

MARİNAT ÜRETİMİNDE SICAKLIĞIN SİRKE/TUZ GEÇİŞİ ÜZERİNE ETKİSİ

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE PENETRATION OF VINEGAR/SALT

Candan VARLIK, Nalan GÖKOĞLU, Hüseyin GÜN

İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Beykoz-İSTANBUL

ÖZET: Marinat; balığın sirke ve tuz ile olgunlaştırılması sonucu elde edilen ürünüdür. Marinat yapımının en önemli aşaması olgunlaştırma işlemidir. Olgunlaştırma herhangi bir ısıl işlem olmaksızın balığın sirke ve tuz ile yenilebilir şekilde getirilmesidir.

Bu çalışmada sıcaklığın sirke/tuz geçişindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Materyal olarak sardalya balığı kullanılmıştır.

İç organları ve kılçıkları çıkartılarak temizlenen balıklar %2 sirke ve %12 tuz içeren olgunlaştırma çözeltisine bırakılmış ve bu çözelti içerisinde +4°C ve +20°C lerde depolanmıştır. Depolama esnasında 2 saatlik periyotlarla ette ve çözeltide olmak üzere sirke, tuz ve pH tayinleri yapılmıştır.

Sonuçlara göre; +20°C'deki örneklerin sirke, tuz ve pH değişimleri +4°C'dekilerden daha hızlı olmuştur.

SUMMARY: Marinad is a fish product processed by treatment with vinegar and salt. The most important step of marinad is maturation. Maturation is to convert the raw product into food without heating.

The aim of this study was to investigate the effect of temperature on the penetration of vinegar/salt into flesh. Sardine was used as a research material.

The fish was deboned, cleaned and placed into the glass jars with vinegar of 2% and salt of 12%. The samples were stored at 4°C and 20°C. During the storage, analyses of vinegar, salt and pH were performed.

According to results, changes of vinegar, salt and pH were higher storage at 20°C than 4°C.

GİRİŞ

Marinat; sirke ve tuz ile muamele edilip olgunlaştırılarak yenilebilir şekilde getirilmiş balık ürünlerine denir. Bu ürünler salamura, sos, krem, mayonez veya yağ ile paketlenerek tüketici beğenisi sunulurlar.

Marinat teknolojisinde; taze, dondurulmuş veya tuzlanmış balık ve balık kısımları kullanılabilir.

Bu teknolojinin ilk aşaması olgunlaştırma işlemidir. Hassas (yumuşak), çok taze ham materyal, etin sertleşmesi için önce %8-10'luk tuzlu suda 1-2 saat bekletilir. Balıklar olgunlaşma çözeltisine konmadan önce yıkanır, iç organlarından temizlenir ve filetoları çıkarılır.

Marinat'ın tipik koku ve et yapısı ise karakteristikdir. Bu işlem aynı zamanda ham ürünün gıdaya dönüşmesine neden olur ve belli bir konservasyon sağlar. Konserve edici etki, sirke ve tuzun bir kombinasyonu ise de esas koruyucu faktör asittir. Bu nedenle balığın tüm kısımlarının mümkün olduğunda çabuk ve homojen bir şekilde sirke ile temas etmesi gereklidir (MEYER, 1965). Tuz ıscı ancak %10'luk bir orandan sonra dayanma süresi üzerinde etkilidir. Marinatın daha çok dayanması amacıyla salamuradaki asitlik oranının yükseltilmesi düşünülsürse de bu durum ürünün lezzetini bozacağından pek uygun değildir. Olası bir bozulmayı önlemek için konserve edici maddelerin miktarını artırmak da lezzet nedeniyle mümkün olmadığından marinatlar sınırlı dayanıklı ürünlerdir. Raf ömürleri birkaç ay sürerse de üretim şekli ve şartlarına göre bu süre birkaç hafta da olabilir (ERSAN, 1960).

