

## ارزیابی کیفی چربی ماهی کیلکای آنچوی (*Clupeonella engrauliformis*) طی نگهداری انجماد در دماهای مختلف

مسعود رضائی<sup>۱</sup>، محمد علی سحری<sup>۲</sup> و سهراب معینی<sup>۳</sup>

### چکیده

در کیلکای آنچوی بلافاصله پس از صید و طی نگهداری به صورت منجمد در دو برودت ۱۸- و ۳۰- درجه سانتی‌گراد طی ۸ ماه (۲، ۴، ۶ و ۸)، شاخص‌های کیفی از جمله مقادیر رطوبت، چربی کل، عدد پراکسید، اسیدهای چرب آزاد، آهن هم، اسید نیوباریتوریک، چربی خثی و فسفولپید تعیین شد. هم‌چنین ترکیب اسیدهای چرب و تغییرات ممکن نیز بررسی گردید. نتایج آماری نشان داد نمونه‌های ماهی نگهداری شده در هر دو دما، از نظر مقادیر پر اکسید، چربی خثی و اسیدهای چرب آزاد افزایش معنی دار و مقادیر چربی کل، فسفولپید، آهن هم، ترکیب اسیدهای چرب چند غیر اشباعی (PUFA) (Poly unsaturated fatty acid) و امگا-۳ کاهش معنی‌داری در دوره نگهداری دارد ( $P < 0/05$ ). بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های آماری، چربی در دمای ۳۰- درجه سانتی‌گراد از کیفیت بهتری برخوردار بود. هم‌چنین مشخص شد که شاخص آهن می‌تواند توسط آزمون مؤلفه‌های اصلی (PCA) (Principal control analysis) با شاخص‌های کیفی مهم نظیر (PUFA) و امگا-۳ گروه بندی شود.

واژه‌های کلیدی: کیلکای آنچوی، نگهداری در انجماد، فساد اکسیداتیو و هیدرولیتیک، آهن هم، PUFA، امگا-۳

### مقدمه

می‌باشد. انجماد ماهی با تشکیل کریستال‌های یخ، سبب افزایش غلظت نمک و ترکیبات آلی (تغییرات pH) در فاز مایع گردیده که در نتیجه ممکن است پروتئین‌های عضله دهیدراته و دناتوره شده و یا غشاهای سلولی تخریب گردند. در بسیاری از گونه‌های ماهی، تری متیل آمین اکسید توسط آنزیم تری متیل آمین اکسیداز به فرمالدئید و دی متیل آمین تجزیه می‌شود (۲۳).

انجماد، مهم‌ترین روش نگهداری محصولات دریایی می‌باشد (۲۵). با این وجود، ادامه فرایندهای اکسیداسیونی و هیدرولیز چربی ماهی‌ها، باعث بروز تغییرات ناخواسته‌ای در دوره انجماد و در نتیجه کاهش کیفیت محصول می‌شوند (۳ و ۱۶). میزان این تغییرات متأثر از نحوه انجماد، دمای نگهداری و نوسانات دمایی

۱. استادیار شیلات، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

۲. دانشیار علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳. دانشیار علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران، کرج

چربی ماهی کیلکای آنچوی در حین انجماد در دو دمای ۱۸- و ۳۰- درجه سانتی‌گراد است.

## مواد و روش‌ها

### ماهی

ماهی کیلکا در فواصل حدود ۱۱ کیلومتری اسکله صیادی بابلسر (از بنادر دریای مازندران) بوسیله صید شبانه یک شناور صیادی در مهرماه ۱۳۸۰ تهیه گردید. ماهیان صید شده با آب سرد دریا (Chilled sea water) (نسبت ماهی، یخ، آب دریا به ترتیب ۶۰:۲۵:۱۵) خنک شده و سپس به محل اسکله انتقال و از آنجا به کارخانه فراوری و بسته بندی کیان خزر (برای هر تیمار دمایی ۴۰ بسته یک کیلوگرمی در ظروف پلی اتیلنی در بسته) حمل گردیدند. در محل کارخانه، ماهی‌ها بسته بندی شده و در تونل انجماد (نوع تماسی با جریان هوای سرد و برودت ۳۵- درجه سانتی‌گراد) در مدت ۴ ساعت منجمد گردید. تعدادی از بسته‌های ماهی جهت بررسی عوامل و شاخص‌های شیمیایی به صورت تازه بلافاصله به آزمایشگاه انتقال داده شده و بسته‌های دیگر نیز به طور تصادفی در سردخانه‌های ۱۸- و ۳۰- درجه سانتی‌گراد توزیع گردید. نمونه‌ها در فواصل زمانی دو ماهه از سردخانه خارج و جهت مقایسه شاخص‌های کیفیت مورد آزمایش قرار گرفت.

### بررسی شیمیایی

آزمایش‌های شیمیایی در اداره کل آزمایشگاه‌های غذا و دارو وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی انجام گرفته و مواد شیمیایی مورد استفاده نیز از شرکت مرک آلمان با بالاترین درجه خلوص تهیه شد.

