

Vakum Uygulanarak Paketlenmiş ve Paketlenmemiş Sığır Kıymalarının Dondurularak Soğuk Depoda Muhafazası Sırasında Yağda Çözünebilir Karbonil ve TBA Değerlerinde Oluşan Değişimler

Doç. Dr. Hüsnü Yusuf GÖKALP

Atatürk Univ. Ziraat Fak. Tarım Ürün. Tek. Bölümü — ERZURUM

ÖZET :

Vakum (VP) ile paketlenmiş ve paketlenmemiş (NONP) ve $-23 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de 3 gün, 1.5, 3 ve 4.5 ay süre ile depolanmış ve depolandıktan sonra pişirilmiş, az yağlı (% 7.5 yağ) sığır kıymalarında oluşan yağda çözünebilir toplam karbonil, monokarbonil, doymuş aldehit, 2 - enal, metilketon ve 2,4 - dienal konsantrasyonlarında ve 2 - thiobarbitürik asit (TBA) değerlerindeki değişimler çalışılmıştır.

On gram pişmiş et numunesinde; doymuş aldehit ve 2 - enal miktarları, bütün depolama süreleri sonucunda ölçülebilecek düzeyde bulunamamış, metilketon ve 2,4 - dienal konsantrasyonları ise 45. güne kadar yükselmiş, sonra düşmeye başlamıştır. Toplam karbonillerin en yüksek konsantrasyonu 3 günlük depolama süresinin sonunda olmuştur.

Her iki yöntemle paketlenen örneklerde de TBA değerleri 90. güne kadar değişik hızda yükselmiş, sonra ise düşmeye başlamıştır. NONP örnekler özellikle 90. günde oldukça yüksek TBA değerleri vermişlerdir.

1. GİRİŞ

Sığır eti üzerinde yapılan tat ve aroma çalışmalarının çoğunluğu, genel olarak; taze, kısa süreli taze veya dondurularak muhafaza edilmiş, pişmiş veya pişmemiş sığır etleri ile yapılmıştır (Herz ve Chang, 1970). Yetmişlerden sonraki yıllarda da dondurularak depolanan sığır etlerinin tat ve aromaları üzerinde etkin rol oynayan karbonilleri konu alan araştırmalara literatürde pek rastlanılmamış, ancak bu gibi etlerin 2 - thiobarbitürik asit (TBA) değerleri üzerinde yapılan sınırlı sayıda araştırma mevcuttur (Keller ve Kinsella, 1973; Gökalp ve ark., 1978; Igene ve ark., 1980). Taze olarak pişirilmiş, özellikle rosto yapılmış sığır etlerinin çeşitli volatil aroma bileşikleri ve bunlar içerisinde büyük öneme haiz olan karbonil bileşikleri üzerinde oldukça fazla sayıda araş-

tırma mevcuttur ve 25 - 30 kadar değişik karbonil çeşidi saptanmıştır. Bu kadar fazla sayıdaki yağda çözünebilir karbonil bileşenleri esas olarak 4 ana sınıf altında toplanabilirki, bunlar aşağıda belirtilmiştir (Heller ve Milne, 1978; Hsu ve ark., 1982). Ancak taze etlerin büyük bir kısmı bütün dünya ülkelerinde çeşitli şekillerde paketlenerek veya paketlenmeden, özellikle memleketimizde ise paketlenmeden ve hiç bir koruyucu yöntemle baş vurmadan soğuk depolarda dondurularak muhafaza edilmektedir. Depolama ve nakliye sırasındaki yağ parçalanması ve oksidasyonu ve hem de etlerin donlarının çözünmesi, işlenmesi ve pişirilmesi sırasındaki oksidasyon sonucu oluşan yağda çözünebilir çeşitli karbonillerin, etin tadı ve aromasını genellikle arzu edilmeyen yönde etkilediği ve rancid (acı) tadı oluşturduğu yaygın bir şekilde ileri sürülmektedir (Keller ve Kinsella, 1973; Gökalp ve ark., 1979; Igene ve ark., 1980).

Bu çalışma, vakum uygulanarak paketlenmiş (VP) ve paketlenmemiş (NONP), fazla yağı iyice traşlanarak ayrılmış, böylece toplam yağ oranı çok düşük (pişmemiş üründe % 7.5), ancak fosfolipid miktarı oransal olarak yükselmiş olabilecek olan (Gökalp ve ark., 1981) yüksek kaliteli sığır kıymalarının soğuk depoda belirli sürelerde dondurularak muhafazaları sonunda, yağda çözünebilir toplam karbonil ve bu karbonil sınıfları ile, yağ otooksidasyonunun bir ölçüsü olan TBA değerlerinde oluşabilen değişimleri ve bu değişimlerin duyuşal değerlendirmeler ile olan ilişkilerini araştırmak ve saptamak gayesi ile yürütülmüştür. Araştırmanın ikinci fazı niteliğinde olan; pişmemiş sığır hamburgerlerinin genel renk görünümü ve don yanığı derecesi ve pişmiş ürünün tat, aroma, rancidite ve ürünün genel kabul edilebilirlik ile ilgili duyuşal değerlendirmeleri ve bu verilerin karbonil ve TBA değerleri ile olan korelasyonları ayrı bir yayında açıklanacaktır.

