

## Kitosanla Muamelenin Dondurulmuş Karideslerin Duyusal ve Kimyasal Kalite Parametreleri Üzerine Etkisi <sup>[1]</sup>

Enver Barış BİNGÖL <sup>1</sup>  Harun URAN <sup>2</sup> Kamil BOSTAN <sup>3</sup>  
Candan VARLIK <sup>3</sup> Nuket SİVRİ <sup>4</sup> Didem ÜÇOK ALAKAVUK <sup>5</sup>

[1] [1] Bu proje TUBİTAK (TOVAK Proje No 110 O 443) tarafından desteklenmiştir

- <sup>1</sup> İstanbul Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Besin Hijyeni ve Teknolojisi Anabilim Dalı, TR-34320 Avcılar, İstanbul - TÜRKİYE
- <sup>2</sup> İstanbul Aydın Üniversitesi, Anadolu Bil MYO, Gıda Teknolojisi Programı, TR-34295 İstanbul - TÜRKİYE
- <sup>3</sup> İstanbul Aydın Üniversitesi, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, TR-34295 İstanbul - TÜRKİYE
- <sup>4</sup> İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, TR-34320 Avcılar, İstanbul - TÜRKİYE
- <sup>5</sup> İstanbul Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, TR-34126 Beyazıt, İstanbul - TÜRKİYE

Makale Kodu (Article Code): KVFD-2012-7902

### Özet

Bu çalışma dondurulmuş karideslerde kalitenin uzun süre korunabilmesi için kitosanla muamele edilmesinin etkisini araştırmak için yapılmıştır. Denemeler Marmara Denizinden avlanan derin su pembe karidesi (*Parapenaeus longirostris*) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Taze karidesler sekiz gruba ayrıldıktan sonra çeşme suyu (kontrol) ile sodium metabisülfite (2500 mg/L), 4-heksilresorsinol (50 mg/L), kitosan (5 g/L), sitrik asit (50 mg/L) ve biberiye ekstraktı (50 mg/L) kombinasyonlarını içeren solüsyonlarda 10 dk. bekletilmiştir. Muamele sonrası karidesler paketlenmiş ve -18°C'de 12 ay süreyle muhafaza edilmiştir. Muhafaza sırasında periyodik olarak duyusal özellikleri, pH, TBA, TVB-N ve TMA-N değerleri ile nem oranı bakımından analiz edilmiştir. Muhafazanın sonunda bile bütün gruplara ait örnekler panelist değerlendirmesine göre yenilebilir bulunmuştur. Buna karşın kontrol grubu örnekler muamele gruplarına göre daha düşük lezzet ve koku puanları almıştır. Muhafaza sırasında kimyasal parametrelerde önemli düzeyde değişimler meydana gelmemiş, gruplar arasında farklılık gözlenmemiştir. Özellikle, başlangıçta zaten düşük seviyede olan TBA değeri muhafaza sırasında örneklerin duyusal özelliklerini değiştirecek düzeyde yükselmemiştir. Elde edilen bulgulara göre çiğ karideslerin kabuklu olarak dondurulması durumunda en az 12 ay kadar tüketilebilir özelliklerini koruduğu, muhafaza öncesi kitosanla muamele edilmesinin incelenen parametrelerde kısmi iyileşme sağlamış olsa da istatistiksel anlamda önemli bir farklılık oluşturmadığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Kitosan, Karides, Donmuş muhafaza, Bozulma

## Effects of Treatment with Chitosan on Sensory and Chemical Quality Parameters of Frozen Shrimp

### Summary

This study was conducted to investigate the effects of chitosan treatment for a long time to preserve the qualities of shrimp during frozen storage. The experiments were performed on deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) caught from Marmara Sea. Fresh shrimps were divided into seven groups and immediately were dipped in tap water (control group) and solutions containing sodium metabisulphite (2500 mg/L), 4-hexylresorcinol (50 mg/L), chitosan (5 g/L), citric acid (50 mg/L) and rosemary extract (50 mg/L) for ten minutes. After treatment, the shrimps were packaged and stored at -18°C for twelve months. Sensorial characteristics, values of pH, TBA, TVB-N and TMA-N, rate of moisture of shrimp were determined periodically during frozen storage. All samples were palatable according to the panellist evaluation at the end of storage. However control group (untreated) shrimps were received lower scores. No significant changes on chemical parameters were determined during frozen storage and no difference among groups were observed. In particular, the initial TBA value, is already low levels, not elevated level to change the sensorial characteristics of the samples during storage. The results of this study indicated that freezing of raw shelled shrimp insures the acceptability for at least 12 months, and that treatment with chitosan solutions of shrimps did not cause a statistically significant difference.

**Keywords:** Chitosan, Shrimp, Frozen storage, Spoilage



İletişim (Correspondence)



+90 212 4737070



bingolb@istanbul.edu.tr

## GİRİŞ

Karidesler çok kısa sürede bozulan gıda maddeleri arasında yer almaktadır. Yakalanmalarının ardından kısa sürede canlılıklarını kaybetmeler de karides dokusu hala biyokimyasal olarak aktiftir. Dolayısıyla hem bakteriyel hem de orijinal enzimlerin (otoliz) aktivitesinden dolayı son derece hızlı bir bozulma sürecine girmektedirler. Muhafaza sıcaklığı düşürüldükçe karideslerin raf ömründe dikkate değer artışlar söz konusu olmaktadır<sup>1</sup>. Karideslerin dondurulması durumunda ise dayanıklılık süresi önemli derecede uzatılabilmektedir. Dondurma işlemi güçlü hava akımında dondurma (şoklama), glazing, sıvı CO<sub>2</sub> veya N<sub>2</sub> kullanılarak bireysel hızlı dondurma (IQF, Individual Quick Freezing) şeklinde yapılabilmektedir<sup>2,3</sup>. Dondurma, gıda maddelerinin korunmasında etkili bir yöntem olmasına rağmen, muhafaza sırasında dondurulmuş gıdaların kalitesinde kayıplar meydana gelmektedir. Rengin solması, yağların oksidasyonu, proteinlerin denatürasyonu, buzun sublimasyonu ve rekristalizasyonu dondurulmuş karideslerde görülen önemli kalite değişiklikleri olup bunlar dehidrasyona, ağırlık kaybına, kötü lezzete, acılaşıma, sululuğun azalmasına, tekstürel değişikliklere, su bağlama kapasitesinin azalmasına, uçucu azotlu bileşenlerdeki artışa neden olmaktadır<sup>3-6</sup>.

