

SARDALYA BALIĞININ, [*Sardina pilchardus* (W.1792)] SOĞUKTA DEPOLANMASI SIRASINDA YAĞINDA OLUŞAN DEĞİŞİMLERİN İNCELENMESİ¹

INVESTIGATION OF THE CHANGES IN OIL OF SARDINE, *Sardina pilchardus*, (W.1792) STORED IN COLD¹

Özkan ÖZDEN², Nalan GÖKOĞLU²

²Istanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Laleli, İSTANBUL

ÖZET: Bu çalışmada, yağlı bir balık olan sardalya balığının (*Sardina pilchardus*, W. 1792) soğukta depolanma süresi içinde yağında oluşan değişimlerin incelenmesi ve balık bozulmasında yağın öneminin ortaya konması amaçlanmıştır. Soğukta depolama sırasında örneklerde yağ miktarı (%), peroksit sayısı (PE), tiyobarbiturik asit sayısı (TBA), serbest yağ asitleri yüzdesi (FFA) ve iyot sayısı tayinleri yapılmıştır.

Sonuç olarak; sardalya balığının soğukta saklanması sırasında yağının artan bir otooksidasyona uğradığı saptanmıştır.

ABSTRACT: The aim of this study was to investigate the changes occurring in the oil of sardine which is an oily fish during the cold storage and to realise the importance of fish oil in the fish deterioration.

During the cold storage, peroxide value (PE), tiobarbituric acid value (TBA), free fatty acids (%) and iodine value analyses were performed in the samples.

At the end of study, it was determined that the oil of sardine exposed to autooxidation during the cold storage.

GİRİŞ

Beslenmemizde önemli bir protein kaynağı olan su ürünlerinin besin bileşimi yanında içerdikleri yağın beslenme fizyolojisi yönünden önemli olması, bakımından da önümüzdeki yıllarda bu ürünlerin tüketim eğilimini yükseltecektir.

Balık bozulmaya karşı son derece hassas olan bir gıda maddesidir. Bu özelliği nedeniyle avlandığı andan itibaren fiziksel ve çevresel faktörlerden süratle etkilenir. Bu durumda avlanmayı takiben kısa süre içerisinde tüketilmeli veya uygun koşullarda muhafaza edilerek tüketiciye en iyi kalitede ulaştırılması sağlanmalıdır.

Balığın ana öğelerinden biri de yağ içeriğidir. Balık protein miktarı, balık türünden türüne oldukça sabit olduğu halde yağ miktarı özellikle yağlı ve yağsız balıklar arasında büyük değişimler gösterir. Balık kaslarının yağ miktarı %1-25 arasında değişir (LUDORFF ve MEYER, 1973; REICHWALD, 1976).

Balığın beslenme şekline, besinlerin türüne, biyolojik yapısına, yaşına ve su sıcaklığına bağlı olarak yağ miktarı değişebileceği gibi seksüel olgunluğa, yumurtlama dönemine, avlanma zamanına ve yaşam ortamına bağlı olarak da değişir (LUDORFF ve MEYER, 1973; REICHWALD, 1976; LOHS ve KAMPKE, 1980).

Balık yağı diğer hayvansal yağlara göre yüksek oranda doymamış trigliseritlerden meydana gelmiştir (LUDORFF ve MEYER, 1973; MOFFAT ve ark., 1993). Balık yağları %20 oranında doymuş yağ asitlerini %80 oranında doymamış yağ asitlerini içerir (KIETZMANN ve ark., 1969). Balıklardaki çok doymamış yağ asitlerinin %25-30 oranında olduğu bildirilmiştir (ACKMANN, 1988).

Balık bozulmasının en önemli kısmı balığın yağında oluşur. Bu değişimler özellikle acılaşıma şeklinde olup yağlı balıklarda daha çok görülür (KIETZMANN ve ark., 1969).

¹ Bu makale Özkan ÖZDEN'in Yüksek Lisans Tezinden Alınmıştır.