Etin tadı ve aromasını oluşturan pek çok kimyasal bileşik içerisinde en etkin ve yaygın

olan tat ve aroma bileşenlerinin karboniller olduğu belirtilmiştir (Herz ve Chang, 1970). Suda ve yağda çözünen iki ayrı esas karbonil sınıfı bulunmasına karşın, etin çeşitli tat ve lezzet kazanması üzerinde etkin rol oynayan yağda çözünebilir karboniller olduğu ileri sürülmüş ve saptanmıştır (Sanderson ve ark., 1966; Kirova ve Peshevska, 1982). Wasserman (1977), yağda çözünebilir çeşitli karbonil bileşiklerinin et içerisinde çeşitli miktarda bulunabileceğini ve bunlar iz miktarlarda bulunsalar dahi, etin tat ve aroması üzerindeki etkinliklerinin yüksek düzeylerde bulunan diğer bazı bileşenlerden daha tesirli olabileceğini belirtmektedir.

Etlerin karbonil değerleri ile ilgili çalışmaların çoğu, kümes hayvanları etleri ile yapılmıştır (Dimick ve Mac Neil, 1970; Thomas ve ark., 1971; Dimick ve ark., 1972; Ishada ve Kayi, 1981). Etlerin normal dinlendirilmesi, depolanması ve pişirilmesi sırasında yağ asitlerinin (FA), özellikle C₁₈ doymamış yağ asitlerinin otooksidasyonu ile hidroperoksitlerin oluştuğu ve bunlarında kalıtsal olmayıp oksitlenmeleri sonucu, alkanal ($R-CH_2-C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$)

alk - 2 - enal ($R-CH_2-CH=CH-C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$)

alk - 2,4 - diena ($R-CH=CH-CH=CH-C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$)

ve metil ketonların ($R-CH_2-C \begin{matrix} O \\ // \\ CH_3 \end{matrix}$)

oluşabileceği belirlenmiştir (Thomas ve ark., 1971; Dimick ve ark., 1972; Ishada ve Kayi, 1981). Et ve et ürünlerinde oluşan değişik çeşit ve miktarlardaki monokarbonillerin oluşumu, kompleks bir yapıda olan et sistemindeki çeşitli koşul ve katalizatörlerin doymamış yağ asitlerini değişik tarzda oksitlemeleri ve oluşan hidroksiperoksitlerin selektif bir şekilde heterolitik (iyonik) veya homolitik (radikal) parçalanmaya uğramaları ile açıklanabilmektedir (Kimoto ve Gaddis, 1973).

Sink ve Smith (1972), 3°C'de depolanan tosun karkaslarında toplam yağda çözünebilir karbonil miktarının, depolamanın birinci gününden 14. gününe kadar yükseldiğini saptamışlar, fakat bunu takip eden, soğukta dondurularak muhafaza sırasındaki değişimleri çalışmamışlardır.

Dondurularak muhafaza edilen sığır kıyma hamburgerlerinde pişirilmişden önce ve sonraki yağda çözünebilir toplam karbonil ve TBA değerlerinin, paketlenmemiş ve çeşitli şekillerde paketlenmiş bütün örneklerde depolanmanın başlangıç periyodundan itibaren yükseldiği, depolanmış çiğ numunelerde karbonil konsantrasyonu ve TBA değerlerinin pişmiş numunelerden daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu aynı araştırmada depolama süresince hem yağda çözünebilir karbonil konsantrasyonunun ve hem de TBA değerlerinin yükselmesi, depolama sırasında yağ otooksidasyonunun yüksek düzeyde devam ettiğini ve sığır etlerinin depolanmasında -18°C'lik soğutmanın yeterli olmadığı ve daha düşük derecelere gereksinim duyulduğu saptanmıştır (Keller ve Kinsella, 1973).

Dimick ve Mac Neil (1970), çeşitli pişmiş tavuk ve hindi etlerinden izole ederek saflaştırdıkları bazı önemli karbonil sınıflarının koku ve aromasını belirlemişlerdir. Metil, ketonların, minty, meyvamsı, tatlı, yağlımsı; 2 - enallerin, okside, tavuk eti kokumsu, boya kokumsu; 2,4 - dienallerin, tavuk eti kokumsu, okside, baharatsı ve protein bozunmasından ileri gelen kokuşma benzeri çeşitli koku ve aromalar sergiledikleri saptanmıştır. Kirova ve Peshevska (1982), sığır etleri konsantrisinde toplam yağda çözünebilir volatil karbonil bileşenleri ile duyuşal olarak saptanan yağlımsı, karamel benzeri ve okside olmuş yağ aroması arasında istatistik olarak önemli korelasyonlar saptamışlardır.

