

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI BİTKİ EKSTRAKTLARININ KARİDESLERDE KARARMA VE KALİTE  
DEĞİŞİMLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**Hanife Aydan BÜYÜKBENLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2010**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI BİTKİ EKSTRAKTLARININ KARİDESLERDE KARARMA VE KALİTE  
DEĞİŞİMLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**Hanife Aydan BÜYÜKBENLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez 2010.02.0121.005 Proje numarasıyla, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel  
Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**2010**

**T.C.**  
**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI BİTKİ EKSTRAKTLARININ KARİDESLERDE KARARMA VE KALİTE**  
**DEĞİŞİMLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**Hanife Aydan BÜYÜKBENLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

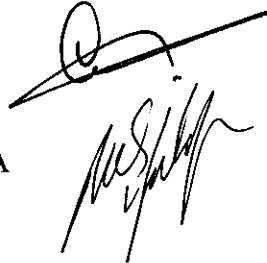
Bu tez 16./12/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (95 ) not takdir edilerek  
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU (Danışman)

N. 60/111

Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Yrd. Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA



## ÖZET

### BAZI BİTKİ EKSTRAKTLARININ KARİDESLERDE KARARMA VE KALİTE DEĞİŞİMLERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Hanife Aydan BÜYÜKBENLİ

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU

Aralık 2010, 81 Sayfa

Bu çalışmada antioksidan özelliği yüksek bazı bitki ekstraktlarının karideste melanosis ve raf ömrü üzerine etkileri araştırılmıştır. Araştırma materyali olarak *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) türü karidesler kullanılmıştır. Kurutulmuş biberiye ve yeşil çay bitkilerinin ekstraksiyonu etanolde yapılmış olup ekstrakt solüsyonları distile su ile hazırlanmıştır. Uygulama grubu olarak yeşil çay ve biberiye ekstraktları ile sodyum metabisülfite ve bu ekstraktların sodyum metabisülfite ile kombinasyonları kullanılmıştır. Karidesler avlanmadan hemen sonra 8 gruba ayrılmış ve solüsyonlara daldırıldıktan sonra +4°C’ de depolanmıştır. Depolanma süresince her gün karideslerde melanosis gelişimi incelenmiş olup, diğer kalite kontrol analizleri yapılmıştır.

Çalışmada yeşil çay ve biberiye ekstraktlarının antioksidan aktivitesi ve fenolik madde içerikleri birbirlerinden önemli derecede farklı bulunmuştur. Yeşil çay ekstraktının toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesinin biberiye ekstraktına göre yüksek olduğu belirlenmiştir.

Toplam uçucu bazik azot (TVB-N), Trimetil amin (TMA-N) ve pH değerleri uygulama gruplarında depolama sürecince önemli artış göstermiştir. Bitki ekstraktları içerisinde biberiye ekstraktı kalitenin korunmasında yeşil çaydan daha etkili olmuştur. Bitki ekstraktlarının sodyum metabisülfite birlikte kullanılması koruyucu etkiyi arttırmıştır.

Sodyum metabisülfidin bitki ekstraktları ile kombinasyonları melanosisi geciktirmede en etkili uygulamalar olarak belirlenirken bitki ekstraktlarından yeşil çayın melanosisi geciktirme etkisi biberiyenin etkisinden daha yüksek bulunmuştur.

Renk ölçüm sonuçlarına göre en yüksek L ve a değerleri sodyum metabisülfid uygulanan gruplarda tespit edilmiştir. Sodyum metabisülfid kullanımı karideslerin parlak kırmızı renginin korunmasında etkili olmuştur. Biberiye ve yeşil çay ekstraktları uygulamaları ile daha düşük değerler elde edilmiştir. L ve a değerleri ile melanosiz gelişim değerleri arasında korelasyon bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELER:** Karides, melanosiz, bitki ekstraktı, kalite değişimi  
antioksidan aktivitesi

**JÜRİ:** Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU (Danışman)

Doç. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Yrd. Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA

## ABSTRACT

### THE EFFECTS OF SOME PLANT EXTRACTS ON THE MELANOSIS INHIBITION AND QUALITY CHANGES IN SHRIMP

**Hanife Aydan BÜYÜKBENLİ**

**M.Sc. Thesis in Food Engineering**

**Adviser: Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU**

**December 2010, 81 Pages**

In this study, the effect of some plant extracts with high antioxidant activity on melanosis formation and shelf life in shrimp was investigated. *Aristeus antennatus* (Risso,1816) was used as the research material. Dried rosemary and green tea were extracted in ethanol. Dipping solutions were prepared using distilled water. Treatment groups were green tea and rosemary extracts, sodium metabsulphite and sodium metabisulphite based combinations with plant extracts. After catching, the shrimps were divided immediately into 8 groups and dipped into solutions. The treatment groups were stored at 4 °C. Melanosis and quality changes were evaluated daily during the storage.

There were significant differences in phenolic content and antioxidant activity between green tea and rosemary extracts. Green tea extract had higher level of total phenolic content and antioxidant activity than rosemary extract.

Total volatile bases (TVB-N), Trimethyl amine nitrogen (TMA-N) and pH increased during the storage. Rosemary extract was more effective than green tea extract for preserving the quality. The combinations of sodium metabisulphite and plant extracts treatment showed the best results.

The combinations of sodium metabisulphite and plant extracts were the most effective treatment for delaying melanosis. Green tea was more effective than rosemary extract.

The combinations of sodium metabisulphite and plant extracts had high L and a values. Sodium metabisulphite was effective for keeping the red colour of shrimps, whereas rosemary and green tea extract treatment groups had lower values. The results of L and a values were correlated with sensory melanosis scores in all treatments

**KEY WORDS:** Shrimp, melanosis, plant extract, quality changes, antioxidant activity

**COMMITTEE:** Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU (Adviser)

Assoc. Prof. Dr. Ahmet KÜÇÜKÇETİN

Assist. Prof. Dr. Pınar YERLİKAYA

## ÖNSÖZ

Karidesler besleyici özellikleri, diğer su ürünlerine göre daha az avlanmaları gibi sebeplerden dolayı pahalı ve önemli su ürünleri arasında bulunmaktadır. Karidesler mikrobiyal, kimyasal bozulma ve avlanmadan hemen sonra meydana gelen melanosis olayından dolayı raf ömrü sınırlı son derece kolay bozulan bir üründür. Karidesteki kararma olayının sağlık üzerinde zararlı etkisi bulunmamasına rağmen görünüş açısından tüketicinin tercihini kötü yönde etkilemektedir. Kararmanın engellenmesi için fiziksel ve kimyasal birçok yöntem kullanılmaktadır. En çok kullanılan yöntem karideslere sülfite uygulanmasıdır. Sülfite belirlenen sınır değerlerinin dışında kullanılması sonucu bazı sağlık sorunlarına yol açmasından sonra sülfite alternatif değişik yöntemler araştırılmaktadır.

Günümüzde yapay antioksidanların sağlığa zararlı etkilerinden dolayı araştırmalar doğal antioksidanlar üzerine yoğunlaşmaktadır. Sebze ve meyveler iyi birer doğal antioksidan kaynağıdır.

Karideste melanosisin engellenmesi ve kalitesinin raf ömrünü uzatmak amacıyla meyve ve sebzelerdeki biyoaktif bileşikler kullanılmıştır. Bu şekilde ürünlerin raf ömrü uzatılmakla beraber karidesteki kararma depolama süresince geciktirilmiş olmaktadır. Çalışmamızda antioksidan özelliği yüksek olduğu bilinen yeşil çay yaprağı ve biberiye bitkisi ekstraktları ve bu ekstraktların sülfitlerle kombinasyonları karideste melanosisin önlenmesi ve soğukta depolama sırasında raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılmıştır. Bitkisel ekstraktların sülfite kullanımına olan gereksinimi azaltarak tüketicilerdeki endişelerin ortadan kaldırması ayrıca doğada yaygın olarak bulunan bu bitkilerin ekstrakt üretiminde değerlendirilerek ekonomik öneminin artırılması imkanı ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Bana bu konuda çalışma fırsatı veren, tez konusunun seçimi, çalışmanın planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve alakasını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nalan GÖKOĞLU'na (Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi), materyal teminindeki



yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet GÖKOĞLU'na (Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi) ve Sayın Doç. Dr. Ayhan TOPUZ'a (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), laboratuvarlarını kullanma imkanı veren ve benden bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Nuray ERKAN ÖZDEN'e (İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi) ve Yrd. Doç. Dr. Didem ÜÇOK ALAKAVUK'a (İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi), tezimin hazırlanması sırasında bana her konuda destek olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Pınar YERLİKAYA'ya (Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi) ve Arş. Gör. Osman Kadir TOPUZ'a (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), ve analizlerimin yapılmasında yardımcı olan Uzman Raziye İLTAR ve Doktora Öğrencisi Aslı ARSLAN'a, tez projesini mali yönden destekleyen Akdeniz Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine, sabır ve özveriyle bana destek olan aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI.....	18
3. MATERYAL ve METOT.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.2. Metot.....	25
3.2.1. Bitki ekstraktlarının hazırlanması.....	25
3.2.2. Bitki ekstraktlarının karideslere uygulanması.....	26
3.2.3. Bitki ekstraktlarında gerçekleştirilen analizler.....	27
3.2.3.1. Kurumadde tayini.....	27
3.2.3.2. Toplam fenolik madde.....	27
3.2.3.3. Antioksidan aktivitesi.....	27
3.2.4. Depolama süresince karideslere uygulanan analizler.....	28
3.2.4.1. pH ölçümü.....	29
3.2.4.2. Toplam uçucu bazik azot (TVB-N) tayini.....	29
3.2.4.3. Trimetilamin azot (TMA-N) tayini.....	29
3.2.4.4. Renk ölçümü.....	29
3.2.4.5. Melanosis ölçümü.....	30
3.2.4.6. İstatiksel değerlendirme.....	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	32
4.1. Bitki Ekstraktlarına İlişkin Araştırma Bulguları.....	32
4.1.1. Bitki ekstraktlarının kuru madde içeriğine ait bulgular.....	32
4.1.2. Bitki ekstraktlarının pH değerlerine ait bulgular.....	32
4.1.3. Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriğine ait bulgular.....	32

4.1.4. Bitki ekstraktlarının antioksidan aktivitesi değerine ait bulgular.....	34
4.2. Karideslerde Kalite Değişimlerine Ait Bulgular.....	38
4.2.1. pH değerine ait bulgular.....	38
4.2.2. Toplam uçucu bazik azot değerine ait bulgular.....	42
4.2.3. Trimetil amin azot (TMA-N) değerine ait bulgular.....	47
4.2.4. Renk değerlerine ait bulgular.....	52
4.2.4.1. L Değeri bulguları.....	52
4.2.4.2. a Değeri bulguları.....	56
4.2.4.3. b Değeri bulguları.....	60
4.2.5. Melanosis gelişimi değerine ait bulgular.....	64
5. SONUÇ.....	73
6. KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

<b>Atm</b>	Atmosfer basıncı
<b>Mpa</b>	Megapaskal
<b>m</b>	Metre
<b>dk</b>	Dakika
<b>mg</b>	Miligram
<b>g</b>	Gram
<b>kg</b>	Kilogram
<b>ml</b>	Mililitre
<b>L</b>	Litre
<b>ppm</b>	Milyonda bir kısım
<b>mm</b>	Milimetre
<b>nm</b>	Nanometre
<b>µM</b>	Mikromolar
<b>mM</b>	Milimolar
<b>µL</b>	Mikrolitre
<b>°C</b>	Celsius sıcaklık derecesi
<b>mmol</b>	Milimol
<b>N</b>	Normal
<b>%</b>	Yüzde
<b><i>o</i>-</b>	Orto
<b><i>p</i>-</b>	Para

### Kısaltmalar

<b>ABTS</b>	2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic asit)
<b>BHA</b>	Bütillendirilmiş Hidroksianizol
<b>BHT</b>	Bütillendirilmiş Hidroksitoluen
<b>DPPH</b>	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
<b>FDA</b>	Gıda ve İlaç Kuruluşu
<b>FRAP</b>	Ferric Reducing Antioxidant Power
<b>GAE</b>	Gallik Asit Eşdeğeri

<b>TEAC</b>	Trolox Eşdeğeri Antioksidant Kapasitesi
<b>TVB-N</b>	Toplam Uçucu Bazik Azot
<b>TMA-N</b>	Trimetil amin
<b>P&lt;0.01</b>	Yüzde birlik önem seviyesine göre
<b>P&lt;0.05</b>	Yüzde beşlik önem seviyesine göre
<b>PPO</b>	Polifenoloksidaz enzimi
<b>L-DOPA</b>	3,4-hidroksifenilalanin
<b>DPO</b>	Difenoloksidaz
<b>PO</b>	Fenoloksidaz
<b>DOPA</b>	<i>o</i> -dihidroksifenilalanin
<b>SC</b>	Süper kritik
<b>EDTA</b>	Etilen diamin tetra asetik asit
<b>GRAS</b>	Generally recognized as safe
<b>AA</b>	Askorbik asit
<b>FA</b>	Ferulik asit
<b>OFA</b>	Okside olmuş ferulik asit
<b>PA/LDPE</b>	Poliamid/Düşük Densiteli Polietilen
<b>PPi</b>	Disodyum dihidrojen pirofosfat

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Bir karidesin vücut bölümleri.....	2
Şekil 1.2.	<i>Aristeus antennatus</i> türü karidesin dünya üzerindeki yaşama alanları (Anonymous 2010 a).....	3
Şekil 1.3.	<i>Aristeus antennatus</i> (Risso, 1816) (Anonymous 2010 b).....	3
Şekil 4.1.	Trolox standardına ait % inhibisyon.....	35
Şekil 4.2.	Yeşil çay yaprağı ekstraktına ait % inhibisyon.....	36
Şekil 4.3.	Biberiye ekstraktına ait % inhibisyon.....	36
Şekil 4.4.	Karideslerin pH değerleri.....	38
Şekil 4.5.	Karideslerin toplam uçucu bazik azot değerleri.....	42
Şekil 4.6.	Karideslerin Trimetilamin değerleri.....	47
Şekil 4.7.	Karideslerin L değerleri.....	52
Şekil 4.8.	Karideslerin a değerleri değerleri.....	56
Şekil 4.9.	Karideslerin b değerleri.....	60
Şekil 4.10.	Karideslerin melanosis gelişim değerleri.....	64
Şekil 4.11.	Kontrol, sodyum metabisülfid ve yeşil çay ekstraktı uygulama gruplarına ait depolama süresince melanosis gelişimi.....	70
Şekil 4.12.	Biberiye, biberiye+yeşil çay, biberiye+sodyum metabisülfid uygulama gruplarına ait depolama süresince melanosis gelişimi.....	71
Şekil 4.13.	Yeşil çay+sodyum metabisülfid, biberiye+yeşil çay+sodyum metabisülfid uygulama gruplarına ait depolama süresince melanosis gelişimi.....	72

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Enzimatik kararmanın önlenmesi için uygulanan işlem ve inhibitörler (Villamiel vd 2006).....	9
Çizelge 3.1	Melanosis değerlendirme şeması.....	30
Çizelge 4.1.	Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriğine ait varyans analiz sonuçları.....	32
Çizelge 4.2.	Bitki ekstraktlarına ait toplam fenolik madde içeriğine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	34
Çizelge 4.3.	Bitki ekstraktlarının antioksidan aktivitesi değerine ait varyans analiz sonuçları.....	34
Çizelge 4.4.	Bitki ekstraktlarına ait antioksidan aktivitesi değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	34
Çizelge 4.5.	Karideslerin pH değerleri.....	39
Çizelge 4.6.	Karideslerin pH değerine ait varyans analiz sonuçları.....	40
Çizelge 4.7.	Karideslerin pH değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	41
Çizelge 4.8.	Karideslerin TVB-N değerleri.....	43
Çizelge 4.9.	Karideslerin TVB-N değerine ait varyans analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.10.	Karideslerin TVB-N değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	45
Çizelge 4.11.	Karideslerin TMA-N değerleri.....	48
Çizelge 4.12.	Karideslerin TMA-N değerine ait varyans analiz sonuçları.....	49
Çizelge 4.13.	Karideslerin TMA-N değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	50
Çizelge 4.14.	Karideslerin L değerleri ve bu değerlere ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	53
Çizelge 4.15.	Karideslerin L değerine ait varyans analiz sonuçları.....	54
Çizelge 4.16.	Karideslerin L değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	55

Çizelge 4.17.	Karideslerin a değerleri.....	57
Çizelge 4.18.	Karideslerin a değerine ait varyans analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4.19.	Karideslerin a değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	59
Çizelge 4.20.	Karideslerin b değerleri.....	61
Çizelge 4.21.	Karideslerin b değerine ait varyans analiz sonuçları.....	62
Çizelge 4.22.	Karideslerin b değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	63
Çizelge 4.23.	Karideslerin melanosis gelişimi değerleri.....	65
Çizelge 4.24.	Karideslerin melanosis değerine ait varyans analiz sonuçları.....	66
Çizelge 4.25.	Karideslerin melanosis değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	67
Çizelge 4.26.	Melanosis gelişimi ile L ve a değerleri arasındaki korelasyon analizi sonuçları.....	69



## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artışı karşısında, insanoğlunun dengeli ve yeterli beslenebilmesi için gıda kaynaklarının artırılması ya da mevcut gıda kaynaklarından daha fazla yararlanılması zorunludur. Bu alanda önemli bir gıda grubunu oluşturan su ürünlerine karşı olan talep de gün geçtikçe artmaktadır (Patır vd 2009).

Karidesler, denizlerde belli bölgelerde lokalize olarak yaşamaları, diğer su ürünlerine göre daha az avlanmaları, yenilebilir kısımlarının elde edilmesinde daha fazla fire vermeleri gibi nedenlerle pahalı ve nadide su ürünleri arasında yer almaktadır. Karidesler tür olarak ülkemiz sularında oldukça geniş bir dağılıma sahip olup özellikle avlandığı yerler Marmara Denizi, Ege Denizi ve Akdeniz'dir (Erkan vd 2007).

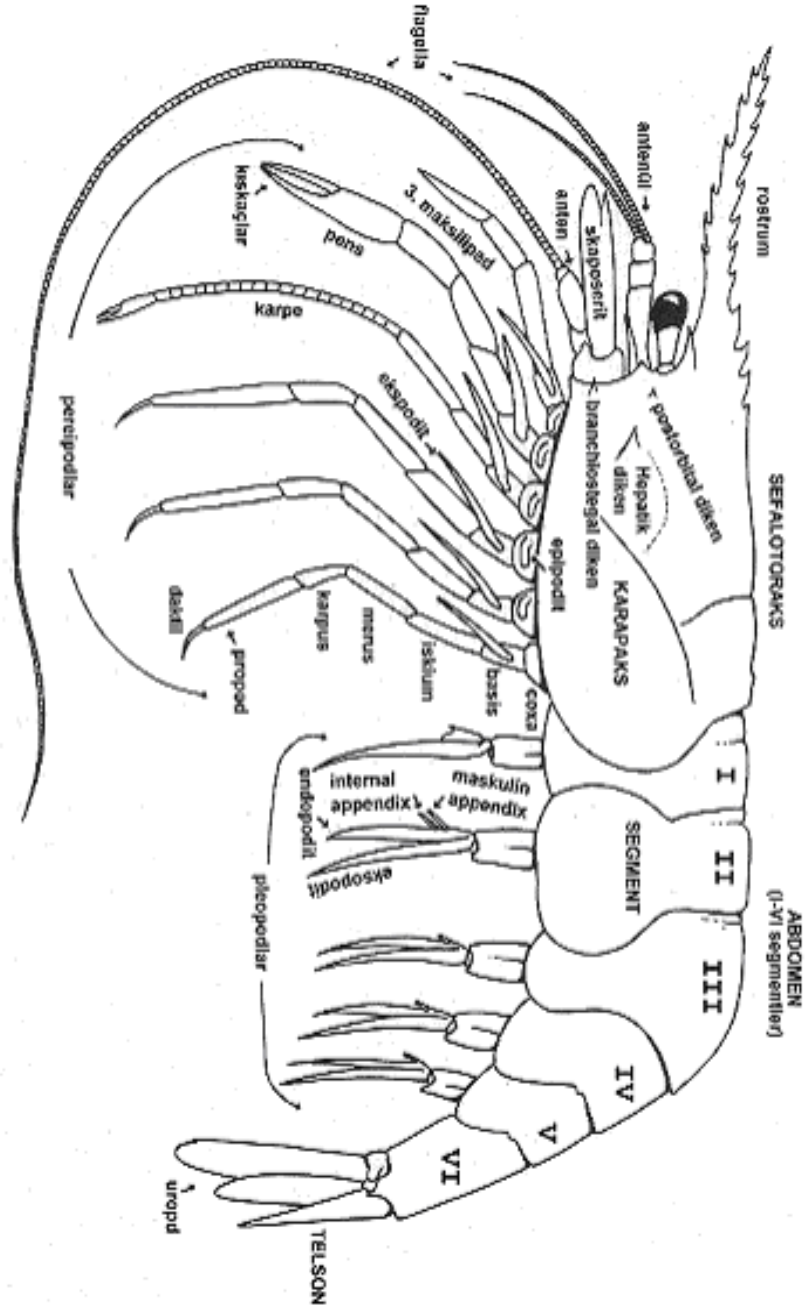
Üretilen kabuklu ve yumuşakçaların arasında karides miktarı 2009 yılı verilerine göre %10.38 olarak bildirilmiştir. Toplam 4614 ton karides üretimi yapılmış ve bunun 531 tonu Jumbo karides, 442 tonu karabiga karides, 1239 tonu kırmızı karides, 2073 tonu pembe karides ve 329 tonu erkek karidestir (Anonim 2009).

