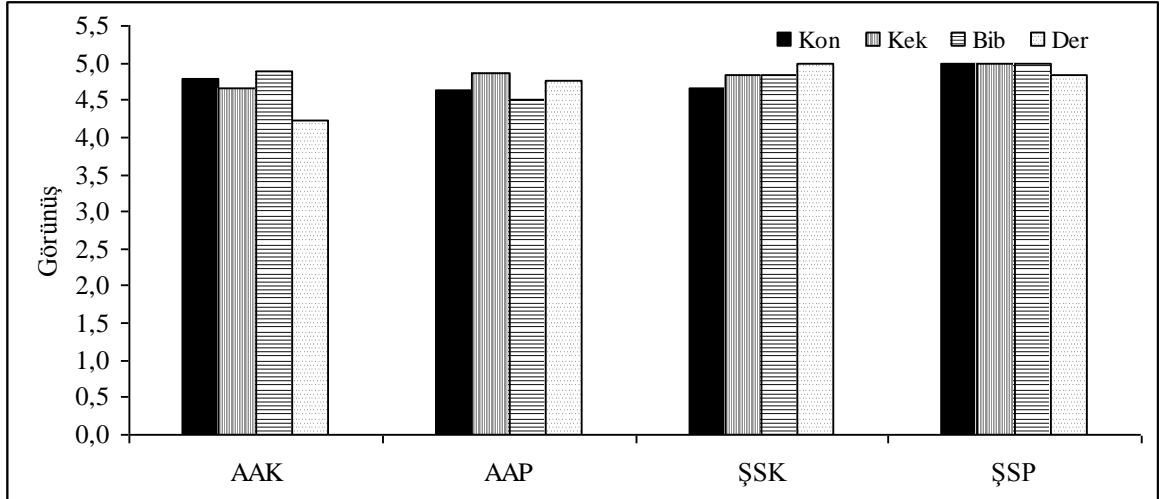
Ürünlerin “kıvam” açısından değerlendirme sonuçları Şekil 4.50’de verilmiştir. Tüm marinat gruplarındaki kıvam değerinin iyi kalitede ve birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. Ancak şarap sirkeli marinat gruplarında kıvam değerinin biraz daha düşük olduğu, bu durumunda kullanılan asetik asit ve şarap sirkesinin kıvam üzerinde

farklı etkilere sahip olması, ayrıca farklı hammaddelerin kullanılmış olması ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Çalışmada kullanılan üç farklı bitkisel yağ ekstraktının ise “kıvam” üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

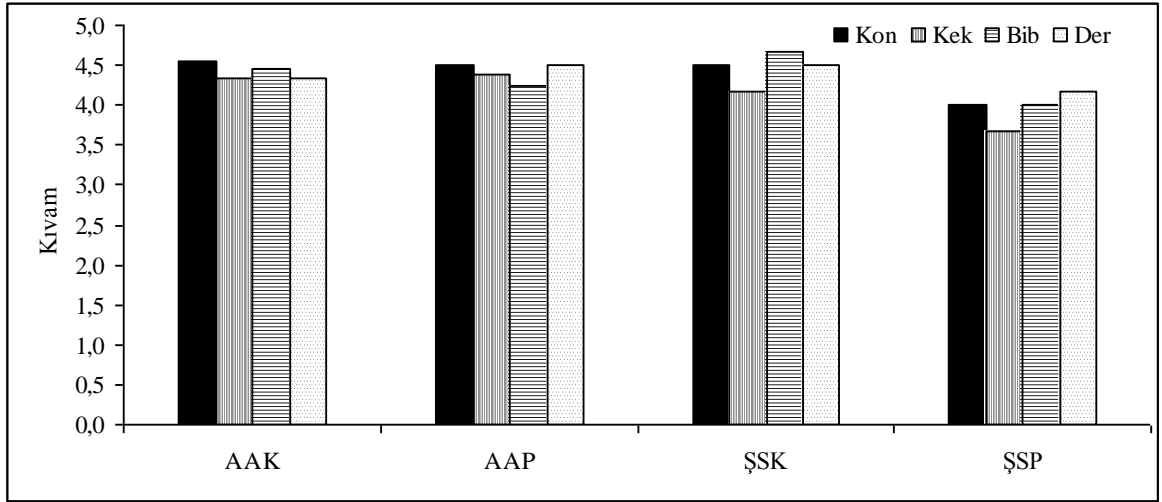
Marine hamsilerin “tat” değerlendirme sonuçlarına ait bulgular Şekil 4.51’de verilmiştir. Tat değerleri, tüm marinat gruplarında iyi kalitede olduğu, asetik asit ve şarap sirkeli marinat grupları arasında önemli bir fark olmamakla ($P>0,05$) birlikte asetik asitli marinatların daha çok beğenildiği panelistlerce vurgulanmıştır. Ayrıca marinatlara ilave edilen kekik, biberiye ve dereotu bitkisel yağ ekstraktlarının ürünün tadında değişime neden olduğu belirlenmiştir. Kontrol grubu marinatlarda tipik hafif ekşi tadın hakim olduğu gözlemlenirken kekikli marinat grubunda kekik aromatik bileşiklerinin ürüne kazandırdığı lezzet ile hoş ve aromatik bir tada, biberiyeli marinat gruplarında ise biberiyenin yapısında bulunan mentolden dolayı, ürünlerin hafif mentollü ve acımtırak bir tada sahip oldukları belirlenmiştir. Dereotlu marinat gruplarında ise dereotunun aromasının belli belirsiz olduğu ve ürünün tadına çok az etkide bulunduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kekikli marinat gruplarının tat yönünden en beğenilen grup olduğu belirlenmiştir.

Marine hamsi gruplarında “koku” değerlendirme sonuçları Şekil 4.52’de verilmiştir. Gruplar “koku” açısından incelendiğinde, asetik asit ve şarap sirkesi ile hazırlanan marinat grupları arasında koku değerleri açısından önemli bir farkın olmadığı ($P>0,05$) ve iki gruptaki koku değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. AAK marinat gruplarında biberiyeli marinat grubundaki koku değerinin, mentol içeriğinden dolayı daha az beğeni topladığı belirlenmiş, AAP, ŞSK ve ŞSP marinat gruplarında ise kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat gruplarının beğeni topladığı saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre, çalışmada kullanılan tüm bitkisel yağ ekstraktlarının yapılarında bulunan uçucu aromatik bileşikler ile ürünlerin kokusunda olumlu değişikliklere sebep olduğu ve bu durumun panelistler tarafından da desteklendiği belirlenmiştir.

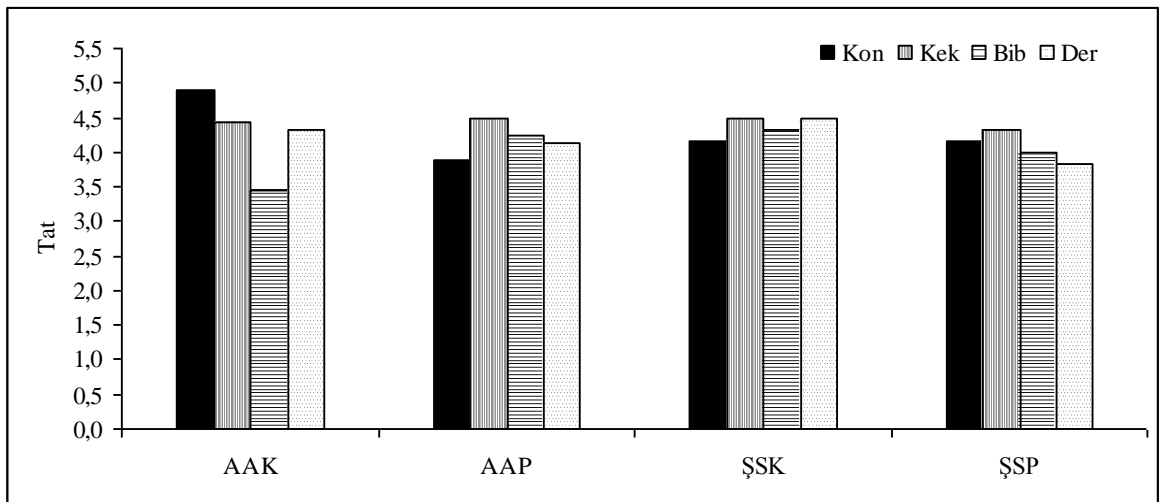
Marinat gruplarına yapılan duyu analizler neticesinde, kullanılan bitki ekstraktlarının ürünün görünüş ve kıvamında önemli bir etkiye sahip olmadığı, bununla birlikte tat ve koku üzerinde, özellikle kekik yağı ekstraktının, olumlu yönde bir etkisinin bulunduğu belirlenmiştir. Bu etki, kekik yağ ekstraktının kimyasal yapısında bulunan aromatik bileşikler ile ilişkili olarak gerçekleşmiştir.



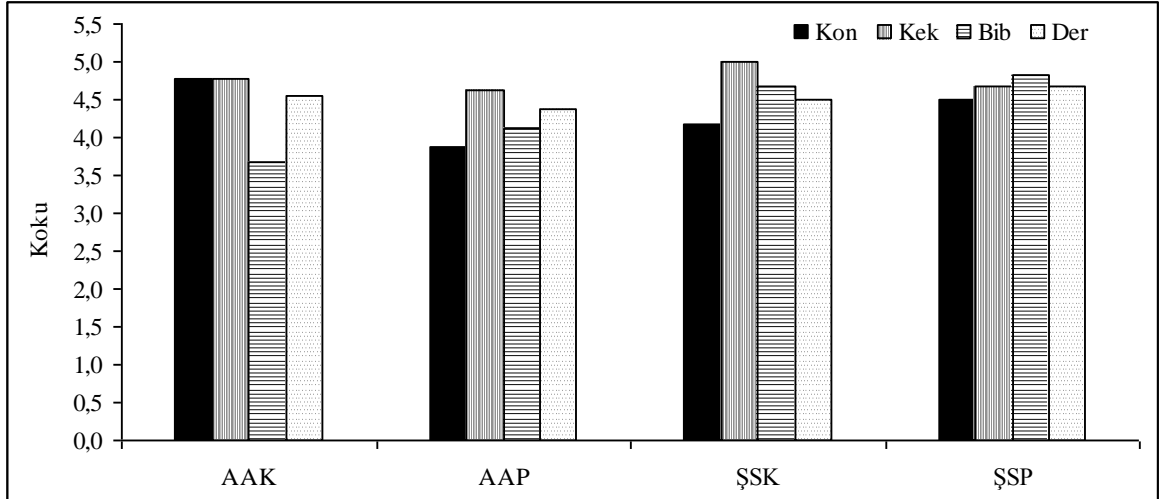
Şekil 4.49. Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki görünüş değişimleri.



Şekil 4.50 Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki kıvam değişimleri.



Şekil 4.51. Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki tat değişimleri.



Şekil 4.52. Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki koku değişimleri.

Depolama Süresince Meydana Gelen Görünüş, Kıvam, Tat ve Koku Değişimleri

Duyusal analiz değerlerinde depolama süresince meydana gelen görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri Şekil 4.53-4.56 de verilmiştir.

Asetik asit ve şarap sirkesi ile hazırlanarak cam kavanozlarda ve plastik kaplarda bitkisel yağ ekstraktı ilave edilerek depolanan hamsi marinatlarında, depolama süresi boyunca görünüş, kıvam, tat ve koku parametrelerinde depolama süresine bağlı olarak azalmalar olduğu görülmüştür.

Depolama başlangıcında, asetik asit ve şarap sirkesi ile hazırlanan hamsi marinatlarındaki “görünüş” değerleri tüm marinat gruplarında çok iyi kalitede olmakla beraber, şarap sirkeli plastik kaplarda depolanan marinat gruplarında birinci aydan sonra, AAK, AAP ve ŞSK marinat gruplarında ise dört ve beşinci aylardan sonra görüntü kalitesi düşmeye başlamış ve ürün renklerinde hafif sararmalar olduğu görülmüştür (Şekil 4.53-4.56). Şarap sirkeli marinat gruplarında depolamanın sonlandığı beşinci ve yedinci aylarda asetik asitli marinat gruplarında tespit edilen görünüş değerlerinin iki grup arasında önemli derecede farklı ($P<0,05$) olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.57-4.60). Marine ürünler paketleme materyali yönünden incelendiğinde, kavanozda paketlenen marine ürünlerin görüntü kalitesi yönünden plastik kaplara paketlenen marine ürünlerin daha iyi kalitede olduğu ve depolama süreci boyunca, cam kavanoz ile plastik kaplar arasındaki görünüş değerlerinin önemli ($P<0,05$) derecede farklı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.57-4.60). Çalışmada kullanılan bitkisel yağ ekstraktlarının görüntü kalitesine, depolama süresi boyunca marinat

grupları arasında bariz bir etkisinin olmadığı ancak depolama süresine bağlı olarak görüntü kalitesinin düştüğü görülmüştür. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlara göre görüntü kalitesinin, ürünlerin hazırlanmasında kullanılan asetik asit ve şarap sirkeli kullanımı ile paketleme materyaline bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Kosev (1985), farklı asit türlerinin farklı spesifik etkilere sahip olması sebebi ile koruyucu etkilerinin değişiklik gösterebileceğini bildirmektedir. Marine ürünlerle yapılan bir çalışmada, asetik asitin koruyucu etkisinin laktik aside göre daha kuvvetli olduğu ve asetik asit ile hazırlanan marinat örneklerinin laktik asit ile hazırlananlara göre daha uzun süre dayandığı bildirilmiştir (Pipek ve Cesenekova, 1983). Ayrıca asetik asit, renk açıcı özelliği ile marine ürünlerin görüntüsünü olumlu şekilde etkilemektedir (Gün ve ark., 1994; Varlık ve ark., 2004). Ürünlerin hazırlandıktan sonra uygun paketleme materyallerinde sunulması gerekmektedir. Paketleme materyali ürünü korumanın yanında, ürünün albenisini ve pazarlanabilirliği üzerinde de etkilidir. Bu nedenle ürünün pazarlanması ve uzun süre depolanabilmesi için ürüne uygun paketleme materyalinin seçilmesi önemlidir. Ayrıca paketleme materyali dışında ürüne uygulanan ambalajlama yöntemi de ürünün kalitesinin korunmasında etkili olmaktadır (Gülyavuz ve Ünlüsayın, 1999; Üçüncü, 2000; Robertson, 2006; Anonim, 2010b). Özden ve Baygar (2003), farklı paketleme materyalleri kullanarak hazırladıkları marinatlarda cam kavanozda paketlenen marine ürünlerin duyuşal açıdan polietilen torba ve vakum ambalajlarda paketlenen marine ürünlerden daha iyi sonuçlar aldığını bildirmişlerdir. Araştırmacıların çalışmalarında elde ettikleri bulgular, yapılan bu çalışmadaki sonuçları destekler niteliktedir.

Depolama süresi boyunca “kıvam” değerlerindeki değişimler Şekil 4.61-4.64’te verilmiştir. Marine ürünlerde “kıvam”ın yumuşak ve sulu olması istenmektedir. Bu kriterler göz önüne alınarak depolama süresince marine ürünlerdeki kıvam değeri değişimlerinin asetik asitli marinat gruplarında şarap sirkeli marinat gruplarına oranla daha iyi kalitede olduğu görülmüştür. Bununla birlikte kıvam değeri asetik asitli marinatlarda dört ve beşinci aylardan itibaren, şarap sirkeli marinatlarda ise, iki ve üçüncü aylardan itibaren azalmaya başlamıştır. Cam kavanozlarda depolanan marinat gruplarındaki kıvam değerlerinin ise plastik kaplarda paketlenen marinat gruplarına oranla daha iyi kalitede olduğu saptanmıştır. Ayrıca depolama süresine bağlı olarak kekik, biberiye ve dereotlu marinat gruplarında kıvam kalitesinin genel anlamda düştüğü ancak bu düşüşe kullanılan bitki yağı ekstraktlarının önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.53-4.56). Depolama sonunda marine ürünlerdeki balık eti kıvamının kuruma ve sertleşme gösterdiği

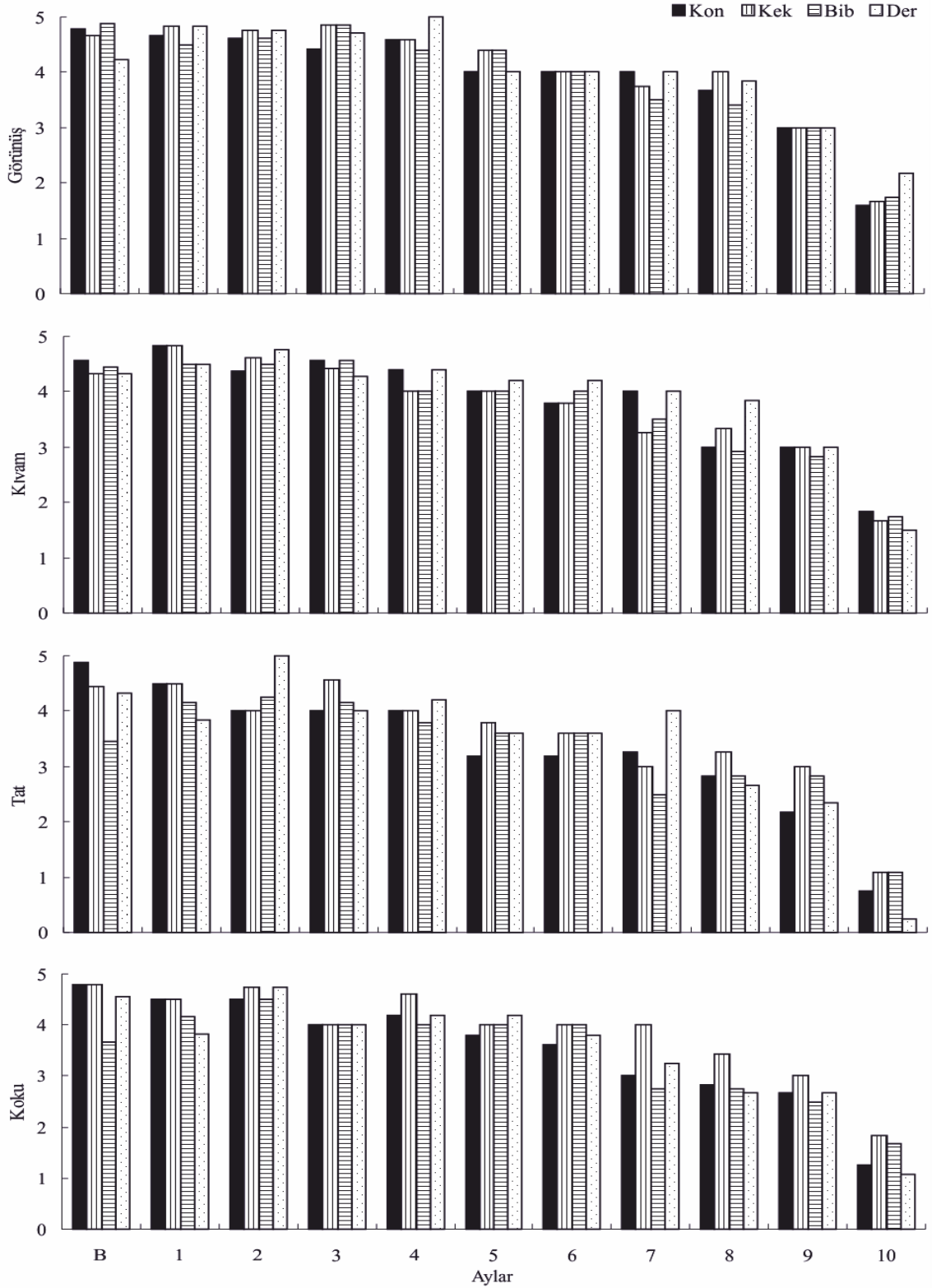
belirlenmiştir. Bu durumun depolama sırasında meydana gelen kimyasal olaylar ve depolama sırasından üründe meydana gelen su kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca depolama sırasında meydana gelen kıvam değişimlerinin, kullanılan asetik asit, şarap sirkesi ve paketleme materyalleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Marine ürünlerde “kıvam” değerinin olgunlaştırma aşamasında kullanılan asetik asit veya sirke ile birlikte tuz oranına göre de değişebildiği bilinmektedir. Sirke oranı fazla olan ürünlerde et yumuşak ve sulu olurken, tuz oranı fazla ürünlerde kuru ve sert olduğu görülmektedir (Meyer, 1965). Bunun yanı sıra ürünün depolanması sırasında meydana gelen kıvam değişimleri ise ürünün paketleme ve depolama koşullarıyla ilintili olarak üründe meydana gelen kimyasal reaksiyonların hızına bağlı olarak değişebilmektedir (Varlık ve ark., 2004). Bu bilgiler ışığında çalışmada kullanılan asetik asitin koruyucu etkisinin yanı sıra paketleme materyallerinden cam kavanozların da ürünleri daha iyi bir şekilde koruyarak üründe meydana gelen kimyasal olayların daha yavaş ilerlemesinde rol oynadığı ve ürünleri “kıvam” değeri bakımından şarap sirkesi ve plastik kaplara depolanan ürünlere oranla daha iyi koruduğu belirlenmiştir (Şekil 4.61-4.64).

