

KARABAŞ (*Lavandula stoechas*) VE MELİSA (*Melissa officinalis* L.) BİTKİ EKSTRELERİNİN HAMSİ (*Engraulis encrasicolus*) FİLETOSU ÜZERİNDEKİ ANTİMİKROBİYAL VE ANTİOKSİDAN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ¹

*Investigation of Antimicrobial and Antioxidant Effects of French Lavender (*Lavandula Stoechas*) and Lemon Balm (*Melissa Officinalis* L.) Plant Extracts on Anchovy (*Engraulis Encrasicolus*) Fillets*

Rana ÖZTEKİN KAHRAMAN
Avlama ve İşleme Anabilim Dalı

Fatih ÖZOĞUL
Avlama ve İşleme Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, melisa ve karabaş otu bitki ekstralarının (% 1) vakum paketlenmiş hamsi filetosunun 2 ± 1 °C'de 11 gün depolanması süresince kimyasal değişimlerine etkisi incelenmiştir. Karabaş otu ekstresinin uygulanması balık filetosunda daha düşük TVB-N içeriğine yol açmıştır. Bütün gruplar için PV ve TBA değerleri depolama süresince sırasıyla 6 meq O₂/kg ve 0.3 MA/kg'ın altında kalmıştır. Ekstre uygulaması depolamanın 7. ve 9. gününde FFA değerinde önemli düşüşlere yol açmıştır. Çalışma sonucunda % 1 dozunda uygulanan melisa ve karabaş otu bitki ekstralarının hamsinin raf ömründe iki günlük bir artış sağlayarak balık kalitesini koruduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Melisa, karabaş otu, hamsi, antimikrobiyaller, antioksidanlar

ABSTRACT

In the present study, chemical changes in vacuum packaged anchovy fillets treated with french lavender and lemon balm at doses of 1% at 2 ± 1 °C were investigated during 11 days of storage. Fish treated with french lavender extract had lower TVB-N content than other groups. During storage periods, PV and TBA content of all fish samples were below 6 meq O₂/kg and 0.3 MA/kg, respectively. French lavender and lemon balm extract resulted in significant decreases in FFA content of fish at 7 and 9 days of storage. Study results showed that treatment of fish with french lavender and lemon balm at doses of 1% increased shelf life for 2 day and keep fish quality.

Key Words: French lavender, lemon balm, anchovy, antimicrobials, antioxidants

Giriş

Dünya nüfusunun her geçen gün hızla artması, sınırlı olan besin kaynaklarının daha verimli ve etkin kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Günümüzde dünyada insanların sadece doyurulmasının değil, buna ek olarak dengeli bir şekilde beslenmesinin de önemli bir konu olduğunun farkına varılmıştır. Günümüzde gıda maddesinin hijyenik ve ekonomik olmasının yanı sıra, protein,

¹ Aynı başlıklı Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

yağ, karbonhidrat, vitaminler ve mineral maddelerini dengeli biçim ve oranda içermesi de istenmektedir. Bu isteğe cevap veren gıda maddelerinden en önemlisi su ürünleri olup, bu gıda grubu içinde de ilk sırayı balık almaktadır (Varlık ve ark., 2004; Anonim, 2015).

Balık zengin besin içeriğinden dolayı, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde değeri bilinen önemli gıda kaynaklarından biridir. Balık yağları, esansiyel yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitlerini (PUFA) bulundurduğundan insan sağlığı açısından önemlidir (Kuş, 2012). Tüketiciler daha çok sağlıklı, kaliteli, doğal ve taze su ürünlerini talep etmektedir. Bu nedenle depolama süresince balığın tazeliğini ve kalitesini korumak önem arz etmektedir. Özellikle, yağlı balıkların kalitesinin azalmasında ve bozulmasında lipit oksidasyonu önemli rol oynamaktadır (Kenar, 2009).

Bitki yağları ve ekstraları, uskumru (Banerjee, 2006, Erkan ve ark., 2010, Özoğul ve Balıkçı, 2012), sardalya (Özoğul ve ark., 2010; Kenar ve ark., 2010), alabalık (Kuş, 2012), yılan balığı (Özoğul, 2012), hamsi (Çetinkaya, 2011), sardalya (Serdaroğlu ve Felekoğlu, 2003), gibi birçok balık türlerinde antioksidan ve antimikrobiyal madde olarak kullanılmıştır. Karabaş otu ve melisa bitkilerinin antioksidan ve/veya antibakteriyel aktivitesi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Fakat bu bitkilerin balık filetosu üzerindeki etkisi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı; karabaş otu (*Lavandula stoechas*) ve melisa (*Melissa officinalis* L.) bitki ekstralarının soğukta depolanan vakum paketlenmiş hamsi filetosu üzerindeki antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin; kimyasal (TBA, TVB-N, FFA, PV,) analizler yapılarak incelenmesidir.

