



Marinat Teknolojisinin Balık Tazeliği Üzerine Etkisi; Zargana Balığı (*Belone belone euxini*, Günther 1866)

Hünkar Avni DUYAR , Esra Eke Gülüm

Sinop Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Su ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümü, Sinop/Türkiye

*E-mail: had052@gmail.com

Makale Bilgisi

Alınış Tarihi:
26/09/2020
Kabul Tarihi:
08/12/2020

Anahtar Kelimeler:

Marinat
Zargana
Tazelik
Raf ömrü

Öz

Su ürünleri için marinat terimi, yenilebilir bir organik asit (genellikle asetik asit) ve tuz kullanılarak taze, dondurulmuş veya tuzlanmış su ürünlerinden yapılan yarı korunmuş ürünleri tanımlamak için kullanılır. Araştırmada taze zargana (*Belone belone euxini*, Günther 1866) balıklarından marinat yapılarak +4°C'de muhafaza edilmiştir. 170 günlük depolama süresi boyunca biyokimyasal kompozisyon, kimyasal ve duyu kaliteleri araştırılarak ürünlerin raf ömürleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Biyokimyasal kompozisyon sonuçlarına göre zargana balıklarının taze ve marinat örneklerinde ortalama ham protein değeri %14.48±0.04 - 10.21±0.32, ham yağ oranı %5.74±0.04 - 6.01±0.06, nem oranı %74.13±0.27 - 72.93±0.10, ham kül oranı %3.70±0.61 - 5.52±0.02, karbonhidrat oranı %1.95±0.24 - 5.33±0.16 ve enerji değeri 143.95±0.25 - 135.57±0.13 olarak belirlenmiştir. Zargana balıklarının depolama sonundaki ortalama pH değerleri, marine ürünler için belirtilen sınır değerler içerisinde kalmıştır. Taze zargana balıklarının ortalama TVB-N değerleri 9.33±1.87 mg/100g olarak saptanmış, depolamanın sonunda ortalama değer ise 16.80±0.81 mg/100g olarak bulunmuştur. Taze zargana balıklarının ortalama TBA değeri 0.99±0.09 mg malonaldehit/kg olarak bulunmuş, depolamanın sonunda ise 3.83±1.03 mg malonaldehit/kg olarak belirlenmiştir. TMA değeri taze balıkta 1.33±0.18 olarak bulunmuş depolama süresi sonunda 0.11±0.04 olarak tespit edilmiştir. Peroksitin değeri ise taze balıkta tespit edilememiş depolama süresince biraz artış göstermiş depolama sonunda 0.20±0.01 olarak belirlenmiştir. Depolama sonundaki ortalama değerlerin tüketilebilirlik sınırının altında olduğu tespit edilmiştir. Zargana marinatlarının 10. gün ette ve salamurada ortalama tuz değerleri sırası ile %4.71±0.28 - %8.19±0.21 iken depolamanın sonunda sırası ile %7.64±0.48 - %9.03±0.20 olduğu belirlenmiştir. Zargana marinatlarının 10. gün ette ve salamurada ortalama sirke değerleri 0.23±0.03 - 0.27±0.03 olarak belirlenmiş, depolamanın sonunda %3.15±0.06 - 5.00±0.20 olarak bulunmuştur. Duyusal analiz sonuçlarına göre zargana marinatlarının raf ömürleri 155 gün olarak belirlenmiştir. Araştırma sonucunda; sirke, tuz, kırmızı pul biber, karabiber tohumu, kimyon, şeker, sarımsak ve soğan kullanılarak yapılan marinatın balıktaki enzimlerle birlikte mevcut protein ve yağlara belirli derecede etki ederek hoş aromatik koku, beğenilen bir doku sertliği ve lezzete sahip ürünlerin oluşmasını sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca marinat yapımında kullanılan doğal katkıların antioksidan ve antibakteriyel etki göstererek ürünün tazeliğini uzattığı belirlenmiştir.

The Effect of Marinating Technology on Fish Freshness; Garfish (*Belone belone euxini*, Günther 1866)

Article Info

Received:
26/09/2020
Accepted:
08/12/2020

Keywords:

Marinade
Garfish
Freshness
Shelf life

Abstract

In this study, marinades from fresh garfish (*Belone belone euxini*, Günther 1866) were prepared and stored at +4°C. Shelf life of products was investigated by examining the biochemical composition, chemical and sensory quality during 170 days storage period. According to biochemical composition results, average crude protein value of fresh and marinated garfish was 14.48±0.04 - 10.21±0.32%, average crude fat rate was 5.74±0.04 - 6.01±0.06%, average moisture rate was 74.13±0.27 - 72.93±0.10%, average crude ash rate was 3.70±0.61 - 5.52±0.02%, average carbohydrate rate was %1.95±0.24 - 5.33±0.16 and energy value was 143.95±0.25 - 135.57±0.13 respectively. The average pH values of garfish at the beginning and the end of the storage were in the defined limit values for marinated products. The average TVB-N values of garfish was 9.33±1.87 mg/100g and at the end of the storage it was determined as 16.80±0.81 mg/100g. The average TBA values of fresh garfish was 0.99±0.09 mg malonaldehit/kg, and at the end of the storage it was determined as 3.83±1.03 mg malonaldehit/kg. TMA value was found to be 1.33 ± 0.18 in fresh fish and it was determined as 0.11 ± 0.04 at the end of the storage period. The value of peroxide could not be detected in fresh fish, increased slightly during the storage period and was determined as 0.20 ± 0.01 at the end of storage. It has been determined that the average values at the end of storage are below the consumable limit. While the average salt rate in the flesh and marinade of garfish at 10th day was 4.71±0.28 - 8.19±0.21% it was 7.64±0.48 - 9.03±0.20% at the end of the storage, respectively. While the average vinegar rates in the flesh and marinade of garfish at 10th day was 0.23±0.03 - 0.27±0.03% it was 3.15±0.06 - 5.00±0.20% at the end of the storage, respectively. According to result of the sensory analyses the shelf life of marinated garfish was 155 days. As a result of the research; It has been determined that marinades, made using vinegar, salt, red chili, black pepper seeds, cumin, sugar, garlic and onion, have a certain effect on the proteins and oils in the fish, together with the enzymes in the fish, resulting in the formation of products with a pleasant aromatic scent, a desirable texture hardness and taste. In addition, it has been determined that the natural additives used in the production of marinate show antioxidant and antibacterial effects and prolong the freshness of the product.

Atf bilgisi/Cite as: Duyar, H.A. & Gülüm, E. E., (2020). Marinat teknolojisinin balık tazeliği üzerine etkisi; zargana balığı (*Belone belone euxini*, Günther 1866). Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 6(2), 63-73.

GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz çağın bir gereksinimi olarak meslek faaliyetleri, bedensel güçten ziyade daha çok beyin gücü gerektiren bir hale gelmiş, buna bağlı olarak proteince zengin, kolay sindirilebilir gıdalara yönelim görülmüş, bilinçli beslenme alışkanlıklarının kazanılmasıyla da doymamış yağ asitlerince zengin gıdaların tüketimi kaçınılmaz olmuştur (Bayraklı ve Duyar, 2016; Bayraklı and Duyar, 2019a). Su ürünleri bu anlamda yüksek protein, doymamış yağ asitleri ve esansiyel amino asitleri içeriği nedeniyle önemli bir kaynak oluşturmaktadır (Öksüz, 2016; Bayraklı vd, 2019; Bayraklı ve Duyar, 2019b).

Balık eti diğer etlerle karşılaştırıldığında, bağ dokusunun az olması ve böylece kolay sindirilebilme özelliği bir avantaj olarak görülürken, bozulmaya karşı çok duyarlı olması önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle avlandıktan sonraki aşamalarda balık etinin hijyenik koşullar altında muhafaza edilmesi gerekmektedir (Anonim, 2005; Duyar, 2016).

