



## Su Ürünlerinde Marinat Teknolojisi ve Marinasyonun Kalite Özelliklerine Etkisi

Soner ÇETİNKAYA 

Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, 32500 Eğirdir, Isparta

### Ö Z

Bu derlemede, ülkemiz su ürünleri işleme sektörü tarafından da uygulanmakta olan marinat üretiminin incelenmesi ve işleme sektörüne yönelik olarak kaliteli ürün üretimine katkı sunulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda marinat üretimi sırasında kaliteyi etkileyen faktörler (ön işlemler, salamura, materyal, olgunlaştırma, süzme, ambalaj, depolama) ve marine ürünlerin kalitesinde görülen değişimler (nemdeki değişimler, toplam yağ içeriğinde, protein içeriğinde, ham kül miktarında, yağ asitlerinde, pH'da, toplam uçucu bazik azot (TVB-N), trimetilamin-azot (TMA-N) ve tiyobarbiturik asit (TBA) değerindeki değişimler, mikrobiyal değişimler ile duyuşal özelliklerdeki değişimler) incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Marinat, marinasyon teknolojisi, marinat kalitesi, olgunlaştırma, sirke ve tuz

### MAKALE BİLGİSİ

#### DERLEME

Geliş : 16.06.2017  
Düzeltilme : 08.08.2017  
Kabul : 14.08.2017  
Yayım : 21.08.2017



DOI: 10.17216/LimnoFish.321883

#### \* SORUMLU YAZAR

cetinson\_70@hotmail.com  
Tel : +90 246 313 34 60

### The Marinat Technology and Impact of Marination on Quality Properties of Aquatic Products

**Abstract:** In this review, it is aimed to examine marinade production which is being applied by our country's seafood processing sector and to contribute to the production of quality products for the sector. So, the factors affecting quality during marinade production (pretreatment, brine, material, ripening, draining, packaging, storage), and the changes the quality of marinade products (moisture, total fat content, protein content, crude ash content, fatty acid content, pH, total volatile basic nitrogen (TVB-N) and trimethylamine-nitrogen (TMA-N), thiobarbituric acid (TBA) values, microbial and sensory properties) were examined.

**Keywords:** Marinade, marine technology, marinate quality, ripening, vinegar and salt

#### Alıntılama

Çetinkaya S. 2017. Su Ürünlerinde Marinat Teknolojisi ve Marinasyonun Kalite Özelliklerine Etkisi. LimnoFish. 3(2): 117-128. doi: 10.17216/LimnoFish.321883

### Giriş

Su ürünleri işlemeciliğinin gelişmesinde; dünyadaki iklim koşullarının değişmesi ve buna bağlı olarak avın sürekli olmayışı önemli rol oynamıştır. Dolayısıyla avlanan su ürünlerinin uzun bir süreçte kullanılabilmesi, çeşitli muhafaza yöntemlerinin keşfedilmesine yol açmıştır.

Su ürünleri, özellikle balık ve balıktan elde edilen ürünler günümüz şartlarında gerek sağlık yönünden gerekse lezzetindeki ayrıcalık sebebiyle diğer hayvansal kaynaklı gıdalardan daha önemli bir yere sahiptir. Ancak balık eti, dayanıklılık açısından çabuk bozulan gıdalar arasında yerini almaktadır (Çolakoğlu 2004). Balık son derece hassas bir gıda maddesi olması nedeni ile avlandığı andan itibaren

fiziksel ve çevresel faktörlerden süratle etkilenir. Bu durumda avlanmayı takiben kısa süre içinde tüketilmeli ya da uygun koşullarda muhafaza edilerek tüketiciye en iyi kalitede ulaştırılması sağlanmalıdır (Özden vd. 2001).

Üreticiden tüketiciye uzanan zincirde avlama, işleme, depolama gibi aşamalarda balığa uygulanan çeşitli işlemlerin nitelikleri ürün kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir (Serdaroğlu ve Purma 2006). Tüketicilerin taze soğutulmuş raf ömrü uzatılmış gıdalara olan talepleri nedeni ile birçok araştırma, taze ürünlerin güvenliğini garantilerken, su ürünlerinde de raf ömrünü uzatmak amacı ile çeşitli muhafaza teknolojilerinin kullanımını gündeme getirmiştir (Sallam 2007).

Gün geçtikçe değişen beslenme alışkanlıkları, hazırlanması ve tüketimi kolay olan ürünlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Gıda işleme yöntemlerindeki gelişmeler ile yeni ürünlerin elde edilmesinin yanında, elde edilen ürünlerin dayanma süresinin uzatılması ve kalitenin korunması amaçlanmaktadır. Bu sayede belirli dönemlerde bolca temin edilebilen gıda maddelerinin daha az buldukları ya da hiç bulunmadıkları dönemlerde de kullanılması sağlanmaktadır (Yapar 1998). İnsanlar çalışma koşullarının zorlaması sonucu kullanımı pratik olduğundan işlenmiş ürünleri tüketme alışkanlıkları kazanmaya başlamışlardır. İşlenmiş ürünlere karşı olan bu ilgiden, su ürünleri de yeterince payını almaktadır (Yanar ve Fenercioğlu 1999).

Su ürünlerinde uygulanan başlıca muhafaza yöntemleri; dumanlama teknolojisi, tuzlama teknolojisi, dondurulmuş ürün teknolojisi, kurutulmuş ürün teknolojisi, konserve ürün teknolojisi, ezme ürün teknolojisi, paketleme teknolojisi, marine ürün teknolojisi ve radyoaktif ışınlarla muhafaza teknolojisi (Varlık vd. 2004). Bunlardan bazıları tüketiciye pişirmeden tüketebileceği hazır gıdalar sağlamaktadır. Marinat teknolojisinin uygulandığı ürünler bunlara örnek verilebilir.

Marinat, gıda muhafazasında bilinen en eski işlemlerden birisidir. Tarihi M.Ö. 7. yüzyıla kadar dayanmaktadır. Marinasyon işlemi, tuz ve asetik asitten oluşan salamura yardımı ile balığın muhafaza edilmesidir. Çelik (2004) marinatı tuz ve sirke çözeltilisiyle hazırlanan bir konserve ürün olarak tanımlamış ve marinasyonda, ürünün pişirilerek, kızartılarak ya da soğuk olarak tüketilebileceğini bildirmiştir. Balıklarda ve diğer su ürünlerinde marinat teknolojisinin uygulandığı çok sayıda çalışma mevcuttur (Aksu vd. 1997; Dokuzlu 1997; Erkan vd. 2000; Varlık vd. 2000; Kolakowski ve Bednarczyk, 2002; 2003; Özden ve Baygar 2003; Çaklı ve Kılınç 2003; Çelik 2004; Çolakoğlu 2004; Gökoğlu vd. 2004; Cadun vd. 2005; Eke 2007; Çetinkaya 2008; İnanlı vd. 2010; Bilgin vd. 2010; Kaya ve Baştürk 2014; Özoğul ve Balıkcı 2013; Serdaroğlu vd. 2015; Szymczak 2016).

### **Marinat teknolojisi**

Balıklar kurutma, tuzlama, dumanlama, soğutma ve dondurma, ısı işlemleri uygulama ve ısı işlemsiz uygulama gibi farklı şekillerde işlenebilmektedir. Marinasyon bu yöntemlerden ısı işlemsiz konservasyon bölümüne girmektedir (Olgunoğlu 2007).

Marinatlar balık ve kabukluların asetik asit ve tuz çözeltilisinde korunması prensibine dayanarak hazırlanmaktadır. Marinasyon işleminde ürünün raf

ömrü artarak karakteristik tat oluşmaktadır. Marine edilmiş balıklar, Kuzey Avrupa, özellikle İskandinavya ve Almanya'da uzun zamandan beri tercih edilmekte olup geleneksel ürün haline gelmiştir. Farklı ülkelerde değişik şekillerde hazırlanmasına karşın, balık filetoalarının tuz ve asetik asitte korunması sağlanmaktadır. Marinasyon işlemi sırasında tuz ve asetik asit balık eti içerisine yayılarak proteinleri denatüre eder ve pH değerini düşürerek lizozomal katepsinlerin aktivitesiyle tipik tat oluşumu sağlar (Kılınç ve Çaklı 2004a).

Anonim (1988)'e göre salamura suyunda balık etleri, protein denaturasyonundan dolayı parlak kırmızı rengini yitirir ve marinatın mat, tipik beyaz gri rengi oluşur (Dokuzlu 1997). Meyer (1965)'e göre ise marinatın koku ve et yapısı karakteristiktir. Bu işlem aynı zamanda çiğ ürünün olgunlaşmasına yardımcı olur ve belli bir koruma sağlar. Konserve edici etki sirke ve tuzun bir kombinasyonu ise de esas koruyucu faktör asittir. Bu nedenle balığın tüm kısımlarının mümkün olduğunca çabuk ve homojen bir şekilde sirke ile temas etmesi gerekir (Varlık vd. 1993).

