

تغییرات شیمیایی و حسی ماهی سفید (*Rutilus frisii kutum*) طی نگهداری به حالت انجماد (-18°C)

مهدی خرمگاه، مسعود رضائی *

گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
(تاریخ دریافت: ۸۷/۱۱/۶ تاریخ پذیرش: ۸۹/۳/۲۳)

چکیده

تغییرات شاخص های شیمیایی (پراکسید PV، شاخص اسید تیوباریتوریک TBA، اسید چرب آزاد FFA و مجموع بازهای نیتروژنی فرار TVB-N)، به همراه خواص حسی (بافت، ظاهر عمومی و چشم) ماهی سفید دریای خزر (*Rutilus frisii kutum*) طی ۶ ماه نگهداری به حالت انجماد (-18°C) مورد بررسی قرار گرفت. میزان پراکسید تا ماه سوم افزایش، و بعد از آن کاهش یافت ($P<0/05$). مقادیر TBA و FFA در طول زمان نگهداری افزایش یافت ($P<0/05$). میزان TVB-N از یک الگوی مشخص پیروی نکرد ولی در مجموع یک افزایش را طی زمان نگهداری نشان داد ($P<0/05$). هیچ یک از شاخص های ارزیابی شیمیایی از حد قابل پذیرش فراتر نرفت. ارزیابی حسی نیز نتایج ارزیابی شیمیایی را تأیید کرد. نتایج این مطالعه نشان داد ماهی سفید طی ۶ ماه نگهداری در فریزر دارای کیفیت قابل قبولی می باشد.

کلید واژگان: ماهی سفید، نگهداری به حالت انجماد، تغییرات شیمیایی، خواص حسی

۱- مقدمه

۲- مواد و روش کار

۲-۱- ماهی و مواد

ماهی سفید (*Rutilus frisii kutum*) مورد مطالعه به تعداد ۲۱ عدد، در دی ماه ۸۶ به صورت کاملاً تازه از بازار ماهی فروشان محمود آباد تهیه شد. میانگین وزن و طول ماهیان به ترتیب ۶۰۰ گرم و ۳۹۰ میلی‌متر بود. ماهیان در جعبه های حاوی یخ قرار گرفته و در کوتاه ترین زمان به آزمایشگاه شیلات دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی تربیت مدرس (محل انجام آزمایش) منتقل شدند. پس از انتقال نمونه های ماهی با آب قابل شرب شستشو داده شدند. پس از عملیات فلس کنی، قطع باله و تخلیه امعا و احشا ۶ عدد ماهی برای انجام آزمایشات ماه صفر جدا شدند. بقیه ماهیان به صورت جداگانه در نایلون های فریزر قرار گرفته و در داخل فریزر (18°C) قرار داده شد. در نمونه برداری های بعدی (ماه ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶) تعداد تکرار برای هر تیمار ۳ عدد بوده و نمونه گوشت از بخش های مختلف ماهیان هموزن و مورد استفاده قرار گرفت.

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده (یدید پتاسیم، تیوسولفات سدیم، تری کلرو استیک اسید، تولوئن، کرینات پتاسیم، متانول، کلروفرم، سود، اتانول، اسید استیک، ۱- بوتانل، معرف TBA، معرف فنل فتالین، معرف نشاسته، کاغذ صافی بدون خاکستر، کلرید سدیم) از شرکت مرک^۱ خریداری شد.