Besin bileşimi olarak karideslerin yağ oranı oldukça düşük olup, içerdiği esansiyel aminoasitler bakımından ise zengindir (Erkan vd 2007). Aynı zamanda, bağ dokunun zayıf olması nedeniyle kolay sindirilebilir, bunun için de kolay bozulabilir bir gıda maddesidir (Bilgin vd 2006).

Karidesler taze ve dondurulmuş olarak tüketilebildikleri gibi, kurutularak, dumanlanarak ve salamura edilerek de tüketilebilmektedir (Erkan vd 2007).

Karideslerin biyolojisi incelendiğinde, kabuklu hayvanlar (Crustacea) sınıfından dekapodların ekonomik açıdan da önemli bir grubunu oluştururlar. Karideslerin vücudu, birleşik bir baş-göğüs (sefalotoraks) ve halka şeklinde segmentlerden yapılmış karın (abdomen) bölgesi olmak üzere iki bölümden oluşur. Abdomeni saran kabuk halkalar halindedir ve birbirinden kolayca ayrılabilir (Artüz 2004). Sefalotoraksın ön uç kısmında rostrum denen bir uzantı yer alır ve bu rostrum genel olarak türlerin bir

birinden ayırt edilmeleri ve tanınmalarında rol oynar (Artüz 2004; Kumlu 1998). Şekil 1.1.' de bir karidesin vücut bölümleri gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Bir karidesin vücut bölümleri

Karideslerin kabuklarına eksoskeleton denilmekte olup, bu kabuklar yengeç, ıstakoz ve kerevitlere göre daha ince ve esnek yapıdadır (Kumlu 1998).

Mavi ve kırmızı karides olarak da bilinen *Aristeus antennatus* (Risso,1816), genellikle trol avcılığı ile avlanan, 300-700 m derinlikte yaşayan, Akdeniz'in önemli demersal su ürünleri kaynaklarından biridir (Relini vd 2000).



Şekil 1.2. *Aristeus antennatus* türü karidesin dünya üzerindeki yaşama alanları (Anonymous 2010 a).



Şekil 1.3. *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) (Anonymous 2010 b)

Karidesler mikrobiyal bozulma ve melanosis olayından dolayı raf ömrü sınırlı son derece kolay bozulan ürünlerdir (Gökoğlu 2004; Martinez- Alvarez vd 2005 a; Benner vd 1994).

Karides avlandıktan sonra kabuk segmentlerinde, özellikle baş kısmının koparıldığı yerde çevresel faktörlerin (güneş, sıcaklık, vb.) etkisi ile renk değişimi oluşmaktadır. Bu oluşumda çevresel faktörlerin yanı sıra avlanmadan sonra baş kısmının geç koparılması, avlanmış materyale hiç ya da yetersiz soğutmanın uygulanması renk değişimini hızlandırmaktadır. Taze karideslerin dondurulması ve dondurulmuş olarak depolanması bu yüzden oldukça önemlidir. Meydana gelen renk değişimine “Melanosis”, “Siyahlaşma” “Kararma” ya da “Black spot” gibi isimler verilmektedir (Erkan vd. 2007).

Melanosis biyokimyasal bir süreç olup polifenoloksidaz enzimi tarafından katalizlenmektedir. Yaşayan crustaceanlarda polifenoloksidaz enzimi proenzim olarak kan ve lenfalarda ve kutikulada (epiderm) depolanmaktadır. Polifenoloksidaz enziminin aktivasyonundan immun sisteminin uyarımı, kutikulanın skerotizasyonu ve yaraların iyileşme süreci sorumludur (Martinez-Alvarez vd 2005 a; Martinez-Alvarez 2008 b).

Enzimatik esmerleşme, meyvelerde (kayısılar, armutlar, muzlar, üzümler), sebzelerde (patatesler, mantarlar, kıvırcık salata) ve ayrıca deniz ürünlerinde (karidesler, dikenli ıstakozlar ve yengeçler) görülebilmektedir (FAO 2000). Enzimatik esmerleşme reaksiyonu fenoloksidaz, monofenoloksidaz, difenoloksidaz ve tirozinaz olarak da isimlendirilen polifenoloksidaz enziminin (1,2 benzediol; oksijen oksideredüktaz) katalizlediği bir reaksiyondur. Fenoloksidaz enzimi fenolik bileşikleri kinonlara çevirmekte ve kinonlar da daha sonra polimerize olarak renkli melanoidlere dönüşmektedir (Kim vd 2000; Villamiel vd 2006).

Araştırmacılar bu reaksiyonun tarım üzerindeki etkisinden dolayı gıda kimyası, bitki bahçeciliği, hasat sonrası fizyolojisi, mikrobiyoloji ve hatta böcek ve crustacean fizyolojisi konularında bu reaksiyon üzerinde çalışmaktadır (Kim vd 2000).

Akuatik organizmaların fizyolojik fonksiyonlarının gelişimleri polifenoloksidazların önemli katkılarına dayandırılmaktadır. Polifenoloksidazlar insektlerde ve crustaceanlarda (örneğin karides) ve ıstakozlarda kabuk değiştirmeden sonra dış kabuğun sertleşmesinde önemlidir. Ayrıca yara iyileşmelerinden de sorumludur. Akuatik organizmalardaki yara iyileşme mekanizması, bitkilerde oluşan bileşenlerin üretilmesi sonucu kinonların sunduğu antibakteriyal ve antifungal aktivite ile benzerlik göstermektedir (FAO 2000; Martinez-Alvarez 2008 b). Buna ilaveten enzimatik reaksiyonlar fermente ürünlerin üretiminde, fermentasyon süresince istenen bir durumdur (Villamiel vd 2006). Ne yazık ki hasat sonrası polifenoloksidaz enziminin katalizlediği kararma olayı kaliteyi ve tüketici kabulünü olumsuz yönde etkilemektedir (FAO 2000).

Meyve, sebze ve su ürünlerinde enzimatik kararma mekanizmasını, enzimlerin özellikleri ve substrat ve inhibitörlerini daha iyi anlamak kararmayı kontrol etme, ekonomik kayıpları azaltma ve yüksek kalitede ürün sağlama açısından yararlı olacaktır (Villamiel vd 2006; Nicolas vd 2003).

Polifenoloksidazlar (PPO) bakır içeren oksidoredüktazlardır. Oksidoredüktazlar oksidasyon-redüksiyon tepkimelerini sağlayan enzimlerdir. Bunlardan 'dehidrogenazlar' (veya dehidrazlar) hidrojen transferiyle substratın dehidrogenasyonunu sağlar. Diğer alt grup 'oksidazlar' ise, serbest oksijen yardımıyla substratın oksidasyonunu sağlarlar.

Polifenoloksidaz enziminin substratı fenolik bileşiklerdir. Substratlarını moleküler oksijen eşliğinde esmer renkli bileşiklere oksitlemektedirler (Cemeroğlu vd 2004; Hernandez-Romero vd 2006). Özellikle bitkiler âleminde yaygın olarak bulunan PPO'lar hayvansal dokular ve küf mantarlarında da bulunmaktadır (Cemeroğlu vd 2004).

İlk olarak mantarlarda keşfedilen bu enzimler doğada yaygındır. Bunlar, bitkideki plastidlerin ve kloroplastların içinde bulunmasına rağmen olgunlaşmış bitkinin sitoplazmasında serbest olarak bulunmaktadır. Polifenoloksidazın, bitkinin mikrobiyal

ve viral enfeksiyonlara ve kötü iklim koşullarına karşı direnci açısından önemli rolü vardır. Polifenoloksidaz ayrıca hayvanlarda oluşmakta, böceklerde ve kabuklularda hastalık direncini arttırdığı düşünülmektedir. İklim değişikliğine yüksek direnç gösteren bitkiler kolay etkilenenlere göre yüksek polifenoloksidaz içeriğine sahiptir (FAO 2000).

Polifenoloksidaz enzimi iki temel reaksiyonu katalizlemektedir: hidroksilasyon (krezolaz aktivitesi) ve oksidasyon (kateşolaz aktivitesi). Fenolik maddeleri ve oksijeni substrat olarak kullanarak var olan hidroksil gruplarını *o*-pozisyonuna yakınlaştırma ile hidroksilasyona uğratar. İkinci reaksiyon olarak daha sonra enzimatik olmayan mekanizma ile okside olup koyu renkli ürünler olan melaninlere okside olacak olan difenoller *o*-benzokinonlara okside eder (Cemeroğlu vd 2004; Nicolas vd 2003; Kim vd 2000; Martinez-Alvarez vd 2005 b).

İlk reaksiyon monofenolaz aktivitesi olarak isimlendirilip tirozini 3,4-hidroksifenilalanine (L-DOPA) haline dönüştürmektedir. L-DOPA daha sonra *o*-kinonlara okside olmaktadır. Bu da PO difenolaz aktivitesi olarak isimlendirilmektedir (Aladaileh vd 2007).

Difenoloksidaz; *o*-difenolik bileşikleri oksijen varlığında *o*-kinonlara oksidasyonunu kataliz eden ve esmer renkli bileşiklerin oluşumunu başlatan aktivitedir (Cemeroğlu vd 2004; Villamiel vd 2006).

*p*-DPO yada diğer ismiyle lakkazlar birçok bakımdan *o*-DPO'lara benzerlik göstermektedir. Kateşol oksidazdan (difenoloksidaz) farklı olarak *o*- difenoller yanında *p*-difenoller de okside etmektedir. Lakkaz enziminin oksidasyon yeteneği kateşol oksidazdan daha fazladır. Ancak lakkaz enziminin monofenollerini hidroksile etme yeteneği yoktur (Cemeroğlu vd 2004; Kim vd 2000).

Fenolik bileşikler (substratlar), bulunduğu dokularda aromatik aminoasit metabolizması sırasında sentezlenen ikincil metabolitlerdir. Gıda bileşeni olarak bu bileşikler; insan sağlığı açısından işlevleri, tat ve koku oluşumundaki etkileri, renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyel ve antioksidatif etki göstermeleri,

enzim inhibisyonuna neden olmaları, değişik gıdalarda saflık kontrol kriteri olmaları gibi birçok açıdan önem taşımaktadırlar (Serteser ve Gök 2003). Karideste fenolik substrat olarak tirozin bulunmaktadır (FAO 2000).

Melanosis karides sudan çıkarıldığı zaman atmosfer oksjeniyle temas eder etmez ya da depolama sırasında enzim reaksiyonuyla başlamaktadır (Rotllant vd. 2002).

Karides etinin proteinlerinin dekompozisyonu sonucu tirozin ve de hidroksifenilalanin açığa çıkmaktadır. Tirozinaz enziminin etkisiyle bu aminoasitler oksitlenerek melanin pigmentlerine dönüşmektedir. Melanin pigmentleri siyah renkli olduğu için et siyahlaşmakta siyahlaşmanın en çok görüldüğü bölge ise tirozinaz enziminin fazlalığından dolayı baş ve ayak çevreleri olmaktadır. Renk değişimi başlangıçta sadece görünüşte iken daha sonra ette de kendini göstererek kalitenin bozulmasına ve böylece ekonomik kayıplara neden olmaktadır (Erkan vd. 2007).

Daha açık bir şekilde ise bu reaksiyon kabuklu su ürünlerinde polifenoloksidaz enzimi katalizörlüğünde tirozinin *o*-dihidroksifenilalanine (DOPA) ve DOPA'nın diğer *o*-fenollerin *o*-kinonlara oksidasyonu ile oluşmaktadır. *o*-kinonlar daha ileri oksidasyona uğrayıp koyu renk pigmentlere dönüşebilmekte ya da protein fonksiyonel gruplarıyla polimerizasyon reaksiyonlarına katılıp çapraz bağlı polimer formlarına dönüşebilmektedir (Benjakul vd 2006).

Karideslerde ve diğer crustaceanlarda bu dejeneratif reaksiyon post mortem fazda oluşmaktadır. Post mortem fazda melanosis eksokseletonun birkaç bölgesinde oluşmaktadır. Melanosis asıl olarak baş ve göğüs kısmındaki kabukta, kuyruk kısmındaki bölgelerde –telson ve uropodlarda- ve karın bölgesindeki kutikulada (kutikula segmenlerinin birleştii ve kutikulanın pleopodlarla birleştii yerler) oluşmaktadır (Montero vd 2001 a).

Dondurulmuş karideslerde melanotik reaksiyon baş bölgesinde başlayıp kuyruk kısmına doğru yayılmakta ve melanosis yayılma derecesi çeşitli türler arasında farklılık göstermektedir (Montero vd 2001 a; Benjakul vd 2006). Bunun nedeni enzim

konsantrasyonu ve substrat değerleri arasındaki farklılıklar ve her türdeki enzimatik aktivitenin farklılığından kaynaklanabilmektedir. Bazı türlerde PPO aktivitesi diğerlerine göre daha hızlıdır; örneğin *Panaeus duorarum* türünde *Panaeus setiferus* türüne göre PPO aktivitesi daha hızlıdır. Buna rağmen melanosis yayılımı *Panaeus monodan* karides türünde daha yavaş ilerlemektedir (Montero vd 2001 a).

Enzim propolifenoloksidaz formunda kutikula ve hemoliyplerde bulunmaktadır. Deri değiştirme ile iskeletleşme ve deri sertleşmesinde propolifenoloksidazın aktivasyonu ile her aşama mükemmel bir şekilde çalışmaktadır (Kim vd 2000; Martinez-Alvarez 2008 b).

Meydana gelen bu pigmentasyon tüketici sağlığı açısından zararsız olsa bile ürünün marketteki değerini düşürmekte ve dikkate değer bir ekonomik kayba neden olmaktadır (Montero vd 2001 a).

Araştırmacılar gıdalardaki PPO aktivitesinin hem inhibe edilmesi hem de gıdaların PPO aktivitesinden korunması üzerine çalışmalarda bulunmaktadır. Çeşitli teknikler ve mekanizmalar bu istenmeyen enzim aktivitesi için uzun yıllardan beri geliştirilmektedir (Gökoğlu ve Yerlikaya 2008).

Enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşme için fiziksel yöntemler ve koruyucular kullanılmaktadır (Hardisson vd 2002).

Enzimatik esmerleşme bitkisel ürünlerde ve crustacean ürünlerinde market değerinin düşmesine sebep olmaktadır. Kesme, kabuk soyma, yaralanmalar enzimatik esmerleşmenin oluşması için yeterlidir. Enzimatik esmerleşmenin derecesi dokulardaki polifenoloksidaz enzimi içeriğine bağlı olup aynı zamanda içerisindeki fenolik madde içeriği, pH ve sıcaklık değerlerinden de etkilenmektedir. Bu nedenle, gerçekleştirilen çalışmalarda kararmanın engellenmesi için PPO aktivitesinin engellenmesi ve inhibe edilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yöntemler bu reaksiyon için gerekli bileşenlerden biri veya daha fazlasının (oksijen, enzim, substrat veya bakır) elimine edilmesini öngörmektedir (Gökoğlu ve Yerlikaya 2008; Villamiel 2006 ).



Çizelge 1.1. Enzimatik kararmanın önlenmesi için uygulanan işlem ve inhibitörler (Villamiel vd 2006).

Enzim intibisyonuna dayalı önleme yolları		
Proses	Enzim inhibitörleri	
Sıcaklık ile	Çelatlama ajanları	
1. Buhar ve su ile	1. Sodyum azid	
Haşlama (70-105°C)	2. Siyanid	
2. Pastörizasyon	3. Karbon monoksit	
	4. Halojen tuzları (CaCl <sub>2</sub> , NaCl)	
	5. Tropolin	
	6. Askorbik asit	
	7. Sorbik asit	
	8. Polikarboksilik asitler (sitrik, malik, tartarik, okzalik ve süksinik asitler)	
	9. Polifosfatlar (ATP ve pirofosfat)	
	10. Makromoleküller (porfirinler, proteinler, polisakkaritler)	
	11. EDTA	
	12. Kojik asit	
Soğutma	Aromatik karboksilik asitler	
1. Soğutma	1. Benzoik asitler	
2. Dondurma	2. Sinamik asitler	
Dehidrasyon	Alifatik alkol	
Fiziksel metotlar	Kimyasal metotlar	Peptit ve aminoasitler
	Sodyum klorid ve diğer tuzlar	
Dondurarak kurutma	Sükroz ve diğer şekerler	
Püskürterek kurutma	Gliserol	
Radyasyonla kurutma	Propilen glikol	
Güneş ışığında kurutma	Modifiye mısır şurubu	
Mikrodalga ile kurutma		
Işınlama		Substitue olmuş resorsinoller
1. Gamma ışınları (1kGy'e kadar Kobalt 60 yada Sezyum 137)		
2. X-ışınları		
3. Elektron ışınları		
4. Işınlama ve ısının combine muamelesi		
Yüksek basınç uygulaması (600-900 Mpa)		Bal (peptit~600 Da ve antioksidanlar)
Süperkritik karbondioksit uygulaması 58 atm, 43°C)		Proteazlar
Ultrafiltrasyon		Asidulantlar
		Sitrik asit (0.5-2% w/v)
		Malik asit
		Fosforik asit
Ultrasonikasyon		Kitosan
Yenilebilir film kaplama		

Çizelge 1.1.' in Devamı

<b>Substrat inhibisyonuna dayalı önleme yolları</b>		<b>Ürünlerin inhibisyonuna dayalı önleme yolları</b>
Oksijeni uzaklaştırmak	Fenolikleri uzaklaştırmak	İndirgeme ajanları
Proses	Kompleksleme ajanları	1. Sülfidler $SO_2$ , $SO_3^{2-}$ , $HSO_3^-$ , $S_2O_5^{2-}$ )
1. Vakum uygulama	1. Siklodekstrinler	2. Askorbik asit ve benzerleri
2. Su, şurup, salamura	2. Sülfat polisakkaritleri	3. Sistein ve diğer tiol bileşenleri
içine daldırma	3. Kitosan	
İndirgeme ajanları	Enzimatik modifikasyon	Aminoasitler, peptitler ve proteinler
1. Askorbik asit	1. O-metiltransferaz	
2. Eritrobik asit	2. Protocatechuate 3,	
3. Bütillendirilmiş hidroksianisol (BHA)	4-dioxigenaz	Kitosan
4. Bütillendirilmiş hidroksitoluen (BHT)		
5. Tersiyer bütill hidroksikinin		Maltol
6. Propil gallat		

Sıcaklık uygulaması hem mikroorganizmalara etkisi hem de enzimleri inaktive edebilmesi bakımından gıdaları stabil tutmak için en sık kullanılan yöntemlerden birisidir. Beyaz karideste (*Penaeus setiferus*) PPO 60°C ve daha yüksek sıcaklıkta 30 dk süreyle inaktive edilmektedir (Kim vd 2000). Soğutma yönteminin esası soğutma sıcaklıklarında enzim aktivitesinin düşürülmesidir (Kim vd 2000). Soğutma işlemi tek başına melanosisi engellememekte fakat yavaşlatmaktadır (Montero vd 2004).

*Penaeus japonicus* türünde enzim inhibisyonu için 300-400 Mpa 10°C'den düşük sıcaklıklarda 10 dk yüksek basınç uygulanmasıyla %80 enzim inhibisyonunu sağlandığı belirlenmiştir (Montero vd 2001 a).

Florida dikenli ıstakozda (*Panulirus argus*) değişik sıcaklık derecelerinde (33,38,43°C) 1 atm CO<sub>2</sub> basıncında ısıtılmış ve PPO inaktivasyonu yüksek sıcaklık derecesinde en üst düzeyde bulunmuştur. Temizlenmiş Florida dikenli ıstakozda, kahverengi karideste (*Crangon crangon*), ve patatesten 43°C'de 58 atm yüksek basınçta CO<sub>2</sub> PPO aktivitesinde zamanla azalma gözlenmiştir. Kinetik çalışmalar

crustaceanlardaki polifenoloksidazın patatesteki polifenoloksidaza göre SC (süper kritik) karbondioksit uygulamasında daha dayanıksız olduğunu göstermektedir (Kim vd 2000).

Enzimatik esmerleşmeler enzimleri, substratları (oksijen ve polifenoller) veya reaksiyon ürünleri hedef alınarak inhibe edilmektedir (FAO 2000). Kararma inhibitörleri uygulanmasında toksisiteleri, sağlıklı olmaları, tat, aroma, tekstüre etkileri ve fiyatları gibi özelliklerine dikkat edilmesi gerektiğinden kullanımları kısıtlanmıştır (Kim vd 2000). Enzimatik inhibitörlerin sınıflandırılması;

- İndirgeme ajanları: sülfat ajanları, askorbik asit ve türevleri, sistein, glutatyon.
- Çelatlama ajanları: Fosfatlar, EDTA, organik asitler.
- Asitler: Sitrik asit, fosforik asit.
- Enzim inhibitörleri: Aromatik karboksilik asitler, alifatik alkol, anyonlar, peptitler, süstitüye resorsinoller.
- Enzimler: Oksijenazlar, o-metil transferaz, proteazlar.
- Kompleksleme ajanları: siklodekstrinler (FAO 2000).

İndirgeme ajanları enzimatik kararmada *o*-kinonları renksiz difenollere indirgemede ya da *o*-kinonlarla geri dönüşsüz olarak renksiz stabil ürünler oluşturma işleminde rol oynamaktadır (Gökoğlu ve Yerlikaya 2008; FAO 2000). İndirgeme bileşikleri kararmayı kontrolde çok etkili olup gıda endüstrisinde sülfatlama ajanları en çok uygulanan inhibitördür (FAO 2000).