### **Marinasyon İşlemini Etkileyen Faktörler**

Su ürünleri açısından marinat; sirke ve tuz ile muamele edilip olgunlaştırılarak yenilebilir şekle getirilmiş ürünler olarak tanımlanmıştır (Varlık vd. 1993). Marinasyon işlemi, ürünü pişirerek, kızartarak ya da soğuk olarak uygulanabilir. İşleme yöntemindeki prensip, ürünün sirke ve tuz ile olgunlaştırılarak yenilebilir hale getirilmesidir (Çelik 2004). Bir başka tanımla "marine edilmiş balık" terimi, organik asit ya da sirke ve tuz içeren bir solüsyona daldırılarak yarı korunmuş balık ürünlerini tanımlamada da kullanılır (Kılınç ve Çaklı 2005a). Bu ürünlere marinat denir (Erkan vd. 2000). Marinasyonda kullanılan çözeltiler çok çeşitli olabilir. En çok kullanılanı suda çözdürülmüş tuz, asetik asit (sirke) ve baharat karışımıdır (Dokuzlu 1997). Marinasyon işlemini, dolayısıyla da elde edilecek ürünün kalitesini tuz, asetik asit, baharat, kullanılan materyal, ön işlemler gibi birçok faktör etkiler.

### **Ön işlemler**

Marinatın kalitesinde materyale uygulanan ön işlemlerin büyük bir önemi vardır. Bu ön işlemler ön yıkama, tuz giderme, ayıklama sonrası yıkama, kanın giderilmesi, ön tuzlama ve süzme olarak tanımlanmaktadır. Hazırlık aşamasında dondurulmuş ürünlere çözündürme, tuzlanmış ürünlere tuz giderme işlemi vb. uygulanır (Varlık vd. 1993).

### **Salamura**

Ludorf ve Meyer (1973)'e göre tuz ve sirke miktarı mevsime ve ürünün öngörülen depolama süresine göre ayarlanır. Kış mevsiminde %1,5 sirke ve %3 tuz içeren solüsyon, yaz mevsiminde %1,5-2 sirke, %4-5 tuz içeren solüsyon kullanılır. Enzimler olgunlaşmış üründe de etkisini gösterir. Buna bağlı olarak depolama süresinin uzaması ile ürünün ağırlığında istenmeyen kayıplar meydana gelebilir (Varlık vd. 1993).

Tuzlu ürün üreten bazı fabrika sahipleri tarafından da hızlı et tuzlama işlemi sırasında asetik asidin eklenmesi tavsiye edilmektedir. Bununla birlikte literatürde tuzlu suya asetik asit eklenmesinin, tuzlanmış balık etinin duyu ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi hakkında yeterli bilgi yoktur (Kolakowski ve Bednarczyk 2002).

Marinasyon sırasında sirke/tuz oranı iyi ayarlanmadığında elde edilen ürün ya çok yumuşak ya da çok sert olur (Dokuzlu 1997). Marinasyon etin yumuşatılması yanında tadın, tekstürün ve etin yapısal özelliklerini değiştirmek amacı ile de uygulanmaktadır. Böylece diğer işlenmiş balık çeşitlerine de alternatif oluşturmaktadır (Poligne ve Collignan 2000).

Marinatın daha çok dayanması amacı ile salamuradaki asitlik oranının yükseltilmesi düşünülürse de bu durum ürünün lezzetini bozacağından pek uygun değildir. Olası bir bozulmayı önlemek için konserve edici maddelerin miktarını arttırmak ta lezzet nedeni ile mümkün olmadığından marinatlarda sınırlı dayanıklı ürünlerdir (Varlık vd. 1993).

### **Materyal**

Marinat yapımında ringa, çaça, sardalya, hamsi, morina gibi balıklar kullanılmaktadır (Erkan vd. 2000). Bu amaçla taze, dondurulmuş ya da tuzlanmış balık ve balık kısımları kullanılabilir (Varlık vd. 1993). Ayrıca marine balık ürünleri haşlama ve kızartma gibi değişik pişirilme işleminden geçirilmiş balık etlerinin baharat, salça ve değişik sosların ilavesi ile de yapılabilir (Yapar 1998).

İyi kalitede marinat elde etmek için kullanılan balığın taze ve kalitesinin belirli düzeyde olması gerekir. Ayrıca marinat yapımında kullanılan ilave maddelerin kalitesi de önemlidir. Örneğin marinatin lezzeti ve dayanıklılığında kullanılan suyun büyük önemi vardır. Kullanılacak suyun standartlara uygun temiz içme suyu kalitesinde olması gerekmektedir. Marinat yapımında kullanılan asetik asit berrak renkte olmalı, boğucu koku içermemelidir. Tuz, temiz ve %98-100 saflıkta olmalı, Ca, Mg oranı oldukça düşük olmalıdır. Baharat ise arzu edilen miktarda kullanılmalı ve mikrobiyal yükünün düşük olmasına dikkat

edilmelidir (Varlık vd. 2000; Özden vd. 2001; Özden ve Varlık 2004).

### **Olgunlaştırma**

Marinasyon işlemi genellikle 4°C'de 1-2 hafta içerisinde tamamlanmaktadır. Olgunlaşma işlemi tamamlanan balık filetoları daha sonra cam ya da plastik kaplar içerisinde şeker ve baharatların da ilavesi ile paketlenen sonra tüketime sunulmaktadır. Ayrıca ısıl işlem (pişirme ya da kızartma) uygulandıktan sonra paketlenen marinatlarda da vardır. Marine edilmiş ürünler steril olmadığından hijyenik koşullar altında hazırlanması önemlidir. Bütün kapların, çalışma yüzeylerinin, aletlerin ve katkı maddelerinin temiz olması gerekmektedir (Kılınç ve Çaklı 2004a). Birçok marinatin asit bileşenleri içermesi nedeniyle marinasyon cam, seramik ya da çelik konteynerlerde yapılmalı, asla alüminyum kaplar kullanılmamalıdır (Özden 2005).

Marinat için hazırlanan salamura genelde %4-5 sirke ve %7-10 tuz içerir. Asit ve tuz içerisindeki balığın fiziksel özellikleri birkaç gün içerisinde değişir. Bu sırada kas dokusu yumuşar, deri ve kılçık kolayca çıkar. Sirke asidi yapısal proteinlerin ve kas zarlarının parçalanmasını sağlar. Asit ve tuzun ortak etkisi ile ilk günlerde yumuşayan kas dokusu, olgunlaşma ile birlikte sıkılaşır, işlem sonunda hammadde ağırlığının %15-20'sini kaybeder (Erdem vd. 2005).

Olgunlaştırma çözeltisinin bileşimi yani sirke ve tuz miktarı ve balık miktarının çözelti miktarına oranı önemlidir (Varlık vd. 1993). Meyer (1965) kaliteli marine ürünlerde, olgunlaşma süresinin sonunda salamuradaki asit miktarının %2,5 balık dokusunda ise %2-3 arasında olması gerektiğini, ayrıca tuzun koruyucu etkisi yanında, tuz oranının fazla olmasının ürünün tadını bozduğunu bildirmiştir (Erdem vd. 2005). Ovayolu (1997)'na göre marine ürünlerde olgunlaşma süresi, balık/çözelti oranı, sirke/tuz ilişkisi ve ortam sıcaklığı ile ilgilidir. Örneğin ringa balığı %4 sirke ve %10 tuz içeren çözeltide, 15°C sıcaklıkta 4-5 günde olgunlaşmaktadır (Erdem vd. 2005). Buna karşın marinatlarda sıcaklık azaldıkça olgunlaşma süresi artmaktadır. Buzdolabı koşullarında olgunlaşma süresinin 20-25 gün olduğu bildirilmiştir (Erdem vd. 2005).

### **Süzme**

Olgunlaştırma işlemi sonrası ürünün ambalaj içerisinde herhangi bir şekilde kötü bir görünüm göstermemesi gerekir. Ayrıca depolama aşamasında ürünün bozulmasına sebep olacak su çıkışlarının olmaması için suyun süzülerek uzaklaştırılması gerekir (Özden ve Varlık 2004).

### **Ambalaj**

Ürünün ambalajı kendine has, dış ortamla ilişkisini kesebilecek, sızıntılara ve nakliye sırasında oluşabilecek çatlama ve patlamalara dayanabilecek yapıda olmalıdır. Aynı zamanda ürün ambalajının gıdyla tehlikeli etkileşimlere (geçişim) sebep olacak materyalden yapılmamış olması gerekir. Aynı zamanda ambalaj içerisinde kullanılacak olan salamura, yağ, sos ve diğer malzemeler ürün kalite özelliklerine uyacak esasta olmalı, ürünün temel aromasını baskı altına alacak kötü tat ve renk oluşumlarına yol açmamalıdır (Özden ve Varlık 2004).