Yağlarda dekompozisyon ve bozulma olayları, sadece ve doğrudan doğruya yağda cereyan etmez. Bu olaylar yağın oluşturduğu bitkisel ve hayvansal dokular içerisinde veya yağın bulunduğu besin ürünleri içerisinde de cereyan eder. Bu nedenle bozulan yağ ve aynı zamanda bulunduğu ürün tüketilebilme özelliklerini kaybederek lezzetsiz bir hal alır. Yağların bozulması sonucu üründe 5 farklı değişim görülür (BAKICI, 1981).

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| 1. Lezzet ve koku değişimi | 4. Aldehit oluşumu |
| 2. Asitlik değişimi | 5. Keton oluşumu |
| 3. Peroksit oluşumu | |

Yağlarda oluşan bozukluklar iki grup altında toplanır.

1. Hidrolitik değişiklikler
2. Oksidatif değişiklikler

Oksidatif Değişimler: Bu tip değişiklikler yağlarda genel bir değişme tipidir ve "acılaşma" adını alır. Yağ molekülüne lipoksidaz enzimi veya havanın oksijeninin etkisiyle oluşur (BAKICI, 1981).

Bilindiği gibi yağlar gliseritlerin kompleks bir karışımı olup gliserinin doymuş ve doymamış yağ asitleri ile kombinasyonundan meydana gelmektedir. Doymamış yağ asitleri adi sıcaklıkta ve şartlarda hava oksijeni ile oksidasyona uğramaktadır. Hava oksijeni ile oksidasyonda doymamış tek karbonlu zincire oksijenin katılması hidroperoksit ara ürünü üzerinden geçer. Yüksek doymamış karbon zincirindeki oksidasyonda ise çift bağlar ikiden fazla metilen grubu bağlayacak şekilde ayrılmakta ve iki metilen grubuna ayrıldığından daha kolay okside olmaktadır. Acılaşmış yağların karakteristik lezzet ve kokularının hidroperoksitlerden ve bozunma ürünlerinden ve oluşan diğer maddelerden ileri geldiği saptanmıştır. Doymamış yağ ve yağ asitlerinin oksidasyonu sırasında çok yavaş bir değişme olsa dahi saptanabilecek ilk değişiklik redoks potansiyelinde olmakta ve sonra peroksit değerinde yükselme görülmektedir. İkinci basamakta yani oksidasyon olayının daha da ilerlemesi ile peroksitler bozularak aldehit ve ketonlara dönüşürler yağlarda asıl acılaşma yani ransidite denilen değişim budur. Oksidatif değişiklikte doymamış yağ asitlerinin çift bağlarının bulunduğu yerlerde önce ve çabuk geçici olan moloksit denilen ve çok hızlı gelişen maddeler, sonra da bunu izleyen peroksit ve daha sonra da yağ zincirinin bu noktasında koparak iki ucunda aldehit bulunan bileşikler meydana gelir. Böylece yağ molekülü çift bağ yerinden koparak bir yağ molekülü iki aldehite ayrılır (BAKICI, 1981).

Oksidasyon reaksiyonunun oluşumunda atmosferin O_2 'i önemli rol oynar. Sürecin ilerlemesi ile reaksiyon hızı artar. Otoksidasyonun hızı farklı faktörlere bağlıdır. Bunu özellikle etkileyen faktörler yağların doymamışlık durumu, yüksek sıcaklık, ışık ve nemdir. Başka maddeler de oksidasyonu artırıcı etkide bulunurlar.

Balıktaki yağ oranının oksidasyon hızı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu bildirilmektedir (BELTRAN ve MORAL, 1990). Yağ oranı az olan balıkların yüksek oranlara göre daha uzun süre muhafaza edilebileceği saptanmıştır (BİNGÖL, 1980).

Yağın okside olması ile protein ve vitaminlerde bozulma görülmektedir, bunun sonucunda tad ve aromanın değiştiği, kalite ve beslenme değerinde azalmanın olduğu belirlenmiştir (BELTRAN ve MORAL, 1990).