Sülfatlama ajanları ilk olarak 1950'lerde blackspot oluşumunu önlemek için kullanılmaya başlanmıştır (Gökoğlu 2004; Rotllant vd 2002). Sülfatlama ajanları sülfür dioksit ve kullanıldıkları koşulda SO<sub>2</sub>'yü serbest bırakan değişik inorganik sülfid formlarını içermektedir.

SO<sub>2</sub>: sülfür dioksit

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: sülfid

HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>: bisülfid

S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>: metabisülfid

Sülfitlerin gıdalarda çok amaçlı rolleri vardır. Antimikrobiyal ve hem enzimatik hem de enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarını inhibe etme etkisi vardır (FAO 2000; Claudia ve Francisco 2008; Rotllant vd. 2002). Sülfidler gıda teknolojisinde ürünün rengini stabilize etmede, renk değişimini engellemede, hazırlık, depolama ve taşıma işleminde gıdanın görünüş ve rengini geliştirmede kullanılmaktadır (Claudia ve Francisco 2008). Bisülfidler polifenoloksidaz enziminin aktif bölümünün sülfidril gruplarını bağlayarak yarışmalı inhibisyon etkisi göstermektedir. Diğer taraftan bisülfidit inhibisyonu sülfidler arada bulunan kinonlarla reaksiyonuna bağlı olup, polifenoloksidazın geri dönüşsüz inhibe edilmiş sülfokinon formlarının oluşması ile sonuçlanır ve tam bir inhibisyon oluşur (FAO 2000).

Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Avustralya ve Latin Amerika'da sülfidit bileşiklerinin kullanımı yasaklanmışken, Avrupa'da kullanımına izin verilmektedir (Martinez-Alvarez vd 2007).

Sülfidler enzimatik esmerleşmede etkili olmasına rağmen sağlığa olumsuz etkilerinden dolayı sınırlı miktarda kullanılmaktadır. Sülfidler birikim seviyeleri başta astım hastaları olmak üzere bazı tüketici bireylerde sağlık problemlerine sebep olmaktadır (Martinez-Alvarez vd 2007; Gökoğlu 2004; Rotllant 2002). Sülfidit uygulanmış gıdanın ağız yoluyla alımını takiben vücutta alerjik astım gibi reaksiyonlara yol açtığı araştırmalar sonucunda ortaya konulmuştur (FAO 2000; Claudia ve Francisco 2008). Bundan başka koruyucu olarak gıdalara sülfidler eklendiği zaman gıdanın besinsel kalitesini etkileyen tiamin (B1 vitamini) miktarında azalma olmaktadır (Claudia ve Francisco 2008; Hardisson vd, 2002).

Kabuklu su ürünlerinde melanosis özellikle sülfatlama ajanlarıyla kontrol edilebildiği gibi yol açtığı sağlık problemleri nedeniyle başka alternatifler yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Benjakul vd 2006).

Sülfidit ajanların teratojenik, mutajenik ya da karsinojenik etkileri laboratuvar hayvanlarında gözlenmemiştir (Anonymous 1997). Sülfidler halen karideste, mantarlar, elmalar ve diğer meyve ve sebzelerdeki melanosis inhibisyonu için kullanılmaktadır.

Karideslere blackspot (melanosis)'in gelişimini kontrol etmede sülfite eklenmesi uzun yıllardan beri dünya çapında kullanılan bir yöntemdir (Hardisson vd 2002).

ABD' de (Amerika Birleşik Devletleri) sülfite ajanlarının güvenliğinin tekrardan değerlendirilmesi için FDA (Food and Drug Administration) üzerine sıkı baskılar uygulamaktadır. Gelecekte sodyum metabisülfite kullanımı üzerine düzenlenecek yönetmeliklerin karides endüstrisini de etkilemesinin kaçınılmaz olacağı düşünülmektedir. Halk sağlığı yönündeki sodyum metabisülfite problemi sülfite kullanımının çok sıkı denetlenmesine sebep olmuş, birçok ülke gıdalarda maksimum konsantrasyonu gösteren katkıların 'pozitif listesi' ne bunu da ekleyerek yayınlamışlardır (Erkan vd. 2007).

Sülfitlerin yol açtığı sağlık problemlerinden dolayı karidesteki enzimatik esmerleşmeyi önlemek için önerilen ve etkisi kanıtlanmış etkili alternatiflerden birisi de 4-Hexylresorcinol'dür (Hardisson vd 2002; Benner vd 1994; Martinez-Alvarez vd 2005a; Mendes vd 2006).

4-Hexylresorcinol FDA tarafından GRAS (Generally Recognized As Safe) olarak nitelendirilmiştir (Martinez-Alvarez vd 2005 a). 4-Hexylresorcinolün ABD, Kanada, Avustralya ve bazı Latin Amerika ülkeleri tarafından kullanımı serbesttir (Montero vd 2004).

Esmerleşmeyi kontrol altına almada sülfite en iyi alternatif olarak 4-hexylresorcinol (Mendes vd 2006) dışında mantar enokitanet ekstraktları (Jang vd 2003), L-askorbik asit ya da onun stereoizomeri olan eritrobik asit kullanılabilir (Villamiel 2006). Sistein, indirgenmiş glutation gibi sülfidril aminoasitleri (Benjakul vd 2006); sodyum klorid, kolik asit, okzalik asit gibi inorganik tuzlar yine istenmeyen enzimatik esmerleşmeyi azaltmaktadır. Enzimatik esmerleşmenin azaltılmasında polifenoloksidazla birleşip kompleksler oluşturan veya substratlarıyla reaksiyona giren çelatlama ajanları da kullanılmaktadır. *p*-siklodekstrinin inhibitör etkisi ise polifenoloksidaz enziminin bakır içeren prostetik grubuyla reaksiyona girmesi ile

açıklanabilmekte ve 2-merkaptolanol gibi tiol bileşenleri *o*-kinonların polimerizasyonunda inhibitör görevi görüp kinonların *o*-hidroksifenollere değişimini azaltmaktadır (Villamiel vd 2006).

Askorbik asitle polifenoloksidaz enzimi inhibisyonu, enzimatik olarak oluşan *o*-kinon formun kinonların ön maddeleri olan difenollere ve hatta orijinal fenollere indirgemesine dayanmaktadır (FAO 2000; Montero vd 2001 a).

Asitler genellikle enzimin katalitik aktivitesi için optimum pH'nın devamlılığını sağlamakta kullanılmaktadır. pH'nın düşmesiyle polifenol oksidaz enzimi inaktive edilmektedir. Asitler genellikle diğer kararma öneyici ajanlarla beraber kullanılmaktadır (FAO 2000).

Bunlardan başka fitik asit doğal bir antioksidan olup aynı zamanda çelatlama ajanı olarak melanosisin engellenmesi amacıyla meyve ve crustaceanlarda kullanılmaktadır (Martinez-Alvarez vd. 2008 a).

Genel olarak antioksidan ajanlarının bir arada kullanılması enzimatik kararmanın önlenmesinde etkili bir yöntemdir. Kimyasal indirgeme ajanı olarak askorbik asit, çelatlama ajanı olarak EDTA (etilendiamintetraasetik asit) ve sitrik asit kombinasyonu en tipik uygulamalardan birisidir (Villamiel 2006).

Gıda güvenliği hakkındaki düzenlemeler ve tüketicinin doğal katkılara talebi dolayısıyla çoğu araştırmacı kararmayı engelleyen güvenli ve doğal ajanlar araştırmaktadır. Bal, papaya lateks ekstraktı, muz yaprağı ekstraktı, askorbik asit veya 4-hexylresorcinol veya ikisinin kombinasyonu, soğan suyu, soğan yağı, üzüm ekstraktı, kalsiyum klorid, sitrik asit içeren solüsyonlar; sistein ya da glutaton varlığında hekozların ısıtılması sonucu oluşan Maillard reaksiyonu ürünleri, birçok biyolojik fonksiyonu olan kırmızı şarap içindeki resveratrol bileşeni ve diğer analog oksiresveratrol içeren hidrokstilben bileşikleri ve hekzanal bazı doğal PPO inhibitörleridir (Villamiel vd 2006).

Son yıllarda ilgi, sentetik antioksidanların toksisiteleri nedeniyle doğal antioksidanlar üzerine yoğunlaşmıştır (Anıl 2006). Doğal antioksidanlar insanların yüzlerce yıldır tükettikleri veya gıdalara ilave ettikleri katkılardır. Bu nedenle de tüketiciler tarafından güvenilir olarak görülmektedir (Turhan ve Üstün 2006). Meyveler, sebzeler, tahıllar, çaylar, şaraplar ve bazı çeşit baharatlar doğal antioksidan kaynaklarıdır (Buricova ve Reblova 2008).

Çeşitli bilimsel araştırmalar meyvelerin, sebzelerin, baklagillerin ve tahılların antioksidanların yer aldığı bitkisel fitokimyasalları içerdiğini göstermiştir (Anıl 2006).

Son yıllarda çoğunluğu bitkisel kaynaklı olan yüzlerce madde gıdalarda antioksidan olarak kullanılabilirlik açısından test edilmektedir. Literatürde böyle doğal maddelerin önemli antioksidan etki gösterdikleri ve bazen sentetik antioksidanlardan daha etkin olduklarına ilişkin çok sayıda araştırma bulunmaktadır (Turhan ve Üstün 2006).

Doğal antioksidanlar öncelikle meyve, sebze, tohumlar, yapraklar, sert kabuklu yemişler (fındık, ceviz), kök ve kabuk gibi bitkilerin bütün bölümlerinde oluşan bitki fenolikleridir. Bitki fenolikleri indirgeme ajanı olarak, serbest radikal yakalayıcısı, metal çelatlama ajanı, singlet oksijen yakalayıcısı olarak görev yapmaktadırlar (Jayathilakan vd 2007).

Bitkiler (yağlı tohumlar, tahıllar, sebzeler meyveler, baharatlar ve çay), hayvansal ürünler (peptitler, aminoasitler ve karotenoidler), enzimler (glutatifon peroksidaz, süperoksit dismutaz ve katalaz) ve bazı mikroorganizmalar en önemli doğal antioksidan kaynakları arasında yer almaktadır. Bunların aktiviteleri C vitamini, fenolik bileşikler, karotenoidler ve E vitamini gibi bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Turhan ve Üstün 2006). Bu bileşiklerin antioksidan özelliğinin yanında antienflamatuar ve antikanser özellikleri de vardır (Lee vd 2004).

Son zamanlarda bitkisel ekstraktların hem gıda koruyucusu hem de hastalıktan koruyucu olarak kullanılması önem kazanmıştır (Ponce vd 2004). Bununla birlikte

özellikle biberiye, adaçayı ve yeşil çay ekstraktları gibi doğal antioksidanların sentetik antioksidanlardan daha güçlü olduğu belirtilmiştir (Bozkurt 2006).

Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Akdeniz ülkelerinde kendiliğinden yetişen ve kolayca kültürü yapılan bir aromatik bitkidir. Yapısındaki uçucu yağdan kaynaklanan ve hoşça giden aromasından dolayı, özellikle Avrupa ve Kuzey Amerika ülkelerinde yaygın olarak kullanılan baharatlardan biridir. Biberiye, kozmetik endüstrisinde kolonya, losyon ve şampuan yapımında da kullanılmaktadır. Ayrıca, biberiyenin güçlü bir antioksidan aktiviteye sahip olduğu da bildirilmektedir (Banyai vd 2003).

Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ekstraktı karnosol, karnosik asit, rosmanol, epirosmanol isorosmanol, metil karnosat gibi en aktif fenolik diterpenler ve rosmarinik asit gibi fenolik asitler gibi antioksidan bileşikler içermektedir (O'Grady vd 2006). Bu bileşikler bütillendirilmiş hidroksi anisol (BHA) ve buna eş değer bütillendirilmiş hidroksi toluen (BHT)'den 4 kata kadar daha çok antioksidan özellik göstermektedir. Ayrıca araştırmalar biberiye ekstraktlarında bulunan bir takım bileşenlerin antimikrobiyal aktivitesi olduğunu göstermektedir. Antimikrobiyal aktiviteden sorumlu bu bileşiklerin büyük ihtimalle biberiye ekstraktının apolar fraksiyonunda bulunan fenolik diterpenoidlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Araştırmalar sığır etinde kullanılan biberiye ekstraktının ransiditeyi geciktirdiğine *Listeria* ve laktik asit bakterileri üzerinde etkisi olup *Brochothrix thermosphacta* üzerinde etkisi olmadığını agar difüzyon testiyle belirlemiştir (Fernandez-Lopez 2005).

İlk olarak 1000 yıl önce Güneydoğu Asya'da keşfedilmiş olan çay bitkisi *Camellia sinensis* (L.) dünyada 30'a yakın ülkede yetişmektedir. En çok iyi drenajı olan ve hafif asitli topraklarda yeterli yağış alan, tropikal ve subtropikal bölgelerde görülmektedir. Şimdilerde suyu takiben en çok tüketilen içecek olup, dünya nüfusunun yaklaşık 2/3'ü tarafından tüketilmektedir. Antioksidan özellikteki maddeler, az miktardaki proteinler, karbonhidratlar, aminoasitler ve lipitler ve önemli miktardaki vitamin ve mineral bakımından zengindir (Chan vd 2007; Gupta vd 2002).



Üretim sürecine bağlı olarak çaylar üç ana gruba ayrılmaktadır: fermente olmamış yeşil çay, yarı fermente olmuş oolong çayı ve fermente olmuş siyah çay (Novak vd 2010). Yeşil ve siyah çay kuru ağırlıklarının %30'u kadar fenolik maddeler içermekte olup, bu özellikleri nedeniyle antioksidan aktiviteleri uzun süredir araştırmaların ilgi odağı olmuştur. Antioksidan aktiviteleri ile beraber toplam fenolik madde içerikleri karşılaştırıldığında yeşil çay, oolong ve siyah çaya göre daha daha yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur (Moure vd 2001). Yen ve Chen (1995) en fazla kateşin miktarını yeşil çayda (%26,7) bildirmiş olup yeşil çayı oolong çayı (%23,2) ve siyah çay (%4,3) takip etmiştir.

Yeşil çayın antioksidan aktivitesi içerdiği kateşinler, epikateşinler, epikateşin gallat, epigallokateşin ve epigallokateşin gallatın bulunmasına bağlıdır. Çay kateşinleri ve diğer polifenoller serbest radikal temizleyicileri, çelatlama ajanları, enzim inhibitörleridir. Bu nedenle yeşil çay ekstraktları doğal antioksidan, antibakteriyel ve antiviral ajan olarak kullanılmaktadır (Bozkurt 2006).

Yeşil çay polifenolleri; BHA, BHT ve DL- $\alpha$ -tokoferolden daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olup daha düşük toksisiteye sahiptir (Farhoosh vd 2007).

Bu çalışmada avlanma sonrası karideste oluşan melanosisin engellenmesinde koruyucu ve kararmayı önleyici ajan olarak kullanılan ve sağlığa zararlı etkileri bulunan sodyum metabisülfite yerine doğal antioksidan olan bitki ekstraktları (yeşil çay ve biberiye) kullanılarak melanosis gelişiminin ertelenmesi ve depolama süresince kalite değişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

Su ürünlerinin bağ doku yönünden fakir olması, sindirilebilme kabiliyetini olumlu etkilemesine karşın depolanabilme özelliğini olumsuz etkilemektedir. Bu yüzden de su ürünleri kolay bozulabilen gıda maddeleri grubunda yer almaktadır. Özellikle de karides, kerevit ve ıstakoz gibi su ürünleri, ölümden hemen sonra bozulmaya başlamaktadır. Bu sebeple ya hemen soğutulur veya dondurularak ya da canlı olarak pazarlanmaktadır (Varlık vd 1993).

Avlanan karidesler bakteriyel ve enzimatik aktiviteleri nedeniyle diğer su ürünlerine göre son derece hızlı bozulmaktadır. Bakteriyel aktivite, amino asit miktarının yükselmesi ile artmakta, otolitik enzimler (proteazlar) de, mikroorganizmaların gelişimini sağlayan proteinlerin hızlı bir şekilde parçalanmasına neden olmakta ve böylece ürün kısa bir süre içerisinde bozulmaktadır. Bu sebeple ölümden sonra depolama karides üretiminde ciddi bir sorun teşkil etmektedir (Bilgin vd 2006; Nirmal ve Benjakul 2009 b).

Karideslerde depolama şartlarına bağlı olarak 2 ila 3 gün içinde koku ve aroma değişimleri oluşmaktadır. Bozulmaya paralel olarak karidese özgü koku, yerini amonyak kokusuna bırakmaktadır (Varlık vd 1997).

Karideslerde meydana gelen blackspot (melanosis) oluşumu da karideslerin raf ömürlerinin sınırlı olmasının diğer bir sebebidir. Melanosis oluşumu tüketici sağlığı için zararsız görünse de ürünün market değerini ve tüketicinin tercihini azaltmaktadır. Soğukta depolamanın kararmayı engellemediği sadece enzim aktivitesini yavaşlattığı bildirilmiş olup genellikle antioksidan ve antimikrobiyal özellikteki sodyum metabisülfite gibi sülfite bazlı formülasyonlar melanosisin engellenmesi veya geciktirilmesi için kullanılmaktadır. Fakat sülfitlerin zararlı etkilerinden dolayı (özellikle astım hastaları) alternatif ajanlar bulma gerekliliği doğmuştur. (Nirmal ve Benjakul 2009 b; Martinez-Alvarez vd 2007; Mendes vd 2006).

Antioksidanlar, oksidasyona bağlı olarak oluşan renk bozulmalarını ve ransiditeyi geciktirerek gıdalarda koruyucu amaçla kullanılmaktadır. Antioksidanlar metal elatlama ile ve singlet oksijenleri temizleme vasıtasıyla serbest radikallerle reaksiyona girerek oksidatif süreci inhibe etmektedir. Sentetik antioksidanlar ve doğal fenolik antioksidanların her ikisi de gıdalarda kullanılmaktadır (Gökoğlu ve Yerlikaya 2008).

Bitki fenolikleri antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı gelecek vaadeden bileşiklerdir. Flavonoid bileşikleri, tokoferoller, kumarinler ve sinamik asit türevleri antioksidan etkiye sahiptirler (Nirmal ve Benjakul 2009 a).

Fenolik antioksidanlar serbest radikal otooksidasyon zincirinin yayılmasını fenolik hidroksil grubundan bir hidrojen atomunun katılmasıyla engelleyip, ileri oksidasyon proseslerini başlatmayan yada yaymayan daha stabil serbest radikal formlarına dönüştürmektedir (Kaur ve Kapoor 2001).

Son yıllarda tokoferoller, flavonoidler, ve biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ekstraktı gibi doğal antioksidanların gıda maddelerinin korunmasında kullanımına yönelik ilgi artmıştır (Erkan vd 2008). Biberiye içerdiği rosmanol, rosmarikinon, rosmaridifenol, ve karnosol gibi bileşiklerden dolayı BHA ve BHT bileşiklerine göre 4 kat daha etkili antioksidan özelliğe sahiptir (Fernandez-Lopez vd 2005).

ay dünyada özellikle doğu ülkelerinde yaygın olarak tüketilen içeceklerden birisidir. inde ticari olarak üretilen üç ana aydan, yeşil çay fermente olmamış çay olup oolong (yarı fermente olmuş çay) ve siyah aya (fermente olmuş çay) oranla başlıca flavanoller olmak üzere çay polifenollerini yüksek miktarda içermektedir (Zhao vd 2008).

Metanolde hazırlanmış biberiye ekstraktının toplam fenolik madde miktarı 162 mg GAE/g, ABTS yöntemi ile belirlenen antioksidan aktivitesi  $15.7 \pm 1.0$  mM troloks eşdeğeri olarak bulunmuştur (Erkan vd 2008). Chan vd (2007) mikrodalga uyguladığı, metanol ekstraksiyonuna tabi tuttuğu yeşil çay yapraklarının antioksidan aktivitesi ve

fenolik madde miktarını su ekstraksiyonuna tabi tuttuğu yeşil yapraklarına oranla daha yüksek bulmuştur. Yine aynı çalışmada antioksidan aktivite farklı metotlara göre incelenmiştir. Ivanova vd (2005)'nin yaptığı çalışmaya göre suda ekstrakte edilen yeşil çayın toplam fenolik madde içeriği  $317.62 \pm 3.76$   $\mu$ M kuarsetin eşdeğeri ve antioksidan aktivitesini  $5.91 \pm 0.14$  mM trolox eşdeğeri olarak tespit etmişlerdir.

Gomez-Estaca vd (2009)'un yaptığı çalışmada biberiye ekstraktı eklenmiş jelatin filmlerinin antioksidan özellikleri incelenmiştir. Suda ekstrakte edilen biberiyenin antioksidan aktivitesi ABTS metoduna göre  $0.141 \pm 0.029$  mg askorbik asit/ml ekstrakt olarak belirlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarı ise  $665 \pm 11$   $\mu$ g kafeik asit/ml ekstrakt olarak tespit edilmiştir.

Yine suda ekstrakte edilmiş biberiye örneklerinin toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesi incelenmiş ve toplam fenolik madde miktarı 185 mg GAE/g, antioksidan aktivitesi ise ABTS metodu ile  $12.9 \pm 3.7$  mM trolox eşdeğeri olarak tespit edilmiştir (Dorman vd 2003).

Hossain vd (2010)'un yaptığı çalışmaya göre açık havada kurutulmuş ve metanolde ekstrakte edilmiş biberiye bitkisinin antioksidan aktivitesi ORAC yöntemine göre 45.7 g trolox/100 g kuru ağırlık olarak belirlenmiştir.

