

COMU Journal of Marine Sciences and Fisheries

Journal Home-Page: <http://jmsf.dergi.comu.edu.tr> Online Submission: <http://dergipark.org.tr/jmsf>



REVIEW

Stabilization of Frozen Stored Fish Mince

Şebnem Tolasa Yılmaz

Department of Fisheries and Fish Processing Technology, Faculty of Fisheries, Ege University, 35100, Bornova, Izmir, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0002-7061-8960>

Received: 07.02.2023 / Accepted: 09.05.2023 / Published online: 04.07.2023

Key words:

Cryoprotectant
Antioxidant
Oxidation
Frozen storage
Fish mince

Abstract: Today discard and fish species with low economic value as well as by products generated during fish processing are in Turkey and around the world contain protein, fatty acids, vitamins and minerals that are very beneficial for human health. It is possible to evaluate these stocks as a functional food, which cannot be used effectively as human food, with using innovative formulation strategies in the form of cryostabilized minced meat blocks. However oxidation of lipids and proteins especially during frozen storage causes quality losses. Antioxidants are widely used to prevent the lipid oxidation and cryoprotectants to delay protein denaturation. Due to the possible toxicity and carcinogenic effects of synthetic additives, the interest in using natural ingredients is increasing day by day. For this reason it is important to stabilize the minced fish blocks during frozen storage which are processed with natural cryoprotectants and antioxidants.

Anahtar kelimeler:

Kriyoprotektan
Antioksidan
Oksidasyon
Dondurarak muhafaza
Balık kıyması

Dondurarak Depolanan Balık Kıymasının Stabilizasyonu

Öz: Günümüzde, Türkiye’de ve dünya genelinde iskarta ve ekonomik olmayan türler, bunun yanında işleme esnasında ortaya çıkan yan ürünler, insan sağlığı açısından çok faydalı protein, yağ asitleri, vitamin ve mineralleri içermektedir. İnsan gıdası olarak yeterince etkin bir şekilde değerlendirilemeyen bu stokların, soğuk şokuna karşı dayanıklı hale getirilmiş (kriyostabilize edilmiş) kıyma blokları halinde, yenilikçi formülasyon stratejileri ile fonksiyonel gıda olarak değerlendirilmeleri mümkün olmaktadır. Ancak özellikle dondurarak depolama esnasında lipidlerin ve proteinlerin oksidasyonu kalite kayıplarına neden olmaktadır. Antioksidanlar lipid oksidasyonunun engellenmesinde, kriyoprotektanlar ise, protein denatürasyonunun geciktirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentetik katkı maddelerinin olası toksisite ve karsinojenik etkilerinden dolayı, doğal içeriklerin kullanılmasına yönelik ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle antioksidatif ve kriyoprotektif etkiye sahip içeriklerle işlenen balık kıymasının dondurarak depolamadaki kararlılığı önem arz etmektedir.

Giriş

Dünya su ürünleri üretimi 177.8 milyon ton olup, bunun 157.4 milyon tonu insan tüketimi amaçlı, 20.4 milyon tonu ise gıda dışı kullanılmaktadır (Birleşmiş Milletler (BM) Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), 2022). Türkiye’de toplam su ürünleri üretimi 799.851 bin ton olup, bunun 107 bin tonu balık unu ve yağı olarak kullanılmakta, 2.768 bin tonu ise hiç değerlendirilmemektedir (Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK, 2022).

Dünyada ve ülkemizde hala hedef dışı avcılık türleri ve ekonomik olmayan türlerin avcılığı yapılmakta olup, bu türlerin sahip olduğu boy, kemiksi yapı, lezzet, görünüş ve tekstürel özellikler tüketicilerin olumsuz etkilenmelerine neden olmaktadır. Bunun yanında diğer su ürünlerinin işlenmeleri esnasında türe göre değişmekle birlikte oldukça yüksek oranda işleme yan ürünleri açığa

çıkılmaktadır. Herbir türün kendine has kompozisyonu, şekli, boyutu farklı olmakla birlikte genel olarak %15-20 kırıntı et açığa çıkmaktadır (Martínez-Alvarez vd., 2015). Yan ürünlerin, bitki gübresi, hayvan yemi, katma değerli gıdalar ve spesifik maddeler olarak değerlendirilmeleri mümkün olmaktadır. Gübre olarak değerlendirilmeleri düşük ekonomik değerli olurken, katma değerli gıda ve spesifik maddeler olarak değerlendirilmesi yüksek ekonomik değere sahip olmaktadır. Bu ekonomik olmayan türlerin ve işleme yan ürünlerinin etkin bir şekilde yeniden yapılandırılmış katma değeri yüksek ürünler olarak değerlendirilmeleri önem arz etmektedir. Bu nedenle bu işleme yan ürünlerinin kullanılabilmesi için, yeni teknolojilerin geliştirilmesi ve endüstrinin sürdürülebilirliği önem taşımaktadır. Balık kıyması, formüle edilerek yeniden yapılandırılan ürünlerin

*Corresponding author: sebnem.tolasa@ege.edu.tr

hazırlanmasında, tekstürel modifikasyonun sağlanması açısından çok ideal bir ham materyaldir. Dondurularak depolanan su ürünlerinde özellikle surimi ve balık kıymasında, lipid oksidasyonunun ve protein denatürasyonunun engellenmesinde veya geciktirilmesinde antioksidanlar ve kriyoprotektanlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lipid oksidasyonunun engellenmesinde veya geciktirilmesinde, toksisite ve karsinojenik etkilerinden dolayı sentetik antioksidanların yerine doğal antioksidanların kullanımı ve yine protein denatürasyonunun geciktirilmesinde, şekerin sağlık üzerindeki negatif etkilerinden dolayı sakaroz ve sorbitol gibi ticari olarak kullanılan katkı maddelerinin yerine alternatif kriyoprotektanların kullanımı hergeçen gün yoğun ilgi görmektedir. Bu nedenle yeniden formüle edilen kıyma temelli ürünlerin üretiminde doğal içeriklerin keşfi ve bunların fiziko-kimyasal kalite üzerindeki etkilerinin araştırılması önem arz etmektedir.