۲-۲- آنالیز شیمیایی

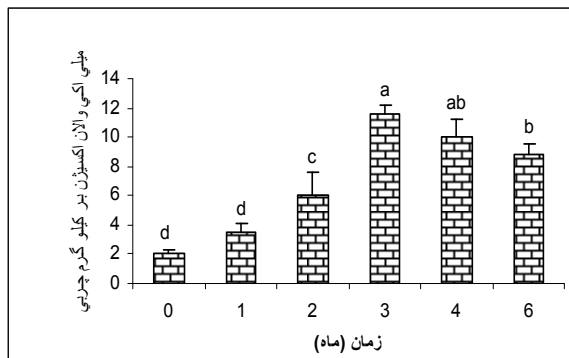
میزان پراکسید گوشت ماهی به روش آگان^۲ و همکاران [۸] تعیین و به صورت میلی اکی والان اکسیژن بر کیلوگرم چربی بیان شد. شاخص TBA (اسید تیوباربیتریک) به روش رنگ سنجی با دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین و به صورت میلی گرم مالون آلدئید بر کیلوگرم بافت بیان گردید [۹]. مقادیر اسیدهای چرب آزاد به روش آگان و همکاران [۸] اندازه گیری و بر حسب درصد اسید اولئیک بیان شد. مجموع بازهای نیتروژنی فرار با روش گولاس و کونتومیناس [۱۰] اندازه گیری شد و به صورت میلی گرم در صد گرم گوشت ماهی بیان شد.

ماهی سفید (*Rutilus frisii kutum*) یکی از ماهیان با ارزش شیلاتی در سواحل ایرانی دریای خزر می باشد که طی سالهای اخیر هر ساله بیش از ۵۰ درصد صید ماهیان استخوانی دریای خزر را به خود اختصاص داده است [۱]. صرف نظر از اهمیت حیاتی پروتئین ها و دارا بودن سایر مواد آلی و معدنی، لذیذ بودن گوشت این ماهی سبب گردیده است تا از اقبال خوبی جهت تغذیه و مصارف انسانی بر خوردار باشد. با توجه محدودیت فصل صید و پراکندگی محل مصرف ماهی تکنیک های متفاوتی جهت حفظ کیفیت این ماهی بکار می رود که یکی از معمول ترین راه های آن استفاده از فریزرهای خانگی می باشد. انجماد ماهی یکی از بهترین راه های نگهداری است [۲، ۳]. انجماد در مقایسه با روشهای سنتی مانند شور کردن، دود دادن و خشک کردن از مزایای بیشتری برخوردار است زیرا در این روش کمترین تغییر در محصول ایجاد می شود [۴].

هرچند نگهداری ماهی به حالت منجمد می تواند مانع ضایعات میکروبی شود، ولی در حین نگهداری ماهی، کیفیت آن در نتیجه فاکتورهای متعدد کاهش می یابد که یکی از این فاکتورها اکسیداسیون اسیدهای چرب چند غیراشباع می باشد که بو و مزه غیر متعارف تولید می کند. این تغییرات در حین هیدرولیز و اکسیداسیون چربی ها اتفاق می افتد که عامل مهم برای پیشرفت تندشدگی و دنا توره شدن پروتئین و تغییرات بافتی است [۵، ۶]. ترکیبات فرار حاصل از شکسته شدن، واکنش اکسیداسیون و واکنش هیدرولیتیک چربی ها (هیدرو پراکسیدها، آلدئیدها، کتون ها، اسیدهای چرب و ...) بو، طعم، رنگ، بافت، ارزش غذایی و به طور کلی کیفیت را دستخوش تغییر کرده و باعث عدم مطلوبیت مصرف کنندگان این منبع مهم غذایی می شود [۷].

با توجه به حجم بالای صید ماهی سفید و مصرف آن در طول سال، روند تغییرات کیفی این ماهی طی نگهداری به حالت انجماد مورد بررسی قرار گرفت.