Martinez-Alvarez vd (2005 b)'nin yaptığı bir çalışmaya göre sülfitle muamele edilen ve soğukta saklanan derin su pembe karideslerinde (*Parapenaeus longirostris*) yüksek CO<sub>2</sub> ve düşük O<sub>2</sub>'li kontrollü atmosferin melanosis inhibitörleri olmadan melanosisi engellemediği bulunmuştur.

Rotllant vd (2002)'nin *Aristeus antennatus* karides türünde yaptığı çalışmaya göre sodyum metabisülfid çözeltisine daldırma süresi ve çözelti sıcaklığının melanosis üzerine bir etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir. Eş zamanlı yapılan hızlı dondurma tekniğinin uygulamasının ise melanosisin engellenmesi için iyi bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

Montero vd (2004) yılın farklı zamanlarında avlanan derinsu pembe karidesinde (*Parapeaneus longirostris*) farklı 4-hexylresorcinol konsantrasyonları uygulamışlar ve konsantrasyon arttıkça melanosis inhibisyonunun da arttığını tespit etmişlerdir. Four-Hexylresorcinol kullanılması raf ömrünü uzatmıştır. Sitrik asit, askorbik asit ve asetik asit ile kombinasyonlarının melanosis inhibisyonunu arttırmadığı fakat görünüşün geliştirilmesinde fark edilecek şekilde etkisinin olduğu görülmüştür. Buna ek olarak %0,1'lik 4-Hexylresorcinol çözeltisine etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve sodyum pirofosfat eklenmesi yılın bütün zamanlarından alınan örneklerde melanosisi engellemiştir.

Askorbik asitin tek başına enzimatik reaksiyonu durdurmayıp sonraki polimerizasyon tepkimesini ertelediği belirtilmektedir. Askorbik asitle birlikte 4-Hexylresorcinolün sinerjik etki gösterdiği belirlenmiştir (Arias vd 2007).

Yapılan bir çalışmada 4-Hexylresorcinol çözeltisi içerisine eklenmiş L-laktik asit *Penaeus aztecus* türünün muhafazası boyunca bakteri gelişimini engellerken melanosis inhibisyonunda azalma gözlenmemiştir (Benner vd 1994).

Organik asitlerin *Penaeus japonicus* türünde melanosis ve raf ömrü üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada %1 laktik, sitrik ve asetik asitlerle %0,3'lük sodyum metabisülfid çözeltileri ve bunların kombinasyonları kullanılmıştır. Sodyum metabisülfid kombinasyonlarının melanosisi geciktirmede etkili olduğu belirlenmiştir (Gökoğlu 2004).

Kateşinin melanosis inhibisyonunda antioksidan etkisi ile birlikte antimikrobiyal etkileri bulunmuştur (Nirmal ve Benjakul 2009 b).

Kojik asitin karideste PPO aktivitesini inhibe ettiği belirlenmiştir (Benjakul vd 2006). Kojik asit O<sub>2</sub>'nin yükseltgenmesine veya melanin formasyonunun önlenmesi için kinon bileşiminin difenollere indirgenmesine müdahale etmektedir (Martinez-Alvarez vd 2008 a).

Doğal antioksidanların karideslerde melanosis üzerine etkisinin araştırıldığı bir araştırmada (+) kateşin, (-) epikateşin ve (-) epikateşin-3-O-gallat ve dimerik, trimerik ve tetramerik prosiyanisin içeren üzüm çekirdeği ekstraktının karidesteki melanosisi kısa süre için ertelemede etkili olduğu bulunmuştur (Gökoğlu ve Yerlikaya 2008).

Yapılan bir çalışmada *Penaeus japonicus* türü karideslerde melanosis ve mikrobiyal bozulmaların engellenmesi için askorbik asit, sitrik asit, sodyum benzoat, kojik asit ve 4-Hexylresorcinol ayrı ayrı ve kombinasyonları denenmiş ve ayrıca yüksek basınç uygulanmıştır. Sodyum benzoat ve kojik asidin karideslerde melanosisin inhibisyonunda etkili bir karışım olduğu, 4-Hexylresorcinol'ün tek ve askorbik asit ya da sitrik asitle oluşturduğu karışımın da önemli etki gösterdiği belirlenmiştir. Yüksek basınç uygulamalarının ise melanosisi hızlandırdığı ancak karides inhibitörlerle muamele edildiğinde etkisiz kaldığı ortaya konulmuştur (Montero vd 2001 b).

Bir çalışmada ferulik asidin pasifik beyaz karideste (*Litopenaeus vannamei*) buzda depolama sırasında polifenoloksidaz inhibisyonuna ve kalite değişimlerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada ferulik asit (FA) ve oksijene olmuş ferulik asitin (OFA) değişik konsantrasyonları denenmiş ve kullanılan konsantrasyona bağlı polifenoloksidaz aktivitesinde inhibisyon gözlenmiştir. Ferulik asit oksijene olmuş ferulik aside göre polifenoloksidaz inhibisyonunda genel olarak daha etkili olmuştur (Nirmal ve Benjakul 2009 a).

Martinez-Alvarez vd (2009) yaptıkları bir çalışmada değişik pişirme yöntemlerinin karideslerin (*Parapenaeus longirostris*) kalitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Vakumda pişirme ve buharda pişirme yöntemleri kaynayan suda pişirme metodu ile karşılaştırılmış olup aynı zamanda melanosis inhibitörleri (Sülfite ve 4-hexyresorcinol) test edilmiştir. 4-hexyresorcinol bazlı formülasyonlar ile spreyleme işleminin depolama süresince mikrobiyal gelişmeyi engellemede etki gösterdiği belirlenmiştir. Yine 4-hexyresorcinol uygulamasını takiben vakumda pişirmenin karideslerde iyi görünüş sağladığı ve mikrobiyal kaliteyi korumada en iyi yöntem olduğu kanıtlanmıştır.

Başka bir çalışmada melanosisin engellenmesi amacıyla taze derin su pembe karideslerine (*Parapenaeus longirostris*) sülfite bazlı solüsyonlar uygulanmıştır. Artan sülfite konsantrasyonları, değişik uygulama yöntemleri (daldırma ve tozla kaplama) ve sitrik asit ve çelatlar gibi değişik bileşiklerin sinerjik etkileri incelenmiştir. En etkili uygulama grupları arasından seçilen örneklerin ayrıca SO<sub>2</sub> kalıntı miktarı analiz edilmiştir. Aynı çalışmada 50g/kg sülfite, sitrik asit ve çelatlar kombinasyonunun melanosisin önlemede en az bir hafta boyunca etki gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca 50 g/kg sülfite konsantrasyonuna kadar olan uygulanan solüsyonların melanosisi 5-6 günden daha fazla ertelemediği bildirilmiştir (Gomez-Guillen vd 2005).

Benner vd (1994)'nin yaptığı bir çalışmada kahverengi karideste (*Penaeus aztecus*) laktik asit ve melanosis inhibitörlerinin raf ömrüne etkilerini incelenmiş ve 4-hexyresorcinol solüsyonuna eklenen laktik asidin melanosisin inhibisyonunu azaltmadığı bulunmuştur.

Bir çalışmada kahverengi karides, *Crangon crangon* (Linnaeus, 1758) pişmiş ve çiğ olarak +4 C°'de depolanması sırasında kalitesinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve çiğ ve pişmiş karideslerin sırasıyla 2 ve 4 gün bozulmadan saklanabileceği belirlenmiştir (Bilgin vd 2006).

Erdem ve Bilgin (2004)'in çiğ ve pişmiş olarak soğukta depolanan karidesler (*Palaemon adspersus* Rathke,1837) üzerinde yaptığı bir çalışmaya göre çiğ karideslerin bozulmadan 2 gün saklanabileceği bildirilmiştir.

Yapılan bir çalışmaya göre soğukta (+4°C±1) depolanan karideslerin (*Parapenaeus longirostris*, Lucas 1846) depolama süresi içinde kalitesinde oluşan değişimler duyuşal fiziksel ve kimyasal olarak incelenmiştir. Karideslerin bu koşullarda 4 gün depolanabildikleri belirlenmiştir. (Varlık vd 1997).

Karideste (*Marsupenaeus japonicus*) melanosisin engellenmesi için yapılan başka bir çalışmada 4-Hexyresorcinol ile kombine edilmiş organik asitlerin, çelatlama ajanlarının ve disodyum dihidrojen pirofosfatın melanosis ve kalite üzerine etkileri

araştırılmıştır. Buna göre slfitli uygulama grupları başlangıçta daha iyi koruma sağlarken depolamanın sonunda 4-hexyrosorcinol daha etkin bulunmuştur. (Martinez-Alvarez vd 2005 a).

Lopez-Caballero vd (2006)'de yaptığı çalışmaya göre +2°C' de 12 günlük depolama sonunda 4-hexyresorcinol uygulamasının gruplarda toplam uçucu bazların artışını geciktirdiği ve son TVB-N miktarının 64 mg/100 g olduğu bulunmuştur. TMA-N miktarı ise ilk 5 günde küçük artışlar göstermiştir.



### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1. Materyal**

Bu çalışmada araştırma materyali olarak Antalya Körfezinde, Side-Belek açıklarından, 36°.40'.721"/31°.02'.870" ile 36°.43'.425"/31°.05'.040" koordinatları arasında, 600-400 m derinlikten avlanan ve ortalama boyları 14,02±1,75 cm, ortalama karapaks boyları 5,78±0,95 cm, ortalama ağırlıkları 16,71±7,47 g olan karidesler (*Aristeus antennatus*) materyal olarak kullanılmıştır. Araştırmamızda kullanılan karidesler Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi araştırma gemisi ile avlanmıştır. Ekstrakt eldesi için kullanılacak yeşil çayın (*Camelia sinensis*) 2009 yılına ait 3. sürgünleri kurutulmuş olarak ticari bir firmadan temin edilmiştir. Biberiye bitkisi (*Rosmary officinalis*) ise doğadan toplanmıştır.

#### **3.2. Metot**

##### **3.2.1. Bitki ekstraktlarının hazırlanması**

Ekstraksiyon işlemi öncesi bitkiler aktif bileşiklerin kaybını minimuma indirmek için 25-30°C'de etüvde sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuş ve blendırda toz haline getirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi Yerlikaya ve Gökoğlu (2010)'na göre yapılmıştır.

Kurutulmuş ve toz haline getirilmiş olan bitkiler 1:20 (g/ml) oranında etanolle karıştırılmış ve 40°C'de çalkalamalı su banyosunda 4 saat muamele edilmiştir. Daha sonra ekstraktlar filtre edilmiş ve rotary evaporatörde konsantre edilmiştir. Bitki ekstraktları kullanılıncaya kadar azot gazı altında -20°C'de muhafaza edilmiştir.

Karideslere uygulanacak olan ekstrakt ve sodyum metabisülfid miktarları ön denemelerle belirlenmiştir. Ön denemelerde 10000, 20000, 30000 ve 50000 ppm konsantrasyonda hazırlanan bitki ekstraktları içeren çözeltilere daldırılan karideslerde melanosis gelişimi incelenmiş ve 20000 ppm düzeyinde ekstrakt konsantrasyonunun uygun olduğuna karar verilmiştir. Uygulanacak sodyum metabisülfid miktarının

belirlenmesinde ön denemelerde %0.5, %1, %1.25 ve %2 oranlarında sodyum metabisülfite çözeltilerine daldırılan karideslerde sülfite kalıntı miktarları Reith-Willems (1958) 'e göre belirlenmiştir. 10 g homojenize karides örneği 130 ml distile su ile sulandırılmış ve üzerine 40 ml %15 'lik hidroklorik asit eklenip distilasyon düzeneğinde 1 saat kaynatılmıştır. Serbest hale geçen kükürtdioksit karbondioksit gazı ile 10 ml %3'lük hidrojen peroksit üzerine taşınmış ve oluşan sülfirik asit bromfenol mavisi indikatörlüğünde 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Su ürünleri yönetmeliğine göre karideslerin yenilebilir kısmında maksimum sodyum metabisülfite (kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) cinsinden) 150 mg/kg olarak belirlenmiş olup karideslerde kalıntı miktarı sonuçlarına göre %1.25 oranındaki sülfite konsantrasyonunun bu değerin altında kaldığı tespit edilmiş ve çalışmamızda bu konsantrasyonun uygulanmasına karar verilmiştir.

Karideslere uygulanmak üzere ekstraktların 20000 ppm'lik çözeltileri saf su ile hazırlanmıştır. Sodyum metabisülfite çözeltisi de %1.25 oranında saf su içerisinde çözülmüştür.

### **3.2.2. Bitki ekstraktlarının karideslere uygulanması**

Avlandıktan hemen sonra karideslere hiçbir ön işlem uygulanmaksızın gemide ekstraktlarla muamele edilmiştir. Karidesler 8 farklı gruba ayrılmış, bitki ekstraktları ve sodyum metabisülfite çözeltilerine 1:1 çözelti/karides (L/kg) oranında 1 dk süresince daldırılmıştır. Daldırma sırasında solüsyonların sıcaklıklarının sabit (25°C) olmasına dikkat edilmiştir. Daldırma solüsyonlarının grupları aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur.

- 1- Biberiye ekstraktı (20000 ppm) (B)
- 2- Yeşil çay ekstraktı (20000 ppm) (Y)
- 3- Sodyum metabisülfite solüsyonu (% 1.25) (SMF)
- 4- Yeşil çay ekstraktı (20000 ppm) + Biberiye ekstraktı (20000 ppm) (B + Y)
- 5- Biberiye ekstraktı (20000 ppm)+ sodyum metabisülfite (% 1.25) (B + SMF)
- 6- Yeşil çay ekstraktı (20000 ppm) + sodyum metabisülfite (% 1.25) (Y + SMF)
- 7- Biberiye ekstraktı (20000 ppm) + yeşil çay ekstraktı (20000 ppm)+ sodyummetabisülfite (% 1.25) (B + Y + SMF)

#### 8- Saf su (kontrol)

Çözeltilere daldırılan karidesler kurutma kağıtlarında drene edildikten sonra her birinde 5-6 karides olmak üzere geniş yayvan strafor tabaklar içerisine yerleştirilip streç filmle kaplandıktan sonra +4°C’de depolanmıştır. Depolama sırasında 24 saatte bir olmak üzere melanosis gelişimi incelenmiş ve kalite kontrol analizleri yürütülmüştür. Her depolama günü için farklı strafor tabaklar kullanılmıştır.

### **3.2.3. Bitki ekstraktlarında gerçekleştirilen analizler**

#### **3.2.3.1. Kurumadde tayini**

Elde edilen bitki ekstraktlarının kurumadde miktarları AOAC (1990)’a göre yapılmış olup ekstraktlar etüvde 105°C’de sabit ağırlığa ulaşana kadar kurutulmuştur.

#### **3.2.3.2. Toplam fenolik madde**

Folin Ciocalteu ayıracı kullanılarak gerçekleştirilen analizde her bir ekstraktan seyreltilerek alınan 100 µl çözelti üzerine 900 µl saf su, 5 ml 0.2 N Folin-Ciocalteu reaktifi ve 4 ml doymuş sodyumkarbonat solüsyonu (7.5 g/L) eklenmiştir. Oda sıcaklığında ve karanlıkta 2 saat süreyle bekletilen karışım spektrofotometre (Shimadzu UV 160A, Tokyo, Japonya) 765 nm’de köre karşı okunmuştur. Daha önceden belirlenmiş olan gallik asit kurvesi yardımıyla tespit edilen sonuçlar g gallik asit/ 100g olarak değerlendirilmiştir (Spanos ve Wrolstad 1990).

#### **3.2.3.3. Antioksidan aktivitesi**

Bitki ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri (Re vd, 1999) ölçülmüştür. İçerisinde 2.45 mM potasyum persülfat bulunan 7mM ABTS çözeltisi hazırlanarak oda sıcaklığında ve karanlıkta 12-16 saat bekletilmesi ile radikal çözeltisinin (ABTS+•) oluşması sağlanmıştır. Her spektrofotometrik okuma öncesinde, belirtilen radikal

çözeltisi 734 nm'de  $0.700 \pm 0.02$  arası absorbans gösterecek şekilde etanol ile seyreltilmiştir.

Bitki ekstraktlarının antioksidan aktivitesinin, E vitamini analogu olan ve suda çözünebilen, trolox karşılığı olarak belirlenmesi amacıyla ekstraktlara ve troloxa ait bir seri konsantrasyonları hazırlanmış. Stok ekstrakt çözeltileri etanol kullanılarak, 10µl seyreltilmiş örnek eklendiğinde blank absorbans değerinde % 40-60 inhibisyon sağlayacak şekilde seyreltilmiştir 1 ml ABTS+• üzerine 10 µl örnek eklenmiş, homojen bir karışım sağlanmış ve 6 dakika boyunca absorbanstaki azalma gözlenmiştir. Konsantrasyonlara karşılık yüzde inhibisyonun çizildiği grafiklerden eğim hesaplanmıştır. Bitki ekstraktlarına ait eğimin trolox konsantrasyonlarına ait eğime oranlaması sonucu incelenen antioksidan maddenin 1 µM trolox karşılığı olarak gösterdiği antioksidan aktivite belirlenmiştir.

Her konsantrasyon için okumalar üçer paralelli yürütülmüş ve tüm spektrofotometrik okumalar mikro küvetler kullanılarak 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

(Örneğe ait eğim / troloxa ait eğim) x seyreltme faktörü = TEAC değeri µM trolox

TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity)

#### **3.2.4. Depolama süresince karideslere uygulanan analizler**

Soğukta (+4°C) depolanan karideslerin 24 saatte bir olmak üzere kimyasal ve renk analizleri yapılmış ayrıca melanosis gelişimi duyuşal olarak belirlenmiştir. Her analiz gününde karideslerin kabukları ayrılmış ve et kısımları mutfak blenderi ile homojenize hale getirilmiştir. Homojenizatlardan alınan örneklere uygulanan analizler iki paralelli olarak yürütülmüştür.

#### **3.2.4.1. pH ölçümü**

Homojenize edilmiş örnekler 1:1 oranında saf su ile sulandırılmış ve pH-metre (WTW Inolab ) probu daldırılarak ölçüm gerçekleştirilmiştir (Manthey vd 1988). Ölçümlerin aynı sıcaklıkta gerçekleştirilmesine özen gösterilmiştir.

#### **3.2.4.2. Toplam uçucu bazik azot (TVB-N) tayini**

Karides örneklerinden 10 g alınarak üzerine 1 mg magnezyum oksit, 1-2 damla silikon köpük kesici ilave edilmiştir. Karışım distile edilmiş ve distilat içerisinde 10 ml 0.1 N HCl ve tashiro indikatörü bulunan balon içerisinde toplanmıştır. Distilasyon sonrası içerik 0.1 N NaOH ile titre edilmiştir. (Schormüller 1968).

#### **3.2.4.3. Trimetilamin azot (TMA-N) tayini**

Karideslerden alınan 10 g örnek üzerine 90 ml %5 triklorasetik asit (TCA) ilave edilmiş ve ultraturax ile homojenize edilmiştir. Filtre edilen homojenizattan 4 ml üzerine 1 ml %20'lik formaldehit, 10 ml susuz toluen, 3 ml %50'lik potasyum hidroksit (KOH) ilave edilmiştir. Tüpler vortex kullanılarak iyice çalkalandıktan sonra faz ayrımı için 10 dakika bekletilmiştir. Üstteki toluene fazından 5 ml alınmış ve üzerine %0.2'lik 5ml pikrik asit ilave edilmiştir. Spektrofotometrede 410 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür (Schormüller 1968).

#### **3.2.4.4. Renk ölçümü**

Renk ölçümleri CR-400 Minolta chromometer renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her depolama günü ölçüm öncesi cihaz beyaz standart magnezyum oksit plaka ile kalibre edilmiştir. Örneklerde L (parlaklık), a (kırmızılık) ve b (sarılık) değerleri ölçülmüştür. Renk ölçümleri 5 farklı karidesin baş ve gövde bölgelerinde yapılmıştır. Elde edilen tüm verilerin ortalaması alınarak sonuçlar ortalama olarak ifade edilmiştir.

### 3.2.4.5. Melanosis ölçümü

Melanosis ölçümü, Otwell ve Marshall (1986)'a göre yapılmıştır (Çizelge 3.1.) Bitki ekstraktları uygulanmış karideslerde melanosis gelişimleri 5 deneyimli panelist tarafından değerlendirilmiştir. Panelin başlamasından önce her örnek rastgele harflerle kodlanmıştır. Panelistler melanosis gelişimini Çizelge 3.1.'e göre değerlendirmiştir.

Çizelge 3.1. Melanosis değerlendirme şeması (Otwell ve Marshall 1986)

Melanosis Skoru	Tanımlama
0	Yok
2	Hafif, karidesin bazı kısımlarında fark edilebilir
4	Hafif, karidesin çoğu kısmında fark edilebilir
6	Orta, karidesin büyük çoğunluğunda fark edilebilir
8	Fazla, karidesin büyük çoğunluğunda fark edilebilir
10	Fazla, kabul edilemez

0-4 puanlar yüksek kaliteyi ve düşük melanosis gelişimini göstermektedir.

4-8 arasındaki puanlar karideslerde dikkate değer kalite bozukluğunu göstermektedir.

8-10 arası puanlar ileri derecede bozulmayı temsil edip, kabul edilemez bir kaliteyi göstermektedir.