Balık kıyması üretimi

Balık kıyması, kemikleri ve kılçıklarından arındırılarak kıyılmış, yıkanmamış balık eti olarak ifade edilmektedir. Yüksek kabul edilebilir nitelikteki kıyma temelli ürünlerin geliştirilmesi, mekaniksel olarak kemiksi yapılarından arındırılarak, yıkama işlemi uygulanmamış balık kıymasının dondurarak depolama kararlılığının sağlanması ile mümkün olmaktadır. Yıkama işlemi uygulanmamış balık kıyması surimi gibi diğer ara materyallere kıyasla, balık kasına ait tüm proteinleri ve biyomolekülleri içermesi nedeniyle besinsel (suda çözünür vitaminler, proteinler, mineraller, yağlar) ve fonksiyonel açıdan (etsi tekstür) avantajlar sağlamaktadır. Buna ilaveten yıkama işlemi gibi herhangi bir ara işlem uygulanmadığı için, verim de daha yüksek olmaktadır. Kıyma temelli ürünlerin üretiminde iki temel unsurun; balık kıymasının kriyostabilizasyonu ve formülasyonunun sağlanması önem arz etmektedir.

Ticari olarak balık kıymasının hazırlanmasında kalite açısından bazı önemli olan unsurlar dikkate alınmalıdır. Balık kıymasının kalitesi, üreme dönemi öncesi ve sonrasına göre de değişim göstermektedir. Bu dönemdeki balıklar, beslenme dönemindeki balıklara kıyasla, yüksek nem içeriğine ve buna bağlı olarak daha düşük yağ ve protein içeriğine sahip olmaktadır.

Aynı zamanda kemiksi yapıların yoğunluğu da kalitede etkili olmaktadır. Daha az kemik içeren türlerin fonksiyonel özellikleri de daha yüksek olmaktadır. Mekaniksel olarak kıyma işleminde önemli olan, tür bazlı işlemin uygulanmasıdır. Morina gibi gadoid türlerinde baş ve iç organ ile birlikte kemiksi yapının çıkarımı, levrek gibi küçük boyutlu orta su türlerinde baş ve iç organ çıkarımı ve uskumru gibi pelajik yağlı türlerden, koyu etlerin mekaniksel olarak ayrımının sağlanarak, son kıymada kan ve iç organ içeriğinin minimize edilmesi ve kriyostabilizasyonun sağlanması gerekmektedir. Bu türlerde fileto çıkarımı ve 3 mm gözenek açıklığı (pul ve kemik parçalarının uzaklaştırılması için) önem arz etmektedir. Enzimatik ve oksidatif reaksiyonların kontrolü

için materyaller ve ortam sıcaklığının 10 °C'nin altında tutulması önem arz etmektedir (Lee, 2011).

Dondurarak depolanan balık kıymasının lipid ve proteinlerinde meydana gelen kalite değişimleri

Su ürünleri sahip oldukları yüksek omega-3 içeriği ve elzem amino asitler açısından oldukça değerli bir besin kaynağıdır. Ancak uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitleri (ω -3 PUFA), hem pigmentler ve demir, bakır gibi metaller balık kasını lipid oksidasyonuna maruz bırakan önemli faktörlerdir. Balık lipidlerinin oksidasyona maruz kalması, sadece ransidite (acılaşma) ve lezzet kaybına neden olmakla kalmayıp, aynı zamanda besinsel değerde kayba ve toksik olan ikincil lipid oksidasyon ürünlerinin oluşumu ile güvenlik açısından da problemlere neden olmaktadır. Bununla birlikte, lipid oksidasyon ürünleri ile proteinler, amino asitler, vitaminler ve kolesterol gibi balık kasındaki bileşenler arasında meydana gelen reaksiyonlar, bozulmalara ve arzu edilmeyen değişikliklere neden olmaktadır. Lipid oksidasyonu sonucu oluşan serbest radikallerin, proteinleri oksitleme potansiyeline sahip olduğu ve kas proteinleriyle reaksiyona girdiği bilinmektedir (Li ve King, 1999). Bu reaksiyonlar, genel kalite kayıplarının yanında, besinsel değerde de kayıplara neden olmaktadır (Nikoo ve Benjakul, 2015). Bu kapsamda balık kıymasının kalitesi, sahip olduğu besinsel değere, renge, lezzete, fonksiyonel özelliklere (su bağlama, kohezyon-adhezyon, emülsifikasyon, yağ absorblama, lezzet bağlama, vizkozite ve çözünürlük) ve taze materyalin başlangıç tazeliğine göre değişiklik göstermektedir (Lee, 2011).