مقدار رطوبت از اختلاف وزن گوشت چرخ شده و همگن ماهی قبل و بعد از ۴ ساعت نگهداری در دمای ۱۰۵°C مشخص شد (۱). چربی کل به روش بلای و دایر (۶) استخراج و مقدار آن محاسبه گردید. مقدار اسیدهای چرب آزاد (Free fatty acid = FFA)، پراکسید (Peroxide value = PV) و

اکسیداسیون چربی در ماهی، علاوه بر تغییرات طعم و بو، با مجموعه دیگری از تغییرات نیز همراه است. علاوه بر تندی اکسیداتیو، نوع دیگری از تندی تحت عنوان تندی هیدرولیتیک وجود دارد که نخستین مرحله آن، شکسته شدن تری گلیسرید به اسیدهای چرب و گلیسرول است و این عمل ممکن است در اثر لیپازهای میکروبی یا لیپازهای با منشأ داخلی ایجاد گردد. بعضی از میکروارگانیزم‌ها دارای لیپوکسیدازهایی هستند که واکنش بین زنجیر اسید چرب و اکسیژن را فعال می‌سازد. ادامه این واکنش‌ها در مراحل بعد منجر به تولید ترکیباتی مانند آلدئیدها و کتون‌ها می‌گردد که طعم خاص تندی چربی‌ها به دلیل وجود همین ترکیبات است (۱۳). به عبارت دیگر پیشرفت پدیده تندی مهم‌ترین دلیل کاهش کیفیت و ارزش خوراکی ماهی‌های منجمد را رقم می‌زند و فساد چربی، مهم‌ترین عامل کاهش ماندگاری ماهی در سردخانه می‌باشد و باعث شده که بسیاری از مطالعات به تغییر طعم ماهی منجمد و جلوگیری از ایجاد طعم نامطلوب در گونه‌هایی که چربی نسبتاً بالایی دارند، معطوف گردد (۱۳). اطلاعات موجود در زمینه فساد ناشی از اکسایش و هیدرولیز چربی ماهی‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی عوامل متعددی بر شدت این نوع فساد در غذاهای دریایی مؤثر بوده، که در این میان، دما و زمان نگهداری ماهی منجمد تأثیر زیادی روی ماندگاری آن دارد (۱۲ و ۱۷). در حال حاضر برای نگهداری فرآورده‌های دریایی، دمای ۱۸- سانتی‌گراد استفاده می‌شود اما به لحاظ تداوم آهسته واکنش‌های شیمیایی (آنزیمی و غیر آنزیمی) در دماهای پایین که منجر به ایجاد تغییرات غیر قابل برگشت در طعم، بو و ظاهر ماهی می‌گردند، بهتر است جهت نگهداری اکثر نمونه‌های ماهی از دمای ۳۰- تا ۴۰- درجه سانتی‌گراد استفاده شود (۲۴).

نظر به اهمیت فساد چربی ماهی‌ها، این تحقیق بر روی ماهی کیلکای آنچوی (*Clupeonella engrauliformis*) که بیشترین میزان صید را بین ماهی‌های دریای خزر به خود اختصاص داده و ارزش غذایی بالایی نیز دارد، صورت پذیرفت. هدف از تحقیق حاضر، بررسی برخی از خصوصیات کیفی

نیز از نرم افزار MSTATC استفاده شد و ارتباطات موجود بین صفات مشخص گردید. میزان اهمیت هریک از شاخص‌های فساد چربی با آزمون تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی در برنامه نرم افزاری SPSS تعیین گردید.

### نتایج و بحث

مقادیر شاخص‌های فساد چربی کیلکای آنچوی در برودت ۱۸- و ۳۰- درجه سانتی‌گراد در جدول ۱ ملاحظه می‌شود. تغییرات رطوبت در هر دو برودت بسیار محدود بوده و به طور کلی مقادیر رطوبت نمونه‌ها تفاوت معنی‌داری را که متأثر از دما و زمان نگهداری باشد جز در ماه‌های ۲ و ۴ (که احتمالاً به دلیل نوسانات رطوبت نسبی انبار یا خطای احتمالی در بسته بندی صحیح و آزمایش‌های انجام شده بوده است)، از خود بروز نداد. مطالعات ابورگ و همکاران (۴) روی ماهی ساردین در دماهای ۱۰- و ۱۸- درجه سانتی‌گراد نتایج مشابهی را نشان داده‌اند. در ضمن برای هر یک از تیمارهای دمایی (۱۸- و ۳۰- درجه سانتی‌گراد) آثار معنی‌داری از زمان نگهداری (در سطح ۰/۰۵) در چربی کل نمونه‌ها دیده شد. حال آن که گزارش‌های مربوط به نگهداری ماهی‌های منجمد آرین *Ariomma indica* و هک (۲) فاقد چنین تغییرات معنی‌داری در مقدار چربی کل در طی زمان نگهداری می‌باشند (۲۰). به نظر می‌رسد نمونه‌های متفاوت ماهی، شرایط متفاوت آزمایش، هیدرولیز بافتی متفاوت در نمونه‌ها و احتمالاً خطای آزمایش دلیل این اختلاف باشد.