Materyal ve Metot

Materyal

Çalışmada bitkisel materyal olarak melisa (*Melissa officinalis* L.) ve karabaş (*Lavandula stoechas*) kullanılmıştır. Karabaş otu ve melisa 2013 mart ayında taze olarak temin edilmiştir. Çalışmamızda kullandığımız hamsi (*Engraulis encrasicolus*) ise Mart 2013 tarihinde taze olarak Çanakkale boğazından temin edilmiştir. Balıklar avlanır avlanmaz buz içerisinde 24 saat süresinde Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi İşleme Teknolojileri Laboratuvarına ulaştırılmıştır.

Metot

Su Buharı Distilasyonu

Ayıklanmış, kurutulmuş karabaş ve melisa bitkilerinden 100 g alınarak, 2000 ml'lik balona yerleştirilmiştir. Daha sonra örnek üzerine 1000 ml saf su eklenerek 4 saat süreyle distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Bitkilerden Doğal Antioksidan Ekstraksiyonu

Bitkilerden doğal antioksidan ekstraksiyonu için solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bitkilerden doğal antioksidan ekstresi elde etmek amacıyla su buharı distilasyonu ile esansiyel yağlarından arındırılmış bitki posaları kullanılmıştır. Ekstraksiyon 2000 ml hacimli geri soğutmalı ekstraktörde gerçekleştirilmiştir. 200 g öğütülmüş bitki üzerine 1000 ml etanol konularak 60 °C'de 2 saat boyunca clavenger ekstre edilmiştir. Elde edilen ekstrakt filtre kâğıdından süzülerek ayrı bir kaba konulmuştur. Ardından tekrar 1000 ml etanol eklenerek aynı ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ekstraktlar birleştirilerek 60 °C 30 dakika boyunca 40 gr aktif karbon ile ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbon kısmını ayırmak için filtre edildikten sonra evaporatörde (Heidolph, 2000) etanol uçurularak doğal antioksidan ekstresi elde edilmiştir (Chen ve ark., 1992).

Elde edilen antioksidan ekstraktları küçük plastik kaplarda hava almayacak şekilde sıkıca kapatılarak -18°C'de saklanmıştır.

Balığa Ekstrakt Uygulaması

Baş ve iç organları temizlendikten sonra hamsi fileto haline getirilmiştir. hamsilerin ortalama boy ve ağırlıkları sırasıyla 11.04±0.83 cm ve 9.25±0.44 g olmuştur. Baş ve iç organları temizlendikten sonra hamsi fileto haline getirilmiştir. Filetolar 3 gruba ayrılmıştır. Kontrol grubu steril saf su içerisinde 5 dk bekletilmiştir. Diğer gruplar (muamele grupları) ise antioksidan ekstre içeren steril saf su içerisinde tutulmuştur. Balık etine ekstre uygulanması yöntemine göre yapılmıştır. Muamele grupları için filetolar, UV ışını altında steril edilen 10 g karabaş otu veya melisa ekstresi içeren 1L steril saf su içerisinde 5 dakika süresince bekletilmiştir. Tüm gruplar için, her bir paket içerisinde 3 balık filetosu olacak şekilde, balık filetoları 90 µm kalınlığında polyamid bazlı paketlerde (Polinas, Manisa, Turkey) vakum paketlenme makinası (Reepack RV50, Italy) ile paketlenmiştir. Vakum paketlenen filetolar 2±1 °C' de depolanmıştır. Balık örnekleri depolamanın 0, 4, 7, 9, 11. günlerinde analize alınmıştır. Çalışmada veriler her analiz gününde her bir grup için 3 tekerrürlü olacak şekilde elde edilmiştir.

Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) Tayini

Antonocoppoulos (1973)'ün uyguladığı yöntemle göre yapılmıştır. Uygulanan yöntemde homojenize edilmiş 10g örnek alınarak Kjeldahl aleti tüplerine aktarılmıştır. Daha sonra örneğin üzerine 2 g MgO ve 100 ml distile su eklenmiştir. 250 ml'lik erlenler içerisinde ise 100 ml su ve 10 ml %3'lük borik asit ve 7-8 damla Taşıro indikatörü eklenmiştir. Bu işlemten sonra tüp ve erlen Kjeldahl cihazına yerleştirilerek erlen içerisinde 200 ml destilat elde edilene kadar destilasyon yapılmıştır. Elde edilen destilat 0.1 N'lik HCl asit ile mevcut rengin pembemsi renge döndüğü noktaya kadar titre edilmiştir. TVB-N miktarının hesaplanması aşağıdaki formüle göre yapılmıştır.

$$\text{TVB-N mg/100g} = \frac{\text{Harcanan 0.1 N Asit Miktarı (ml)} \times 1.4 \times 100}{\text{Örnek Ağırlığı (g)}}$$

Örnek Miktarı (g)