Balık kıymasından hazırlanan ürünlerin lezzeti, sahip oldukları serbest amino asit içeriğine, nükleotitlere, üre gibi karakteristik bileşenlerin varlığına, yağ orijinli uçucu bileşenlerin varlığına, lipid oksidasyonunun gelişimine ve ısıtma işlemi esnasında oluşan maylard reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin varlığına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Dondurma ve dondurarak depolama, kalitenin korunması açısından önemli teknolojilerdendir. Bu teknolojiye her ne kadar mikrobiyal bozulma etkili bir şekilde kontrol altına alınsa da, su ürünlerinin uzun süreli dondurularak muhafazası, depolama esnasındaki sıcaklık dalgalanmaları, tekrar eden dondurma-çözündürme işlemleri, protein ve lipid oksidasyonu gibi kimyasal bozulmaları durduramaz ve enzimatik reaksiyonların ilerlemesine bağlı olarak, fiziksel ve biyokimyasal değişimler meydana gelir (Jiang vd., 1987, Matsumoto, 1979, Suzuki, 1981, Lian vd., 2000, Andersen ve Jorgensen, 2004, Benjakul ve Visessanguan, 2011, Nikoo vd., 2014, Nikoo vd., 2015., Nikoo vd., 2016).

Dondurma ve dondurarak depolama esnasında lipidlerde meydana gelen değişimler

Çoklu doymamış yağ asitlerince zengin olan türlerin, mekaniksel kıyma işlemine maruz kalması, dondurarak depolama esnasında balık kıymasını oksidatif ransiditeye karşı hassas hale getirmektedir. Yıkamamış balık kıyması demir, bakır gibi pro-oksidatif bileşenleri bünyesinde

bulundurur ve hem proteinler, geçiş metalleri gibi pro-oksidanlar parçalanmış olan çeşitli hücreler organellerden serbest bırakılabilir ve dağılıbilir. Kıyım işlemi, balık etinin yüzey alanının genişleyerek hücre yapısının bozulmasına, doku yağlarının atmosferik oksijene maruz kalmasına ve kıyım esnasında ısının yükselmesinden dolayı, balık dokusunun kararsız hale gelerek oksidasyonu tetiklemesine ve bu nedenle de, filetoya kıyasla mikrobiyal ve kimyasal bozulmalara karşı daha fazla hassas olmasına neden olmaktadır. Lipid hidroperoksitleri, pro-oksidatif geçiş ve metal iyonları arasındaki etkileşim lipid oksidasyonunu teşvik ederek, aşırı serbest radikal oluşumuna neden olur (Lee, 2011, Liu vd., 2014). Aynı zamanda balık kasında mevcut olan ve çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu başlatan lipoksigenazın, prooksidan ve hemoglobinin serbest kalmasına neden olarak ransitiden sorumlu olan uçucu bileşenlerin oluşumunun hızlanmasına neden olduğu bilinmektedir (Undeland, 1998, Medina, vd., 1999; Saeed ve Howell, 2001). Bu sebeple kıyım işlemi düşük sıcaklıklarda ve mümkün olan en erken dönemde ve kısa sürede gerçekleştirilmeli ve kıyım işleminden hemen sonra derhal tür bazında gerekli antioksidan ve kriyoprotektanların ilave edilerek, dondurarak muhafazaya alınması önem arz etmektedir.

Dondurma ve dondurarak depolama esnasında proteinlerde meydana gelen değişimler

Dondurma ve dondurarak depolama balık kasında, miyofibriler proteinlerin denatürasyonu ve agregasyonu dahil olmak üzere bir dizi kalite değişimlerine yol açar. Kas proteinlerindeki ciddi değişiklikler nedeniyle, kasın tekstürü değişime uğrar ve bu değişimler, denatürasyon-agregasyon olarak adlandırılır (Dyer, 1951; Sikorski vd., 1976; Sikorski, 1978, Matsumoto, 1979; Shenouda, 1980; Jiang ve Lee, 1985, Jiang, (1987)'de alıntıldığı gibi). Bu süreçte balık proteinlerinin değişimi genellikle proteinlerin kısmi dehidrasyonu, donmamış fazda tuz konsantrasyonunda bir artış ve lipidlerin, serbest yağ asitlerinin ve/veya lipid oksidasyon ürünlerinin proteinlerle etkileşimi ve trimetilamin oksitdimetilazın (TMAO-az) etkisi ile ilişkilidir (Benjakul ve Visessanguan, 2011). Proteinlerin, serbest radikal saldırıları için ana hedef olduğu bilinmektedir (Davies, 2005). Fe (II) veya Cu (I) ve oksijen gibi geçiş metallerinin varlığı, çok çeşitli metal katalizli oksidasyon sistemleri, proteinlerin amino asit kalıntılarını oksitleyebilmektedir. Değişimlerin bir çoğu miyosin-aktomyosin sisteminde meydana gelmektedir (Sikorski vd., 1976). Uzun süreli donmuş depolamada proteinler özellikle de miyozin, oksidasyona ve denatürasyona oldukça meyillidir (Medina ve Pazos, 2010). Buz kristallerinin oluşumu, suyun osmatik olarak uzaklaşması ve hidrofobik etkileşimler, balık proteininin donma kaynaklı denatürasyonunun başlıca nedenleri olarak kabul edilir. Balık kasında en fazla miktarda bulunan protein miyofibriler proteindir ve toplam proteinin yaklaşık % 65-75 ini oluşturur. Dondurarak depolama esnasında, balık kasındaki miyofibriler proteinler, yüksek moleküler ağırlıklı polimerler halinde toplanmaktadır (Jiang vd.,

1987). -18°C' de uzun süreli depolanan balık etinin sertlik, kuruluk, sıklık ve çignenebilirlik değerlerinde belirli bir artış görülmektedir. Özellikle miyosin ağırlıklı olmak üzere miyofibriler proteinlerin çözünürlüğünde azalmaya, kas liflerinin ATP kaynaklı kasılmalarının kaybolmasına, miyosin ATP-az aktivitesinin düşmesine neden olmaktadır (Benjakul ve Visessanguan, 2011).