TBA değerleri saptanmasının, çeşitli yağlı gıdalarda ve bunlar içerisinde et ve ürünlerinde yağ otooksidasyonu derecesinin belirlenmesinde en etkin yöntemlerin başında geldiği araştırmacılar tarafından belirtilmiş ve saptanmıştır (Dugan, 1961; Tarladgis ve ark., 1960; Yu ve Sinnhuber, 1966). TBA analizi, direkt olarak gıda maddesinden numune alınarak uygulandığından, herhangi bir ön ekstraksiyon veya işleme gereksinim duyulmadığı nedeniyle, testin sonuçları duyuşal analiz sonuçları ile önemli ölçüde korele olmakta ve uygun neticeler verilmektedir (Tarladgis ve ark., 1960; Ockerman, 1978; Gökalp ve ark., 1979).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal ve Örnek Hazırlama

Bir gün süre ile 3 - 5°C'de dinlendirilmiş 2 yaşlı tosun karkasının sağ budundan çıkarılan ve fazla yağı iyice traşlanan, **semimembranosus** kası, et materyali olarak kullanılmıştır. İç sıcaklığı 5°C'ye düşen kas, deliklerinin çapı 0.32 cm olan diskden geçirilerek kıyma haline getirilmiştir. Kasın dış düzeyindeki yağın traşlanarak ayrılması, kıymadaki toplam yağ oranını düşürmüştür (% 7.5 olarak saptanmıştır) fakat, kıyma içerisinde fosfolipidce zengin olan intramuscular yağ nisbeti yükseltilmiştir (Gökalp ve ark., 1981). Bu kıymadan el ile kalınlıkları 1.5 - 2.0 cm olan hamburgerler yapılmıştır.

Bu hamburgerler şansa bağlı olarak vakum paketlenme (VP) ve paketlenme uygulanmayan (NONP) muamelelere dağıtılmış ve $-23 \pm 1^\circ\text{C}$ de 3 gün, 1.5, 3 ve 4.5 ay süreyle depolanmıştır. Araştırmanın deneme planı $2 \times 4 \times 4$ faktöriyel deneme planıdır ve böylece her bir paketlenme yöntemi için toplam 16 hamburger örneği denemeye alınmıştır. VP tatbik edilen hamburgerler ayrı ayrı olarak plastik muhafaza torbalarına Cry - O - Vac, Barrier Bag B-620, su buharı geçirgenliği 37.8°C 'de % 100 nisbi nemde 24 saatte 0.5 - 0.6 g/254 cm²; oksijen geçirgenliği, 27.7°C 'de 1 atmosfer basınçta 24 saatte 30 - 50 cc/m² ve torbaların kalınlığı 2.12 mils.) konmuş ve 560 - 610 mm'lik vakum uygulanarak hava torbalardan çekilmiş ve torbaların ağız madeni klip ile kapatılmıştır. Sonra, VP ve NONP hamburger örnekleri, tabanları mumlu kağıt ile kaplanmış karton tabakalar üzerine tek sıra halinde dizilerek $-23 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de depolanmaya alınmıştır.

Her depolama süresinin sonunda, o depolama süresine ait olan hamburgerler $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de çalışan ev tipi buzdolabına alınarak, 24 - 28 saat süresinde donları tamamen çözünmüştür. NONP hamburgerlerin donlarının çözünmesinde de B-620 muhafaza torbaları kullanılmıştır. Donları tamamen çözünen hamburgerler laboratuvar koşulları altında 30 dakika açıkta tutularak arzu edilen rengin oluşması, kırmızılaşma «Bloom» sağlanmıştır. Sonra, her bir hamburger aliminyum foil ile sarılarak 165 - 170°C'lik

elektrik fırında iç sıcaklıkları 68°C'ye olunca ya kadar pişirilmiştir. Böylece iç yüzey açık-suluk kahverengimsi, dış yüzey ise tamamen kahverengi görünüm kazanmıştır. Pişirme sırasında akan su ve yağ aliminyum içerisinde tutulmuş ve örnek bunlar içerisinde ezilip iyice homojenize edilip aliminyum ile sıkıca paketlenerek buzdolabına alınmış ve buradan kimyasal analizlere geçilmiştir.

2.2. Kimyasal Analizler

2.2.1. Yağda Çözünür Karbonillerin Ekstraksiyonu ve Konsantrasyonlarının Saptanması

Piştirilerek buzdolabına alınan örneklerden yağda çözünebilir toplam karbonil ekstraksiyonu 4 saat sonra başlatılmıştır. Yağda çözünebilir toplam karbonil, metilketon, doymuş aldehit, 2 - enal ve 2,4 - dienal konsantrasyonu; Lawrence (1965), Schwartz ve ark., (1962 ve 1963), Dimick ve MacNeil (1970), Thomas ve ark., (1971) yöntemlerinin modifiye edilerek uygulanması ile saptanmıştır.