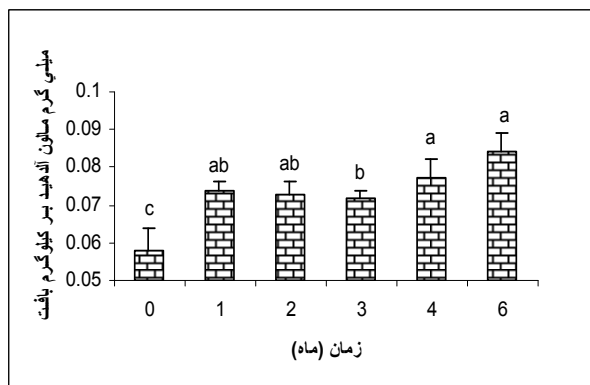
1. Merck
2. Egan



نمودار ۱ تغییرات میزان پراکسید ماهی سفید حین نگهداری به

حالت انجماد

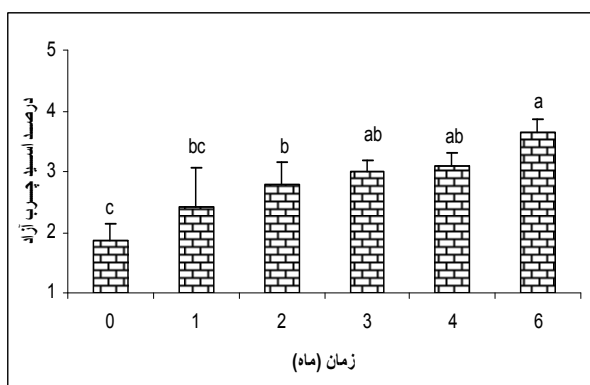
حروف کوچک در نمودار نشان دهنده اختلاف معنی دار در سطح $p < 0.05$ می باشد.



نمودار ۲ تغییرات شاخص TBA ماهی سفید حین نگهداری به

حالت انجماد

حروف کوچک در نمودار نشان دهنده اختلاف معنی دار در سطح $p < 0.05$ می باشد.



نمودار ۳ تغییرات درصد اسیدهای چرب آزاد ماهی سفید حین

نگهداری به حالت

حروف کوچک در نمودار نشان دهنده اختلاف معنی دار در سطح $p < 0.05$ می باشد.

۳-۲- ارزیابی حسی

ارزیابی حسی از طریق ۵ داور نیمه آموزش دیده از دانشجویان کارشناسی ارشد و دکتری رشته شیلات دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. در هر مرحله از آزمایش برای هر تیمار از ۳ عدد ماهی سفید استفاده شد. پارامترهای حسی مورد آزمون شامل بافت، ظاهر عمومی و رنگ چشم ماهی بود که طبق روش لین و مورسی [۱۱] انجام پذیرفت.

۴-۲- تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری داده های حاصله با نرم افزار SPSS انجام پذیرفت. ابتدا بررسی نرمال بودن داده ها با استفاده از آزمون کولموگراف-اسمیرنوف^۱ و همگنی واریانس داده ها با آزمون لون^۲ انجام گردید. روش تجزیه واریانس یک طرفه^۳ جهت بررسی وجود یا عدم وجود اختلاف معنی دار در سطح ۵ درصد بین مقادیر حاصل از هر یک از شاخص های شیمیایی در زمانهای ۰، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ ماه نگهداری به کار رفت. برای پیدا نمودن اختلاف معنی دار در بین نتایج حاصل از آزمون های حسی ماهیان مورد آزمایش از آزمون کوروسکال-والیس^۴ و آزمون من ویتنی^۵ استفاده گردید. برای به دست آوردن ارتباط بین شاخص های اندازه گیری شده با زمان نگهداری از آزمون همبستگی دوگانه استفاده شد.

