

GİRİŞ

Günümüzde, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde insanlar, beslenmelerine özen göstererek sağlıklı gıdalar seçmeye çalışmaktadır ve çoklu doymamış esansiyel yağ asitlerini içeren, zengin besin değeri olan balığı tercih etmektedirler(1,8). Sindirimi kolay olan balık eti, en uygun oranda aminoasit içerir, vitamin ve mineral madde içeriği zengindir ve balık yağı beslenme fizyolojisinde önemli bir yer almaktadır(3). Balık eti; genel olarak %66-84 su, %15-24 protein, %0.1-22 yağ, %0.8-2 mineral madde ve %1-3 glikojen içerir(2). Balık yağlarının doymamış yağ asiti oranı % 80 ve doymuş yağ asiti oranı ise %20 'lik kısmı oluşturmaktadır. Doymamış yağ asitleri iki grupta incelenebilmektedir. Bunlar Tekli doymamış yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitleridir(1,3). İnsan vücudu doymuş yağ asitleri ile tekli doymamış yağ asitlerini sentezleyebilirken esansiyel yağ asiti olarak isimlendirilen çoklu doymamış yağ asitlerini sentezleyememektedir. Bu yağ asitlerinin en önemlileri linoleik asit, alfa-linolenik asit, arachidonik asit, ikosapentaenoik asit ve dokosaheksaenoik asittir(4). Balıktaki yağın ve yağ asitlerinin, avlanmadan sonra balığın tüketimine kadar muhafazasında kalitesinin ve besin değerinin korunması önemlidir.