On gram et numunesi 40 cc saf su içerisinde bir blendirde 15 saniye homojenize edilmiş, bu homojenat 50 cc 2,4 - dinitrophenylhidrazine (DNPH) reagenti (2 g DNPH bir litre 2 N HCl içerisinde) ile çalkalanıp ağız cam kapaklı bir beherglasa aktarılıp en az 4 saat tutulup sık sık çalkalanıp karıştırılarak yağda çözünebilir karbonillerin DNP hidrazonları oluşturulmuştur. Oluşan, DNP - karbonil hidrazon kompleksi iki fazlı olarak 60 ve 40 cc karbonilsiz hekzan ile muamele edilip ekstraksiyonla, kantitatif bir şekilde; DNPH, fosforik asit ve su ile muamele ve standardize edilmiş Celite (Johns-Manville Products Corp., Lompoc, Ca., ABD) cam reaksiyon koluna (2.8 x 30 cm) transfer edilmiştir (Schwartz ve Parks, 1961). Reaksiyon kolunu hem, eğer hele serbest halde bulunan karbonil mevcut ise, bunların DNP hidrazon bileşenlerine dönüştürülmesi ve hem de karbonil ekstraktı içerisindeki diğer kalıntıların ayrılmasına olanak sağlamıştır. Yağda çözünebilir toplam karboniller DNP hidrazonları şeklinde bu kolondan karbonilsiz hekzan ile ekstrakt edilip rotary vakum evaporatörde konsantre edildikten sonra 340 m μ dalga boyunda absorban ölçümleri alınıp ekstinkşin koeffişiint

(E) değeri 22,500 alınarak yağda çözünebilir toplam karbonil konsantrasyonu spektrofotometrik olarak saptanmıştır (Dimick ve MacNeil, 1970).

DNP - karbonil ekstraktı içerisindeki diğer yağlı materyaller; ekstrakt az miktardaki kloroform (CHCl_3) içerisinde Adsorptive Magnesia: Celite⁵⁴⁵ (1:1 Ag./Ag., 1 g adsorptive magnesia 2 - 3 μ mol. karbonil için) cam kolonuna (3.0 x 37 cm) transfer edilip, sonra % 15 CHCl_3 'lu hekzan ile ekstrakte edilerek ayrılmıştır (Thomas ve ark., 1971; Schwartz, 1977). Adsorptif magnesia ve Celite⁵⁴⁵ Fischer Scientific Co.'dan sağlanmış ve Celite⁵⁴⁵ kullanılmadan önce standardize edilmiştir. Bu kolonda tutulan DNP - monokarbonil derivatları 170 - 180 cc kloroform: nitrometan (CHCl_3 : CH_3NH_2 , 3 : 1 v/v) ile ekstrakt edilmiş, buhar üzerinde ve ince bir nitrojen gazı akımı altında CH_3NH_2 kokusu kayboluncaya kadar konsantre edilmiştir. Sonra bu ekstrakt çok az hacimdeki hekzan: benzen (1:1 v/v) içerisinde çözünerek Aliminyum (Alumina Grade F - 20, Aluminum Co. of American, Cinc., OH., ABD) cam kolonuna (2.5 x 25 cm) aktarılmış ve adsorbe edilen DNP - karbonil hidrazonları 50 cc 1:1 hekzan: benzen ile ekstrakte edilerek monokarbonil DNP - hidrazonları elde edilmiştir (Schwartz ve Parks, 1961). Monokarbonil DNP - hidrazonları buhar üzerinde konsantre edilip, 5 - 10 cc CHCl_3 içerisinde çözündürülüp, 365 m μ dalga boyunda absorpsiyonları okunup, E = 22,500 alınarak yağda çözünebilir monokarbonil konsantrasyonu spektrofotometrik yöntemle saptanmıştır (Dimick ve MacNeil, 1970).

DNP - monokarbonil hidrazonların 4 esas karbonil (metil ketonlar, doymuş aldehitler, 2 - enallar ve 2,4 - dienallar) sınıfına ayırımı Adsorptive Magnesia: Celite⁵⁴⁵ (10:10 g/g) karışımı ile hazırlanmış kolon (3 x 30 cm) ile yapılmıştır. DNP - hidrazonlar çok az CHCl_3 içerisinde bu kolon üzerine transfer edilmiş ve kolondan yavaş yavaş, önce % 1 CH_3OH 'lu CH_2Cl ve ekstraksiyonun sonuna doğru % 4 CH_3OH 'lu CH_2Cl ile, değişik karbonil sınıflarının bu kolonda değişik renkler sergilemelerinden yararlanarak farklı karbonil sınıflarının ayırımı ve ekstraksiyonları yapılmıştır (Schwartz ve ark., 1962; Schwartz, 1977). Farklı karbonil-

lerin ekstraksiyonu kolonda gözle takip edilebilmiştir. Şöyleki, bu kolonda 4 farklı band halinde; metilketonlar gri, kül rengimsi; doymuş aldehitler insan cildi rengi; 2 - enallar donuk kiremit kırmızısı rengi ve 2,4 - dienallar ise menekşe mavisi rengi sergilenmişlerdir. Ekstrakt edilen 4 farklı karbonil sınıfının DNP - hidrazonları buhar üzerinde konsantre edilerek konsantrasyonları aşağıda belirtilen dalga boylarında saptanan absorpsiyon değerleri ve ekstinkşin koeffişint (E) değerleri kullanılarak spektrofotometrik olarak saptanmıştır. Dalga boyu (m μ) ve E değerleri; metilketonları için, 365, E = 22,500; doymuş aldehitler için 355, E = 22,500; 2 - enallar için 373, E = 27,500 ve 2,4 - dienallar için 390, E = 37,500'dür (Dimick ve MacNeil, 1970; Schwartz, 1977). Saptanan karbonil konsantrasyonları 10 g pişmiş et numunesinde μ molekül olarak verilmiştir.