Suyun çoğunluğu miyofibriler filamentler arasındaki boşluklarda bulunurlar ve miyofibriler proteinler su tutma kapasitesi gibi fonksiyonel özellikler açısından çok büyük öneme sahiptir. Bazı biyokimyasal özellikler ve pH, iyonik kuvvet, kasın kasılma derecesi gibi biyofiziksel faktörler etin su tutma kapasitesine etki ederler (Bertram vd., 2007). Dondurarak depolama esnasında gelişen tekstürel sertlik, buz kristallerinin oluşumunun kas dokusuna zarar vermesi gibi gelişen çeşitli mekanizmalar, doku yapısının bozulması, etin su tutma kapasitesini, lezzet ve tekstürel değişimlerini hızlandırmaktadır (Yoon vd., 1991). Taze materyalin ve kıymanın uzun süre buzda veya dondurularak depolanması sonucunda meydana gelen protein oksidasyonu, miyosin denatürasyonuna, miyofibriler proteinlerin çapraz bağlanmalarına ve agregasyonuna neden olarak, protein çözünürlüğü, jel oluşturma kabiliyeti, emülsiyon oluşturma ve su bağlama kapasitesi, su tutma kapasitesi, pişirme ve damlama kaybı, viskozite, tekstürel özellikler gibi fonksiyonel özelliklerini kaybetmelerine ve özellikle de duyuusal ve besinsel özelliklerde arzu edilmeyen bazı kalite değişimlere neden olurlar.

Dondurarak depolanan balık kıymasının lipid ve proteinlerindeki kalite değişimlerinin antioksidatif/kriyoprotektif özellikteki maddeler ile kontrol altına alınması

Dondurarak depolama esnasında su ürünlerinde, özellikle balık kıymasında meydana gelen lipid oksidasyonu ve protein denatürasyonunu geciktirmek ve/veya engellemek amaçlı antioksidanlar ve kriyoprotektanların kullanımı, arzu edilmeyen bu kalite değişimlerini minimize edebilmektedir (Lee ve Lian, 2001; Nikoo vd., 2015).

Kriyoprotektanlar, dondurarak depolamada ürünün tekstüründe, tadında, aromasında ve rengine oluşabilecek kalite kayıplarını engellemek ve raf ömrünü artırmak amacıyla dondurma aşamasından önce gıdalara katılan; hücreler donma hasarını engelleyerek miyofibriler proteinlerin denatürasyonunu ve agregasyonunu minimize eden katkı maddeleridir. (MacDonald vd., 1996; Mathew ve Prakash, 2007; Walayat vd., 2022). Kriyoprotektanlar, suyun yüzey gerilimini ve aynı zamanda bağlı suyu artırarak proteinleri, donma kaynaklı denatürasyona karşı koryucu etki göstermektedir. Bu sayede kriyoprotektanlar su moleküllerinin, proteinlerden çekilmesini geciktirerek, proteinleri stabilize ederler. Dondurma ve dondurarak depolamada suyun göçü, su-protein ve protein-protein kompleksinde, hidrojen bağlarının dağılımıyla ilişkilidir. Kriyoprotektanlar proteinlerin fonksiyonel gruplarına bağlanarak, miyofibriler proteinleri stabilize etmekte ve tekstürel kalite kaybına neden olan çapraz bağlanmaları

önleyerek, proteinlerin fonksiyonel ve yapısal özelliklerini korumalarına yardımcı olmaktadır. Çapraz bağlanmadan sorumlu olan Ca^{2+} iyonlarını şelatlayarak uzaklaşmasını sağlamakta ve tekstürel sertliği minimize etmektedirler. Aktin ve miyozin kompleksinden miyozini serbest bırakarak su bağlamaya yardımcı olmaktadır. Stabilize edici etki, kriyoprotektanların, proteinin molekülü içindeki hidrofobik etkileşimleri güçlendirme etkisinden de kaynaklanmaktadır (Benjakul ve Visessanguan, 2011). Böylelikle, her bir protein molekülü hidratlı kriyoprotektan molekülü ile kaplanır ve bu sayede proteinlerin hidrasyonu artarken, agregasyonu azalır (Mathew ve Prakash, 2007).

Gıda endüstrisinde, miyofibriler proteinlerde donma kaynaklı meydana gelen denatürasyonu engellemek amaçlı ticari düzeyde farklı oranlarda kullanılan birçok kimyasal, (amino asitler, şekerler, sorbitol, metil amonyum bileşenleri gibi şeker alkoller, polidekstroz, laktitol, maltodekstrin, litesse, sodium laktat, trehaloz, antifiriz proteinler, fosfatlar ve türevleri) kriyoprotektan olarak kullanılmaktadır. (Nielsen ve Pigott, 1994; Walayat vd., 2022). Bu antifiriz ajanlar, dondurarak depolamada, pH'yı ayarlama (artırmak), iyonik kuvveti artırma, Ca ve Mg iyonlarını şelatlama ve miyosin ve aktinin ayrılmalarını sağlama gibi işlev görerek, vizkoziteyi düşürmekte, suyun tutulmasını artırmakta ve proteinin stabilizasyonunu sağlamaktadırlar (Okazaki ve Kimura, 2014).

Kriyoprotektanların seçimi, kullanıldıkları gıdadaki etkinliklerine, ekonomik olmalarına ve maylardaki reaksiyonuna neden olma eğilimlerinin düşük oluşlarına göre seçilmektedirler. Kriyoprotektanların, koruyucu etkisi, dondurarak depolama periyotlarından, veya bir kaç kez dondurma-çözündürme siklusundan sonra, Ca^{2+} -ATP-az aktivitesi, yüzey hidrofobikliği, sülfidril ve disülfid bağ içeriği, su tutma kapasitesi, ifade edilebilir nem, tuzda çözünebilir protein içeriği, jel kuvveti, tekstür ve donmamış su içeriği gibi denatürasyon indekslerine göre değerlendirilir (Nikoo vd., 2016, Jenkelunas ve Li-Chan, 2018).