Marine veya marine edilmiş balık terimi, taze, dondurulmuş veya tuzlanmış balıklardan yenilebilir bir organik asit, genellikle asetik asit ve tuzla işlenerek ve salamura, sos veya yağa konan balık kısımlarından oluşan balık ürünlerini adlandırmak için kullanılır (Meyer, 1965). Marinat, balığın ısı işlemi olmadan sirke veya organik asitler ve tuz ile muamele edilerek olgunlaştırılıp yenilebilir şekle getirilmesi işlemidir. Olgunlaştırma işlemi tamamlamış ürünler salamura, sos, krem, mayonez veya yağ ile ambalajlanarak tüketime sunulurlar. Marinatlar balık ve kabukluların asetik asit ve tuz çözeltisinde korunarak raf ömrünün arttırıldığı ve değişik tatlar kazanması amacıyla şeker ve baharatların da ilave edilerek cam kavanoz veya plastik kaplar içerisinde paketlenen ürünlerdir (Çağlak vd. 2015).

Marinatın olgunlaşması oldukça karmaşık fiziksel ve kimyasal olaylar zinciridir. Olgunlaşma ne yalnız sirke ile ne de yalnız tuzun etkisi ile gerçekleşir. Sirke ve tuz balıktaki enzimlerle birlikte mevcut protein ve yağlara belirli derecede etki ederek hoş aromatik koku ve lezzete sahip ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Ludorff and Meyer, 1973). Marinat, tuz ve sirkenin bir kombinasyonu olmakla beraber asıl koruyucu etki sirke tarafından sağlanmaktadır. Tuzun koruyucu etkisi ancak %10'luk konsantrasyondan sonra başlamaktadır. Marinatın daha uzun süre dayanması amacıyla çözeltideki asit oranının arttırılması düşünülürse de, bu durum ürünün lezzetini bozacağından pek uygun değildir (Connell, 1990). Olgunlaşma işlemi sırasında sirkenin ve tuzun bir kısmı balık dokusu tarafından alınır. Balık dokusundaki konsantrasyon

ile salamuradaki konsantrasyon eşitleninceye kadar bu işlem devam eder (Bakıcı, 1987). Marinat üretiminde kullanılan sirke, ortamın pH değerini 4.3 civarına düşürür. Böylece proteazlar için optimum pH sağlanmış olur. Bu da enzimlerin proteinleri aminoasitlere kadar parçalamasını sağlar. Oluşan bu aminoasitler marinata arzu edilen spesifik aromayı verir. Marinat yapıldıktan sonra 2-4 hafta arasında iyi bir lezzet oluşumu meydana gelir. Marinatlarda olgunlaşma balık/salamura ve tuz/sirke oranı ile ortam sıcaklığına bağlıdır (Varlık vd., 1993; Ludorff and Meyer, 1973; Bakıcı, 1987).

Sirke, birçok bakterinin büyüme aralığının altında pH düşüşüne neden olan etkili bir asitleştirici olduğundan bir gıda koruyucu olarak sirkenin uygulanması, bozulmayı önlemenin geleneksel bir yöntemidir. Tuzlama, bir balık koruma yöntemi olarak yüzyıllardır kullanılmaktadır. Sodyum klorür (NaCl), duyuşsal, işlevsel ve koruma özelliklerinden dolayı gıdalara eklenir. Ülkemizde daha çok hamsi balığı filetosundan yapılan marinat üretilmekte olup zargana balıklarına ait herhangi bir üretim yapılmamaktadır. Marinat teknolojisinin nispeten ucuz olması, taze balığın raf ömrünü artırması, kas yapısını yumuşatması, balığa değişik tat ve aroma kazandırması açısından son yıllarda tercih edilen bri ürün olmuştur (Duyar and Eke, 2009).

Türkiye’de son yıllarda soslar içerisinde hazırlanan hamsi marinatların yurt dışına ihracatı artış göstermekte olup zargana balığından henüz bu şekilde marinat üretimi yoktur. Karadeniz bölgesinde bazı balıklar taze ve dondurulmuş olarak tüketilmesine karşılık zargana balığı sadece taze olarak tüketilmektedir. Zargana balığı da gerek marinat teknolojisine işlenebilmesi gerekse bol miktarda avlanması ve lezzet açısından uygunluğu nedeniyle marinat üretiminde kullanılarak değerlendirilebilir. Hamsiye ilaveten daha önce hiç denenmemiş olan zargana balıklarının da marinata işlenebilirliğinin ve kalitesinin belirlenmesi amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırmada materyal olarak $39,741 \pm 0,259$ cm boy ve $69 \pm 0,001$ g ağırlığında 10 kg zargana (*Belone belone euxini*, Günther 1866) balığı kullanılmıştır.

Deneme Planı

Sinop ta balık satan esnaftan taze olarak temin edilen balıklar buzlu strafor kutu içerisinde denemenin kurulacağı Su Ürünleri Fakültesi laboratuvarına getirilip boy – ağırlık ölçümleri yapıldıktan sonra baş ve iç organları temizlenerek kesilmiştir. Balıktan kan ve kiri uzaklaştırmak için 1 saat buzlu suda bekletilmiş, balıklar iyice yıkanıp süzdürüldükten sonra kavanozlara yerleştirilmiştir. Marinasyon salamurası %10 tuzlulukta, %4 asitlikte olacak şekilde hazırlanmış ve her bir kavanoza 1/1 balık/salamura olacak şekilde konmuştur. Bu şekilde hazırlanan kavanozlar ürünün olgunlaşması için 10 gün +4 °C’deki buzdolabında bekletilmiştir. Süre sonunda filetoler olgunlaşma salamurasından alınıp hazırlanan muhafaza salamurasına yerleştirilmiştir. Araştırmada daha önce ön denemeleri yapılarak duyuşsal olarak en çok beğenilen formülasyon kullanılmıştır. Muhafaza salamurası; %4 asit, %10 tuz, 2 g kırmızı pul biber, 2 g karabiber tohumu, 2 g kimyon, 2 g şeker, 2 diş sarımsak, 1 baş soğan ilave edilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu salamura iyice kaynatılmış, süzülüp soğutulurak 1 lt’lik cam kavanozlar içerisine 1:1 oranında balık/salamura olacak şekilde ilave edilmiş ve marinatlar zaman geçirilmeden buzdolabına yerleştirilmiştir.

Analiz Metotları

Araştırmanın 0. günü ve sonuncu gününde bir kez olmak üzere biyokimyasal kompozisyon analizleri (ham protein, ham yağ, ham kül, kuru madde, karbonhidrat ve enerji değerleri), 10. gün kimyasal (Toplam Uçucu Bazik Nitrojen (TVB-N), Trimetilamin Azot (TMA-N), Peroksit Sayısı (POS), Tiyobarbitirik Asit Sayısı (TBA), pH) ve duyuşsal analizleri yapılmış ve bu analizler ayda bir kez olmak üzere tekrarlanmıştır. Bunlardan başka balık eti ve salamurada sirke ve tuz tayinleri de tüm örneklerde belirlenmiştir. Analizler her örnekte iki tekrar üç paralel olarak yapılmıştır.

Ham protein analizleri Kjeldahl yöntemine göre (Anonim, 1984), ham yağ analizi Soxhlet metoduna göre (Anonim, 1984), kuru madde tayini Ludorff ve Meyer (1973)’e göre yapılmıştır. Ham kül tayini (Anonim, 1984) metoduna göre yapılmıştır. Karbonhidrat analizi ve enerji hesapları Merrill ve Watt (1973)’ e göre yapılmıştır.

Üretilen ürünlerin raf ömürlerini belirlemek amacıyla, Toplam Uçucu Bazik Azot Tayini (TVB-N) Antonacopoulos tarafından modifiye edilmiş Lucke-Giedel metoduna göre yapılmıştır (Botta et al. 1984). Trimetilamin Azot Tayini (TMA-N) Boland and Paige, (1971)’e göre yapılmıştır. Araştırmada lipid oksidasyonunun derecesini belirlemek amacıyla, TBA sayısı (Tarladgis et al., 1960)’a göre yapılmıştır. Peroksit Sayısı (POS) 1000 g yağda milimol oksijen olarak ifade edilen peroksit sayısının tayini Anonim, 1990’ a göre yapılmıştır.

pH değeri (HANNA marka HI 22I pH metre ile) Curran et al., (1980)’e göre yapılmıştır. Ölçümler balık etinde 1:1 oranında saf su ile sulandırılarak yapılmıştır. Balık etindeki ve salamurada tuz miktarı tayini % cinsinden Lees, 1971’ e göre yapılmıştır. Balık etinde ve salamurada sirke tayini Schormüller, 1968’ in belirttiği titrasyon yöntemine göre hesaplanmıştır.