Kitosan, adından son yıllarda sıkça bahsedilen antimikrobiyel etkili bir polimerdir. Başlıca yengeç ve karides gibi kabuklu deniz ürünlerinin dış iskeletlerinde bulunan doğal bir polisakkarit olan kitinden kısmi deasetilasyon yoluyla elde edilmektedir. Antimikrobiyel ve antioksidan etkinin yanı sıra nem tutma, film oluşturma, enzim immobilizasyonu gibi çok çeşitli fonksiyonları sayesinde çeşitli gıdaların raf ömründe önemli iyileştirmeler sağlayabilmektedir<sup>7-13</sup>. Kitosan biyobozundur, toksik değildir ve FDA tarafından gıdalarda kullanımı güvenli (GRAS) olarak kabul edilmektedir<sup>7,8</sup>.

Bu çalışma ülkemizde avcılığı yapılan derin su pembe karidesinin donmuş muhafaza sırasında kalite kaybını önlemek için doğal bir koruyucu madde olarak bilinen kitosan ile muamele edilmesinin etkisini araştırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda pratikte kullanılan kararma önleyici

ajanlarla biberiye ekstraktı ve sitrik asidin de dahil olduğu kombinasyonlar oluşturularak denemeler gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL ve METOT

### Karides Örneklerinin Temini

Çalışmada Mayıs-Haziran 2011 tarihleri arasında Marmara Denizi'nden (Tekirdağ açıkları) yakalanan derin su pembe karidesi (*Parapenaeus longirostris*) kullanılmıştır.

### Karideslerin Koruyucu Maddelerle Muamelesi

Laboratuvara ulaştırılan karidesler (her denemede yaklaşık 25 kg) geniş bir plastik kap içinde çeşme suyu ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur ve takiben karidesler birisi kontrol olmak üzere yedi eşit gruba ayrılmıştır. Muamele grupları *Tablo 1*'de belirtilen oranlarda sodyum metabisülfid (Merck 106528), 4-heksilresorsinol (Merck, 820647), deasetile (%85) kitosan (Sigma-Aldrich 448877), asetik asit (Merck, 100056), sitrik asit (Merck 100244) ve biberiye ekstraktı (Sigma-Aldrich, W299200) içeren 6'şar litre miktarında hazırlanmış solüsyonlarda 10 dakika süreyle bekletilmiştir. Kontrol grubu olarak ayrılan karidesler ise aynı süre çeşme suyunda tutulmuştur. Kitosan içeren gruplarda, kitosan öncelikle asetik asit içinde çözündürülmüş, daha sonra diğer kimyasallar ilave edilmiştir. Muamele sonrası karidesler 10 dk. süreyle süzdürüldükten sonra strafor tabaklara dağıtılarak polietilen filmle kaplanmıştır. Bütün gruplara ait paketler derin dondurucuda (-18°C) 12 ay süreyle muhafazaya alınmıştır.

### Analizler

Karidesler muamele öncesi, muamele sonrası ve donmuş muhafazanın 3, 6, 9 ve 12. aylarında analiz edilmiştir. Dondurulmuş örneklerin analizi soğutucuda 4-5 saat kadar bekletilip çözündürüldükten sonra gerçekleştirilmiştir.

**Duyusal Analizler:** Deneme gruplarına ait karides örnekleri sekiz kişilik bir panel tarafından değerlendirilmiştir. Panelistlere her bir gruba ait karidesler çiğ ve pişmiş (kaynar suda 3 dk. bekletilmiş) olarak sunulmuş koku ve lezzet özellikleri bakımından 100 mm'lik bir çizgiden (0: kabul

**Tablo 1.** Deneme grupları ve kullanılan kimyasallar

**Table 1.** Treatment groups and chemicals

Grup	Muamele Solüsyonu					
	Asetik Asit	Kitosan	Biberiye Ekstraktı	Sitrik Asit	Sodyum Metabisülfid	4-Heksilresorsinol
A	-	-	-	-	2500 mg/L	-
B	-	-	-	-	-	50 mg/L
C	10 ml/L	5 g/L	-	-	2500 mg/L	-
D	10 ml/L	5 g/L	-	-	-	50 mg/L
E	10 ml/L	5 g/L	50 mg/L	200 mg/L	2500 mg/L	-
F	10 ml/L	5 g/L	50 mg/L	200 mg/L	-	50 mg/L
Kontrol	-	-	-	-	-	-

edilemez; 100: mükemmel) oluşan grafik derecelendirme ölçeği (görsel analog skala) üzerine işaretlemeleri istenmiştir<sup>14</sup>. Değerlendirmeler tamamlandıktan sonra her bir panelistin skala üzerinde işaretledikleri nokta cetvelle ölçülerek elde edilen puanlar kayıt altına alınmıştır.

**Tekstür (Shear Force) Değerinin Belirlenmesi:** Karides örneklerinin (kabuksuz) tekstür analizleri Warner-Bratzler Share Force cinsinden ölçüm yapan tekstür ölçüm cihazı (3343 model, Instron, İngiltere) kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar kg/cm<sup>2</sup> üzerinden kaydedilmiştir<sup>15</sup>.