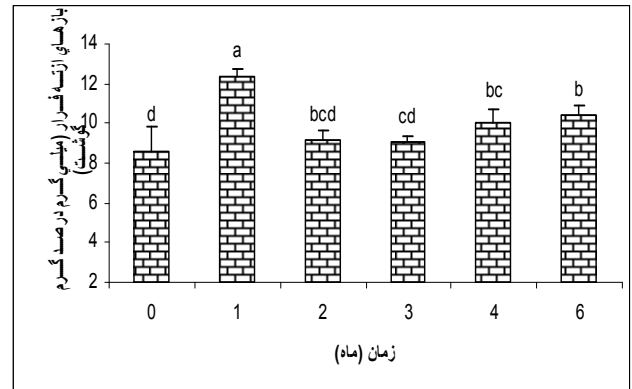
۳- نتایج

تغییرات مقادیر پراکسید، شاخص TBA، اسیدهای چرب آزاد و بازهای نیتروژنی فرار به ترتیب در نمودارهای شماره ۱ و ۲ و ۳ و ۴ مشاهده می شود. مقدار پراکسید تا ماه سوم افزایش و بعد از آن اندکی کاهش یافت. مقادیر TBA و FFA در طول دوره نگهداری افزایش نشان داد. تغییرات مقادیر TVB-N هر چند از الگوی مشخصی پیروی نکرده است، ولی در مجموع یک افزایش کلی را طی زمان نگهداری در فریزر نشان داد.

1. Kolomogorav – Smirnov
2. Leven
3. one way-ANOVA
4. Test Kruskal – Wallis
5. Mann – Whitney Test

جدول ۲ ضریب همبستگی شاخص های شیمیایی و حسی با

زمان نگهداری	
شاخص	همبستگی
FFA	۰/۸۶**
PV	۰/۷۱**
TBA	۰/۷۵**
TVB-N	۰/۰۹
بافت	۰/۸۸**
ظاهر عمومی	۰/۸۸**
چشم	۰/۷۶**



نمودار ۴ تغییرات بازهای ازته فرار ماهی سفید حین نگهداری به

حالت انجماد

حروف کوچک در نمودار نشان دهنده اختلاف معنی دار در سطح $p < 0.05$ می باشد.

۴- بحث

۴-۱- اکسیداسیون چربی

فاکتور محدود کننده خیلی مهم در نگهداری ماهیان به صورت منجمد، اکسیداسیون چربی های ذخیره شده در بافت های ماهیچه ای می باشد [۱۲]. در مرحله اول اکسیداسیون، به واسطه اتصال اکسیژن به باند دوگانه اسیدهای چرب غیراشباع پراکسیدها شکل می گیرند. از آنجا که پراکسیدها ترکیبات بدون طعم و بو می باشند، نمی توانند به وسیله مصرف کنندگان مشخص شوند. ولی این ترکیبات سبب به وجود آمدن ترکیبات ثانویه مثل آلدئیدها و کتون ها می شوند که سبب تشخیص تند شدن اکسیداسیونی می شوند [۱۳].

میزان پراکسید با افزایش زمان تا ماه سوم ماندگاری، افزایش یافته و سپس کاهش می یابد. همان طور که القزار و همکاران [۱۴] بیان کردند، کاهش میزان اکسیداسیون اولیه به دلیل تجزیه هیدروپراکسید می باشد که منجر به تولید محصولات اکسیداسیون ثانویه می شود.

همان طور که بیان شد تجزیه پراکسید منجر به تولید ترکیبات ثانویه اکسیداسیون چربی می شود. یکی از این ترکیبات ثانویه نام مالون آلدئید، با TBA واکنش می دهد. از این رو اندازه گیری TBA بر پایه طیف سنجی مالون آلدئید روش معمولی برای ارزیابی اکسیداسیون چربی مواد غذایی می باشد [۱۴، ۱۵].

تغییرات حسی ماهی سفید طی ۶ ماه نگهداری به حالت انجماد در جدول شماره ۱ آمده است. مطابق جدول امتیاز همه شاخص های ارزیابی حسی طی نگهداری به حالت انجماد افزایش نشان دادند.

مقادیر همبستگی دوگانه بین شاخص های شیمیایی و حسی با زمان نگهداری به همراه سطح احتمال آنها در جدول شماره ۲ مشاهده می شود. تمام شاخص های مورد سنجش، بجز TVB-N همبستگی معنی داری با زمان نگهداری نشان دادند.