#### **3.2.4.6. İstatistiksel değerlendirme**

Homojenize hale getirilmiş örneklerde analizler iki paralelli yürütölmüş ve denemeler iki tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen deneme planından elde edilen sonuçlara varyans analizi uygulanmış, farklı çıkan uygulamalar çoklu karşılaştırma testlerine tabi tutulup, sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir (Düzgüneş vd 1987).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Bitki Ekstraktlarına Ait Araştırma Bulguları

#### 4.1.1. Bitki ekstraktlarının kuru madde içeriğine ait bulgular

Ekstraktların kurumadde içeriği yeşil çay yaprağı ve biberiye için sırasıyla %37.95±0.27 ve %26.03±0.54 olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.2. Bitki ekstraktlarının pH değerlerine ait bulgular

Uygulama gruplarının pH değerleri sırasıyla kontrol grubunda 6.04±0.07, sodyum metabisülfite 4.22±0.01, yeşil çay 4.03±0.11, biberiye 5.06±0.01, biberiye+yeşil çay 3.95±0.01, biberiye+sodyum metabisülfite 4.42±0.01, yeşilçay+sodyum metabisülfite 4.62±0.01, biberiye+yeşil çay+sodyum metabisülfite grubu için 4.56±0.01 olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.3. Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriğine ait bulgular

Çizelge 4.1.' de bitki ekstraktlarının fenolik madde değerlerine ait varyans analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bitki ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriğine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Bitki çeşidi	1	1.54134708	4531.34 **
Hata	2	0.00034015	

(\*\*) p<0.01 düzeyinde önemli

Biberiye ve yeşil çay ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriği önemli derecede farklı bulunmuştur (p<0.01). Yeşil çay ekstraktının toplam fenolik madde içeriğinin biberiye ekstraktına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Yerlikaya ve Gökođlu (2010)'nun yaptığı bir çalışmada aynı ekstraksiyon metodu kullanılmış olup, kurumaddesi %53.83 olan yeşil çay ekstraktının toplam fenolik madde içeriği 2.278 g GAE/100g bulunmuştur. Çalışmamızda belirlenen toplam fenolik madde içeriğinin daha dūřuk tespit edilmiş olması, yeşil çay ekstrakt kuru maddesinin dūřuk olmasından kaynaklandığı dūřünölmektedir. Ayrıca ekstraksiyonda kullanılan yeşil çayın sürgün dönemi de fenolik madde miktarında önemli rol oynamaktadır.

Yeşil ay yapraklarının metanol ve sıcak su ile ekstrakte edildiği başka bir çalışmada ise metanol ekstraksiyonu ile elde edilen yeşil çayda toplam fenolik madde miktarı 20556±211 mg GAE/100g iken suda ekstrakte edilen yeşil çayda, toplam fenolik madde miktarı 19126 mg GAE/100g olarak tespit edilmiştir (Chan vd 2007). Almajano (2008)'in yaptığı çalışmada ise kaynayan suda ekstrakte edilen yeşil aydaki toplam fenolik madde içeriği 2083±51.3 mg GAE/L olarak bulunmuştur.

Ivanova vd (2005) eşitli tıbbi bitkilerin toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivitesini incelemiş ve suda ekstrakte edilen yeşil çay yaprağının toplam fenolik madde içeriğini 317.62±3.76 µM kuarsetin eşdeğeri olarak tespit etmişlerdir.

Erkan vd (2008)'nin yaptığı çalışmaya göre biberiye bitkisi metanolde ekstrakte edilip, toz haline getirilmiştir. Ekstraktın toplam fenolik madde miktarı ise 162 mg GAE/g bulmuştur. Gomez-Estaca vd (2009) suda ekstrakte edilen biberiye bitkisinin toplam fenolik madde miktarını 665±11µg kafeik asit/ml ekstrakt olarak belirlemiştir. Yine suda ekstrakte edilen biberiye bitkisinin toplam fenolik madde miktarı 185 mg GAE/g olarak belirlenmiştir (Dorman vd 2003).

Ekstraktın antioksidan aktivitesinde fenolik madde içeriğine bağlı olarak ekstraksiyonda kullanılan çözücü çeşidi önem taşımaktadır (Liu vd 2007). Diğer çalışmalarla değerlerimizin farklılık taşımalarının başlıca sebebi değişik çözücülerin kullanılmış olmasından kaynaklanmakla beraber, ürüne uygulanan ön işlemler de ekstraktta bulunan fenolik madde miktarını etkilemektedir. Birçok çalışmada değişik çözücüler kullanılmış olup, özellikle etkinliğinin yüksek olduğu belirlenen metanol

tercih edilmiştir. Ancak uygulamaya tabi tutulan karidesler tüketime yönelik kullanılacağı için etanol ekstraksiyonu yöntemi uygun bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Bitki ekstraktlarına ait toplam fenolik madde içeriğine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Bitki Ekstraktları	Toplam Fenolik Madde (%)
Yeşil çay yaprağı	1.476 ± 0.25 a
Biberiye	0.234 ± 0.002 b

#### 4.1.4. Bitkilerin antioksidan aktivitesi değerine ait bulgular

Yeşil çay ve biberiye bitkilerine ait ekstraktlar ön denemelerle belirlenen sırasıyla  $10^{-3}$  ve  $x 10^{-2}$  seyreltme faktörü ile hazırlanmış olup, trolox standart eğrisine karşı antioksidan aktivitesi hesaplanmıştır. Konsantrasyona karşı elde edilen antioksidan aktivite değerlerinin ortalamaları arasındaki farklılıklar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.4.). Bitki ekstraktlarının antioksidan aktivitesine ait sonuçların varyans analiz sonuçları Çizelge 4.3.'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bitki ekstraktlarının antioksidan aktivitesi değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Bitki çeşidi	1	582568.4227	1.024E7 **
Hata	2	0.0569	

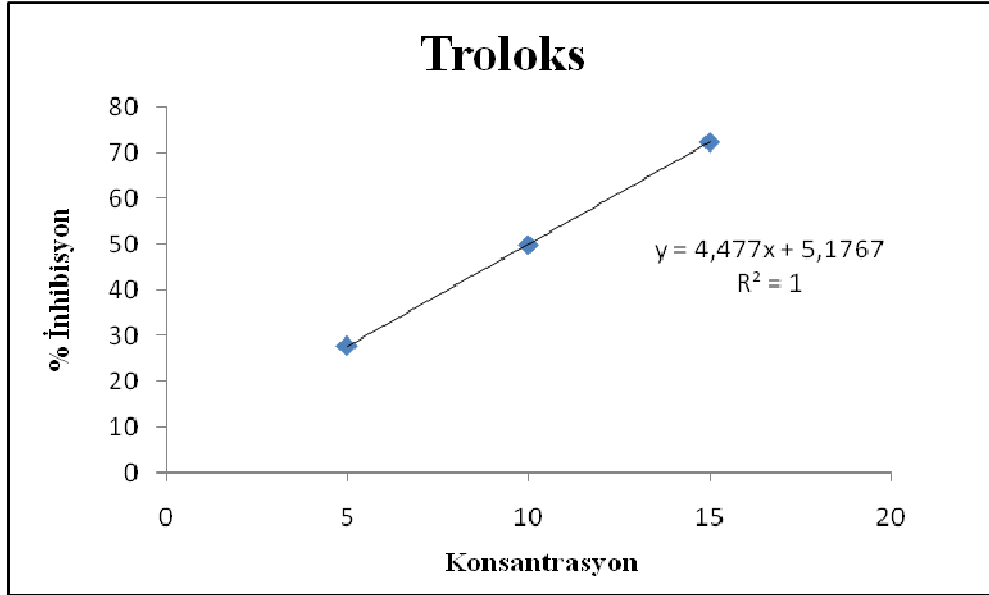
(\*\*)  $p < 0.01$  düzeyinde önemli

Çizelge 4.4. Bitki ekstraktlarına ait antioksidan aktivitesi değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Bitki Ekstraktları	Antioksidan Aktivitesi ( $\mu\text{M}$ trolox)
Yeşil çay yaprağı	814.3176 ± 0.33 a
Biberiye	51.0559 ± 0.008 b

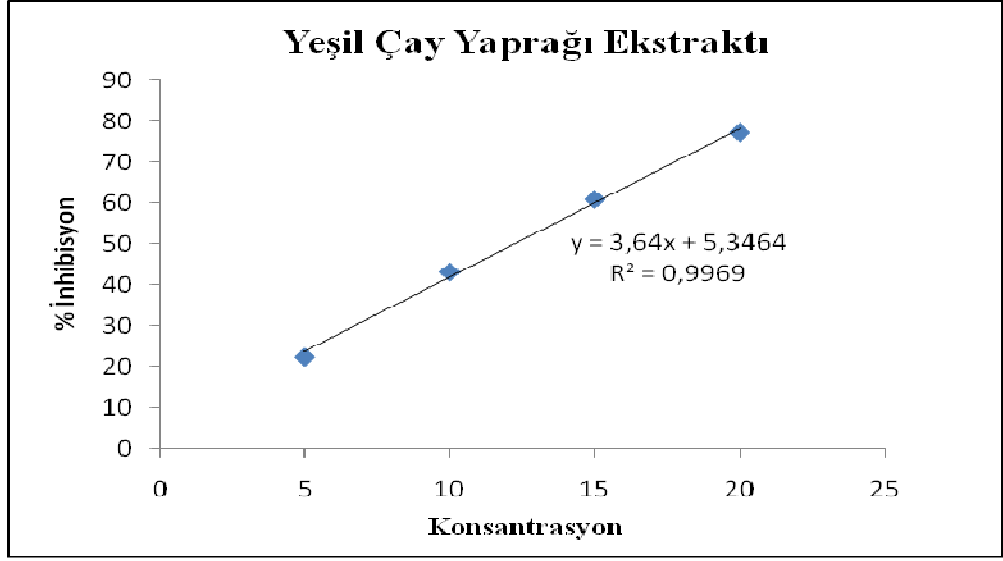
Yeşil çay ekstraktının toplam antioksidan aktivitesi biberiye ekstraktından daha yüksek bulunmuştur ( $p < 0.01$ ).

Antioksidan aktivitesi analizi, ortamdaki antioksidan varlığında 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic asit) (ABTS) radikal katyonunun (ABTS<sup>•+</sup>) rengindeki azalmayı temel alan bir analizdir. ABTS ile potasyum persülfat arasında meydana gelen reaksiyon ile mavi/yeşil ABTS<sup>•+</sup> kromofor oluşmakta ve en yüksek absorbansı 734 nm'de göstermektedir. Hem suda hem yağda çözünen antioksidanlara, saf bileşiklere ve gıda ekstraktlarına uygulanabilen bir yöntemdir (Re vd 1999).

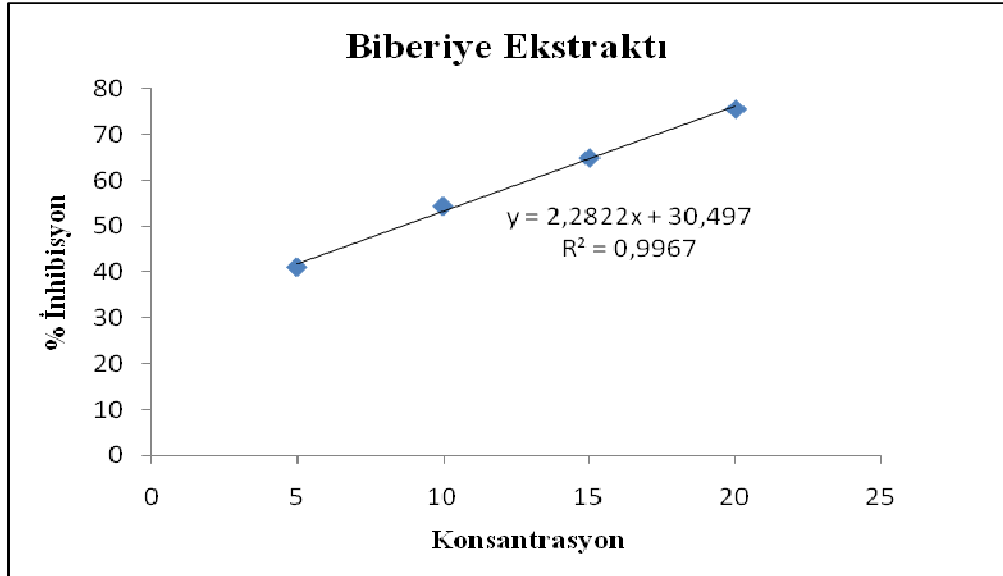


Şekil 4.1. Trolox standardına ait % inhibisyon

Yerlikaya ve Gökoğlu (2010) kurumadesi %53.83 olan yeşil çay ekstraktının antioksidan aktivitesini ABTS yöntemi ile  $1.772 \pm 0.071$  mM trolox olarak belirlemişlerdir. Buradaki farklılığın ekstraktın kurumadesinden ve çayın sürgün döneminin farklı olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.2. Yeşil çay yaprağı ekstraktına ait % inhibisyon



Şekil 4.3. Biberiye ekstraktına ait % inhibisyon

Chan vd (2007)'nin yaptığı çalışmada mikrodalga uyguladıkları ve metanol ekstraksiyonu sonucu elde edilen yeşil çay ekstraktında antioksidan aktivitesi FRAP yöntemi ile  $126 \pm 4.5$  mg GAE/g ve DPPH yöntemi ile  $3000 \pm 778$  mg askorbik asit/100g olarak belirlenmişken suda ekstrakte edilen yeşil çayda ise, toplam antioksidan aktivitesi DPPH yöntemi ile  $26213 \pm 778$  mg AA/100g ve FRAP yöntemiyle  $123 \pm 4.5$  mg

GAE/g olarak tespit edilmiştir. Almajano (2008)'in yaptığı çalışmada ise kaynayan suda ekstrakte edilen yeşil çayın antioksidan aktivitesi ABTS yöntemiyle  $6344 \pm 72.8$  mmol trolox/ L olarak tespit edilmiştir.

Majchrzak vd (2004)'in değişik ticari yeşil ve siyah çaylara değişik konsantrasyonlarda askorbik asit ekleyerek antoksidan aktivitesini araştırdığı çalışmasında, ABTS yöntemi kullanılarak belirlendiği en yüksek antioksidan aktiviteyi yeşil çay göstermiştir ( $21.6 \pm 0.02$  mmol trolox eşdeğeri).

Hossain vd (2010)'un yaptığı çalışmaya göre farklı yöntemlerle kurutulmuş bazı Lamiaceae familyasına ait bitkilerin antioksidan kapasitelerindeki değişim incelenmiş ve  $-20^{\circ}\text{C}$ 'de 60 gün depolanmıştır. Açık havada kurutulmuş biberiye bitkisi metanolde ekstrakte edilmiş ve depolanmanın 0. gününde antioksidan aktivitesini ORAC yöntemine göre  $45.7$  g trolox/100 g kuru ağırlık üzerinden bulmuştur.

Gomez-Estaca vd (2009) suda ekstrakte edilmiş biberiye ekstraktının antioksidan aktivitesini ABTS yöntemi ile  $0.141 \pm 0.029$  mg askorbik asit /ml olarak belirlemiştir. Dorman vd (2003) suda ekstrakte edilen biberiye bitkisini antioksidan aktivitesini ABTS metoduna göre  $12.9 \pm 3.7$  mM trolox eşdeğeri olarak tespit etmişlerdir. Erkan vd (2008)'nin yaptığı çalışmada metanolde hazırlanmış biberiye ekstraktının antioksidan aktivitesi ABTS yöntemine göre  $15.7 \pm 1.0$  mM trolox eşdeğeri bulunmuştur. Suda ekstrakte edilen yeşil çayın antioksidan aktivitesi  $5.91 \pm 0.14$  mM trolox eşdeğeri olarak tespit edilmiştir (Ivanova vd 2005).

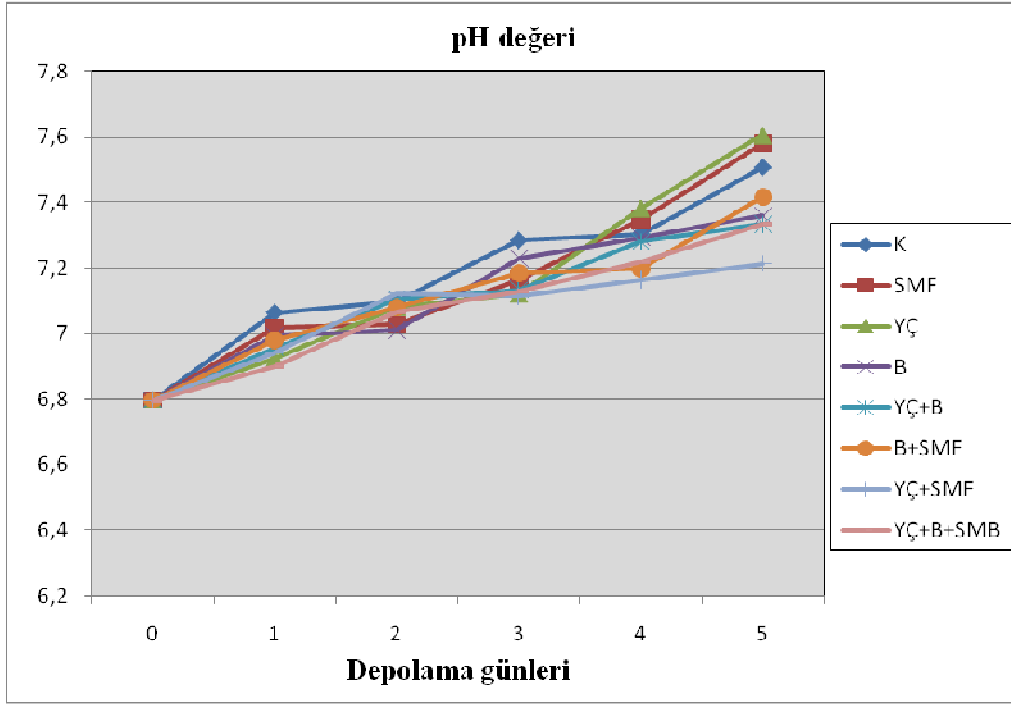
Farklı çözücüler ve ekstraksiyon koşullarının yeşil çay ekstraktının fenolik madde miktarına ve antioksidan aktivitesine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada çözücü olarak su ve değişik oranlarda sulu etanol çözeltileri ile değişik ekstraksiyon süreleri denenmiştir. En yüksek antioksidan aktivite 30 dk'lık %40'lük etanol ekstraksiyonu olup, ABTS metoduna göre  $14.5$  mg/L trolox değeri bulunmuştur. Çalışmada toplam fenolik madde miktarının kullanılan solvente ve ekstraksiyon süresine yüksek oranda bağlı olduğu bildirilmiştir (Rusak vd 2008).

Özellikle muamele edilen çözücü farklılığı, antioksidan aktivite tayin yöntemi farklılığı ve değişik uygulamaların devreye girmesi nedeniyle tespit edilen antioksidan aktivite değerleri ile diğer çalışmalarda belirlenen değerler birebir örtüşmemektedir.

## 4.2. Karideslerde Kalite Değişimlerine Ait Bulgular

### 4.2.1. pH değerine ait bulgular

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin pH değerlerine ait analiz bulguları Şekil 4.4. ve Çizelge 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Karideslerin pH değerleri

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberye ekstraktlı grup

Çizelge 4.5. Karideslerin pH değerleri

Depolama günleri	K	SMB	YÇ	B	B+YÇ	B+SMB	YÇ+SMB	B+YÇ+SMB
0	6.79±0.02	6.79±0.02	6.79±0.02	6.79±0.02	6.79±0.02	6.79±0.02	6.79±0.02	6.79±0.02
1	7.06±0.09	7.01±0.01	6.92±0.04	6.99±0.04	6.95±0.06	6.98±0.01	6.94±0.03	6.9±0.03
2	7.09±0.03	7.02±0.01	7.08±0.07	7.01±0.07	7.10±0.05	7.08±0.05	7.12±0.05	7.06±0.01
3	7.28±0.01	7.16±0.02	7.12±0.03	7.23±0.0	7.13±0.02	7.18±0.05	7.11±0.005	7.13±0.01
4	7.30±0.12	7.34±0.04	7.38±0.08	7.29±0.04	7.28±0.01	7.19±0.06	7.16±0.12	7.22±0.10
5	7.50±0.15	7.58±0.05	7.60±0.05	7.36±0.07	7.33±0.14	7.41±0.08	7.21±0.05	7.33±0.07

Değerler ortalama ± standart sapma

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Depolama süresince karides uygulama gruplarına ait pH değerleri istatistiksel analize tabi tutulmuş ve varyans analiz sonuçları Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Karideslerin pH değerlerinin uygulama grupları, depolama süresi ve bu parametrelerin interaksiyon değerleri arasında önemli düzeyde farklılık belirlenmiştir ( $p<0.01$ ).

Çizelge 4.6. Karideslerin pH değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Uygulama grubu	7	0.02984921	8.11**
Depolama süresi	5	1.17071944	317.90**
Uygulama grubu x depolama süresi	35	0.01324611	3.60**
Hata	96	0.00368264	

(\*\*)  $p<0.01$  düzeyinde önemli

(\*)  $p<0.05$  düzeyinde önemli

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin pH değerlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.7.'de verilmiştir

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre uygulama grupları arasında pH değerlerinde önemli farklılık bulunmuştur. Buna göre en yüksek pH değeri kontrol grubunda belirlenirken en düşük değer yeşil çay+sodyum metabisülfite kombinasyonunda tespit edilmiştir. Yeşil çay, biberiye ve sodyum metabisülfite uygulaması sonuçları karşılaştırıldığında biberiye ekstraktı uygulanmış grubun pH değerleri yeşil çay ve sodyum metabisülfite gruplara ait değerlerden daha düşük olduğu, bu iki grubun pH değerleri arasında ise önemli bir farklılık bulunmadığı görülmektedir. Ekstrakt kombinasyonlarında ise tek başına kullanımlarına göre daha düşük pH değerleri elde edilmiştir. Depolama günlerine göre değişim değerlendirildiğinde, depolama süresince pH değerlerinde önemli artışlar tespit edilmiş ve en yüksek değere depolama sonunda ulaşılmıştır.