### **Depolama**

Marine edilerek işlenmiş su ürünlerinin uygun depolanma sıcaklıkları 4/8°C ( $\pm 2$ ) arasında olup direkt ışık temasından korunması gerekir. Özellikle bu tip ürünlerin yağ oksidasyonuna karşı hassasiyetlerinin olduğu göz ardı edilmemelidir (Özden ve Varlık 2004). Bu tip ürünlerde sirke ve tuzun etkisi balıkta bulunan bakteri ve enzim faaliyetlerini durdurarak, ürünün daha uzun raf ömrüne sahip olmasını sağlamaktadır (Özden ve Baygar 2003). Ludorf ve Meyer (1972)'e göre ise mikroorganizmaların gelişmelerinin önlenmesi için olgunlaştırma işlemi sonunda sirke konsantrasyonunun %2,5, tuz konsantrasyonunun ise %6,5 olması gereklidir. Olgunlaştırma çözeltisi balık etine mümkün olduğunca çabuk etki etmelidir. Aksi takdirde etin kırmızılaşması şeklinde görülen, arzu edilmeyen bozulma olayları başlar (Varlık vd. 1993). Meyer (1965)'e göre raf ömrü depolama sıcaklığına ve marine edilmiş balıkla ilişkili bakterilere de bağlıdır. Benzoik asit, sorbik asit ve nisin gibi koruyucuların kullanılması raf ömrünü uzatabilir (Kılınç ve Çaklı 2005b). Borgstrom (1965) ve İnal (1992)'a göre marinatlara raf ömrünün belirlenmesinde en önemli faktör depolama ısısıdır. Bu nedenle piyasaya kutular içinde sunulan marinatlara etiketlerinde "soğukta saklanmalıdır ve çabuk tüketilmelidir" ibarelerinin eklenmesi yararlı olacaktır (Dokuzlu 1997).

### **Marinat Çeşitleri**

Marinatlar üretim tekniğine göre soğuk, pişirilmiş ve kızartılmış marinatlara olarak gruplandırılabilir.

1. Soğuk marinatlara: taze materyal asetik asit ve tuz çözeltisinde olgunlaştırılmaktadır. Isı uygulama işlemi yoktur.

2. Pişirilmiş marinatlara: Balıklar 85°C'deki asetik asit ve tuz çözeltisinde bekletilmektedir. Bu işlemle çoğu bakteri öldürülür ve enzimler inaktive olur.

3. Kızartılmış marinatlara: Asetik asit ve tuz çözeltisinde paketlenmeden önce kızartılan materyalde çoğu bakteri ölür ve enzimler denatüre olur (Kılınç ve Çaklı 2004a).

### **Marine Edilmiş Farklı Ürünler**

Dünya genelinde birçok ülkede yapılış tekniği ve kullanılan malzemelerde küçük farklılıklar gösteren ve değişik isimlerle adlandırılan marine ürünler elde edilmektedir. Bu ürünler; kızartılarak marine edilmiş uskumru ya da sardalya, marine edilmiş midyeler, ceviche, escabeche, paksiw (Kılınç ve Çaklı 2004a), dumanlanmış marinat, bitkisel ve baharat aromalı marinat, marinat salatası, paneli marinat, zeytinli marinat, acı biber soslu marinat, pişmiş marinat, kızartılmış marinattır (Özden ve Varlık 2004).

### **Marine Ürünlerin Kalitesinde Görülen Değişimler**

Su ürünlerine uygulanan diğer işleme tekniklerinde olduğu gibi marine ürünlerin besin bileşeninde ve kalite parametrelerinde de depolama süresince değişiklikler olduğu bilinmektedir. Bu değişiklikler uygulanan teknolojiye ve kullanılan hammaddelere bağlı olabildiği gibi canlı türüne göre de farklılık göstermektedir.

### **Nemdeki Değişimler**

Ham materyale göre marinatin nem değerindeki hafif bir azalmanın tuzun su tutma kabiliyetine bağlanabileceği bildirilmektedir (Çelik 2004). Asetik asit ete difüzyon ile geçer. Asetik asit balık etine geçerken balık suyu da salamuraya geçerek asetik asit konsantrasyonunu düşürür. Hammaddedeki su içeriği çok önemlidir. Suyun yüksek düzeyde olması salamuranın asetik asit ve tuz derişimini seyreltir. Materyalin su içeriğine göre balık/salamura oranı ve salamuranın asetik asit/tuz içeriği ayarlanmalıdır. Sirke miktarı için de aynı ayarlama geçerlidir. Su miktarı yüksek materyal, temizlenmemiş ve suyu iyi drene edilmemiş materyal için daha konsantre salamura gerektirmektedir. Aynı durum temizlenmiş ve suyu iyi giderilmemiş materyal için de geçerlidir (Özden ve Varlık 2004).

Dondurulduktan sonra -27°C'de depolanmış marine edilmiş karidesler marine edilmemiş karideslerden daha yüksek nem içeriğine sahiptir.

Dondurulmuş depolama ve pişirmeden sonra, marine edilmiş karideslerin hala marine edilmemişlerden daha yüksek nem içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber marine edilmiş ve marine edilmemiş karideslerin nem içeriği donmuş depolamadan sonra bu çalışmada önemli oranda değişmemiştir. Marine edildikten sonra daha düşük pişirme kaybı olmuş, pişmiş örnekler daha fazla neme sahip olmuş pişirilmiş karideslerin

santrifüj edilmiş sulu dokularından daha yüksek bulunmuştur. Bunun anlamı marine edilmiş karideslerin daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu olarak açıklanmıştır (Huang vd. 1996). Love ve Abel (1966) işlenmiş balık filetoları üzerinde STPP (Sodyum tripolifosfat) ile proteinlerin etkileşerek bir yüzey filmi ürettiklerini belirtmişlerdir. Onların teorisine göre, bu film sıvı geçişini engelleyecek ve sadece çözülme kayıplarını azaltmayacak aynı zamanda donmuş depolama esnasında nem kaybını da en aza indirecektir (Huang vd. 1996). Paneli alabalık marinatlarının modifiye atmosferle paketlenmesinde de depolamaya bağlı olarak nem kayıpları gözlenmiştir (Erkan vd. 2000).

### ***Toplam Yağ İçeriğindeki Değişimler***

Balıklarda yağ oranı türlere göre büyük değişim gösterdiği gibi, aynı türün kendi içinde yaşlarına, cinsiyete ve mevsimlere göre de önemli farklılıklar gösterir. Yavru ve genç balıklarda yağ oranı düşük olup, balığın yaşı ilerledikçe yağ oranında bir artış gözlenir (Gülyavuz ve Ünlüsayın 1999). Taze örnekten elde edilen değerlere göre marinasyon işlemine tabi tutulmuş örneklerden elde edilen yağ içeriği arasındaki değişimlere bakıldığında zaman Çaklı ve Kılınç (2003) tarafından sardalya balıklarından elde edilen yağ değerleri, Eke (2007)'nin palamut, hamsi ve zargana balıklarından elde ettiği yağ değerleri, Cadun vd. (2005) tarafından karideslerden elde edilen yağ değerleri, Kılınç ve Çaklı (2004b)'nin dondurulmuş çözdürülmüş sardalya filetolarının marinasyonundan elde ettikleri yağ değerleri, Özden (2005)'in hamsi ve alabalıklar için bildirdiği yağ değerleri ile Sallam vd. (2007)'nin pasifik zarganasından elde ettikleri ham yağ değerleri arasındaki değişim, taze örneğe göre marine edilen ürünlerin toplam yağ değerlerinde artış olduğunu göstermektedir.

### ***Protein İçeriğindeki Değişimler***

Balık etlerinde protein oranı genel olarak %14-20 arasında değişir. Bu değer balığın türüne, yaşına, cinsiyetine, beslenme ortamına, üreme ve göç mevsimine göre değişiklikler gösterebilir. Beyaz etli ve yavru balıklarda, kırmızı etli ve yaşlı balıklara oranla protein miktarı biraz düşüktür. Anadrom, katadrom ve üreme göçü yapan balıklarda göç öncesi protein oranı yüksek iken göç sonrası vücuttaki yağla birlikte bir kısım protein de yıkıma uğradığından protein oranı düşer. Ancak bu değişim yağlarda olduğu gibi çok fazla olmaz. Ortalama %1-3 civarındadır (Gülyavuz ve Ünlüsayın 1999).

Ludorf ve Meyer (1973)'e göre balığın yüksek protein içeriği işlenmesinde çok yönlü olanaklar sağlar. Protein istenen formda değişikliğe uğratabilir ya da yıkımlanabilir. Böylece aromatik

yıkımlanma ürünleri oluşur. Balık etinin yeme uygunluğuna getirilmesi hem sıcak işleme (pişirme, kızartma, sıcak dumanlama vb.) hem de soğuk işleme (tuzlama, sirke-tuz salamurasında tutma) yapılabilir. Arzu edilmeyen protein yıkımlaması, bozulmanın göstergesidir. Bu tip yıkımlamada bakteriyel-enzimatik olaylar rol oynar (Özden ve Varlık 2004).