Duyuşsal Analiz

İşlenmiş su ürünleri duyuşsal analiz için kullanılan metod metod modifiye edilerek 7 kişiden oluşan uzman bir panelist grubu tarafından ürünler değerlendirilmiştir (Kurtcan ve Gönül, 1987). Çalışmada kullanılan değerlendirme formuna göre ürünlerin görünüş, doku, renk ve koku değerleri 10 puanlık bir hedonik skala kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Panelistlere

sunulan duyu analizi puanlama formuna göre 9-10= Çok iyi, 7-8= İyi, 5-6= Normal, 3-4= Kötü ve 1-2= Çok kötü ürünü temsil etmektedir.

İstatistiksel Değerlendirme

Bu çalışmada elde edilen verilerin ortalama \pm standart sapması (n:3) verilmiştir. Depolama süresince marinat işlemi uygulanmış ürünlerden elde edilen veriler arasındaki farkı saptamak amacı ile varyansları homojen bulunan grupların istatistiksel açıdan önemi 'One Way Anova' ve en küçük önemli fark 'LSD' uygulanarak belirlenmiştir. İstatistiksel önem seviyesi $P<0,05$ olarak kabul edilmiştir. İstatistikî analizde JMP 5.0.1. (SAS Institute Inc, NC, ABD) programı kullanılmıştır (Sümbüloğlu ve Sümbüloğlu, 2000).

BULGULAR

Biyokimyasal Kompozisyon Sonuçları

Zargana balığının taze ve marinasyon sonrası besin bileşimi analiz sonuçları tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Zargana balıklarının (*Belone belone euxini*, Günther 1866) biyokimyasal kompozisyon sonuçları

Besin Bileşimi	Taze	Marinat
Ham Yağ(%)	5.74 \pm 0.04 ^b	6.01 \pm 0.06 ^a
Ham Protein(%)	14.48 \pm 0.04 ^a	10.21 \pm 0.32 ^b
Ham Kül(%)	3.70 \pm 0.61 ^b	5.52 \pm 0.02 ^a
Nem(%)	74.13 \pm 0.27 ^a	72.93 \pm 0.10 ^b
Karbonhidrat (%)	1.95 \pm 0.24 ^b	5.33 \pm 0.16 ^a
Enerji (Kcal/100gr)	143.95 \pm 0.25 ^a	135.57 \pm 0.13 ^b

→: Satırlar arasında farklı harflerle gösterilen değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistikî olarak önemlidir ($p<0.05$).

Taze zargana balıklarının ortalama ham yağ oranı %5.74 \pm 0.04, ham protein oranı %14.48 \pm 0.04, ham kül oranı %3.70 \pm 0.61, nem oranı %74.13 \pm 0.27 olarak saptanmıştır. Marinasyon sonrası zargana balık örneklerinde ortalama ham yağ oranı %6.01 \pm 0.06, ham protein oranı %10.21 \pm 0.32, ham kül oranı %5.52 \pm 0.02, nem oranı %72.93 \pm 0.10 olarak saptanmıştır. Marinat örneklerinin protein ve nem değerlerinde bir azalma, yağ, kül ve karbonhidrat değerlerinde ise artma olduğu gözlemlenmiştir. Gruplar arasında meydana gelen fark istatistikî olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Duyusal Analiz Sonuçları

Marine edilmiş balık örneklerinin deneyimli panelistlerce yapılan duyu analizi sonuçları tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Soğuk depolanan marinat örneklerinin duyu analizi sonuçları

Depolama Süresi (Gün)	Zargana
10	13.03 \pm 0.30 ^b
40	14.00 \pm 0.00 ^a
70	14.00 \pm 0.00 ^a
100	13.17 \pm 0.20 ^b
130	11.13 \pm 0.37 ^c
155	5.97 \pm 0.93 ^d
170	*

*;↓ Duyusal değerlendirilmenin ve TBA sayısının tüketilebilirlik sınır değeri aşıldığı için analiz yapılmamıştır.

Kavanozlarda depolama aşamasında uygulanan duyu analizi sonuçlarına göre, zargana balığından yapılan marinatlar depolama başlangıcında 13.03 \pm 0.30 puanla 2. sınıf kalitede, 40. ve 70. günlerde 14.00 \pm 0.00 puanla 1. sınıf kalitede, 100. gün 13.17 \pm 0.20 puanla 2. sınıf kalitede, 130. gün 11.13 \pm 0.37 puanla 3. sınıf kalitede, 155. günde 5.97 \pm 0.93 puanla tüketim dışı kalitede olduğu tespit edilmiştir.

Taze materyal ve +4 °C'de kavanozlarda depolamaya alınan marinatların balık etindeki pH, TVB- N, TMA, TBA ve POS değerleri, tablo 3'de verilmiştir.

Zargana balıklarının ham materyalde ortalama pH 6.16 \pm 0.00 olarak belirlenmiştir. Marinatlanmış zargana etinin pH'sı 10. gün 5.48 \pm 0.01 iken, 170. günde ise 4.82 \pm 0.01 olduğu belirlenmiştir. Depolama süresince zargana marinatlarının pH değerlerinin azaldığı ve gruplar arasında tespit edilen farkın istatistikî olarak önemli olduğu ($p<0.05$) belirlenmiştir.

Tablo 3. Ham materyal ve buzdolabında (+4 °C’de) depolanan marinatların balık etindeki pH, TVB- N, TMA, TBA ve POS değerleri.

Depolama Süresi (Gün)	Zargana				
	pH	TVB-N (mg/100g)	TMA (mg/100g)	TBA (mg malonaldehit/kg)	POS (milimol O ₂ /kg)
0	6.16±0.00 ^a	9.33±1.87 ^a	1.33±0.18 ^{cd}	0.99±0.09 ^c	
10	5.48±0.01 ^b	10.73±0.47 ^{ab}	0.85±0.11 ^b	1.35±0.09 ^c	0.03±0.01 ^c
40	5.10±0.01 ^c	5.60±0.81 ^{bc}	0.66±0.29 ^b	1.30±0.07 ^c	0.10±0.0 ^b
70	5.11±0.02 ^c	11.20±0.81 ^{bcd}	1.78±0.27 ^d	4.94±1.16 ^{ab}	0.13±0.03 ^b
100	5.05±0.00 ^{dc}	11.67±0.93 ^{bcd}	0.15±0.11 ^a	6.19±0.69 ^a	0.10±0.0 ^b
130	5.00±0.01 ^d	15.87±0.93 ^{de}	1.27±0.11	3.85±0.69 ^{ab}	0.13±0.03 ^b
155	4.93±0.01 ^e	14.93±0.93 ^{ef}	0.70±0.13 ^b	2.55±0.52 ^{bc}	0.18±0.02 ^a
170	4.82±0.01 ^f	16.80±0.81 ^f	0.11±0.04 ^a	3.83±1.03 ^{abc}	0.20±0.00 ^a

↓: Her bir gruptaki sütunlarda farklı harflerle gösterilen değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir (p<0.05).

Kimyasal analizlerden TVB-N bulguları incelendiğinde 0. gün zargana balıklarının ortalama değeri 9.33±1.87 mg/100g olarak ölçülmüştür. TVB-N değeri depolamaya bağlı olarak artış göstermiş ve depolama sonunda zargana marinatında 16.80±0.81 mg/100g olarak tespit edilmiştir. Depolama süresinin TVB-N miktarları üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuş (p<0.05).