Araştırma sonunda elde edilen tat bulguları Şekil 4.53-4.56 ve Şekil 4.65-4.68’de verilmiştir. Depolama başlangıcında tüm marinat gruplarında birbirine yakın değerler alan “tat” değerleri, depolamanın ilerleyen zamanlarında değişim göstererek gruplar arasında farklılıklar oluşturmuştur (Şekil 4.53-4.56). Asetik asit ve şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarından asetik asitli marinatların tat değerleri bakımından şarap sirkeli marinatlara oranla daha iyi kalitede oldukları, depolamaların sonlandığı beşinci ve yedinci ayda tespit edilen tat değerleri arasındaki farkların önemli ($P < 0,05$) olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.65-4.68). Marinat gruplarından asetik asit ile hazırlanan hamsi marinatlarındaki tat kalitesi genellikle beşinci aydan sonra, şarap sirkeli marinatlardaki tat kalitesi ise iki ve üçüncü aylarda sonra düşmeye başlamıştır (Şekil 4.65-4.68). Bununla birlikte ürünler paketleme materyali yönünden değerlendirildiklerinde cam kavanozlarda depolanan marinat gruplarındaki tat değerlerinin plastik kaplarda paketlenen marinat gruplarına göre daha iyi olduğu görülmüştür (Şekil 4.65-4.68). Yapılan istatistiksel analizler sonucunda da cam kavanozlarda paketlenen ürünler ile plastik kaplarda paketlenen ürünler arasındaki farkın önemli ($P > 0,05$) olduğu belirlenmiştir. Kullanılan bitki yağı ekstraktlarının da tat üzerine pozitif etkilerinin olduğu, özellikle kekikli marinat gruplarının panelistler tarafından oldukça beğeni topladığı görülmüştür. Biberiye ve dereotlu marinat grupları da kontrol grubuna oranla daha çok beğeni toplasa da biberiye yoğun mentol tadı, dereotu ise

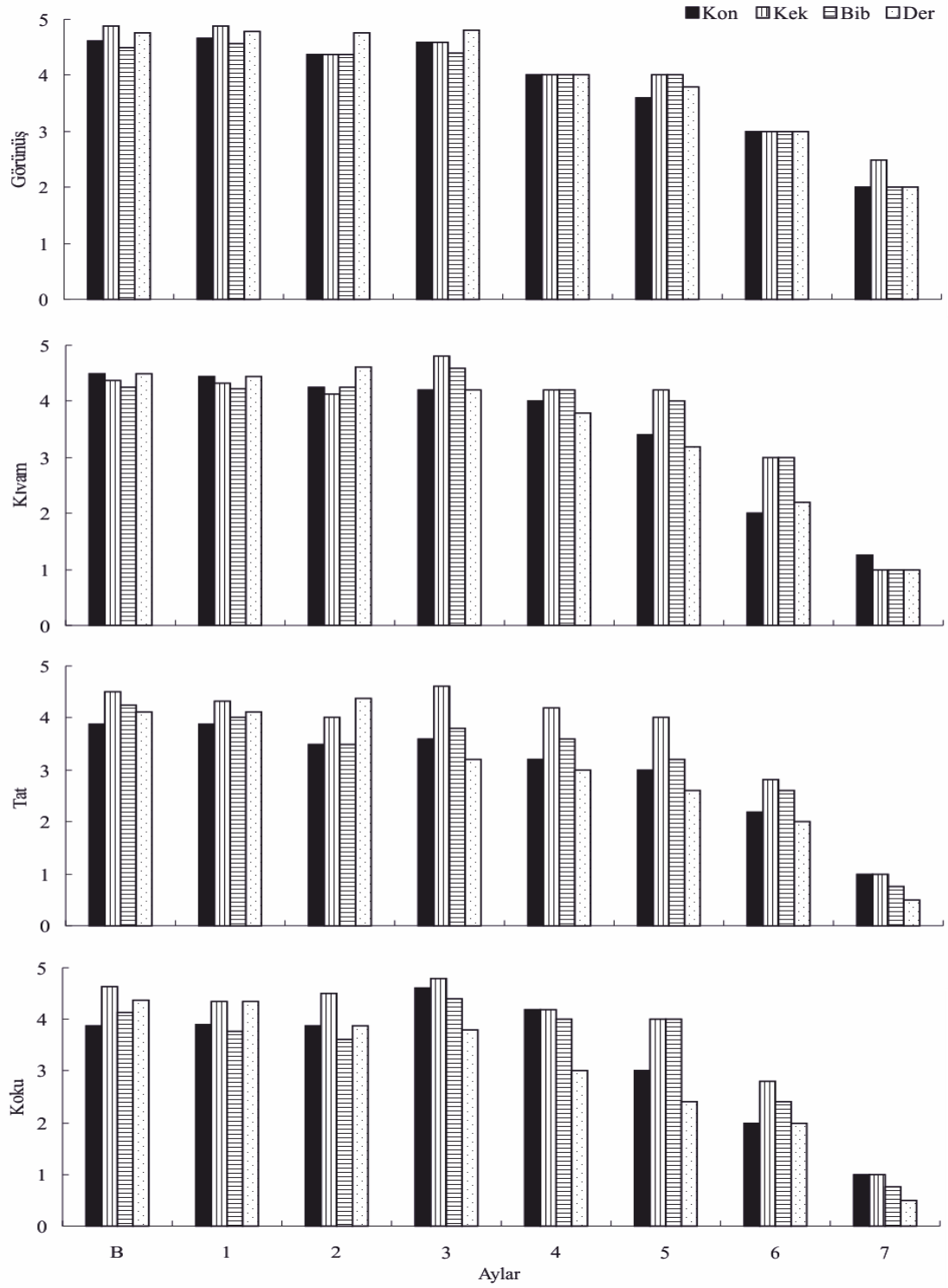
düşük aroma etkisi ile kekik kadar beğeni toplayamamıştır. Ayrıca depolama sonunda marine ürünlerde tat değişimleri ürünlerde kendini tatta azalma, yavanlaşma, hafif yağsı ve acımtırak bir lezzet ile kendini göstermiştir. Ürünlerde meydana gelen tat değişimlerinin birçok faktörün etkisi ile değişebildiğini ve bununda ürünün tadında olumsuz etkilere sebep olabileceği bildirilmiştir (Lazos ve Evengalos, 1997; Gudmundsson ve Hafsteinsson, 2002). Bununla birlikte yağların oksitlenmesi ile artmaya başlayan TBA değerinin ürünlerde açılışmaya neden olacağı bildirilmektedir (Beltran ve Moral, 1990; Barnett ve Nelson, 1991; Ramanathan ve Das, 1992; Özden ark., 2001). Bununla birlikte marine ürünlere farklı lezzet ve aroma kazandırmak amacı ile farklı organik asitlerin ve çeşitli bitki ve baharatların ilave edilebileceklerini bildirmişlerdir (Meyer, 1965; Varlık ve ark., 2004). Yapılan bu çalışmada da ürünlere farklı tat ve aroma kazandırmak amacıyla iki farklı olgunlaştırma salamurası ve üç farklı bitkisel yağ ekstraktı kullanılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen bulgulara göre tat yönünden en beğenilen marinat grubunun asetik asit ile hazırlanan ve cam kavanozda paketlenen kekikli marinat grubu olduğu tespit edilmiştir.

Marine ürünlerdeki koku değeri, diğer parametrelerde olduğu gibi zamana bağlı olarak azalmıştır. Bu değişimler Şekil 4.53- 4.56'da verilmiştir. Elde edilen bulgulara depolama başlangıcında birbirine paralel olan koku değerlerinin asetik asitli marinat gruplarında üç, dört ve beşinci aylarda, şarap sirkeli marinat gruplarında ise iki ve üçüncü aylardan itibaren koku değerlerinde farklılıkların oluşmaya başladığı görülmüştür (Şekil 4.69-4.72). Koku değerleri paketlenme materyali yönünden incelendiğinde cam kavanozlarda paketlenen marinat gruplarındaki koku kalitesinin plastik kaplara oranla daha uzun süre korunabildiği ve plastik kaplarda depolamaların sonlandırıldığı beşinci ve yedinci aylardaki koku değerleri arasındaki farkın önemli olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.69-4.72). Ürünlerin kokusunun korunmasında paketlenme materyali ve paketlenme materyalinin gaz geçirgenliği oldukça önemlidir. Bu nedenle kokulu ürünlerin depolanmasında gaz geçirgenliği olmayan veya çok düşük gaz geçirgenliğine sahip materyallerin kullanılması önerilmektedir (Üçüncü, 2000). Bununla birlikte marine ürünlerdeki tipik koku asetik asit ve tuzun etkisi ile protein ve yağların amino asit ve yağ asitlerine kadar yıkımı sonucu oluşmakta, ürüne farklı lezzet ve koku kazandırmak amacıyla farklı sos ve baharatlar eklenebileceği bildirilmektedir (Ludorff and Meyer, 1973; Connell, 1980; Varlık ve ark., 2004). Yapılan bu çalışmada da ürünlerin duyusal kalitesinin artırılması amacıyla üç farklı bitkisel yağ ekstraktı (kekik, biberiye, dereotu) ilave edilmiş ve ilave edilen tüm bitkisel yağ ekstraktlarının ürünün kokusunda pozitif bir etkiye sahip

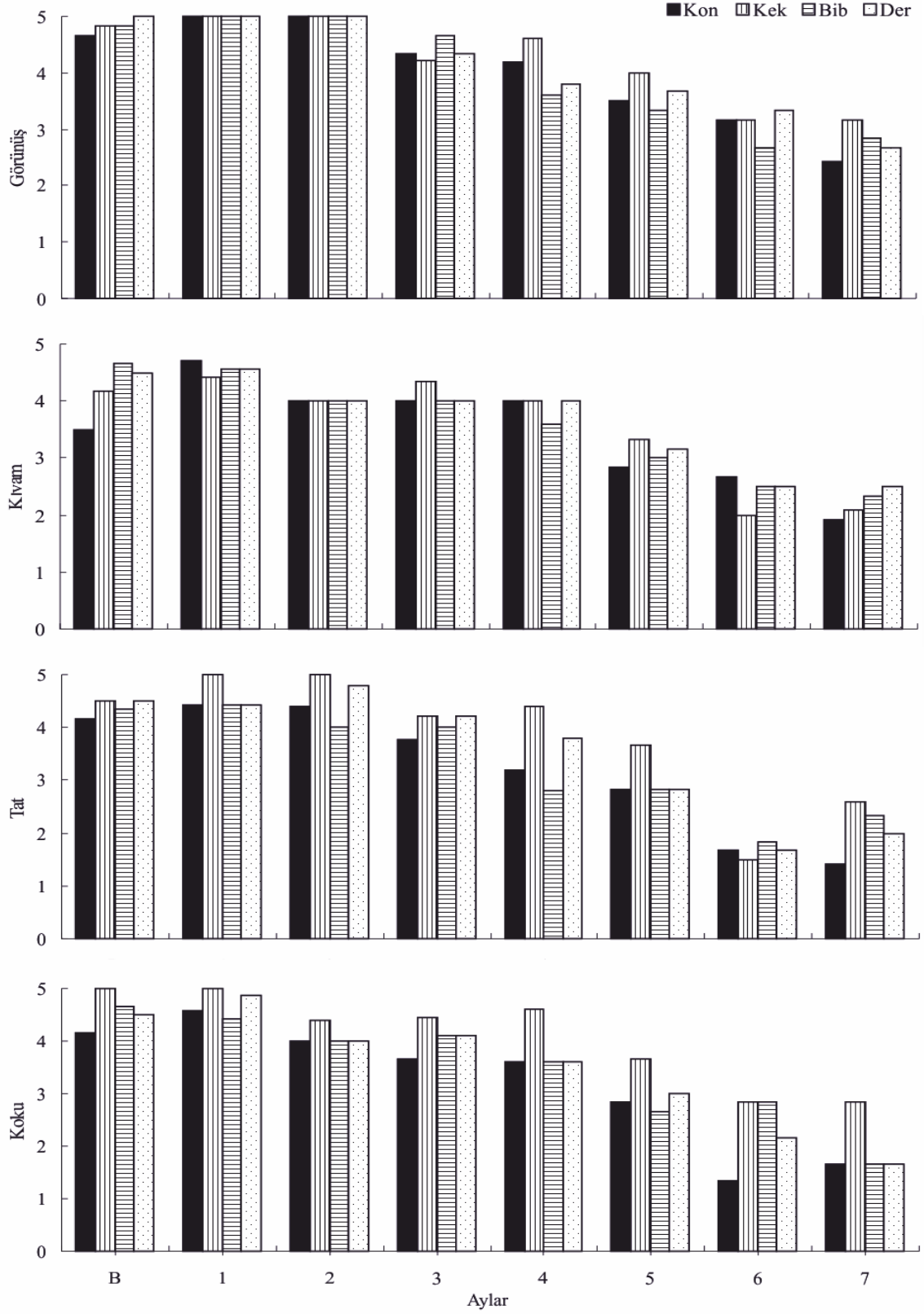
olduğu ve ürünlerin albenisinin arttırılmasında önemli bir rol oynadığı saptanmıştır. Koku yönünden en beğenilen marinat grubu tatta olduğu gibi cam kavanozda paketlenen kekikli marinat grubu olmuştur.



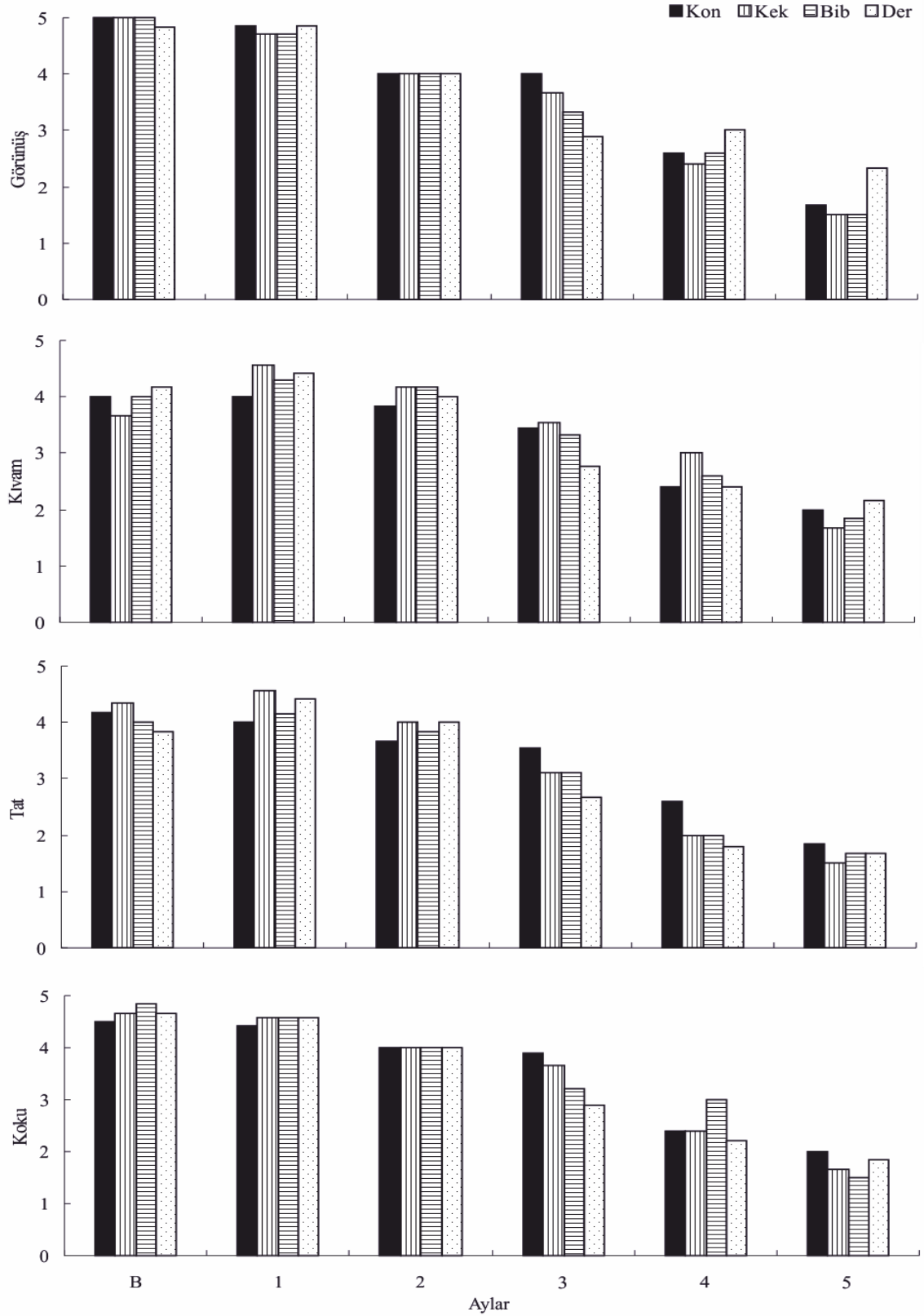
Şekil 4.53. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.



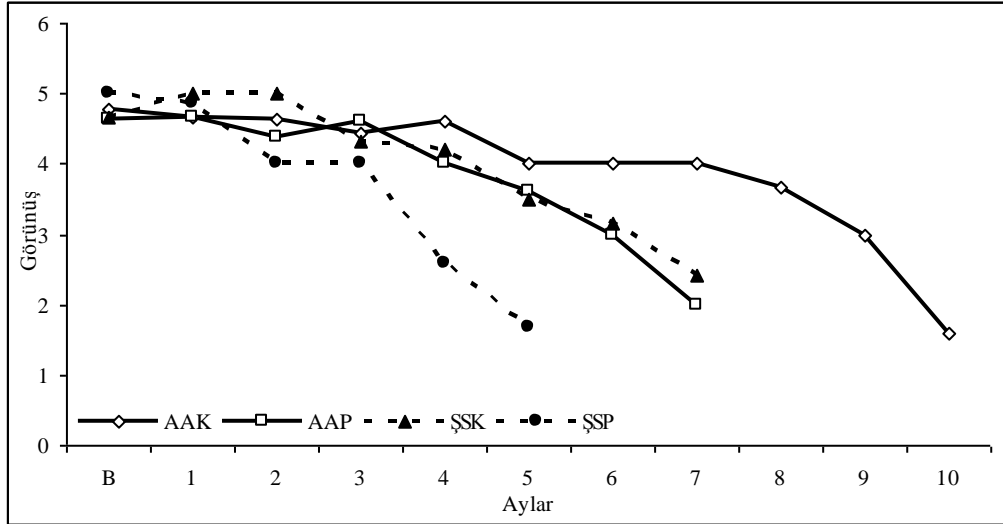
Şekil 4.54. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.



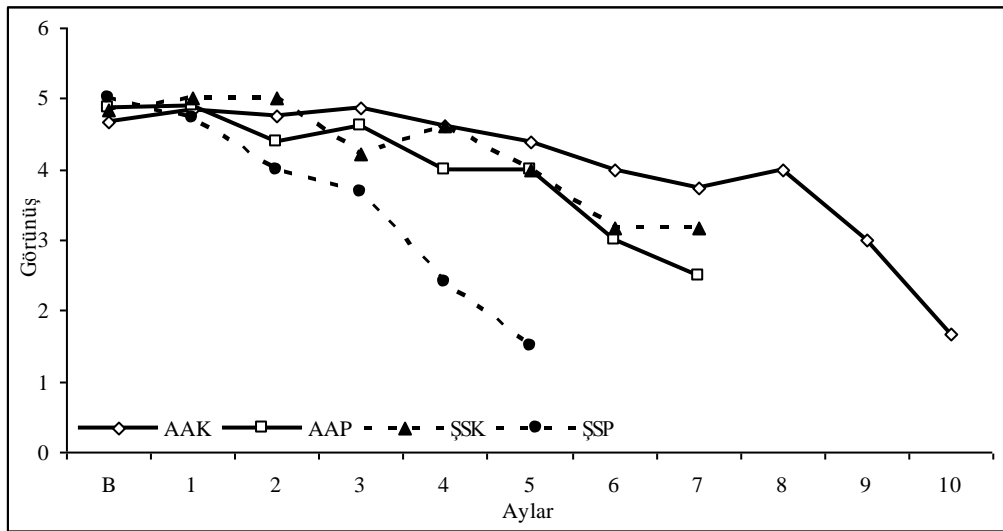
Şekil 4.55. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.