Marine akivadeslerde ve marine gümüş balığı protein değerinde düşüş saptamıştır (Çelik 2004, Çetinkaya 2008). Çetinkaya (2008) salamuradaki asetik asit oranı ile protein değerinin ters orantılı değiştiğini bildirmiştir. Benzer düşüş Eke (2007) tarafından palamut, hamsi ve zargana balıkları marinatları için de bildirilmiştir. Bununla birlikte marinasyonda olgunlaştırma işlemi ile balıkta minimum düzeyde protein kaybının sağlanabileceği de vurgulanmıştır (Olgunoğlu 2007). Buna karşın ham protein değerlerinde, salamura ya da marinasyon işlemi sonrasında farklı oranlarda artış olduğu da görülmüştür (Cadun vd. 2005; Çaklı ve Kılınç 2003; Kılınç ve Çaklı 2004b; Kılınç ve Çaklı 2005a; Kılınç ve Çaklı 2005b; Özden 2005; Sallam vd. 2007).

### ***Ham Kül Miktarındaki Değişimler***

Su ürünleri etlerinde inorganik madde %1-2 civarındadır. Bu değer deri ve ince kemik parçalarının (kılçık) et içerisinde bulunması halinde biraz yükselebilir. İnorganik madde balıkların yaşı ilerledikçe bir miktar artar. Balıkların etlerinde bulunan inorganik madde içerisinde beslenmede önemi büyük olan mineral maddeler de mevcuttur (Gülyavuz ve Ünlüsayın 1999). Dean (1990)'a göre insan vücudu ağırlığının yaklaşık %4'ünü oluşturan mineraller, büyüme ve sağlık için gerekli olan maddelerdir. Kalsiyum, fosfor, sodyum, potasyum, magnezyum, iyot, demir, bakır, flor, kobalt ve çinko su ürünlerinin içerdiği önemli minerallerdendir. Su ürünlerinin bazı türleri her 100 g'da 15 mg'dan 200 mg'a kadar değişen kalsiyum, 100-400 mg arasında fosfor miktarı ile mükemmel bir kalsiyum, fosfor kaynağıdır. 100 g kasta ortalama 60 mg sodyum miktarı ile balık, sodyum diyeti gereken insanlara tavsiye edilebilmektedir. Kalp atışlarının düzenlenmesi, sinir transmisyonu, kas kasılması, karbonhidrat ve protein metabolizmasında katalizör rolü oynayan potasyum, 100 g balık etinde 250-500 mg arasında değişmektedir. Yine balık eti, enzim sisteminde katalizör rolü olan magnezyum bakımından iyi bir kaynaktır (Turan vd. 2006).

Olgunlaştırma salamurasında tutulan balık örneklerinin % ham kül değerlerinde artış olmaktadır. Bu durum balık etinde bulunan su ile salamurada bulunan tuzun yer değiştirmesinden ve tuzun fırında yanmamasından kaynaklanmaktadır. Buna karşın salamuradaki asit oranındaki artışa bağlı

olarak balık kasında bulunan bir kısım mineral maddenin çözünerek salamuraya geçmiş olmasından kaynaklı % ham kül değerlerinde düşüş gözlenmektedir (Çetinkaya 2008). Genel olarak marinasyonla taze örneğe göre kül değerlerinde artış görülmüştür (Çaklı ve Kılınç 2003; Kılınç ve Çaklı 2004b; Kılınç ve Çaklı 2005a; Kılınç ve Çaklı 2005b; Özden 2005; Sallam vd. 2007; Eke 2007).

### **Yağ Asitlerindeki Değişimler**

Balık yağları ortalama %20 doymuş, %80 doymamış yağ asitleri içerir. Balık yağlarında 16, 18, 20, 22 karbonlu (C) 1, 2, 3, 4, 5, 6 çift bağ içeren yağ asitleri bulunur. Ayrıca serbest yağ asitlerine de rastlanır. Balık yağında antioksidan özelliği gösteren tokoferoller oldukça az bulunur. Bu nedenle yağların oksitlenmesi çok hızlı olduğundan renkleri koyulaşır ve acılaşır (Gülyavuz ve Ünlüsayın 1999).

Tüketilen gıdalardaki yağların, doymamış yağlarca zengin olması çok önemlidir. Çünkü  $\omega$ -3 serisi yağ asitlerinin vücutta, biyokimyasal ve fizyolojik aktivitelerde önemli görevler üstlendiği artık kesin olarak bilinmektedir. Yağ asitleri, insan vücudunda göz, beyin, testis ve plesantada toplanır. Gözlerin uygun şekilde çalışmasına ve beyin fonksiyonlarını eksiksiz olarak yerine getirmesine yardımcı olur. Kandaki yağ konsantrasyonunu düzenler (Kaya vd. 2004). Özden vd. (2001)'nin bildirdiğine göre de balığın yağ asitleri kompozisyonu beslenme koşullarına, mevsim, cinsiyet, yaş gibi özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Çoklu doymamış yağ asitleri yönünden zengin olan deniz ürünleri işleme ve depolama sırasında ürünün aroması ve raf ömrü üzerinde belirleyici faktörlerden birini oluşturur. Yağ asitleri kompozisyonu balığın beslenme yönünden önemini arttırmakta, ayrıca depolanabilirlik süresi üzerinde etkili olmaktadır.

Balıklar  $\omega$ -3 grubu yağ asitlerinden Eikosapentaenoik vs Dokosaheksaenoik asitlerin tek kaynağıdır. Bu yağ asitleri ise tatlı su balıklarında, deniz balıklarından daha az bulunmaktadır. Yağsız balıklarda trigliseridler yerine fosfolipidler bulunmaktadır (Özden ve Varlık 2004). Steffens (1997)'e göre deniz balığı türlerinin yağ asitleri genellikle linoleik asit (18:2  $\omega$  6) ve linolenik asit (18:3  $\omega$  3) seviyelerinin düşüklüğü ve uzun zincirli  $\omega$  3 grubu çoklu doymamış yağ asitlerinin yüksek miktarları ile karakterize edilmiştir (Özogul vd. 2007). Balık yağlarının yağ asidi kompozisyonu, özellikle çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA), balıklar tarafından tüketilen yağların yağ asitleri profillerine göre çeşitlenir. Yağ asidi kompozisyonu su sıcaklığı değişikliklerine, tuzluluğa ve derinliğe karşı vücut adaptasyon mekanizmasının cevaplarına göre de çeşitlenir (Tanakol vd. 1999).

Yapılan bir çalışmada (Çetinkaya 2008) gümüş balığına uygulanan marinasyon sonrası yağ asidi kompozisyonlarındaki değişimler incelendiğinde doymuş yağ asitlerinden miristik asit, pentadekanoik asit ve heptadekanoik asitin depolama sırasında azalma gösterdiği buna karşın palmitik asit ve stearik asitin arttığı saptanmıştır. Alabalıktan ve hamsiden yapılan marinatların doymuş yağ asitlerinden miristik asit, pentadekanoik asit, palmitik asit ve stearik asitin depolamanın 120. gününde düşük değerlerle artış gösterdiği, buna karşın Alabalık marinatı için bir çift bağlı doymamış yağ asitlerinden oleik asitin ve çoklu doymamış yağ asitlerinden linoleik asit ve araşidonik asitin azaldığı belirlenmiştir. Hamsi marinatı için de bir çift bağlı doymamış yağ asitlerinden oleik asit ve çoklu doymamış yağ asitlerinden linoleik asit, linolenik asit, araşidonik asit ve dokosaheksaenoik asit azalmıştır (Özden vd. 2001).

Marine edilmiş balıklarda genel olarak doymuş yağ asitlerinde bir artış, çoklu doymamış yağ asitlerinde azalış dikkati çekmektedir. Çoklu doymamış yağ asitlerindeki azalmanın nedeni balıklarda çok bulunan bu tür yağların kolay okside olma özellikleri olabilir. Balıkların yüksek oranda doymamış yağ asitleri içermesi muhafaza sırasında oksidasyonun hızlanmasına neden olmaktadır. Gunstone (1984)'ün belirttiğine göre yağ asitlerinin oksidasyonu, karbon zincirinde karbon-hidrojen bağına bir molekül oksijenin hidroperoksit vermek üzere katılması ile başlar. Hidroperoksitler aktif oksidantlar olup kolayca diğer moleküllerle reaksiyona girme eğilimindedirler (Özden vd. 2001).