**Nem Oranının Saptanması:** Karideslerin nem oranı etüvde kurutma (115°C) yöntemi ile belirlenmiştir<sup>16</sup>.

**Trimetilamin Azot (TMA-N) Tayini:** Spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. On gram örnek 90 ml %7.5'lik triklorasetik asit içinde homojen hale getirilmiştir. Filtre edildikten sonra 4 ml ekstrakt test tüpüne aktarılmış ve üzerine 1 ml formaldehit, 10 ml toluen ve 3 ml K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solüsyonu ilave edilmiştir. Tüpler iyice karıştırıldıktan sonra oluşan toluen fazı pipetle alınarak üzerine 5 ml pikrik asit solüsyonu (%0.02) katılmıştır. İçerik iyice karıştırıldıktan sonra spektrofotometreye alınmıştır. Köre karşı 410 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmüştür. Aynı zamanda hazırlanan standartların da ölçümleri yapılmıştır. TMA-N miktarı, mg/100 g örnek üzerinden hesaplanmıştır<sup>17</sup>.

**Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) Tayini:** Manthey ve ark.'nın<sup>18</sup> önerdiği su buharı destilasyon yöntemi kullanılmıştır. Kabuğu ayrılmış karideslerden hazırlanan homojen örnekten alınan 10 g, magnezyum oksit katalizöründe su buharı ile ısıtılmış ve oluşan buhar soğutucudan geçiri-

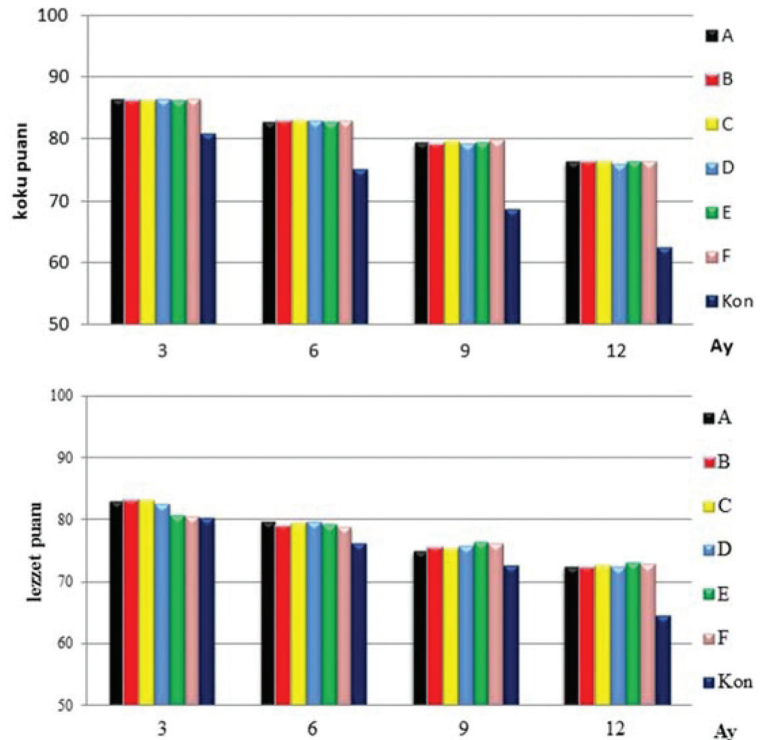
lerek destilat, içinde 10 ml 0.1 N HCl ve 40 ml su bulunan balonda toplanmıştır. Destilat 0.1N NaOH ile titre edilerek alınan sonuç formülde yerine konmuş ve matematiksel olarak mg/100 g olarak TVB-N değeri hesaplanmıştır.

**pH Değerinin Ölçülmesi:** Karideslerin pH ölçümleri Hanna HI 9125 model pH metre ile oda sıcaklığında yapılmıştır<sup>16</sup>.

**Tiyobarbitürik Asit (TBA) Değerinin Belirlenmesi:** Her bir gruba ait dondurulmuş karides örnekleri iyice parçalandıktan sonra 20 g alınıp üzerine 50 ml %20'lik trikloroasetik asit (2 M fosforik asit solüsyonunda hazırlanmış) ilave edilerek ultra-turrax (ART Micra RT) aracılığıyla homojenize edilmiştir. Deiyonize su ile 100 ml'ye tamamlanarak filtre edildikten sonra filtratın 5 ml'si, 5 ml taze hazırlanmış 0.005 M tiyobarbitürik asit solüsyonu ile karıştırılmıştır. Karışım birkaç defa çevrilmek suretiyle karıştırılmış; karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 15 saat bekletildikten sonra oluşan rengin absorbansı UV spektrofotometrede (Chebios Optimum-One) 530 nm'de ölçülmüş ve TBA değeri reaksiyonda oluşan malondialdehid (mg MDA/kg) üzerinden hesaplanmıştır<sup>19</sup>.

## BULGULAR

Kontrol grubu ve muamele gruplarına ait donmuş muhafaza sırasındaki ortalama koku ve lezzet puanlarındaki değişimler Şekil 1'de gösterilmiştir. Muamele öncesi karideslerdeki ortalama duyuusal koku puanı 100 üzerinden ortalama 86.97 olarak belirlenmiştir. Muamele gören bütün gruplardaki koku puanları muhafaza sırasında yaklaşık 10 puan civarında bir azalma göstermiş ve muhafazanın son günü 76.02-76.50 arasında saptanmıştır. Muamele grupları arasındaki



Şekil 1. Donmuş muhafaza sırasında kabuklu karideslerin koku ve lezzet puanlarındaki değişimler

Fig 1. Changes in odour and flavour scores of shelled shrimps during frozen storage

**Tablo 2.** Donmuş muhafaza sırasında karideslerdeki fiziksel ve kimyasal parametreler**Table 2.** Physical and chemical parameters of shrimps during frozen storage