Arzu edilmeyen tekstür değişimlerini ve dondurma-çözündürme kayıplarını minimize etmek amaçlı, yıkanmamış balık kıymasının, doğal kriyoprotektif maddelerle kriyostabilize edilmesi (soğuk şokuna karşı koruyucu etki sağlaması), yeniden formüle edilmiş kıyma temelli ürünlerin geliştirilmesi açısından potansiyel bir avantajdır (Lee, 2011).

Günümüzde hala daha miyofibriler proteinlerin stabilize edilmeleri amaçlı alternatif kriyoprotektanlar ve karışımlarının kriyostabilize edici özelliklerinin tespit edilmesine karşı yoğun bir ilgi mevcuttur (Walayat vd., 2022). Dondurulan deniz ürünlerinin kalitelerinin korunmasında sakaroz ve sorbitol, ticari olarak kullanılan en yaygın kriyoprotektanlardandır, ancak tatlı olmalarından dolayı, tüketiciler tarafından tercih edilmediği için, tatlılığı azaltacak doğal kriyoprotektanların kullanımına olan ilgi giderek artmaktadır (Cheung vd., 2009, Nikoo ve Benjakul, (2015)'de alıntılı olduğu gibi).

Karbonhidratlar, proteinler ve peptitler, gıda hidrokolloidleri olup, kriyoprotektan olarak bir çok işlenmiş gıdanın fonksiyonel ve yapısal kararlılıklarında önemli role sahiptir. Protein karbonhidrat etkileşimleri, işlenmiş balık eti gibi içeriklerin ana maddesinin protein olduğu durumlarda fonksiyonel özellikleri geliştirebilmektedir. Nişastalar; tekstürel özelliklerin geliştirilmesinde ve dayanıklılığın artırılmasında, gamlar; tekstürel ve mekaniksel özelliklerin geliştirilmesinde, yüksek hidrofilik özellikteki konjak glukomannan (KGM) jelleşme, tekstürel özellikleri geliştirme, yüksek su absorblama, buz kristallerinin oluşumunu engelleme, proteinleri dondurarak depolamada denatürasyon/agregasyona karşı korumada (Zhang vd., 2016) karragenan, tekstürel özellikleri ve dayanıklılığı geliştirmekte, lifler de, jelleşme, tekstürel ve mekaniksel özelliklerin geliştirilmesinde kriyoprotektan olarak kullanılmaktadırlar (Sánchez-Alonso vd., 2007; Cardoso vd., 2007; Walayat vd., (2022)'de alıntılı olduğu gibi).

Şeker temelli kriyoprotektanlara olası bir alternatif, ekonomik olmayan türlerden ve işleme yan ürünlerinden elde edilen proteinlerdir (Jenkelunas ve Li-Chan, 2018). Balık kıyması, surimi gibi farklı gıda sistemlerinde, su ürünlerinden elde edilen peptitlerin, donma kaynaklı kas proteinlerde meydana gelen denatürasyonu, ticari kriyoprotektanlara kıyasla etkin bir şekilde engelleyerek, kriyoprotektif etki gösterdikleri bildirilmektedir. Örneğin denizel kaynaklı jelatin ve protein hidrolizatlarının, deniz ürünlerinin dondurarak depolanmaları sürecinde ve dondurma-çözündürme esnasında doğal aktomiyosin proteinlerinde (Korzeniowska vd., 2013) ve surimide (Khan vd., 2003; Kittiphattanabawon, vd., 2012; Limpisophon vd., 2015), aynı zamanda balık kıymasında (Cheung vd., 2009; Mueller ve Liceaga, 2016; Nikoo vd., 2015, Jenkelunas and Li-Chan, (2018)'de alıntılı olduğu gibi) meydana gelen kalite kayıplarını, ticari kriyoprotektanlara kıyasla etkin bir şekilde minimize ederek, kriyoprotektif etki gösterdikleri bildirilmektedir. Yüksek orandaki hidrofilik amino asit açısından zengin olan protein hidrolizatındaki peptitlerin, suyu bağlayabildiği ve buz formuna dönüşecek olan suyun göçünü azaltma etkisi gösterdiğini bildirmektedir (Harnedy ve FitzGerald, 2012; Kim ve Wijesekara, 2010; Samaranyaka ve Li-Chan, 2011, Karnjanapratum ve Benjakul, 2015, Nikoo ve Benjakul, (2015)'de alıntılı olduğu gibi). Bu sayede dondurarak depolamada, proteinlerin yapısal stabilizasyonu sağlanmaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, gıda proteinlerinin hidrolizinden elde edilen peptitlerin, kriyoprotektif özelliklerinin yanında aynı zamanda, sentetik fenollere alternatif olarak iyi bir antioksidan kaynağı (Aluko, 2015; Kim ve Wijesekara, 2010; Olsen vd., 2014; Pangestuti ve Kim, 2013; Shahidi ve Ambigaipalan, 2015; Harnedy ve FitzGerald, 2012; Mills, Stanton vd., 2011, Nikoo ve Benjakul, (2015)'de alıntılı olduğu gibi) olduğunu da göstermektedir. Bu nedenle deniz ürünlerinden elde edilen peptitlerin, ticari antioksidan ve kriyoprotektanlara alternatif, iki işlevi aynı anda gerçekleştiren doğal, güvenli

katkı maddeleri olarak, gıda sistemlerinin kalitesinin korunmasında kullanılabileceği bildirilmektedir.