Tiyobarbitürik Asit (TBA) Sayısı Tayini

Tarladgis ve ark. (1960)'nın uyguladığı yöntemle göre yapılmıştır. Bu amaçla homojenize edilmiş örnekten tam 10 g örnek 0.1mg duyarlı hassas terazide tartılarak, Kjeldahl cihazının tüplerine aktarılmıştır. Daha sonra örneğin üzerine 97.5ml distile su ve 2.5 ml (1:2)'lik HCl çözeltisi ilave edilerek destilasyon işlemine geçilmiş ve 200 ml destilat elde edilinceye kadar kaynatılmaya devam edilmiştir. Kaynatma işleminin sona ermesinin ardından destilat karıştırılarak, 5 ml' si cam kapaklı deney tüpüne yerleştirilmiş ve üzerine de %90'luk 100ml glacial asetik asit içerisinde 0.2883g çözdürülmüş 5ml TBA reaktifi ilave edilerek tüpün kapağı kapatılıp, bir vorteks kullanılarak karıştırılmıştır. Kör için ise bir başka deney tüpüne 5ml TBA reaktifi ve 5ml distile su ilave edilerek kapağı kapatılıp yine vorteksle karıştırıldıktan sonra, tüpler kaynayan su banyosunda 35 dakika tutulup, soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra spektrofotometre tüplerine aktararak 538 nm dalga boyunda köre karşı, optik dansitesi okunmuştur. Elde edilen dansite değeri ise 7.8 ile çarpılarak 1000g örnekteki mevcut malonaldehit miktarı mg olarak saptanmıştır (Varlık ve ark., 1993).

Peroksit Sayısı (PV)

Ekstrakte edilmiş 1g lipit örneği üzerine 20ml kloroform ilave edilmiş ardından, 50ml asetik asit:kloroform (60:40) çözeltisi ilave edilerek lipit tamamen çözülene kadar çalkalanmıştır. Lipidi çözme işleminin ardından 1ml, doymuş potasyum iyodür eklenir. Daha sonra bu lipit örneği 20 saniye gibi bir süre döndürerek çalkalama işleminin ardından karanlık bir ortamda 30 dakika bekletildikten sonra 100ml distile su ilave edilip ardından %1'lik nişasta solüsyonundan birkaçla damla damlatılıp berrak renk oluşana kadar kaynatılarak 0.002M'lık sodyum tiyosülfatla titre edilmiştir. Aynı uygulama lipit olmaksızın kör içinde yapılmıştır. Hesaplama ise aşağıdaki formül yardımıyla gerçekleştirilmiştir (AOAS, 1994).

$$\text{Peroksit Sayısı} = \frac{2(C-B)}{W} \text{ meq O}_2/\text{kg}$$

C: Harcanan 0.002M'lık sodyum tiyosülfat (ml cinsinden)

B: Kör için harcanan 0.002M'lık sodyum tiyosülfat (ml cinsinden)

W: Örnek Ağırlığı

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Toplam Uçucu Bazik Azot

Kontrol melisa ve karabaş otu bitki ekstraları ile muamele edilen hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince (2±1°C) TVB-N (mg/100g) değerlerindeki değişimler çizelge 1. de verilmiştir. Depolama süresince TVB-N değerinde önemli

artışlar gözlenmiş ve gruplar arasında TVB-N bakımından önemli farklılıklar bulunmuştur ($p<0.05$). Melisa ve karabaş otu uygulaması TVB-N miktarını önemli düzeyde düşürmüştür.

Hamsinin başlangıç TVB-N değeri 17.39 mg/100 g olmuştur. Balık duyusal olarak reddildiği zaman TVB-N değerleri kontrol için depolamanın 7. gününde 41.17 mg/100g, melisa ve karabaş otu uygulanan gruplar için depolamanın 9. gününde sırasıyla 42.86 ve 37.42 mg/100 g olduğu görülmüştür.

Depolama sonuna doğru muamele grupları arasında en yüksek TVB-N değeri melisa uygulanan grupta gözlenirken, karabaş otu uygulanan grup genellikle en düşük TVB-N değerine sahip olmuştur. Bu sonuçlardan anlaşıldığı gibi TVB-N değerleri ile duyusal değerler arasındaki uyum birbirini desteklemektedir.

Toplam uçucu bazik azot su ürünlerinin kalitesinin belirlenmesinde, en çok kullanılan kimyasal bir yöntem olarak değerlendirilerek, önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir. Genellikle depolama sırasında TVB-N değerinin yükselme gösterdiği bilinmektedir. TVB-N değerini çeşitli faktörler etkileyebilmektedir. Bunlar, balığın cinsi, avlanma mevsimi, olgunluk derecesi, cinsiyeti ve yaşı olarak kayıtlara geçmiştir. TVB-N değeri, duyusal analiz sonuçları ile birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir (Varlık ve ark. 1993; Olgunoğlu , 2007).

Çizelge 1. Kontrol melisa ve karabaş otu bitki ekstreleri ile muamele edilen hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince ($2\pm 1^\circ\text{C}$) TVB-N (mg/100g) değerlerindeki değişimleri

Depolama Günleri	TVB-N		
	Kontrol	Melisa	Karabaş Otu
0	17.39±0.93 ^x	17.39±0.93 ^x	17.39±0.93 ^x
4	24.89±1.86 ^a	24.47±1.53 ^a	21.95±0.87 ^b
7	41.17±2.66 ^a	32.01±1.62 ^b	27.15±0.21 ^c
9	57.47±4.65 ^a	42.86±0.66 ^b	37.42±1.73 ^c
11	64.48±6.01 ^a	55.59±4.03 ^b	49.37±1.66 ^c

^xOrtalama değer± standart sapma. n=3, *Aynı satırda farklı harflerle (a-c) belirtilen ortalamalar arası fark önemlidir ($p<0.05$).