Parametre	Grup	Donmuş Muhafaza (ay)			
		3	6	9	12
Tekstür (kg/cm <sup>2</sup> )	A	1.11±0.06*	1.36±0.04	1.09±0.09	0.89±0.05
	B	1.09±0.12	1.38±0.05	1.28±0.14	1.11±0.07
	C	1.18±0.09	1.19±0.10	1.34±0.07	1.12±0.08
	D	1.23±0.06	1.32±0.12	1.29±0.11	1.05±0.11
	E	1.19±0.06	1.27±0.06	1.31±0.16	1.10±0.09
	F	1.17±0.03	1.27±0.04	1.19±0.22	1.01±0.06
	Kontrol	1.25±0.07	1.29±0.06	1.06±0.26	0.88±0.08
Rutubet (%)	A	77.42±0.21*	77.05±0.21	76.47±0.15	75.82±0.22
	B	77.52±0.19	77.07±0.12	76.51±0.21	75.86±0.25
	C	77.53±0.18	77.15±0.19	76.72±0.23	76.28±0.14
	D	77.59±0.25	77.25±0.27	76.65±0.26	76.25±0.20
	E	77.65±0.17	77.33±0.13	76.81±0.24	76.16±0.16
	F	77.53±0.23	77.18±0.21	76.66±0.20	76.12±0.23
	Kontrol	77.40±0.20	77.06±0.20	76.56±0.22	75.98±0.17
pH	A	6.97±0.04*	7.09±0.06	7.24±0.07	7.31±0.80
	B	6.97±0.07	7.08±0.05	7.22±0.05	7.39±1.03
	C	6.93±0.05	7.00±0.05	7.14±0.06	7.24±1.33
	D	6.92±0.06	7.03±0.06	7.15±0.05	7.32±1.20
	E	6.90±0.08	7.03±0.05	7.18±0.06	7.33±0.89
	F	6.89±0.06	7.02±0.04	7.13±0.03	7.25±1.33
	Kontrol	6.99±0.06	7.14±0.06	7.32±0.05	7.48±1.42
TMA-N (mg/100 g)	A	0.70±0.02*	1.16±0.10	1.61±0.08	2.34±0.10
	B	0.71±0.08	1.05±0.10	1.71±0.12	2.18±0.08
	C	0.73±0.08	1.20±0.12	1.78±0.14	2.31±0.13
	D	0.66±0.10	1.14±0.13	1.58±0.12	2.10±0.10
	E	0.64±0.08	1.20±0.05	1.60±0.05	2.03±0.09
	F	0.86±0.08	1.29±0.08	1.84±0.14	2.26±0.13
	Kontrol	0.90±0.08	1.38±0.06	1.88±0.11	2.43±0.11
TVB-N (mg/100 g)	A	21.12±1.01*	25.07±0.57	30.57±0.45	34.11±0.80
	B	22.75±0.91	27.57±0.71	31.11±0.58	35.14±1.03
	C	21.57±1.27	25.95±1.18	29.75±1.26	33.55±1.33
	D	20.56±1.11	24.85±0.81	29.52±1.25	33.76±1.20
	E	21.12±1.61	24.91±1.30	30.27±0.96	33.22±0.89
	F	21.07±0.92	25.39±0.84	29.30±0.78	33.64±1.33
	Kontrol	21.64±0.39	26.94±0.61	32.49±0.81	34.85±1.42
TBA (mg MDA/kg)	A	0.19±0.02*	0.29±0.01	0.39±0.02	0.66±0.02
	B	0.14±0.02	0.24±0.02	0.34±0.02	0.58±0.02
	C	0.16±0.01	0.26±0.01	0.35±0.01	0.54±0.01
	D	0.19±0.02	0.27±0.02	0.36±0.01	0.62±0.01
	E	0.20±0.01	0.27±0.02	0.37±0.02	0.54±0.02
	F	0.18±0.02	0.25±0.01	0.33±0.02	0.60±0.02
	Kontrol	0.19±0.02	0.24±0.01	0.35±0.01	0.56±0.02

\* Aynı kolonda yer alan ortalamalar arasında istatistiksel anlamda önemli bir fark bulunmamıştır (P&lt;0.05)

farklar istatistiki anlamda önemli bulunmamıştır. Kontrol grubu karideslerde ise koku puanlarındaki azalma 24 puan civarında gerçekleşmiş muhafazanın bütün aşamalarında muamele gruplarından önemli derecede daha düşük bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Panelistler tarafından muamele öncesi 85.30 olarak belirlenen lezzet puanı muamele gruplarında yaklaşık 13 civarında bir azalma göstererek muhafazanın sonunda 72.32-73.13 arasında saptanmıştır. Kontrol grubunda lezzet puanlarındaki azalma muamele gruplarına göre daha hızlı şekillenmiş olup donmuş muhafazanın sonunda başlangıca göre yaklaşık 21 puan daha düşük bulunmuştur. Muhafazanın üçüncü ayı E ve F grubu hariç, muhafaza sırasında kontrol grubunda saptanan ortalama lezzet puanları ile muamele gruplarına ait ortalamalar arasındaki farklar istatistiki anlamda önemli bulunmuştur ( $P<0.05$ ).