نتایج نشان داد نگهداری ماهی‌های کیلکای آنچوی منجمد سبب افزایش مقادیر پراکسید در هر دو برودت شد و بالاترین مقدار پراکسید در ماه ششم نگهداری تعیین گردید. مقایسه میانگین‌های پراکسید در زمان‌های نگهداری یکسان نشان داد که به استثناء ماه آخر آزمایش، مقادیر پراکسید در برودت ۱۸- درجه سانتی‌گراد بیشتر از ۳۰- درجه سانتی‌گراد بوده و تفاوت آنها معنی‌دار است (جدول ۱). افزایش مقادیر پراکسید در نمونه‌های منجمد نسبت به نمونه‌های تازه (زمان صفر) حاکی

اسید تیوباربیتوریک (Tiobarbituric acid= TBA) با استفاده از روش آگان و همکاران (۱۰) به دست آمد. برای تعیین مقدار آهن هم (Heme iron= HI) از روش کلارک و همکاران (۷) استفاده شد. مقادیر فسفولیپید و چربی خنثی به ترتیب از روش‌های سیوالد و انچگر (۲۱) و جی‌انگ (۱۵) به دست آمد. برای تعیین ترکیب اسیدهای چرب، حدود نیم گرم از نمونه چربی با محلولی از متانول، بنزن، اسید سولفوریک (۵/۵، ۱۵، ۴۵ میلی‌لیتر) مخلوط و به مدت دو ساعت رفلاکس شد، تا متیل استر اسیدهای چرب تشکیل گردد. بعد از آگیری با سولفات سدیم انهدرید (بدون آب)، حلال موجود در محلول متیل استری به وسیله دستگاه تبخیر کننده چرخشی (Rotary avaporator) جدا شد. جهت تشخیص پروفیل و مقدار اسیدهای چرب از گازکروماتوگراف: Vista Varian- 6000 ستون: 60m BPX- 70 (I.D. 0.32 mm)؛ دکتور: FID؛ حرارت ستون: ۱۵۰ سانتی‌گراد، حرارت دکتور: ۲۵۰ سانتی‌گراد، حرارت انژکتور: ۲۳۰ سانتی‌گراد، برنامه دمایی: ایزوترمال، میزان تزریق: ۰/۵ میکرولیتر، جریان گاز ازت: ۵ میلی‌لیتر در دقیقه، استفاده و حدود ۰/۵ میکرولیتر استانداردهای اسید چرب تزریق و زمان اقامت آنها تعیین گردید، سپس نمونه‌ها تزریق، شناسایی و تعیین درصد شدند (۸)

### تجزیه و تحلیل آماری

داده‌های مربوط به زمان نگهداری درحالت انجماد بر اساس برنامه آماری MSTATC مورد بررسی قرار گرفت. جهت مقایسه مقادیر شاخص‌ها در دو برودت ۳۰- و ۱۸- درجه سانتی‌گراد در زمان‌های متفاوت آزمایش، از آزمون T-test استفاده شد. روش تجزیه واریانس یک طرفه جهت تعیین وجود اختلاف معنی‌دار بین مقادیر حاصل از هر صفت در ماه‌های مختلف صفر، ۲، ۴، ۶، ۸ ماه به کار رفت و جهت تعیین دقیق وجود یا عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین صفات در زمان‌های اندازه‌گیری، از روش LSD در سطح ۵٪ استفاده شد. جهت تعیین هم‌بستگی دوگانه و سطح معنی‌دار بودن آنها

جدول ۱. مقادیر شاخص‌های فساد چربی کیکای آنچوی در پرودت  $-30^{\circ}\text{C}$  و  $-18^{\circ}\text{C}$

| زمان<br>شاخص      | ۸ ماه                 |                       | ۶ ماه                 |                       | ۴ ماه                 |                       | ۲ ماه                 |                       | زمان صفر<br>(ماهی تازه) | شاخص                |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------|
|                   | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ |                         |                     |
| رطوبت             | ۷۷/۶۶ <sup>B</sup>    | ۷۷/۳۸ <sup>b</sup>    | ۷۷/۲۵ <sup>C</sup>    | ۷۶/۹۹ <sup>c</sup>    | ۷۸/۱۸ <sup>A*</sup>   | ۷۷/۵۰ <sup>ab</sup>   | ۷۷/۷۷ <sup>B</sup>    | ۷۷/۶۶ <sup>a</sup>    | ۷۷/۶۰ <sup>ab</sup>     | ۷۷/۶۰ <sup>ab</sup> |
| چربی کل           | ۳/۰۸ <sup>D</sup>     | ۳/۱۸ <sup>c</sup>     | ۲/۹۵ <sup>D*</sup>    | ۳/۲۲ <sup>c</sup>     | ۳/۳۱ <sup>C*</sup>    | ۳/۸۳ <sup>b</sup>     | ۳/۶۸ <sup>B</sup>     | ۳/۵۵ <sup>b</sup>     | ۴/۳۰ <sup>aA</sup>      | ۴/۳۰ <sup>aA</sup>  |
| فسفو لیپید تام    | ۲۰/۹۴ <sup>D*</sup>   | ۲۲/۴۳ <sup>d</sup>    | ۲۱/۷۶ <sup>D*</sup>   | ۲۳/۱۲ <sup>d</sup>    | ۲۳/۴۳ <sup>C*</sup>   | ۲۴/۷۶ <sup>c</sup>    | ۲۵/۳۴ <sup>B*</sup>   | ۲۵/۸۴ <sup>b</sup>    | ۲۸/۳۷ <sup>aA</sup>     | ۲۸/۳۷ <sup>aA</sup> |
| چربی خنثی         | ۷۹/۰۶ <sup>A*</sup>   | ۷۷/۵۷ <sup>b</sup>    | ۷۸/۲۴ <sup>A*</sup>   | ۷۶/۸۸ <sup>a</sup>    | ۷۶/۵۷ <sup>B*</sup>   | ۷۵/۲۴ <sup>b</sup>    | ۷۴/۸۵ <sup>C*</sup>   | ۷۴/۱۶ <sup>c</sup>    | ۷۱/۶۳ <sup>dD</sup>     | ۷۱/۶۳ <sup>dD</sup> |
| عدد پراکسید       | ۱۸/۷۳ <sup>B</sup>    | ۲۰/۱۳ <sup>a</sup>    | ۳۸/۰۶ <sup>A*</sup>   | ۲۱/۵۶ <sup>a</sup>    | ۱۹/۳۱ <sup>B*</sup>   | ۱۱/۰۳ <sup>b</sup>    | ۶/۶۸ <sup>C*</sup>    | ۲/۱۷ <sup>c</sup>     | ۰/۹۰ <sup>ed</sup>      | ۰/۹۰ <sup>ed</sup>  |
| اسیدهای چرب آزاد  | ۱۱/۲۷ <sup>A*</sup>   | ۹/۰۲ <sup>a</sup>     | ۱۱/۳۷ <sup>A*</sup>   | ۷/۸۷ <sup>b</sup>     | ۱۲/۳۶ <sup>A*</sup>   | ۵/۸۶ <sup>c</sup>     | ۸/۴۶ <sup>B*</sup>    | ۶/۳۱ <sup>c</sup>     | ۰/۳۵ <sup>dC</sup>      | ۰/۳۵ <sup>dC</sup>  |
| آهن هم            | ۷/۵۸ <sup>C*</sup>    | ۹/۳۷ <sup>b</sup>     | ۵/۶۸ <sup>E*</sup>    | ۷/۸۳ <sup>c</sup>     | ۶/۴۸ <sup>D*</sup>    | ۸/۴۴ <sup>d</sup>     | ۸/۶۸ <sup>C*</sup>    | ۹/۸۲ <sup>b</sup>     | ۱۰/۳۲ <sup>aA</sup>     | ۱۰/۳۲ <sup>aA</sup> |
| اسید تیوباریتوریک | ۰/۱۱ <sup>C*</sup>    | ۰/۱۹ <sup>a</sup>     | ۰/۲۹ <sup>A*</sup>    | ۰/۱۸۸ <sup>a</sup>    | ۰/۱۶ <sup>B*</sup>    | ۰/۱۹ <sup>b</sup>     | ۰/۰۹ <sup>C*</sup>    | ۰/۰۷ <sup>c</sup>     | ۰/۱۳ <sup>BB</sup>      | ۰/۱۳ <sup>BB</sup>  |