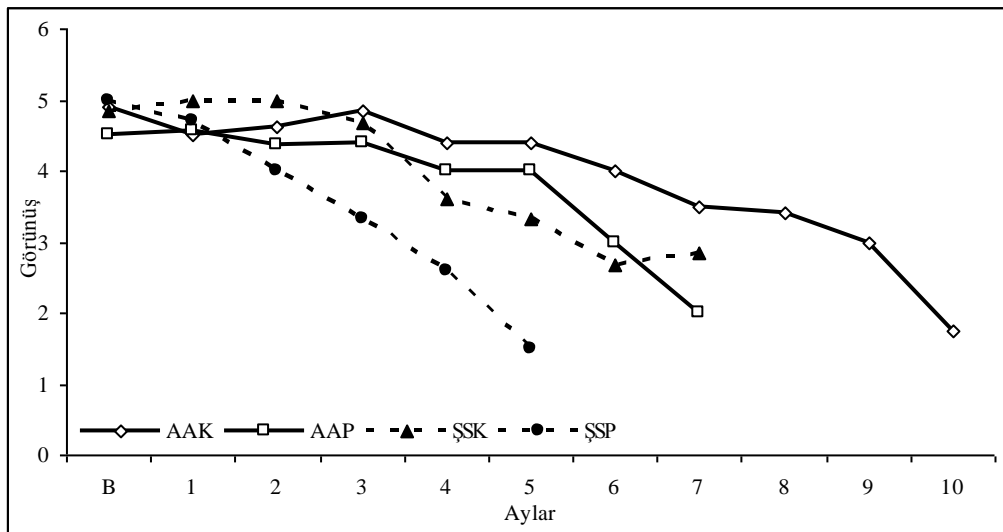
Şekil 4.56. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.



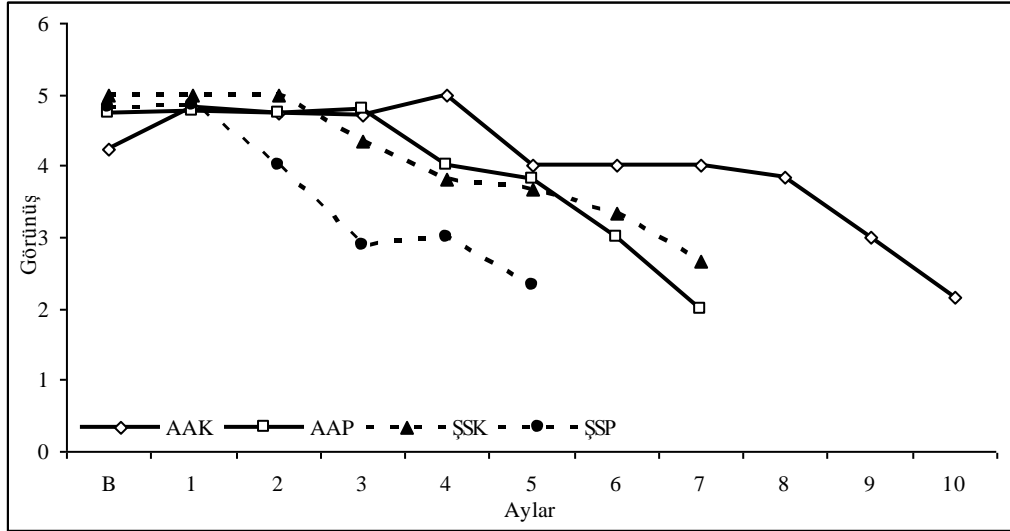
Şekil 4.57. Kontrol grubu marinatların zamana bağlı görünüş değeri değişimleri



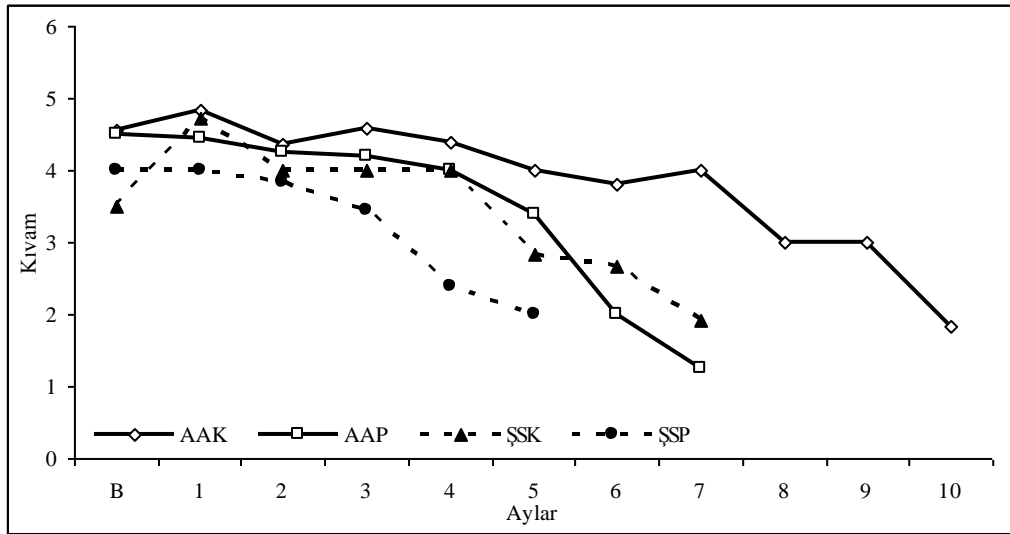
Şekil 4.58. Kekikli marinat grubu zamana bağlı görünüş değeri değişimleri



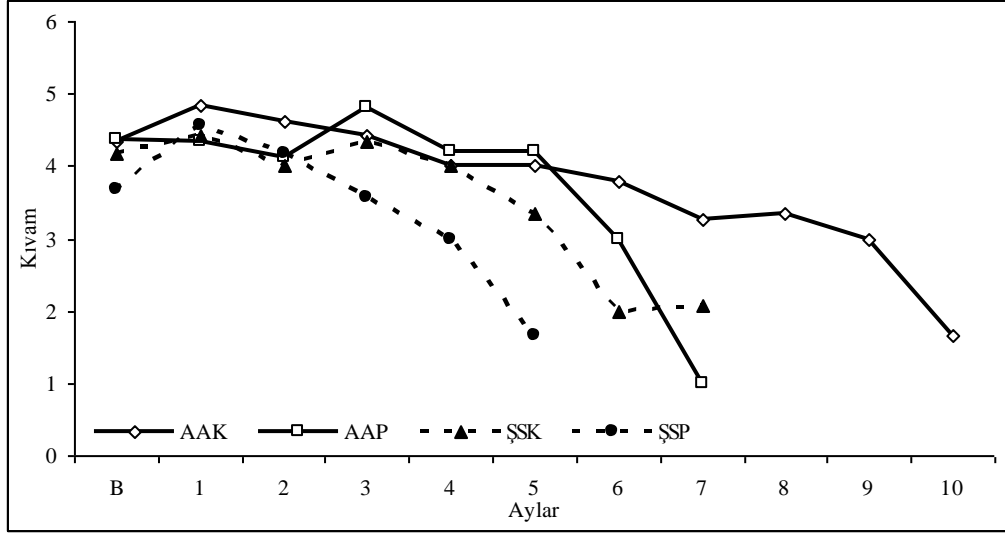
Şekil 4.59. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı görünüş değeri değişimleri



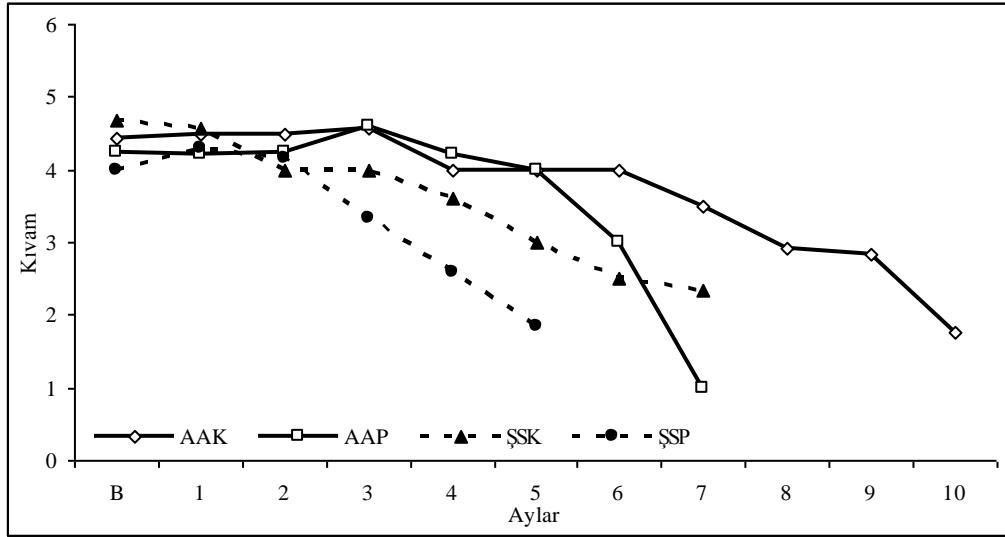
Şekil 4.60. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı görünüş değeri değişimleri



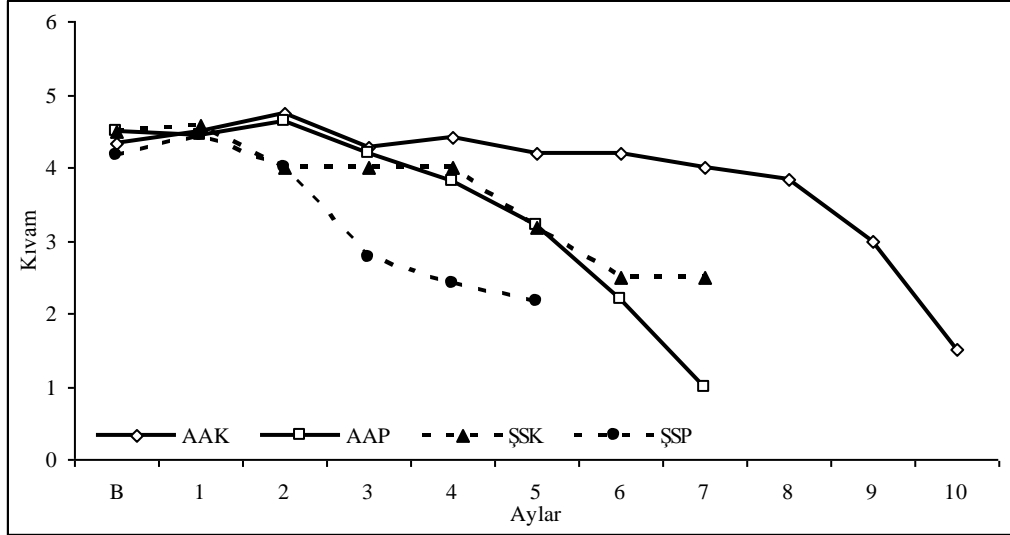
Şekil 4.61. Kontrol grubu marinatlarda zamana bağlı kıvam değeri değişimleri



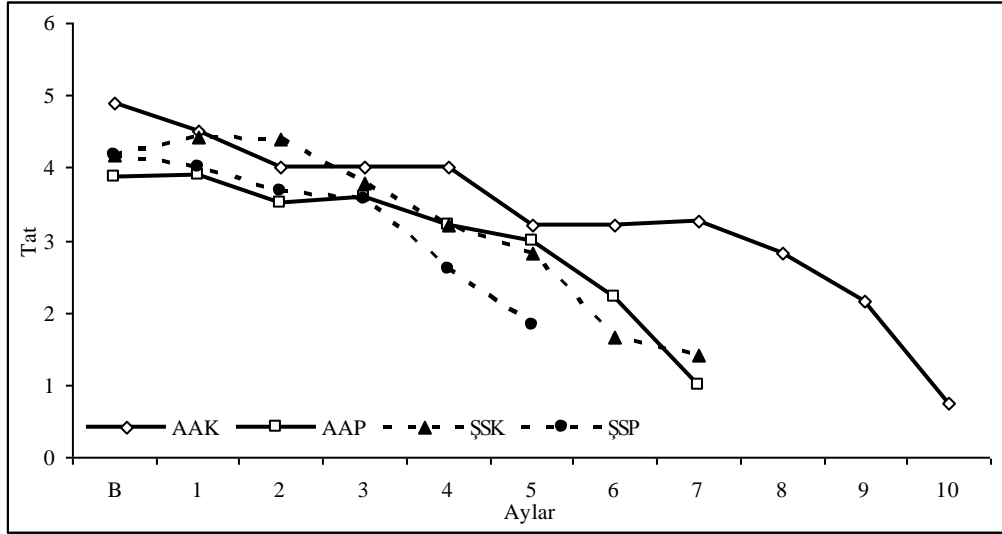
Şekil 4.62. Kekikli marinat grubu zamana bağlı kıvam değeri değışimleri



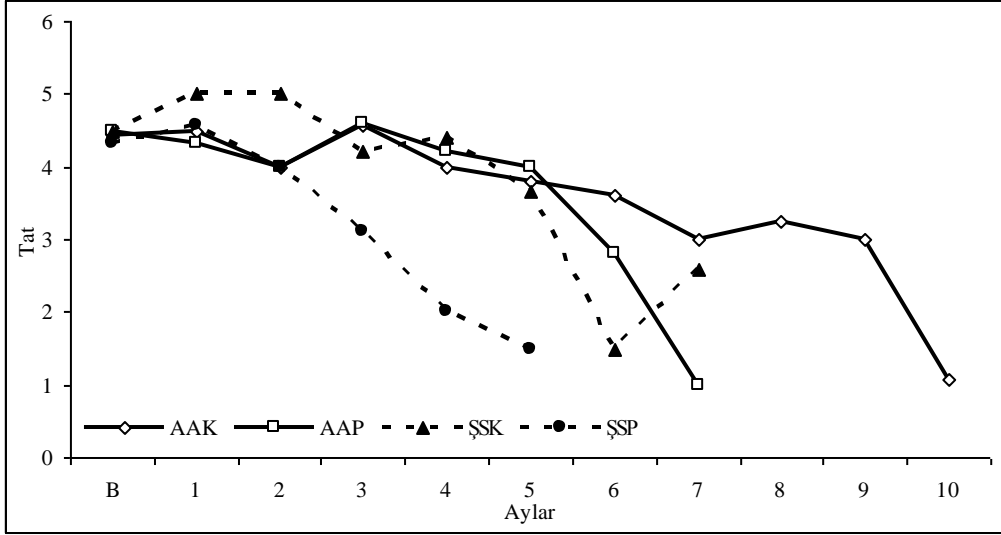
Şekil 4.63. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı kıvam değeri değışimleri



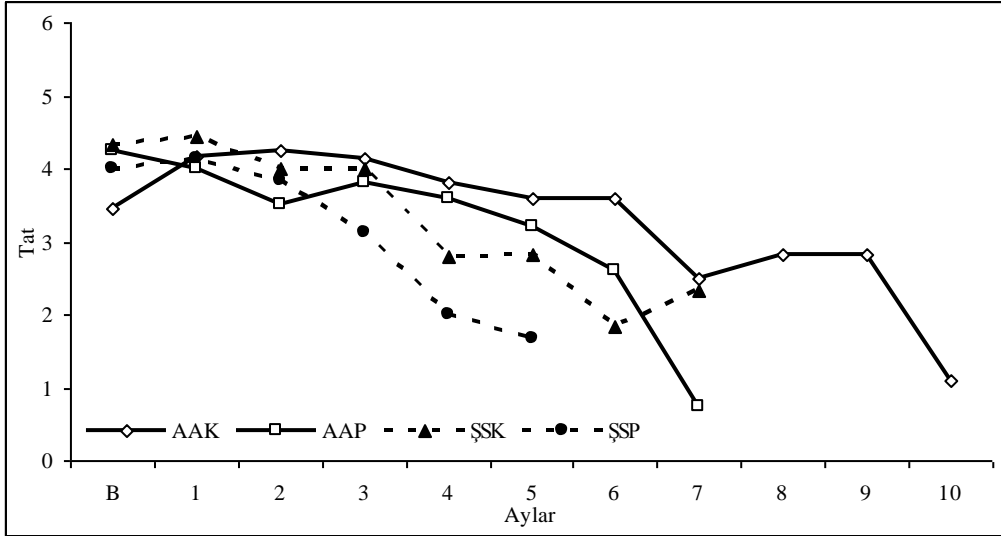
Şekil 4.64. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı kıvam değeri değışimleri



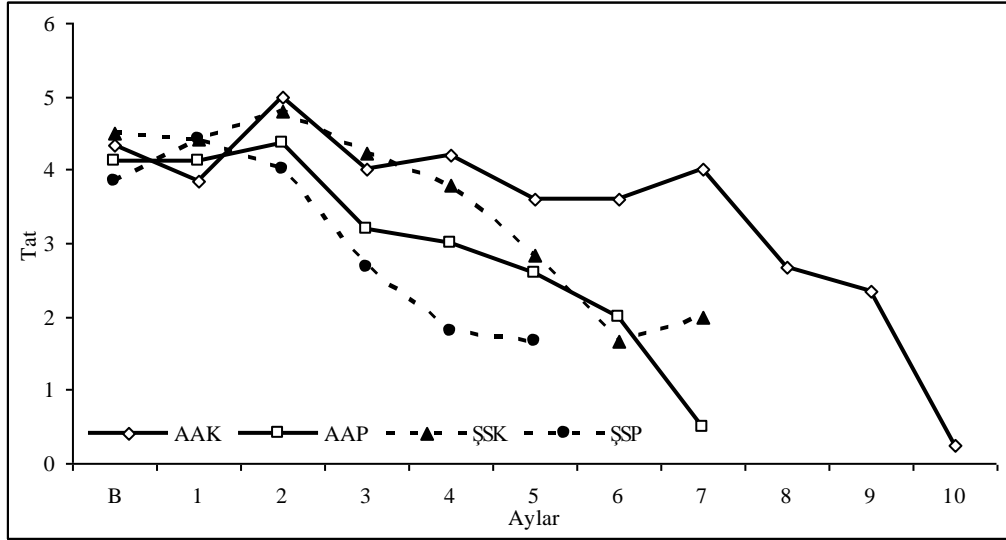
Şekil 4.65. Kontrol grubu marinalarda zamana bağlı tat değeri değışimleri



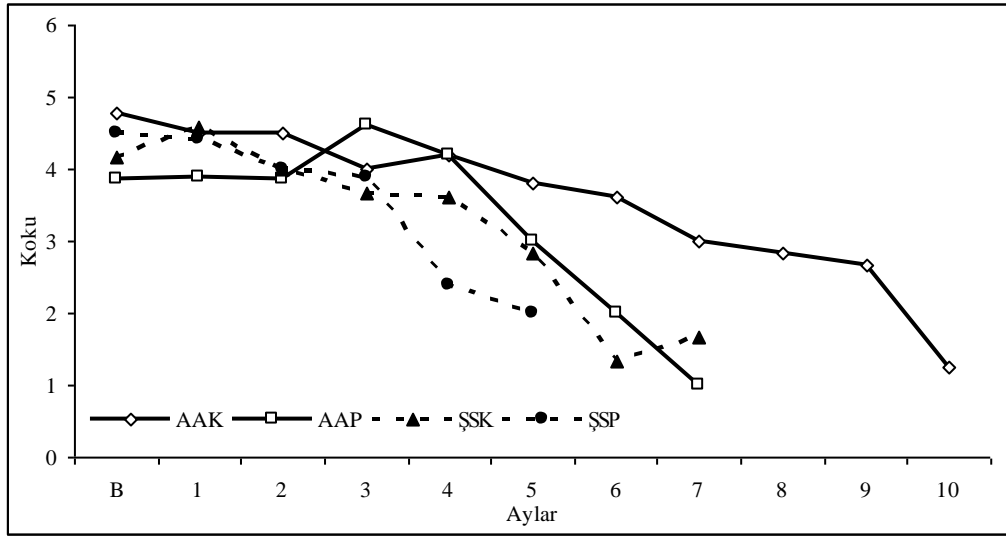
Şekil 4.66. Kekikli marinat grubu zamana bağlı tat değeri değışimleri