Marinatın olgunlaşması oldukça komplike fiziksel kimyasal bir olaydır. Olgunlaşma ne yalnız sirke ile ne de yalnız tuzun etkisi ile gerçekleşir. Sirke ve tuz balığın içerdiği enzimlerle birlikte balıkta mevcut protein ve yağları belirli bir derecede yıkımı ile hoş aromatik koku ve lezzette ara ürünlerin oluşması söz konusudur (LUDORFF ve MEYER, 1973).

Olgunlaşma işleminin seyri, marinatın karakteri ve dayanıklılığında çok etkilidir. Marinat üstü açık ve kapalı fırıldarda yapılabilir. Ancak üstü açık fırıldarda; olgunlaşma çözeltisinin yüksek özgül ağırliğinden dolayı balıklar yüzeye çıkar ve olgunlaşma sıvısı balıkları tam örtmediği için etkisi çok az olur. Bundan başka yüzey hava ile temasta olduğundan yağ oksidasyonu oluşur (LUDORFF ve MEYER, 1973; BAKICI, 1987).

Olgunlaştırma çözeltisinin bileşimi yani sirke ve tuz miktarı ve balık miktarının çözelti miktarına oranı önemlidir.

Gerekli bileşim Çizelge 1 ve 2'den anlaşılmaktadır. Bu oranlar balığın tuzlanmadan işlendiği durumlar için geçerli olup tuzlanmış balık ile çalışıldığında yeniden hesaplanmalıdır (LUDORFF ve MEYER, 1973; BAKICI, 1987).

Çizelge 1. Farklı oranlarda kullanılan balık/olgunlaştırma çözeltisinin, olgunlaşma öncesi ve sonrasında % sirke asidi miktarları (LUDORFF ve MEYER, 1973).

Olgunlaşma sonunda çözeltide istenen % sirke asidi (S_2)	Balık/olgunlaştırma çözeltisi Yeni hazırlanan (olgunlaştırmadan önce) çözeltideki % sirke asidi miktarı (S_1)			
	7/3 f=3,05	2/1 f=2,76	3/2 f=2,32	1/1 f=1,88
2,7	8,20	7,45	6,25	5,10
2,6	7,90	7,20	6,05	4,90
2,5	7,60	6,90	5,80	4,70
2,4	7,30	6,60	5,55	4,50
2,3	7,00	6,35	5,35	4,30
2,2	6,70	6,10	5,10	4,15
2,1	6,40	5,80	4,90	3,95
2,0	6,10	5,50	4,60	3,75

$$f = \text{Sabit değer} \quad f = s_1 \div s_2 ; s_2 = s_1 \div f$$

Çizelge 2. Farklı oranlarda kullanılan balık/olgunlaştırma çözeltisinin olgunlaşma öncesi ve sonrasında % tuz miktarları (LUDORFF ve MEYER, 1973).

Olgunlaşma sonunda çözeltide istenen % tuz (T_2)	Balık/olgunagara çözeltisi Yeni hazırlanan (olgunlaştırmadan önce) çözeltideki % tuz miktarı			
	7/3 f=2,68	2/1 f=2,44	3/2 f=2,08	1/1 f=1,72
7,00	19,45	19,10	14,45	12,05
6,75	18,10	16,45	14,05	11,60
6,50	17,40	15,85	13,50	11,20
6,25	16,75	15,25	13,00	10,75
6,00	16,10	14,65	12,50	10,30
5,75	15,40	14,05	12,00	9,90
5,50	14,75	13,40	11,45	9,45
5,25	14,10	12,80	10,90	9,05
5,00	13,40	12,20	10,40	8,60
4,75	12,75	11,60	9,90	8,20
4,50	12,05	11,00	9,35	7,75

$$f = \text{sabit değer} \quad f = T_1 \div T_2 ; T_2 = T_1 \div f$$

Zararlı mikroorganizmaların gelişmelerinin önlenmesi için olgunlaştırma işlemi sonunda sirke konsantrasyonunun %2,5, tuz konsantrasyonun ise %6,5 olması gereklidir. Olgunlaştırma çözeltisi mümkün olduğunda çabuk balık etine etki etmelidir. Aksi takdirde etin kırmızılaşması şeklinde görülen arzu edilmeyen bozulma olayları başlar (LUDORFF ve MEYER, 1972).