Bu çalışmada, yağlı bir balık olan sardalya balığının *Sardina pilchardus* (WALBAUM, 1792) soğukta saklanma süresi içerisinde yağında oluşan bozulmaların incelenmesi ve bunun depolama süresine etkisiyle balık bozulmasında yağın öneminin ortaya konması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOD

Materyal

Araştırmamızda materyal olarak kullanılan sardalya balıkları *Sardina pilchardus* (WALBAUM, 1792) İstanbul Büyükşehir Belediyesine ait olan balık halinden 22/06/1995 tarihinde temin edilmiştir. Örnek olarak ortalama $14,96 \pm 0,53$ cm uzunlukta ve $30 \pm 1,03$ gr ağırlığında toplam 15 kg sardalya balığı alınmıştır. Balıkların derhal iç organları ve baş kısımları uzaklaştırılmıştır. Temizleme işlemi esnasında balıklar 300 gr/kg fire vermiştir. Temizlenen balıklar strafor kutuya yerleştirilerek ve üzerleri buzla örtülerek laboratuvara getirilmiştir. Örnekler depolamadan önce dikörtgen biçiminde fazla derin olmayan alüminyum kutulara (500 gr.balık/kutu) yerleştirilmiş ve daha sonra $+4^\circ C \pm 1$ sıcaklık ve %95-97 bağıl neme sahip soğuk depoya bırakılmıştır.

Metod

Örneklerin, laboratuvara getirilir getirilmez ve depolama süresince gün aşırı olmak üzere analizleri yapılmıştır. Örneklerde yağ miktarı (%), peroksit sayısı (PE), tiobarbitürik asit sayısı (TBA), serbest yağ asitleri yüzdesi (FFA) ve iyot sayısı ölçümleri yapılmıştır. Denemeler iki paralelli olarak yürütülmüştür.

Yüzde yağ miktarı GERBER-KÖHLER'in rutin yöntemiyle, peroksit tayini ise HADORN ve arkadaşları tarafından modifiye edilmiş WHEELER yöntemi ile yapılmıştır (LUDORFF ve MEYER, 1973). TBA deneyi VARLIK ve ark. (1993)'nce belirtilen yöntemle göre MILTON ROY SPECTRONIC 1201 spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. İyot sayısı ANONYMOUS (1986)'a göre belirlenmiştir. FFA indisi BIEGLE (1960)'a göre yapılmıştır. FFA analiz sonuçları oleik asit cinsinden verilmiştir.

TARTIŞMA ve SONUÇ

Balık eti, otoliz, oksidasyon ve mikrobiyolojik yollarla bozulmaktadır (ALPERDEN, 1993). Bu bozulmalar sırasında balığın yapısında bazı değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimlerin en önemlisi ise yağlarında oluşan acılaştırma.

Çalışma ile ilgili bulgular Çizelge 1'de görülmektedir. Haziran ayında avlanmış olan sardalya balıklarının ortalama yağ miktarı %14,14 olarak bulunmuş, olup bu sonucun aşağıdaki verilerle dönem itibariyle uyum sağladığı görülmektedir.

BELTRAN ve MORAL (1990) yağ oranını Mart ayında yakalanan sardalyalarda %5,1 Haziran ayında yakalananlarda %10,9 olarak tespit etmişlerdir. Bu tip balıkların kimyasal kompozisyonunun mevsimsel olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunda şekillenen ilk ürünler peroksitlerdir. Bu bakımdan acılaştırmada başlangıçta oluşan safhalarda yeni oluşan peroksitlerin saptanmasıyla ilk safhalarda duyuşal olarak hissedilmeyen acılaştırmayı peroksit değerinin saptanmasıyla ortaya koymak mümkündür. Bu nedenle yağlarda acılık deneyleri arasında çabuk uygulanabilen bu yöntemin önemli bir yeri olduğu kabul edilmiş ve bir çok ülkede acılığının saptanmasında standart bir yöntem olarak analiz yöntemleri arasında yer almıştır (BAKICI, 1981).