۱. حروف کوچک و متفاوت (d, c, b, a) بیانگر اختلاف معنی دار هر یک از شاخص‌ها در زمان‌های متفاوت نگهداری در دمای  $-30^{\circ}\text{C}$  می‌باشد.

۲. حروف بزرگ و متفاوت (E, D, C, B, A) بیانگر اختلاف معنی دار هر یک از شاخص‌ها در زمان‌های متفاوت نگهداری در دمای  $-18^{\circ}\text{C}$  می‌باشد.

\*: بیانگر اختلاف معنی دار دو پرودت ( $-30^{\circ}\text{C}$  و  $-18^{\circ}\text{C}$ ) در زمان‌های یکسان می‌باشد.

ترکیب PUFA وامگا-۳ و روابط مثبت بالا و معنی دار را با مقادیر پراکسید در هر دما نشان داد (جدول ۲).

کم بودن مقادیر اسیدهای چرب آزاد (FFA) در برودت ۳۰- درجه سانتی گراد نشان از اثرات حفاظتی دماهای پایین در تولید FFA (۳) و فعالیت کمتر آنزیمی (۵) دارد. غلظت تقریباً ثابت FFA در مراحل آخر نگهداری در برودت ۱۸- درجه سانتی گراد احتمالاً می‌تواند به دلیل کاهش مواد اولیه (سوبسترا) و یا افزایش سرعت اکسیداسیون اسیدهای چرب آزاد باشد (۱۲).

مطالعه درصد مقادیر فسفولیپید (Phospholipid= PL) و چربی خنثی (Neutral lipid= NL) موجود در چربی کل هر یک از مراحل اندازه‌گیری نشان داد که در هر دو دما با افزایش زمان نگهداری درصد فسفولیپید چربی ماهی کیلکا از یک روند نزولی و درصد چربی خنثی از یک روند صعودی پیروی می‌کند (جدول ۱). در مطالعه حاضر مقدار فسفولیپید ماهی کیلکای آنچوی تازه ۱۲۴۰ میلی گرم در ۱۰۰ گرم عضله بود که پس از ۸ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی گراد به میزان ۲۶/۷ درصد و در دمای ۳۰- تا ۲۱/۵ درصد کاهش نشان داد. مطالعه مشابه نیز نشان داد که مقادیر فسفولیپید در هنگام نگهداری ماهی‌های منجمد کاهشی بین ۵۳-۱۷ درصد خواهد داشت (۲۰). در این گزارش بیان شده که طی یک دوره نگهداری ۳۲۰ روزه و در برودت ۲۰- درجه سانتی گراد، مقدار فسفولیپید ماهی *A. indica* حدود ۳۵ درصد کاهش یافته است. کاهش فسفولیپید در هنگام نگهداری ماهی کیلکای آنچوی احتمالاً به واسطه آنزیم‌های لیپولیتیک داخلی و افزایش چربی خنثی و نیز ممکن است مربوط به افزایش اسیدهای چرب آزاد رها شده ناشی از تجزیه فسفولیپیدها در جریان نگهداری باشد (۱۵). هم‌چنین بالاتر بودن مقادیر نهایی فسفولیپید در نمونه‌های ماهی‌های نگهداری شده در برودت ۳۰- درجه سانتی گراد نسبت به نمونه‌های نگهداری شده در برودت ۱۸- درجه سانتی گراد نیز مؤید آن است که هیدرولیز آنزیمی فسفولیپید در دمای پایین، کمتر می‌باشد (۱۵).