Olgunlaştırma çözeltisinin sirke içeriği %5-8, tuz içeriği %10-14 olmalıdır. Olgunlaştırma işlemi sonunda balıkta ve salamuradaki asit konsantrasyonun en az %2,5 olması için balık/olgunlaşma çözeltisi oranı 1,5/1 olmalıdır (MCLAY, 1972).

Tuz ve sirke miktarı mevsime ve ürünün öngörülen depolama süresine göre ayarlanır. Kış mevsiminde %1,5 sirke, %3 tuz içeren solusyon, yaz mevsiminde %1,5-2 sirke, %4-5 tuz içeren solusyon kullanılır. Enzimler bitmiş ürünlerde de etkisini gösterirler. Bu sebeple uzun süre depolamada ürünün ağırlığında istenmeyen kayıplar meydana gelebilir (LUDORFF ve MEYER, 1973).

Olgunlaştırma işleminde, balık doku suyu ve çözeltinin tuz ve sirke oranı eşitleninceye kadar, balık dokusunda tuz ve sirke geçiş devam eder. Sirke proteine etki ettiği halde tuz etki etmez. Bu geçiş çok süratli olur ve iki gün içinde tamamlanır. Gerçek olgunlaşma daha uzun süre devam eder ve sıcaklığı bağlıdır. Sirke dolayısıyla pH değeri 4,3 civarında olur, böylece vücutda özel proteazlar için, muhtemelen katepsin tipi enzimler, optimum pH sağlanmış olur. Bu vücutda özel enzimler, proteinleri aminoasitlere kadar parçalarlar. Bu aminoasitler marinatlara arzu edilen spesifik aromayı verirler. En uygun depolama sıcaklığı 12-15°C'dir. Marinat yapıldıktan 2-4 hafta sonra yeterli iy bir lezzete erişir (LUDORFF ve MEYER, 1973).

Balığın olgunlaşmasında sirkenin etkisi, olgunlaşma çözeltisindeki mevcut tuzun etkisini kısmen engellemesi kısmen uyarması şeklidir. Sirke ile olgunlaşma tuz ile olgunlaşmaya göre farklıdır. Sirke tuza göre daha süratli etki eder. Sirke ve tuz balığa aynı yönde ve birlikte etki etmekle birlikte karşılıklı olarak birbirini engelleyen ve uyarıcı zıt kutuplu maddelerdir. Tuzun materyale sertlik vermesine karşılık sirke yumuşaklıklı verir.

Olgunlaşma süresi; balık/çözelti oranı, sirke/tuz miktarı ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Örneğin ringa balıklarının 10-15°C'deki olgunlaşma süresi 4-5 gündür. Daha yüksek sıcaklıkta olgunlaşma daha çabuk olur. Yine de her durumda olgunlaşma süresi 3 günden az olmamalıdır (ERSAN, 1960).

Yüksek depolama sıcaklığında (37°C'de 1 gece) yıkım olayları çok çabuk olur ve balık filetoları tamamen bozulur. Düşük depolama sıcaklığında uzun süre depolamada herhangi bir yıkım olayı, bozulma olmaksızın pek çok sayıda serbest aminoasit oluşur. Serbest aminoasitler heterofermantatif laktik asit bakterilerine enerji kaynağı olarak hizmet ederler. Böylece dekarboksilasyon ile serbest hale geçen karbondioksit kaplı kaplarda bombaja neden olur. Yıkım olayları, en önce bahıka fazla miktarda bulunan glutamikasitin, -aminobütirikaside ikinci planda da lisinin kadaverine, tirozinin tiramine, histidinin histamine ve argininin sitrulin üzerinden ornitine dönüşümü şeklinde oluşur. Keza diğer organizmalarla putresin oluşur (LUDORFF ve MEYER, 1973).