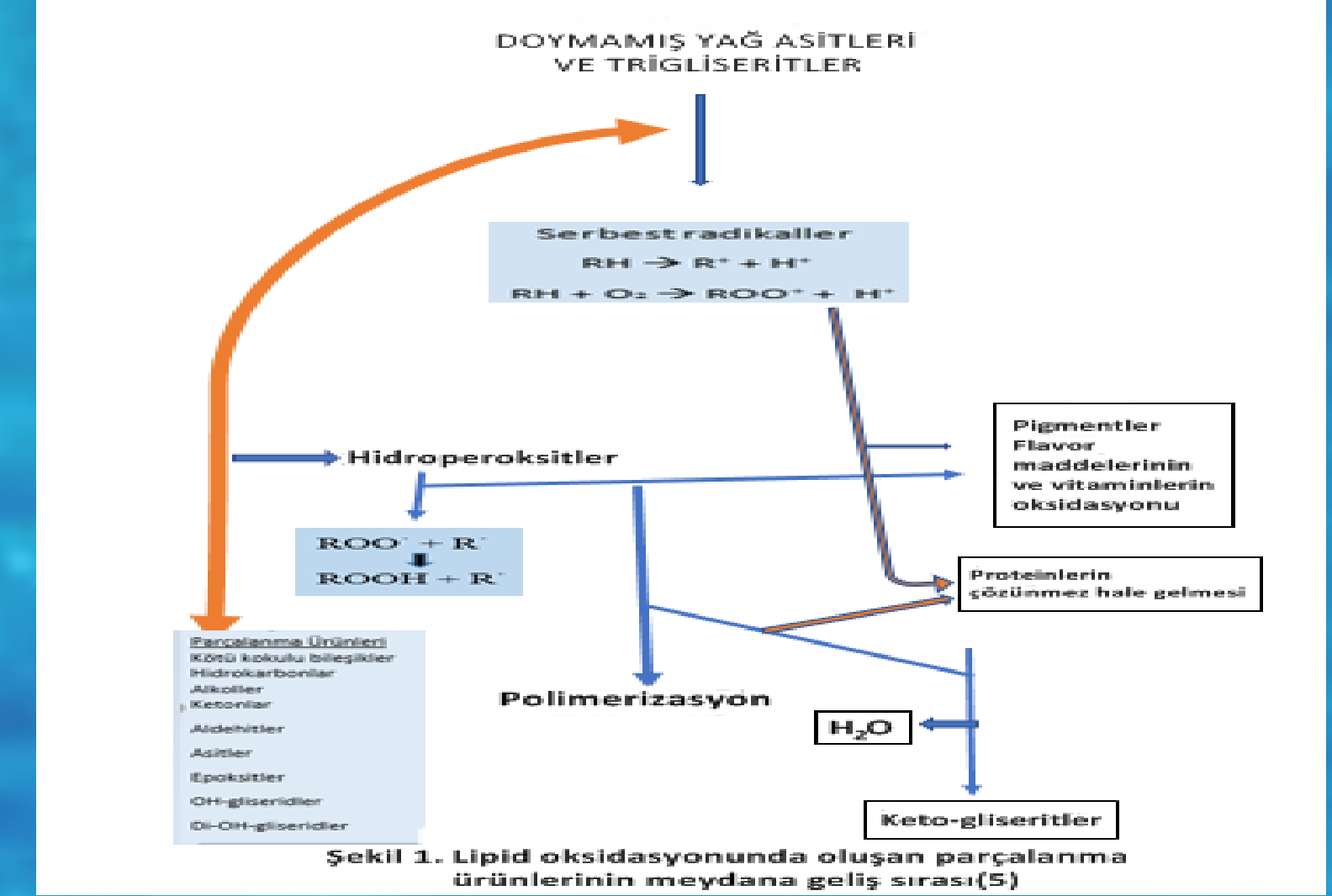
BALIKTA LİPİT OKSİDASYONU

Balığın ölümünden sonra, mikrobiyel, oksidatif, enzimatik gelişmeler nedeniyle yağda fiziksel ve kimyasal değişiklikler başlar. Balıklarda yüksek oranda bulunan çoklu doymamış yağ asitlerinin oksijenin etkisiyle oksidasyonun başlaması ve sonrasında oksidasyonun hızını arttırıcı ürünlerin de etkisiyle bozulmanın artması gözlemlenir(2).

Lipit oksidasyonu, kaslı gıdalarda bulunan lipitlerin, işleme ve depolama sırasında ortamda bulunan prooksidan maddelerin varlığında parçalanarak oksidatif ürünlerin oluştuğu ve ileri düzeyde acı (ransit) tat oluşumuna yol açan bir kalite bozukluğudur(2). Ayrıca oksidasyon sırasında oluşan değişik tepkime ürünleri insan sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır(6). Lipitlerde meydana gelen oksidasyon tepkimeleri oluşum şekli ve koşullarına bağlı olarak kimyasal veya enzimatik olabildiği gibi, otokatalitik, termik oksidasyon, oksidatif polimerizasyon veya bunların karışımı şeklinde de ortaya çıkabilmektedir. Otoksidasyon, atmosferik oksijen ile lipitler arasında kendiliğinden meydana gelen reaksiyon olarak bilinir(2). Yağlı balıklarda yoğun olarak deri altında bulunan yağlar atmosferik oksijenle yakın temas halinde bulunmakta, içerdikleri lipoksigenaz enziminin faaliyeti ile birlikte kolayca okside olabilmektedir(6).

Lipit oksidasyonu; başlangıç, gelişme ve sonuç aşamalarından oluşur, serbest radikal oluşumu mekanizmasına sahiptir. Başlangıç aşamasında doymamış yağ asitleri alkil ve hidroksil radikallerine parçalanarak serbest radikaller oluşmaktadır. Gelişme aşamasında peroksil radikalleri ve hidroperoksitler oluşmaktadır. Sonuç aşamasında ise peroksil ve alkil radikalleri reaksiyona girerek radikal olmayan ürünlere dönüşürler. Oksidasyonun devam etmesiyle üründe kötü tat ve kokuya neden olan aldehitler, ketonlar, alkoller, asitler, hidrokarbonlar, epoksitler gibi oksidasyon ürünleri oluşmaktadır(2,5).

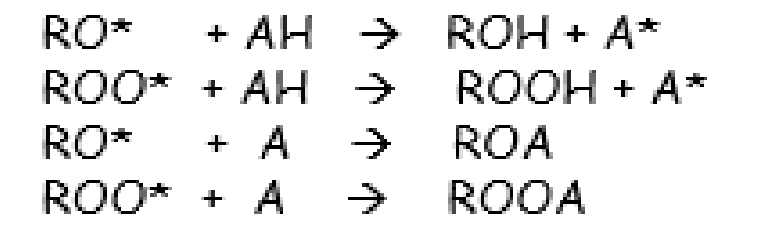
Oksidasyona yol açan veya hızlandıran reaktiflerin başında oksijen gelmekte olup, kısmi oksijen basıncı, lipitlerin oksijenle temas ettiği yüzey alan miktarı oksidasyon hızı üzerine etkilidir. Kaslarda bulunan myogloblin ve hemogloblin gibi hem pigmentleri prooksidan etki göstermektedirler. Balıktaki metal iyonları da lipit oksidasyonunu katalize etmektedir. Bazı amino asitlerin ve organik asitlerin de bazı iz metallerle birlikte veya yalnız olarak balıktaki lipit oksidasyonunu katalize ettiği bildirilmektedir. Lipitlerin otooksidasyonundaki tepkime hızı; yağın yapısında bulunan yağ asitlerinin çeşit ve miktarına, yağın doymamışlık derecesine, sıcaklık ve nem gibi depolama koşullarına ve lipitçe zengin gıdaların içerdikleri prooksidan ve antioksidanların yapılarına, etkinliklerine ve miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir(2,7,9,10).