### **pH'daki Değişimler**

pH değeri mikrobiyal ve enzimatik aktiviteyi etkileyen önemli bir faktördür. Marinasyon sırasında taze balığın pH değeri önemli ölçüde düşmektedir. Hemen hemen tüm gıdaları bozan ve zehirlenmelere neden olan bakterilerin çoğalması pH 4,8'de önlenebilir. Organik asitler, pH'yı mikroorganizmaların gelişimi için uygun olan aralığın altına düşürür (Cadun vd. 2005). Meyer (1965) marinatlarda depolamaya bağlı olarak pH değerlerinde artış ve etteki asit değerlerinde azalma olduğunu belirtmiştir (Çaklı ve Kılınç 2003). Marine ürünlerde pH değerinin 4,1-4,5 arasında olması (Aksu vd. 1997) ve 4,8'den daha yüksek olmaması gerekmektedir (Cadun vd. 2005). Marinatlarda pH 4-4,5 aralığında tutulduğu zaman bozulmadan sorumlu bakteriler etkili bir şekilde engellenirse de mayaların, küflerin ve laktik asit bakterilerinin gelişebileceği ortam halen bulunmaktadır. pH 2,5'ta küfler, 3,5'te laktik asit bakterileri, 4,2'de aside dayanıklı saprofit çubuk şeklindeki bakteriler 4,5'te *Clostridium botulinum* ve

aside duyarlı *Coli aerogenes* gelişebilmektedir (Özden ve Varlık 2004). Asetik asit etkisiyle pH değeri 4,3 civarında olur. Bu pH derecesi proteazlar, özellikle de katepsin tipi enzimler için çok uygundur. Vücuda özel bu enzimlerin marinata özgü aromanın oluşumunda etkisi oldukça büyüktür (Özden vd. 2001). Marinat üretiminde sıcaklığın sirke/tuz geçişi üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, etin başlangıç pH değeri 6,5, çözeltinin pH değerini 2,5 olarak ölçülmüş, 4 saatlik aralıklarla yapılan ölçümlerde etin pH'sında düşme, çözeltinin pH'sında yükselme olduğunu belirlenmiştir. Bir süre sonra ette ve çözeltide pH değerleri eşitlenmiş ve bu noktada olgunlaşma işleminin tamamlandığı belirlenmiştir. Ayrıca 20°C'de olgunlaşmaya bırakılan örneklerdeki pH değişiminin 4°C'de olgunlaşmaya bırakılanlardan daha hızlı olduğu bildirilmiştir (Varlık vd. 1993).

#### **Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) ve Trimetilamin-azot (TMA-N)'teki Değişimler**

Günümüzde balığın bozulma derecesinin tahmin edilmesinde kullanılan en yaygın analizlerden olan toplam uçucu bazik azot (TVB-N) değerinin belirlenmesi ilk olarak Boury (1935) tarafından önerilmiştir. Bununla birlikte ürünün kalitesini belirlemedeki etkinliği sağlık uzmanlarını tamamen tatmin etmemesine rağmen, birçok araştırmacı tarafından güvenli bir analiz olarak kabul edilmektedir (Olgunoğlu 2007). TVB-N'nin etteki yoğunluğu balık ve balık ürünlerinde bozulma indisi olarak kullanılan en fazla çalışılmış parametrelerdendir (Ruiz-Capillas vd. 2001). TVB-N ve trimetilamin-nitrojen (TMA-N) içeriğinin belirlenmesi balık tazeliğinin değerlendirilmesinde en fazla kullanılan kimyasal metotlardandır. Bu yüzden TVB-N ve TMA-N seviyeleri buzlanmış balıkların depolanmasının kontrolü üzerindeki deneylerde geleneksel olarak çalışılmıştır. Bu bileşenlerin seviyesi mikrobiyal bozulmanın başlaması ile artar. Aynı zamanda balıksı kokunun öncelikli sorumlusudur ki bozulmanın ilerlemesiyle artar (Ruiz-Capillas ve Horner 1999).

TVB-N bütün uçucu aminleri içermektedir (Çaklı ve Kılınç 2003). TVB-N değeri, su ürünlerinde depolama süresine paralel olarak artmakta ve ürün kalitesinin belirlenmesinde önemli bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Erdem vd. 2005).

Balık ve balık ürünlerinin kalite ve raf ömrünün belirlenmesinde kullanılan kalite kontrol yöntemlerinden TVB-N ve TMA-N analizleri marine balık ürünleri için normal ölçütler içerisinde sonuç vermemektedir. Özellikle alabalık gibi tatlı su balıkları söz konusu olduğunda, TMA-N miktarı göz ardı edilecek düzeyde olmakta ve bozulmanın takibinde kriter olarak kullanılamamaktadır. TVB-N

analizi ortamın asitliğinden dolayı kullanışlı bir kalite parametresi değildir (Özden vd. 2001). TVB-N değerini balığın cinsi, avlanma mevsimi, beslenme durumu, cinsiyeti ve yaşı gibi faktörlerin etkilediği de bildirilmektedir (Özden ve Baygar 2003).

Taze balıklarda bile bir miktar TVB-N bulunabilirken, erimiş buzda 20-25 gün tutulan bozulmuş balıklarda TMA ve TVB-N yoğunluğu 50-70 mg N/100 g değerine yükselebilirken, iyi kalitede taze balık, paketleme öncesinde 1,5 mg/100 g TMA-N değerini aşmamalıdır. Soğutulmuş balıklarda TMA-N ve TVB-N sırasıyla 10-15 mg/100 g ve 35-40 mg/100 g değerleri sınır değeri olarak değerlendirilmelidir (Connell 1995). Kietzmann vd. (1969) balık ürünlerinin TVB-N değerlerine göre kalite sınıflandırmasını 100 gram balıkta 25 mg'a kadar çok iyi, 30 mg'a kadar iyi, 35 mg'a kadar pazarlanabilir, 35 mg'dan fazlasını bozulmuş olarak bildirmektedir (Dokuzlu 1997). Ludorf ve Meyer (1973) ise balıklarda 35 mg/100 g TVB-N değerini pazarlanabilir, 40 mg/100 g TVB-N değerini ise bozulmuş olarak değerlendirmektedirler (Dokuzlu 1997). Avrupa Birliği direktiflerinde (EC guidelines 95/149/EC, 1995) farklı türler için taze balıkta müsaade edilebilir seviye olarak 35 mg/100 g bildirilmiştir (Sallam vd. 2007).

Salamura ya da marinyasyon işlemi TVB-N'de önemli bir düşmeye neden olmamakta, sadece çok az bir azalma sağlamakta ve marine edilmiş balıktaki kimyasal değişikliklerin azaltılmasında asetik asitin önemli etkileri olmaktadır (Sallam vd. 2007). Aksu vd. (1997) farklı asit ve tuz yoğunluklarında hamsi marinatı üretiminde üretim aşamasından başlayarak yapılan analizler sonucunda tüm örneklerin TVB-N açısından düzenli ve sürekli bir artış gösterdiğini ve analizlerin kesildiği 150. günde dahi limit değerleri aşmadığını belirlemişlerdir.

Cadun vd. (2005) marine ürünlerin taze balıktan daha düşük TVB-N içermesini tuz ve sitrik asit ilavesine bağlamaktadır. TVB-N değeri depolama süresince düzensiz değişmektedir (Varlık vd. 2000; Eke 2007). Bu durum asetik asit etkisi ile biyokimyasal aktivitelerin engellenmesine bağlanmaktadır (Özden ve Baygar 2003). Depolama süresince devamlı artış gösteren duyuşal değişimler ile kıyaslandığında TVB-N değeri düzensiz bir değişim göstermesi ve değişimin sabit olmamasından dolayı marine ürünler için uygun bir bozulma belirteci olarak görülmemektedir (Arık vd. 2001; Özden ve Baygar 2003).

#### **Tiyobarbiturik Asit (TBA) Değerindeki Değişimler**

Balık bozulmasında en önemli değişim balığın yağında ve özellikle acılaşıma şeklinde olup yağlı balıklarda daha çok görülmektedir. Yağın bulunduğu

dokularda ve diğer gıdalarda ortaya çıkan bozulma ve parçalanma ürünlerinin etkisi ile ürün tüketilebilme özelliğini kaybeder. Yağların bozulması sonucunda üründe meydana gelen değişimler, lezzet ve koku değişimi, asitlik değişimi, peroksit oluşumu, aldehit oluşumu, keton oluşumu şeklindedir (Özden vd. 2001).

Balık vücudunda yağlar dokular içerisinde kendilerini hidrolize eden bazı enzimlerle birlikte bulunmaktadır. Yağı hidrolize eden enzimlerin pek çok fonksiyonu vardır. Bunlar nötral yağları serbest yağ asitlerine ve gliserine parçalar. Canlı organizmada çeşitli mekanizmalarla kontrol altında tutulan bu enzimler vücutta nötral bir haldeyken, ölümün gerçekleşmesinden sonra hücreleri koordine eden mekanizmanın ortadan kalkmasıyla lipaz enzimi yağlara etki etmeye başlar. Dokulardaki bu orijinal lipaz dolayısıyla yağlarda meydana gelen bozulma durumu önemsenmez. Buna karşın yağa bulaşabilen mikroorganizmaların etkisiyle ortaya çıkan lipolitik enzim faaliyetleri çok daha önemlidir. Bu faaliyetler ile hem aerobik hem de anaerobik şartlarda hidroliz oluşabilir. Hidroliz sonucu karakteristik kokuyu ortaya çıkaran uçucu bileşenler oluşur (Özden vd. 2001).