از بروز تندی و فساد در ابتدا و متعاقب آن این عدد در ادامه دوره نگهداری ماهی منجمد کاهش یافته است. کاهش عدد پراکسید علی‌رغم این که می‌دانیم اکسیداسیون به شدت ادامه پیدا کرده است به سبب تجزیه محصولات حاصل از اکسیداسیون بوده و به همین دلیل اندازه‌گیری TBA روش مناسب تری به شمار می‌رود (۵). نتایج مشابهی به هنگام نگهداری ماهی ساردین در دمای ۱۸- درجه سانتی گراد به دست آمد که مقادیر پراکسید پس از ۶ ماه دچار کاهش شد (۱۹) (جدول ۱).

روند صعودی مقادیر TBA در ماه‌های ۲ تا ۶ برای تیمار ۱۸- درجه سانتی گراد و از ۲ تا ۸ ماه برای تیمار ۳۰- درجه سانتی گراد منتج از پیشرفت اکسیداسیون چربی و ارتباط این شاخص با زمان و دمای نگهداری ماهی کیلکای آنچوی می‌باشد (جدول ۱). مقادیر TBA پس از ۶ ماه نگهداری در دمای ۱۸- درجه سانتی گراد کاهش معنی داری را نشان داد. به نظر می‌رسد علت این کاهش به واکنش احتمالی مالون دی آلدئید با انواع ترکیبات یا اجزای موجود در عضلات مرتبط باشد (۱۸) که در این حالت علی‌رغم افزایش فساد ماهی، مقادیر TBA دچار کاهش شده است (۲). برخی از متخصصین نیز دلایل کاهش TBA را پس از مدت زمان مشخص به واسطه واکنش تراکمی مالون دی آلدئید با اسیدهای آمینه ماهی، تشکیل ترکیبات اضافی کربونیل و یا واکنش مالون دی آلدئید با میوزین بیان نموده اند (۲۲).

هم‌بستگی دو شاخص PV و TBA که بیانگر ترتیب مقادیر محصولات اولیه و ثانویه اکسیداسیون چربی در دو دمای نگهداری هستند، بالا و معنی دار بوده و حاکی از ارتباط نزدیک این شاخص‌ها با هم می‌باشد (جدول ۲).

فعالیت هیدرولیتیک چربی به هنگام نگهداری ماهی‌های کیلکا در هر دو دما نیز مشاهده شد و مقدار آن در برودت ۱۸- درجه سانتی گراد بیشتر از ۳۰- درجه سانتی گراد بود (جدول ۱). ضرایب هم‌بستگی اسیدهای چرب آزاد با سایر شاخص‌های فساد چربی ارتباط منفی بالا و معنی داری را با مقادیر چربی کل،

جدول ۲. ضریب هم‌بستگی برخی از ترکیبات دو گانه شاخص‌های فساد چربی کیلکای آنچوی در دو دمای  $-18^{\circ}\text{C}$  و  $-30^{\circ}\text{C}$  و سطح معنی داری آنها

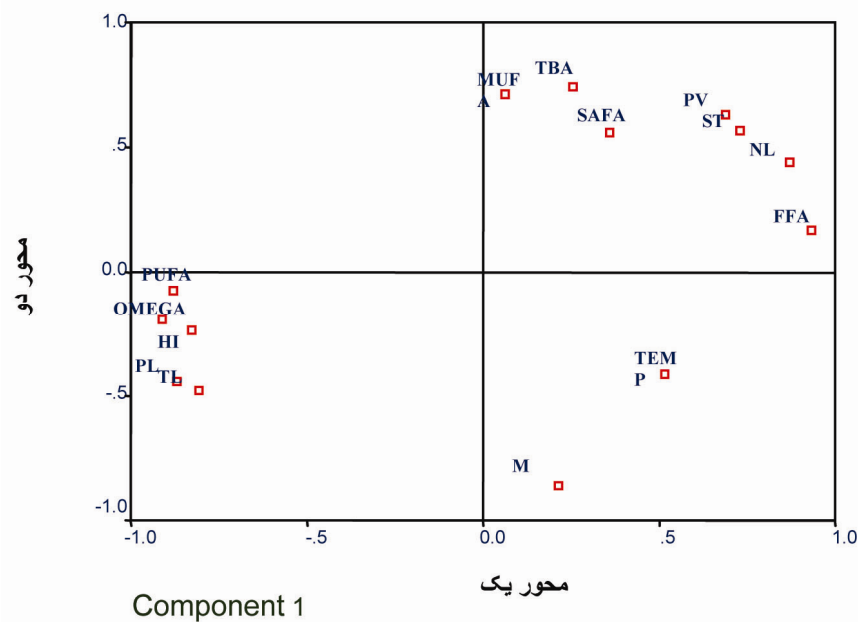
| شاخص‌ها | PUFA <sup>۱</sup>     |                       | اسیدهای چرب آزاد      |                       | عدد پراکسید           |                       | چربی کل               |                       |                       |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|         | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ | $-18^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ | $-30^{\circ}\text{C}$ |
| ۳-امگا  |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
|         | ۰/۸۰۲                 | ۰/۸۰۶                 | ۰/۷۶۹                 | -۰/۹۵۸                | -۰/۸۷۹                | -۰/۷۸۳                | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 |
|         | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۱                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 |
|         | -۰/۵۱۰                | -۰/۸۷۸                | -۰/۳۸۱                | ۰/۸۷۵                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | عدد پراکسید           |
|         | ۰/۰۵۱                 | ۰/۰۰۰                 | ۱/۶۰                  | ۰/۰۰۱                 | ۰/۰۰۲                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 |                       |
|         | -۰/۸۸۷                | -۰/۸۶۸                | -۰/۷۲۴                | -۰/۸۷۳                | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | اسیدهای چرب آزاد      |
|         | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۲                 | ۰/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | PUFA*                 |
|         | ۰/۹۸۲                 | ۰/۹۴۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۳-امگا                |
|         | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 |                       |
|         | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۰۰۰                 | ۱/۱۱                  | ۱/۵۷                  | ۱۹/۶۸                 | ۳/۴۶                  | ۲۰/۱۸                 |
|         | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۰/۰۰۰                 | ۱/۱۱                  | ۱/۵۷                  | ۱۹/۶۸                 | ۳/۴۶                  | ۲۰/۱۸                 |