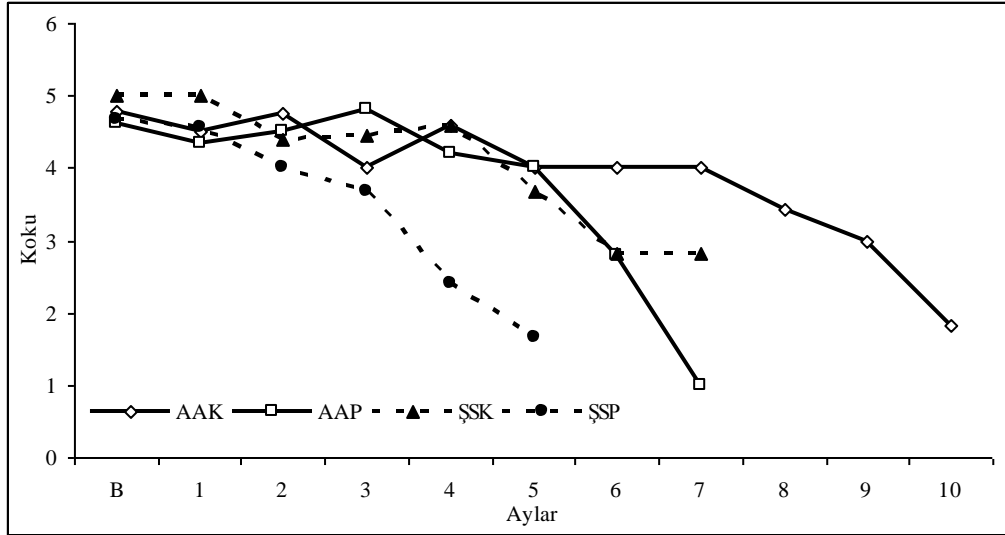
Şekil 4.67. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı tat değeri değışimleri



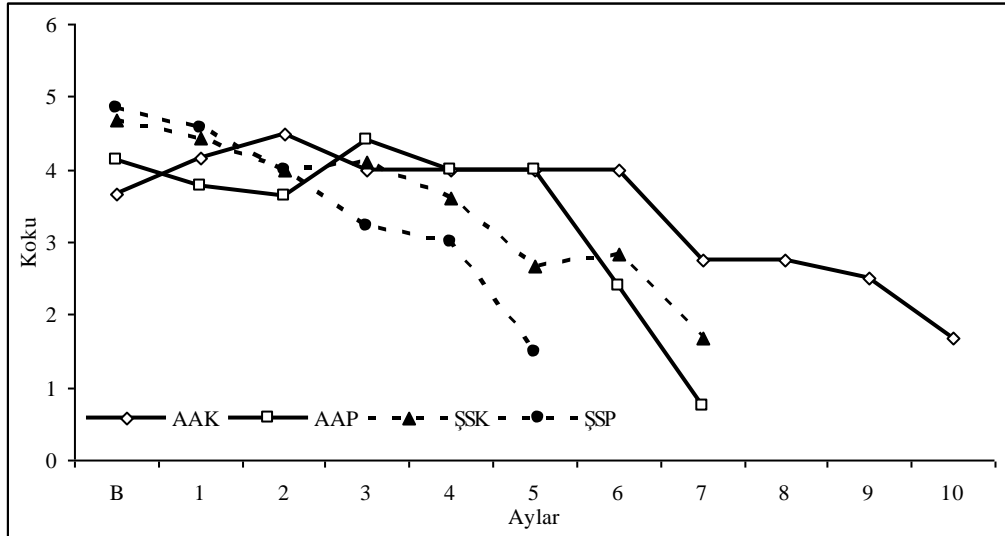
Şekil 4.68. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı tat değeri değışimleri



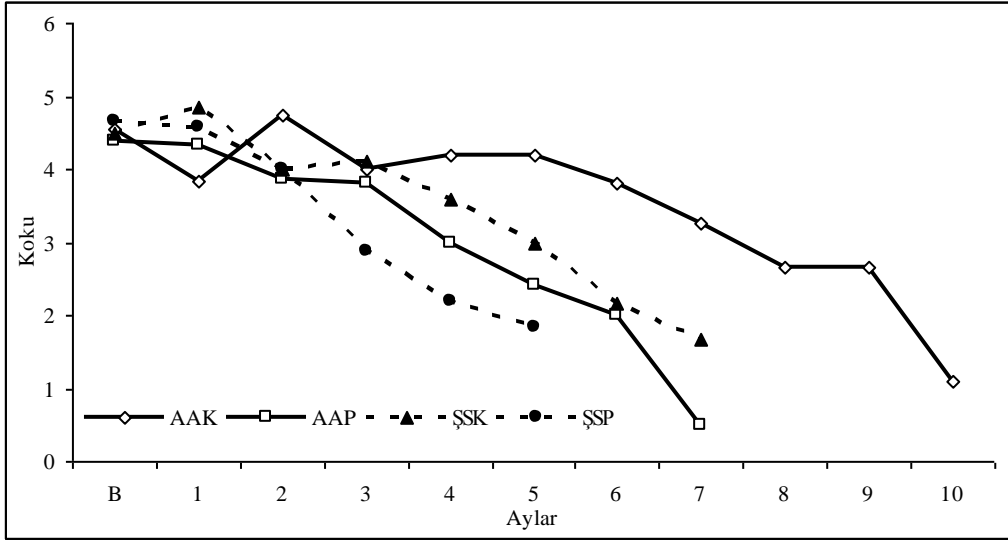
Şekil 4.69. Kontrol grubu marinalarda zamana bağlı koku değeri değışimleri



Şekil 4.70. Kekikli marinat grubu zamana bağlı koku değeri değışimleri



Şekil 4.71. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı koku değeri değışimleri



Şekil 4.72. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı koku değeri değışimleri

Genel Değerlendirme

Bu çalışmada yapılan duysal analizler, 7 deneyimli panelist tarafından gerçekleştirilmiş, ürünler “5-4,1” arası “çok iyi”, “4,1-3,1” arası “iyi”, “3,1-2,1” arası “orta”, “2-0” arası “tüketilemez” şeklinde puanlanarak, değerlendirmeye alınmıştır.

Asetik asitle hazırlanan tüm marinat grupları, depolama başlangıcında 4,1 üzeri puan alarak “çok iyi” kalite ürün olarak değerlendirilmiştir. Depolama süresi boyunca kavanozda paketlenen tüm marinat gruplarında duysal açıdan önemli bir fark olmadığı, plastik kaplarda depolanan marinat gruplarında ise kekik ve biberiye grubunun araştırma süresince daha çok beğeni topladığı dikkati çekmiştir (Şekil 4.73-4.74). Depolama süresine bağlı olarak tüm ürün gruplarında duysal kalitede düşüşler görülmüş, kavanozda paketlenen marinat grupları 10. ayda, plastik kapta depolanan marinat grupları ise yedinci ayda “2” değerinin altına düşerek, “tüketilemez” kabul edilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre, AAK marinat gruplarında duysal kalite değışimi, kontrol ve kekikli gruplarda önemsiz ($P>0,05$), biberiye ve dereotlu gruplar arasında önemli ($P<0,05$), depolama sonunda ise tüm gruplardaki duysal analiz değeri arasındaki farklılıkların önemsiz ($P>0,05$) olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.35). AAP marinat gruplarında ise, gruplar arasındaki duysal analiz değeri değışimlerinin, depolama başlangıcında ve depolama sonunda önemsiz ($P>0,05$) olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.36).

ŞS ile hazırlanan tüm marinat grupları da AA marinat gruplarında olduğu gibi, depolama başlangıcında 4,1 üzeri puan alarak “çok iyi” kalite ürün olarak

değerlendirilmiştir (Çizelge 4.37, 4.38). Depolama süresine bağlı olarak düşüş gösteren duyu analizi değerleri ŞSP marinat gruplarında beşinci ayda, ŞSK marinat gruplarından kontrol grubu yedinci ayda “2 puan” altı değer olarak “tüketilemez” olarak değerlendirilmiştir. ŞSK marinat gruplarından kekik, dereotu ve biberiyeli marinat grupları yedinci ayda “2 puan” üstü değer almış olsa da sınır değere olan yakınlıkları nedeni ile tüketilebilirlik sınır değerine ulaşmış olarak kabul edilmişlerdir. Yapılan istatistiksel analizler sonucunda ŞSK grubu marinatlarda depolama başlangıcında elde edilen duyu analizi değerleri arasındaki farklar önemsiz ($P>0,05$), depolama sonunda kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat grupları ile kontrol grubu arasındaki fark ise önemli ($P<0,05$) bulunmuştur (Çizelge 4.37). ŞSP marinat gruplarında depolama başlangıcında duyu analizi değerleri farkı önemsiz ($P>0,05$), depolama sonunda ise kekikli, biberiyeli ve dereotlu marinat grupları ile kontrol grubu arasındaki farklar önemli ($P<0,05$) olarak bulunmuştur (Çizelge 4.38).

Duyu analizi sonuçları, tüm marinat gruplarında (kontrol, kekikli, biberiyeli ve dereotlu) kullanılan paket materyaline göre karşılaştırıldığında, kavanoz ile paketlenen marinat gruplarının plastik kaplarda paketlenen marinat gruplarına oranla daha uzun bir raf ömrüne sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan istatistiksel analizler ile de AAK ve AAP, ŞSK ile ŞSP arasındaki farkların önemli ($P<0,05$) olduğu belirlenmiştir. Marinat grupları kullanılan AA ve ŞS yönünden karşılaştırıldıklarında, AA’li marinat gruplarının daha uzun süre dayandığı AAK ve ŞSK ile AAP ve ŞSP arasındaki farkların da önemli ($P<0,05$) olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.77-4.80).

Elde edilen duyu analizi bulgularına göre, AAK marinat gruplarının raf ömrü 9 ay, AAP marinat gruplarının raf ömrü 6 ay, ŞSP marinat gruplarının raf ömrü 6 ay, ŞSK marinat gruplarının raf ömrü ise 4 ay olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.35. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları duyu analizi değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,75±0,08 ^{Aa}	4,56±0,14 ^{Aba}	4,11±0,12 ^{Ca}	4,36±0,12 ^{BCabc}
1	4,60±0,22 ^{Aa}	4,75±0,21 ^{Aa}	4,30±0,28 ^{Aa}	4,20±0,18 ^{Abcd}
2	4,34±0,19 ^{Aa}	4,50±0,12 ^{Aab}	4,41±0,19 ^{Aa}	4,81±0,10 ^{Aa}
3	4,25±0,21 ^{Aa}	4,46±0,25 ^{Aab}	4,39±0,16 ^{Aa}	4,25±0,12 ^{Abcd}
4	4,30±0,22 ^{Aa}	4,30±0,24 ^{Aabc}	4,05±0,18 ^{Aa}	4,45±0,15 ^{Aab}
5	3,75±0,01 ^{Ab}	4,05±0,05 ^{Abc}	4,00±0,16 ^{Aa}	4,00±0,19 ^{Abcd}
6	3,65±0,10 ^{Ab}	3,85±0,10 ^{Ac}	3,90±0,17 ^{Aa}	3,90±0,23 ^{Ac}
7	3,56±0,06 ^{Ab}	3,50±0,00 ^{Ad}	3,06±0,26 ^{Bb}	3,81±0,06 ^{Ad}
8	3,08±0,08 ^{Bc}	3,50±0,11 ^{Ad}	2,98±0,13 ^{Bb}	3,25±0,13 ^{ABe}
9	2,71±0,08 ^{Ac}	3,00±0,00 ^{Ae}	2,79±0,12 ^{Ab}	2,75±0,09 ^{Af}
10	1,35±0,25 ^{Ad}	1,56±0,21 ^{Af}	1,56±0,26 ^{Ac}	1,25±0,30 ^{Ag}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=5 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.36. Plastik kaplara paketlenen asetik asitli marinat grupları duyu analizi değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,22±0,13 ^{Aa}	4,59±0,15 ^{Aab}	4,28±0,17 ^{Aa}	4,44±0,09 ^{Aa}
1	4,22±0,12 ^{Aa}	4,47±0,19 ^{Aab}	4,14±0,21 ^{Aa}	4,42±0,08 ^{Aa}
2	4,00±0,22 ^{Aa}	4,25±0,17 ^{Aab}	4,00±0,21 ^{Aa}	4,41±0,16 ^{Aa}
3	4,25±0,22 ^{Aa}	4,55±0,15 ^{Aa}	4,30±0,22 ^{Aa}	4,00±0,26 ^{Aa}
4	3,85±0,13 ^{Ba}	4,15±0,10 ^{Aab}	3,95±0,05 ^{Aba}	3,45±0,05 ^{Cb}
5	3,25±0,11 ^{Bb}	4,05±0,05 ^{Ab}	3,80±0,05 ^{Aba}	3,00±0,21 ^{Bc}
6	2,30±0,05 ^{Bc}	2,90±0,06 ^{Ac}	2,75±0,11 ^{Ab}	2,30±0,05 ^{Bd}
7	1,31±0,06 ^{Ad}	1,38±0,07 ^{Ad}	1,13±0,13 ^{Ac}	1,00±0,14 ^{Ae}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=5 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

Çizelge 4.37. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları duyu analizi değerleri

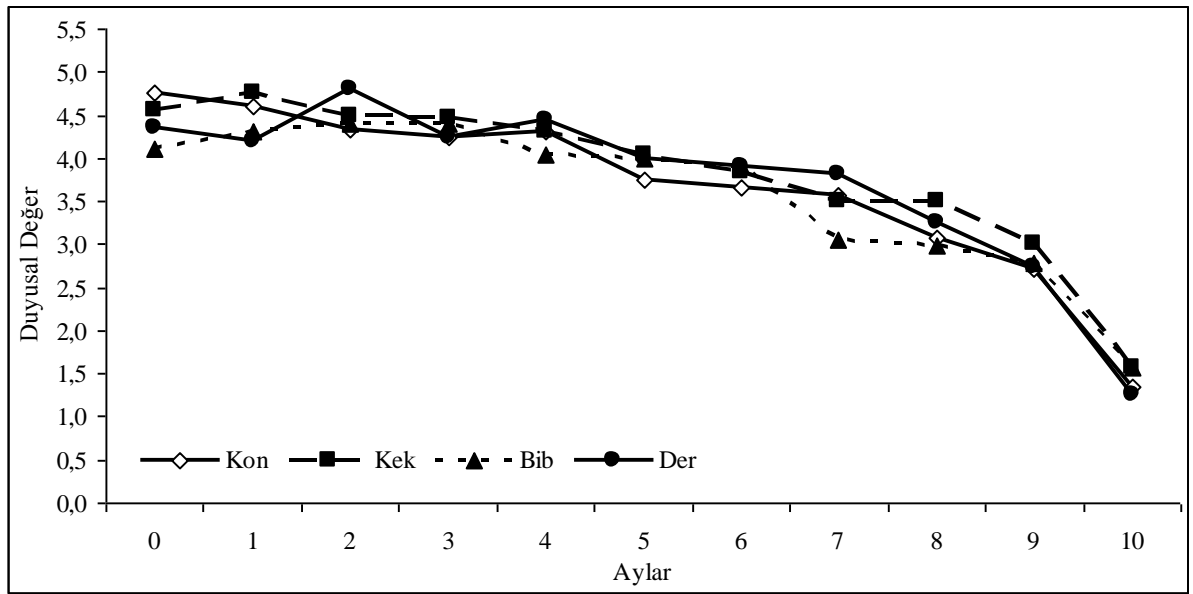
Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,13±0,24 ^{Abc}	4,63±0,14 ^{Aab}	4,63±0,15 ^{Aa}	4,63±0,11 ^{Aa}
1	4,68±0,13 ^{Aa}	4,86±0,05 ^{Aa}	4,61±0,15 ^{Aa}	4,71±0,10 ^{Aa}
2	4,35±0,06 ^{BCab}	4,60±0,06 ^{Aab}	4,25±0,08 ^{Cab}	4,45±0,05 ^{ABab}
3	3,94±0,13 ^{Abc}	4,31±0,07 ^{Ab}	4,19±0,06 ^{Ab}	4,17±0,21 ^{Abc}
4	3,75±0,14 ^{Bc}	4,40±0,06 ^{Ab}	3,40±0,10 ^{Cc}	3,80±0,09 ^{Bc}
5	2,96±0,12 ^{Bd}	3,64±0,10 ^{Ac}	2,90±0,09 ^{Bd}	3,08±0,05 ^{Bd}
6	2,14±0,23 ^{Ae}	2,39±0,18 ^{Ad}	2,54±0,21 ^{Ade}	2,39±0,24 ^{Ae}
7	1,77±0,19 ^{Be}	2,32±0,11 ^{Ad}	2,18±0,15 ^{Ae}	2,11±0,13 ^{Ae}

Aritmetik ortalama±Standart hata, N=5 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.

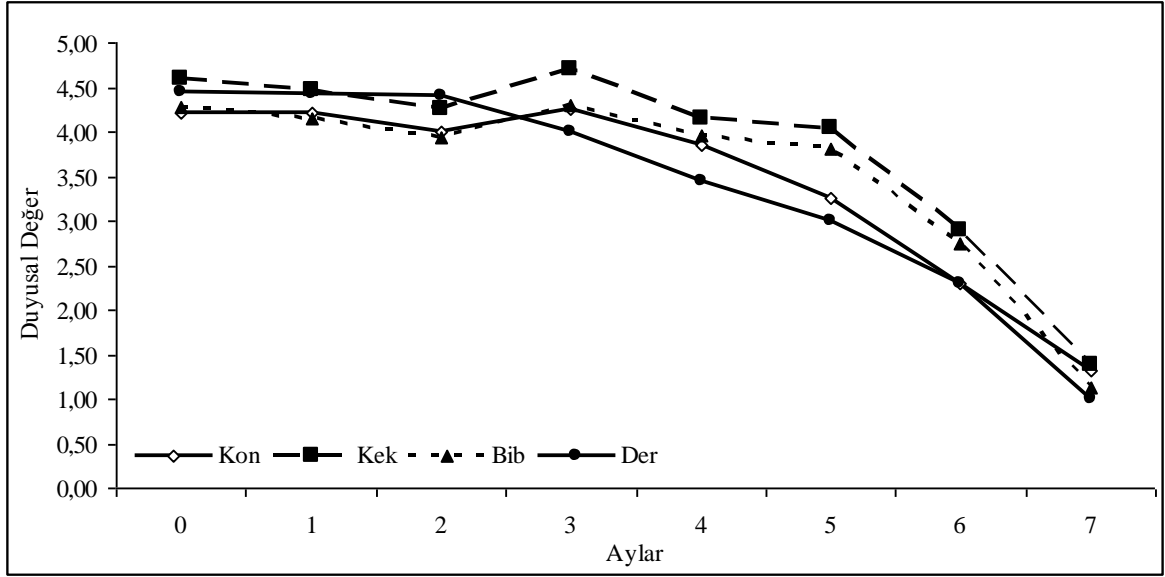
Çizelge 4.38. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat grupları duyu analizi değerleri

Gruplar	Kon.	Kek.	Bib.	Der.
Aylar	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh	Ort±Sh
Başlangıç	4,42±0,15 ^{Aa}	4,42±0,15 ^{Aab}	4,46±0,12 ^{Aa}	4,38±0,09 ^{Aa}
1	4,32±0,20 ^{Aab}	4,61±0,12 ^{Aa}	4,43±0,12 ^{Aab}	4,57±0,18 ^{Aa}
2	3,88±0,13 ^{Abc}	4,04±0,04 ^{Ab}	4,00±0,06 ^{Ab}	4,00±0,06 ^{Aa}
3	3,72±0,15 ^{Ac}	3,50±0,10 ^{Ac}	3,25±0,09 ^{ABc}	2,81±0,27 ^{Bb}
4	2,50±0,11 ^{Ad}	2,45±0,12 ^{Ad}	2,55±0,29 ^{Ad}	2,35±0,23 ^{Abc}
5	1,88±0,09 ^{Ae}	1,58±0,25 ^{Ae}	1,63±0,18 ^{Ae}	2,00±0,22 ^{Ac}

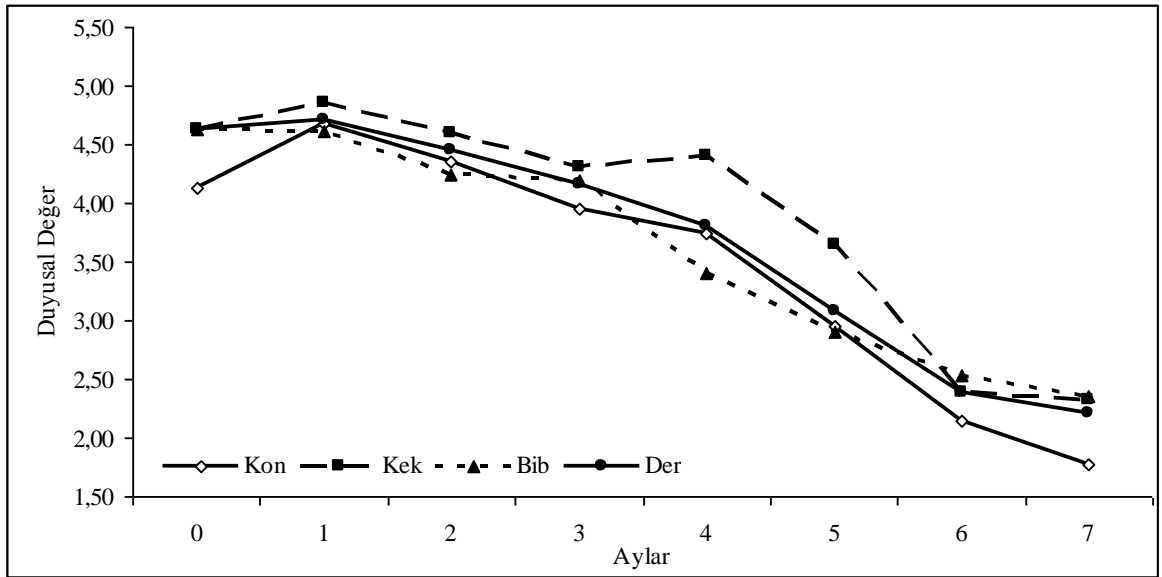
Aritmetik ortalama±Standart hata, N=5 ; Kon: Kontrol grubu, Kek: Kekikli grup, Bib: Biberiyeli grup Der: Dereotlu grup; küçük harfler sütunlar arasındaki farkları, büyük harfler satırlar arasındaki farkları (P<0,05) göstermektedir.