Sirke ve tuz konsantrasyonu artırılırsa, ürünün dayanma süresi uzatılır. Ancak enzimlerin optimum pH değeri aşıldığı için, aroma oluşumu engellenir. Böylelikle proteinlerin koagulasyonu da zarar görür. Böyle bir ürün lezzet yönünden beğenilmez. Bunun aksine daha az sirke tuz içeren çözelti kullanıldığında, çok güzel bir aroma elde edilir, ancak ürünün dayanma süresi çok kısa olur. Dayanma ömrü için pH değeri etkin olmayı, asidin kuvvetliliği rol oynamaktadır (LUDORFF ve MEYER, 1973).

Marinatın dayanıklığını artırmak ve iyi bir lezzet vermek için kızartıldıktan sonra da marinat haline getirilebilir. Kızartma ya doğrudan doğruya yağsız olarak ya da yağda yapılır. Kızartmadan sonra kutulara konan balıklara sirke/tuz çözeltisi ilave edilir. Yine dayanıklılığı artırmak için marine ürünü ıslı işlem uygulayarak pişirilmiş marinatlar da yapılabilir (ERSAN, 1961).

Balığın sirke/tuz çözeltisi ile muamele edilmesi mevcut nematod larvalarının da ölümüne neden olabilir. Balık eti ile olgunlaştırma çözeltisinin sirke/tuz konsantrasyonunun eşitlenmesi 1-2 haftada gerçekleşmesine karşın nematod larvalarının ölmesi için en az 35 günlük bir süre gereklidir (KARL ve SCHREIBER, 1990).

Sirke/tuz konsantrasyonu yüksek olan olgunlaştırma çözeltisi kullanıldığında olgunlaşmanın tamamlanmasından sonra balık etini sirke/tuz içерliğinin düşürülmesi gereklidir. Bu işlem, ürünün su ile yıkayarak yapılabileceği gibi, ürünü daha düşük sirke/tuz içeren çözeltide tutmakla da yapılabilir. Düşük miktarda sirke/tuz içeren ürün şeker, yapay tatlandırıcı, baharat esansı, hardal tohumu, kornişon vs. katkısı ile paketlenebilir (KARL ve SCHREIBER, 1990).

MATERİYAL ve METOD

Çalışmada materyal olarak sardalya balığı kullanılmıştır. Marinata işlemeden önce balıklar bir ön yıkamaya alınmış, dışındaki kır ve mukozdan arındırılmıştır. Daha sonra kılıçıklar ve iç organları çıkartılmış ve tekrar yılanarak temizlenmiştir. Bir tarafta örnekleri temizleme işlemi yapılrken diğer taraftan %2 sirke ve %12 tuz içeren bir çözelti hazırlanmıştır. Önceden temizlenmiş olan balıklar bu hazırlanan çözelti ile birlikte 1,5/1'lik balık/cözelti oranında cam kavanozlara yerleştirilmiştir. Kavanozlar içerisindeki örneklerin bir kısmı $+4^{\circ}\text{C}$ 'de bir kısmı da $+20^{\circ}\text{C}$ 'de olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta olgunlaşmaya bırakılmıştır.

Çalışma süresince her iki sıcaklığındaki örneklerin et ve salamuralarında 2 saat arayla tuz, sirke ve pH analizleri yürütülmüştür.