جدول ۱ تغییرات حسی ماهی سفید شکم خالی طی ۶ ماه

نگهداری به حالت انجماد

	۶	۴	۳	۲	۱	۰
امتیاز بافت	۲/۵۵±۰/۵۴ ^d	۱/۸۳±۰/۴ ^c	۱/۳±۰/۴۸ ^b	۱/۱۲±۰/۲۳ ^b	۰/۵±۰/۵۴ ^a	±۰/۰ ^a
امتیاز ظاهر عمومی	۲/۵±۰/۵۴ ^d	۱/۶۶±۰/۵۱ ^c	۱/۴±۰/۵۱ ^c	۰/۷۵±۰/۴۶ ^b	±۰/۰ ^a	±۰/۰ ^a
امتیاز چشم	۱/۳۳±۰/۵۱ ^b	۱/۳۳±۰/۵۱ ^b	۱/۱±۰/۳۱ ^b	۱/۰±۰/۰ ^b	±۰/۰ ^a	±۰/۰ ^a

حروف کوچک در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی دار در سطح $p < 0.05$ می باشد.

اکسید) باعث افزایش TMA (تری متیل آمین) و DMA (دی متیل آمین) شدند.

بر اساس مقدار TVB-N، لودورف و مییر^۳ [۲۱] و لانگ^۴ [۲۲] ماهی و فرآورده‌های آن را به صورت زیر طبقه بندی کردند: تا ۳۰ mg / ۱۰۰g کیفیت خوب، تا ۳۵ mg / ۱۰۰g محدودیت پذیرش و بالای ۱۰۰ g / ۳۵ mg فاسد. همچنین کونل^۵ [۲۳]، ۱۵-۲۰ mg / ۱۰۰g TVB-N را به عنوان کیفیت خوب و ۵۰ mg / ۱۰۰g را فاسد در نظر گرفت.

اگرچه در مطالعه حاضر مقدار TVB-N در انتهای دوره نگهداری افزایش یافت اما مقادیر آن بر اساس طبقه بندی هر دو گروه محققین در محدوده کیفیت بالا بود. مطالعاتی که بر روی ماهیان سی باس (*Dicentrachus labrax*) [۱۳] و آبی ماهی (*Pomatomus saltator*) انجام شد، نیز نشان داد نمونه‌ها پس از ۹ ماه نگهداری در فریزر به لحاظ TVB-N کیفیت بالایی داشتند.

۴-۴- ارزیابی حسی

در میان روشهای مختلف تعیین کیفیت، ارزیابی حسی هنوز رضایت بخش ترین روش برای رسیدن به این هدف است. روشهای حسی سریع و ساده هستند و بلافاصله داده های کیفی را پیش بینی می کنند [۱۹].

همه شاخص های ارزیابی حسی در طول زمان نگهداری در فریزر به طور معنی داری افزایش یافتند ($p < 0/05$). ارزیابی حسی نتایج آنالیزهای شیمیایی را تایید کرد و بر اساس آن ماهی از کیفیت عالی در ماه صفر (نمره ۰) به کیفیت قابل پذیرش در ماه ششم (نمره ۲/۵ - ۲) تغییر یافت.

۵- منابع

[1] Abdolmalaki, Sh. And Ghaninezhad D., 2007. Stock assessment of the Caspian Sea kutum (*Rutilus frisii kutum*) Iranian coastal waters of the Caspian Sea. Iranian Scientific Fisheries Journal. 16: 102-113.

3. Ludorf and Meyer
4. Lang
5. Conell

در این مطالعه به طوریکه بسیاری از مطالعات نشان داد [۹، ۱۶، ۱۷] میزان شاخص TBA طی نگهداری به حالت انجماد افزایش یافت که نشان دهنده اکسیداسیون چربی و پیشرفت کاهش کیفیت است. اوزیورت و همکاران [۱۳] مقادیر تا ۰/۳ میلی گرم مالون آلدهید بر ۱۰۰ گرم گوشت را محدوده قابل پذیرش خواندند. بنابراین در طول این مطالعه، مقادیر TBA از محدوده قابل پذیرش خیلی کمتر بود.