Çizelge 1. Sardalyaların +4°C'de depolanması sırasında yağında oluşan değişimleri gösteren analiz sonuçları

| DEPOLAMA SÜRESİ | PEROKSİT SAYISI (milimol O ₂ /kg.) | TBA SAYISI (mg./kg. malonaldehit) | FFA (%) | İYOT SAYISI |
|-----------------|---|-----------------------------------|---------|-------------|
| 0 GÜN | 2,12 | 1,39 | 0,53 | 155,05 |
| 2 GÜN | 7,80 | 3,04 | 0,63 | 153,00 |
| 4 GÜN | 24,80 | 3,35 | 1,29 | 152,79 |
| 6 GÜN | 24,98 | 5,27 | 1,82 | 146,46 |
| 8 GÜN | 26,40 | 5,94 | 2,37 | 141,82 |
| 11 GÜN | 27,05 | 6,44 | 2,72 | 137,29 |

Çalışmada saptanmış olan peroksit değerleri taze örneklerde 2,12 milimol O₂/kg iken depolama süresince artarak 11. günde 27,05 milimol O₂/kg. düzeyine ulaşmıştır.

Peroksit değeri 2 milimol O₂/kg. nin altında olan balık çok iyi, 5 milimol O₂/kg. a kadar olanları iyi olarak sınıflandırılmakta ve tüketilebilirlik sınırının 8-10 milimol O₂/kg.dan fazla olmaması gerektiği belirtilmektedir (SCHORMÜLLER, 1968; LUDORFF ve MEYER, 1973; VARLIK ve ark., 1993). Buna göre örnekler peroksit değeri bakımından tüketilebilirlik sınırını 2. günden itibaren aşmıştır.

Thiobarbitürik asit (TBA) deneyi yağ ve yağ içeren gıda maddelerinin oksidasyon derecesinin kantitatif olarak saptanmasında kullanılır. Deney doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucu meydana gelen malonaldehitin, TBA ile ısıtılması sonucu kırmızı rengin meydana gelmesi ilkesine dayanır. Diğer bozulma işaretlerine nazaran duyuşal değerlendirme ile iyi bir korelasyon verdiği belirtilmektedir (BAKICI, 1981).

Yapmış olduğumuz çalışmada sardalya balıklarının TBA değeri depolanmanın ilk gününde 1,39 mg./kg. malonaldehit iken 11. günde 6,44 mg./kg. malonaldehit'e ulaştığı belirlenmiştir.

SCHORMÜLLER (1969) çok iyi materyalde TBA sayısının 3'ten az, iyi bir materyalde 5'den fazla olmaması gerektiğini belirtmiştir.

Buna göre örneklerin 6. günden itibaren (6. günde 5,28 mg./kg. malonaldehit) tüketilebilirlik sınırını aştığı görülmektedir.

MENDELHALL (1972)'nin içi temizlenmiş balıkların soğukta depolanması üzerine yapmış olduğu araştırmada 1. gün de 1,6 mg./kg. malonaldehit olan TBA sayısının 11. güne kadar 4,8 mg./kg. malonaldehitte yükseldiğini tesbit etmiştir.

BAKICI (1981) yapmış olduğu çalışmada, duyuşal olarak çok taze olduklarını saptadığı örneklerin TBA sayılarının 4,30 mg./kg. dan daha yüksek değer göstermediklerini bayat durumdaki örneklerin TBA sayılarının ise 5 mg./kg.'dan fazla olduklarını tesbit etmiştir.

KUNDAKÇI (1982), haskefal ve sazanlar üzerinde yapmış olduğu çalışmada TBA değerinin 3 mg./kg. malonaldehit'e ulaşmasının balık etinin zayıf kaliteli olarak nitelenmesi için yeterli görüldüğünü belirtmiştir. KUNDAKÇI (1983) diğer bir çalışmada yenilebilirlik düzeyinin üst sınırını 4mg./kg. malonaldehit olarak belirtmiştir.

KUNDAKÇI (1986)'ya göre depolama öncesi bekleme süresinin TBA değerleri üzerine etki ettiğini belirtmiştir. Bu çalışmada depolamanın başlangıcındaki kefallerin TBA değerlerini 0,07-0,73 mg/kg malonaldehit olarak saptamıştır.

NUNES ve ark. (1992)'nin yapmış oldukları çalışmada sardalya balığının buzda depolanması sırasındaki TBA değerlerini 0 gün 0,08 mg/kg., 2 gün 5 mg/kg., 5 gün 7 mg/kg., 7 gün 8 mg/kg. ve 9 gün 7 mg/kg. olarak tespit etmişlerdir.