۱. اسیدهای چرب با چند پیوند غیراشباع

جدول ۳. میانگین<sup>۱</sup> ترکیب اسیدهای چرب ماهی کیلکای آنچوی تازه

| PUFA  | MUFA  | SFA   | C22:6n-3 | C20:5n-3 | C20:4n-6 | C20:1 | C18:3n-3 | C18:2n-6 | C18:1 | C18  | C16:1 | C16   | C14  |
|-------|-------|-------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|-------|------|-------|-------|------|
| ۴۷/۰۶ | ۲۴/۸۰ | ۲۷/۹۰ | ۳۷/۹۲    | ۶/۸۷     | ۱/۱۱     | ۱/۵۷  | ۱/۴۸     | ۳/۵۲     | ۱۹/۶۸ | ۴/۹۱ | ۳/۴۶  | ۲۰/۱۸ | ۲/۸۱ |

۱. میانگین ۳ تکرار

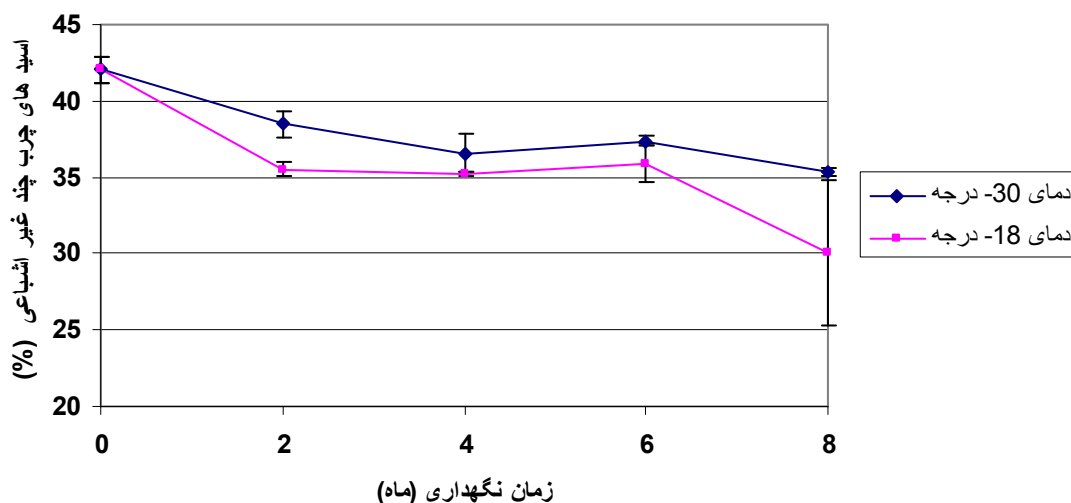


شکل ۱. تجزیه مؤلفه‌های اصلی کیفیت ماهی کیلکای آنچوی در دو بروند

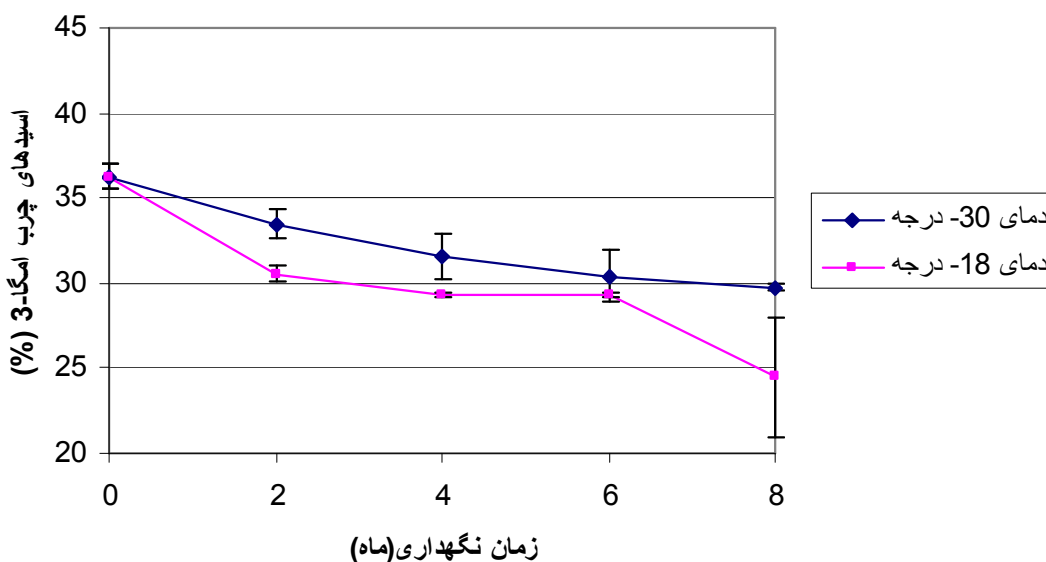
نمودار تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی نشان داد که برخی از شاخص‌ها از جمله آهن هم (HI) با شاخص‌های مهمی مانند PUFA و امگا-۳ با همدیگر در محور فاکتور یک، گروه بندی شدند که بیانگر اهمیت این شاخص‌ها در معرفی فساد ماهی کیلکای آنچوی می‌باشد.