LİPİT OKSİDASYONUNUN ENGELLENMESİNDE ANTIOKSIDAN KULLANIMI

Lipit oksidasyonu, ortamdaki oksijenin minimize edilmesi ve uygun paketlemenin kullanımı, prooksidanların aktivitesinin azaltılması, düşük sıcaklık derecelerinin kullanımı, oksidasyonu katalize eden enzimin inaktivasyonu ile kontrol edilebilir ya da azaltılabilir. Gıdayı oksidasyona karşı korumanın diğer bir yöntemi ise oksidasyonu engelleyen antioksidanların kullanımıdır(8,10). Antioksidanlar, oksidasyonun radikal zincir mekanizmasında stabil ara ürünlerin oluşumunu sağlayan, yani zincir tepkimesini kırarak biçimde katılan maddelerdir. Serbest radikalleri tutma yeteneği sayesinde balıkta lipit oksidasyonunu geciktirerek ya da engelleyerek, raf ömrünü uzatan gıda katkı maddelerinin önemli bir grubudur(7,8). Sentetik antioksidanların insan sağlığında olumsuz etkileri olduğu saptanmış olduğundan kullanımına ilgi azalmış ve yasal olarak sınırlandırılmıştır, hatta kanserojen etkilerinden dolayı Japonya, Kanada ve bazı Avrupa ülkelerinde yasaklanmıştır. Bunun sonucu olarak da doğal antioksidanlara olan ilgi artmıştır(8,9). Gıdalarda yaygın kullanılan doğal antioksidanlar: tokoferoller, askorbik asit, A vitamini karotenoidler, fenolik bileşikler, aminoasitler, sinamik asit, benzoik asit, fosfolipitler ve steroller gibi maddelerdir(8,10,11).

Antioksidanların inhibitör etkisi, serbest radikal içeren yağa elektronlarını veya hidrojenini vererek, gliserit oksidasyonunun mekanizmasını bozması veya engellemesi şeklindedir(5).



AH: Antioksidan
A*: Antioksidan radikali
RO: Alkoksil radikali
ROO: Peroksit radikali
ROOH: Hidroperoksit

Şekil 2. Antioksidanların etki mekanizması(2,5,10).

Ülkemizde son beş yılda balıklarda lipit oksidasyonunun önlenmesinde doğal antioksidanların kullanımı ile ilgili yapılmış olan tezler (YÖK Tez Kataloğu 2015-2020 Mayıs)