۴-۲- هیدرولیز چربی

میزان اسید چرب آزاد، طی نگهداری به حالت انجماد افزایش نشان داد و رابطه خطی خیلی خوبی بین میزان FFA با زمان نگهداری به دست آمد ($r^2 = 0/86$). این نتیجه موافق با مطالعات قبلی می باشد که افزایش قابل توجه مکانیسم های هیدرولیز چربی را در انواع مختلف ماهیان در طول دوره نگهداری به حالت انجماد تشریح می کند [۱۷، ۱۸].

تشکیل FFA به تنهایی باعث کاهش ارزش تغذیه ای نمی شود، با این وجود ارزیابی آن در بررسی فساد در ماهی مهم می باشد [۲]. [۱۸]. علت این امر اثر پراکسیدانی FFA بر مواد لیپیدی بیان شده است و بر پایه اثر کاتالیکی گروه کربوکسیل بر تشکیل رادیکال-های آزاد بواسطه تجزیه هیدروپراکسید می باشد. به علاوه FFA در مقایسه با مولکول های چربی بزرگتر (یعنی تری گلیسرید و فسفولیپید) دارای اندازه مولکولی کوچکتری بوده و سرعت اکسیداسیون آن بیشتر است [۱۸]. همچنین محصولات هیدرولیز چربی می تواند در دنا توره شدن پروتئین نقش داشته باشند [۹].

۴-۳- مجموع بازهای نیتروژنی فرار (TVB-N)

در مطالعه حاضر مقادیر TVB-N افزایش اندکی را با زمان نگهداری نشان داد. این نتیجه قابل انتظار بود زیرا TVB-N عمدتاً در اثر فساد باکتریایی بوجود می آید [۱۰، ۱۹]. از آنجا که انجماد مانع فعالیت باکتریایی می شود [۹]، انتظار می رود مانع افزایش TVB-N شود. افزایش کمی که در مقدار TVB-N مشاهده شد، همانطور که اوزیورت و همکاران^۱ [۱۳] و سیمونیدو و همکاران^۲ [۲۰] بیان کردند، به دلیل آنزیم هایی می باشد که در دمای پایین هنوز باقی مانده و با تجزیه TMAO (تری متیل آمین