Çizelge 4.7. Karideslerin pH değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	pH Değeri
<b>Uygulama Grubu</b>	
Kontrol	7.1750 a
Sodyum metabisülfite	7.1550 ab
Yeşil çay	7.1516 ab
Biberiye	7.1138 bc
Biberiye+Yeşil çay	7.1005 dc
Biberiye+sodyum metabisülfite	7.1088 c
Yeşil çay+sodyum metabisülfite	7.0583 d
Yeşil çay+ biberiye+ sodyum metabisülfite	7.0744 dc
<b>Depolama Süresi</b>	
0. Gün	6.7966 f
1. Gün	6.9716 e
2. Gün	7.0733 d
3. Gün	7.1695 c
4. Gün	7.2733 b
5. Gün	7.4187 a

Mikrobiyal aktivite kaynaklı olan bazı bileşikler pH artışının esas nedenidir (Lopez-Caballero vd 2006). Tüketici kabul edilebilirliği ile pH değeri arasında bir ilişki olduğu ve pH değerinin tazelik konusunda iyi bir gösterge olduğu özellikle pH 7.8'in kritik bir sınır olduğu bildirilmektedir. Ayrıca pH 7.7 ve daha düşük değerler iyi kaliteyi, pH 7.70-7.95 düşük fakat kabul edilebilir kaliteyi, pH 7.95 ve daha fazlası ise kabul edilemez kaliteyi ifade etmektedir (Gökoğlu 2004). Bu değerlere göre çalışmamızda bütün uygulama gruplarının pH değerleri depolama sonunda sınır değerleri aşmamıştır.

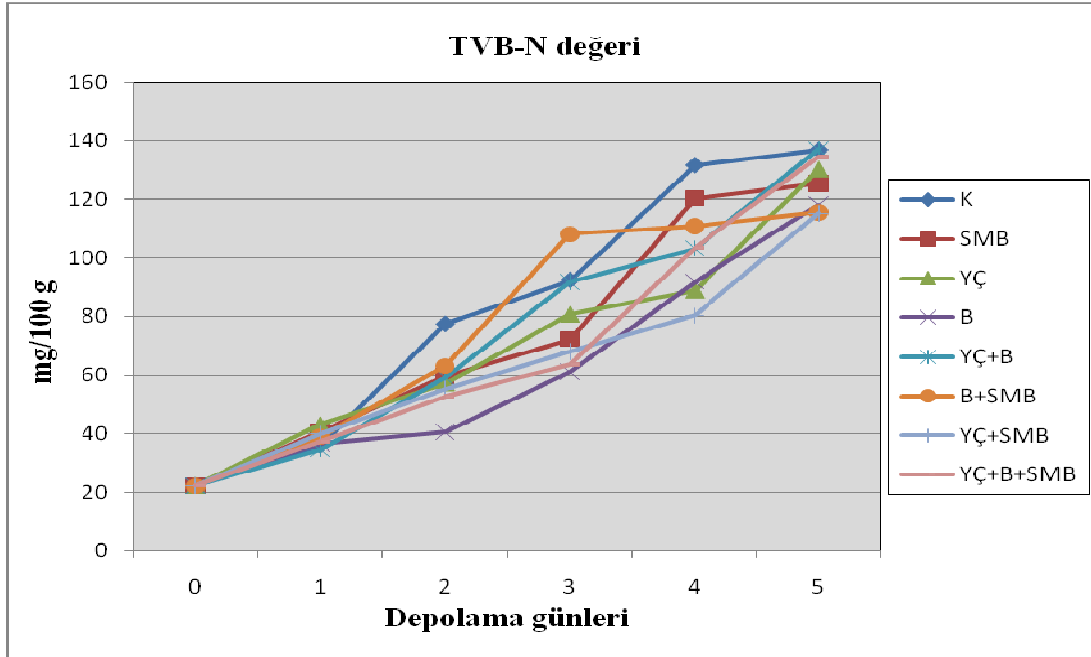
Nirmal ve Benjakul (2009 a) ferulik asidin pasifik beyaz karidesin (*Litopenaeus vannamei*) buzda depolanması sırasında kalite değişimlerini incelediği bir araştırmada kontrol ve sodyum metabisülfite gruplarında ferulik asit içeren uygulama gruplarına göre

daha yüksek pH değerlerine ulaşılmıştır. Benner vd (1994) kahverengi karideslerin (*Penaeus aztecus*) 6.55 olan pH değerinin 16 günlük buzda depolamanın sonunda 8.04'e yükseldiğini belirlemişlerdir. Bilgin vd (2006)'nin *Crangon crangon* (Linnaeus, 1758) türü karideslerin soğukta depolanması sırasındaki kalite değişimleri üzerine yaptığı çalışmada çiğ karideslerin depolama başlangıcında 6.83 olan pH değerinin 5 gün +4°C' de depolamanın sonunda 7.95'e yükseldiğini bildirmişlerdir. Varlık vd (1997)'nin yaptığı çalışmada ise karideslerin (*Parapenaeus longirostris*) pH değerinin 7.73'den 4 günlük depolama sonunda 7.81 değerine ulaştığı bildirilmiştir.

Farklı tespit edilen bulgular karideslerin başlangıç pH değeri, ekstrakt çeşidi ve buna bağlı olarak daldırma çözeltilerinin pH değeri ile karideslerin türü, avlanma mevsimi farklılığından kaynaklanmaktadır.

#### 4.2.2. Toplam uçucu bazik azot (TVB-N) değerine ait bulgular

Karideslerin TVB-N değerlerine ait analiz sonuçları Şekil 4.5. ve Çizelge 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Karideslerin toplam uçucu bazik azot değerleri

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Çizelge 4.8. Karideslerin TVB-N değerleri (mg TVB-N / 100 g)

<b>Depolama günleri</b>	<b>K</b>	<b>SMB</b>	<b>YÇ</b>	<b>B</b>	<b>B+YÇ</b>	<b>B+SMB</b>	<b>YÇ+SMB</b>	<b>B+YÇ+SMB</b>
0	22.20±0.27	22.20±0.27	22.20±0.27	22.20±0.27	22.20±0.27	22.20±0.27	22.20±0.27	22.20±0.27
1	35.90±1.09	40.81±0.29	43.02±0.88	36.52±0.51	34.60±1.17	38.95±0.01	40.01±0.65	37.21±0.96
2	77.38±0.67	59.56±2.73	57.20±0.60	40.61±0.02	59.25±1.26	63.18±0.52	55.20±0.11	52.65±0.82
3	92.35±3.86	72.21±0.57	80.76±2.42	61.16±0.49	91.89±2.33	108.10±1.54	68.06±0.98	63.63±0.49
4	131.57±2.76	120.43±3.68	88.85±0.56	91.96±0.00	103.25±0.42	110.77±0.27	80.30±3.61	103.65±0.16
5	136.67±0.30	125.39±0.41	130.22±0.07	118.24±2.13	136.96±0.51	115.46±0.48	115.10±0.66	134.49±2.42

Değerler ortalama ± standart sapma

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfütlü grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Karideslerin kalite göstergesi ve bozulması ile ilişkili olarak oluşan TVB-N değerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Karideslerin TVB-N değerine ait varyans analiz sonuçları

<b>Varyasyon Kaynakları</b>	<b>S.D.</b>	<b>K.O.</b>	<b>F</b>
Uygulama grubu	7	565.1848	290.58**
Depolama süresi	5	25128.8381	12919.5**
Uygulama grubu x depolama süresi	35	191.8156	98.62**
Hata	48	1.9450	

(\*\*)  $p < 0.01$  düzeyinde önemli

(\*)  $p < 0.05$  düzeyinde önemli

Bitki ekstraktı ve bitki ekstraktlarının sülfitle kombinasyonlarından oluşan uygulama grupları ve depolama süresi TVB-N değerini önemli ( $p < 0.01$ ) derecede etkilemiştir.

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin TVB-N değerlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.10.'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre uygulama gruplarının TVB-N değerlerinin birbirinden önemli derecede farklı olduğu görülmektedir. En yüksek TVB-N değeri kontrol grubunda belirlenirken, en düşük değer biberiye ekstraktı uygulanmış grupta saptanmıştır. Biberiye ekstraktı yeşil çayla karşılaştırıldığında daha iyi bir koruyucu etki sağlamıştır. Bitki ekstraktlarının sodyum metabisülfitle birlikte kullanılmasının da koruyucu etkiyi arttırdığı gözlenmiştir. Depolama süresince TVB-N değerindeki değişimler değerlendirildiğinde, depolama süresince TVB-N değeri artış göstermiş olup, en yüksek değere depolama sonunda ulaşmıştır.

Su ürünlerinin kalite kontrolünde duyu, kimyasal, fiziksel ve mikrobiyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerden toplam uçucu bazik azot (TVB-N) en çok kullanılan analizlerden biridir. Su ürünlerinin depolanması sırasında süre artışı ile paralel olarak TVB-N değerinin yükselme gösterdiği bildirilmektedir.

Çizelge 4.10. Karideslerin TVB-N değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	<b>TVB-N Değeri</b>
<b>Uygulama Grubu</b>	
Kontrol	82.6792 a
Sodyum metabisülfite	73.4342 d
Yeşil çay	70.3767 e
Biberiye	61.7858 h
Biberiye+Yeşil çay	74.6917 c
Biberiye+sodyum metabisülfite	76.4458 b
Yeşil çay+sodyum metabisülfite	63.4808 g
Yeşil çay+ biberiye+ sodyum metabisülfite	68.9708 f
<b>Depolama Süresi</b>	
0. Gün	22.2050 f
1. Gün	38.3800 e
2. Gün	58.1306 d
3. Gün	79.7694 c
4. Gün	103.8463 b
5. Gün	126.5675 a

Su ürünlerinin TVB-N değerlerine göre kalite sınıflandırması aşağıdaki gibidir (Varlık vd 1993).

- 25 mg/100 g'a kadar 'çok iyi'
- 30 mg/100 g'a kadar 'iyi'
- 35 mg/100 g'a kadar 'pazarlanabilir'
- 35 mg/100 g'dan fazlası 'kabul edilemez'

Buna göre araştırmamızdaki karideslerin TVB-N değerleri depolamanın birinci gününde tüketilebilirlik sınır değerini aşmıştır.

Lopez-Caballero vd (2006) 4-hexyresorcinol solüsyonlarının *Nephrops norvegicus* türü istakozlarda melanosis inhibisyon etkisini inceledikleri çalışmada, başlangıç TVB-N değerinin 27.5 mg/100 g olduğunu ve +2°C' de 12 günlük depolama sonunda 64 mg/100g'a yükseldiğini bildirmişlerdir.

Depolamanın ilk gününde karideslerin TVB-N değeri 22.20 mg/100g'olarak belirlenmiştir. Bu değer Varlık vd (1997)'nin soğukta (+4°C) depoladıkları *Parapenaeus longirostris* türü karideslerin 0. gün TVB-N değeri ile (22.95 mg/100g) benzerlik göstermekte olup, aynı çalışmada ikinci gün TVB-N değeri tüketilebilir olan sınır değerini aşmıştır. 4.gün sonunda ise TVB-N değeri 109 mg/100g' a ulaşmış olup, bu değerler çalışma bulgularımızla benzerlik göstermektedir.

Ferulik asidin beyaz karidesteki (*Litopenaeus vannamei*) etkisinin araştırıldığı çalışmanın ilk gününde TVB-N değeri kontrol grubunda 8.01 mg/100g, sodyum metabisülfid ve ferulik asitli uygulama gruplarında 7.64 ve 7.66 mg/100g bulunmuştur. Buzda 6 günlük depolama sonunda en yüksek konsantrasyondaki ferulik asit uygulama grubu en düşük değeri almış olup, bu değer 8.35 mg/100g olarak belirlenmiştir (Benjakul ve Nirmal 2009). Bilgin vd (2006) yaptığı çalışmada +4 C°'de depolanan *Crangon crangon* (Linnaeus, 1758) türü karideslerin TVB-N değeri 5. gün sonunda 42.53±1.65 mg/100 g TVB-N değerine ulaşmıştır. Aynı şekilde Erdem ve Bilgin (2004) *Palaemon adspersus* Rathke,1837 türü karideslerin soğukta depolanması sonucu TVB-N değerini 5. gün sonunda 44.64 mg/100 g olarak tespit etmiş olup, çığ karideslerin soğukta 2 gün saklanabileceğini bildirmiştir.

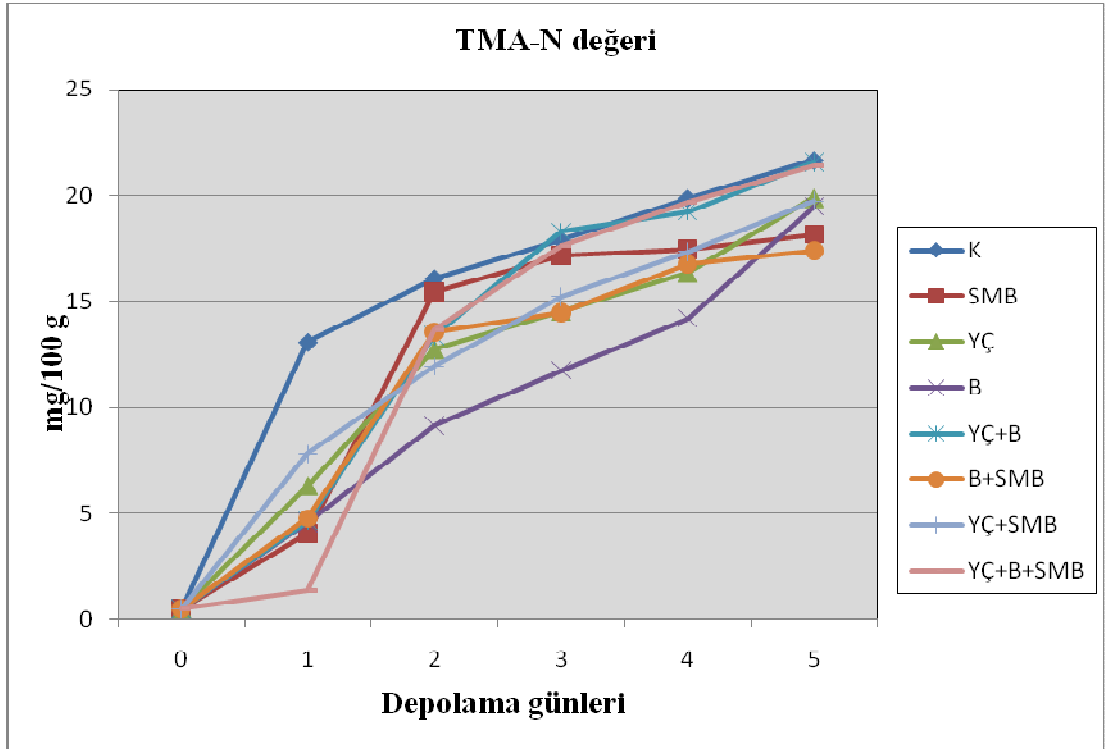
Başka bir çalışmada melanosisin engellenmesi için karideslere (*Marsupenaeus japonicus*) 4-Hexyresorcinol ile kombine edilmiş organik asitler, çelatlama ajanları ve disodyum dihidrojen pirofosfat (PPI) uygulanarak, +2°C'de depolanmıştır. Başlangıçtaki TVB-N değeri olan 21 mg/100 mg, depolama sonunda önemli bir değişim göstermemiştir (Martinez-Alvarez vd 2005 a). Gökoğlu (2004)'nun yaptığı *Penaeus japonicus* türü karideslere organik asitlerin uygulandığı çalışmada başlangıçta 18.29 mg/100 g olan TVB-N değeri +4°C'de depolama sonunda kontrol grubu ve asetik asit uygulanmış karideslerde 30 mg/100g değerini aşmış, fakat sitrik asit ve laktik asit

uygulanan karideslerin TVB-N değerleri ise 6 gün boyunca tketebilirlik sınırında kalmıştır.

Başlangıç TVB-N içeriğinin yüksek olması, karides türü, avlanma bölgesi, uygulanan antioksidan, antioksidanın elde edilme yöntemi, uygulama süresi ve uygulama şeklinden kaynaklanan değişiklikler, çeşitli çalışmalarla elde edilen sonuçlar arasında farklılık olmasına yol açmaktadır.

#### 4.2.3. Trimetilamin azot (TMA-N) değerine ait bulgular

Karideslerin TMA-N değerlerine ait analiz sonuçları şekil 4.6. ve izelge 4.11.'de verilmiştir.



şekil 4.6. Karideslerin trimetilamin değerleri

K=kontrol; SMB= sodyum metabisfitli grup; Y= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Çizelge 4.11. Karideslerin TMA-N değerleri (mg / 100 g)

<b>Depolama günleri</b>	<b>K</b>	<b>SMB</b>	<b>YÇ</b>	<b>B</b>	<b>B+YÇ</b>	<b>B+SMB</b>	<b>YÇ+SMB</b>	<b>B+YÇ+SMB</b>
0	0.50±0.02	0.50±0.02	0.5±0.02	0.5±0.02	0.5±0.02	0.5±0.02	0.5±0.02	0.5±0.02
1	13.08±0.60	4.05±0.66	6.30±0.41	4.56±0.01	4.64±0.01	4.76±0.79	7.80±0.26	1.35±1.38
2	16.09±0.16	15.45±0.04	12.73±1.36	9.14±0.03	13.37±0.59	13.54±0.73	11.93±0.36	13.66±1.08
3	17.90±0.23	17.15±0.46	14.54±0.82	11.74±0.46	18.28±0.10	14.47±0.36	15.23±1.16	17.61±0.80
4	19.87±0.80	17.46±1.17	16.34±0.74	14.20±0.79	19.24±1.06	16.76±1.56	17.34±0.37	19.70±0.20
5	21.66±0.20	18.15±0.18	19.89±1.12	19.48±0.87	21.58±0.39	17.38±0.66	19.73±1.17	21.40±0.05

Değerler ortalama ± standart sapma

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup



Su ürünlerinde kalite göstergesi olan trimetilamin değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Karideslerin TMA-N değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Uygulama grubu	7	23.782841	51.56**
Depolama süresi	5	899.149439	1949.45**
Uygulama grubu x depolama süresi	35	6.432962	13.95**
Hata	48	0.461233	

(\*\*)  $p < 0.01$  düzeyinde önemli

(\*)  $p < 0.05$  düzeyinde önemli

Bitki ekstraktları, sodyum metabisülfite ve bu uygulama gruplarının kombinasyonları trimetilamin değerini önemli ( $p < 0.01$ ) derecede etkilemiştir. Depolama süresince uygulama grupları içinde TMA-N değerinde görülen artış istatistiksel olarak önemli ( $p < 0.01$ ) bulunmuştur (Çizelge 4.12.).

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin TMA-N değerlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.13.'de verilmiştir.

Duncan testi sonuçları incelendiğinde uygulama gruplarının TMA-N değerleri arasında önemli ( $p < 0.01$ ) farklılıklar görülmektedir. Gruplar içinde en yüksek TMA-N değeri kontrol grubunda, en düşük değer ise biberiye ekstraktlı grupta saptanmıştır. Biberiye ekstraktı karideslerin kalitesinin korunmasında yeşil çay ekstraktından daha etkili olmuştur. Yeşil çay ekstraktı sodyum metabisülfite ile kombine edildiğinde yine sodyum metabisülfite ile aynı etkiye sahip bulunmuştur. Ekstraktlar birbiri ile kombine edildiğinde ise etkisi azalmıştır. Sodyum metabisülfite tek başına kullanıldığında bitki ekstraktlarından daha düşük bir etki göstermiştir. Depolama boyunca karideslerin TMA-N değerleri önemli ( $p < 0.01$ ) artışlar göstermiştir. TMA-N değeri depolamanın 5. gününde en yüksek değerine ulaşmıştır.

Çizelge 4.13. Karideslerin TMA-N değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	<b>TMA-N Değeri</b>
<b>Uygulama Grubu</b>	
Kontrol	14.8528 a
Sodyum metabisülfite	12.1302 dc
Yeşil çay	11.7209 de
Biberiye	9.9409 f
Biberiye+Yeşil çay	12.9403 b
Biberiye+sodyum metabisülfite	11.2407 e
Yeşil çay+sodyum metabisülfite	12.0907 dc
Yeşil çay+ biberiye+ sodyum metabisülfite	12.3736 c
<b>Depolama Süresi</b>	
0. Gün	0.5 f
1. Gün	5.8216 e
2. Gün	13.2432 d
3. Gün	15.8713 c
4. Gün	17.6177 b
5. Gün	19.9138 a

Su ürünlerinde bozulma süresince oluşan trimetilamin (TMA-N) 0°C'nin altındaki sıcaklıklarda otolitik olarak ve trimetilaminoksitmetilaz (TMAO-az) enziminin etkisi ile oluşmaktadır. Oluşan trimetilamin de dimetilamin ve formaldehite kadar parçalanmaktadır. Formaldehit oluşumu su ürününün cinsine, trimetilamin oksit miktarına ve enzim aktivitesine bağlıdır (Varlık vd 1993).