Balıklar, yağlarında bulundukları bir ve daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri nedeniyle, diğer etlere kıyasla lipit oksidasyonuna karşı daha açık durumdadırlar (Ramanathan ve Das 1992). Kutlu (1996) ve Soyer (1999)'in bildirdiğine göre balıktaki yağlar, işleme ve depolama sırasında gerek lipolitik ve lipoksidatif enzimlerin etkisi ve gerekse de havayla temas sonucu parçalanarak, oksitlenme ürünleri oluşturup ileri düzeyde acı (ransit) tat oluşumuna yol açarak acılaşabilir. Oksidasyon sonucu ilk olarak kokusuz ve tatsız özellikteki yağ asitleri ve peroksitler oluşur. Bunlar balıkta organoleptik görünüş olarak hiçbir bozulmanın olmadığı zamanda da ortaya çıkabilmektedir. Bu aşamadan sonra peroksitler de oksitlenerek aldehit ve ketonlara dönüşürler (Özden ve Varlık 2004; Olgunoğlu 2007). Böylece balıkta hoş gitmeyen bir koku ve acılaşma ortaya çıkar. Başlangıç aşamasında yağın oksitlenmesi ile ortaya çıkan peroksit değerinin tespiti balığın başlangıçtaki kalitesi hakkında bir fikir verirken TBA değerinin ölçümü de balıklardaki acılaşma hakkında bilgi verir (Olgunoğlu 2007). Balıklarda ortaya çıkan oksidasyon mekanizması oksijen varlığı, sıcaklık, metaller, enzimler gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak ta değişmekle birlikte, en önemlisi ootoksidasyondur. O nedenle oksidasyonun önlenmesi ya da geciktirilmesi için bu faktörlerin kontrol altına alınması gerekmektedir (Yapar ve Erdöl 1999). NaCl demirin lipit peroksidasyonunu artırıcı yönde pro-oksidatif bir etkiye sahiptir (Sallam vd. 2007).

Balıkların tazelik belirlenmesinde sıklıkla kullanılan TBA analizleri yağ oksitlenmesini belirlemede önemli bir kalite indeksidir. Oksidatif acılaşma süreç olarak karışık bir bozulmadır ve özellikle yağlı balıklarda gerçekleşir (Connell 1995). Yağ içeriği yönünden zengin balıklarda TBA değeriyle duyu test arasında acılaşma yönünden bir korelasyon olduğundan özellikle balık ve balık ürünlerinde lipit oksidasyonunu tespit etmede başarılı sonuçlar veren önemli bir metot olduğu vurgulanmaktadır (Ramanathan ve Das 1992).

Schormüller (1968, 1969) mükemmel kalitedeki bir materyalde TBA değerinin 3 mg malonaldehid/kg'dan daha az olması, iyi kaliteli materyalde 5 mg malonaldehid/kg'dan daha fazla bir değer göstermemesi gerektiğini bildirmiş, tüketim sınırını ise 7-8 mg malonaldehid/kg olarak belirlemiştir (Cadun vd. 2005). Curran vd. (1980) ise özellikle tuzlanmış su ürünlerinde acılaşmanın bir göstergesi olarak kabul edilen TBA değerinin, balık etinde 4 mg malonaldehid/kg'ı aştığı zaman acılaşmanın başladığını, tüketilebilirlik sınır değerinin ise 8 mg malonaldehid/kg olduğunu bildirmişlerdir (Erdem vd. 2005). Kundakçı (1989) tüketilebilirlik üst sınırını 4 mg malonaldehid/kg olarak bildirirken, Sinhuber ve Yu (1958) iyi kalite ürünlerde TBA değerinin 3 mg malonaldehid/kg ve altında olması gerektiğini, 4-27 mg malonaldehid/kg arasında TBA değerlerine sahip ürünlerin kötü kaliteli olarak nitelendirilebileceğini belirtmiştir (Yapar 1998).

Yapar (1998) tarafından yapılan bir çalışmada iki farklı olgunlaştırma çözeltisi kullanılarak hazırlanan hamsi marinatından elde edilen TBA değerleri incelendiğinde %10 tuz + %2 sirke kullanılarak yapılan marinattan elde edilen değerler depolamaya bağlı olarak düzenli bir artış eğilimi gösterirken, %15 tuz + %2 sirke kullanılarak yapılan marinattan elde edilen TBA değerleri inişli çıkışlı bir değişim göstermiştir. Benzer durum Cadun vd. (2005) tarafından marine edilmiş akivades örneklerinde, Eke (2007) tarafından hamsi ve zargana örneklerinde ve Sallam vd. (2007) tarafından pasifik zarganası marinat örneklerinden elde edilen TBA değerlerinde de görülmektedir.

### **Mikrobiyal Değişimler**

Balıkların bozulması fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik mekanizmaların karıştığı karmaşık bir süreç olarak tanımlanmıştır (Sallam vd. 2007). Marinasyon işleminden sonra tamamen inaktive edilmemiş bakteriler, depolama esnasında asit ortamına adapte olma kabiliyetine göre gelişmelerini sürdürebilmektedir (Fuselli vd. 1994). Sirke, birçok bakterinin büyüme aralığının altında pH



düşürücü etkisi olan etkili bir asit kaynağıdır (Sallam vd. 2007). Karl ve Schreiber (1990)'e göre balığın sirke/tuz çözeltisi ile muamele edilmesi mevcut nematod larvalarının ölümüne neden olabilir. Balık eti ile olgunlaştırma çözeltisinin sirke/tuz konsantrasyonunun eşitlenmesi 1-2 haftada gerçekleşmesine karşın nematod larvalarının ölmesi için en az 35 günlük bir süre gereklidir (Varlık vd. 1993). Kosev (1985)'e göre ise marinat üretiminde kullanılan yemeklik tuzun koruyucu etkisi asit ilavesiyle artırılmaktadır. Tuzun koruyucu etkisi, su aktivitesinin azalması ile mikroorganizma gelişimi ve özellikleri üzerine etki etmesi şeklinde olmakta ve raf ömrünün artmasını sağlamaktadır (Serdaroğlu vd. 2015). %20 tuz yoğunluğunda üremesi duran mayaların, pH 2,5 olacak şekilde asetik asit ilave edilmiş %14'lük tuz konsantrasyonunda da üremesi durmaktadır (Dokuzlu 1997). Homo ve heterofermentatif laktobasiller marine edilmiş çiğ uskumrunun bozulmasında kilit rol oynar (Fuselli vd. 1998). Fuselli vd. (1998; 2003), Lyhs (2002)'e göre *Lactobacillus* sp. bozulmuş ve bozulmamış marinatlarda özel bozulma organizmaları olarak tanımlanmıştır (Kılınç ve Çaklı 2005b). Fuselli vd. (1994) depolama sırasında baskın gelen mikroflora olarak *Lactobacillus* spp. özellikle *L. casei* subsp. ve *Micrococcus* ve özellikle *M. varians* olduğunu, bununla birlikte *Staphylococcus* spp. koliform, Enterobacteriaceae, maya ve küf, *E. coli*, *Pseudoaeromonas aeruginosa* ve *Clostridia* türü bakterilerin ise bulunmadığını bildirmişlerdir.

### Duyusal Özelliklerdeki Değişimler

Duyusal analizler son yıllarda elde edilen ürünlerin kalite ölçütlerinin değerlendirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle deneysel bulgularla elde edilen sonuçların duyusal değerlendirme analizleri ile desteklenmesi ve güçlendirilmesi gerekir. Duyusal değerlendirme balık tazeliğinin değerlendirilmesi için en popüler yoldur. Basit, hızlı ve kalite hakkında anında bilgi sağlar. Balığın duyusal özellikleri açıkça görülür ve tüketici memnuniyeti için temeldir (Sallam vd. 2007). Marine ürünlerde raf ömrünü belirlemeye yönelik olarak yapılan kimyasal analiz sonuçlarında özellikle ortam asitliğine bağlı olarak dengeli sonuçlar ortaya çıkmadığı, bu nedenle de yaptıkları çalışma sonucunda marinat teknolojisinin uygulandığı ürünlerin kalitesinin belirlenmesinde uygulanabilecek en uygun analiz yönteminin duyusal analiz olduğu ifade edilmiştir (Özden vd. 2001). Kimyasal, fiziksel ve mikrobiyolojik analiz sonuçları ne kadar iyi olursa olsun gıda maddelerinin kalite kontrolünde duyusal analizler ürün hakkında karar vermede son söze sahiptirler (Çelik 2004). Organoleptik özelliklerin gıda kalitesi üzerine önemli

etkileri vardır ve gıdanın tüketilebilirliğini doğrudan belirleyebilir (Aksu vd. 1997; Dokuzlu 1997; Özden vd. 2001). Bu amaçla çeşitli değerlendirme tabloları ve puanlandırma sistemleri geliştirilmiştir. Schormüller (1968) tarafından geliştirilen değerlendirme sistemine göre 15,0 ve üstü puan alan marinatlar birinci sınıf, 13,0-14,9 arası puan alanlar ikinci sınıf, 11,0-12,9 arası puan alanlar üçüncü sınıf, 6,0-10,9 arası puan alanlar dördüncü sınıf marinat olarak değerlendirilirken, 6,0 puandan daha az alanların insan gıdası olarak tüketilemeyeceği, standart dışı olduğu belirtilmiştir (Aksu vd. 1997).