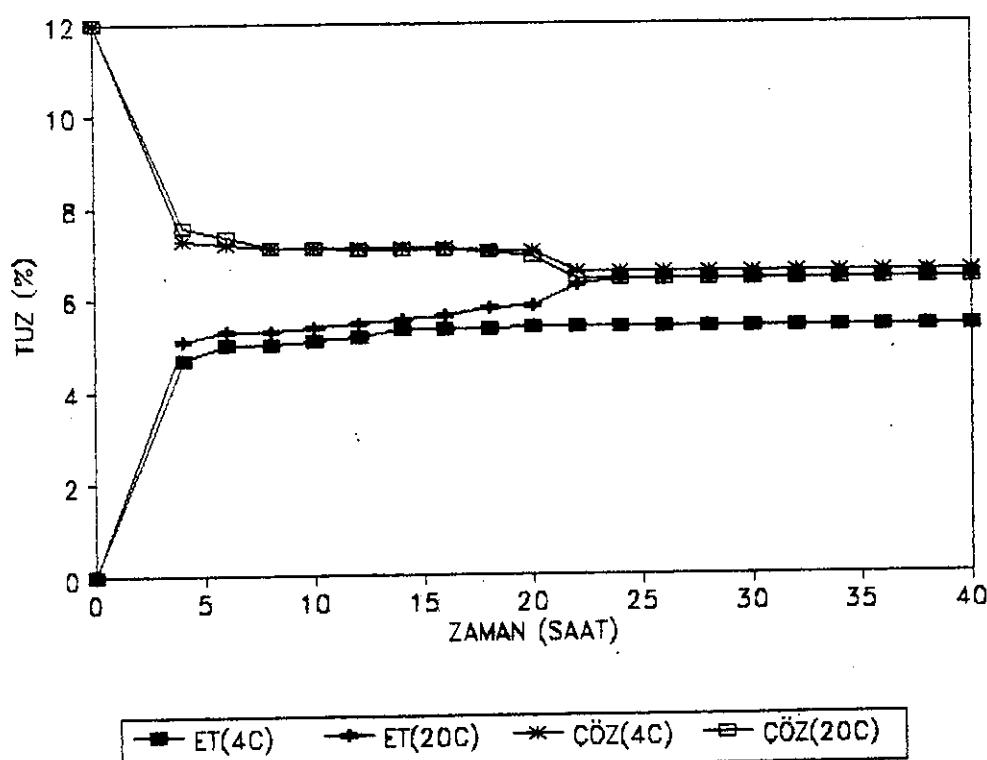
Tuz ve sirke tayini SCHORMULLER (1968) ve LUDORFF ve MEYER (1973)'e göre, pH tayini de pH-metre yöntemine göre yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

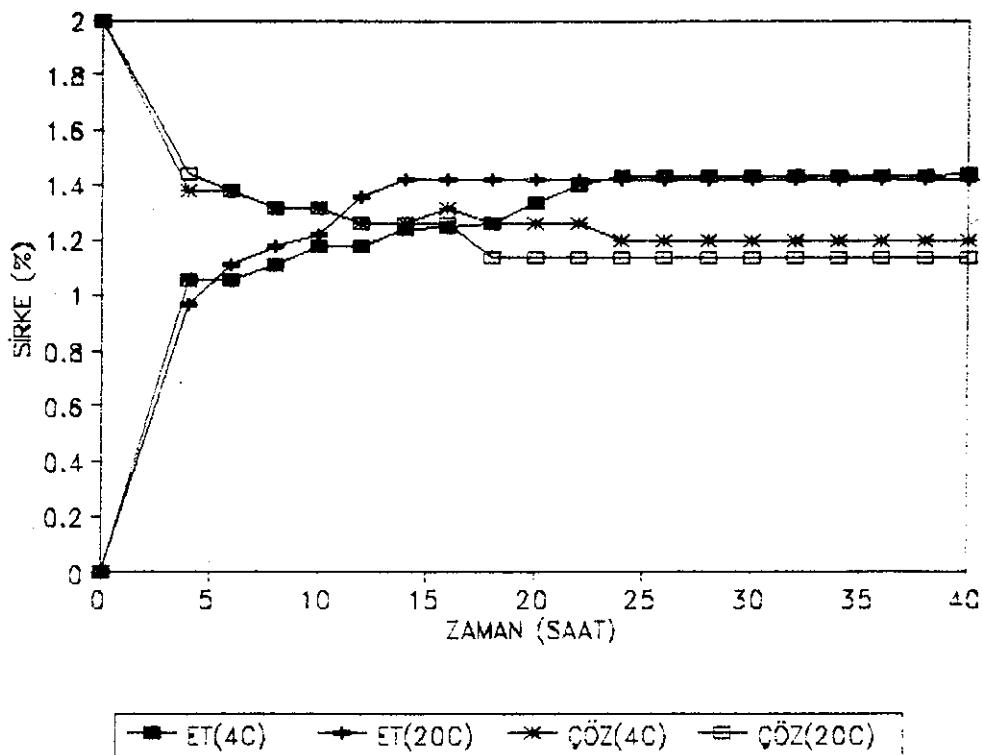
Örneklerin tuz, sirke ve pH değişimleri Şekil 1, 2, 3'de ayrı ayrı verilmiştir. Tuz ve sirkenin balık etine geçişi ilk 4 saat içerisinde süratle gerçekleşirken bu geçiş sonraki saatlerde daha yavaş olmaktadır.