Balık etinde toplam uçucu bazik azot (TVB-N) başlıca trimetilamin, dimetilamin, amonyak ve diğer uçucu bazik azotlu bileşiklerden oluştuğu bilinmektedir (Sallam ve ark., 2007; Pezeshk ve ark., 2011). TVB-N depolama sırasında bozulmanın seviyesini tespit etmek amacıyla kullanılır (Yapar, 1999, Oehlenschlager, 1981). Avrupa Birliği (EC, 1995) balığın bozulma başlangıcındaki kabul edilebilir TVB-N limitinin 35 mg/100g olması gerektiğini bildirmiştir.

Uçak ve ark. (2011), 4°C ' de depolamanın başlangıcında uskumru burgerlerinin TVB-N konsantrasyonu kontrol grubu için 15.80 mg TVB-N/100g, %0.4 biberiye ekstresi uygulanan grup için 14.86 mg TVB-N/100g ve % 0.8 defne ekstresi uygulanan grup için 13.01 mg TVB-N/100g olduğunu belirtmişlerdir. Depolamanın sonunda ise gruplar arasında anlamlı farklılıklar

çıkarak TVB-N değerleri kontrol grubu için 19.83 mg TVB-N/100 g, % 0.4'lük defne ekstresi uygulanan grup için 18.53 mg TVB-N/100g ve %0.8 biberiye ekstresi uygulanan grup için 16.96 mg TVB-N/100g olduğunu ifade etmişlerdir.

Çetinkaya (2011), hamsi filetosundaki başlangıç TVB-N değerini 11.62 mg/100 g olarak bulmuştur. Balık duyusal olarak reddedildiği zaman TVB-N değerleri kontrol için depolamanın 5. gününde 34.90 mg/100g, alfa terpineol ve karvakrol için depolamanın 15. gününde 29.27 ve 33.44 mg/100 g, timol için depolamanın 19. gününde 43.09 mg/100g'a ulaştığı belirtilmiştir.

Serbest Yağ Asitleri (FFA)

Kontrol melisa ve karabaş otu bitki ekstraları ile muamele edilen hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince (2±1°C) FFA (% oleik asit) değerlerindeki değişimler Çizelge 2. de gösterilmektedir.

Çizelge 2. Hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince FFA (% oleik asit) değerindeki değişimleri

Depolama Günleri	FFA		
	Kontrol	Melisa	Karabaş Otu
0	3.12±0.21 ^x	3.12±0.21 ^x	3.12±0.21 ^x
4	5.06±0.82 ^a	5.04±0.47 ^a	3.94±0.25 ^b
7	1.88±0.11 ^a	1.68±0.18 ^a	1.80±0.01 ^a
9	2.25±0.16 ^a	2.04±0.14 ^a	1.68±0.05 ^b
11	6.57±0.55 ^a	3.51±0.22 ^b	3.43±0.24 ^b

^xOrtalama değer± standart sapma. n=3, ^aAynı satırda farklı harflerle (a-b) belirtilen ortalamalar arası fark önemlidir (p<0.05).

Gruplar arasında FFA değerleri bakımından önemli farklılar gözlenmiştir (p<0.05). FFA değerleri kontrol grubunda, hamsinin duyusal olarak reddedildiği 7. günde 1.88 mg/100g iken, melisa ve karabaş otu ile muamele edilen gruplarda 9. günde sırasıyla 2.04 ve 1.68 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Depolamanın sonunda muamele gruplarındaki en yüksek FFA değeri 3.51 mg/100 g ile melisada olduğu görülmüştür.

Kullanılan bitki ekstralarının balık filetosundaki etkisi, spesifik depolama gününe göre değişkenlik göstermesine karşın, ekstre uygulaması depolamanın 9. ve 11. gününde FFA değerinde önemli düşümlere yol açmıştır (p<0.05).

Yağ asitleri kokulu uçucu bileşiklere dönüşebildiği için serbest yağ asitlerinin varlığı lipitlerin hidrolizinden kaynaklandığı bilinmektedir (Lindsay, 1991). Balık etindeki serbest yağ asitleri içeriği depolama süresince artış gösterdiğinden dolayı serbest yağ asitleri miktarı ile balık tazelik kaybı arasında bir ilişki vardır (Barassi ve ark., 1987; Özogul ve ark., 2005).