Tezi yapan	Antioksidan / antioksidan kaynağı	İşleme / muhafaza yöntemi	Sonuç
Esra Balıkcı 2015 Doktora Tezi 382398	Su buharı destinasyonunu ile esansiyel yağı uzaklaştırılmış kekik, biberiye, fesleğen bitki posalarının etanol ekstraktı.	Dondurulmuş uskumrunun çözülürerek hazırlanan %0,05 bitki ekstraktı ilaveli köftesinin buzdolabı poşetinde dondurularak (-18°C, 10 ay, I. deneme) ve vakum paketlenerek soğukta (4±2°C, 28 gün, II. deneme) muhafazası.	Depolama sonunda her iki denemede tüm grupların PV ve TBA değerlerinin tüketilebilir sınırı aşmadığını, soğukta muhafaza edilenlerde kekik ve biberiye gruplarının kontrol grubundan daha düşük peroksit değerlerine sahip olduğunu ve depolama süresince en düşük TBA değerleri biberiye ile muamele edilmiş gruplarda gözlemediğini, bitki ekstraktlarının lipit oksidasyonunu engellemede etkili olduğunu bildirmiştir.
Mustafa Durmuş 2016 Doktora Tezi 414358	Ayçiçek, fındık, kanola, soya, mısır ve zeytin yağlarının su içinde yağ nanoemülsiyonu (%14 bitkisel yağ, %3 etanol, %3 surfaktan ve %80 su).	Nanoemülsiyon içine 4 dakika daldırma uygulama sonrası strafor tabak içine konularak streç film ile kaplanarak (12 gün, I. deneme) ve vakum paketlenerek (18 gün, II. deneme) ile soğukta (2±2 °C) depolanan Levrek Balığı filetosu.	Her iki denemede de depolama süresi sonunda PV değeri kontrol grubuna kıyasla nanoemülsiyon gruplarında daha düşük miktarda ve kabul edilebilir sınırın altında bulunduğu belirtilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen TBA değerlerinin tüm örnekler için limit değerin altında olduğunu, hem nanoemülsiyon uygulamasının hem de soğukta muhafaza ve vakum paketlemenin balık etinde bulunan lipitlerin oksidasyonunu önlediğini bildirmiştir.
Elifcan Duman 2019 Yüksek Lisans Tezi 560902	Sıcak su ilavesiyle demleme yöntemi ile elde edilen yeşil çay ekstraktı.	Fermuarlı buzdolabı poşetleri içinde buzdolabında (4 ± 2 °C) depolanmış Levrek Balığı filetosu. 1. set: 4-6-8 g yeşil çay/100ml su (10 dk.) 2. set:0,4-0,8-1,2 g yeşil çay/100 ml su(20 dk.).	Tüm uygulama gruplarının TBARS değerleri açısından kontrol grubundan daha iyi durumda olduğunu, her iki sette de örneklerin oksidasyon limitine ulaşmadığını bildirmiştir. %8 'lik yeşil çay ekstresini 20 dakika daldırılan grupta, TBARS sonuçlarına göre oksidasyonu önlemede diğer gruplardan daha başarılı olduğunu tespit etmiştir. Su ürünlerinde doğal antioksidan olarak yeşil çay ekstraktını kullanılabildiğini bildirmiştir.
Salih Ergen 2019 Yüksek Lisans Tezi 599197	Enkapsüle edilmiş kurkumin. Kullanılan emülsiyonun bileşimi: %10 ayçiçek yağı (0,25 mg kurkumin / g yağ), %8 buğday nişastası ve %82 su.	Gökkuşluğu alabalığı filetosu 5 dk emülsiyonun içinde daldırmadan sonra polietilen torbalarda ambalajlanarak +4±1°C 'de 18 gün depolanmıştır.	Enkapsüle edilmiş kurkumin ile kaplanan alabalık filetolarının TBA değerlerin kontrol filetolarının değerlerinden daha düşük miktarda ölçüldüğünü bildirmiştir. 8. günde kontrol grubunun TBA değeri kurkumin uygulanan gruba göre ciddi bir artış göstermiş olsa da her iki uygulama için ölçülen TBA değerlerinin sınır değerinin çok altında olduğunu ve çalışmada kullanılan filetolarda oksidatif bozulma olmadığını belirtmiştir.
Zafer Hakan Kalaycı 2015 Yüksek Lisans Tezi 409912	Sarımsak ilaveli salamura (%10 tuz çözeltisi, %2 sarımsak).	İthal donmuş uskumru balığı salamura uygulaması (1 balık / 3 salamura oranında 1 saat) yapılarak sıcak dumanlanmış ve çıkarılan filetosu polietilen poşetlerde vakumlu ambalajlanarak buzdolabında (4±1°C) depolanmıştır (70 gün).	TBA bulgularında depolama süresi boyunca miktarında düzenli artış gözlemediğini ve depolama boyunca miktarının her iki grupta da tüketilebilirlik sınır değerini aşmadığını bildirmiştir. Sarımsaklı grubun değerlerinin kontrol grubuna göre düşük çıkmasının sebebinin; materyal olarak kullanılan doğal antioksidanlardan sarımsağın, içeriğinde bulunun antioksidan özelliği olan C vitamini ve organosülfür bileşiklerinden ileri geldiğini belirtmiştir.
Özgül Kılıç 2016 Yüksek Lisans Tezi 446740	Çörekotu ekstraktı, çörekotu yağı, yeşil çay ekstraktı, yeşil çay yağı. Ekstraktlar 10 g bitki / 100 ml saf suda 2-3 saat destilasyon.	Gökkuşluğu alabalığı filetolarına %10 'luk ekstrakt ve % 10 yağ ilavesi sonrası vakum paketlenerek buzdolabında (2±1°C) depolanmıştır(16 gün).	TBA değerinde depolama boyunca tüm gruplarda periyodik olarak artışlar gözlemediğini ve hiçbir grubun TBA sınır değerlerini aşmadığını bildirmiştir. Yeşil çay destilasyon ve yeşil çay yağlı gruplarda TBA değerini diğer gruplardan yüksek bulunduğunu, bu durumun yeşil çayın uygulama işlemi ve dozajından ileri gelebileceğini belirtmiştir.
Figen Yüce 2018 Yüksek Lisans Tezi 530014	Havuç ve portakal posası; suları ayırdıktan sonra kalan posa kurutularak (nem < %10) ve öğütülerek elde edilmiştir.	Gökkuşluğu alabalığı filetoları %4 tuz çözeltisinde 2-2,5 saat bekleme sonrası galeta unu, havuç posası ve portakal posası ile kaplanarak derin yağda 155 °C ' de 150 saniye kızartıldıktan sonra soğutulularak vakum paketlenerek buzdolabı (5±1 °C) koşullarında depolanmıştır(28 gün).	Tüm örneklerde TBA değerinin, dördüncü hafta sonunda bile 3 mg MA / kg değerine ulaşmadığını, depolama süresi boyunca örneklerin TBA ve pAD değerleri tüketilemez olarak kabul edilen seviyelerin çok altında kaldığını bildirmiştir. Sebze ve meyve suyu üretim atıklarının kaplanmış balık ürünlerinde alternatif kaplama materyali olarak kullanılabileceğini yanı sıra, oksidasyona karşı koruyucu olarak da kullanılabileceğini belirtmiştir.