Balık etinde sirke ve tuz analizleri sırasında, sirkenin tuza göre balık etine daha hızlı geçtiği gözlenmiştir. Sirkenin balık etine tuzdan daha hızlı geçtiği ERSAN (1960), LUDORFF ve MEYER (1973) tarafından da belirtilmektedir.

Çalışma bulgularımıza göre tuz ve sirke 20°C 'de olgunlaşmaya bırakılan balıklara 4°C 'dekiplerden daha hızlı geçmiştir.



Şekil 1. 4°C ve 20°C 'lerde tutulan örneklerin et ve çözeltilerinde tuz miktarı (%)



Şekil 2. 4°C ve 20°C'lerde tutulan örneklerin et ve çözeltilerinde sirke miktarları (%)

Sirke geçişini, 4°C'de 24, 20°C'de ise 14 saatte tamamlamışlardır. Başlangıçta çözeltide % 2 olan sirke, ette 4°C'de %1,43; 20°C'de %1,42'ye ulaşarak sabit kalmıştır.

Bu bulgular bize sıcaklığın tuz/sirke geçisi üzerine etkili olduğunu göstermektedir. ERSAN (1960) marinatların olgunlaşma süresinin balık/cözelti oranı ile sirke-tuz miktarının yanında ortam sıcaklığına da bağlı olduğunu belirtirken, MCLAY (1972) de balığın salamuradan asit ve tuzu sıcak bir ortamdan 1 haftada soğuk bir ortamda ise 3 haftada absorbe edilebildiğini belirtmiştir.

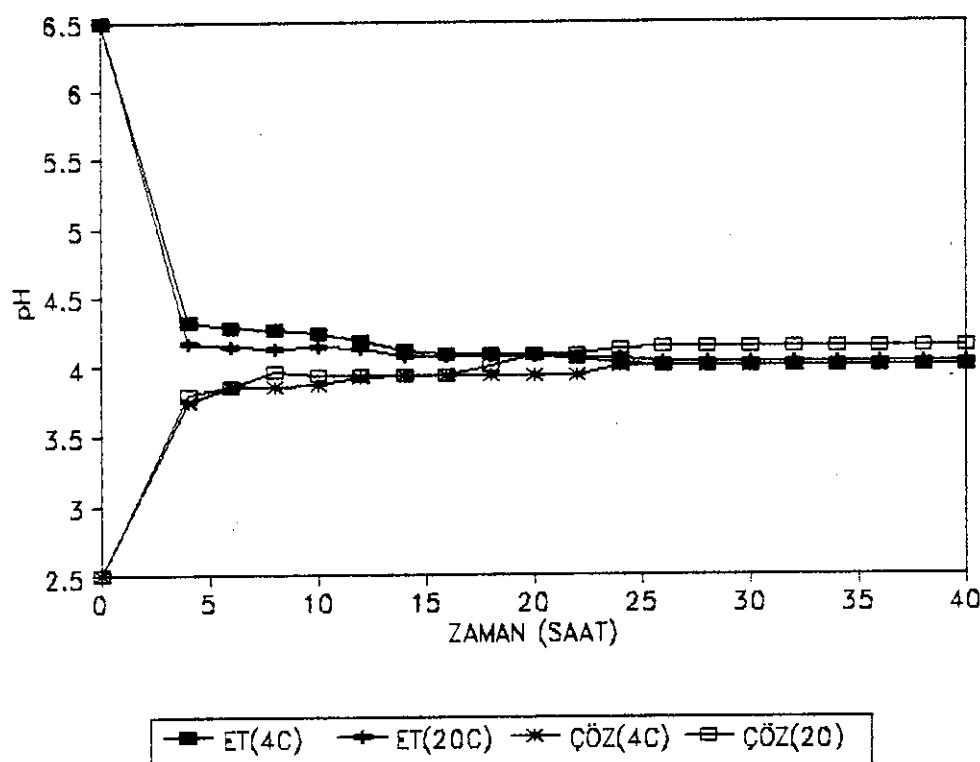
Et ve salamuralardaki pH değişimlerini incelediğimizde yine sıcaklığın değişim üzerine etkili olduğu görülmektedir.