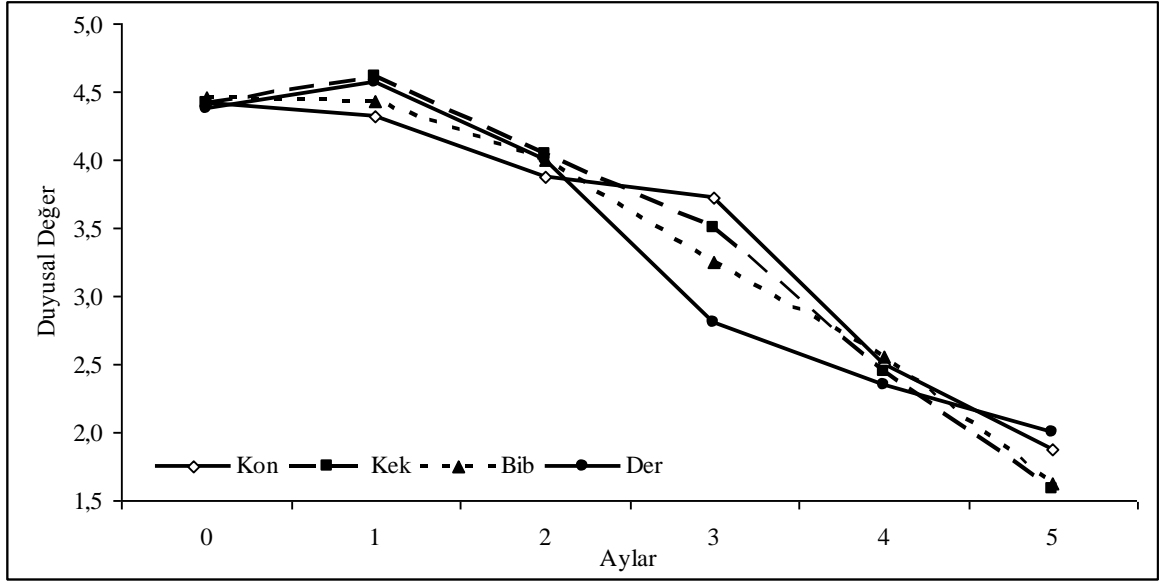
Şekil 4.73. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları zamana bağlı duyu kalite değişimleri



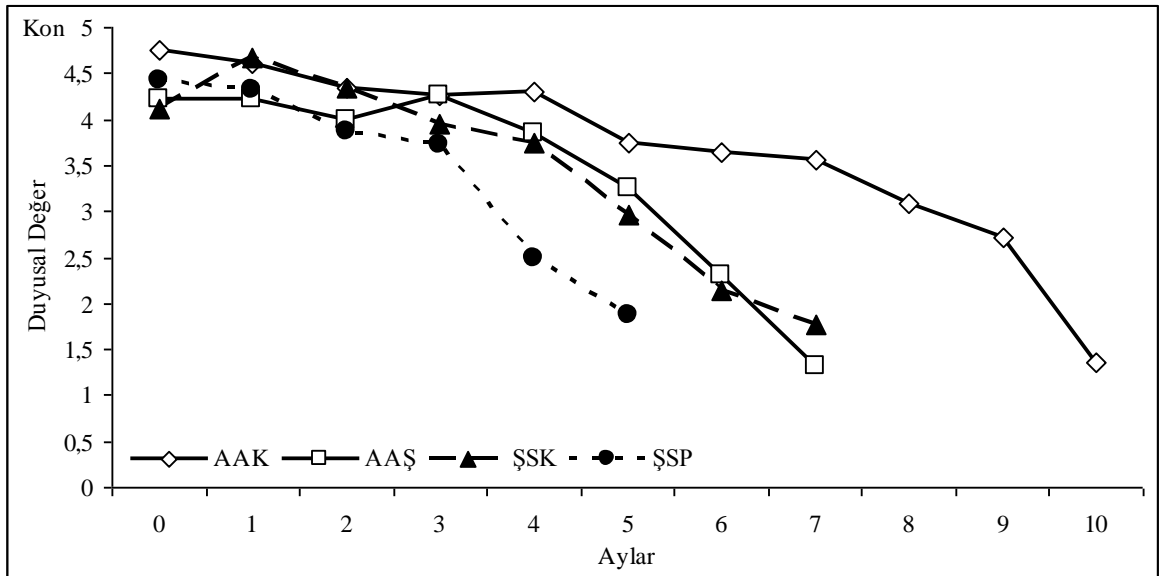
Şekil 4.74. Plastik kaplara paketlenen asetik asitli marinat grupları zamana bağlı duyusal kalite değişimleri.



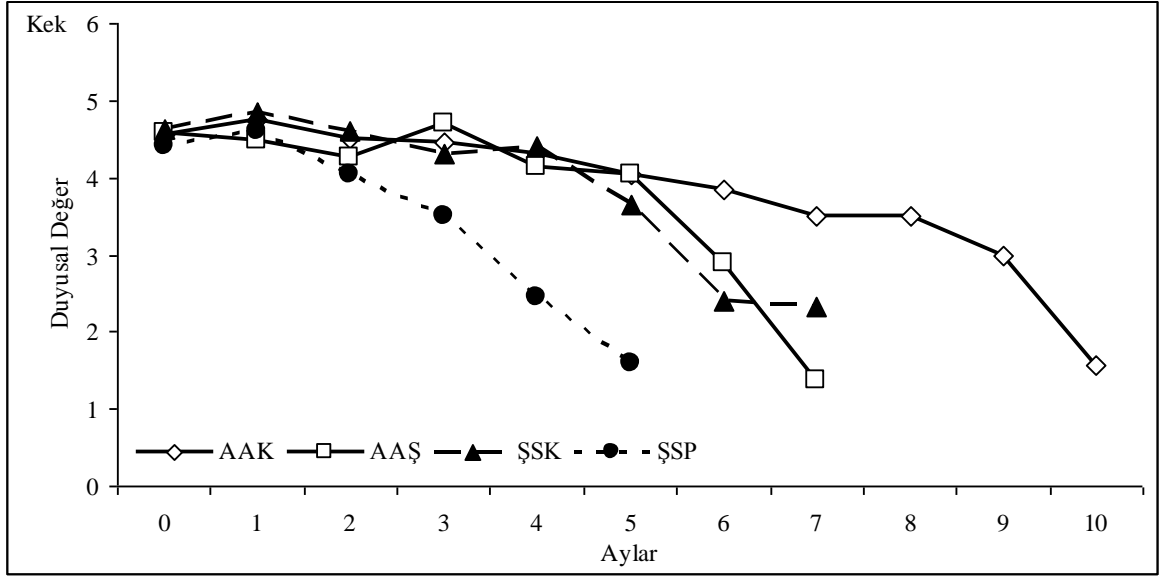
Şekil 4.75. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları zamana bağlı duyusal kalite değişimleri



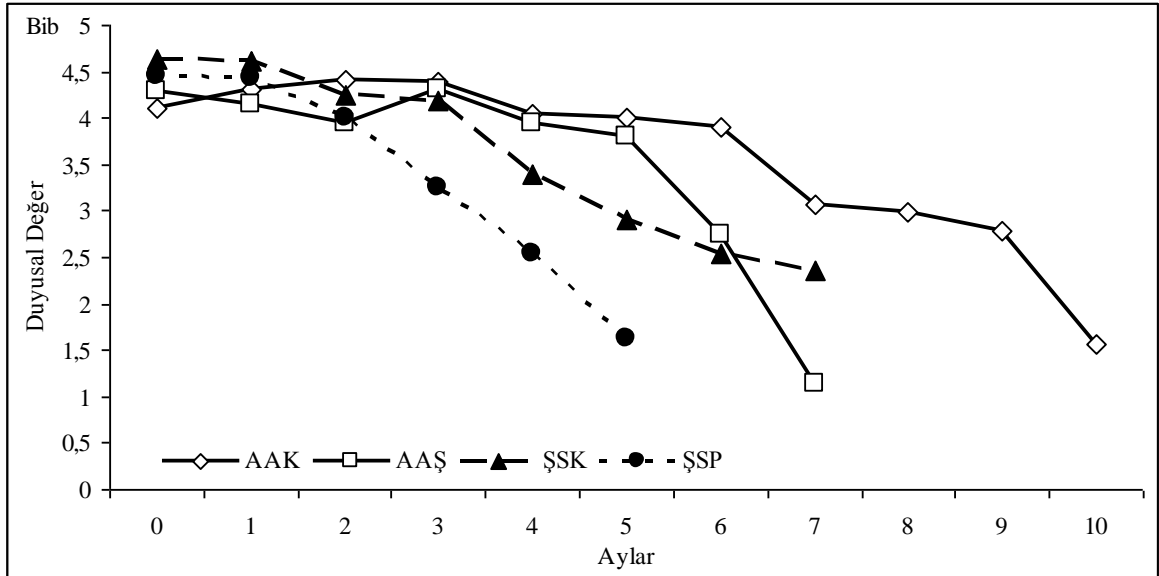
Şekil 4.76. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat grupları zamana bağlı duyu kalite değişimleri



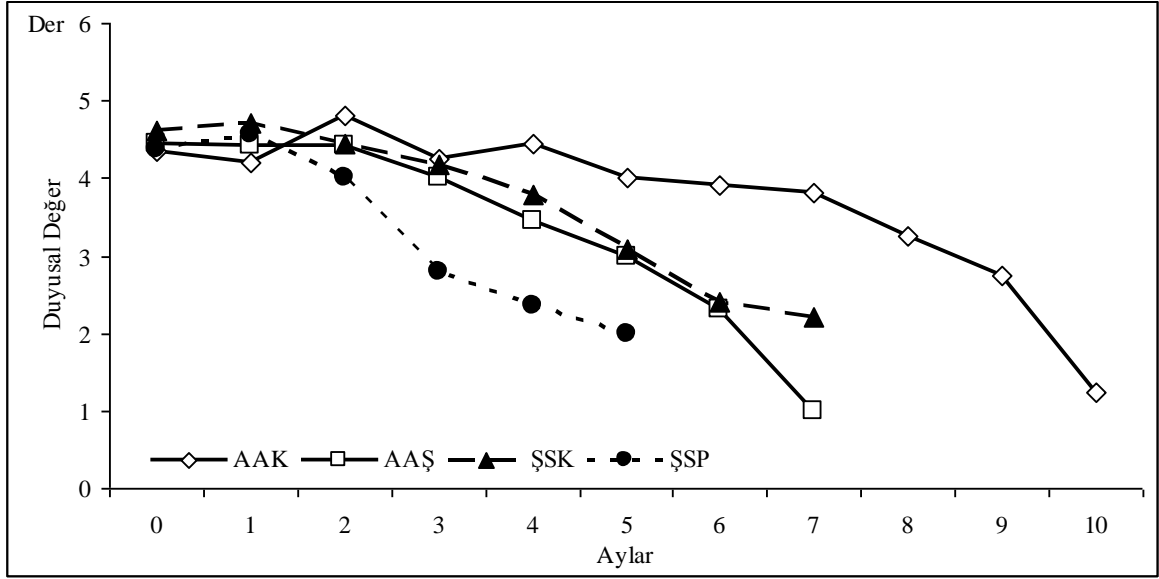
Şekil 4.77. Kontrol grubu marinatlardaki duyu kalite değişimleri



Şekil 4.78. Kekikli marinat gruplarındaki duyusal kalite değişimleri



Şekil 4.79. Biberiyeli marinat gruplarındaki duyusal kalite değişimleri



Şekil 4.80. Dereotlu marinat gruplarındaki duyusal kalite değişimleri

Araştırmacıların hamsi balıkları ile yaptıkları çalışmalarda, farklı formülasyonlarda hamsi marinatlarının farklı raf ömrü sürelerine sahip oldukları ifade edilmektedir. Dokuzlu (1996), %4 asetik asit ve %12 tuz solüsyonunda hazırlanan ve plastik kaplarda +4°C’de depolanan marinatların duyusal özellikleri açısından yedinci ayda tüketilemez hale geldiğini, Aksu ve ark. (1997) ise, %10-12-16 tuz ve %2-4-6 asetik asit ile hazırlanarak +4°C’de depolanan marinalardan %2 asetik asit %10 tuz içerenlerin dördüncü ay sonunda, %4 AA+%12 tuz ve %6AA+%16 tuz ile hazırlanan hamsi marinatlarının ise beşinci ayda tüketilebilirlik sınırına ulaştığını ve en iyi duyusal kaliteye %4 asetik asit %12 tuz salamurasında olgunlaştırılan marine ürünlerin sahip olduklarını bildirmişlerdir. Gökoğlu ve ark., (2004) iki farklı formülasyon (%2 ve %4 asetik asit ve %10 tuz) kullanarak hazırladıkları sardalya marinatlarının duyusal analiz sonuçlarına göre dördüncü ay kabul edilemez duruma geldiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar genel anlamda, uygulanan marinasyon işlemindeki asetik asit ve tuz miktarına göre raf ömrü süresinin değişebildiğini bildirirken, genellikle raf ömrü sürelerinin üç ila altı ay arasında değiştiklerini ifade etmişlerdir (Dokuzlu, 1996; Aksu ve ark., 1997; Gökoğlu ve ark., 2004). Yapılan bu çalışmada asetik asit ve şarap sirkesi olmak üzere iki farklı olgunlaştırma çözeltisi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan asetik asit ve şarap sirkesinin asitlik değerlerinin farklı olmasından dolayı ürünün korunmasındaki etkilerinin de farklı oldukları ve asetik asitli marinat gruplarındaki raf ömrü sürelerinin daha uzun olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan asetik asit ve tuz miktarının araştırmacıların çalışmalarında kullandıkları asetik

aset ve tuz miktarından daha az olmasına rağmen daha uzun bir raf ömrüne sahip oldukları belirlenmiştir. Bu nedenle bu durumun hammaddenin kalitesi ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür.

Marinat üretiminde ürünün kalitesini etkileyen en önemli unsur, kullanılan hammaddenin kalitesidir (Fuselli ve ark., 1994). Hammaddenin kalitesi materyalin büyüklüğü, ağırlığı, tazelik durumu, avlandığı bölge ve dönem ile birlikte balık türlerine göre de farklılıklar gösterebilmektedir (Ackman, 1989; Tülsner, 1994; Varlık ve ark., 2004). Tırakoğlu (2003), farklı bölgelerden (Karadeniz ve Marmara Denizi) avlanan ve donmuş depolanan hamsilerden %4 alkol sirkesi ve %10 tuz solüsyonunda hazırlanmış olduğu marinatlarla yatığı çalışmada, depolama başlangıcında her iki marinat grubundaki duyuşal kalitenin çok iyi kalitede olduğu ve depomla süresine bağılı olarak duyuşal kalitenin düştüğünü tespit etmiştir. Araştırmacı Marmara hamsileri ile yapılan marinatin beşinci ayda, Karadeniz hamsisinin ise altıncı ayda düşük kalitede ürün özelliklerine sahip olduğunu bildirmiştir. Bu çalışmada da dondurularak üç ay süre ile depolanmış Marmara hamsisi kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarının duyuşal kalite (altı-dokuz ay) yönünden Tırakoğlu (2003)'nun Marmara hamsisi için bildirdiğı duyuşal kaliteden (beş ay) daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu kalite ve raf ömrü farklarının, hammaddenin kalitesi, avlanma dönemi ve uygulanan formülasyonlarda kullanılan sirke, asetik asit ve tuz oranlarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Paketleme materyallerinin gıdanın duyuşal özelliklerinin korunması üzerine etkileri olduğu bilinmektedir (Üçüncü, 2000). Bu konuda da araştırmacılar çeşitli çalışmalar yapmış ve cam materyallerin ürünü daha iyi koruduğunu ve dolayısıyla duyuşal kalitenin daha uzun süre dayandığını tespit etmişlerdir. Bu konuda Özden ve Baygar (2003), farklı paketleme materyallerinin (cam kavanoz / polietilen torba) marine edilmiş balıklar üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmada, cam kavanozda depolanan marinatların dört ayda, polietilen torbada depolanan marinatlarının üç-üçbuçuk ayda bozulduklarını tespit etmişlerdir. Varlık ve ark. (2000), paketleme materyali ile yaptıkları çalışmada marine balık köftelerinin cam kavanozlarda, polietilen torbada vakum paketlenerek depolanan örneklere göre duyuşal açıdan daha iyi sonuçlar verdiğini, ancak aroma ve kalite değişimleri bakımından önemli bir farklılığın söz konusu olmadığını bildirmişlerdir. Özden ve Erkan (2006) vakum paket ve cam kavanozlarda paketledikleri alabalık marinatların her iki paketleme materyalinde de dört ay süre ile dayandığı, ancak cam kavanozlarda yağ

içerisinde depolanan marinat gruplarının duyuşal kalitelerinin daha iyi olduklarını belirlemişleridir. Yapılan bu çalışmada ise kullanılan iki farklı paketleme materyali arasındaki farkların önemli olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre çalışma Özden ve Baygar (2003)'ın çalışması ile benzerlik gösterirken, Varlık ve ark (2000) ile Özden ve Erkan (2006)'ın çalışmaları ile uyuşmamaktadır. Bu araştırmacılar çalışmalarında paketleme materyalleri arasında bir fark olmadığını bildirirken, bu çalışmada kullanılan paketleme materyallerinden cam kavanozların ürünleri ve plastik kaplara oranla daha iyi koruduğu cam kavanozlarda depolanan asetik asitli marinat gruplarının dokuz, şarap sirkeli marinatların ise altı aylık raf ömrüne sahip oldukları belirlenmiştir.