SONUÇ

Son zamanlarda tüketicilerin daha doğal gıdalar talep etmesi, gıda endüstrisini sentetik antioksidanlar yerine bitkisel, hayvansal ve mikrobiyel kaynaklı doğal antioksidanlar kullanmaya yöneltmektedir. İncelenen tezlerde doğal antioksidan olarak kullanılan maddelerin etkisiyle lipit oksidasyonunun engellenmesinin ya da geciktirilmesinin sağlandığı görülmektedir. Doğal antioksidanların, balık ve ürünlerinde işleme ve muhafazası sırasında lipit oksidasyonu ve diğer kalite parametreleri üzerine etkisini belirlemek için daha fazla araştırma yapılması faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Kaya Y., Duyar.H.A., Erdem M.E., Balık Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığı İçin Önemi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 2004, 21(3-4):365-370.
- Özalp Özen B., Soğukta ve Dondurularak Depolanan Uskumru Balığında (*Scomber scombrus*) Lipitlerdeki ve Proteinlerdeki Değişimlere Bitkisel Ekstraktların Etkisi: Antioksidan ve Antimikrobiyal Aktivite, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Müh. Anabilim Dalı, Ankara,2014,386311.
- Varlık C., Erkan N., Özden Ö., Mol S. ve Baygar T., Su Ürünleri Besin Bileşimi, C. Varlık(Editör),Su Ürünleri İşleme Teknolojisi, II. Basım, İstanbul Üniversitesi Yayınevi, İstanbul, 5-6, 2011.
- Çakmakçı S. ve Tahmas-Kahyaoglu D. Yağ Asitlerinin Sağlık ve Beslenme Üzerine Etkilerine Genel Bir Bakış, Akademik Gıda,10(1) (2012) 103-113.
- Soyer A., Dondurulmuş Kolyoz (*Scomberja ponicus*) Balıklarında Lipit Oksidasyonu Üzerine Bazı Antioksidanların ve Vakum Paketlemenin Etkisi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara,1995, 45734.
- Kayahan M., Yağ Kimyası, 1.Basım, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayıncılık, Ankara Üniversitesi Yayınları, Ankara,133-219, 2005.
- Çakmakçı S., Gökcalp H.Y., Gıdalarda Kısaca Oksidasyon; Antioksidantlar ve Gıda Sanayinde Kullanımları, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1992, 23(2), 174-192.
- Kuş B., Altın Otu ve Ökseotu Bitki Ekstrelerinin Alabalık Filetosu Üzerindeki Antimikrobiyal ve Antioksidan Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2012, 318511
- Şahin S., Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri, Çukurova Tarım Gıda Bilimleri Dergisi, 2019, 34(1), 69-78
- Balıkcı E., Kekik, Biberiye ve Fesleğenden Elde Edilen Ekstraktların, Dondurulmuş (-18°C) ve Soğukta (4±2°C) Vakum Paketlenerek Depolanmış Uskumru (*Scomber scombrus*) Köftelerinin Kalite Parametreleri Üzerine Etkileri. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2015, 382398
- Gümüş B., Ünüsayın M., Gümüş E., Gıdalarda Deniz Kaynaklı Makroalg Özütlü Kullanımı ve Lipit Oksidasyonunu Önlemede Antioksidan Etkisi, Akademik Gıda 17 (3), 2019, 389-400, DOI: 10