2.2.2. TBA Değerlerinin Saptanması

TBA değerleri, Tarladgis ve ark. (1960) yönteminin, modifiye edilmiş şekli (Ockerman, 1978) uygulanarak saptanmıştır. 10 g pişmiş et numunesinden malonaldehit miktarı ekstrakt edilip, spektrofotometride 538 m μ dalga boyunda absorpsiyon değeri okunup, bizim laboratuvar koşullarında hesaplanan (K = 12.6) sabitesi ile çarpılarak TBA değerleri 1,000 g et numunesinde mgr malonaldehit miktarı olarak saptanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Yağda Çözünebilir Toplam Karbonil Değerleri

VP ve NONP ve çeşitleri süreler depolanmış etlerde pişirildikten sonra saptanan yağda çözünebilir toplam karbonil konsantrasyonu ve değişimleri Çizim 1'de verilmiştir. Paketleme yöntemlerinin yağda çözünebilir karbonil konsantrasyonları üzerinde istatistikî olarak önemli ($P < 0.05$) etkisinin olmadığı saptanmış, ancak 3 günlük depolama süresinde NONP örnekler (9.49 μ mol./10 g et) VP örneklerden (8.11 μ mol./10 g et) daha yüksek karbonil konsantrasyonu vermiştir. Depolama süreleri ilerledikçe, ortalama değerlerdeki bu farklılıklar daha da azalmıştır. Toplam karbonil konsantrasyonundaki değişimler üzerinde depolama sürelerinin istatistikî olarak çok önemli

($P < 0.01$) etkisinin olduğu saptanmıştır. Bu araştırma sonuçları, Dimick ve ark. (1972) ve Dimick ve MacNeil (1970)'nin, buzdolabı sıcaklığında muhafaza edilen kümes hayvanları etleri ile yaptıkları çalışma sonuçları ile nisbeten uyumluluk göstermektedir.

Yağda çözünebilir toplam karbonil konsantrasyonu ile etin bazı duyuşsal kalite; tat ($r = 0.74$), rancidity (acılaşma) ($r = 0.69$), koku ($r = 0.73$) ve genel kabullenme ($r = 0.67$) özellikleri arasında istatistiki olarak çok önemli ($P < 0.01$) korelasyonların olduğu saptanmıştır. Toplam karboniller ile TBA değerleri arasında istatistiki olarak çok önemli ($P < 0.01$) saptanan negatif korelasyon ($r = 0.59$), toplam karbonil konsantrasyonu düşerken, TBA ile ölçülen malonaldehit miktarının yükseldiğini belirtmektedir (Çizim 6).

3.2. Monokarbonil Değerleri

Çizim 2'de, depolama süreleri sonunda pişirilmiş numunelerde saptanan yağda çözünebilir monokarbonil konsantrasyonları verilmiştir. Monokarbonil konsantrasyonları arasındaki farklılıkta, Paketleme yöntemi X depolama süresi ($P \times S$) interaksiyonunun $P < 0.01$ düzeyinde önemli olduğu saptanmıştır. Çizimde görüldüğü gibi, NONP örneklerde monokarbonil konsantrasyonu, depolamanın 3. ve 45. günlerinde VP örneklerinkinden oldukça yüksek ve 45. günden sonra hızlı bir düşüş göstermekte, fakat buna karşın VP örneklerde depolamanın başlangıcında düşük olan monokarbonil konsantrasyonu 90. güne kadar doğrusal bir yükseliş ve daha sonra ise düşüş göstermektedir. Yağda çözünebilir toplam monokarbonil konsantrasyonlarının, farklı paketleme yöntemlerinde bu şekilde seyir takip etmesi et içerisinde değişik hızlarda cereyan eden iki esas oksidasyon reaksiyonu ile açıklanabilir. Birincisi, doymamış yağ asitlerinin otooksidasyonu ile monokarbonil birikimi reaksiyonları, ikincisi ise, oluşan bu monokarbonil bileşenlerin daha ileri seviyede oksitlenerek kendilerine tekabül eden alkol, asit ve diğer çeşitli organik bileşenlere dönüşümü reaksiyonlarıdır (Dugan, 1961; Kimoto ve Gaddis, 1973). Böylece bu iki reaksiyonun depolamanın değişik periyotlarındaki farklı hızları, çizimde görülen grafiği oluşturabilmektedir. NONP örneklerde yağ ok-