Yapmış olduğumuz çalışma sonuçları genelde literatür verileri ile uyum sağlamaktadır.

Uzun süreli depolama sırasında enzimatik aktivite nedeniyle yağlarda serbest yağ asitleri (FFA) düzeyi artar. Bu da gıdanın kalite kaybına sebep olur (KONİNG ve MOL, 1992). Çalışma örneklerinin FFA yüzdesinde peroksit sayılarında olduğu gibi depolama süresince artış göstermiştir. Taze örneklerde %0,53 olan FFA değeri 11. günde %2,722 olmuştur.

YILDIZ (1995) balık yağlarındaki FFA sayılarının %2,5 değerini geçmesiyle tüketilebilirlik sınır değeri ni aştığını belirtmektedir. Buna göre örneklerimiz FFA değeri itibariyle tüketilebilirlik sınırını 8. günden itibaren aşmıştır.

KUNDAKÇI (1986)'nin yapmış olduğu çalışmada kefal ve lüferdeki FFA oranlarını %1,05 ile %2,15 arasında değişmekte olduğunu belirtmiştir.

İyot değeri 100 gr. yağ tarafından bağlanan iyotun gram olarak miktarıdır. Yağın doymamışlık derecesinin ölçüsüdür. Doymamışlık dercesi arttıkça yağın bağladığı iyot miktarı da artar (ANON, 1974).

Yapmış olduğumuz araştırmada doymamışlığın bir ölçüsü olan iyot sayısı taze balıkta 155,05 iken depolama boyunca düşerek 11. gün 137,29 değerine inmiştir.

Balık yağlarındaki iyot sayısı doymamışlık derecesine göre 100-190 arasında değişir. Sardalya balık yağlarının ise 160-180 arasında iyot sayısı içerdiği belirtilmektedir (ANON, 1974).

Karboksil grubuna yakın çift bağlara iyotun iyi bir şekilde bağlanamamasından dolayı pratikte bulunan iyot değerinin teorikte verilen değerden düşük olduğu belirtilmektedir (ANON, 1974). Çalışmamızda bulduğumuz iyot değerinin belirtilen değer in altında kalmış olması bu sebebe bağlanabilir.