1. Ozyurt et al
2. Simeonidou et al

- captured at different fishing seasons. *International journal of food science and Technology*, 42: 887-893.
- [14] Alghazeer, R., Saeed, S. and Howell, N. K., 2008. Aldehyde formation in frozen mackerel (*Scomber scombrus*) in the presence and absence of instant green tea. *Food Chemistry*, 108: 801–810
- [15] Ladikos, D. and Lougovois, V., 1999. Lipid oxidation in muscle foods: A review. *Food Chemistry*, 35: 295–314.
- [16] Aubourg, S., Lehmann, I. and Gallardo J., 2002. Effect of previous chilled storage on rancidity development in frozen horse mackerel (*Trachurus trachurus*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82: 1764-1771.
- [17] Aubourg, S., Rey-Mansilla, M. and Sotelo, C., 1999. Differential lipid damage in various muscle zones of frozen hake (*Merluccius merluccius*). *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 208: 189–193.
- [18] Losada, V., Barros-Velazques, J. and Aubourg, S., 2007. Rancidity development in frozen fish: Influence of slurry ice as preliminary chilling treatment. *LWT*, 40(6): 991-999
- [19] Connell, J. J., 1975. *Control of fish quality*. Surrey: Fishing News (Books).
- [20] Simeonidou, S., Govaris, A. and Varelziz, K., 1997. Effect of frozen storage on the quality of whole fish and fillets of horse mackerel (*Trachurus trachurus*) and Mediterranean hake (*Merluccius mediterraneus*). *Zeitschrift für Lebensmittel. Untersuchung und Forschung*, 204, 405–410.
- [21] Ludorf, W. and Meyer, V., 1973. *Fische und Fischerzeugnisse*. Berlin. Und Hamburg: Paul Parey Verlag, 309p.
- [22] Lang, K., 1983. Der fluchtige basenstickstoff (TVB-N) bei im Binnenland in den verkehr gebrachten frischen seefischen. 11. Mitteilung. *Archiv für Lebensmittelhygiene*, 34, 7–10.
- [23] Connell, J. J., 1990. Methods of assessing and selecting for quality. In *Control of fish quality* (3rd ed., pp.122–150). Oxford: Fishing News Books.
- [24] Varlik, C. and Gokoglu, N., 1991. Dondurulmuş lüfer (*Pomatomus saltator*)'in raf ömrünün belirlenmesi. *Istanbul Su Ürünleri Dergisi*, 1: 107–112.
- [2] Lugasia, A., Losadab V., Hovari, J., Lebovicsa, V., Jakoczic, I., Aubourg, S., 2007. Effect of pre-soaking whole pelagic fish in a plant extract on sensory and biochemical changes during subsequent frozen storage. *LWT*. 40: 930- 936.
- [3] Badii, F. and Howell, N. K., 2002. Changes in the texture and structure of cod and haddock fillets during frozen storage. *Food Hydrocolloids*, 16: 313-319
- [4] Razavi-Shirazi H., 2006. *Seafood Technology processing science* (2). Naghshe mehr publication, page 123-131
- [5] Saeed, S., and Howell, N. K., 2002. Effect of lipid oxidation and frozen storage on muscle proteins of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82: 579-586.
- [6] Aubourg, S., 1999. Lipid damage detection during the frozen storage of an underutilized fish species. *Food Research International*, 32: 497-502.
- [7] Sakanaka, S., Tachibana, Y. and Okada, Y., 2005. Preparation and antioxidant properties of extracts of Japanese Persimmon leaf tea (Kakinoha-cha). *Food Chemistry*, 89(4): 569-575.
- [8] Egan, H., Krik, R. S., Sawyer, R., 1997. *Pearsons Chemical Analysis of Foods* .9(edn), pp. 609-634.
- [9] Natseba, A., Lwalinda, I., Kakura, E., Muyanja, C. K. and Muyonga, J. H., 2005. Effect of pre-freezing icing duration on quality changes in frozen Nile perch (*Lates niloticus*). *Food Research International*, 38: 469-474.
- [10] Goulas, A. E. and Kontominas, M. G., 2005. Effect of salting and smoking-method on the keeping quality of chub mackerel (*Scomber japonicus*): biochemical and sensory attributes. *Food Chemistry*, 93: 511–520.
- [11] Lin D., Morrissey M. T., 1994. Iced Storage Characteristics of Northern Squawfish (*Ptychocheilus foregoneness*). *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 3: 25- 43.
- [12] Pearson A. M., Gray J. J., Wolzak A. M. and Horenstein N. A., 1983. Safety implications of oxidized lipids in muscle foods. *Food Techniques*, 37, 121.
- [13] Ozyurt G., Polat A., Tokur B., 2007. Chemical and sensory changes in frozen (-18 ° C) wild sea bass (*Dicentrarchus labrax*)

Chemical and sensory changes of kutum (*Rutilus frisii kutum*) during frozen storage (-18 ° C)

Khorrangah M., Rezaei, M. *

Dept. of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
(Received:87/11/6 Accepted: 89/3/23)

Change in chemical deterioration index (peroxide value, PV; thiobarbituric acid index, TBA; free fatty acids, FFA; total volatile basic nitrogen, TVB-N) and sensory properties (texture, general appearance and eye) of kutum (*Rutilus frisii kutum*) during 6 months frozen storage (-18 ° C) was investigated. PV were increased until month 3, then decreased ($P<0/05$). During storage period the amount of TBA and FFA increased ($P<0/05$). TVB-N value did not follow a regular pattern but on the whole increased during storage period. None of the chemical quality parameters exceeded the acceptability limits. These results were supported by the results of sensory analyses. Results of this study showed that kutum has acceptable quality during 6 month frozen storage.

Key word: kutum, chemical changes, sensory properties, frozen storage

*Corresponding Author E-Mail address: rezai_ma@modares.ac.ir