Zargana balıklarının başlangıçtaki ortalama TMA-N değerleri 1.33±0.18 mg/100g olarak saptanmıştır. Depolama sonunda ise zargana marinatlarının ortalama TMA-N değerleri 0.11±0.04 mg/100g olarak bulgulanmıştır. Depolama süresinin TMA-N miktarları üzerine etkisi zargana marinatında istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.05).

Zargana balıklarının başlangıçtaki ortalama TBA değeri 0.99±0.09 mg malonaldehit/kg olarak saptanmıştır. Kavanozlarda depolama aşamasının başlangıcında TBA değerinin depolamaya bağlı 100. güne kadar artış gösterdiği daha sonra ise azaldığı belirlenmiştir. Gruplar arasında farkın istatistiki olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0.05).

Kavanozlarda depolama aşamasında zargana marinatlarının 10. gündeki ortalama peroksit değeri 0.03±0.01 milimol O₂/kg olarak saptanmıştır. 170. günde zargana marinatlarının ortalama peroksit değeri 0.20±0.0 milimol O₂/kg olarak belirlenmiştir.

Zargana marinatında depolama süresinin POS değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli (p<0.05) bulunmuştur.

Marine edilmiş zargana balık örneklerinde yapılan analizler sonucu saptanan balık etindeki ve salamurasındaki tuz miktarları ve sirke oranları tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Soğuk Depolanan Marinat Örneklerinin Ette ve Salamurada Tuz ve Sirke oranları.

Depolama Süresi (Gün)	Tuz Miktarları (%)		Sirke Miktarı (%)	
	Ette	Salamurada	Ette	Salamurada
10	4.71±0.28 ^a	8.19±0.21 ^a	0.23±0.03 ^a	0.27±0.03 ^a
40	5.20±0.44 ^{ab}	7.17±0.27 ^a	0.26±0.02 ^a	0.60±0.0 ^b
70	6.11±0.31 ^{abc}	9.75±0.39 ^a	0.52±0.02 ^a	0.60±0.0 ^b
100	7.04±0.42 ^{abcd}	8.13±0.35 ^{ab}	0.47±0.03 ^a	0.60±0.0 ^b
130	6.63±0.39 ^{cd}	8.35±0.51 ^{ab}	0.34±0.08 ^a	0.60±0.0 ^b
155	7.16±0.13 ^{cd}	8.27±0.07 ^{ab}	2.70±0.15 ^b	4.80±0.35 ^c
170	7.64±0.48 ^d	9.03±0.20 ^b	3.15±0.06 ^c	5.00±0.20 ^c

↓: Her bir gruptaki sütunlarda farklı harflerle gösterilen değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiki olarak önemlidir (p<0.05).

Kavanozlarda depolama aşamasında zargana marinat örneklerinin etlerindeki tuz oranı 10. günde % 4.71 ± 0.28 olarak saptanmıştır. Depolama süresi sonunda zargana marinatinın etteki tuz oranları % 7.64 ± 0.48 olarak belirlenmiştir. Ette tuz miktarları üzerine depolama süresinin etkili olduğu ve gruplar arasında meydana gelen fark istatistiki olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$). Zargana marinat örneklerinin salamuradaki tuz oranı ise 10. günde % 8.19 ± 0.21 olarak bulgulanmıştır. Depolama süresi sonunda zargana marinatlarında salamuradaki tuz oranı % 9.03 ± 0.20 olarak bulunmuştur. Depolama süresinin salamurada tuz miktarları üzerine etkisinin olduğu gruplar arasında bulunan farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Kavanozlarda depolama aşamasında zargana marinat örneklerinin balık etlerindeki sirke oranları 10. günde % 0.23 ± 0.03 olarak saptanmıştır. Balık etindeki sirke oranı depolama periyoduna bağlı olarak marinat örneklerinde artış göstererek 170'inci gününde % 3.15 ± 0.06 değerlerine ulaşmıştır. Zargana marinat örneklerinin salamuradaki sirke oranları 10. günde % 0.27 ± 0.03 olarak bulunmuştur. Salamuradaki sirke oranları depolama periyoduna bağlı olarak marinat örneklerinde artış göstererek sonuncu günde % 5.00 ± 0.20 değerlerine ulaşmıştır. Zargana marinatinın et ve salamurasında sirke miktarlarının depolama süresince özellikle 130. günden sonra arttığı ve gruplar arasında belirlenen sonuçların istatistiki olarak önemli olduğu sonucuna varılmıştır ($p < 0.05$).

TARTIŞMA

Bu araştırmada Sinop ilindeki balıkçılardan temin edilen zargana (*Belone belone euxini*, Günther 1866) balıklarından marinat yapılarak $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanmış ürünlerin kalitesini ve raf ömrünü belirleyen kalite parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Gıdaların depolanmasında ürünün kalitesini belirleyen en önemli kriterin duyu analizi olduğu, duyu analizi sonuçları uygun olmayan bir ürünün tüketime sunulması uygun değildir (Happich, 1977; Duyar ve Eke, 2009; Duyar, 2016).

Aksu vd. (1997), $+4^{\circ}\text{C}$ 'de soğukta depolanan ve %10 tuz, %2 sirke oranlarında hazırlanan hamsi marinatlarının duyu özellikleri açısından depolanmanın 4'üncü ayında tüketim dışı kalitede olduğunu bildirmişlerdir. Dokuzlu (1996)'nın yapmış olduğu hamsi marinatlarının $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanması sırasında duyu özellikleri açısından 7. ayda tüketilemez hale geldiği belirtilmiştir.

Tirakoğlu (2003), Karadeniz ve Marmara'dan avlanan, dondurularak ve glaze edilerek depolanan hamsi balıklarından marine ürünler üretmek için duyu özellikleri bakımından incelediğinde Marmara hamsisinin 5. ay, Karadeniz hamsisinin ise 6. ay düşük kalite özelliklerine sahip olduğunu tespit etmiştir. Kılınç (2003), $+4^{\circ}\text{C}$ 'de 6 aylık depolama süresine sahip sardalya balıklarından yapmış olduğu marinatları incelemiş ve duyu özellikleri açısından marinatların 6. ayda tüketim dışı kalitede olduğunu belirtmiştir. Duyar ve Eke (2009), palamut ve Karadeniz hamsisinden marinat üretmişler, yaptıkları duyu analiz sonuçlarına göre palamut marinatinın raf ömrünü 130 gün, hamsi marinatinın raf ömrünü 155 gün olarak belirlemişlerdir.

Marinatlar duyu değerlendirme analizine göre sınıflandırıldığında: 14 ve üstü puan alan ürünler birinci sınıf, 13,9 - 12,0 puan alan ürünler ikinci sınıf, 11,9 - 10,0 puan alan ürünler üçüncü sınıf ve 9,9 - 6,0 puan alan ürünler dördüncü sınıf olarak adlandırılmıştır. Ürünler genel görünüş, koku, lezzet ve kıvam bakımından en az 6,0 puan almalıydılar. Araştırma sonucunda elde edilen verilere göre zargana marinatu başlangıçta 2. sınıf, 40. ve 70. günlerde 1. sınıf, 100. gün 2. sınıf, 130. gün 3. sınıf, 155. günde ise tüketim dışı kalitede olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlarımız literatür verileri ile paralellik göstermektedir.

Araştırmanın 10. gününde tüm marinat örneklerinin 2. kalitede olmasının olgunlaşmanın tam olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ludorff and Meyer (1973), olgunlaşma süresinin balık / salamura oranına, tuz / sirke oranına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Varlık vd. (1993), düşük sıcaklık derecelerinde olgunlaşma zamanının gecikmesini sardalya marinatinın sirke/tuz geçişi üzerine yaptıkları çalışmalarında $+20^{\circ}\text{C}$ 'de olgunlaşma süresinin 14 saat, $+4^{\circ}\text{C}$ 'deki depolama sıcaklığında ise olgunlaşmanın 24 saatte olduğunu bildirmişlerdir.