sidasyonu ve buna bağlı monokarbonil birikimi çok hızlı şekilde oluşmuş ve 45 günden sonra yağ oksidasyonu ve monokarbonil birikimi daha yavaş seyretmiştir. Buna karşın VP ile paketlenen örneklerde, paket atmosferi içerisindeki oksijen konsantrasyonunun düşüklüğü nedeniyle yağ oksidasyonu çok daha yavaş olmuş ve monokarboniller maksimum konsantrasyonlarına ancak 90. günde ulaşmış ve bundan sonra aynı NONP örneklerde olduğu gibi düşüş göstermiştir. Değişik sıcaklıklarda farklı süreler depolanmış çeşitli taze ve donmuş et ürünlerinde yağda çözünebilir toplam karbonil, monokarbonil ve çeşitli karbonil sınıfları konsantrasyonlarının zikzaklar çizerek arttığı ve düşüğü ve depolanmanın sonuna doğru konsantrasyonlarının genel olarak azaldığı diğer bazı araştırma sonuçları ile de saptanmıştır (Dimick ve ark., 1972; Sink ve Smith, 1972; Keller ve Kinsella, 1973; Kirova ve Peshevska, 1982).

Çizim 3'deki yağda çözünebilir monokarbonillerin yağda çözünebilir toplam karbonillere oranından görülmüştür, her iki paketleme yönteminde de 90. güne kadar monokarbonil miktarı, toplam karbonillere kıyasla artmış, sonra ise düşmeye başlamıştır. VP örneklerde bu oran değerlerinin daha yüksek olması, yani toplam karbonillere kıyasla monokarbonil miktarının daha fazla artışı, bu paketleme koşulları altında otooksidasyonun daha kontrollü ve düzenli seyrettiğinden ileri gelebilmektedir. Sink ve Smith (1972)'de, sığır etlerinin 3°C 'de olgunlaşması sırasında saptanan monokarbonillerin toplam karbonillere oranının, bu çalışmada saptanan genel seyri takip ettiğini ve ilk 3 gün içerisinde 0.26'dan 0.41'e yükseldiğini ve 8. günde 0.38'e ve 14. günün sonunda ise 0.35'e düştüğünü saptamışlardır.

Monokarbonil konsantrasyonları ile panel tat ($r = 0.48$), aroma ($r = 0.43$) ve genel kabullenme değerleri ($r = 0.60$) arasında istatistiki olarak önemli ($P < 0.05$) korelasyonlar olduğu saptanmıştır.

3.3. Monokarbonil Sınıfları

Pişirilmiş hamburgerlerin yağda çözünebilir toplam karbonillerinin sınıflara ayrılması sonucu, ürün içerisinde oldukça yüksek miktarda, fena koku, aroma ve tat veren metil ke-

tonlar ve 2,4-dienallar bulunduğu saptanmıştır. Fakat, doymuş aldehit (alkanal) ve 2-enal seviyeleri uygulanan bu yöntem ile ölçülebilecek düzeyde bulunamamıştır. Dimick ve Mac Neil (1970)'de, çiğ ve pişmiş kümes hayvanları etleri ile yaptıkları çalışmalarında, yüksek düzeyde metil keton, düşük düzeyde 2,4-dienal ve 2-enal bulunduğunu saptamışlar, fakat doymuş aldehitlerin varlığını saptayamamışlardır. Et sistemi içerisinde farklı monokarbonil sınıflarının değişik konsantrasyonlardaki birikimi et içerisindeki çeşitli doymamış yağ asitlerinin ve bunlardan oluşan hidroksiperoksitlerin değişik ve selektif bir şekilde iyonik veya radikal ootoksidasyonu ile açıklanabilir (Kimoto ve Gaddis, 1973). Kompleks et sistemi içerisinde bulunan heme pigmenti, çeşitli doku tuzları, değişik formdaki serbest demir iyonu (Fe^{+2} ve Fe^{+3}), ürünün çok değişik pH değerleri ve mikrobiyal flora, depolama süreleri ve koşulları ve sıcaklık uygulaması, doymamış yağ asitlerinin değişik tarzda oksitlenmesi ve farklı çeşit ve miktarda monokarbonillerin oluşmasını etkileyebilmektedir.

Çeşitli süreler depolandıktan sonra pişirilen hamburger örneklerinin ortalama metil keton ve 2,4-dienal değerleri sırasıyla Çizim 4 ve 5'de verilmiştir. Çizimlerden görüldüğü gibi, 3 günlük depolama süresinin sonucunda metil keton konsantrasyonu 2,4-dienal konsantrasyonundan çok daha yüksek olmuştur. Her iki karbonil konsantrasyonu, yani metil keton ve 2,4-dienal konsantrasyonları her iki paketleme yönteminde de depolamanın 45. gününe kadar yükselmiş, sonra ise özellikle metil ketonlarda olmak üzere her ikisinde de hızlı bir düşüş göstermiştir. VP ile paketlenen et örneklerinde ilk 45 günde metil keton miktarı NONP örneklerinkinden çok daha yüksek çıkmış, fakat 90. günden sonra NONP numunelerin altına düşmüştür (Çizim 4). Buna karşın, 2,4-dienal konsantrasyonu NONP örneklerde her zaman VP örneklerinkinden önemli ölçüde daha yüksek olarak saptanmıştır (Çizim 5).