Trimetilamin (TMA-N) miktarı balık türüne, avlanma yer ve yöntemlerine, depolama koşullarına bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir. Su ürünlerinde TMA-N miktarının ölçümü taze olarak satılan su ürünlerindeki mikrobiyal bozulmanın

düzenini göstermek bakımından önemlidir. Su ürünlerindeki (TMA-N) limit değeri aşığındaki gibi bildirilmektedir (Varlık vd 1993).

4 mg/100 g'a kadar "iyi"

10 mg/100 g'a kadar "pazarlanabilir"

12 mg/100 g' a kadar "bozulmuş"

Çalışma sonuçlarına göre uygulama gruplarından biberiye hariç diğer uygulama gruplarındaki karidesler ancak bir gün boyunca depolanabilmiştir. Biberiye grubu ise ikinci gün de pazarlanabilir değerini korumuştur.

Yapılan bir çalışmada başlangıç TMA-N değeri 1.75 mg/100g olan *Parapenaeus longirostris* türü karidesler soğukta depolanmış ve 2. günde bu değer 8 mg/100g değerine, 4. günde ise 19.7 g/100g değerine ulaşmıştır (Varlık vd 1997). Bu değerler çalışmamız bulguları ile benzerlik göstermektedir.

Bilgin vd (2006) TMA-N miktarını depolama başlangıcında 0.26 mg/100 g olarak saptamış, depolama sonunda bu değer  $9.37 \pm 0.16$  mg/100 g değerine ulaşmıştır.

Varlık vd (1993) yaptığı çalışmada dondurulmuş, vakum paketlenmiş karideslerin kalitesi üzerine dondurulmadan önceki bekleme süresinin etkisi ve raf ömrü araştırılmıştır. TMA-N değeri 0.61mg/100g değerinden 75 günde 5.05mg/100g değerine ulaşmıştır.

Erdem ve Bilgin (2004) soğukta depolanan karideslerde TMA-N değerinin 1.49 mg/100 g'dan 6 gün sonunda 6.85 mg/100g' yükseldiğini bildirmişlerdir.

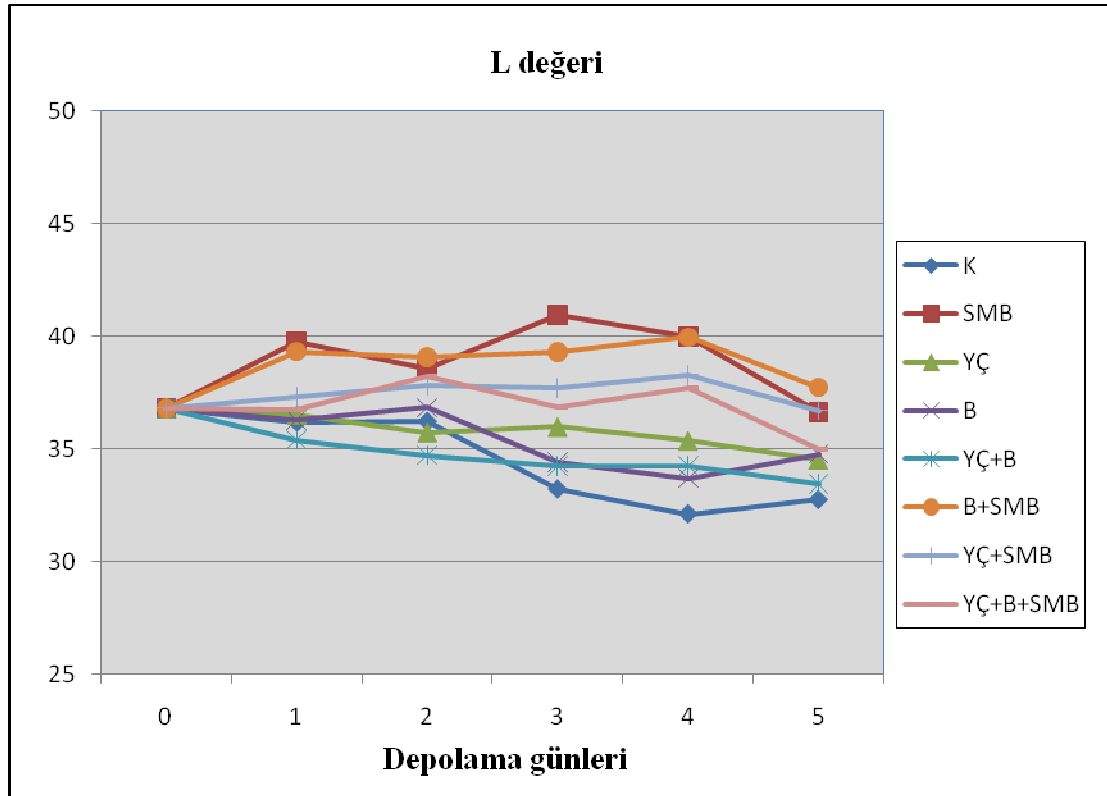
Gökoğlu (2004)'nun organik asitlerin *Penaeus japonicus* türü karideslerde depolama süresince melanosis gelişimi ve kalite özelliklerinin üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmasında ise 6. günün sonunda kontrol grubunun TMA-N içeriği 9.1 mg/100 g tespit edilmiş, sitrik asit ve laktik asit içeren uygulama grupları ise +4°C'lik depolama sonunda en düşük TMA-N değerine sahip gruplar olmuştur.

Literatürde yer alan değerlerin çalışma bulgularımızdan farklı olmasının sebebi tür çeşitliliği, avlanmadan itibaren ürünün işlenmesine kadar geçen süre, avlanma mevsimi ve ekstrakt çeşidi olduğu düşünülmektedir.

#### 4.2.4. Renk değerlerine ait bulgular

##### 4.2.4.1. L Değeri bulguları

Karideslerin L değerlerine ait analiz sonuçları Şekil 4.7. ve Çizelge 4.14.'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.7. Karideslerin L değerleri

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberye ekstraktlı grup

Çizelge 4.14. Karideslerin L değerleri ve bu değerlere ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Depolama günleri	K	SMB	YÇ	B	B+YÇ	B+SMB	YÇ+SMB	B+YÇ+SMB
0	36.81±0.24	36.81±0.24	36.81±0.24	36.81±0.24	36.81±0.24	36.81±0.24	36.81±0.24	36.81±0.24
1	36.19±2.02	39.74±0.57	36.53±0.30	36.27±1.21	35.40±0.12	39.32±0.05	37.33±0.17	36.73±0.34
2	36.22±1.08	38.53±3.44	35.74±1.39	36.83±2.46	34.72±2.26	39.07±0.83	37.81±0.16	38.21±0.74
3	33.21±0.87	40.95±0.22	35.98±0.74	34.43±1.36	34.24±1.02	39.31±0.52	37.72±0.60	36.88±2.16
4	32.11±0.71	39.99±0.19	35.37±2.85	33.69±0.84	34.23±2.63	39.95±2.53	38.28±0.68	37.71±1.62
5	32.74±1.03	36.62±0.63	34.53±0.25	34.77±1.67	33.45±2.32	37.73±2.37	36.70±1.42	34.96±0.75

Değerler ortalama ± standart sapma

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Çeşitli uygulama gruplarında yer alan karideslerin parlaklık değerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.15.' de sunulmuştur.

Çizelge 4.15. Karideslerin L değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Uygulama grubu	7	32.9016192	18.02**
Depolama süresi	5	8.6394001	4.73**
Uygulama grubu x depolama süresi	35	2.8572397	1.56
Hata	48	1.8257531	

(\*\*)  $p < 0.01$  düzeyinde önemli

(\*)  $p < 0.05$  düzeyinde önemli

Uygulama grubu ve depolama süresindeki değişim karides örneklerinin L değerini önemli ölçüde etkilemiştir ( $p < 0.01$ ).

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin L değerlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.16.'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde uygulama gruplarının L değerlerinin birbirinden önemli ( $p < 0.01$ ) derecede farklı olduğu saptanmıştır. En yüksek L değeri sodyum metabisülfitle grup ile sodyum metabisülfitin biberiye ile kombine edildiği grupta belirlenmiştir. Bunu yeşil çay + sodyumetabisülfitle grup izlemiştir. En düşük L değeri ise kontrol grubunda belirlenmiştir. Biberiye ve yeşil çay ekstraktlı grupların L değerleri de düşük bulunmuştur.

L değeri beyazlık veya açıklık koyuluk değerini ifade etmektedir. L değerinin artması beyazlığın arttığını, düşmesi ise koyuluğun attığını göstermektedir. Buna göre sodyum metabisülfite uygulanmış grup daha parlak ve açık bir görünüş sergilerken, biberiye ve yeşil çay ekstraktlarının uygulanması karideslerin parlaklığını azaltmıştır. Sodyum metabisülfite içeren çözeltilerine daldırılmış olan karideslerin L değerinin yüksek olmasının sebebi sülfidlerin etkili indirgeme ajanı olmaları ile birlikte sülfidlerin ağartma özelliklerinden kaynaklanabilmektedir (Martinez-Alvarez 2007).

Depolama süresince uygulama gruplarındaki karideslerin L değerleri depolamanın son gününe kadar önemli bir değişim göstermezken, depolamanın 5. gününde bir miktar düşmüştür.

Çizelge 4.16. Karidslerin L değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	<b>L Değeri</b>
<b>Uygulama Grubu</b>	
Kontrol	34.5518 e
Sodyum metabisülfite	38.7771 a
Yeşil çay	35.8313 cd
Biberiye	35.4711 de
Biberiye+Yeşil çay	34.8154 de
Biberiye+sodyum metabisülfite	38.7024 a
Yeşil çay+sodyum metabisülfite	37.4468 b
Yeşil çay+ biberiye+ sodyum metabisülfite	36.8883 bc
<b>Depolama Süresi</b>	
0. Gün	36.8125 a
1. Gün	37.1944 a
2. Gün	37.1477 a
3. Gün	36.5934 a
4. Gün	36.4219 a
5. Gün	35.1932 b

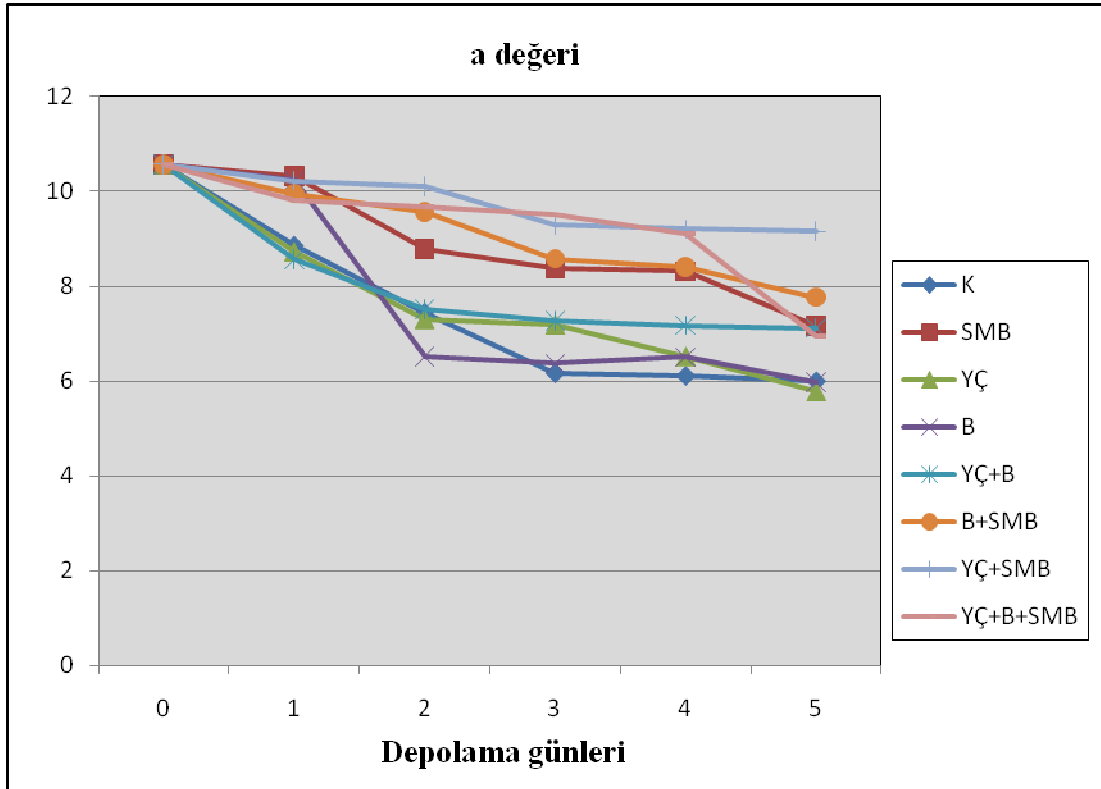
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış üzüm çekirdeği ekstraktlarına daldırılan karideslerin sahip olduğu rengi uzun süre koruduğu belirlenmiştir. Üzüm çekirdeği ekstraktının özellikle L ve a değeri üzerinde etkili olduğu, depolama süresince iki değerde de düşüş görüldüğü bulunmuş, ayrıca konsantrasyon artışıyla birlikte değerlerin yükseldiği ortaya konulmuştur (Gökoğlu ve Yerlikaya 2008).

Bazı doğal ekstraktların sığır etinden yapılmış köftelerdeki antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada biberiye ekstraktı eklenmiş köfteler

8°C’de 12 gün depolama sonunda bütün uygulama gruplarında L ve b değeri artış göstermiş, a değerinde düşüş görülmüştür (Fernandez-Lopez 2005).

#### 4.2.4.2. a Değeri bulguları

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin a değerleri ölçüm sonuçları Şekil 4.8. ve Çizelge 4.17.’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Karideslerin a değerleri değerleri

K=kontrol; SMB= sodyum metabisüfitli grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup



Çizelge 4.17. Karideslerin a değerleri

<b>Depolama günleri</b>	<b>K</b>	<b>SMB</b>	<b>YÇ</b>	<b>B</b>	<b>B+YÇ</b>	<b>B+SMB</b>	<b>YÇ+SMB</b>	<b>B+YÇ+SMB</b>
0	10.56±2.63	10.56±2.63	10.56±2.63	10.56±2.63	10.56±2.63	10.56±2.63	10.56±2.63	10.56±2.63
1	8.85±0.01	10.32±0.79	8.72±1.51	10.23±0.85	8.56±1.03	9.95±0.55	10.22±0.65	9.81±0.32
2	7.44±0.14	8.78±0.46	7.30±0.81	6.51±0.68	7.52±0.17	9.56±0.38	10.10±0.49	9.68±1.44
3	6.16±0.58	8.37±0.86	7.18±0.47	6.37±0.21	7.26±0.15	8.57±0.40	9.30±0.51	9.50±0.02
4	6.10±0.30	8.31±0.15	6.51±0.15	6.50±0.07	7.17±0.30	8.40±0.16	9.20±0.49	9.10±0.97
5	5.99±0.15	7.15±0.83	5.77±0.22	5.97±0.23	7.12±0.30	7.76±0.91	9.15±0.03	6.94±0.20

Değerler ortalama ± standart sapma

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfütlü grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

İstatistiksel değerlendirmesi gerçekleştirilen karides uygulama gruplarının a değerine ait varyans analiz sonuçları izelge 4.18.' de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Karideslerin a değerine ait varyans analiz sonuçları

<b>Varyasyon Kaynakları</b>	<b>S.D.</b>	<b>K.O.</b>	<b>F</b>
Uygulama grubu	7	9.0239097	6.17**
Depolama süresi	5	28.4505318	19.46**
Uygulama grubu x depolama süresi	35	0.9048154	0.62
Hata	48	1.4617569	

(\*\*)  $p < 0.01$  düzeyinde önemli

(\*)  $p < 0.05$  düzeyinde önemli

İstatistiksel olarak uygulama grubu ve depolama süresi, a değerlerini önemli derecede etkilemiştir ( $p < 0.01$ ).

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin a değerlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları izelge 4.19.'da verilmiştir.

Duncan testi sonuçlarına göre sodyum metabisülfite daldırılmış karideslerde en yüksek a değeri belirlenirken kontrol, yeşil çay ve biberiye ekstraktlı karides gruplarının a değerleri düşük bulunmuştur. Ancak bitki ekstraktları sodyum metabisülfite kombine edildiğinde yüksek a değerleri göstermiştir. Biberiye ve yeşil çay ekstraktları birlikte uygulandığında ise tek başına uygulanmasından daha yüksek a değerlerine ulaşılmıştır.

Renk ölçümlerinde a değeri kırmızı ve yeşilliği ifade eder. (+a) kırmızı, (-a) değeri yeşilliği göstermektedir. Yeşil ay ve biberiye ekstraktının renklerinin yeşil olmasından dolayı uygulama gruplarında a değerinin düşük çıkmasının yeşil rengin daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmasından kaynaklanmış olabileceği düşünölmektedir.

Çizelge 4.19. Karideslerin a değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

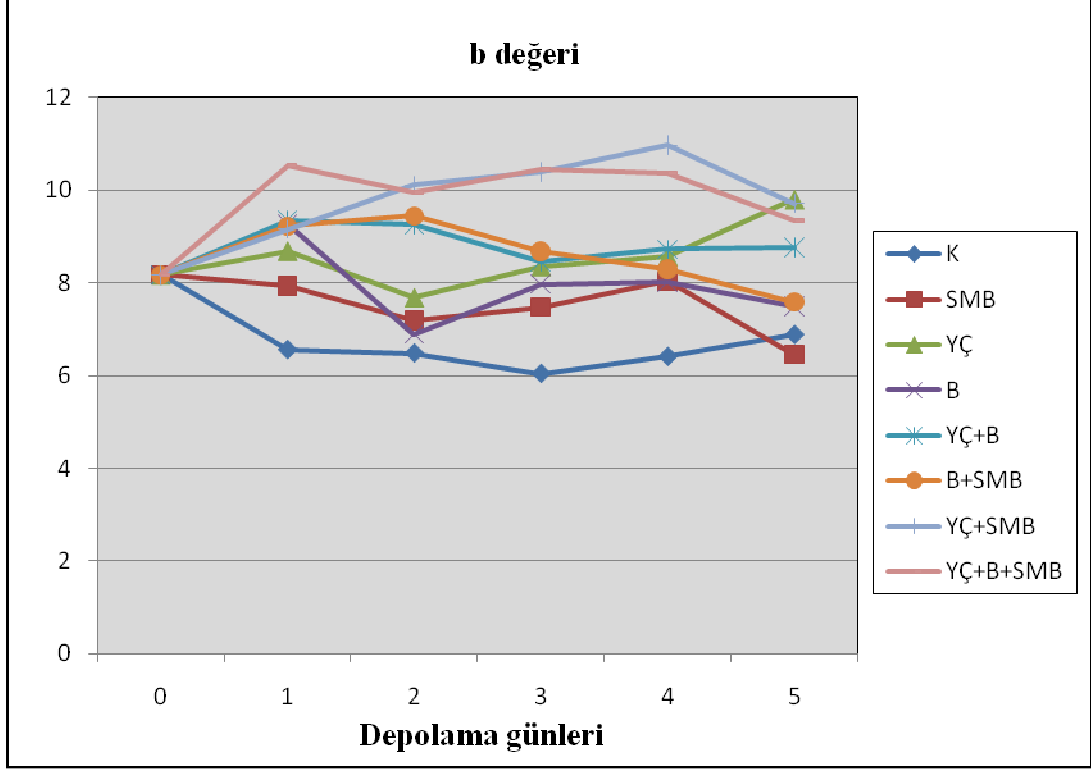
	<b>a Değeri</b>
<b>Uygulama Grubu</b>	
Kontrol	7.5219 c
Sodyum metabisülfite	8.9216 ab
Yeşil çay	7.6773 c
Biberiye	7.6958 c
Biberiye+Yeşil çay	8.0369 bc
Biberiye+sodyum metabisülfite	9.1397 a
Yeşil çay+sodyum metabisülfite	9.7605 a
Yeşil çay+ biberiye+ sodyum metabisülfite	9.2704 a
<b>Depolama Süresi</b>	
0. Gün	10.5683 a
1. Gün	9.5869 b
2. Gün	8.3659 c
3. Gün	7.8425 cd
4. Gün	7.6672 cd
5. Gün	6.9875 d

Depolama süresince a değerinde düşme gözlenmiştir. Depolama sonunda karideslerde en düşük a değerleri ölçülmüştür.

Martinez-Alvarez (2007)'nin Norveç istakozlarında enzimatik esmerleşmeyi engelleme ile ilgili yaptığı bir çalışmada +2°C'de 12 günlük depolama sonunda a değerinde düşme gözlenmiştir.

#### 4.2.4.3. b Değeri bulguları

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin b değerlerine ait ölçüm sonuçları Şekil 4.9. ve Çizelge 4.20.'de olarak verilmiştir.