Yapılan çalışmada taze zargana balıklarının ortalama ham yağ oranı % 5.74 ± 0.04 , ham protein oranı % 14.48 ± 0.04 , ham kül oranı % 3.70 ± 0.61 , nem oranı % 74.13 ± 0.27 , karbonhidrat oranı % 1.95 ± 0.24 ve enerji değeri 143.95 ± 0.25 olarak belirlenmiştir. Marinasyon sonrası zargana marinatlarında ortalama ham yağ oranı % 6.01 ± 0.06 , ham protein oranı % 10.21 ± 0.32 , ham kül oranı % 5.52 ± 0.02 , nem oranı % 72.93 ± 0.10 , karbonhidrat oranı % 5.33 ± 0.16 ve enerji değeri 135.57 ± 0.13 olduğu tespit edilmiştir.

Hamsi balığının marinasyonu esnasında meydana gelen fiziksel, kimyasal değişimler üzerine yapılmış çalışmada, -30°C 'de 2 ay depolanan hamsi balıkları marinat üretimi için kullanılmıştır. 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 bildirilmiştir. 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 (Cabrer et al., 2002). Yapılan başka bir çalışmada palamut ve hamsi balıklarında marinat yapılmış, marinat sonrası palamut ve hamsinin ham protein, ham yağ, ham kül ve nem oranları sırası ile 11.45 ± 0.64 - 10.19 ± 0.04 , 22.40 ± 0.06 - 11.59 ± 0.05 , 4.76 ± 0.01 - 5.12 ± 0.02 ve 59.07 ± 0.07 - 70.75 ± 0.19 bulunmuşlardır (Duyar ve Eke, 2009). Araştırmada zamana bağlı olarak marinat örneklerinde nem ve ham protein değerlerinde azalma, ham yağ ve kül değerlerinde ise bir artma olduğu gözlemlenmiştir. Ham materyale göre marine üründeki nem değerinin düşük olmasının nedenini tuzun su tutma kabiliyetinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

Aksu vd. (1997), hamsi marinatinın başlangıç pH'sını 4.25 olarak ölçmüş 5 aylık depolama sonunda ise pH değerini 4.53 olarak belirtmişlerdir. Dokuzlu (1996), $+4\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de depolanmış olduğu hamsi marinatlarında, pH değerinin depolama başlangıcında 3.87, sonunda ise 3.98 olarak tespit etmiştir. Duyar ve Eke (2009) hamsi marinatinın başlangıç pH değerini 6.04 ± 0.01 ölçmüşler, depoama süresince pH değeri asitlenmiş ve depolamanın sonunda (170 gün) 4.59 ± 0.01 bulmuşlardır. Yine aynı araştırmacılar palamut marinatta pH değerini başlangıçta 6.18 ± 0.13 , depolama sonunda 4.21 ± 0.01 olarak belirlemişlerdir.

Gün vd. (1994), alabalık marinatlarının olgunlaşması sırasındaki pH değeri taze örnekte 6.5 iken marinyasyon sonrası pH değeri 4.32 olarak belirlenmiştir. Cabrer et al. (2002), hamsi balığının marinyasyonu esnasında meydana gelen fiziksel, kimyasal değişimler üzerine yapılmış çalışmada başlangıçtaki pH değeri 6.4 iken 2 aylık depolama sonunda pH'nın 4.2 değerine düştüğünü belirtmişlerdir. Yapar (1998), 10 haftalık depolama süresi boyunca hamsi marinatlarındaki bazı kalite değişimlerini incelemiş ve haftalık olarak pH analizleri yapmıştır. pH değeri ilk hafta 1. grup üründe 4.50, 2. grup üründe 4.55 iken 10'ncü hafta 1. grup 5.08, 2. grup ise 5.02 olarak belirlemiştir. Marine ürünlerde pH değerinin 4.1 – 4.5 olması ve 4.8'i aşmaması gerekmektedir. pH 4.8'in altında bütün gıda zehirlenmesi ve bozulması yapan bakterilerin çoğunun gelişimi önlenmektedir. Asetik asit etkisiyle pH değeri 4.3'e düşmektedir. Bu pH değeri, proteazlar özellikle de katepsin tipi enzimler için çok uygundur. Vücuda özel bu enzimlerin marinata özgü aromanın oluşumunda etkisi oldukça büyük olduğu bildirilmiştir (Rehbein and Oehlenschager, 1996; Mclay, 1972; Ludorff and Meyer, 1973; Karl and Schreiber, 1990; Tülsner, 1994).

Araştırmada taze zargana balığının pH değeri 6.16 ± 0.00 olarak belirlenirken marinat sonrası pH değerleri önemli ölçüde düşmüş (4.82 ± 0.01), pH değeri açısından ürün istenilen özelliklere uygunluk göstermiştir, yapılan diğer çalışmalarla araştırma paralellik göstermiştir. pH değeri mikrobiyal ve enzimatik aktiviteyi etkileyen önemli bir faktördür. Marinyasyon sırasında taze balığın pH değeri önemli ölçüde düşmektedir. pH'da gözlenen düşüş, kullanılan sirkenin asidik olmasına, ilk aydan itibaren tekrar yükselmeye başlaması ise ürünlerdeki uçucu azotlu bileşiklerin açığa çıkmasından kaynaklanabileceği söylenmiştir (Karl et al., 1995; Yapar, 1998).

Dokuzlu (1996), hamsi marinatlarında depolama süresince TVB-N miktarlarını ölçmüş ve depolamanın ilk 6 ayı TVB-N miktarının 9.8 mg/100 g olarak sabit kaldığını, 7. ay 11.2 mg/100 g, 8'inci ay 14 mg/100 g olduğunu belirtmiştir. Kılınç (2003), sardalya balığından yapmış olduğu marinatlarda TVB-N değerini başlangıçta 10.27 mg/100 g olarak belirlemiş $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolama sonunda TVB-N değerleri domatesli ve limonlu pastörizasyonlu ile domatesli ve limonlu pastörizasyonsuz gruplarda sırası ile 19.13 mg/100 g, 20.53 mg/100 g, 28.47 mg/100 g, 28.0 mg/100 g olarak bulgulamıştır. Duyar ve Eke (2009), hamsi balıklarının tazesinde TVB-N değeri 8.14 ± 0.47 mg/100 g, 10'uncü gün marinatta 9.33 ± 0.47 mg/100 g ve depolamanın 170'inci gününde 17.63 ± 0.77 mg/100 g olarak bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılar palamut marinatta başlangıçta 7.47 ± 0.47 mg/100 g olan TVB-N değerinin depolama süresince arttığını ve 170'inci günde 18.67 ± 0.47 mg/100 g olduğunu bildirmişlerdir.

Araştırmada taze zargana balıklarında TVB-N değeri 9.33 ± 1.87 mg/100 g iken depolama sonunda 16.80 ± 0.81 mg/100g olarak bulunmuştur. TVB-N değerlerinin literatür verilerinde olduğu gibi sınır değerlerinin altında kaldığı belirlenmiştir. Bunun temel nedeninin ise ortamın asidik yapısının ürünün bozulmasında söz sahibi olan birçok enzimatik ve mikrobiyolojik aktiviteyi durdurmasından olabileceği ayrıca kullanılan asit ve tuz miktarlarının TVB-N değerini düşürdüğü düşünülmektedir. Marine ürünlerde asetik asit etkisi ile biyokimyasal aktiviteler bloke edildiğinden depolama süresi içinde TVB-N miktarı devamlı artış gösteren sensorik değişimlere kıyasla düzensiz bir gelişim gösterebilir (Tülsner, 1994). Arık et al. (2002), marinata işlenmiş tatlı su balıklarının raf ömrünü belirlemek üzere yapmış oldukları bir çalışmada TVB-N değerleri ile ilgili benzer bulgular elde etmiş ve TVB-N değerinin bu ürünlerde kalite parametresi olarak kullanılamayacağı yönünde yorumda bulunmuşlardır. Çalışma sonucu diğer araştırmalarla benzer bulgular ortaya koymuştur.