Verilerin varyans analizinden, metil keton konsantrasyonları üzerinde Paketleme yöntemi X depolama süresi ($P \times S$) interaksyonunun istatistik olarak önemli ($P < 0.01$) etkisi olduğu saptanmıştır. Bu interaksyon, de-

polama süresince saptanan metil keton konsantrasyonlarının paketleme yöntemine büyük ölçüde bağımlı olduğunu belirtmektedir.

($P \times S$) interaksyonunun 2,4-dienal konsantrasyonları üzerinde önemli ($P < 0.05$) etkisi saptanamamıştır. Buna karşın, paketleme yönteminin 2,4-dienal konsantrasyonu üzerinde çok önemli ($P < 0.01$) etkisinin olduğu ve NONP örneklerin her 4 depolama süresinde de VP örneklerden çok daha yüksek, 2,4-dienal değerleri verdiği saptanmıştır. Depolama süresinin kübik etkisinin 2,4-dienal konsantrasyonları üzerinde çok önemli ($P < 0.01$) etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Her iki paketleme yönteminde de, 2,4-dienal konsantrasyonunun 3. günde oldukça düşük olduğu, 45. günde maksimuma yükseldiği, 90. ve 135. günlerde ise düştüğü saptanmıştır.

Metil keton ve 2,4-dienal konsantrasyonlarının monokarbonil konsantrasyonuna olan oranları da, her depolama süresi sonucunda ayrı ayrı olarak saptanmıştır. Metil ketonların monokarbonillere oranı 45. güne kadar yükselmiş, sonra ise devamlı bir düşüş göstermiştir. 2,4-dienalların monokarbonillere olan oranı daha hızlı bir yükseliş göstermiş ve 90. günde maksimum değerine ulaşmış ve bu oranlar NONP örneklerde VP örneklere kıyasla çok daha yüksek olmuştur. Sink ve Smith (1972)'de, olgunlaşmakta olan siğir etinde, metil ketonların monokarbonillere oranının 3 güne kadar yükseldiğini, daha sonra düştüğünü saptamışlar, 2,4-dienalların monokarbonillere oranları hususunda belirtmede bulunmamışlardır.

3.4. TBA Değerleri

Araştırma süresince saptanan TBA değerleri ortalamaları Çizim 6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, NONP örnekler VP örneklerden her zaman daha yüksek TBA değerleri vermişler ve özellikle 90. günde bu fark oldukça belirgin olmuştur. TBA değerlerinin belli bir süre yükseldikten sonraki düşüşü, aynı monokarbonillerde açıkladığımız gerçeklere dayanmaktadır. Dugan (1961), Kimoto ve Gaddis (1973) ve Gökalp ve ark. (1979)'nin belirttikleri gibi, yağların oksitlenmesi sonucu oluşan malonaldehit ileri derecede oksitlenerek alkol ve asitlere dönüşmekte ve malonaldehit konsantrasyonundaki

düşüş TBA değerlerini düşürmektedir. Yağ oksidasyonu ve malonaldehit oksidasyonu hızlarının depolamanın değişik devrelerindeki farklılığı çizimdeki görünüme neden olmaktadır. TBA değerlerinin bu şekilde seyir takip ettiği daha önceki araştırmalar ile de saptanmıştır (Yu ve ark., 1966; Keller ve Kinsella, 1973; Gökalp ve ark., 1979). P x S interaksiyonunun TBA değerleri üzerinde önemli ($P < 0.05$) etkisinin olduğu saptanmış ve NONP örnekler çok daha yüksek TBA değerleri vermişlerdir.

SUMMARY :

Alteration of lipid soluble total carbonyls, aliphatic monocarbonyls, namely, methyl ketones, saturated aldehydes, 2-enals, 2,4-dienals and 2-thiobarbituric acid (TBA) values were studied in the vacuum (VP) and non-packaged (NONP) very lean (7.5 % fat in uncooked product) beef patties. Under this experimental conditions, the methods of VP and NONP were compared for above mentioned quality characteristics.

Meat sample was obtained from a closely trimmed *semimembranosus* muscle of a normal fattened two years old steer carcass. Meat was ground and patties in 1.5 - 2.0 cm thickness were made by hand and then VP of NONP, and stored 3 days, 1.5, 3 and 4.5 months at $-23 \pm 1^\circ\text{C}$. At the end of the each storage intervals, patties were thawed and cooked and the concentration of total lipid soluble carbonyls and classes and the TBA values were determined.

There were no measurable amounts of alkanals and 2-enals present in the 10 g of cooked patties at any storage intervals. The concentration of methyl ketones and 2,4-dienals increased up to 45 days and then declined. The highest concentration of the total lipid soluble carbonyls was at the 3 days of frozen storage period.

TBA values of both samples, NONP and VP, increased up to 90 days of frozen storage but at a varying rate. After 90 days, the TBA values started to decline.