Donmuş muhafaza sırasında karideslerde saptanan fiziksel ve kimyasal parametrelerdeki değişimler *Tablo 2*'de gösterilmiştir. Muamele öncesi karideslerin kesmeye karşı direnci  $0.94 \text{ kg/cm}^2$  olarak saptanmıştır. Donmuş muhafaza sırasında tekstür değerlerinde düzensiz değişimler gözlenmiştir. Başlangıçta %77.85 olarak saptanan nem oranı kontrol ve deneme gruplarında donmuş muhafaza sırasında kısmi bir azalma göstermiştir. Muhafazanın sonunda azalma oranı başlangıca göre ancak %1.57-2.03 düzeyinde gerçekleşmiştir. Karideslerin TMA-N miktarlarında yavaş fakat düzenli bir artış görülmüştür. Muamele öncesi  $0.31 \text{ mg/100 g}$  olarak belirlenen miktar on iki aylık muhafazanın sonunda deneme gruplarında  $2.03\text{-}2.34 \text{ mg/100 g}$  arasında bulunmuştur. Sadece su ile muamele edilen kontrol grubunda ise bu değer  $2.43 \text{ mg/100 g}$  olarak saptanmıştır. TVB-N miktarı bütün gruplarda muhafaza sırasında düzenli bir artış göstermiş ve muhafazanın onikinci ayında  $33.22\text{-}35.14 \text{ mg/100 g}$  arasında saptanmış olup aralarındaki farklar istatistiki anlamda önemsiz bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Muamele öncesi 6.79 olarak saptanan pH değeri donmuş muhafaza sırasında kısmi bir artış göstermiş; muhafazanın sonunda  $7.24\text{-}7.48$  arasında saptanmıştır. Kontrol grubunda saptanan pH değerleri muhafazanın bütün aşamalarında deneme gruplarından yüksek saptanmış olmakla birlikte aralarındaki fark istatistiksel anlamda önemli bulunmamıştır ( $P<0.05$ ). Muamele öncesi  $0.117 \text{ mg MDA/kg}$  olarak saptanan TBA değeri muhafazanın sonunda  $0.54\text{-}0.66 \text{ mg MDA/kg}$ 'a ulaşmıştır.

## TARTIŞMA ve SONUÇ

Duyusal değerlendirme bulgularımız karides örneklerinin donmuş muhafaza sırasında kalite kaybına uğradığı ancak kontrol grubu dahil bütün örneklerin on ikinci ayda bile tüketilebilir olduğunu göstermektedir. Tsironi ve ark.<sup>6</sup> da  $-12^\circ\text{C}$  ve  $-15^\circ\text{C}$ 'de muhafaza edilen karideslerin sırasıyla sekizinci ve on birinci aylarda hala kabul edilebilir durumda olduklarını saptamışlardır. Karideslerde koku ve tat değişikliğinin başlıca sebebi mikrobiyel faaliyetlerdir. Dondurulmuş karideslerde mikrobiyel aktivite durdurulmuş olmasına rağmen duyusal analizlerde kontrol grubunun daha düşük

puan alması panelistlerin muhtemelen kontrol grubuna ait örneklerin renginden (hafif kararırma) etkilenmiş olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. Nitekim duyusal olarak belirlenen farklılık bozukluğun kimyasal olarak belirlendiği TBA-N ve TVB-N analizlerinde gözlenmemiştir (*Tablo 2*).

Muamele edildiği kimyasallar arasında biberiye ekstraktının da bulunduğu gruplarda (E ve F) lezzet puanları fark edilebilir biberiye lezzetinden dolayı muhafazanın üçüncü ayı diğer muamele gruplarından (A, B, C, D) önemli derecede daha düşük bulunmuştur ( $P<0.05$ ). Panelistler tarafından puan düşürücü kriter olarak belirtilen biberiye lezzeti altıncı ay ve sonraki muhafaza dönemlerinde bir olumsuzluk olarak görülmemiştir. Bu durum uçucu özelliği olan biberiye ekstraktının zaman içinde üründeki seviyesinin azalması şeklinde açıklanabilir.

Genel itibarıyla tekstür değerinde muhafaza sırasında ilk zamanlar sertleşmeye işaret eden bir artış, son zamanlarda ise yumuşamaya işaret eden bir azalma gözlenmiştir. Karides dokusunun sertleşmesi nem kaybıyla, yumuşaması ise bozulma sürecinin başlamasıyla ilişkilendirilmiştir. Gerek kontrol grubu gerek muamele gruplarındaki ortalama değerler birbirine yakın saptanmıştır. Bulgular karideslerin kitosan ve benzeri maddelerle muamele edilmeden de donmuş muhafaza sırasında tekstürel özelliklerini koruduğunu göstermektedir. Donmuş muhafaza sıcaklığı tekstür üzerine belirleyici etkiye sahiptir. Tsironi ve ark.<sup>6</sup> dondurulmuş karideslerde süre ve sıcaklığa bağlı olarak tekstürel parametrelerde değişikliklerin olduğunu gözlemlemişler, sıcaklık yükseldikçe sertlik değerlerinde daha fazla azalma olduğunu bildirmişlerdir. Yamagata ve Low<sup>4</sup>  $-10^\circ\text{C}$ 'de saklanan karideslerin 7 haftada yumuşadığını;  $-20^\circ\text{C}$ 'de saklananların ise altıncı aydan sonra yumuşamaya başladığını bildirmişlerdir. Çalışmamızda ise  $-18^\circ\text{C}$ 'de saklanan karideslerde entstrümental tekstür analizinde ileri düzeyde bir yumuşamaya işaret eden bir bulgu elde edilmemiştir. Karideslerde doku yumuşaması özellikle mikrobiyel kökenli enzimlerin faaliyeti sonucu protein yapısının parçalanmasıyla ilişkilidir. Dekompozisyonun en önemli kriteri olan TMA-N sayısı da muhafaza sırasında önemli bir artış saptanmamıştır. Dolayısıyla karideslerdeki TMA-N miktarları ile tekstür değerleri birbirini desteklemektedir.