Yapılan bir çalışmada 10 haftalık depolama süresine sahip marinatlardan %10 tuz + %2 sirke ile hazırlanan grubun başlangıçtaki TMA-N değeri 1.11 mg/100 g iken depolama sonunda 4.07 mg/100 g, %15 tuz ve %2 sirke ile hazırlanan grubun başlangıçtaki TMA-N değeri ise 1.26, depolama sonunda TMA-N değeri 3.44 mg/100 g olarak belirlenmiştir (Yapar, 1998). Dokuzlu (1996), çalışmasında $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanan hamsi marinatlarının TMA-N değerlerini başlangıçta 0.4 mg/100 g olarak bulurken, bu değeri depolama sonunda 0.8 mg/100 g olarak saptamıştır.

Kılınç (2003), $+4^{\circ}\text{C}$ 'de depolanmış olduğu sardalya marinatlarının ham materyaldeki TMA-N değerini 0.88 mg/100g olarak belirlemişken 6 aylık depolamanın sonunda domatesli ve limonlu pastörizasyonlu ile domatesli ve limonlu pastörizasyonsuz grupların TMA-N değerleri sırası ile 7.73 mg/100g, 7.77 mg/100g, 10.86 mg/100g, 10.88 mg/100g olarak tespit etmiştir. Varlık vd. (2000), hamsi balıklarından yapılmış marine köftelerin depolanması çalışmalarında başlangıç TMA-N değerini 1.85 mg/100g, 150 günlük depolama sonunda ise TMA-N değerini 2.85 mg/100g olarak belirlemişlerdir.

Yapar (1999), üç farklı konsantrasyonla hazırladığı tuzlanmış hamsi örneklerinde başlangıç TMA-N değerini 0.87 mg/100g olarak belirlemiştir, %7.5'lük tuz uygulanan grupta 7. hafta da 14.51 mg/100g'a ulaşarak sınır değeri aşılmış, 10. hafta sonunda ise %10'lük ve %15'lik gruplarda sırasıyla 4.23 mg/100g, 3.85 mg/100g TMA-N değerleri ile sınır değeri aşmamıştır.

Duyar ve Eke (2009), hamsi ve palamut marinatında TMA-N değerini araştırmışlar taze örnekte sırası ile 0.83 ± 0.12 ve 1.17 ± 0.08 mg/100g TMA-N tespit etmişlerdir. Aynı balıkların depolamaya bağlı olarak TMA-N değerlerinde

değişimler olduğunu bildirmişler depolamanın 170'inci gününde sırası ile 0.50 ± 0.13 ve 0.80 ± 0.05 mg/100g TMA-N tespit etmişlerdir. TMA değeri, taze balıkta yaklaşık 1 mg/100 g, bozulmuş örneklerde ise 8 mg/100 g'ın üzerindedir (Anonim, 1986). Araştırmada taze zargana balıklarının TMA-N değeri 1.33 ± 0.18 mg/100g iken depolama sonunda ise 0.11 ± 0.04 mg/100g olduğu tespit edilmiş ve tüketilebilirlik sınır değeri aşılmamıştır. Elde edilen sonuçların taze örneklerle göre düşük olmasının nedeni TMA-O'in depolama sırasında mikroorganizma ve enzimlerin etkisi ile TMA-N'a indirgenmesi, reaksiyonun devamında TMA-N'nda 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 kaynaklandığı düşünülmektedir (Varlık ve Yolcular 1987; Yapar, 1999). Araştırma sonuçları literatür verileriyle paralellik göstermiştir.

Yapılan bir araştırmada, %10 tuz - %2 sirke kullanılarak hazırlanan olgunlaştırma çözeltisinde marine edilen hamsi filetoalarının TBA değeri 1. haftada 1.65 mg malonaldehit kg^{-1} iken 10. haftada 2.35 mg malonaldehit kg^{-1} 'a, %15 tuz - %2 sirke ile hazırlanan olgunlaştırma çözeltisinde marine edilen hamsi filetoalarının TBA değeri 1. haftada 1.13 mg malonaldehit/kg iken 10. haftada 2.34 mg malonaldehit kg^{-1} 'a ulaşmıştır (Yapar, 1998). Duyar ve Eke (2009), hamsi ve palamut marinatında TBA değerlerini ölçmüşler taze hamside TBA değerinin 2.16 ± 0.50 mg malonaldehit kg^{-1} olarak belirlerken taze palamutta bu değeri 1.45 ± 0.23 mg malonaldehit kg^{-1} olarak bulmuşlardır. TBA değeri her iki marinattada depolama süresi boyunca artış göstermiş hamsi marinatta 130'uncu gün tüketim sınır değerini aşmıştır. Palamut marinatta ise 170'inci günde sınır değeri geçmiştir.

Çok iyi materyalde tiyobarbütirik asit sayısı 3'ten az, iyi bir materyalde 5'ten fazla olmamalıdır. Tüketilebilirlik sınır değeri 7-8 mg malonaldehit kg^{-1} arasındadır (Schormüller, 1968; 1969). Araştırmada TBA sayısı taze zargana balıklarında 0.99 ± 0.09 mg malonaldehit/kg, zargana marinatı ise 3.83 ± 1.03 mg malonaldehit kg^{-1} TBA değeriyle sınır değerinin aşılmadığı tespit edilmiş sonuçlar diğer araştırmalar ile paralellik göstermiştir.

Kılınç (2003), sardalya marinatları ile yapmış olduğu çalışmasında başlangıçta 0.83 milimol O_2/kg olan peroksit sayısını, 6 aylık depolamanın sonunda domatesli ve limonlu pastörizasyonlu, domatesli ve limonlu pastörizasyonsuz marinat gruplarında sırasıyla 3.05 milimol O_2/kg , 3.40 milimol O_2/kg , 3.20 milimol O_2/kg ve 3.42 milimol O_2/kg değerle tüketilebilirlik sınırları içerisinde olduğu belirtmiştir. Gıdalarda yağlar okside olduğu zaman kokusuz, tatsız, bileşikler olan ve tüketicilerin duyu ile saptanamayan sadece indirekt olarak acılaştırmadan sorumlu peroksitler oluşmaktadır. Çok iyi bir materyalde peroksit sayısı 2 milimol O_2/kg 'in altında, iyi bir materyalde 5'ten fazla olmamalıdır. Tüketilebilirlik sınır değeri 8-10 arasındadır (Schormüller, 1968; Ludorff and Meyer, 1973). Araştırmada zargana marinatlarının 10. günde ortalama peroksit sayısını 0.03 ± 0.01 milimol O_2/kg olarak bulunmuş, zargana marinatlarının 170 günlük depolanması sonunda ortalama peroksit sayısı 0.20 ± 0.0 milimol O_2/kg olarak tüketilebilirlik sınırları içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Bulgularımızın literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Kavanozlarda depolama aşamasında zargana marinat örneklerinin balık etlerindeki tuz oranı 10. günde 4.71 ± 0.28 olarak saptanmıştır. Depolama süresi sonunda zargana marinatlarının etteki tuz oranı 7.64 ± 0.48 olarak belirlenmiştir.

Zargana marinat örneklerinin salamuradaki tuz oranları ise 10. günde 8.19 ± 0.21 olarak bulgulanmıştır. Depolama süresi sonunda zargana marinatlarının salamuradaki tuz oranları 9.03 ± 0.20 olarak tespit edilmiştir. 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 miktarı olgunlaşma sırasında beklemeye bağlı olarak artmış ancak bu artış her iki grupta da düzenli bir artış olmamıştır. 10. hafta itibarıyla 1. grup marinatta %5.85, 2. grup marinatta ise %7.79 tuz tespit edilmiştir. Gün vd. (1994), %2 sirke+%10 tuz içeren olgunlaştırma salamurasında $+4^\circ\text{C}$ 'de depolanan alabalık marinatlarında başlangıçtaki % tuz miktarları balık etinde %0, salamurada %10.66 olarak belirlenmiş, 50 saatin sonunda %tuz miktarları balık etinde %5.932, salamurada %6.809 olarak tespit edilmiştir. Dokuzlu (1996), %4 asetik asit ve %12 tuz konsantrasyonlarında hazırladığı hamsi marinatlarını $+4^\circ\text{C}$ 'de 8 ay incelemiş ve başlangıçtaki % tuz miktarını ette %4.07, 8. ayın sonunda ise %3.95 olarak belirlemiştir.