۳ آورده شد. مطابق این جدول مقادیر انواع اسیدهای چرب، ماهی کیلکا به صورت  $\text{SFA} > \text{PUFA} > \text{MUFA}$  (Mono unsaturated fatty acid) بوده و فراوانی اسیدهای چرب آن به صورت  $\text{C}_{18}:1 > \text{C}_{16}:0 > \text{C}_{22}:6\omega_3$  می‌باشد. در مطالعه حاضر کاهش مقادیر PUFA در بروند ۱۸- درجه سانتی گراد بیشتر از ۳۰- درجه سانتی گراد بود (شکل ۲) و در هر دو دمای نگهداری این تغییر عمدتاً به واسطه کاهش  $\text{C}_{22}:6\omega_3$  است (شکل ۳). نتایج مشابهی نیز از کاهش ترکیبات PUFA در مطالعه انجام شده بر روی ماهی‌های ماکرل و کپور نگهداری شده در دمای ۱۸- درجه سانتی گراد به دست آمده است (۹). مجموع دو اسید چرب مهم (Eicosapentaenoic acid) EPA، (Docosahexaenoic acid) DHA نمونه‌ها پس از پایان دوره نگهداری در بروند ۱۸- درجه سانتی گراد با کاهش ۳۲/۵ درصد و در بروند ۳۰- درجه سانتی گراد با کاهش ۲۱/۴ درصد مواجه شدند. میزان نسبت

در هنگام نگهداری ماهی‌های کیلکا به صورت منجمد، میزان آهن هم در نمونه‌های نگهداری شده در هر دو دمای مورد آزمایش کاهش یافت. این کاهش در بروند ۳۰- و ۱۸- درجه سانتی گراد به ترتیب به میزان ۱۰ و ۲۷ درصد بوده است. تحقیقات نشان داده است که هر قدر از مقدار آهن هم کاسته شده و آهن غیرهم افزایش یابد، فساد اکسیداسیونی چربی نیز افزایش می‌یابد (۱۴)، آهن همواره در محصولات چرب به عنوان یک پرواکسیدان قوی مطرح بوده است. آزمون مؤلفه‌های اصلی نیز این شاخص را با شاخص‌های مهمی نظیر ترکیبات PUFA و امگا-۳ گروه بندی نمود (شکل ۱). نمودارهای تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی نشان می‌دهند که آهن هم با PUFA و امگا-۳ با همدیگر در محور فاکتور یک گروه بندی شدند. بنابراین شاخص آهن هم می‌تواند یکی از شاخص‌های مناسب جهت معرفی فساد کیفی ماهی کیلکای آنچوی منجمد باشد. ترکیب اسیدهای چرب نمونه تازه کیلکا آنچوی در جدول



شکل ۲. تغییرات اسیدهای چرب چند غیر اشباعی ماهی کپلکای آنچوی در زمان‌ها و دماهای مختلف نگهداری



شکل ۳. تغییرات اسیدهای چرب امگا-۳ ماهی کپلکای آنچوی در زمان‌ها و دماهای مختلف نگهداری

کاهش مقادیر ترکیبات PUFA، امگا-۳ و DHA با افزایش زمان نگهداری حاکی از فعالیت مکانیسم‌های اکسیداسیونی و آنزیمی در هنگام نگهداری ماهی‌ها در سردخانه می‌باشد و مقادیر کمتر FFA در دمای ۳۰- درجه سانتی‌گراد نیز مؤید فعالیت کمتر آنزیمی در این دما در مقایسه با برودت ۱۸- درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در این خصوص، یون و همکاران (۱۱)

درصد مقادیر  $C_{22}:6\omega_3 + C_{20}:5\omega_3$  به  $C_{16}:0$  به عنوان یکی از شاخص‌های اندازه‌گیری اکسیداسیون چربی (۱۵) کاهش بیشتری را در برودت ۱۸- نسبت به ۳۰- نشان دادند. این نسبت از مقدار ۱/۷۲ برای ماهی کپلکای آنچوی تازه به ترتیب به مقادیر ۱/۵۴ و ۱/۰۶ در نمونه‌های نگهداری شده در دمای ۳۰- و ۱۸- درجه سانتی‌گراد، کاهش یافت.



نشان دادند که جهت کاهش فعالیت آنزیمی و نگه‌داری طولانی‌تر ماهی‌ها در سردخانه نیاز به برودت کمتر از ۲۰- درجه سانتی‌گراد می‌باشد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که برای حفظ ترکیبات ارزشمند امگا-۳ و هم‌چنین ممانعت از فساد چربی ماهی‌ها، به ویژه برای مواقعی که نیاز به نگه‌داری طولانی‌تر باشد، استفاده از برودت ۳۰- درجه سانتی‌گراد ضروری بوده و این دما به شکل مؤثری اکسایش چربی ماهی را محدود می‌نماید.