Çetinkaya (2011), depolama süresince serbest yağ asitleri miktarında önemli artışlar gözlediğini belirtmiştir. Karvakrol, eugenol, alfa terpineol ve eugenol uygulaması yağ asitleri miktarını önemli düzeyde düşürdüğü belirtilmiştir. Balık

duysal olarak reddedildiği zaman yağ asitleri değerleri kontrol için depolamanın 5. gününde %4.56 (% oleik asit), alfa terpineol ve karvakrol için depolamanın 15. gününde %4.89 ve %5.26 (% oleik asit) ulaşırken, timol ve eugenol için depolamanın 19. gününde %5.60 ve %7.49 (% oleik asit)'a ulaştığı görülmüştür. Depolama sonuna doğru muamele grupları arasında en yüksek yağ asitleri değeri alfa terpineol uygulanan grupta gözlenirken, timol uygulanan grup genellikle en düşük yağ asitleri değerine sahip olduğu sonucuna ulaşıldığı rapor edilmiştir.

Peroksit Değeri (PV)

Kontrol melisa ve karabaş otu bitki ekstraları ile muamele edilen hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince ($2\pm 1^{\circ}\text{C}$) PV (meq/kg) değerlerindeki değişimler çizelge 3. de verilmiştir.

Mevcut çalışmada, depolamanın 0. günü PV değerinin 1.95 meq O_2/kg olduğu gözlenmiştir. Depolama süresince PV değerinde önemli artışlar gözlenmiştir. Melisa ve karabaş otu uygulaması peroksit miktarını önemli düzeyde düşürmüştür. Balık duysal olarak reddedildiği zaman peroksit değerleri kontrol grubu için depolamanın 7. gününde 5.43 meq O_2/kg , melisa ve karabaş otu uygulanan grup için depolamanın 9. gününde 3.17 ve 3.31 meq O_2/kg olduğu görülmüştür. Depolama sonuna doğru muamele grupları arasında en yüksek peroksit değeri karabaş uygulanan grupta gözlenirken, melisa uygulanan grup genellikle en düşük peroksit değerine sahip olmuştur.

Karabaş otu ekstresi kontrol grubuna oranla depolamanın 4. gününde balık filetosunda daha düşük PV değerine yol açarken, karabaş otu ekstresi uygulanan grup depolamanın 7., 9. ve 11. gününde daha yüksek PV değerine sahip olmuştur. Hamsinin başlangıç PV değeri 1.95 meq O_2/kg olarak rapor edilmiştir.

Çetinkaya (2011), yaptığı çalışmada hamsi filetosundaki başlangıç PV değerini 2.30 meq O_2/kg olarak bulunduğunu belirtmiştir. Depolamanın 0. günü PV değerinin 2.30 meq O_2/kg olduğu görülmüştür. Depolama süresince PV değerinde önemli artışlar olduğu ifade edilmiştir. Karvakrol, eugenol, alfa terpineol ve eugenol uygulaması peroksit miktarını önemli düzeyde düşürdüğü bildirilmiştir. Balık duysal olarak reddedildiği zaman peroksit değerleri kontrol grubu için depolamanın 5. gününde 4.60 meq O_2/kg , alfa terpineol ve karvakrol grubu için depolamanın 15. gününde 6.40 ve 2.77 meq O_2/kg ulaşırken, timol ve Eugenol grubu için depolamanın 19. gününde 8.97 ve 7.82 meq O_2/kg 'a ulaştığı rapor edilmiştir. Depolama sonuna doğru muamele grupları arasında en yüksek peroksit değeri alfa terpineol uygulanan grupta gözlendiği, karvakrol uygulanan grup genellikle en düşük peroksit değerine sahip olduğu ifade edilmiştir.

Çizelge 3. Kontrol melisa ve karabaş otu bitki ekstraları ile muamele edilen hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince ($2\pm 1^\circ\text{C}$) PV (meq/kg) değerlerindeki değişimleri

PV			
Depolama Günleri	Kontrol	Melisa	Karabaş Otu
0	1.95 ± 0.11^x	1.95 ± 0.11^x	1.95 ± 0.11^x
4	2.23 ± 0.16^a	2.03 ± 0.14^a	2.21 ± 0.19^a
7	5.43 ± 0.14^a	4.65 ± 0.34^b	5.58 ± 0.47^a
9	3.20 ± 0.24^a	3.17 ± 0.11^a	3.31 ± 0.09^a
11	3.39 ± 0.35^a	3.33 ± 0.19^a	3.63 ± 0.24^a

^xOrtalama değer± standart sapma. n=3, ^aAynı satırda farklı harflerle (a-b) belirtilen ortalamalar arası fark önemlidir (p<0.05).

Tiyobarbitürik Asit (TBA)

Kontrol melisa ve karabaş otu bitki ekstraları ile muamele edilen hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince ($2\pm 1^\circ\text{C}$) TBA (mg MA/kg) değerlerindeki değişimler çizelge 4.de verilmiştir. Hamsi filetosundaki başlangıç TBA değeri 0,24 mg MA/kg olarak bulunmuştur. Tiyobarbitürik asit sayısının çok iyi bir materyalde 3'ten az, iyi bir materyalde 5'ten fazla olmaması gerektiği, tüketilebilirlik sınır değerinin ise 7–8 arasında olduğu bildirilmiştir (Varlık ve ark. 1993;Çetinkaya, 2011).