Duyusal olarak yapılan incelemede, marinat ve baharatlı ürünlerde sirke ve baharatın ürünün lezzetini arttırdığı gibi aynı zamanda koruma sağladığı, salamura ürünlerde ise marinat ve baharatlı ürünlere göre kalite ve beğenilirliğinin daha düşük olduğu belirlenmiştir (Erdem vd. 2005). Tüketiciler tarafından arzu edilen kaliteli marinat ürünlerinde et rengi balık cinsine bağlı olarak doğal beyazlıkta, yapısı yumuşak ve sulu olmalıdır. Duyusal bozulma genellikle ürünün işleme öncesinde, işleme sırasında ve sonrasında yapılan hatalar sonucunda oluşmakta ve bunu depolama hataları izlemektedir. İşleme öncesinde hammaddenin uygun olmayan depolama koşullarında tutulması ya da depolama amacıyla uygulanan hatalı dondurma işlemine bağlı olarak ortaya çıkan hatalar, üretim sonrasında elde edilen ürünlerin duyusal özelliklerinde bozulmalara yol açacaktır. Yanlış dondurma uygulaması sonrasında yağ içeriği bakımından zengin balıkların karın bölgelerinde ortaya çıkabilen sarıya çalan renklenme, marine üründe acılaşıma göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Benzer şekilde işleme aşamasından sonra ürünün üzerinde görülen kan lekeleri ve renk değişimleri de duyusal olarak ürünün beğenilmemesine neden olmaktadır. Duyusal olarak bozulmuş olduğu değerlendirilen marinat tipi ürünlerde görünüş, renk, koku, lezzet ve kıvam yönünden arzu edilmeyen değişimler ortaya çıkmaktadır (Özden ve Varlık 2004).

Poligne ve Collignan (2000) asetik asit ve glukonik asit kullanılarak hamsilerin hızlı marinasyonu isimli çalışmalarında, duyusal analizin tuzlu ve ekşi lezzetin güvenilir bir biçimde belirlenmesi için uygun, ama sululuğun belirlenmesi için uygun olmadığını bildirmişlerdir. Sallam vd. (2007) pasifik zarganası marinatının depolama süresinin zargana filetoalarının görünüm, sululuk ya da yumuşaklık özellikleri üzerindeki etkisi önemsiz ( $p>0,05$ ), ama renk, koku, tekstür, acılık, lezzet ve ağızda kalan tat özellikleri üzerindeki etkisini önemli ( $p<0,05$ ) bulmuştur. Ayrıca ürünün genel kabul edilebilirlik skorları depolama zamanı arttıkça önemli ( $p<0,05$ ) oranda azalma göstermiştir. Benzer sonuçlar Sallam (2007) tarafından dilimlenmiş

salmon marinatu içinde belirlenmiş ve depolama zamanının artması ile salmon koku, lezzet ve ağızda kalan tat bakımından önemli ( $p < 0,05$ ) bir azalma olduğu bildirilmiştir. Varlık vd. (2000) tarafından marine balık köftesinin raf ömrünün belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, duyu analizlerin değerlendirilmesinde Amerina vd. (1965) tarafından geliştirilen puanlama tablosu kullanılmıştır.

### Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak değerlendirildiği zaman, marinasyon su ürünleri işleme sektörünün temel amaçları arasında yer alan, avlanan ürünlerin uzun süreli dayanımını sağlayan işleme yöntemlerinden birisidir. Asetik asit ve tuzun ete işlenmesi ile farklı lezzette bir ürün ortaya çıkmaktadır. Yöntemin uygulanması ile su ürünlerinin kalite niteliklerini yitirmeksizin daha geniş bir zaman diliminde ve daha uzak pazarlara sunulması sağlanabilmektedir. Böylece gerek avcılık, gerekse de yetiştiricilik yolu ile elde edilen su ürünlerinin katma değerli ürünlere dönüştürülerek sektör çalışanlarına daha fazla gelir kazandırılması yanında, tüketiciler içinde sağlıklı ve damak tadına uygun bir seçenek oluşturulmaktadır.

### Teşekkür

Bu çalışma Soner ÇETİNKAYA'nın SDU BAP tarafından 1484-YL-07 proje numarası ile desteklenen "Eğirdir Gölü'nden avlanan gümüş balığı (*Atherina boyeri*, Risso 1810)'ndan marinat yapımı ve bazı besinsel özelliklerinin tespiti" başlıklı yüksek lisans tezinden özetlenmiştir.

### Kaynaklar

- Aksu H, Erkan N, Çolak H, Varlık C, Gökoğlu N, Uğur M. 1997. Farklı asit-tuz konsantrasyonlarıyla hamsi marinatu üretimi esnasında oluşan bazı değişiklikler ve raf ömrünün belirlenmesi. YYÜ Vet Fak Derg. 8(1-2):83-87.
- Arık F, Fiedler F, Lukowicz MV, Sperner B, Stolle A. 2001. Untersuchungen zur haltbarkeit von be- und verarbeiteten süßwasserfischen, arch. Lebensmittelhyg. 52 (2): 34-39.
- Bilgin Ş, Çetinkaya S, Bolat Y. 2010. Changes on the nutritional compositions of the sand smelt (*Atherina boyeri* Risso, 1810) marinade during storage. Afr J Biotechnol. 10(16): 3197-3203
- Cadun A, Cakli S, Kisla D. 2005. A study of marination of deep water pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*, Lucas, 1846) and its shelf life. Food Chem. 90(1-2):53-59. doi:10.1016/j.foodchem.2004.03.024
- Connell JJ. 1995. Control of fish quality. 4<sup>th</sup> edition, London: Fishing News Books Ltd. 245 p.
- Çaklı Ş, Kılınç B. 2003. Sardalya balığından (*Sardina pilchardus*) marinat yapımı ve raf ömrü üzerine bir çalışma. İzmir: TUBİTAK. Proje No: VHAG-1839 (101V130).

- Çelik U. 2004. Marine edilmiş akivades (*Tapes decussatus* L. 1758)'in kimyasal kompozisyonu ve duyu analizi. Ege Üni Su Ürün Derg. 21(3-4):219-221.
- Çetinkaya S. 2008. Eğirdir Gölü'nden avlanan gümüş balığı (*Atherina boyeri*, Risso 1810)'ndan marinat yapımı ve bazı besinsel özelliklerinin tespiti [Yüksek Lisans Tezi]. Süleyman Demirel Üniversitesi 126 s.
- Çolakoğlu FA. 2004. Farklı işleme teknolojilerinin Kızılgöz (*Rutilus rutilus*) ve Beyaz balık (*Coregenus* sp.) mikroflorası üzerine etkisi. Türk J Vet Anim Sci. 28(1): 239-247.
- Dokuzlu C. 1997. Marinat hamsi üretimi sırasında kullanılan asit-tuz oranlarının ürünün mikrobiyolojik ve organoleptik kalitesi üzerine etkileri ve raf ömrünün belirlenmesi. Pendik Vet Mikrobiyol Dergi. 28(1): 81-90.
- Eke E. 2007. Farklı balık türlerinden marinat yapımı ve kalitesinin belirlenmesi [Yüksek Lisans Tezi]. Ondokuz Mayıs Üniversitesi. 64 s.
- Erdem ME, Bilgin S, Çağlak E. 2005. Tuzlanmış ve marinasyon yöntemleri ile işlenmiş istavrit balığı'nın (*Trachurus mediterraneus* Steindachner. 1868) muhafazası sırasında kalite değişimleri. Ondokuz Mayıs Üni Ziraat Fak Dergi. 20(3): 1-6.
- Erkan N, Metin S, Varlık C, Baygar T, Özden Ö, Gün H, Kalafatoğlu H. 2000. Modifiye atmosferle paketlenen (map) paneli alabalık marinatlarının raf ömrü üzerine etkisi. Türk J Vet Anim Sci. 24(6):585-591.
- Fuselli SR, Casales MR, Fritz R, Yeannes MI. 1994. Microbiology of the marination process used in anchovy (*Engraulis anchoita*) production. Lwt-Food Sci Technol. 27(3): 214-218. doi:10.1006/fstl.1994.1044
- Fuselli SR, Casales MR, Fritz R, Yeannes MI. 1998. Isolation and characterization of microorganisms associated with marinated anchovy (*Engraulis anchoita*). J Aquat Food Prod T. 7(3): 29-38. doi:10.1300/J030v07n03\_03
- Gökoğlu N, Cengiz E, Yerlikaya P. 2004. Determination of the shelf life of marinated sardine (*Sardina pilchardus*) stored at 4°C. Food Control. 15(1):1-4. doi:10.1016/S0956-7135(02)00149-4
- Gülyavuz H, Ünlüsayın M. 1999. Su ürünleri işleme teknolojisi. Ankara: Şahin Matbaası 366s.
- Huang Y, He L, Gates KW. 1996. Qualities of fresh and previously frozen marinated shrimp. Paper presented at: Tropical and Subtropical Seafood Science and Technology Society of The Americas Nineteenth and Twentieth Annual Conferences. 19<sup>th</sup> Annual Conference New Orleans, LA. 20<sup>th</sup> Annual Conference, Humacao, Puerto Rico.
- İnanlı AG, Özpolat E, Çoban ÖE, Karaton N. 2010. Marine edilmiş hamsi balığının (*Engraulis encrasicolus* L., 1758) kimyasal bileşimi ve farklı soslarda duyu analizi. J FisheriesSciences.com. 4(4): 455-461. doi: 10.3153/jfsc.com.2010049
- Kaya Y, Duyar HA, Erdem ME. 2004. Balık yağ asitlerinin insan sağlığı için önemi. Ege Üni Su Ürün Derg. 21(3-4): 365-370.