Farklı hammaddeler ve bazı katkı maddeleri kullanılarak hazırlanan marinat çalışmalarında araştırmacılar duyuşal analizlerle elde ettikleri raf ömrü sürelerini doğal olarak farklı sürelerde tespit etmişlerdir. Dalgıç (2000), +5°C'de depolanan dumanlanmış ve dumanlanmamış midye marinatları ile yaptığı çalışmada, dumanlanmış grubun dördüncü ayda, dumanlanmamış grubun üçüncü ayda duyuşal açıdan tüketilebilirlik sınırına ulaştığını tespit etmiştir. Cadun (2002), 1°C'de depolanan karides marinatlarının raf ömrünü tespit etmek amacıyla yapmış olduğu çalışmada, karides marinatlarının 40. günde tüketim dışı olduklarını bildirmiştir. Kılınç (2003), 4°C'de 6 aylık depolama süresine sahip sardalya balıklarından yapmış olduğu marinatları incelemiş ve duyuşal özellikleri açısından marinatların altıncı ayda tüketim dışı kalitede olduğunu belirtmiştir. Tuzlama ve marinasyon yöntemleri ile işlenmiş istavrit balığının +4°C'de depolanması sonunda duyuşal nitelikleri bakımından, tuzlanmış ürünlerin ikinci ayda bozulduğu, marinatlı ürünlerin ise üçüncü ayda bozulma sınırını aştığı belirtilmiştir. Raf ömrü süreleri ise salamura edilmiş ürünlerde bir ay, sade marine ürünlerde iki ay ve baharatlı marine ürünlerde üç ay olarak bildirilmiştir (Erdem ve ark., 2005). Sallam ve ark., (2007) vakumda paketledikleri ve 4°C'de depoladıkları pasifik zarganası marinatının kimyasal kalitesi ve duyuşal özelliklerini değerlendirdikleri çalışmalarında, salamura edilmiş ürünlerin iki aylık depolama sonunda insan tüketimine uygun olmadığını, marine ürünlerde ise üç aylık depolama süresi sonunda herhangi bir hoşaya gitmeyen koku ve lezzet değişimi olmadığını belirtmişlerdir. Eke (2007) farklı balık materyallerinden marinat yapımı ve kalitesini belirlediği çalışmasında, palamut marinatının 130. günde, hamsi ve zargana marinatlarının ise 155. günde tüketilebilirlik sınırını aştıklarını bildirmiştir. Olgunoğlu (2007) marine edilmiş hamside duyuşal, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimleri incelediği çalışmasında, araştırma boyunca yaptığı duyuşal analizler sonucunda marine hamsilerin raf

ömrünü 7 ay olarak bildirmiştir ve bu durumun hammaddenin tazeliği, depolama sıcaklığı ve kullanılan asit düzenleyici ile ilişkili olduğunu dile getirmiştir. Kılınç ve ark., (2008) kum midyelerinden marinat yapımı ve depolama sırasındaki kalite değişimlerini inceledikleri çalışmalarında 76 günlük depolama sonunda marine ürünlerin duyu özellikleri bakımından iyi kalitede olduklarını bildirmişlerdir. Özoğul ve ark., (2009) kadife balığı marinatlarının buzdolabı koşullarında meydana gelen kalite değişimlerini araştırdıkları çalışmalarında marine ürünlerde altı ay boyunca duyu özelliklerinin iyi kalitede olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarda kullanılan formülasyonların, hammaddenin kalitesinin ve kullanılan katkı maddelerinin ürünün duyu kalitesi ve raf ömrü üzerinde etkili olduklarını bildirmişlerdir. Bu çalışmada da iki farklı olgunlaştırma çözeltisi (%3 asetik asit-%6 tuz ve %25 şarap sirkesi-%7 tuz) ile üç farklı bitkisel yağ ekstraktı (kekik, biberiye, dereotu) kullanılmış ve ürünler iki farklı paketleme materyali (cam kavanoz ve plastik kap) içerisinde depolanmışlardır. Ürünlerin duyu kaliteleri ve raf ömrü süreleri incelendiğinde, paketleme materyalleri (cam kavanoz ve plastik kaplar) arasında raf ömrü süreleri bakımından farkların olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar marine ürünlerdeki raf ömrü sürelerinin genellikle üç ila altı ay arasında değiştiğini bildirmektedirler. Bu çalışmada AAP, ŞSK ve ŞSP marinat gruplarında tespit edilen raf ömrü süreleri araştırmacıların bildirdiği raf ömrü süreleri ile örtüşmekte, AAK marinat gruplarında ise bu süre uzayarak dokuz aya kadar çıkmaktadır. Bununla birlikte ürünlere ilave edilen kekik, biberiye ve dereotu yaği ekstraktlarının ürünün raf ömrü süresi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı, ancak ürünlerin duyu beğenirliğini arttırdığı görülmüştür.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Dondurulmuş hamsiden marinat üretimi ve raf ömrünün belirlenmesi üzerine yapılan bu çalışmada, farklı salamura (%3 asetik asit -%6 tuz ve %25 şarap sirkesi ve %7 tuz) ve farklı paketleme materyallerinin (cam kavanoz ve plastik kaplar) ürünün dayanıklılığına etkileri araştırılmıştır. Ayrıca üründe kullanılan üç farklı bitkisel yağ ekstraktının (kekik, biberiye ve dereotu) ürünün kalitesine etkileri incelenmiştir. Ürünler +4°C'deki buzdolabı koşullarında depolanmış, depolama süresinde üründe meydana gelen değişimler fiziko-kimyasal, mikrobiyolojik ve duyu analizler aracılığı ile tespit edilmiştir.

Bu çalışmada asetik asit ve şarap sirkesi ile hazırlanan hamsi marinatlar, duyu açıdan değerlendirildiğinde panelistlerin asetik asitle hazırlanan grupları daha çok beğendikleri tespit edilmiştir. Asetik asitli marinatların daha canlı ve parlak bir görüntüye sahip oldukları, şarap sirkeli marinat gruplarının ise daha mat bir görüntüye sahip oldukları belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ticari marinat üretiminde, asetik asit kullanımının daha uygun olacağı, bununla birlikte ürün çeşitliliği ve farklı lezzetler sunması açısından şarap sirkeli marinatların da değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Hamsi marinatların raf ömür süreleri, duyu analizler ve peroksit değerleri ile belirlenmiştir. Her ne kadar ürünün kalitesi ve raf ömrü süresinin belirlenmesinde peroksit sayısındaki artış etkili olmuşsa da, söz konusu kriterlerin duyu analizlerle desteklenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bundan sonra yapılacak raf ömrü çalışmalarında peroksit değeri tespitinin ürünün kalitesinin belirlenmesinde etkili bir parametre olacağı düşünülmektedir.

Çalışmada uygulanan farklı marinasyon formülleri ve kullanılan bitkisel yağ ekstraktlarının mikrobiyal gelişmeyi engelleyici etkiye sahip olduğu elde edilen mikrobiyolojik analiz sonuçları ile ortaya konmuştur. Marine ürünlerdeki koruyucu etki, genellikle kullanılan asit ve tuz konsantrasyonları ile sağlansa da ürüne ilave edilen katkı maddeleri de bu konuda etkili olmaktadır. Ticari marinat ürünlerinde genellikle bitki ve baharatların, taze ve kurutulmuş formu kullanılmaktadır. Bu ürünlerin uygun olmayan hijyenik koşullarda ürüne ilave edilmesi gıda maddesinin mikrobiyolojik

kontaminasyonuna ve ürün mikrobiyolojik olarak bozulmalara sebep olabilmektedir. Ancak çalışmamızda olduğu gibi bitki ve baharatların doğal hallerinin kullanılması yerine ekstraktının kullanılması hem mikrobiyolojik kontaminasyonun engellenmesinde hem de ürünün doğal görüntüsünün korunmasında etkili olabilmektedir.

Yapılan çalışmada marine ürünlerde kullanılan paketleme materyallerinin ürünün raf ömrü süresini etkilediği, hatta bu ürünler için belirtilen 3-6 aylık raf ömrü süresinin çalışmamızda kullanılan asetik asit salamurasında hazırlanarak cam kavanozlarda depolanan marinat ürünlerinde 9 aya kadar çıktığı belirlenmiştir. Ticari olarak marine ürünlerin paketlenmesinde genellikle ucuz, hafif, dayanıklı olması nedeni ile polietilen ve polipropilen yapıdaki paketleme materyalleri kullanılmaktadır. Oysaki bu çalışma cam kavanozda depolanan marine ürünlerin, hem kalite hem de raf ömrü yönünden plastik paketleme materyaline göre 2 ay daha fazla bir koruma sağladığını ortaya koymuştur. Bu nedenle her ne kadar plastik materyale oranla bazı dezavantajları olsa da, ürün güvenliği açısından marine ürünlerde cam kavanoz kullanımının, daha uygun olacağı öngörülmektedir.

Çalışmada kullanılan bitki ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri bulunmasına rağmen ürünün raf ömrüne herhangi bir etkisinin olmadığı, ancak ürünün tat ve aromasında pozitif etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle kekik (ikinci sırada biberiye) ekstraktlı marinatın panelistler tarafından en iyi ürün statüsünde değerlendirildiği dikkati çekmiştir. Bu durumun kekik ve biberiyenin antioksidan etkisinden kaynaklandığı; peroksit, TBA ve TMA-N değerleri üzerinde baskılayıcı etkilerinin tespit edilmesi ile anlaşılmıştır. Ekstraktların raf ömrüne herhangi bir etkilerinin olmamasının, ekstraktların direkt olarak marinatlara değil de yağ ile birlikte ürüne uygulanması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ürünün korunması amacıyla yağ içerisindeki ekstrakt miktarlarının artırılması düşünülse de bitki ekstraktlarının yoğun bir aromaya sahip olması ürünün tadında olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Kekik ve biberiye ekstraktları sadece, ürüne duyuşal açıdan etki ettiğinden, marinat teknolojisinde doğal katkı maddesi olarak kullanımının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, hamsinin marinat teknolojisine uygun bir materyal olduğu; kekik ve biberiye ekstraktlarının duyuşal kalitenin artırılması amacıyla marine ürünlerde kullanılabilceği; paketleme materyallerinde ise cam kavanozlarda depolanan ürünlerden asetik asitli marinat gruplarının 9 ay, şarap sirkeli marinat gruplarının 7 ay, plastik

kaplarda depolanan marinat gruplarından asetik asitli marinatların 7 ay, şarap sirkeli marinatların 4 aylık raf ömrüne sahip oldukları belirlenmiştir.

Bundan sonra bu konuyla bağlantılı yapılacak çalışmaların, taze tüketim payı yüksek olan, bir çok su ürününün marinat teknolojisi benzeri maliyeti düşük teknolojilerle değerlendirilmesi ve tüketiminin geniş bir zaman dilimine yayılarak ülke ekonomisine kazandırılması konusunda planlanması, sektöre ve tüketiciye fayda sağlayacaktır. Ayrıca su ürünlerinin duyu kalitesini ve raf ömrünü arttıracak antioksidan ve antimikrobiyal nitelikteki bitki ekstraktlarının da belirlenmesi, üretimde doğal katkı maddelerinin kullanımına özendirerek, gerek ekonomik açıdan gerekse tüketici sağlığının korunması açısından ayrı bir öneme sahip olacaktır.

KAYNAKLAR

- Ackman, R.G., 1989. Nutritional Composition of Fats in Seafoods. *Progress in Food & Nutrition Science*, 13, 161-241.
- Akgül A., 1993. Baharat Bilimi ve Teknolojisi. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları* No:15;101-104, Ankara
- Aksu H., Erkan N., Çolak H., Varlık, C., Gökoğlu, N. ve Uğur, M., 1997. Farklı Asit-Tuz Konsantrasyonlarıyla Hamsi Marinatı Üretimi Esnasında Oluşan Bazı Değişiklikler ve Raf Ömrünün Belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 8, (1-2), 83-87.
- Altıok D., Altıok E. ve Bayraktar O., 2006. Fonksiyonel Gıda Üretiminde Kullanılan Bazı Baharatın Antioksidan Kapasiteleri. *Türkiye 9. Gıda Kongresi*; 24-26 Mayıs 2006, Bolu, s. 97-100.
- Altundağ Ş. ve Aslım B., 2005. Kekiğin Bazı Bitki Patojeni Bakteriler Üzerine Antimikrobiyal Etkisi. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi.Yıl: 2005 Cilt: 3 Sayı: 7*, s: 12-14.
- Angiş S. ve Oğuzhan P., 2008. Su Ürünlerinde Kullanılan Katkı Maddeleri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- Anonim 1988. TS, 1988, Türk Standartları, 5670, TMA-N Tayini, s: 6-7.
- Anonim 1995. Türk Standartları, 11566, Tiyobarbitürik Asit Tayini, s: 6-7.
- Anonim 2010a. Dünya’da ve Türkiye’de Balık Üretimi ve Tüketimi.
<http://www.reisbalik.com/balikuretimi.htm>. (Erişim tarihi: 21.12.2009).
- Anonim 2010b. Balık ve Deniz Ürünlerinde Kullanılan Ot ve Baharatlar.
<http://www.geldik.com/deniz-urunleri/47799-balik-ve-deniz-urunlerinde-kullanilan-ot-ve-baharatlar.html>.
- Anonim 2010c. <http://www.ambalaj.org.tr/CESITLER.htm>. Erişim 26.03.2010.
- Anonim 2010d. <http://www.gidacilar.net/yaglarda-oksidasyon-t962.html>.
- Anonim 2010e. <http://www.food-info.net/tr/products/spices/dill.htm>.
- Anonim 2010f. <http://www.bilgikutum.com/dereotu.htm>.
- Anonim 2010g. http://tr.wikipedia.org/wiki/Dere_otu.
- AOAC., 1990. Official Methods of Analysis, 15 th edn., Assoc. Off. Anal. Chem., Wash. D.C., USA.
- AOAC., 2000. Official Methods of Analysis, 18 th edn., Assoc. Off. Anal. Chem., Wash. D.C., USA.

- Aran N., (1988): Baharatın antimikrobiyal etkileri. 20. Diyabet ve Beslenme Günleri, 16-18 Haziran. 5. *Diyabet Yıllığı*, s.383-387, İstanbul.
- Aveiro M., Pellizzaro R.D.M.C., Batista C.V.R., Beirao L.H. ve Barreto P.L.M., 2007. Chemical, Microbiological and Sensory Changes of Marinade Mussel (*Perna perna*, Linne 1758) Storage at 4°C. *Alim. Nutr., Araraquara*. 18 (2): 121-126.
- Ayas D., 2006. Gökkuşığı Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*), Hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve Sardalya (*Sardina pilchardus*)'ın Sıcak Tütsülenmesi Sonrasındaki Kimyasal Kompozisyon Oranlarındaki Değişimleri. *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*. 23, (1/3): 343-346.
- Azaz A.D., Irtem H.A., Kürçüoğlu M. ve K.H.C. Başer. 2004 Composition and the in vitro Antimicrobial Activities of the Essential oils of some Tymus Species. *Z.Naturforsch*.59c, 75-80.
- Barnett H.J. ve Nelson W., 1991. A Comparative Study Using Multiple Indices to Measure Changes in Quality of Pink and Coho Salmon During Fresh and Frozen Storage. *NOAA Technical Memorandum NMFS F/NWC-208*.
- Banwart G.J., 1987. Basic Food Microbiology. Second Edition. Department of Microbiology. The Ohio State University, 749 p.
- Banyai E.S., Tulok M.H., Hgedüs A., Renner C. ve Varga I.S., 2003. Antioxidant effect of various rosemary (*Rosmarium officinalis* L.) clones. *Acta Biologica Szegediensis*. 47(1-4): 111-113.
- Barbosa A., Bremner H.A., Bremner A. ve Vaz-Pires P., 2002. The meaning of shelf-life. Safety and Quality Issues in Fish Processing. *Woodhead Publishing in Food Science and Technology*, 173-190.
- Başer K.H.C., 2001. Her derde deva bir bitki kekik. *Bilim ve Teknik*. Mayıs. 74-77.
- Baygar T., Özden Ö. ve Sağlam E., 2000. Su Ürünlerinde Marinat Teknolojisi. *Su Ürünleri Dergisi*, 7(95-96) Haziran/Temmuz.
- Beltran, A., Moral, A. 1990. Gas Chromatographic Estimation of Oxidative Deterioration in Sardine During Frozen Storage. *Lebens.-Wiss. U.-Technol.*, 23: 499-504.
- Björkoth J., 2005. Microbiological ecology of marinated meat products. *Meat Science*, 70:477-480.
- Blakistone B.A., 1999. Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods, Capmen&Hall, New York. ISBN: 0-8342-1682-5, 293 pp.
- Bligh E.G. ve Dyer W.J., 1959. A Rapid Method of Total Lipid Ekstraktion and Purification, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917.

- Boran G., Boran M. ve Karaçam H., 2008. Seasonal Changes In Proximate Composition Of Anchovy And Storage Stability of Anchovy Oil. *Journal of Food Quality*, 31 503–513.
- Borgstrom G., 1965. *Marinades*, Academic Pres, Newyork, San Francisco, London, 165-193.
- Botsoglou N.A., Fletouris D.J., Florou-Paneri P., Christaki E. ve Spais A.B., 2003. Inhibition of lipid oxidation in long-term frozen stored chicken meat by dietary oregano essential oil and α -tocopheryl acetate supplementation. *Food Research International*. 36: 207-213.
- Brand-Williams W., Cuvelier M.E. ve Berset C., 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*. Volume 28, Issue 1, Pages 25-30.
- Burt S.A. ve Reinders R.D., 2003. Antibacterial Activity of selected plant essential oils against *Escherichia coli* O157:H7. *Letters in Applied Microbiology* 36, 162-167.
- Cabrer A. I., Casales M. R. ve Yeannes M. I., 2002. Physical and Chemical Changes in Anchovy (*Engraulis anchoita*) Flesh During Marination. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 11: 1, 19-30.
- Cadun A., Çaklı S. ve Kışla D., 2005. A Study of Marination of Deepwater Pink Shrimp (*Parapenaeus longirostris* Lucas, 1846) and Its Shelf Life. *Food Chemistry*, 90: 53- 59.
- Cadun A., Kışla D. ve Çaklı Ş., 2008. Marination of Deep-Water Pink Shrimp with Rosemary Extract and the Determination of Its Shelf-Life, *Food Chemistry*, 109, 1, 81-87
- Callinan R., 1999. Final Report - Aqis Consultancy “Routes For Exposure of Aquatic Animals to Aquatic Animal Products Intended For Human Consumption” *AusVet Animal Health Services Pty. Ltd.* 229 p.
- Calsamiglia S., Busquet M., Cardozo P.W., Castillejos L., Ferret A. ve Fandiño I., 2007a. The Use of Essential Oils in Ruminants as Modifiers of Rumen Microbial Fermentation. *Penn State Dairy Cattle Nutrition Workshop*. November 13-14 Grantville, PA. p. 87-100.
- Calsamiglia S., Busquet M., Cardozo P.W., Castillejos L. ve Ferret A. 2007b. Essential oils for modifying Rumen fermentation: A review. *J. Dairy Sci.* 90: 2580-2595.
- Clucas I.J. ve Ward A.R., 1991. A Guide to Handling, Preservation, *Processing and Quality*. *Post Harvest Fisheries Development*, 273- 277.
- Collins C.M. ve Lyne P.M., 1987. *Microbiological Methods*. London, Butterworths & Co. Ltd., 316 p.

- Connell J.J., 1980. Marinades, p.102-105. In Control of fish quality 2nd ed.Torry Research Station, Aberdeen, Scotland. ISBN 0-85238-105-0.
- Court A., 2005. Guidance Note No. 18. Determination of Product Shelf-Life Food Safety Authority of Ireland.
- Çaklı, Ş., ve Kılınç, B., 2003. Sardalya Balığından (*Sardina pilchardus*) Marinat Yapımı ve Raf Ömrü Üzerine Bir Çalışma. Proje Sonuç Raporu, Tubitak, Proje No: VHAG-1839 (101V130). 77 s, İzmir.
- Çaklı Ş. ve Kışla D., 2003. Su Ürünlerinde Mikrobiyal Kökenli Bozulmalar ve Önleme Yöntemleri. *Ege Üniv. Su Ürünleri Dergisi*, 20(1-2):239-245.
- Çaklı Ş., 2007. Su Ürünleri İşlem Teknolojisi1. Ege Üniversitesi Yayınları. Su Ürünleri Fakültesi Yayın No:76. 696 s . Bornova İzmir.
- Çelik U., 2004. Marine Edilmiş Akivades (*Tapes decussatus* L., 1758)'in Kimyasal Kompozisyonu ve Duyusal Analizi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi* 21, (3-4), 219– 221.
- Çetinkaya S., 2008. Eğirdir Gölü'nden Avlanan Gümüş Balığı (*Atherina boyeri*, Risso 1810)'ndan Marinat Yapımı ve Bazı Besinsel Özelliklerinin Tespiti. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi). 126 s, ISPARTA.
- Çolakoğlu F., A., 2004. Farklı İşleme Teknolojilerinin Kızılöz (*Rutilus rutilus*) ve Beyaz Balık (*Coregenus* sp.) Mikroflorası Üzerine Etkisi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 28, 239-247.
- Dağtekin M. ve Ak O., 2007. Doğu Karadeniz Bölgesinde Su Ürünleri Tüketimi, İhracat ve İthalat Potansiyeli, *SÜMAE Yunus Araştırma Bülteni*, 7(3): 14-17.
- Dalgaard P.ve Jorgensen L V., 1999. Cooked and brined shrimps packed in a modified atmosphere have a shelf life of >7 months at 0°C, but spoiled in 4-6 days at 25°C. *International Journal of Food Science and Technology*. 35:431-442.
- Dalgaard P., 2000. Freshness, Quality and Safety in Seafoods. Flair-Flow Europe Technical Manuel, F-FE 308A/00, Lyngby, Denmark, 31 p.
- Dalgıç G., 2000. Dumanlanmış Midye (*Mytillus galloprovincialis* Lam. 1819) Marinatlarında Kalite Değişimleri. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Bitirme Tezi*. s 35. Samsun.
- Davies A.R., 1997. Fish processing technology, Chepter 7, Modified-atmosphere packaging of fish and fish product. Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman&Hall, 2-6 Boundary Row, London, ISBN: 0-7514-0273-7, 200-201 pp.
- Delves-Broughton J., 1990. Nisin and its uses as a food preservative. *Food Technology*, 44(11): 100, 102, 104, 106, 108, 111-112, 117.