Su bağlama özelliğine sahip denizel kaynaklı olmayan proteinler de doğal kriyoprotektan/antioksidan özellikte olup, dondurarak depolama esnasında su ürünlerini oksidasyona ve denatürasyona karşı koruyucu etki göstermektedirler. Süt protein konsantresi, soya protein konsantresi gibi balık kası içermeyen suda çözülebilir proteinlerin balık kıymasına ilavesi, dondurarak depolama esnasında adeta suda çözünen sarkoplazmik proteinler gibi davranarak, tekstürel sertliğe karşı koruyucu etki sağlamaktadır (Yoon vd., 1991). Süt protein konsantresi (SPK), arzu edilen lezzet gelişimini, balıksı kokunun maskelenmesini ve tekstürel gelişimi sağlayan doğal antioksidan özelliğe sahip bir kriyoprotektandır. Dondurulmuş balık kıymasının fonksiyonel özellikleri, kriyoprotektan özelliğe sahip süt protein konsantresininin (SPK) derhal kıymaya ilave işlemi ile geliştirilebilmekte ve balık kas proteinlerinin denatürasyonunun kontrol altına alınabilmesi mümkün olabilmektedir. Balık kıymasına ilave edilen süt protein konsantresi buz kristallerinin oluşumuna neden olan serbest suyun miktarını azaltarak, homojen ve eşit düzeyde buz kristallerinin oluşumuna izin vermekte ve miyofibrillerin arasında sarkoplazmik boşlukları doldurarak, miyofibriller arasındaki çapraz bağlanmaların yoğunluğunu engellemektedir. Bu sayede, balık kıymasının dondurarak depolanması esnasında, etteki su tutma kapasitesinin artırılması ve tekstürel sertliğin önlenmesi sağlanabilmektedir (Lee, 2011; Yoon vd., 1991).

Tartışma ve Sonuç

Su ürünleri sektöründe işleme teknolojilerinden arta kalan yan ürünler, yeterince değerlendirilemeyen ekonomik değeri olmayan ıskarta türler, aynı zamanda aşırı avcılık günümüzün en büyük sorunlarından biridir. Bu mevcut kaynakların en etkin bir şekilde değerlendirilebilmesinde, işleme teknolojisi büyük bir fırsat sunmaktadır. Bu sebeple tür bazında elde edilen kıymaların fiziksel/duyusal özelliklerinin ve dondurarak depolama dayanıklılıklarının incelenerek, uygun formülasyon stratejilerinin geliştirilmesi, yeni kıyma temelli ürünlerin endüstriye kazandırılması açısından önem arz etmektedir. Bu bağlamda, su ürünlerinden veya diğer gıda kaynaklarından üretilen, farklı işlevselliklere ve biyoaktivitelere sahip alternatif doğal kriyoprotektan ve antioksidan maddelerin araştırılmasına ve bunların gıdada kullanımlarının incelenmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Etik Onay

Bu çalışma için etik kurul onayına gerek yoktur.

Kaynaklar

Aluko, R. (2015). Amino acids, peptides, and proteins as antioxidants for food preservation. In F. Shahidi (Ed.), *Handbook of antioxidants for food preservation* (pp. 105–140). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

- Andersen, C. M., & Jørgensen, B. (2004). On the relation between water pools and water holding capacity in cod muscle. *Journal of Aquatic Food Products Technology*, 13, 13–23. doi: 10.1300/J030v13n01_03
- Benjakul, S., & Visessanguan, W. (2011). Impacts of freezing and frozen storage on quality changes of seafoods. In Sakamon Devahastin (Ed.), *Physicochemical Aspects Of Food Engineering And Processing* (pp. 283–306). CRC Press. Woodhead Publishing Limited.
- Bertram, H. C., Kristensen, M., Stdal, H., Baron, C.P., Young, J.F., & Andersen, H.J. (2007). Does oxidation affect the water functionality of myofibrillar proteins? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 2342–2348. doi:10.1021/jf0625353
- Cardoso, C., Mendes, R., & Nunes, M. L. (2007). Effect of Transglutaminase and Carrageenan on Restructured Fish Products Containing Dietary Fibres. *International Journal of Food Science and Technology*, 2007, 42, 1257–1264. doi: 10.1111/j.1365-2621.2006.01231.x
- Cheung, I. W. Y., Liceaga, A. M., & Li-Chan, E. C. Y. (2009). Pacific hake (*Merluccius productus*) hydrolysates as cryoprotective agents in frozen pacific cod fillet mince. *Journal of Food Science*, 74, C588–C594. doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01307.x
- Cheung, I. W. Y., Liceaga, A. M., & Li-Chan, E. C. Y. (2009). Pacific hake (*Merluccius productus*) hydrolysates as cryoprotective agents in frozen Pacific cod fillet mince. *Journal of Food Science*, 74, 588–594. doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01307.x
- Davies, M.J. (2005). The oxidative environment and protein damage. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1703, 93– 109. doi:10.1016/j.bbapap.2004.08.007
- Dyer, W. J. (1951). Protein denaturation in frozen and stored fish. *Journal of Food Science*, 16, 522. doi:10.1111/j.1365-2621.1951.tb17416.x
- FAO (2022). Food and Agriculture Organization of the United Nations. The State of World Fisheries and Aquaculture 2022. fao.org/3/cc0461en/cc0461enpdf.
- Harnedy, P. A., & Fitz Gerald, R. J. (2012). Bioactive peptides from marine processing waste and shellfish: A review. *Journal of Functional Foods*, 4, 6–24. doi:10.1016/j.jff.2011.09.001
- Undeland, I., Ekstrand, B. & Lingnert, H. (1998). Lipid oxidation in minced herring (*Clupea harengus*) during frozen storage. Effect of washing and precooking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2319–2328. doi:10.1021/jf9707795
- Jenkelunas, P.J., & Li-Chan, E.C.Y. (2018). Production and assessment of Pacific hake (*Merluccius productus*) hydrolysates as cryoprotectants for frozen fish mince.