Melisa ve karabaş otu uygulaması TBA miktarında önemli bir farklılık göstermemiştir. Balık duysal olarak reddedildiği zaman TBA değerleri kontrol grubu için depolamanın 7. gününde 0.28 mg malonaldehit/kg, melisa ve karabaş otu grubu için depolamanın 9. gününde 0.27 ve 0.29 mg malonaldehit/kg olduğu gözlenmiştir. Depolama sonunda melisa uygulanan grup en düşük TBA değerine sahip olmuştur.

Farklı tuz konsantrasyonu kullanarak hazırlanan tuzlanmış hamsilerde başlangıç TBA değerini 0.57 mg MA/kg bulunduğu belirtilmiştir. Muhafazanın 1.hafta itibariyle % 7.5 tuz kullanılan grupta TBA değerini 2.14 mg MA/kg, % 10 tuz kullanılan grupta 2.15 mg MA/kg ve % 15 tuz kullanılan grupta 2.18 mg MA/kg olarak belirlenmiştir. Bekleme süresine bağlı olarak her tuzlama grubunda artan değerler tespit etmiştir. Depolamanın 10. haftasında sırasıyla 2.94 mg MA/kg, 2.35 mg MA/kg ve 2.32 mg MA/kg olarak TBA değerleri rapor edilmiştir (Yapar, 1999).

Farklı sıcaklıklarda depolanan hamsinin kalitesindeki değişikliklerin incelendiği çalışmada 1.22-1.36 mg MA/kg olan en düşük TBA değeri bulunduğu belirtilmiş ve buzdolabı koşullarında ise TBA değerininin 0.67-0.92 mg MA/kg olarak bulunduğu ifade edilmiştir (Köse ve Erdem, 2004).

Taze ve iç organları çıkarılmış olarak sardalya balıklarının (*Sardina pilchardus*) 140 gün boyunca no-frost koşullarında depolanması sonucunda meydana gelen TBA değerindeki değişim 0.50-4.76 mg MA/kg olarak bulunduğu rapor edilmiştir (Çaklı ve ark., 2003).

Çizelge 4. Kontrol melisa ve karabaş otu bitki ekstraları ile muamele edilen hamsi filetolarının soğuk depolanması süresince ($2\pm 1^{\circ}\text{C}$) TBA (mg MA/kg) değerlerindeki değişimleri

Depolama Günleri	TBA		
	Kontrol	Melisa	Karabaş Otu
0	0.24±0.04 ^x	0.24±0.04 ^x	0.24±0.04 ^x
4	0.24±0.04 ^a	0.28±0.01 ^a	0.29±0.04 ^a
7	0.28±0.04 ^a	0.28±0.01 ^a	0.27±0.03 ^a
9	0.27±0.01 ^a	0.27±0.01 ^a	0.29±0.04 ^a
11	0.25±0.02 ^a	0.21±0.01 ^b	0.24±0.01 ^a

^xOrtalama değer± standart sapma. n=3, ^aAynı satırda farklı harflerle (a-b) belirtilen ortalamalar arası fark önemlidir (p<0.05).

Duyar ve ark. (2010) buzlanarak depolanan hamsinin (*Engraulis engrasicholus*) buzdolabı koşullarında ($4\pm 1^{\circ}\text{C}$) raf ömrünün belirlenmesi ile ilgili yapılan çalışmada hamsinin depolanmanın 1.gününde TBA değerini 1.63 mg MA/kg olarak bulduklarını bildirmişlerdir. Depolanmanın 10. gününde ise TBA değerini 3.16 mg MA/kg olduğunu belirtmişlerdir.

Kenar ve ark. (2010), biberiye ve adaçayı uygulanan ve buzdolabı koşullarında 3°C 'de depolanan sardalya filetosunun başlangıç TBA değerinin 0.83 mg MA/kg olarak bulunduğunu belirtmişlerdir. Depolanmanın sonunda biberiye uygulanan grup için TBA değerinin 0.66 mg MA/kg, adaçayı uygulanan grup için 1.14 mg MA/kg kontrol grubu için 0.98 mg MA/kg olduğu rapor edilmiştir.

Sonuçlar

Hamsinin başlangıç TVB-N değeri 17.39 mg/100 g olmuştur. Depolama süresince TVB-N değerinde önemli artışlar gözlenmiş ve gruplar arasında TVB-N bakımından önemli farklılıklar bulunmuştur (p<0.05). TVB-N değerleri kontrol için depolanmanın 7. gününde 41.17 mg/100g, melisa ve karabaş otu için depolanmanın 9. gününde 42.86 ve 37.42 mg/100 g olduğu görülmüştür.

Depolama süresince TBA değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. TBA değerleri kontrol grubu için depolanmanın 7. gününde 0.28 mg MA/kg, melisa ve karabaş otu uygulanan gruplar için depolanmanın 9. gününde sırasıyla 0.27 ve 0.29 mg MA/kg olduğu gözlenmiştir.