Dondurulmuş karideslerle görülen önemli kalite sorunlarından birisi dehidrasyon ve buna bağlı olarak şekillenen ağırlık kaybıdır<sup>20</sup>. Kitosanla muamele edilmiş C, D, E ve F gruplarındaki nem oranları kontrol ve diğer deneme gruplarından önemsiz de olsa muhafazanın çoğu aşamalarında daha yüksek saptanmıştır. Karideslerin kabuklu veya kabuksuz dondurulması su kaybı üzerine etkilidir. Çalışmamızda karideslerin kabuklu dondurulması su kaybının minimum düzeyde tutulmasında etkili olmuştur. Kayıp oranı zaten düşük olduğundan gruplar arası karşılaştırma yapmak, özellikle kitosanın etkisini analiz etmek mümkün olmamıştır.

Trimetilamin miktarı bozulmanın en önemli indikatör-

lerinden birisidir <sup>21</sup>. Varlık ve ark.<sup>22</sup> ise tüketime uygun su ürünlerinde TMA-N değerinin 1-8 mg/100 g TMA-N olması gerektiğini, 8 mg/100 g TMA-N değerinin bozulmuşluğu belirlediğini bildirmişlerdir. Muhafaza periyodunun bütün aşamalarında kontrol grubu dahil bütün gruplara ait TMA-N miktarı ortalamaları birbirine yakın bulunmuş olup aralarındaki farklar istatistiksel anlamda önemli bulunmamıştır (P<0.05). Saptamış olduğumuz miktarlar muhafazanın son günü bile bozulma limiti olarak kabul edilen sınırı (8 mg/100 g) çok altında kalmıştır. Lopez-Caballero ve ark.<sup>23</sup> üç ay süreyle derin dondurulmuş ve çözündürülmüş karideslerde TMA-N seviyesini 0.5 mg/100 g olarak saptamışlardır. Çalışmamızda da donmuş muhafazanın üçüncü ayı saptanan TMA-N miktarı bildirilen bu değere yakın olup 0.6-0.9 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Bulgularımızın aksine Tsironi ve ark.<sup>6</sup> dondurulmuş karideslerde TMA-N içeriğinin muhafaza sırasında 14 mg/100 g'a yükseldiğini saptamışlardır. Bu farklılık söz konusu çalışmada başlangıç TMA-N seviyesinin çok daha fazla (2.85 mg/100 g) ve muhafaza sıcaklığının daha yüksek olmasından (-12°C) kaynaklanmış olabilir.

Su ürünlerinde TVB-N, trimetilamin, dimetilamin, amonyak gibi dekompozisyona bağlı olarak ortaya çıkan uçucu azotlu bileşikler kapsamaktadır <sup>21</sup>. Karideslerde 30 mg/100 g TVB-N düzeyi karideslerin kabul edilebilirlik limiti için yararlı bir indikatör olarak kabul edilmektedir <sup>24,25</sup>. Donmuş muhafaza sırasında bir mikrobiyel aktivite söz konusu olmamakla birlikte otolitik enzimler yavaş da olsa faaliyetini sürdürmekte ve uçucu bileşiklerin oluşumu devam etmektedir. Çalışmamızda da donmuş muhafaza sonunda saptamış olduğumuz TVB-N miktarları öngörülen limitlerin biraz üzerindedir. Buna karşın duyuşal değerlendirmede elde edilen bulgular karideslerin hala tüketilebilir olduğunu göstermektedir. Bu durum mikroorganizmaların dahil olmadığı bir süreçte ortaya çıkan uçucu bileşiklerin karideslerin tadını ve kokusunu önemli derecede değiştirecek seviyede olmadığı şeklinde açıklanabilir. Çalışmamızda karideslerin kitosanla muamelesi TVB-N miktarındaki artışı yavaşlatmada önemli bir etki oluşturmamıştır. Donmuş muhafaza sırasında sıcaklık TVB-N miktarındaki artış üzerine etkili olmaktadır. Tsironi ve ark.<sup>6</sup> karideslerde başlangıçta 6.49 mg/100 g olan TVB-N miktarının -5°C'de saklananlarda 45 günde, -8°C'de saklananlarda 82 günde, -12°C'de saklananlarda 187 günde, -15°C'de saklananlarda 353 günde ve -18°C'de saklananlarda 677 günde 25 mg/100 g düzeyine ulaştığını bildirmişlerdir. Gonçalves ve Gindri Junior <sup>20</sup> glazing işleminin dondurulmuş (-18°C'de) karideslerinin kalitesi üzerine etkisini inceledikleri araştırmalarında başlangıçta 7.52-8.81 mg/100 g olarak belirlenen TVB-N miktarının muhafazanın ilk 90 günü önemli bir artış göstermediğini, doksanıncı günden sonra bir artış görüldüğünü fakat hiçbir grupta 180 günlük muhafazanın sonunda bu miktarın 20 mg/100 g'ı geçmediğini bildirmişlerdir. Çalışmamızda yukarıda bildirilenlerden daha fazla TVB-N miktarları saptanmıştır. Bu farklılık materyal olarak kullandığımız karideslerde başlangıçtaki TVB-N miktarının (13.46 mg/100 g) diğerlerinin yaklaşık iki katı olmasından kaynaklanmıştır.

Karideslerde muhafaza sırasında bakteriler tarafından trimetilaminoksitin trimetilamine redüksiyonu, doku proteinlerinin dekompozisyonu ve deaminasyon gibi prosesler nedeniyle meydana gelen bazik aminler pH değerinde artışa neden olmaktadır <sup>4</sup>. Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda 7.5-7.7 ve üzerinde pH değerine ulaşan karidesler bozuk olarak nitelendirilmiştir <sup>25-27</sup>. Dondurulmuş muhafaza sırasında da biyokimyasal reaksiyonların devam ettiği bilinmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan yan ürünlerin miktarına bağlı olarak pH değerinde artış görülmektedir. Çalışmamızda muamele öncesi normal sınırlar içinde bulunan pH değeri donmuş muhafaza sırasında yavaş bir artış göstermiştir. Ancak kontrol dahil bütün gruplar arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Kitosan ve diğer kimyasallarla muamele muhafaza sırasında pH değeri üzerine önemli bir etki oluşturmamıştır. Muhafazanın sonunda ulaşılan pH değerleri bozulmuş olarak değerlendirilecek seviyenin (7.5) altındadır. Muhafaza sıcaklığı ne kadar düşük olursa reaksiyonların hızı da o kadar azalmaktadır. Tsironi ve ark.<sup>6</sup> başlangıçta 6.95 olan pH değerinin -5°C'de saklanan karideslerde 39. gün 7.93'e, -8°C'de saklananlarda 74. gün 7.85'e yükseldiğini; buna karşın -15°C'de saklananlarda muhafazanın 300. günü bile bu değere ulaşmadığını bildirmişlerdir.