- Degebassa A. ve Tigabu Y., 2009. On-Station Evaluation of Cold, Cooked And Fried Marinated Fish. *Proceedings of the First Annual Conference of EFASA* (February 15-16, 2009) p: 18-24.
- Deutsche Landwirtschafts- Gesellschaft E.V. (DLG) 1995, Prüfschema für Raucherfisch, Feinkostsalate und Bratlinge, Prüfbestimmung für die DLG-Qualitätsprüfungen.
- Djeridane A., Yousfi M., Nadjemi B., Boutassouna D., Stocher P. ve Vidal N., (2006). Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 97, 654–660.
- Dokuzlu C., 1996. Marinat Hamsi Üretimi Sırasında Kullanılan Asit-Tuz Oranlarının Ürünün Mikrobiyolojik ve Organoleptik Kalitesi Üzerine Etkileri ve Raf Ömrünün Belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı*, Doktora Tezi. 56 s., Bursa.
- DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), 2007. Dokuzuncu Kalkınma Planı: Balıkçılık Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Ankara. 127s. (DPT.2719 - ÖİK.672) ISBN: 978-975-19-4026-1.
- Duman E., 2006. Türkiye Balıkçılığı. Ders Notu. Fırat Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Elazığ. s. 64.
- Duman M., Çoban Ö.E., Özpolat E. ve Dartay M., 2009. Marine Edilmiş Kerevitlere (*Astacus leptodactylus* Esch., 1823) Farklı Soslar Uygulanarak Duyusal Kalite Kriterlerinin Karşılaştırılması. 15. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu. 1-4 Temmuz 2009. s. 495 Rize
- Duyar H.A. ve Eke E., 2009. Production and Quality Determination of Marinade from Different Fish Species. *Journal of Animal and Veterinary Advances*. 8(2): 270-275.
- Effenberger G., Hartung F.ve Ermert W., 1985. Verpackung von Tiefgefrorenem Fleisch. *Die Fleischerei*, (5): 386-387.
- Eke E., 2007. Farklı Balık Türlerinden Marinat Yapımı ve Kalitesinin Belirlenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64s, Samsun.
- Erdem M.E., Bilgin S. ve Çağlak E., 2005. Tuzlama ve Marinasyon Yöntemleri ile İşlenmiş İstavrit Balığının (*Trachurus mediterraneus*) Muhafazası Sırasındaki Kalite Değişimleri. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 20,(3):1-6.
- Erkan N., Metin S., Varlık C., Baygar T., Özden Ö., Gün H. ve Kalafatoğlu, H., 2000. Modifiye Atmosferle Paketlemenin (MAP) Paneli Alabalık Marinatlarının Raf Ömrü Üzerine Etkisi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 24, 585-591.

- Espirito Santo M.L.P., Vivian V., Mirapalheta T., Carbonera N., Coelho G. ve Damian C., 2007. Chemical, Physical And Microbiological Changes in Tilapia (*Oreochromis niloticus*) During Marination. *Alim. Nutr., Araraquara*. v.18, n.1, p.1-5
- FAO 2009. Yearbook of Fishery Statistics Summary Tables, Online in Pdf (<ftp://ftp.fao.org/fi/stat/summary/default.htm#aqua>).Erişim Tarihi:21.11.2009.
- FDA/BAM, 2001. US Food and Drug Administration, Bacteriological Analytical Manual , Chepter 3 and Chapter 18
- Felekoğlu E., 2001. Biberiye Ekstraktı ve Soğan Suyu Kullanımının Sardalya (*Sardina pilchardus*, Walbaum, 1972) Etinin Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Bitirme Tezi, 49 s. İzmir.
- Fuselli S.R., Casales M.R., Fritz R. ve Yeannes, M.I., 1994. Microbiology of the marination process used in anchovy (*Engraulis anchoita*) production. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v. 27, n. 3, p. 214-218.
- Fuselli S.R., Casales M.R., Fritz R. ve Yeannes M.I., 1998. Isolation and Characterization of Microorganisms Associated with Marinated Anchovy (*Engraulis anchoita*). *J. Aquatic Food Product Technology*, 7(3): 29-38.
- Fuselli R., Casales M.R., Fritz R. ve Yeannes M.I., 2003. Typical Microorganisms in Cold Marinated Anchovies (*Engraulis anchoita*) Filled with Corn Oil and Spices. *Journal of Aquatic Food Product Technology*. Vol. 12(1) . 55-63.
- Goulas A.E. ve Kontominas M.G., 2005. Effect of Salting and Smoking-Method on The Keeping Quality of Chub Mackerel (*Scomber japonicus*): Biochemical and Sensory Attributes. *Food Chemistry*, 93(3), 511-520.
- Gökalp F., 2007. Gıda Ürünleri Satın Alma Davranışında Ambalajın Rolü. *Ege Akademik Bakış / Ege Academic Review*.7(1): 79–97.
- Gökalp H.Y., Kaya M. ve Zorba Ö., 2002. Et Ürünleri İşleme Mühendisliği. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No: 320*, Ders Kitabı: 70. Erzurum.
- Gökoğlu N., Özden Ö., Erkan N., Taçnur T., Metin, B. ve Metin S., 1999. Seasonal variation in fat content of anchovy (*Engraulis encrasicolus*). *International Journal of Food Science and Technology*, 34: 401–402.
- Gökoğlu N., Cengiz E. ve Yerlikaya P., 2002. Determination of shelf life of marinated sardine (*Sardina pilchardus*) stored at 4°C. *Food Control* 15. 1-4.
- Gökoğlu N., Yerlikaya P. ve Cengiz E., 2003. Biogenic Amines Formation in Sardine Marinade During Refrigerated Storage. *Journal of Food Biochemistry*, 27, 435-447.
- Gökoğlu N., Cengiz E. ve Yerlikaya P., 2004. Determination of the shelf life of marinated sardine (*Sardina pilchardus*) stored at 4 °C. *Food Control* 15: 1–4.

- Gram L. ve Huss, H.H., 1996. Microbiological Spoilage of Fish and Fish Products. *International Journal of Food Microbiology*, 33, 121-137.
- Gram L., ve Dalgaard P., 2002. Fish spoilage bacteria-problems and solutions. *Environmental Biotechnology*, 13, 262-266.
- Gudmundsson, M. ve Hafsteinsson, H., 2002. New non-thermal techniques for processing seafood. Safety and quality issues in fish processing. Woodhead Publishing in *Food Science and Technology*, 308- 330.
- Gülbaba A.G. ve Özkurt N., 2002. Adana ve Mersin Yöresi Doğal Biberiye (*Rosmarinus Officinalis* L.) Populasyonlarının Alan, Yaprak ve Yağ Verimlerinin Belirlenmesi. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, s: 66-75. 29-31 Mayıs 2002, Eskişehir, Eds. K.H.C. Başer ve N. Kırimer Web’de yayın tarihi: Haziran 2004
- Gülyavuz H. ve Ünlüsayın M., 1999. Su Ürünleri İşleme Teknolojisi, Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fak. Ders Kitabı, Şahin Matbaası, ISBN: 975-96897-0-7, 366 s, Ankara.
- Gün H., Gökoğlu, N., ve Varlık, C., 1994. Alabalık (*Onchorynchus mykiss*, W., 1792) Marinatında Olgunlaşma Süresinin Belirlenmesi, *İ.Ü., Su Ürünleri Dergisi*. 1-2.
- Güre Alaca F. ve Arabacı O., 2005. Bazı Tıbbi Bitkilerdeki Doğal Antioksidanlar ve Önemi. *Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi, 5-9 Eylül 2005, Antalya* Derleme Sunusu Cilt I, s. 465-470.
- International Commission on Microbiological Specifications for Foods (ICMSF), 1978. *Microorganisms in foods*. 2th Ed., Univ. of Toronto Pres, Toronto.
- Hall G.M., 1997. *Fish processing technology*, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London, ISBN: 0-7514-0273-7, 292 p.
- Halkman, K., 2005. *Gıda Mikrobiyolojisi Uygulamaları*, Başak Matbaacılık ve Tanıtım Hizmetleri Ltd. Şti. Ankara.
- Hamm R., Gottesmann P. ve Kijowski J., 1982. Einfrieren und auftaunen von Fleisch: Einflüsse auf Muskelgewebe und Tausaftbildung. *Fleischwirtschaft*, 62(8):983-989.
- Harazak E., 2000. *Mastering Marinades*.
<http://www.foodproductdesign.com/articles/2000/06/mastering-marinades.aspx>
(Erişim:15.10.2009)
- Hultin H.O., 1994. Oxidation of lipids in seafoods. in: *Seafoods: Chemistry, Processing Technology and Quality*. Shahidi, F. and Botta, J.R. (Eds.), Blackie Academic & Professional, pp. 49-74

- Huss H.H., 1995. Quality and Quality Changes in Fresh Fish. *FAO Fisheries Technical Paper*, 348p, Rome.
- Huss H.H., Ababouch L. ve Gram L., 2004. Assessment and Management of Seafood Safety and Quality. *FAO Fisheries Technical Paper*, 444, 230p.
- Karl H., 1994. Überlegungen zur Berechnung der Salz- und Sauregehalte im Fischgewebewasser von Marinierten Fischereierzeugnissen. *Infn Fischw.*, 41(1): 47-59.
- Karl H., Roepstorf A., Huss H.H. ve Bloemsma B., 1995. Survival of Anisakis Larvae in Marinated Herring Fillets, *Int. J. Food Sci. Techn.* 29: 661-670.
- Khayat A. ve Schwall D., 1983. Lipid oxidation in seafood. *Food Technol.*, July, 130-140.
- Kolakowski E. ve Bednarczyk B., 2003. Physical and Sensory Changes in Headed and Guttled Baltic Herring During Immersed Salting in Brine with the Addition of Acetic Acid. Part 2. Intensity of Proteolysis. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Science and Technology*, 6, 1. <http://www.ejpau.media.pl/volume6/issue1/food/abs-10.html>.
- Kılınç, B., 2003. Sardalya Balığından (*Sardina pilchardus* W., 1792) Marinat Üretimi ve Raf Ömrü Üzerine Bir Araştırma., Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 139.
- Kılınç, B. ve Çaklı, Ş., 2004a. Marinat Teknolojisi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 21, (1-2), 153-156.
- Kılınç B. ve Çaklı Ş., 2004b. Chemical, Microbiological and Sensory Changes in Thawed Frozen Fillets of Sardine (*Sardina pilchardus*) during Marination. *Food Chemistry*, 88, 275-280.
- Kılınç B. ve Çaklı Ş., 2005. Chemical, enzymatical and textural changes during marination and storage period of sardine (*Sardine pilchardus*) marinades. *European Food Research and Technology*. Volume: 221(6): 821-827.
- Kılınç B., Çaklı Ş., Cadun A., Dinçer T. ve Tolasa Ş., 2008. Chemical, Microbial, Sensorial and Color Changes in Warty Venus (*Venus verrucosa*) Flesh During Marination. *Journal of Muscle Foods*. 19: 385-398.
- Kietzmann U., Pribe K., Rakau D. ve Reichstein K., 1969. Seefisch als Lebensmittel. *Paul Parey Verlag Hamburg-Berlin*. s: 63-79. 99-100.
- Korkut A.Y., Kop A. ve Demir P., 2007. Balık Yemlerinde Kullanılan Balık Yağı ve Özellikleri. *E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*. Cilt/Volume 24, Sayı/Issue (1-2): 195-199.
- Koyuncu İ., Yıldırım İ. ve Duranoğlu S., 2008. Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Antimikrobiyal Özellikleri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.

- Kyranas V.R. ve 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(8), 319-328.
- Lazos, S., Evangelos, 1997. Freshwater Nase (*Chondrostoma nasus*):Thermally Processed as a Potential Food Resource. *Aquatic Food. Product Technology*, 6,(2):45-63.
- Ludorff W. ve Meyer V., 1973. Fische und Fischerzeugnisse. Paul Parey Verlag. Hamburg-Berlin, 309 p.
- Ludorf W. ve Meyer V., 1973a. Fische und Fischerzeugnisse. Z. Auflage. Verlag Paul Parey In Berlin und Hamburg, 209-210.
- Lück E. ve Jager M., 1997. Antimicrobial food additives: characteristics, uses, effects, Springer, 2nd. Revised and Enlarged Edition. p:260. ISBN-13: 978-3540611387.
- Lyhs U., Korkeala H., Vandamme P. ve Bjorkro J., 2001. Lactobacillus alimentarius:a specific spoilage organism in marinated herring. *International Journal of Food Microbiology*. 64 355–360.
- Malle P. ve Poumeyrol M., 1989. A New Chemical Criterion for the Quality Control of Fish: Timethylamine/Total Volatile Basic Nitrogen. *Journal of Food Protection*, 52,(6): 419-423.
- McLay R., 1972. Marinades Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Torry Advisory Note. No.56.
- Meyer L., 1965. Marinades. Fish as Food. Vol. 3. Processing: Part 1. Academic Press New York San Francisco, London. p. 165-193.
- Mohammad Al-Ismail K.,ve Aburjai T., 2004. Antioxidant activity of water and alcohol extracts of chamomile flowers, anise seeds and dill seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Vol. 84, Number 2, pp, 173-178 (6).
- Mol S., 2008. Balık Yağı Tüketimi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *Journal of Fisheries Sciences.com*. 2(4): 601-607. DOI: 10.3153/jfscom.2008023.
- NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards), 1993. Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility tests. Approved Standard NCCLS Publication M2-A5, Villanova, PA, USA,.
- Olgunoğlu İ.A., 2007. Marine Edilmiş Hamside (*Engraulis engrasicholus*, L., 1758) Duyusal, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Değişimler. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 111 s, Adana.
- Ovayolu H., 1997. Marine Edilmiş Hamsilerde Depolama Süresinde Yağ Asitleri Değişimlerinin İncelenmesi. T.C. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 71 s.

- Önenç S.S. ve Açıkgoz Z., 2005. Aromatik Bitkilerin Hayvansal Ürünlerde Antioksidan Etkileri. *Hayvansal Üretim* 46(1): 50-55.
- Örek H. ve Bingel F., 2000. Karadeniz Hamsimiz ve Hamsigiller. *Bilim ve Teknik Dergisi*, sayı: 392 s:98-101.
- Özden Ö. ve Baygar T., 2003. Farklı Paketleme Yöntemlerinin Marine Edilmiş Balıkların Bazı Kalite Kriterleri Üzerine Etkisi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* 24. 899-906.
- 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.
- Özden Ö. ve Erkan N., 2006. Effect of different packing methods on the shelf life of marinated rainbow trout. *Archiv für Lebensmittelhygiene* 57, 69–75.
- Özoğul Y., Özoğul F., Olgunoglu İ. A.ve Kuley E., 2008. Bacteriological and biochemical assessment of marinating cephalopods, crustaceans and gastropoda during 24 weeks of storage. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, September 2008;59(6):465-476.
- Özoğul Y., Kuley E. ve Özoğul F., 2009. Quality Changes of Marinated Tench (*Tinca tinca*) During Refrigerated Storage. *Food Sci. Tech. İnt.* 15(5): 513-521.
- Öztürk N., Tunalier Z., Koşar M. ve Başer H.C., 2004. *Petroselinum crispum*, *Anethum graveolens* ve *Eruca sativa*'nın Antioksidan Etki ve Fenolik Bileşikler Yönünden İncelenmesi. 14. *Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler*, 29-31 Mayıs 2002, Eskişehir, Eds. K.H.C.Başer ve N.Kırimer Web'de yayın tarihi: Haziran 2004. (<http://documents.anadolu.edu.tr/bihat/e-kitap/nozturkpdf.pdf>) ISBN 975-94077-2-8.
- Paine F.A. ve Paine H.Y., 1992. A Handbook of Food Packaging, 2nd edn. Blackie Academic and Professional, London. ISBN 0-216-93210-6, xiv. 497 pp.
- Poligne I., ve Collignan A., 2000. Quick Marination of Anchovies (*Engraulis encrasicolus*) Using Acetic and Gluconic Acids. Quality and Stability of the end Product. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 33 (3), 202-209.
- Ragazzi E. ve Veronese G., 1973. Quantitative analysis of phenolic compounds after thin-layer chromatographic separation. *Journal of Chromatography A*.Volume 77, Issue 2, Pages 369-375. doi:10.1016/S0021-9673(00)92204-0.
- Ramanathan L. ve Das N.P., 2002. Inhibitory effects of some natural products on metal-induced lipid oxidation in cooked fish. *Journal Biological Trace Element Research*. Volume 34, Number 1 Pages 35-44.
- Rasooli I. ve Mirmostafa S.A., 2003. Bacterial Susceptibility to and Chemical Composition of Essential Oils from *Tymus kotschyanus* and *Tymus persicus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, 2200-2205.

- Rehbein H. ve Oehlenschlager J., 1996. Fishce und Fischerzeugnisse, Krebs und Weichtiere, 395-411.
- Reineccius G., 1990. Off-flavors in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 29, 381–402.
- Richheimer S.L., Bernart M.W., King G.A., Kent M.C. ve Bailey D.T. 1996. Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary. *J. AOCS*. 73: 507-514.
- Robertson G.L., 2006. Food packaging: principles and practice. Second edition. CRC Press Taylor& Francis Group New York, 676 pp. ISSN: 0-8493-3775-5.
- Sağdıç O., Telli R., Akaya L. ve Yetim H., 2008. Kekik Ekstraktının Köftede Antimikrobiyal, Antioksidan ve Duyusal Etkileri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008*, s: 547-560 Erzurum.
- Sağlam Ö. F., 2000. Türk Gıda Mevzuatı. En Son Değişiklere Göre Gözden Geçirilmiş-Genişletilmiş 2. Baskı. ISBN: 975.94246-1-4, 716 s. Ankara.
- Sallam K.I., 2007. Chemical, sensory and shelf life evaluation of sliced salmon treated with salts of organic acids. *Food Chemistry*. 101(2): 592–600.
- Sallam K.I., Ahmed A.M., Elgazzar M.M. ve Eldaly E.A., 2007. Chemical quality and sensory attributes of marinated Pacific saury (*Cololabis saira*) during vacuum-packaged storage at 4 °C. *Food Chemistry* 102: 1061–1070.
- Sallam K.I., 2008. Effect of marinating processon the microbiological quality of Pacific saury (*Cololabis saira*) during vacuum-packaged storage at 4 °C. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 220–228.
- Schormüller J., 1968. Handbuch der Lebensmittel Chemie, Band III/2 Teil. Tierische Lebensmittel Eier, Fleisch, Buttermilch, Springer- Verlag. *Berlin-Heidelberg-New York*, 1493-1494,.
- Schormüller J., 1969. Handbuch der Lebensmittel Chemie, Band IV, Fette und Lipoide (Lipids), Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 872-878.
- Semli S. ve Sodak 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.
- Serdaroğlu M. ve Deniz E.E., 2001. Balıklarda ve Bazı Su Ürünlerinde Trimetilamin (TMA) ve Dimetilamin (DMA) Oluşumunu Etkileyen Koşullar. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi* 18(3/4): 5.
- Shahidi F. ve Durnford E., 1998. Flavor of fish meat, 131-152. In F. Shahidi [ed.], Flavor of meat, meat products and seafoods. *Blackie Academic & Professional, London*.75–581.