KAYNAKLAR

- Dimick, P.S. and MacNeil, J.H. 1970. Poultry product quality. 2. storage time-temperature effects on carbonyl composition of cooked turkey and chicken skin fractions. *J. Food. Sci.* 35: 186.
- Dimick, P.S., MacNeil, J.H. and Grunden, L.P. 1972. Poultry product quality. Carbonyl composition and organoleptic evaluation of mechanically deboned poultry meat. *J. Food Sci.* 37: 544.
- Dugan, L.R. 1961. Development and inhibition of oxidative rancidity in foods. *Food Technol.* 15: 10.
- Gökalp, H.Y., Ockerman, H.W., Plimpton, R.F., Parrett, N.A. and Cahil, V.R. 1978. Effect of different packaging methods on objective quality characteristics of frozen and stored cow beef. *J. Food Sci.* 43: 297.
- Gökalp, H.Y., Ockerman, H.W. and Plimpton, R.F. 1979. Effect of packaging methods on the sensory characteristics of frozen and stored cow beef. *J. Food Sci.* 44: 146.
- Gökalp, H.Y., Ockerman, H.W., Plimpton, R.F. and Peng, A.C. 1981. Qualitative alteration of phospholipids in beef patties cooked after vacuum and nonpackaged, frozen storage. *J. Food Sci.* 46: 19.
- Heller, S.R. and Milne, G.W.A. 1978. EPA/NIH Mass Spectral Data Base. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., USA.
- Herz, K.O. and Chang, S.S. 1970. Meat Flavor. *Adv. Food. Res.* 18: 2.
- Hsu, C.M., Peterson, R.J., Jin, Q.Z., Ho, C.T. and Chang, S.S. 1982. Characterization of new volatile compounds in the neutral fraction of roasted beef flavor. *J. Food Sci.* 47: 2068.
- Igene, J.O., Pearson, A.M., Dugan, L.R. Jr., and Price, J.F. 1980. Role of triglycerides and phospholipids on development of rancidity in model meat systems during frozen storage. *Fd. Chem.* 5: 263.
- Ishade, K. and Kayi, Y. 1981. Studies on natural flavouring substances. VII. Effects of various additives on the volatile substances of cooked chicken. *J. Japanese Soc. of Food Sci. Tech.* 28: 615.

- Keller, J.D. and Kinsella, J.E. 1973. Phospholipid changes and lipid oxidation during cooking and frozen storage of raw ground beef. *J. Food Sci.* 38: 1200.
- Kimoto, W.I. and Gaddis, A.M. 1973. Monocarbonyl compounds from catalytic decomposition of autoxidized unsaturated fatty acid esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51: 307.
- Kirova, E. and Peshevska, M. 1982. Correlation between some indices of sensory profiles of beef broths and the level of 5-nucleotides, total lipids, total carbonyl compounds and free fatty acids. *Nahrung* 26: 669.
- Lawrence, R.C. 1965. Use of 2,4-dinitrophenylhydrazine for the estimation of micro amounts of carbonyls. *Nature* 205: 1313.
- Ockerman, H.W. 1978. «Quality Control of Post-Mortem Muscle Tissue» p. 91. The Dept. of Animal Sci., The Ohio State Univ. Columbus, OH., USA.
- Sanderson, A., Pearson, A.M. and Schweigert, B.S. 1966. Effect of cooking procedures on flavor components of beef. Carbonyl compounds. *J. Agric. Food Chem.* 14: 245.
- Schwartz, D.P. and Parks, O.W. 1961. Preparation of carbonyl-free solvents. *Anal. Chem.* 33: 1396.
- Schwartz, D.P., Parks, O.W. and Keeney, M. 1962. Separation of 2,4-dinitrophenylhydrozone derivatives of aliphatic monocarbonyls into classes on magnesia. *Anal. Chem.* 34: 669.
- Schwartz, D.P., Haller, H.S. and Keeney, M. 1963. Direct quantitative isolation of monocarbonyl compounds from fats and oils. *Anal. Chem.* 35: 219.
- Schwartz, D.P. 1977. Personal communication. Dairy products laboratory of USDA, Philadelphia, PA., USA.
- Sink, J.D. and Smith, P.W. 1972. Changes in the lipid soluble carbonyls of beef muscle during aging. *J. Food Sci.* 37: 181.
- Tarladgis, B.G., Watts, B.M., Younathan, M.T. and Dugan, L.R. Jr. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 37: 44.
- Thomas, C.P., Dimick, P.S. and MacNeil, J.H. 1971. Poultry product quality. 4. Levels of carbonyl compounds in fresh, uncooked chick and turkey skin. *J. Food Sci.* 36: 527.
- Wasserman, A.E. 1977. Personal communication. ARS, USDA, Philadelphia, PA., USA.
- Yu, T.C. and Sinnhuber, R.O. 1966. An improved 2-thiobarbituric acid (TBA) procedure for the measurement of autoxidation in fish oils. *J. AOAC.* 44: 256.

Teşekkür : Bu araştırmanın yürütülmesinde ve pek çok kimyasal maddenin sağlanmasında yardımlarını gördüğüm Dr. H.W. Ockerman'a, The Ohio State University Columbus, OH., ABD, teşekkürü borç bilirim.