Mevcut çalışmada, depolanmanın 0. günü PV değerinin 1.95 meq O₂/kg olduğu gözlenmiştir. Depolama süresince PV değerinde önemli artışlar gözlenmiştir. Melisa ve karabaş otu uygulaması peroksit miktarını önemli düzeyde düşürmüştür. Peroksit değerleri kontrol grubu için depolanmanın 7. gününde 5.43 meq O₂/kg, melisa ve karabaş grupları için depolanmanın 9. gününde sırasıyla 3.17 ve 3.31 meq O₂/kg olduğu görülmüştür. Depolama sonuna doğru muamele grupları arasında en yüksek peroksit değeri karabaş otu uygulanan grupta gözlenirken, melisa uygulanan grup genellikle en düşük peroksit değerine sahip olmuştur.

Gruplar arasında FFA değerleri bakımından önemli farklılar gözlenmiştir ($p<0.05$). Hamsinin başlangıç FFA değeri 3.12 mg/100 g olmuştur. FFA değerleri kontrol için depolamanın 7. gününde 1.88 mg/100g, melisa ve karabaş için depolamanın 9. gününde 2.04 ve 1.68 mg/100 g, olduğu görülmüştür. Depolamanın sonunda muamele gruplarındaki en yüksek FFA değeri 3.51 mg/100 g ile melisa ekstresi uygulanan grupta gözlenmiştir.

Kaynaklar

- AL-BULUSHI, I., POOLE, S., DEETH, H.C. and DYKES, G. A. 2009. Biogenic amines in fish: roles in intoxication, spoilage, and nitrosamine formation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49:369–377.
- ALTUĞ, T., 2001. Gıda Katkı Maddeleri. Meta Basım, ISBN 975-97408-0-X, Bornova-İzmir.
- ANONİM.2015.http://www.diatek.com.tr/Makale-Yontem/Saglik/Balik-ve-Balik-Urunlerinde-Olusan-Biyojenik-Aminler_167.htm
- BAYTOP, T. 1999. Türkiye’de Bitkiler İle Tedavi (Geçmişte ve Bugün). s:307. İlaveli İkinci Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, ISBN:975-420-021-1.
- BRINK, B.T., DAMINK, C., JOOSTEN, H.M.L.J. and HUIS INT VELT, J.H.J. (1990). Occurrence and formation of biologically active amine in food.
- CEYLAN, A., 1997. Tıbbi Bitkiler-II (Uçucu Yağ İçerenler). Ege Üniv. Ziraat Fakültesi Yayın No:481, Ders Kitabı, 306 s.
- CHEN, C., PEARSON, A.M., GRAY, J.I. 1992. Effects of synthetic antioxidants (BHA, BHT and PG) on the mutagenicity of IQ-like compounds. *Food Chem.*, 43:177–183.
- CHIPAULT J. R., MIZUNO G. R., HAWKINS J. M., LUNDBERG W. O. (1952): The antioxidant properties of natural spices. *Food Res.*, 17, 46–55.
- CHOTIMARKORN, C. 2011. Quality changes of anchovy (*Stolephorus heterolobus*) under refrigerated storage of different practical industrial methods in Thailand *J Food Sci Technol*. DOI 10.1007/s13197-011-0505-y. CRC Press LLC.
- ÇAKLI, Ş., TOKUR, B., ÇELİK, U., TAŞKAYA, L., 2003. No-Frost Koşullarda Depolanan Sardalya Balıklarının (*Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792)) Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Değerlendirilmesi. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi* 20(1-2):87-93.
- ÇETİNKAYA, A. 2011. Timol, Karvakrol, Eugenol ve Alfa Terpineol’ un Soğukta Depolanan Vakum Paketlenmiş Hamsi Filetoları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 86 s.
- DAVIS, P.H. 1982. *Flora of Turkey and East Aegean Island*, Vol.7 University of Edinburg, England.
- 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.