Kavanozlarda depolama aşamasında zargana marinat örneklerinin balık etlerindeki sirke oranları 10. günde 0.23 ± 0.03 olarak saptanmıştır. Balık etindeki sirke oranı depolama periyoduna bağlı olarak marinatta artış göstererek 170'inci günde 3.15 ± 0.06 değerlerine ulaşmıştır.

Zargana marinat örneklerinin salamuradaki sirke oranları 10. günde 0.27 ± 0.03 olarak bulgulanmıştır. Salamuradaki sirke oranları depolama periyoduna bağlı olarak marinatta artış göstererek 170'inci gün 5.00 ± 0.20 değerlerine ulaşmıştır.

Cadun (2002), 1°C 'de 40 günlük depolama boyunca çimçim karides'ten yapmış olduğu marinatların bazı kalite değişimlerini incelemiş ve belli yüzdelerde sitrik asit ve tuz ile hazırlanan marine gruplarda % sirke analizlerini yapmıştır. 0. gün antimikrobiyal katkı ve katkısız marinat gruplarının % sirke miktarlarını sırasıyla %0.30, %0.52, 26'ncı günde ise sırasıyla %0.39, %0.44 olarak saptamıştır. Salamurada 0. güne ait % sirke miktarları sırası ile %0.46, %0.49, 26'ncı güne ait % asit miktarları ise %0.43, %0.55 olarak tespit edilmiştir. Dokuzlu (1996), yapmış olduğu çalışmada %4 asetik asit ve %12 tuz konsantrasyonlarında hazırladığı hamsi marinatlarını $+4^\circ\text{C}$ 'de 8 ay incelemiştir. İlk ayda %1.34 olarak ölçtüğü % asit miktarı 7. aya kadar artmış ve %1.94 değerinden 8. Ay %1.48 değere düşmüştür.

Gün vd. (1994), %2 sirke+%10 tuz içeren olgunlaştırma salamurasında $+4^\circ\text{C}$ 'de depolanan alabalık marinatlarında başlangıçtaki % sirke miktarını %0, 2 saatlik aralıklarla yapılan analizler sonucunda 50. saatte sirke miktarını ise %1.827

olarak belirtmişlerdir. Salamuradaki % sirke miktarı ilk saatte %2.059, 50. saatte %1.175 olarak tespit etmişlerdir. Yapar (1998), 10 haftalık depolama süresi boyunca hamsi marinatlardaki bazı kalite değişimlerini incelemiş ve iki farklı %10 tuz+%2 sirke (1. Grup) ve %15 tuz+%2 sirke (2. Grup) olgunlaştırma çözeltilerinde buzdolabı koşullarında ($4\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de) muhafaza ettiği ürünlerde % sirke miktarları 1. Hafta 1. grupta %0.66, 2. grupta %0.60 olarak 10. hafta ise 1. grup %1.01, 2. grup %0.98 olarak saptanmıştır. Salamurada % sirke miktarları 1. haftada 1. grup için %1.35, 2. grup %1.13 iken 10. haftadaki değerler 1. grupta %0.98, 2. grupta %1.00 olarak tespit edilmiştir.

Marinatlarda ürünün kalitesini etkileyen özellikler arasında asit ve tuz içeriği, oluşan tat yönünden önemlidir. Araştırmada balık etinde ve salamurasında tuz-sirke bulguları incelendiğinde depolama süresince tuzluluğun ve sirkenin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum diğer araştırmacıların bulguları ile paralellik göstermiş, ürünün asit ve tuz oranını ham maddenin su aktivitesi ve denatüre olmuş protein miktarının etkilediğini, salamurada tuzun olması gereken konsantrasyonun ham maddenin tazeliğine, kimyasal bileşimine, et sıklığına, asit oranına, damak zevkine, mevsime ve ürünün öngörülen depolama süresine ve muhafaza şartlarına bağlı olarak değiştiği ayrıca balık etinin tuzu absorbe etmesinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Araştırma sonuçları diğer çalışmalarla benzerdir (Mclay, 1972; Ludorff and Meyer, 1973; Meyer, 1965; Connell, 1980).

SONUÇ ve ÖNERİLER

Yarı konserve olan marinatlarda esas koruyucu asetik asit ve tuz kombinasyonudur. Bu maddelerin bakteri ve enzimler üzerindeki inhibitör etkileri konsantrasyonla artar. Amaç sadece bakteri ve enzimlerin etkisini sürdürmek değil, aynı zamanda ham maddenin tadı, dokusal ve yapısal özelliklerini yumuşatmak veya değiştirmek, böylece karakteristik bir tada ve uzatılmış ancak sınırlı bir raf ömrüne sahip bir ürün elde etmektir. Daha önce yapılan araştırmalarda hamsi, ringa, sardalya, istavrit, midye gibi su ürünleri kullanılarak marinate yapılmış ancak zargana balıklarından marinate yapımı üzerine yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Zargana balıklarından marinate üretimi ve raf ömrü üzerine yapılan bu araştırmada, duyuşal değerlendirme ve TBA değeri marinate ürünlerinin raf ömrünü belirlemiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalar ise marinatelanmış balıkların raf ömrünü uzatmaya ve tüketimini teşvik etmeye yönelik olmalıdır. Ayrıca ticarileştirilmesi gereken ürünlerde pH değerinin 4.8 I aşmaması gerektiği ve ona göre işlemlerin yapılması gerektiği gibi bir açıklama eklenebilir.

Fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik analiz sonuçları ne kadar iyi olursa olsun gıda maddelerinin kalite kontrolünde duyuşal analizler ürün hakkında karar vermede ilk sırada gelmektedir. Yapılan bu araştırmada ürünün genel görünümü dışındaki tüm duyuşal özellikler panelistler tarafından iyi olarak değerlendirilmiştir. Salamuradan kaynaklanan bulanıklık ise genel görünümde bozukluk olarak vurgulanmıştır. Gelecekteki araştırmalar, paketleme materyalinin değiştirilmesinin, damak tatlarına uygun salamura ve soslar kullanılmasının bulanıklığı önlenmesinde etkili olup olmaması üzerine yapılmalıdır.

Su ürünleri insan gıdası olarak hem taze hemde işlenmiş olarak mutlaka tüketilmesi gerek bir gıdadır. Koku ve tadı beğenilmediğinden dolayı tüketimi az olan balıklar, marinate teknolojisi ile işlenip lezzet katılmak suretiyle yeni bir alternatif ürün haline getirilebilir. Avrupa ülkelerinde beğenilerek tüketilen marinate ürünlerini ülkemizde de uygulayarak başta iç pazarda halkın beslenmesi için tüketim fazlasını ise ihraç edilerek milli ekonomiye büyük bir katkı sağlanabilir. Ekonomik değeri düşük olan balık ve kabuklu türleri marinata işlenerek katma değeri yüksek ürünler üretilmelidir. Tüm işleme teknolojileri gibi marinate teknolojisi de geliştirilmeli ve sularımızdan bol olarak avlanan türlere uygulanmalıdır.

ETİK STANDARTLARA UYUM

Yazar katkıları

Yazar H. A. D. çalışmayı planladı ve laboratuvar analizlerine yardımcı oldu. E. E. G. makalenin laboratuvar çalışmalarını yaptı ve ilk taslağını yazdı, H. A. D. istatistiksel analizleri yaparak makaleyi yazdı.

Çıkar çatışması

Çıkar çatışması: Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan ettiler.

Hayvanların Refahına İlişkin Beyan

Etik onay: Bu tür bir çalışma için resmi onay gerekli değildir.

İnsan Hakları Beyanı

Etik onay: Bu tür bir çalışma için resmi onay gerekli değildir.

KAYNAKLAR

Aksu, H., Erkan, N., Çolak, H., Varlık, C., Gökoğlu, N., Uğur, M., 1997. Farklı Asit-Tuz Konsantrasyonlarıyla Hamsi Marinatı Üretimi Esnasında Oluşan Bazı Değişiklikler ve Raf Ömrünün Belirlenmesi. Y.Y.Ü. Vet., Fak., Derg., 8(1-2)86-90.