- Kaya GK, Baştürk Ö. 2014. Organoleptic and chemical changes during storage of sea bass marinades (*Dicentrarchus labrax* L., 1758). J Food Process Pres. 38(3): 1072–1079.  
doi:10.1111/jfpp.12065
- Kılınç B, Çaklı Ş. 2004a. Marinat teknolojisi. Ege Üni Su Ürün Derg. 21(1-2): 153-156.
- Kılınç B, Çaklı Ş. 2004b. Chemical, microbiological and sensory changes in thawed frozen filletes of sardine (*Sardina pilchardus*) during marination. Food Chem. 88(2): 275-280.  
doi: 10.1016/j.foodchem.2004.01.044
- Kılınç B, Çaklı Ş. 2005a. Determination of the shelf life of sardine (*Sardina pilchardus*) marinades in tomato sauce stored at 4°C. Food Control. 16(7): 639-644.  
doi: 10.1016/j.foodcont.2004.07.004
- Kılınç B, Çaklı Ş. 2005b. The determination of the shelf-life of pasteurized and non-pasteurized sardine (*Sardina pilchardus*) marinades stored at 4°C. Int J Food Sci Tech. 40(3): 265-271.  
doi: 10.1111/j.1365-2621.2004.00883.x
- Kolakowski E, Bednarczyk B. 2002. Physical and sensory changes in headed and gutted baltic herring during immersed salting in brine with the addition of acetic acid. part 1. weight losses, color of flesh and its sensory properties. EJPAU. Food Sci and Tech 5(2).[cited 2017 May 28]. Available from <http://www.ejpau.media.pl/volume5/issue2/food/art-09.html>
- Kolakowski E, Bednarczyk B. 2003. Changes in headed and gutted baltic herring during immersed salting in brine with the addition of acetic acid. part 2. intensity of proteolysis. EJPAU. Food Science and Technology. 6(1). [cited 2017 May 28]. Available from <http://www.ejpau.media.pl/volume6/issue1/food/art-10.html>
- Olgunoğlu İA. 2007. Marine edilmiş hamside (*Engraulis engrasicholus*, L., 1758) duyuşal, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimler [Doktora Tezi]. Çukurova Üniversitesi. 111 s.
- Özden Ö, Metin S, Baygar T, Erkan N. 2001. Vakum paketlenmiş marine balıkların kalitesinin belirlenmesinde yağ asitleri ve aminoasit bileşimindeki değişimlerin incelenmesi. İstanbul: TÜBİTAK. Proje No: VHAG-1713/ADP.
- Özden Ö, Baygar T. 2003. Farklı paketlenme yöntemlerinin marine edilmiş balıkların bazı kalite kriterleri üzerine etkisi. Türk J Vet Anim Sci. 27(4): 899-906.
- Özden Ö, Varlık C. 2004. Marinat teknolojisi. In: Varlık C, Erkan N, Özden Ö, Mol S, Baygar T. Editors. Su ürünleri işleme teknolojisi. İstanbul. İstanbul Üniversitesi Basım ve Yayınevi Müdürlüğü. 491 s.
- Özden Ö. 2005. Changes in amino acid and fatty acid composition during shelf- life of marinated fish. J Sci Food Agr. 85(12): 2015-2020.  
doi: 10.1002/jsfa.2207
- Özöğül Y, Özöğül F, Alagoz S. 2007. Fatty acid profiles and fat content of commercially important seawater and freshwater fish species of Turkey: a comparative study. Food Chem. 103(1): 217-223.  
doi:10.1016/j.foodchem.2006.08.009
- Özöğül Y, Balıkcı E. 2013. Effect of various processing methods on quality of mackerel (*Scomber scombrus*). Food Bioprocess Tech. 2013(6): 1091-1098.  
doi:10.1007/s11947-011-0641-4
- Poligne I, Collignan A. 2000. Quick marination of anchovies (*Engraulis encrasicolus*) using acetic and gluconic acids. Quality and stability of the end product. Lwt-Food Sci Technol. 33(3): 202-209.  
doi:10.1006/fstl.2000.0635
- Ramanathan L, Das NP.1992. Studies on the control of lipid oxidation in ground fish by some polyphenolic Natural Products. J. Agric. Food Chem. 40(1): 17-21  
doi: 10.1021/jf00013a004
- Ruiz-Capillas C, Horner WFA. 1999. Determination of trimethylamine nitrogen and total volatile basic nitrogen in fresh fish by flow injection analysis. J Sci Food Agr. 79(14):1982-1986.  
doi:10.1002/(SICI)1097-0010(199911)79:14<1982::AID-JSFA459>3.0.CO;2-G
- Ruiz-Capillas C, Gillyon CM, Horner WFA. 2001. Determination of different volatile base components as quality control indices in fish by official methods and flow injection analysis. J Food Biochem. 25(6): 541-553.  
doi: 10.1111/j.1745-4514.2001.tb00813.x
- Sallam KI. 2007. Chemical, sensory and shelf life evaluation of sliced salmon treated with organic acids. Food Chem. 101(2): 592-600.  
doi:10.1016/j.foodchem.2006.02.019
- Sallam KI, Ahmed AM, Elgazzar MM, Eldaly EA. 2007. Chemical quality and sensory attributes of marinated pacific saury (*Cololabis saira*) during vacuum-packaged storage at 4 °C. Food Chem. 102(4): 1061-1070.  
doi:10.1016/j.foodchem.2006.06.044
- Serdaroğlu M, Purma Ç. 2006. Su ürünlerinde kalitenin saptanmasında kullanılan hızlı teknikler. Ege Üni. Su Ürünleri Dergisi. 23(1/3):495-496.
- Serdaroğlu M, Barış P, Urgan M, Doostifard E, Yıldız-Turp G. 2015. Quality changes of sardine fillets marinated with vinegar, grapefruit and pomegranate marinades, EJPAU 18(4). Erişim Tarihi 14.04.2017 Erişim adresi <http://www.ejpau.media.pl/volume18/issue4/art-09.html>
- Szymczak M. 2016. Effect of technological factors on the activity and losses of cathepsins B, D and L during the marinating of atlantic and baltic herrings. J Sci Food Agric. 97(5):1488-1496  
doi: 10.1002/jsfa.7889
- Tanakol R, Yazıcı Z, Şener E, Sencer E. 1999. Fatty acid composition of 19 species of fish from the black sea and the marmara sea. Lipids. 34(3): 291-297.  
doi: 10.1007/s11745-999-0366-8
- Turan H, Kaya Y, Sönmez G. 2006. Balık etinin besin değeri ve insan sağlığındaki yeri. Ege Üni Su Ürünleri Derg. 23(1/3): 505-508.
- Varlık C, Gökoğlu N, Gün H. 1993. Marinat üretiminde sıcaklığın sirke/tuz geçişi üzerine etkisi. Gıda. 18(4): 223-228.

- Varlık C, Erkan N, Metin S, Baygar T, Özden. Ö. 2000. Marine balık köftesinin raf ömrünün belirlenmesi. Türk J Vet Anim Sci. 24(2000): 593-597.
- Varlık C, Erkan N, Özden Ö, Mol S, Baygar T. 2004. Su ürünleri işleme teknolojisi. İstanbul. İstanbul Üniversitesi Basım ve Yayınevi Müdürlüğü 491 s.
- Yanar Y, Fenercioğlu H. 1999. Sazan (*Cyprinus carpio*) etinin balık köftesi olarak değerlendirilmesi. Türk J Vet Anim Sci. 23(1999): 361-365.
- Yapar A. 1998. İki farklı olgunlaştırma çözeltisi kullanarak hazırlanan hamsi (*Engraulis encrasicolus* L. 1758) marinatlarında bazı kalite değişimleri. Ege Üni Su Ürün Derg. 15(1-2): 1-7.
- Yapar A, Erdöl M. 1999. Buzdolabında muhafaza edilen mezzit (*Merlangius merlangus euxinus* Nord. 1840) karaciğer yağının bazı özelliklerinde meydana gelen değişimler. Türk J Vet Anim Sci. 23(1999): 333-336