Karideslerde yağ oranı düşük (%1 civarında) olmasına rağmen yüksek seviyede (%32.8-%47.5) çoklu doymamış yağ asitlerini içermesinden dolayı oksidasyona duyarlı olarak değerlendirilmekte, uzun süreli donmuş muhafaza sırasında karideslerin acılaşıma maruz kalabileceğinden söz edilmektedir <sup>5,6,28</sup>. Acılaşıma indeksi olan TBA değeri 8 mg MAD/kg değerine ulaştığı zaman ürün bozulmuş (tüketilemez) olarak kabul edilmektedir <sup>26</sup>. Donmuş muhafaza sırasında bütün gruplarda TBA değerinde çok düşük seviyede bir artış kaydedilmiştir. Muhafazanın sonunda belirlenen bu değerler bozulmuşluğun limiti olan seviyenin oldukça uzağında kalmıştır. Bulgularımız herhangi bir antioksidan kullanılsa bile kabuklu karideslerin en azından 12 ay (muhtemelen daha uzun süre) donmuş muhafaza sırasında acılaşıma riski taşımadığını göstermektedir. Piyasadan toplanan donmuş karides örneklerinde de düşük (1 mg MDA/kg'ın altında) TBA değerleri bildirilmiştir <sup>29,30</sup>.

Kitosanın antioksidan etkisi et bazlı çeşitli gıda maddelerinde araştırılmış ve yağ oksidasyon oranını önemli derecede azalttığı rapor edilmiştir <sup>31-34</sup>. Aynı şekilde biberiye ekstraktı ile muamele edilen örneklerin muhafaza sırasında kontrol grubuna göre önemli derecede daha düşük peroksit ve TBA değerlerine sahip oldukları bildirilmiştir <sup>34-38</sup>. Her ikisinin birlikte kullanılması durumunda antioksidan etkinin daha da arttığı saptanmıştır <sup>39</sup>. Çalışmamızda gerek kitosanla gerekse kitosanın biberiye ve sitrik asitle kombine edildiği solüsyonlarla muamele edilen gruplarda saptanan TBA değerleri diğerlerinden farklı bulunmamıştır. Bu durum muhtemelen kontrol dahil bütün gruplarda TBA değerinde mukayese yapabilecek düzeyde bir artış olmamasından kaynaklanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen bulgulara göre karideslerin kabuklu olarak dondurulması sırasında en az 12 ay süreyle kabul edilebilirliği olumsuz etkileyecek değişimlere maruz kalmadığını, kitosan ile muamele edilmenin bazı parametrelerde kısmi iyileşme yapmasına rağmen ticari anlamda bir öneminin olmadığını; karideslerin herhangi bir antioksidanla muamele edilmeksizin dondurulduğunda bile yağların oksidasyonuna bağlı bir sorun yaşanmadığı sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