- Food Chemistry*, 239, 535–543.
doi: 10.1016/j.foodchem.2017.06.148
- Jiang, S. T., & Lee, T. C. J. (1985). Changes in free amino acids and protein denaturation of fish muscle during frozen storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33 (5), 839–844.
doi: 10.1021/jf00065a018
- Jiang, S.T., Tsao, C.Y. & Lee, T.C. (1987). Effect of Free Amino Acids on the Denaturation of Mackerel Myofibrillar Proteins in Vitro during Frozen Storage at -20 °C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35, 28–33. doi: 10.1021/jf00073a007
- Karnjanapratum, S., & Benjakul, S. (2015). Cryoprotective and antioxidative effects of gelatin hydrolysate from unicorn leatherjacket skin. *International Journal Of Refrigeration*, 4 9, 6 9 -7 8. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2014.09.016
- Khan, M. A. A., Hossain, M. A., Hara, K., Osatomi, K., Ishihara, T., & Nozaki, Y. (2003). Effect of enzymatic fish-scrap protein hydrolysate on gel-forming ability and denaturation of lizard fish *Saurida wanieso* surimi during frozen storage. *Fisheries Science*, 69, 1271–1280. doi:10.1111/j.0919-9268.2003.00755.x
- Kim, S., & Wijesekara, I. (2010). Development and biological activities of marine derived bioactive peptides: A review. *Journal of Functional Foods*, 2, 1–9. doi: 10.1016/j.jff.2010.01.003
- Kittiphattanabawon, P., Benjakul, S., Visessaguan, W., & Shahidi, F. (2012). Cryoprotective effect of gelatin hydrolysate from blacktip shark skin on surimi subjected to different freeze-thaw cycles. *LWT-Food Science and Technology*, 47, 437–442.
doi: 10.1016/j.lwt.2012.02.003
- Korzeniowska, M., Cheung, I. W. Y., & Li-Chan, E. C. Y. (2013). Effects of fish protein hydrolysate and freeze-thaw treatment on physicochemical and gel properties of natural actomyosin from Pacific cod. *Food Chemistry*, 138, 1967–1975.
doi:10.1016/j.foodchem.2012.09.150
- Lee, C.M. & Lian, P. (2001). Application of a surimi-fish mince blend in fish cake and kamaboko products. Paper given at International Symposium on More Efficient Utilization of Fish and Fisheries Products, Kyoto, Japan, 7-10 October 2001
- Lee, C. M. (2011). Fish mince: Cryostabilization and product formulation. In: Handbook of Seafood Quality, Safety and Health Applications. Alasalvar, C., Shahidi, F., Miyashita, K., and Wanasundara, U. (Eds.). Oxford, United Kingdom: Wiley-Blackwell. pp. 156–170.
- Li, S. J., & King, A. J. (1999). Structural changes of rabbit myosin subfragment 1 altered by malonaldehyde, a byproduct of lipid oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3124–3129.
doi: 10.1021/jf990028y
- Lian, P., Lee, C.M, & Hufnagel, L. (2000). Physicochemical properties of frozen red hake (*Urophycis chuss*) mince as affected by cryoprotective ingredients. *Journal of Food Science*, 65, 1117–1123.
doi: 10.1111/j.1365-2621.2000.tb10249.x
- Limpisophon, K., Iguchi, H., Tanaka, M., Suzuki, T., Okazaki, E., & Saito, T. (2015). Cryoprotective effect of gelatin hydrolysate from shark skin on denaturation of frozen surimi compared with that from bovine skin. *Fisheries Science*, 81, 383–392.
doi: 10.1007/s12562-014-0844-5
- Liu, Q., Chan, Q., Kong, B., Han, J., & He, X. (2014). The influence of superchilling and cryoprotectants on protein oxidation and structural changes in the myofibrillar proteins of common carp (*Cyprinus carpio*) surimi. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, (57) 2, 603–611.
doi: 10.1016/j.lwt.2014.02.023
- Martínez-Alvarez O., Chamorro S., Brenes A. (2015). Protein hydrolysates from animal processing by-products as a source of bioactive molecules with interest in animal feeding: A review. *Food Research International*, 2015;73:204–212.
doi: 10.1016/j.foodres.2015.04.005.
- Mathew, S., & Prakash, V. (2007). Changes in Structural and Functional Attributes of Fish Mince Proteins in Presence of Cosolvent During Frozen Storage. *International Journal of Food Properties*, 10, 47–59.
doi: 10.1080/10942910600684252
- Matsumoto, J. J. (1979). In *Proteins at Low Temperature*; Fennema, O., Ed.; ACS Symposium Series 180; American Chemical Society: Washington, DC, 205–224.
- Medina, I., Saeed, S. & Howell, N. (1999). Enzymatic oxidative activity in sardine (*Sardina pilchardus*) and herring (*Clupea harengus*) during chilling and correlation with quality. *European Food Research Technology*, 210, 34–38. doi:10.1007/s002170050528
- Medina, I., & Pazos, M. (2010). Oxidation and protection of fish. In E. Decker, R. Elias, & D. J. McClements (Eds.), *Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications* (pp. 91–120). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Mills, S., Stanton, C., Hill, C., & Ross, R. P. (2011). New developments and applications of bacteriocins and peptides in foods. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2, 299–329.
doi:10.1146/annurev-food-022510-133721
- Mueller, J. P., & Liceaga, A. M. (2016). Characterization and cryoprotection of invasive silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) protein hydrolysates. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 25, 131–143. doi:10.1080/10498850.2013.832452
- Nielsen, R., & PIGOTT, G. (1994). Gel Strength Increased in Low-Grade Heat-Set Surimi with Blended