- DUYAR, H.A., GARGACI A., KESKIN I., 2010. 1. Ulusal Hamsi Çalıştay: Sürdürülebilir Balıkçılık.
- ECONOMOU, K. T., OREOPOULOS, V. And YHOMOPOULS, C.D., (1991). Anioxidant Activity of Some Plant Extracts of Some Plant Extracts of th Family Labiatae, J. Amer. Oil Chem. Soc., 68;109.
- engrasicholus* l. 1758) Duyusal, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Değişimler, Adana
- FLICK, J. R., GRANATA L. A. 2005. Biogenic Amines in Foods. Toxins in food. International Journal of Food Microbiology, 11:73–84.
- KAÇAR, O., GÖKSU E., AZKAN N., 2010. Oğul Otu (*Melissa officinalis* L.) Yetiştiriciliğinde Farklı Bitki Sıklıklarının Bazı Tarımsal Özellikler Üzerine Etkisi. U. Ü. ZİRAAT FAKÜLTESİ DERGİSİ, 2010, Cilt 24, Sayı 2, 59-71 (Journal of Agricultural Faculty of Uludag University)
- KENAR, M., OZOGUL, F., KULEY, E. 2010. Effects of rosemary and sage tea extracts on the sensory, chemical and microbiological changes of vacuum-packed and refrigerated sardine (*Sardina pilchardus*) filets. International Journal of Food Science and Technology, 45: 2366–2372.
- KÖSE, S. and ERDEM, M.E., 2004. An Investigation of Quality Changes in Anchovy (*Engraulis encrasicolus*, L. 1758) Stored at Different Temperatures. Turk J Vet Anim Sci, 28 (2004) 575-582.
- KÖSE, S., AY, S., KUTLU, S., 1998. Trabzon bölgesinde yaygın olarak avlanan bazı balık türlerinin buzdolabı koşullarında depolama sonucu meydana gelen kimyasal ve duyusal değişimler üzerine değişimler. Dogu Anadolu Bölgesi III. Su Ürünleri Sempozyumu, 10-12 Haziran, Erzurum, p383-394.
- KUŞ, B., 2012. Feke bölgesinden elde edilen ökseotu (*Viscum album*) ve altınotu (*Helichrysum* sp) bitki ekstratlarının alabalık filetosu üzerindeki antimikrobial ve antioksidan etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Su Ürünleri Fakültesi, Adana, 97 s.
- LINDSAY, R.C., 1991. Flavour of fish. Paper presented at 8th World Congress of Food Science & Technology. Toronto, Canada
- LOLIGER, J., 1991. The use of antioxidants in food. In: Free radicals and food additives, O.I. Aruoma and B. Halliwell, Editors, Taylor and Francis, London, pp. 129–150.
- NAKATANI, 1994. Antioxidative and antimicrobial constituents of herbs and spices, i Spices, Herbs and Edible Fungi , Ed. Charalambous, G., pp,251-273, Elsevier, Amsterdam, London, Newyork, Tokyo
- OLGUNOĞLU, İ., A., 2007. Marine Edilmiş Hamside (*Engraulis* 1758) Duyusal, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Değişimler, Adana
- ORHAN, S., 2007. Karabaş Otu (*Lavandula stoechas* L.) Bitkisinin Farklı In Vitro Besin Ortamlarında Kültüre Alınması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı, 2007, 63 s

- ÖZOGUL, F., KULEY, E., KENAR, M. 2011. Effects of rosemary and sage tea extract on biogenic amines formation of sardine (*Sardina pilchardus*) fillets. International Journal of Food Science and Technology, 46:761-766.
- ÖZOGUL, F., TAYLOR, K.D.A., QUANTICK, P. ÖZOGUL, Y. 2002. Biogenic Amines Formation in Atlantic Herring (*Clupea harengus*) Stored Under Modified Atmosphere Packaging Using a Rapid HPLC Method. Int J Food Sci Technol, 37: 515–522.
- ÖZOGUL, Y., ÖZOGUL, F. KULEY, E., ÖZKUTUK, A. S., GÖKBULUT, C. KÖSE, S. 2006. Biochemical, Sensory and Microbiological Attributes of Wild Turbot (*Scophthalmus Maximus*), From the Black Sea, During Chilled Storage. Food Chem. 99(4): 752-758.
- PARR, A. J, BOLWELL, G. P. 2000. Phenols in plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. J. Sci. Food Agric. 80: 985-1012.
- SERDAROĞLU, M., FELEKOĞLU, E., 2003. Effects of Using Rosemary Extract Andonion Juice on Oxidative Stability of Sardine (*Sardina pilchardus*) Mince. Journal of Food Quality, 28, 109–120.
- TAŞKAYA, G., 2010. Kekik Uçucu Yağı Uygulamasının Soğuk Koşullarda Muhafaza Edilen Hamsinin Kalitesi Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sinop Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sinop.
- TAYLOR, S. L., 1986. Histamine food poisoning: toxicology and clinical aspects: rev. Toxicol., 17 (2): 91-128.
- UÇAK, I., ÖZOGUL, Y. and DURMUS, M., 2011. The effects of rosemary extract combination with vacuum packing on the quality changes of Atlantic mackerel fish burgers. Int. J Food Sci. Technol. 46, 1157–1163.
- VARLIK, C., UĞUR, M., GÖKOĞLU, N., GÜN, H., 1993. Su Ürünlerinde Kalite Kontrol İlke ve Yöntemleri. Gıda Teknolojisi Derneği. Gıda Teknolojisi Yayın No: 17. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 173 s.
- YAVUZER, E. 2011. Doğal ve ticari yemle beslenen gökkuşuğu alabalıklarında (*Oncorhynchus mykiss*) buzda depolanma süresince kimyasal, duyuşal ve mikrobiyolojik değişimler. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, P. 58.
- ZAMAN, M. Z., ABDULAMIR, A. S., BAKAR, F. A., SELAMAT, J., BAKAR, J. 2009. Microbiological, physicochemical and health impact of high level of biogenic amines in fish sauce. American Journal of Applied Sciences, 6:1199–1211.
- ZEYBEK, N. ve U. ZEYBEK., 1994. Farmasötik Botanik. Kapalı Tohumlu Bitkiler (Angiospermae) Sistematığı ve Önemli Maddeleri. s 368. Ege Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:2, Bornova-İzmir.
- ZEYBEK, N., 1987. İzmir'den ihraç edilen droglar. V. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı Bildiri Kitabı, s:59-54, Ankara.