1. **Fatima R, Khan MA, Qadri RB:** Shelf life of shrimp (*Penaeus merguensis*) stored in ice (0°C) and partially frozen (-3°C). *J Sci Food Agric*, 42 (3): 235-247, 1988.
2. **Mermelstein NH:** Freezing seafood. *Food Technol*, 52 (2): 72-73, 1998.
3. **Boonsumrej S, Chaiwanichsiri S, Tantratian S, Suzuki T, Takai R:** Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing. *J Food Eng*, 80, 292-299, 2007.
4. **Yamagata M, Low LK:** Babana shrimp, *Penaeus merguensis*, quality changes during iced and frozen storage. *J Food Sci*, 60 (4): 721-726, 1995.
5. **Bak AB, Andersen EM, Bertelsen G:** Effect of modified atmosphere packaging on oxidative changes in frozen stored cold water shrimp (*Pandalus borealis*). *Food Chem*, 64, 169-175, 1999.
6. **Tsironi T, Dermesonlouoglou E, Giannakourou M, Taoukis P:** Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. *LWT - Food Sci Technol*, 42, 664-671, 2009.
7. **Shepherd R, Reader S, Falshaw A:** Chitosan functional properties. *Glycoconjugate J*, 14, 535-542, 1997.
8. **Shahidi F, Arachchi JKV, Jeon YJ:** Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci Technol*, 10, 37-51, 1999.
9. **Xie W, Xu P, Liu Q:** Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives. *Bioorg Med Chem Lett*, 11, 1699-1701, 2001.
10. **Alak G, Aras Hisar G, Hisar O, Kaban G, Kaya M:** Microbiological and chemical properties of bonito fish (*Sarda sarda*) fillets packaged with chitosan film, modified atmosphere and vacuum. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 16 (Suppl. A): 573-580, 2010.
11. **Gökmen M, Gürbüz Ü:** Use of chitosan in Turkish sausage (sucuk) production and effects on quality. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 17 (Suppl. A): S67-S71, 2011.
12. **Torlak E, Nizamloğlu M:** Effectiveness of edible chitosan films containing essential oils on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* O157:H7. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 17 (Suppl. A): S125-S129, 2011.
13. **Terzi G, Gücükoğlu A, Çadırcı Ö, Kevenk TO, Alişarlı M:** Effects of chitosan and lactic acid immersion on the mussels' quality changes during the refrigerated storage. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 19 (2): 311-317, 2013.
14. **Botta JR:** Evaluation of Seafood Freshness Quality. pp. 65-143, VCH Publishers, New York, 1995.
15. **Niamnuy C, Devahastin S, Soponronnarit S:** Quality changes of shrimp during boiling in salt solution. *J Food Sci*, 72, 289-297, 2007.
16. **AOAC:** Official Methods of Analysis. Fifteen ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 1990.
17. **AOAC:** Official Method 971.14. Chapter 35, Trimethylamine nitrogen in seafood, In, Cunniff P (Ed): Official Methods of Analysis of AOAC International. p. 7, AOAC International, Arlington, VA, 1998.
18. **Manthey M, Oehlenslaeger J:** Sensorische bewertung der filets antarktischer fische bei tiefgefrierlagerung lebensmittel. *Lebens Wiss Technol*, 16, 172-175, 1983.
19. **Pearson D:** The Chemical Analysis of Foods. 7<sup>th</sup> ed., Churchill Livingstone Publishing. London, 1976.
20. **Gonçalves AA, Gindri Junior CSG:** The effect of glaze uptake on storage quality of frozen shrimp. *J Food Eng*, 90, 285-290, 2009.
21. **Malle P, Poumeyrol M:** A new chemical criterium for the quality control of fish: Trimethylamine/Total Volatile Basic Nitrogen (%). *J Food Protec*, 52, 419-423, 1989.
22. **Varlık C, Gökoğlu N, Gün H:** Dondurulmuş karideslerin (*Penaeus longirostris*, Lucas.1845) depolanması. *EÜ Su Ürünleri Derg*, 10, 71-81, 1993.
23. **Lopez-Caballero ME, Martinez-Alvarez O, Gomez-Guillen MC, Montero P:** Quality of thawed deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) treated with melanosis-inhibiting formulations during chilled storage. *Int J Food Sci Technol*, 42, 1029-1038, 2007.
24. **Cobb BF, Vanderzant C, Hanna MO, Yeh CP:** Effect of ice storage on microbiological and chemical changes in shrimp and melting ice in a model system. *J Food Sci*, 41, 29-34, 1976.
25. **Shamshad SI, Kher-un-Nisa M, Riaz R, Zuberi Qadri RB:** Shelf life of shrimp (*Penaeus merguensis*) stored at different temperatures. *J Food Sci*, 55, 1201-1206, 1990.
26. **Varlık C, Baygar T, Özden Ö, Erkan N, Metin S:** Soğukta depolanan karideslerin (*Parapenaeus longirostris*, LUCAS 1846) bazı duyuşsal, fiziksel ve kimyasal parametrelerinin belirlenmesi. *Turk J Vet Anim Sci*, 24, 181-185, 2000.
27. **Abu-Bakar F, Salleh AB, Razak CNA, Basri M, Ching MK, Son R:** Biochemical changes of fresh and preserved freshwater prawns (*Macrobrachium rosenbergii*) during storage. *Int Food Res J*, 15, 181-191, 2008.
28. **Li G, Sinclair AJ, Li D:** Comparison of lipid content and fatty acid composition in the edible meat of wild and cultured freshwater and marine fish and shrimps from China. *J Agric Food Chem*, 59 (5): 1871-1881, 2011.
29. **Ali FHM:** Quality evaluation of some fresh and imported frozen seafood. *Adv J Food Sci Technol*, 3 (1): 83-88, 2011.
30. **Ragab MKI, Aiad ASE:** Chemical quality of whole, beheaded and peeled frozen shrimps. *Mansoura Vet Med J*, 2 (2): 37-56, 2009.
31. **Kim KW, Thomas RL:** Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights. *Food Chem*, 101, 308-313, 2007.
32. **Soultos N, Tzikas Z, Abraham A, Georgantelis D, Ambrosiadis I:** Chitosan effects on quality properties of Greek style fresh pork sausages. *Meat Sci*, 80, 1150-1156, 2008.
33. **Mohan CO, Ravishankar CN, Lalitha KV, Srinivasa Gopal TK:** Effect of chitosan edible coating on the quality of double filleted Indian oil sardine (*Sardinella longiceps*) during chilled storage. *Food Hydrocolloid*, 26 (1): 167-174, 2012.
34. **Georgantelis D, Ambrosiadis I, Katikou P, Blekas G, Georgakis SA:** Effect of rosemary extract, chitosan and  $\alpha$ -tocopherol on microbiological parameters and lipid oxidation of fresh pork sausages stored at 4°C. *Meat Sci*, 76, 172-181, 2007.
35. **Cadun A, Kısıl D, Caklı Ş:** Marination of deep-water pink shrimp with rosemary extract and the determination of its shelf-life. *Food Chem*, 109, 81-87, 2008.
36. **Tironi VA, Tomas MC, Anon MC:** Quality loss during the frozen storage of sea salmon (*Pseudoperca semifasciata*). Effect of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract. *LWT - Food Sci Technol*, 43, 263-272, 2010.
37. **Thongtan K, Toma R, Reiboldt W, Daoud AZ:** Effect of rosemary extract on lipid oxidation and sensory evaluation of frozen, precooked beef patties. *Food Serv Res Int*, 16, 93-104, 2005.
38. **Hac-Szymanczuk E, Lipinska E, Stasiuk M:** The effect of rosemary preparations on the microbial quality and TBARS value of model pork batters. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 10 (2): 165-174, 2011.
39. **Georgantelis D, Blekas G, Katikou P, Ambrosiadis I, Fletouris DJ:** Effect of rosemary extract, chitosan and  $\alpha$ -tocopherol on lipid oxidation and colour stability during frozen storage of beef burgers. *Meat Sci*, 75, 256-264, 2007.