- Shenderyuk V I ve Bykovski P. J., 1990. Salting and Marinating of Fish. *Seafood: Resources, Nutritional Composition, and Preservation, Chapter 9* p:147-161.
- Sikorski Z. E., 1989. The Nutritive Composition of The Major Groups of Marine Food Organisms, *Seafood: Resources, Nutritional Composition and Preservation*, p.248.
- Singh G., Maurya S., De Lampasona M. P. ve Catalan C., 2005. Chemical constituents, antimicrobial investigations, and antioxidative potentials of Anethum graveolens L. essential oil and acetone extract: Part 52. *Journal of Food Science*, vol.70, n 4, pp. 208-215.
- Siripongvutikorn S., Pongseng N., Ayusuk S. ve Usawakesmanee W., 2008. Development of green curry paste marinade for white shrimp (*Litopenaeus vannamei*). *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 30 (Suppl.1), 35-40.
- Sivertsvik M., Rosnes J.T. ve Bergsli H., 2002. Modified Atmosphere packaging, p.61-86. In: T. Ohlsson and N. Bengtsson Minimal Processing technologies in the food industry. *CRC Press Boca Raton Boston NewYork Washington, DC*.
- Soyer A. ve Şahin M.E., 1999. Dondurulmuş Kolyoz (*Scomber japonicus*) Balıklarındaki Lipid Oksidasyonuna Glazelemenin ve Depolama Süresinin Etkisi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*. 23 (1999) 575-584.
- Stamatis N., Arkoudelos J. ve Vafidis D. 2008. Differences in chemical, microbial and sensory quality parameters of the marinated ascidian *Microcosmus sabatieti* Roule, 1885 during storage at 6 °C under vacuum conditions. *International Journal of Food Science and Technology*. 43:9: 1705-1713.
- Şen M.K.C. ve Temelli S., 2003. Microbiological and Chemical Qualities of Marinated Anchovy Prepared with Different Vegetable Additives and Sauce. *Revue de Medecine Veterinaire*, 154, (11): 703-707.
- Tarladgis B.G., Watts B.M., Younathan M.T., ve Dugan, L. 1960. A Distillation Method for the Quantitative Determination of Malonaldehyde in Rancid Foods. *The Jour. of The American Oil Chemists Society*, vol. 37: 44-48.
- Taylor S.L. ve Nordlee J.A., 1993. Chemical Additives in Seafood Products. *Clinical Reviews in Allergy* Copyright 1993 by Humana Press Inc. Vol. 11, 0731-8235/93/261-291.
- Tırakoğlu T., 2003. Farklı Yöntemlerle Depolanan ve Marinat Hamsi Üretiminde Kullanılan Hamsinin Tazeliğini Ürünün Mikrobiyolojik Kalitesi Üzerine Etkilerinin Saptanması. *T.C. Uludağ Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı (Doktora Tezi)*, 47 s.
- Toyohara M., Murata M., Ando M., Kubota S., Sakaguchi M. ve Toyohara H. 1999. Texture Changes Associated With Insolubilization of Sarkoplasmic Protein During Salt-Vinegar Curing of Fish. *Journal of Food Science*, 64(5): 804-807.

- Tülsner M., 1994. Fischverarbeitung band 1, rohstoffergenschaften von fische und grundlagen der verarbeitungs Prozesse. Behr's Verlag-Hamburg, 224: 19-23, 55-66.
- TÜİK 2009. Türkiye İstatistik Kurumu Su Ürünleri İstatistikleri. (http://www.tuik.gov.tr/VeriBilgi.do?tb_id=47&ust_id=13). ErişimTarihi: 01.10.2009.
- Tuncel V. A. ve Akmirza A., 2006. Karadeniz ve Marmara'da Avlanan Hamsi (*Engraulis encrasicolus* (Linnaeus,1758) Balığının Endoparazitlerinin Karşılaştırılması. *İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 20:17-26.
- Üçüncü M., 2000. Gıdaların Ambalajlanması, Ege Üniversitesi Basımevi, 700 s.
- Üner Y., Aksu H. ve Ergün Ö., 2000. Baharatın Çeşitli Mikroorganizmalar Üzerine Etkileri. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*. 26(1), 1-10.
- Üstün N.Ş. ve Turhan S., 1997. Farklı Boylardaki Hamsilerin (*Engraulis encrasicolus*) Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Avlanma Süresince Değişimi. *Gıda*, 22, (4), 295-299.
- Varlık C., Gökoğlu N. ve Gün H., 1993. Marinat Üretiminde Sıcaklığın Sirke/Tuz Geçişi Üzerine Etkisi. *Gıda*, 4, 223-228.
- Varlık C., Uğur M., Gökoğlu N. ve Gün H., 1993b. Su Ürünlerinde Kalite Kontrol İlke ve Yöntemleri. Gıda Teknolojisi Derneği. Gıda Teknolojisi Yayın No: 17. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi*, 173 s.
- Varlık C., Erkan N., Metin S., Baygar T., ve Özden., Ö., 2000. Marine Balık Köftesinin Raf Ömrünün Belirlenmesi. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 24, 593-597.
- Varlık C., Erkan N., Özden Ö., Mol S. ve Baygar T., 2004. Su Ürünleri İşleme Teknolojisi, s. 491. *İstanbul Üniversitesi Yayın No: 4465*.
- Varlık C., Mol S., Baygar T. ve Tosun Y. (2007): Su Ürünleri İşleme Teknolojisinin Temelleri. İST Üniv. Yayın, İstanbul Üniversitesi. İSTANBUL.
- Vural H. ve Öztan A., 1996. Et ve Ürünleri Kalite Kontrol Laboratuvarı Uygulama Kılavuzu, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, Yayın No: 36. Ankara.
- Vincenzo De Feo B.M., Tahiri B., Napolitano F. ve Senatore F., 2003. Chemical Composition and Antibacterial Activity of Essential oils from *Thymus spinulosus* Ten.(Lamiaceae. *J. Agric. Food Chem.* 51, 3849-3853.
- Wada S.ve Fang X., 1992. The Synergistic Antioxidant Effect of Rosemary Extract and α -tocopherol in Sardine Oil Model System and Frozen Crushed Fish Meat. *Journal of Food Processing and Preservation*, 16, 263-274.

- Whitehead P.J.P., Nelson G.J. ve Wongratana T., 1988: FAO species catalogue. Vol. 7. Clupeoid fishes of the world (Suborder Clupeoidei). An annotated and illustrated catalogue of the herrings, sardines, pilchards, sprats, shads, anchovies and wolf-herrings. Part 2 – Engraulididae. *FAO Fish. Synop.* 7(125). Pt2: 305-579, 22 June 2009.
- Whittle K.J. ve Howgate P., 2002. Glossary of Fish Technology Terms Prepared under contract to the Fisheries Industries Division of the Food and Agriculture Organization of the United Nations, 63 p.
- Wu L.C., ve Bates R.P., 1973. Influence of ingredient upon edible films characteristics. *Journal of Food Science*, 38, 783-787.
- Xiong S., Xiong Y.L., Blanchard S.P., Wang B. ve Tidweel J.H., 2002. Evaluation of Tenderness in Prawns (*Machrobrachium rosenbergii*) Marinated in Various Salt and Acid Solutions. *International Journal of Food Science and Technology*, 37: 291- 296.
- Yapar A. ve Erdöl M., 1999. Buzdolabında Muhafaza Edilen Mezgıt (*Merlangius merlangius euxinus* Nord.,1840) Karaciğer Yağının Bazı Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimler. *Tr.J. of Veterinary and Animal Science*, 23: 333-336.
- Yapar A., 1998. İki Farklı Olgunlaştırma Çözeltisi Kullanarak Hazırlanan Hamsi (*Engraulis encrasicolus*, L., 1758) Marinatlarında Bazı Kalite Değişimleri. *Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Dergisi*, 15, (1-2):1-7.
- Yeannes M.I. ve Casales M.R., 2008. Modifications in the Chemical Compound and Sensorial Attributes of *Engraulis achoita* Filet During Marinating Process. *Cienc. Technol. Aliment., Campinas*, 28(4): 798-803.
- Yurttagül M. ve Ayaz A., 2008. Katkı Maddeleri: Yanlışlar ve Doğrular. Sağlık Bakanlığı Yayın No: 727. s: 30. Ankara.

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa No:

Çizelge 2.1. Hamsi ve diğer deniz balıklarının denizlerimizdeki av miktarları (TÜİK, 2007)	4
Çizelge 2.2. Mikroorganizmaların üreme gösterdikleri pH sınırları (Tülsner, 1994).....	21
Çizelge 3.1. Duyusal analiz değerlendirme formu	33
Çizelge 4.1. Kekik yağı ekstraktı bileşiminde bulunan maddeler	34
Çizelge 4.2. Biberiye yağı ekstraktı bileşiminde bulunan maddeler	34
Çizelge 4.3. Dereotu yağı ekstraktı bileşiminde bulunan maddeler	35
Çizelge 4.4. Bitkisel yağ ekstraktlarının oluşturdukları zon çapları (mm).....	36
Çizelge 4.5. Bitkisel yağ ekstraktlarına ait antioksidan analiz sonuçları	36
Çizelge 4.6. Asetik asit ve Şarap sirkesi katkılı salamuralarda hazırlanan hamsi marinatlarının besin kompozisyonu.	38
Çizelge 4.7. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarına ait pH değişimleri	43
Çizelge 4.8. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarına ait pH değişimleri	44
Çizelge 4.9. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarına ait pH değişimleri	44
Çizelge 4.10. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarına ait pH değişimleri	44
Çizelge 4.11. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının asitlik değerleri	51
Çizelge 4.12. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının asitlik değerleri	51
Çizelge 4.13. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının asitlik değerleri	52
Çizelge 4.14. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının asitlik değerleri	52
Çizelge 4.15. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları % tuzluluk değerleri	59
Çizelge 4.16. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları % tuzluluk değerleri	59

Çizelge 4.17. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının % tuzluluk değerleri	59
Çizelge 4.18. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları % tuzluluk değerleri	60
Çizelge 4.19. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları peroksit değerleri.	67
Çizelge 4.20. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları peroksit değerleri	67
Çizelge 4.21. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları peroksit değerleri	67
Çizelge 4.22. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları peroksit değerleri	68
Çizelge 4.23. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları TBA değerleri	75
Çizelge 4.24. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları TBA değerleri	76
Çizelge 4.25. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TBA değerleri.....	76
Çizelge 4.26. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TBA değerleri....	76
Çizelge 4.27. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları TMA-N değerleri	85
Çizelge 4.28. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları TMA-N değerleri	85
Çizelge 4.29. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TMA-N değerleri	85
Çizelge 4.30. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları TMA-N değerleri	86
Çizelge 4.31. Asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarına ait toplam aerobik bakteri sayıları.....	93
Çizelge 4.32. Asetik asit ile hazırlanan marinat gruplarına ait Psikrofil bakteri sayıları ...	94
Çizelge 4.33. Şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarına ait toplam aerobik bakteri sayıları.....	94
Çizelge 4.34. Şarap sirkesi ile hazırlanan marinat gruplarına ait Psikrofil bakteri sayıları	95
Çizelge 4.35. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları duyuşal analiz değerleri	117
Çizelge 4.36. Plastik kaplara paketlenen asetik asitli marinat grupları duyuşal analiz değerleri	117
Çizelge 4.37. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları duyuşal analiz değerleri	117
Çizelge 4.38. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat grupları duyuşal analiz değerleri	118

Şekil 2.1. <i>Engraulis encrasicolus</i> (Linnaeus, 1758) un genel dağılımı (Whitehead ve ark., 1988).....	4
Şekil 2.2. Marinat teknolojisi işlem basamakları.....	8
Şekil 3.1. Hamsi (<i>Engraulis engrasicholus</i> L., 1758)	24
Şekil 3.2. Marinat Grupları	26
Şekil 4.1. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri	45
Şekil 4.2. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri	45
Şekil 4.3. Cam kavanozlarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri	46
Şekil 4.4. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı pH değişimleri	46
Şekil 4.5. Kontrol grubu marinatlardaki pH değişimleri	47
Şekil 4.6. Kekikli marinat gruplarındaki pH değişimleri.....	47
Şekil 4.7. Biberiyeli marinat gruplarındaki pH değişimleri.....	48
Şekil 4.8. Dereotlu marinat gruplarındaki pH değişimleri.....	48
Şekil 4.9. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değişimleri.	52
Şekil 4.10. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değişimleri.	53
Şekil 4.11. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değişimleri.....	53
Şekil 4.12. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı asitlik değeri değişimleri.....	54
Şekil 4.13. Kontrol grubu marinatlardaki asitlik değeri değişimleri	54
Şekil 4.14. Kekik li marinat gruplarındaki asitlik değeri değişimleri.....	55
Şekil 4.15. Biberiyeli marinat gruplarındaki asitlik değeri değişimleri.....	55
Şekil 4.16. Dereotlu marinat gruplarındaki asitlik değeri değişimleri.....	56
Şekil 4.17. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları zamana bağlı % tuzluluk değişimleri.	60

Şekil 4.18. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları zamana bağlı % asitlik değeri değışimleri	61
Şekil 4.19. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı % tuzluluk değışimleri	61
Şekil 4.20. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları zamana bağlı % tuzluluk değeri değışimleri	62
Şekil 4.21. Kontrol grubu marinatlara ait % tuzluluk değışimleri	62
Şekil 4.22. Kekikli marinat gruplarına ait % tuzluluk değışimleri	63
Şekil 4.23. Biberiyeli marinat gruplarına ait % tuzluluk değışimleri	63
Şekil 4.24. Dereotlu marinat gruplarına ait % tuzluluk değışimleri	64
Şekil 4.25. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değışimleri.....	68
Şekil 4.26. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değışimleri.....	69
Şekil 4.27. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değışimleri.....	69
Şekil 4.28. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı peroksit değışimleri.....	70
Şekil 4.29. Kontrol grubu marinatlardaki peroksit değışimleri	70
Şekil 4.30. Kekikli marinat gruplarına ait peroksit değışimleri.....	71
Şekil 4.31. Biberiyeli marinat gruplarına ait peroksit değışimleri.....	71
Şekil 4.32. Dereotlu marinat gruplarına ait peroksit değışimleri.....	72
Şekil 4.33. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değışimleri.	77
Şekil 4.34. Plastik kaplara paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değışimleri.	77
Şekil 4.35. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değışimleri.	78
Şekil 4.36. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TBA değışimleri.	78
Şekil 4. 37. Kontrol grubu marinatlara ait TBA değeri değışimleri	79
Şekil 4. 38. Kekikli marinat gruplarına ait TBA değeri değışimleri.....	79
Şekil 4. 39. Biberiyeli marinat gruplarına ait TBA değeri değışimleri.....	80
Şekil 4. 40. Dereotlu marinat gruplarına ait TBA değeri değışimleri.....	80

Şekil 4.41. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.	86
Şekil 4.42. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.	87
Şekil 4.43. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.	87
Şekil 4.44. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat gruplarının zamana bağlı TMA-N değişimleri.	88
Şekil 4.45. Kontrol grubu marinatlara ait TMA-N değeri değişimleri	88
Şekil 4.46. Kekikli marinat gruplarına ait TMA-N değeri değişimleri	89
Şekil 4.47. Biberiyeli marinat gruplarına ait TMA-N değeri değişimleri	89
Şekil 4.48. Dereotlu marinat gruplarına ait TMA-N değeri değişimleri	90
Şekil 4.49. Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki görünüş değişimleri.....	98
Şekil 4.50. Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki kıvam değişimleri.	98
Şekil 4.51. Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki tat değişimleri.	98
Şekil 4.52. Marinasyon işlemi sonrasında marinat gruplarındaki koku değişimleri.	99
Şekil 4.53. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.....	104
Şekil 4.54. Plastik kaplarda paketlenen asetik asitli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.....	105
Şekil 4.55. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.....	106
Şekil 4.56. Plastik kaplarda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları görünüş, kıvam, tat ve koku değişimleri.....	107
Şekil 4.57. Kontrol grubu marinatların zamana bağlı görünüş değeri değişimleri.....	108
Şekil 4.58. Kekikli marinat grubu zamana bağlı görünüş değeri değişimleri.....	108
Şekil 4.59. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı görünüş değeri değişimleri.....	108
Şekil 4.60. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı görünüş değeri değişimleri.....	109
Şekil 4.61. Kontrol grubu marinatlarda zamana bağlı kıvam değeri değişimleri.....	109
Şekil 4.62. Kekikli marinat grubu zamana bağlı kıvam değeri değişimleri	110
Şekil 4.63. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı kıvam değeri değişimleri	110
Şekil 4.64. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı kıvam değeri değişimleri	111
Şekil 4.65. Kontrol grubu marinatlarda zamana bağlı tat değeri değişimleri.....	111
Şekil 4.66. Kekikli marinat grubu zamana bağlı tat değeri değişimleri	112

Şekil 4.67. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı tat değeri değışimleri	112
Şekil 4.68. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı tat değeri değışimleri	113
Şekil 4.69. Kontrol grubu marinatlarda zamana bağlı koku değeri değışimleri	113
Şekil 4.70. Kekikli marinat grubu zamana bağlı koku değeri değışimleri	114
Şekil 4.71. Biberiyeli marinat grubu zamana bağlı koku değeri değışimleri	114
Şekil 4.72. Dereotlu marinat grubu zamana bağlı koku değeri değışimleri	115
Şekil 4.73. Cam kavanozda paketlenen asetik asitli marinat grupları zamana bağlı duyusal kalite değışimleri	118
Şekil 4.74. Plastik kaplara paketlenen asetik asitli marinat grupları zamana bağlı duyusal kalite değışimleri.....	119
Şekil 4.75. Cam kavanozda paketlenen şarap sirkeli marinat grupları zamana bağlı duyusal kalite değışimleri.....	119
Şekil 4.76. Plastik kaplara paketlenen şarap sirkeli marinat grupları zamana bağlı duyusal kalite değışimleri.....	120
Şekil 4.77. Kontrol grubu marinatlardaki duyusal kalite değışimleri.....	120
Şekil 4.78. Kekikli marinat gruplarındaki duyusal kalite değışimleri	121
Şekil 4.79. Biberiyeli marinat gruplarındaki duyusal kalite değışimleri	121
Şekil 4.80. Dereotlu marinat gruplarındaki duyusal kalite değışimleri	122

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Fikret ÇAKIR

Doğum Yeri: ÇANAKKALE

Doğum Tarihi: 19.08.1978

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Su Ürünleri Fakültesi (1997-2001)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü(2001-2004)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

a) Yayınlar - SCI - Diğer

Çakır F., Çolakoğlu F., Ormancı H. B.,2008. Su Ürünleri İşleme Sektörünün Durumu. Hasat Hayvancılık Kasım-Aralık 2008. yıl: 24, sayı: 283. S:46-51. ISSN-1302-1702.

Tonguç Yayıntaş Ö., Yılmaz S., Türkoğlu, T., Arık Çolakoğlu, F., **Çakır, F.**, 2007. "Seasonal variation of some heavy metal pollution with environmental and microbiological parameters in sub-basin of Kocabas Stream (Biga, Canakkale, Turkey) by ICP-AES" *Environ. Monit. Assess* 134:321-331

Arık Colakoğlu, F., Özen, Ö., **Cakir, F.**, 2006. " Microbiological Quality of Seafood in the Dardenelles, Turkey". *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 9 (3) 425-427.

Çolakoğlu F. A., İşmen A., Özen Ö., **Çakır F.**, Yığın Ç., Ormancı H., B., 2006. Çanakkale İlindeki Su Ürünleri Tüketim Davranışlarının Değerlendirilmesi.E.U. Journal of Fisheries&Aquatic Sciences. Volume:23 ,Suppl:(1/3):387-392. ISSN 1300-1590.

Çakır F., Çolakoğlu F., Berik N., 2006. Su Ürünleri İşleyen ve Satan Yerlerde Çalışanların Sanitasyon Konusunda Bilgi Düzeyleri. E.Ü. Journal of Fisheries&Aquatic Sciences.Vol.23, suppl.(1/3):377-381

Arık Çolakoğlu.,F., **Çakır, F.**, 2004. Sarıçay Akarsuyunun Mikrobiyolojik Kalitesi. Türk Sucul Yaşam Dergisi. Yıl: 2, sayı: 3, Türk Deniz Araştırmaları Vakfı, İstanbul. s:320-327

Arık olakoğlu, F., Kőseoęlu, B., akır, F., 2004. Dardanos Plaj Suyunun Bazı İndikatör Mikroorganizmalar Açısından Aylık Değişiminin İncelenmesi. Türk Sucul Yaşam Dergisi. Yıl: 2, sayı: 3, Türk Deniz Araştırmaları Vakfı, İstanbul. s: 328-334

Arık olakoğlu, F., ardak, M., akır, F., 2003. anakkale İlinde Satışı Yapılan Midye Dolmaların Mikrobiyolojik Kaliteleri Üzerine Bir Araştırma. Gıda Dergisi, Eylül-2003

İÇ DENEYİMİ

anakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Su Ürünleri Fakóltesi Araştırma Görevlisi, 2003-...

İLETİŐİM

E-posta Adresi: fikretcakir17@yahoo.com