## منابع مورد استفاده

1. AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. 15<sup>th</sup> (ed.), Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA. Procedure 984. 25.
2. Aubourg, S. P., M. R. Manisilla and G. Sotelo. 1999. Differential lipid damage in various muscle zones of frozen hake (*Merluccius merluccius*) Z Lebensm Unters Forsch A. 208: 189-193.
3. Aubourg, S. P. and I. Medina. 1999. Influence of storage time and temperature on lipid deterioration during cod (*Gadus morhua*) and haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) frozen storage. J. Sci. Food Agric. 79: 1943-1948.
4. Aubourg, S. P., C. G. Sotelo and R. Perez-Martin. 1998. Assessment of quality changes in frozen sardine (*Sadina pilcardus*) by fluorescence detection. JAOCS, 75: 575-580.
5. Ben-gigirey, B., J. M. De Sousa, T. G. Villa and J. Barros-velazquez. 1999. Chemical changes and visual appearance of albacore tuna as related to frozen storage. J. Food Sci. 64: 20-24.
6. Bligh, E. G. and W. J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol. 37: 911-917.
7. Clark, E. M., A. W. Mahoney and C. E. Carpenter. 1997. Heme and total iron in ready -to- eat chicken. J. Agric. Food Chem. 45: 124-126.
8. Cronin, D. A., R. Powell and R. Gormley. 1991. An examination of the (n-3) and (n-6) polyunsaturated fatty acid and status of wild and farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) Irish. J. Food Sci. Technol. 15: 53-62.
9. Dragoev, S. G. D.D. Kiosev, S. A. Danchev, N.I. Ionchev and N.S. Genv. 1998. Study on oxidative processes in frozen fish, Bulgarine. J. Agric. Sci. 4:55-65.
10. Egan, H., R. S. Krik and R. Sawyer. 1997. Pearson's Chemical Analysis of Foods. 9<sup>th</sup> ed., Longman Scientific and Technical, UK.
11. Eun, J. B., J. A. Boyle and J. O. Hearnberger. 1994. Lipid peroxidant and chemical change in Catfish (*Ictalurus punctatus*) muscle microsomes during frozen storage. J. Food Sci. 59: 251-255.
12. Haard, N. F. 1992. Biochemical reaction in fish muscle during frozen storage, In: E. G. Bligh (Ed.), Seafood Science and Technology, Fishing News Books, Oxford, UK.
13. Hedges, N., R. Unilever and S. Harnbrook. 2001. Maintaining the Quality of Frozen Fish. In: Safety and Quality Issues in Fish Processing. Woodhead publishing limited, Washington, DC.
14. Hoke, M. E., M. L. Jahncke, J. L. Silva, J. O. Hearnberger, R. S., Chamul and O. Suriyaphan. 2000. Stability of washed frozen mince from canal catfish farms, J. Food Sci. 65: 1083-1086.
15. Jeong, B. Y., T. Oshima, C. Koizumi and Y. Kanou. 1990. Lipid deterioration and its inhibition of Japanese oyster (*Crasostrea gigas*) during frozen storage. Nippon Suisan Gakkaishi. 56 (12): 2083- 2091.
16. Joseph, J., C. George and P. A. Perigreen. 1989 Studies on minced fish storage and quality improvement. J. Marine Biologic. Assoc. India 31: 247- 251.
17. Mackie, I. M. 1993. The effect of freezing on flesh proteins. Food Rev Int. 9: 575-610.
18. Namulema, A., J. H. Muyonga and A. N. Kaaya. 1999 Quality deterioration in frozen Nile perch (*Lates niloticus*) stored at -13 and -27°C. Food Res. Int. 32: 151-156
19. Pacheco-Aguilar R., M. E. Lugo-Sachez and R. Robles-Burgueno. 2000. Postmortem biochemical and functional characteristic of Monterey sardine muscle stored at 0 °C. J. Food Sci. 65: 40-47
20. Sanker, T. V. and M. R. Raghunath. 1995. Effect of pre-freezing iced storage on the lipid fraction of *Ariomma indica* during frozen storage. Fishery Technol. 32(2) 88-92.
21. Seewald, M. and H. Eichinger. 1989. Separation of major phospholipid classes by high- performance liquid chromatography and subsequent analysis of phospholipid-bound fatty acid using gas chromatography. J. Chrom. 469: 271- 280.
22. Silva, J. L. and G. R. Ammerman. 1993. Composition, lipid change, and sensory evaluation of two sizes of channel catfish during frozen storage. J. Applied Aqua 2 (2) 39-49.

23. Sotelo, C. G. and H. Rehbein. 2000. TMAO Degrading Enzymes. PP: 167-190. *In*: N. F. Haard and B. K. Simoson (Eds.), *Seafood Enzymes*. Marcle Dekker, New York.
24. Tall, J. and P. Harris. 1995. Rancidity in frozen fish. *In*: R. J. Hamilton (Ed.), *Fish Oil Technology Nutrition and Marketing*. Sharnbrook Pub., Uk.
25. Vidya Sager Reddy, G. and L. N. Sriker. 1996. Effect of preprocess ice storage on the lipid change of Japanese threadfin bream (*Nimepterus japonicas*) mince during frozen storage. *Asian Fish Sci.* 9: 109-114.