Anonim, 1984. Official Methods of Analysis 14th. Ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA.

- Anonim, 1986. FAO Food and Nutrition Paper Manuals of Food Quality Control Food Analysis: Quality, Adulteration and Test of İdentity. Food and Agriculture Organization of The United Nations. Rome.
- Anonim, 2005. <http://www.vetgida.ankara.edu.tr/Balik.htm>. Ankara Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı.
- Arık, F., Fiedler, F., Lukowicz, M. V., Sperner, B., Stolle, A. 2002. Untersuchungen zur Haltbarkeit von be-und verarbeiteten Süßwasserfischen, Arch. Lebensmittelhyg, 52; 34-39.
- Bakıcı, İ., 1987. Tuzlu Balıklar. Balık Turşusu (Marinat). Et ve Balık Endüstrisi Dergisi. 8 (50), s. 23-29.
- Bayraklı, B., Duyar, H. A. 2016. The Effect of Freshness on Meat Color and Chemical Composition of European Anchovy, *Engraulis encrasicolus*, caught by Purse Seine in the Black Sea. Int'l Journal of Advances in Agricultural & Environmental Engg.(IJAAEE), 3(2), 2349-1523.
- Bayraklı B. Duyar, H.A. 2019a. Karadeniz’de Hamsi Ununa Alternatif Olarak Üretilen Çaça Ununun Besin Bileşenlerinin Karşılaştırılması. *Anadolu Çev. ve Hay. Dergisi*, 4(3), 545-550.
- Bayraklı, B., Duyar, H. A. 2019b. The Effect of Raw Material Freshness on Fish Oil Quality Produced in Fish Meal & Oil Plant. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 4(3), 473-479.
- Bayraklı, B., Özdemir, S. Duyar, H. A. 2019. Karadeniz’de Hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ve Çaça (*Sprattus sprattus*) Balıklarının Avcılığı ile Balık Unu-yağı İşleme Teknolojisi Üzerine Bir Araştırma. *Menba Kastamonu Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 5(2), 9-16.
- Boland, F.E., Paige, D.D., 1971. Collaborative Study of a Method for The Determination Of Trimethylamine Nitrogen in Fish. *Journal of The AOAC*, 4(3): 725-727.
- Botta, J.R., Lauder, J.T., Jewer, M. A. 1984. Effect of Methodology on Total Volatile Basic Nitrogen (TVB-N) Determinations As An Index of Quality Of Fresh Atlantic Cod (*Gadus morhua*). *Journal of Food Science*, 49,734-736.
- Cabrer, A. I., Casales, M. R. Yeannes, M. I., 2002. Physical and Chemical Changes in Anchovy (*Engraulis anchoita*) Flesh During Marination. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, Vol. 11(1):19-31.
- Cadun, A., 2002. Çimçim Karides’ten (*Parapenaeus longirostris*, Lucas,1846) Marinat Yapımı ve Kalitesi Üzerine Bir Çalışma. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 96.
- Connell, J. J., 1980. Marinades, In *Control of fish quality* 2nd ed. Torry Research Station, Aberdeen, Scotland. ISBN 0-85238-105-0. p. 102-105.
- Connell, J. J., 1990. *Control of Fish Quality*. Third Edition, Fishing News Books, 227p.
- Curran, C.A., Nicoladies, L., Poulter, R.G., Pors, J. 1980. Splipidage of Fish from Hong Kong at Different Storage Temperatures. *Trop Sci.*, 22, 367-382.
- Çağlak, E., Karslı, B., Koral, S., 2015. Effects of different processing techniques on the carpet shell (*Ruditapes decussatus* Linnaeus, 1758). *Journal of Food Safety and Food Quality* 66, Heft 5, Seiten 125–156.
- Dokuzlu, C., 1996. Marinat Hamsi Üretimi Sırasında Kullanılan Asit-Tuz Oranlarının Ürünün Mikrobiyolojik ve Organoleptik Kalitesi Üzerine Etkileri ve Raf Ömrünün Belirlenmesi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı. s. 56.
- Duyar, H.A., 2016. Su Ürünleri İşleme, Nakil, Pazarlama, Balık Halleri GTHB uygulamaları. 2023-2071 Vizyonuyla Tarım. S.242 – 261. ISBN: 978-605-85250-1-6
- Duyar, H.A., Eke, E., 2009. Production and Quality Determination of Marinade from Different Fish Species *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 8(2): 270-275.
- Gün, H., Gökoğlu, N., Varlık, C., 1994. Alabalık (*Onchorynchus mykiss*, W., 1792) Marinatında Olgunlaşma Süresinin Belirlenmesi, İ.Ü., Su Ürünleri Dergisi. 1-2.
- Happich, F. A., 1977. Informative Untersuchungen über Gewinchtsveränderungen bei der Herstellung von Fischprodukten, Arch. Lebensmittelhyg., 28: 121-160
- Karl H., Schreiber, W. 1990. Salz- und Sauregehalt von Marinaden: eine status-quo- Untersuchung, Dtsch. Lebensm. Rdsch, 9:286-288.
- Kılınc, 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.
- Kurtcan Ü, Gönül M. 1987. Gıdaların duyuusal değerlendirilmesinde puanlama metodu. *Ege Univ Müh Fak Dergisi Seri B*; 5:137-46.

- Ludorff, W., Meyer, V., 1973. Fische und Fischerzeugnisse. Paul Perey Verlag, Berlin und Hamburg. 309 p.
- McLay, R., 1972. Marinades Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station. Torry Advisory Note. No.56.
- Merrill, A.L., Watt, B.K. (1973). Energy value of Foods, basis and derivation. Agriculture research service. United States Department of Agriculture. Agriculture handbook No:74, p 2., 3. and 5.
- Meyer, 1965. Marinades. Fish as Food. Vol. 3. Processing: Part 1. Academic Pres New York San Francisco, London. p. 165-193.
- Öksüz, A., 2016. Gıda Olarak Su Ürünleri: Toplum Beslenmesi ve GTHB Uygulamaları. 2023-2071 Vizyonuyla Tarım. S.262-275. ISBN: 978-605-85250-1-6 Ankara.
- Rehbein, H., Oehlenschager, J., 1996. Fishce und Fischerzeugnisse, Krebs und Weichtiere, 395-411.
- Schormüller, J., 1968. Handbuch der Lebensmittel Chemie, Band III/2 Teil. Trierische Lebensmittel Eier, Fleisch, Buttermilch. Springer. Verlag. Berlin, Heidelberg, Newyork, 1482-1537.
- Schormüller J., 1969. Handbuch der Lebensmittel Chemie, Band IV, Fette und Lipide (Lipids), Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 872-878.
- Sümbüloğlu, K. Sümbüloğlu, V., 2000. Biostatistics. pp.:269. Hatipoğlu Yayınları, Ankara.
- Tarladgis, B.G., Watts, B.M., Younathan, M.T., 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.
- Tırakoğlu, T., 2003. Farklı Yöntemlerle Depolanan ve Marinat Hamsi Üretiminde Kullanılan Hamsinin Tazeliğinin Ürünün Mikrobiyolojik ve Organoleptik Kalitesi Üzerine Etkilerinin Saptanması. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, s. 49.
- Tülsner, M., 1994. Fischverarbeitung. Bd.1- Rohstoffeigenschaften von Fisch und G Grundlagen der Verarbeitungsprozesse, Behr's Verlag, Hamburg. 224.
- Varlık, C., Gökoğlu, N., Gün, H., 1993. Marinat Üretiminde Sıcaklığın Sirke/Tuz Geçişi Üzerine Etkisi. Gıda. 18 (4), s. 223-228
- Varlık, C., Yolcular, H., 1987. Dondurulmuş Lüfer ve Hamsinin Depolanması. Gıda Sanayi. 2:39-42.
- 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.
- Yapar, A., 1999. Üç Farklı Tuz Konsantarasyonu Kullanarak hazırlanan Tuzlanmış Hamsi (*Engraulis encrasicolus*)'ler de Kalite Değişimi. Türk J. Vet. Anim. Sci. 23. 441-445.