Şekil 4.9. Karideslerin b değerleri

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Çizelge 4.20. Karideslerin b değerleri

Depolama günleri	K	SMB	YÇ	B	B+YÇ	B+SMB	YÇ+SMB	B+YÇ+SMB
0	8.16±1.89	8.16±1.89	8.16±1.89	8.16±1.89	8.16±1.89	8.16±1.89	8.16±1.89	8.16±1.89
1	6.55±0.30	7.93±0.22	8.68±0.13	9.25±0.97	9.35±0.12	9.22±1.07	9.15±0.20	10.53±0.06
2	6.48±0.47	7.18±0.37	7.67±0.29	6.89±0.62	9.25±0.31	9.44±0.08	10.10±0.32	9.93±0.42
3	6.03±0.45	7.47±0.06	8.35±0.58	7.97±1.05	8.45±0.07	8.68±0.47	10.38±0.02	10.43±0.07
4	6.40±0.47	8.03±0.36	8.56±0.13	8.01±0.66	8.72±0.003	8.29±0.02	10.96±0.14	10.35±0.01
5	6.88±0.65	6.45±0.39	9.8±0.71	7.48±0.21	8.75±0.32	7.58±0.19	9.71±0.002	9.33±0.27

Değerler ortalama ± standart sapma

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfidli grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Depolama süresince karideslere uygulanan bitki ekstraktlarının b değeri üzerine etkisi istatistiksel olarak incelenmiş varyans analiz sonuçları Çizelge 4.21.' de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Karideslerin b değerine ait varyans analiz sonuçları

<b>Varyasyon Kaynakları</b>	<b>S.D.</b>	<b>K.O.</b>	<b>F</b>
Uygulama grubu	7	12.97258687	17.12**
Depolama süresi	5	1.03133969	1.36
Uygulama grubu x depolama süresi	35	1.16352394	1.54
Hata	48	0.7577302	

(\*\*) p<0.01 düzeyinde önemli

(\*) p<0.05 düzeyinde önemli

Uygulama grubu b değerinde önemli farklılık (p<0.01) oluştururken depolama süresinin b değeri üzerindeki etkilerinin istatistiksel önem taşımadığı belirlenmiştir.

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin b değerlerinin Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.22.'de verilmiştir.

Çizelge incelendiğinde en düşük b değerinin kontrol grubunda ölçülmüş olduğu görülmektedir. Bitki ekstraktlı grupların b değerleri kontrol grubundan yüksek bulunmuştur. Ancak bitki ekstraktlarının sodyum metabisülfite ile kombine edildiği grupların b değerleri tek başına uygulanan gruplarınkinden daha yüksek bulunmuştur. Depolama süresince b değerleri önemli değişim göstermemiştir.

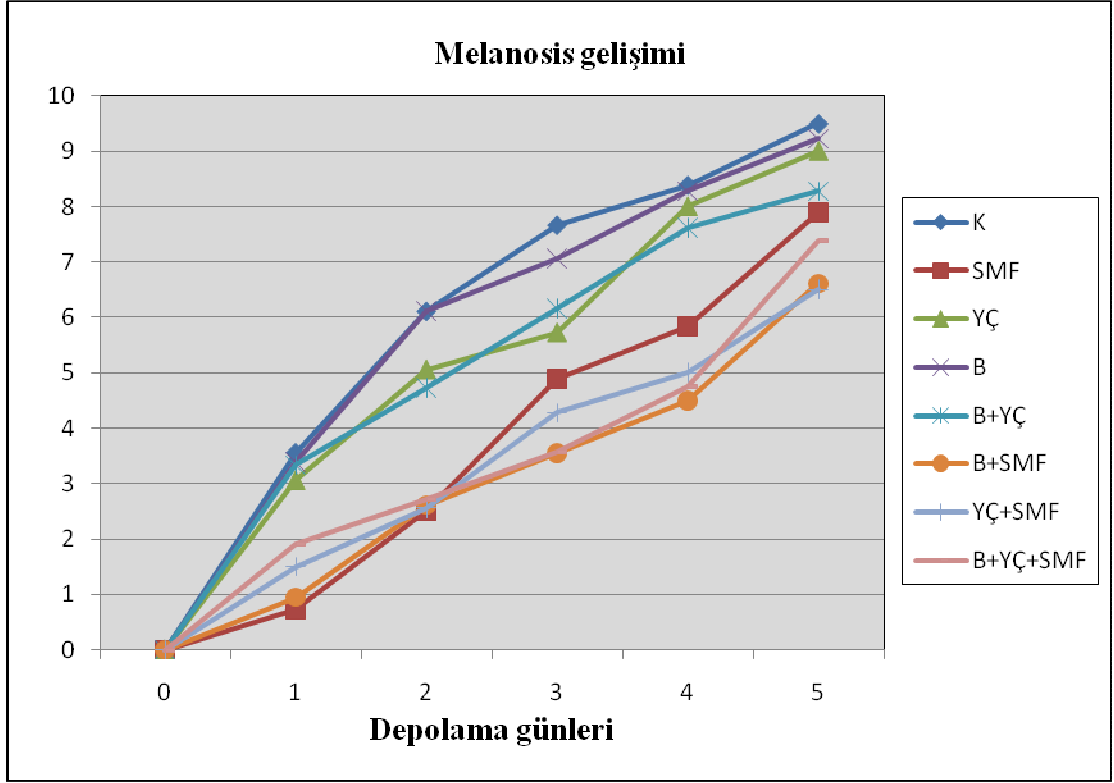
Martinez-Alvarez (2007)'nin Norveç istakozlarında enzimatik esmerleşmeyi engelleme ile ilgili yaptığı bir çalışmada +2°C'de 12 günlük depolama sonunda b değerinde belirli bir düşme ya da yükselme gözlenmemiştir. Gökoğlu ve Yerlikaya (2008)'nin yaptığı çalışmada yine b değerinde belirli bir değişim görülmemiştir. Bu veriler çalışma bulgularımız ile paralellik göstermektedir. Bitki ekstraktlarının depolama süresince karideslerin b değerine önemli bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.22. Karideslerin b değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	<b>b Değeri</b>
<b>Uygulama Grubu</b>	
Kontrol	6.7554 e
Sodyum metabisülfite	7.5420 d
Yeşil çay	8.5405 bc
Biberiye	7.9656 cd
Biberiye+Yeşil çay	8.7865 b
Biberiye+sodyum metabisülfite	8.5661 bc
Yeşil çay+sodyum metabisülfite	9.7504 a
Yeşil çay+ biberiye+ sodyum metabisülfite	9.7961 a
<b>Depolama Süresi</b>	
0. Gün	8.1692 a
1. Gün	8.8377 a
2. Gün	8.3723 a
3. Gün	8.4750 a
4. Gün	8.6701 a
5. Gün	8.2527 a

#### 4.2.5. Melanosis gelişimi değerine ait bulgular

Karides gruplarının melanosis gelişim sonuçları Şekil 4.10. ve Çizelge 4.23.'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Karideslerin melanosis gelişim değerleri

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup



Çizelge 4.23. Karideslerin melanosis gelişimi değerleri

Depolama günleri	K	SMB	YÇ	B	B+YÇ	B+SMB	YÇ+SMB	B+YÇ+SMB
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3.55±0.62	0.72±0.23	3.05±0.07	3.38±0.39	3.33±0.78	0.94±0.07	1.5±0.39	1.91±0.82
2	6.11±1.1	2.5±0.39	5.05±0.54	6.11±0.47	4.72±0.07	2.61±0.39	2.55	2.71±0.69
3	7.66±1.25	4.88	5.72±0.39	7.05±0.39	6.16±0.54	3.55±0.31	4.27±0.54	3.57±0.03
4	8.38±0.70	5.83±0.39	8±0.62	8.27±0.07	7.61±0.39	4.5±0.70	5	4.75±1.06
5	9.5±0.70	7.88±0.31	9	9.22±0.31	8.27±0.23	6.61±0.23	6.5±0.86	7.38±0.86

Değerler ortalama ± standart sapma

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitle grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup

Melanosis değerlendirmesi karideste kararmayı göstermektedir. Depolama süresince uygulama gruplarının karideslerde melanosis değerlerine etkisi istatistiksel olarak incelenmiş ve izelge 4.24.'de sonuçlar sunulmuştur.

Depolama süresi uygulama grubunun melanosis değerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.01$ ).

Çizelge 4.24. Karideslerin melanosis değerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	S.D.	K.O.	F
Uygulama grubu	7	16.06632249	62.37**
Depolama süresi	5	136.6432460	530.46**
Uygulama grubu x depolama süresi	35	1.0199856	3.96**
Hata	48	0.2575927	

Farklı uygulama gruplarındaki karideslerin melanosis değerleri Duncan oklu Karşılaştırma Testi sonuçları izelge 4.25.'de verilmiştir. Buna göre en yüksek melanosis değerleri kontrol grubunda belirlenmiştir. Sodyum metabisülfit uygulanmış grubun melanosis değerleri yeşil çay ve biberiye ekstraktlı gruplarınkinden daha düşük bulunmuştur. Sodyum metabisülfit melanosisi önlemede daha etkili olmuştur. Bitki ekstraktlarının melanosisi önlemedeki etkileri karşılaştırıldığında yeşil çayın daha etkili olduğu grlmştir. Bitki ekstraktları sodyum metabisülfit ile kombine edildiğinde melanosisi önlemede başarılı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Depolama süresince karideslerin melanosis değerleri artış göstermiştir. Depolamanın 5. gününde en yüksek bulgulara ulaşılmıştır.

Çizelge 4.25. Karideslerin melanosis değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

	Melanosis Değeri
<b>Uygulama Grubu</b>	
Kontrol	5.8667 a
Sodyum metabisülfite	3.6342 c
Yeşil çay	5.1367 b
Biberiye	5.6725 a
Biberiye+Yeşil çay	5.0133 b
Biberiye+sodyum metabisülfite	3.0333 d
Yeşil çay+sodyum metabisülfite	3.3017 dc
Yeşil çay+ biberiye+ sodyum metabisülfite	3.3875 dc
<b>Depolama Süresi</b>	
0. Gün	0 f
1. Gün	2.2981 e
2. Gün	4.0406 d
3. Gün	5.3581 c
4. Gün	6.5419 b
5. Gün	8.0456 a

Bitki ekstraktları tek başlarına melanosisi ertelemeye çok başarılı olamamış, sülfite ile birlikte uygulandıklarında ise daha etkin sonuçlar elde edilmiştir.

Gomez-Guillen vd (2005)' in yaptığı bir çalışmada *Parapenaeus longirostris* türü karideslerde 50 g/kg sülfite, sitrik asit ve çelatların kombinasyonunun soğukta depolama sırasında melanosisi önlemede en az bir hafta boyunca etki gösterdiği bildirilmiş olup, yine aynı çalışmada 12.5 g/kg sülfite uygulanmış karideslerde 2 günlük buzda depolama süresince melanosis gelişimi gözlenmemiştir. Depolamanın 4. gününde karideslerin (orta derecede) büyük çoğunluğunda fark edilebilir ve 7. gün sonunda

melanosis karideslerin büyük kısmına yayılmış olarak kabul edilmez düzeye ulaşmıştır. Benner vd (1994)'nin yaptığı çalışmada tek başına L-laktik asitin melanosisi ertelemeye etkisinin bulunmadığı, 16 günlük buzda depolamanın 4. gününde 2 puan alırken, depolama sonunda melanosis değeri olarak 7 puana ulaşılmıştır. % 0.0025 oranında 4-hexyresorcinol ve % 1 oranında L-laktik asit kombinasyonu en düşük değeri almış olup (0-0.67 puan) bu uygulama grubunu tek başına uygulanan %0.0025 oranındaki 4-hexyresorcinol uygulama grubu (2 puan) takip etmiştir. %1.25 oranında uygulanan sülfite ve %1.25 sülfite üzerine eklenen %1 oranında L-laktik asit işlemi sırasında depolama sonunda 6.67 ve 4.47 değerlerini almıştır. Martinez-Alvarez vd (2005 a) yaptığı çalışmaya göre *Marsupenaeus japonicus* türü karideslerin +2°C'deki soğukta depolanmasında kontrol grubundaki karidesler 8. gün gözle görünür bir şekilde kararır. En iyi uygulama grupları %0.05 ve %0.1 konsantrasyonlarındaki 4-hexyresorcinol çözeltilerine eklenmiş olan %0.5 L-askorbik asit ve %0.3 asetik asit çözeltileri olup, 12-14 gün sonunda karideslerin büyük kısmında kararırma görülmüştür.

Ferulik asit uygulamasının *Litopenaeus vannamei* türü karideslerin buzda depolama sırasında melanosis gelişimi üzerine yapılan araştırmada 10 günlük depolama sonunda %2' lik ferulik asidin en iyi sonucu verdiği ve melanosis düzeyinin karidesin yüzeyinde fark edilebilir durumda olduğu bildirilmiştir (Nirmal ve Benjakul 2009 a). 15 g/L üzüm çekirdeği ekstraktının +4°C'de depolama sıcaklığında melanosisi engellemede 2 gün etkili olduğu saptanmıştır (Gökoğlu ve Yerlikaya 2008). Gökoğlu (2004)'nin yaptığı çalışmada ise *Penaeus japonicus* türü karideslerde, kontrol grubunun 4. günün sonunda kabul edilemez durumda olduğu, %1'lik laktik asit ve %1'lik asetik asit uygulamalarının 5 gün, %1'lik sitrik asit ve sodyum metabisülfitle uygulama gruplarının ise 6 gün sonunda kabul edilemez derecede kararırığı tespit edilmiştir.

Literatürdeki melanosis verilerinin çalışmamız bulguları ile farklılık göstermesi karides türü, depolama sıcaklığı, ekstrakt çeşidi ve melanosis inhibitörlerinin çeşitliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Melanosis gelişim değerleri arttıkça karidesin renginde koyu renk gözlenmiş olup, bu yüzden melanosis değerleri ve L değerleri arasında uygulama gruplarına göre

orantılı bir ilişki bulunmuştur. Bu değerler arasında korelasyon analizi yapıldığında melanosis gelişim değerleri ve a değerleri arasında yüksek bir korelasyon tespit edilmiştir. Sodyum metabisülfite ile kombine edilmiş uygulama grupları dışındaki ekstrakt gruplarının L değerleri ise yine melanosis gelişim değerleri ile yüksek korelasyon göstermiştir (Çizelge 4.26.).

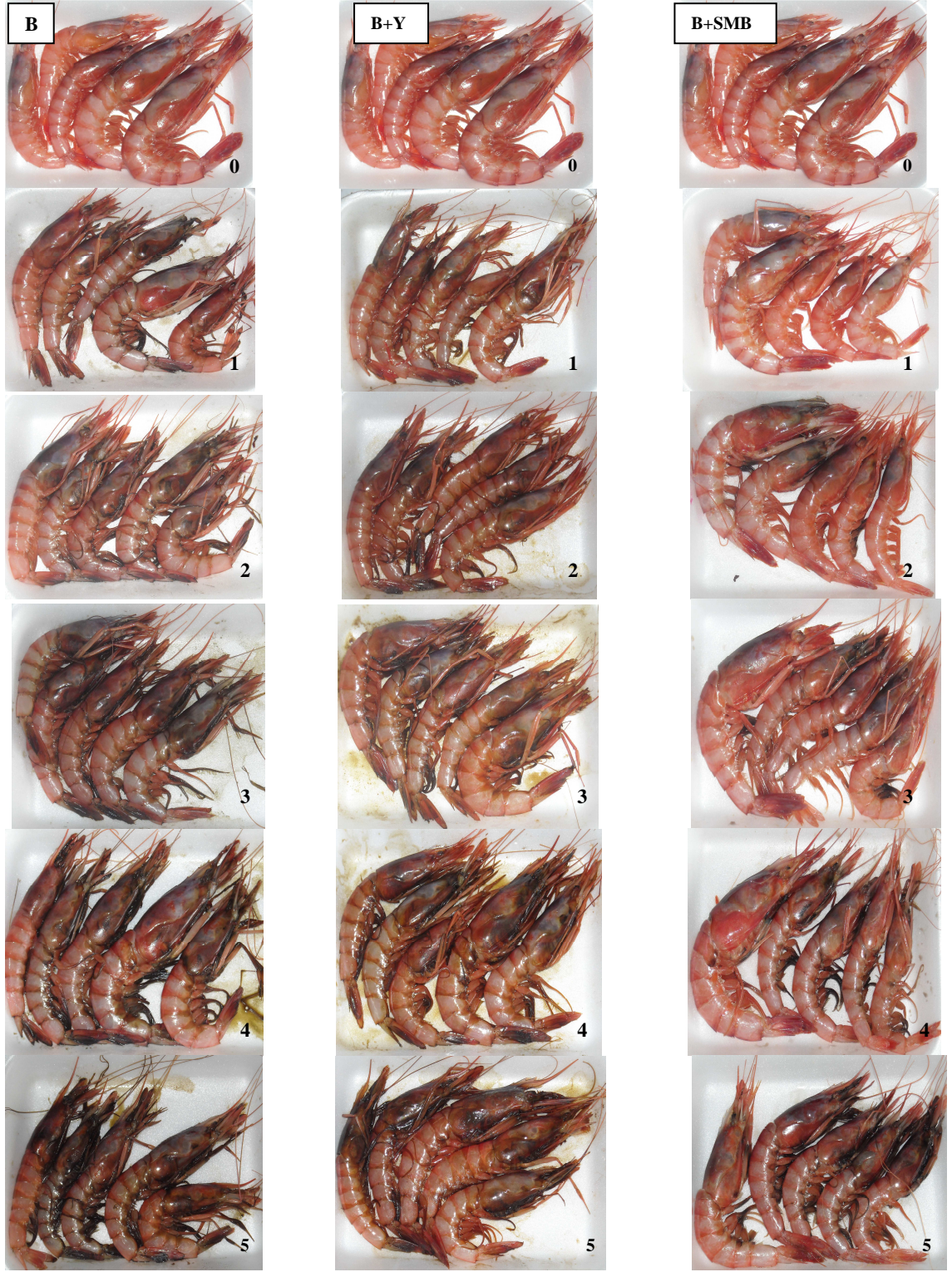
Çizelge 4.26. Melanosis gelişimi ile L ve a değerleri arasındaki korelasyon analizi sonuçları

	<b>L değeri</b>	<b>a değeri</b>
<b>Kontrol</b>	-0.8635	-0.99008
<b>Sodyum metabisülfite</b>	0.0304	-0.96911
<b>Yeşil çay</b>	-0.9408	-0.98714
<b>Biberiye</b>	-0.7544	-0.93034
<b>Biberiye+yeşil çay</b>	-0.9817	-0.94618
<b>Biberiye+sodyum metabisülfite</b>	0.2091	-0.97901
<b>Yeşil çay+sodyum metabisülfite</b>	0.1827	-0.96553
<b>Biberiye+yeşil çay+sodyum metabisülfite</b>	-0.49622	-0.95709



Şekil 4.11. Kontrol, sodyum metabisülfid ve yeşil çay ekstraktı uygulama gruplarına ait depolama süresince melanosis gelişimi

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfidli grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup



Şekil 4.12. Biberiye, biberiye+yeşil çay, biberiye+sodyum metabisülfid uygulama gruplarına ait depolama süresince melanosis gelişimi

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitli grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup



Şekil 4.13. Yeşil çay+sodyum metabisülfid, biberiye+yeşil çay+sodyum metabisülfid uygulama gruplarına ait depolama süresince melanosis gelişimi

K=kontrol; SMB= sodyum metabisülfitli grup; YÇ= yeşil çay ekstraktlı grup; B= biberiye ekstraktlı grup



## 5. SONUÇ

Çalışmamızda kullanılan bitki ekstraktlarının fenolik madde ve antioksidan aktivite değerleri incelenmiş ve yeşil çay ekstraktının antioksidan aktivitesi ve fenolik madde miktarı biberiye ekstraktına göre daha yüksek bulunmuştur.

Kalite kontrol analiz sonuçlarına göre karideslerde kullanılan bitkisel ekstraktlar içerisinde biberiye'nin kalite korunumu üzerinde en etkili ekstrakt olduğu görülmektedir. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında bitki ekstraktları ile sodyum metabisülfite ve kombinasyonlarının uygulandığı grupların TVB-N ve TMA-N değerleri daha düşük değerlerde bulunmuştur. Bitki ekstraktları sodyum metabisülfite uygulamasından daha etkili olmuştur. Bitki ekstraktlarının sodyum metabisülfite ile birlikte uygulanması da kalitenin korunmasında başarılı sonuç vermiştir. Depolama süresince pH, TVB-N ve TMA-N değerleri artış göstermiştir.

Karideslerde önemli bir sorun olan melanosisin geciktirilmesi üzerine sodyum metabisülfite en etkili uygulama olmuştur. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında bitki ekstraktlarının da melanosisin geciktirilmesi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Yeşil çay, biberiye ekstraktından daha etkili bulunmuştur. Bitki ekstraktlarının sodyum metabisülfite ile birlikte kullanılması durumunda etkilerinin daha da arttığı gözlenmiştir.

Sülfite kullanımının sağlık üzerindeki olumsuz etkileri göz önüne alındığında bu çalışmada bitki ekstraktlarının kullanımı ile sodyum metabisülfite gereksiniminin azalacağı sonucuna varılmaktadır. Biberiye ve yeşil çay ekstraktları karideslerde kararmanın geciktirilmesinde alternatif antimelanotik madde olarak kullanılabilir.

Sonuç olarak, karideste kararmayı önleme amacıyla kullanılan birçok yapay ajan vardır. Yapay kimyasalların sağlığa zararlı etkilerinden dolayı son yıllarda araştırmalar doğal antioksidanlar üzerine yoğunlaşmıştır. Karideslerde kararmanın önlenmesinde denenmiş ve daha başka denenecek olan bitkisel ekstraktlar olumsuz sağlık etkileri olduğu bilinen sülfite kullanımına alternatif teşkil edecektir. Bitki ekstraktları sülfite kullanımına olan gereksinimi azaltarak tüketicilerdeki sağlık endişelerini ortadan

## ÖZGEÇMİŞ

Hanife Aydan BÜYÜKBENLİ, 1986 yılında Antalya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya’da tamamladı. Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Eylül ayında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen aynı Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.