Sonuç olarak; sardalya balığının soğukta (+4°C) saklanması sırasında yağının ivmesel olarak artan bir otooksidasyona uğradığı saptanmıştır. Depolamanın ilk 6 gününde oksidasyonun çok yavaş gelişmekte olduğu, 6. günden sonra ise hızlandığı ve bunun da balığın tüketilebilirlik niteliğini etkilediği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- ACKMANN, R.G. (1988): Concerns for Utilization of Marine Lipids and Oils. *Food Technology*, s.151-160.
- ANONYMOUS (1974): *Fisheries Chemistry. Textbook for High School.*, s.125, Overseas Technical Cooperation Agency. Japan.
- ANONYMOUS (1986): Hayvansal ve Bitkisel Yağlarda İyot Sayısı Tayini TS 4961.
- ALPERDEN, İ. (1993): Et ve Su Ürünleri Mikrobiyolojisi. Gıda Sanayinde Mikrobiyoloji ve Uygulamaları. Marmara Araştırma Merkezi Gıda ve Soğutma Teknolojileri Bölümü TÜBİTAK Gebze-Kocaeli. s.101-119.
- BAKICI, İ. (1981): İstavritlerde Soğuk Muhafaza Süresince Meydana Gelen Sensoriel Değişikler ve Peroksit ve TBA Bulgularının Değerlendirilmesi Üzerinde Çalışmalar. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Besin Kontrolü ve Teknolojisi Bilim Dalı Uzmanlık Tezi.
- BELTRAN, A. ve MORAL, A. (1990): Gas Chromatographic Estimation of Oxidative Deterioration in Sardine During Frozen Storage. *Lebensm. -Wiss. und.-Technol.*, 23, s.499-504.
- BIEGLE, P. (1960): *Fischwaren-Technologie. Band V.* s.873-874 Verlag "DER FISCH" Clara BAADER Lübeck.
- BİNGÖL, Ş. (1980): Su Ürünlerinin Soğuk Hava Depolarında Muhafaza Koşulları. Türkiye'de Soğuk Hava Deposu Varlığı ve Soğuk Teknolojisi Konusunda Bilgiler. Ege ve Marmara Bölgelerindeki İşletmelere İlişkin Araştırma Bulguları MPM Yayınları 232 ANKARA s.107.
- KIETZMANN, U.; PRIEBE, K.; RAKOU, D., REICHSTEIN, K. (1969): *Seefisch als Lebensmittel.* Paul Parey Verlag Hamburg-Berlin. s.63-79, 99-100.
- KONING, A.J. ve MOL, T. (1992): The Free Fatty Acid Content of Fish Oil, Part III.: The Influence of Different Variables on Free Fatty Acid Formation during Storage of Anchovy Oil at 25°C. *Fat. Sci. Technol.* 94 jargang Nr:12, s.453-456.
- KUNDAKÇI, A. (1982): Haskafal (*Mugil cephalus* L.) ve Sazan (*Cyprinus carpio* L.) Balıkların Dondurularak Saklanması Sırasında Lipidlerindeki Değişimler. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 19/3. s.231-249.
- KUNDAKÇI, A. (1983): Dondurularak Saklanan Sazanlardaki Oksidatif Bozulma Üzerine İşleme ve Ambalajlamanın Etkisi. III. Gıda ve Beslenme Sempozyumu Tebliğ Özetleri 10-14 Ekim 1983 İSTANBUL.
- KUNDAKÇI, A. (1986): Dondurma Öncesi Süre-Sıcaklık İlişkilerinin Donmuş Haskafal ve Lüfer Kalitesine Etkileri. Gıda Sanayii Araştırma Geliştirme 86 Sempozyumu 4-6 Kasım 1986-İZMİR.
- LOHS, P. ve KAMPKE, G. (1980): Beitrag zur Histamin problematik bei Fischen und Fischerzeugnissen unter besonderer, Berücksichtigung weniger bekantter Fischarten. *Nahrung.* 24(3), s.255-264.
- LUDORFF, W.; MEYER, V. (1973): *Fische und Fischerzeugnisse.* Paul Parey Verlag. Hamburg-Berlin, s.174-175, 181-183, 191.
- MENDENHALL, V.T. (1972): Oxidative Rancidity in Raw Fish Fillets Harvested From The Gulf of Mexico. *Journal of Food Science*, Volume 37, s.547-550.
- MOFFAT, C.F.; ALISTER, S.; HARDY, R.; ANDERSON, S.R. (1993): The Production of Fish Oils Enriched in Polyunsaturated Fatty Acid-Containing Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 70(2), s.133-138.
- NUNES, M.; BATISTA, I.; MORAO de CAMPOS, R. (1992): Physical, Chemical and Sensory Analysis of Sardine (*Sardina pilchardus*) Stored in Ice. *J. Sci. Food Agric* 59, 37-43.
- REICHWALD, I. (1976): *Chemie der Fischlipide. Fette Seifen Anstrichmittel Nr. 8,* s.328-334.
- SCHORMÜLLER, J. (1968): *Handbuch der Lebensmittel Chemie, Band III/2 Teil. Tierische Lebensmittel Eier, Fleisch, Buttermilch.* s.1341-1397. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York.
- SCHORMÜLLER, J. (1969): *Handbuch der Lebensmittel Chemie, Band IV. Fette und Lipoide (LIPIDS).* Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-Newyork. s. 872-878.
- VARLIK, C.; UĞUR, M.; GÖKOĞLU, N.; GÜN, H. (1993): Su Ürünlerinin Kalite Kontrol İlike ve Yöntemleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No.17., s.6, 9, 30, 32. İSTANBUL.
- YILDIZ, M. (1995): Soğuk Depolamanın Gökkuşaağı Alabalığının (*Oncorhynchus-mykiss*, L. 1758) Protein ve Yağ Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Programı Doktora Tezi.