Başlangıçta pH ette 6,5, çözeltide 2,5 iken 4 saatlik aralıklarla yapılan ölçümler etin pH'sında düşme, çözeltinin pH'sında yükselme olduğunu göstermiştir. Bir süre sonra ette ve çözeltide pH eşit düzeye gelmiştir. İşte bu noktada olgunlaşma işlemi tamamlanmıştır. Ancak 20°C'de olgunlaşmaya bırakılan örneklerin pH değişimi, 4°C'de olgunlaşmaya bırakılan örneklerden daha hızlı olmuştur. Marinatlarda son ürünün pH değerinin 4,1-4,5 arasında olması, 4,5'u aşmaması gerektiğini bildirilmektedir (MCLAY, 1972; LUDORFF ve MEYER, 1973). Örneklerin pH değeri bu sınırlar arasında bulunmuştur.

SONUÇ

Araştırma sonucunda cam kavanozlar içerisinde olgunlaştırma çözeltisine konup iki ayrı sıcaklıkta olgunlaşmaya bırakılmış sardalya örneklerinin tuz ve sirkeyi absorbe etme hızının sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. 20°C'deki örneklerde tuz ve sirkenin 4°C'dekilerden daha hızlı geçtiği, yine pH değerinin 20°C'de daha hızlı değiştiği görülmüştür.

Sonuç olarak marinat üretiminde ürünün olgunlaşma süresi üzerinde olgunlaştırma ortamının sıcaklığı önemli bir faktör olup, sıcaklık yükseldikçe tuz ve sirkenin ete penetrasyonu hızlanmadan olgunlaşma süresi kısalacaktır.



Şekil 3. 4°C ve 20°C'lerde tutulan örneklerin et ve çözeltilerinde pH değişimleri

KAYNAKLAR

- BAKİCI, İ., 1987. Tuzlu Balıklar. Balık Turşusu. Et ve Balık Endüstrisi Dergisi. Cilt 8, sayı 50, s.25-29.
 ERSAN, F., 1960. Balık Marinatları ve İmal Usulleri. Balık ve Balıkçılık. Cilt 8, sayı 10, s.1-8.
 ERSAN, F., 1961. Kızartılmış Marinatlar. Balık ve Balıkçılık. Cilt 9, sayı 1, s.7-13.
 KARL, H., W., SCHREIBER, 1990. Salz-und saeuregehalt von Marinaden: eine status-quo Untersuchung. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 86(9)286-288.
 LUDORFF, W., V., MEYER, 1973. Fische und Fischerzeugnisse. S.148-153, 222-224. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg.
 MCLAY, R., 1972. Marinades. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Torry Research Station Torry Advisory No.56 P.7.
 MEYER, V., 1965. Marinades. Fish as Food. Vol. 3. Processing. Part 1. Academic Press New York San Francisco London. S.165-193.
 SCHORMÜLLER, J., 1968. Handbuch der Lebensmittelchemie. Band III/2 Teil Springer Verlag Berlin-Hamburg-New York. S.1526.