- Phosphates. *Journal of Food Science.*, 59, 246–250. doi:10.1111/j.1365-2621.1994.tb06940.x
- Nikoo, M., Benjakul, S., Ehsani, A., Li, J., Wu, F., YanG, N., Xu, B., Jin, Z., Xu, X. (2014). Antioxidant and cryoprotective effects of a tetrapeptide isolated from Amur sturgeon skin gelatin. *Journal of Functional Foods* (7), 609–620. doi:10.1016/j.jff.2013.12.024.
- Nikoo, M., Benjakul, S., & Xu, X. (2015). Antioxidant and cryoprotective effects of Amur sturgeon skin gelatin hydrolysate in unwashed fish mince. *Food Chemistry*, 181, 295–303. doi:10.1016/j.foodchem.2015.02.095
- Nikoo, M., Benjakul, S., Xu, X. (2015). Antioxidant and cryoprotective effects of Amur sturgeon skin gelatin hydrolysate in unwashed fish mince. *Food Chemistry*, 181, 295–303. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.02.095
- Nikoo, M., & Benjakul, S. (2015). Potential application of seafood-derived peptides as bifunctional ingredients, antioxidant-cryoprotectant: A review. *Journal of Functional Foods*, 19, 753–764. doi:10.1016/j.jff.2015.10.014
- Nikoo, M., Benjakul, S., & Rahmanifarah, K. (2016). Hydrolysates from marine sources as cryoprotective substances in seafoods and seafood products. *Trends in Food Science & Technology*, 57, 40–51. doi:10.1016/j.tifs.2016.09.001
- Olsen, R. L., Toppe, J., & Karunasagar, I. (2014). Challenges and realistic opportunities in the use of by-products from processing of fish and shellfish. *Trends in Food Science & Technology*, 36, 144–151. doi:10.1016/j.tifs.2014.01.007
- Okazaki, E., & Kimura, I. (2014). Frozen surimi and surimi-based products. In I. S. Boziaris (Ed.), *Seafood processing: Technology, quality and safety* (pp. 209–235). West Sussex: JohnWiley & Sons, Ltd.
- Pangestuti, R., & Kim, S. K. (2013). Marine bioactive peptide sources: Critical points and the potential for new therapeutics. In S.-K. Kim (Ed.), *Marine proteins and peptides: Biological activities and applications* (pp. 533–544). West Sussex: JohnWiley & Sons, Ltd.
- Saeed, S., & Howell, N.K. (2001). 12-Lipoxygenase activity in the muscle tissue of Atlantic mackerel (*scomber scombrus*) and its prevention by antioxidants. *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, 81, 745–750. doi:10.1002/jsfa.878
- Shahidi, F., & Ambigaipalan, P. (2015). Novel functional food ingredients from marine sources. *Current Opinion in Food Science*, 2, 123–129. doi:10.1016/j.cofs.2014.12.009
- Samaranayaka, A. P. G., & Li-Chan, E. C. Y. (2011). Food-derived peptidic antioxidants: A review of their production, assessment and potential applications. *Journal of Functional Foods*, 3, 229–254. doi:10.1016/j.jff.2011.05.006
- Sánchez-Alonso, I., Haji-Maleki, R. & Borderias, A. J. (2007). Wheat Fiber as a Functional Ingredient in Restructured Fish Products. *Food Chemistry*, 100, 1037–1043. doi:10.1016/j.foodchem.2005.09.090
- Shenouda, S. Y. K. (1980). Theories of protein denaturation during frozen storage of fish flesh. *Advances in Food Research.*, 26, 275–311. doi:10.1016/S0065 2628(08)60320-1
- Sikorski, Z.; Olley, J.; Kostuch, S. (1976). Protein changes in frozen fish. CRC. *Critical Review Food Science and Nutrition*, 8, 97. doi:10.1080/10408397609527218
- Sikorski, Z. Int. J. Refrig. (1978). Protein changes in muscle foods due to freezing and frozen storage. *International Journal of Refrigeration*, 1 (3). 173–180. doi:10.1016/0140-7007(78)90094-4
- TÜİK, 2022. Su Ürünleri İstatistikleri <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=97&locale=tr> (Erişim tarihi: 01.07.2022)
- Suzuki, T. (1981). In *Fish and Krill Proteins, Processing Technology*; Applied Science: London, pp 1-56. doi: 10.1007/978-94-011-6743-7_1
- Walayat, N., Xiong, H., Xiong, Z., Moreno, H.M., Nawaz, A., Niaz, N., & Randhawa, M.A. (2022). Role of Cryoprotectants in Surimi and Factors Affecting Surimi Gel Properties: a review. *Food Reviews International*, 38 (6), 1103–1122. doi:10.1080/87559129.2020.1768403
- Yoon, K.S., Lee, C.M. & Hufnagel, L.A. (1991). Effect of washing on the texture and microstructure of frozen fish mince. *Journal of Food Science*, 56, 294–298. doi:10.1111/j.1365-2621.1991.tb05265.x
- Zhang, T., Li, Z., Wang, Y., Xue, Y. & Xue, C. (2016). Effects of Konjac Glucomannan on Heat-induced Changes of Physicochemical and Structural Properties of Surimi Gels. *Food Research International*, 83, 152–161. doi:10.1016/j.foodres.2016.03.007