

ET YAĞLARININ OKSİDASYONU

OXIDATION OF MEAT LIPIDS

Ahmet Hamdi ERTAŞ

Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, ANKARA

ÖZET: Et ve et ürünlerinin kalitesinde bozulmanın önemli bir nedeni yağın oksidasyonudur. Etin renginde, lezzetinde ve besleyici değerinde meydana gelen arzulanmayan değişiklikler yağların oksidasyonu sonucu meydana gelir. Bu makalede et yağlarının oksidasyon mekanizmaları ve özellikle etlerde "ısıtılmış sonrasındaki lezzet" (warmed over flavor, WOF) oluşumu üzerinde durulmuştur.

ABSTRACT: Lipid oxidation is a major cause of deterioration in the quality of meat and meat products. Undesirable changes in color, flavor and nutritive value of meat result from lipid oxidation. In this article, mechanisms of lipid oxidation and especially the development of warmed-over flavor (WOF) were explained.

1. Et Yağlarının Bileşimi:

Ette bulunan yağlar, depo yağlar (kaslararası) ve doku yağları (kasiçi) olarak sınıflandırılabilir (WATTS 1962, LOVE ve PEARSON 1971, PEARSON ve ark. 1977). Depo yağlar, deri altında (kabuk yağı), göğüs ve karın boşluğunda ve kaslar arasında birikmişlerdir. Yağlı kuyruklu koyunlarda kuyruk, depo yağın biriktiği önemli bir bölgedir. Depo yağların temel bileşenleri trigliseridlerdir. Doku yağları veya kasiçi yağlar, kas doku ile bütünleşmiş ve kas doku arasına yayılmış yağlardır. Kasiçi yağlar, proteiner ile sıkı bir ilişki içerisinde ve fosfolipidleri fazla miktarda içerirler (WATTS 1962).

DUGAN'a (1971) göre, hücre zarına bağlı lipidler (fosfolipidler) toplam dokunun sadece %0.5-1'ini teşkil ederler. WILSON ve ark. (1976), kaslarda fosfolipid miktarının değiştiğini ve örneğin sığır kaslarında az miktarda (%0.5), tavuk kırmızı kaslarında fazla miktarda (%1.6) olduğunu belirtmektedirler. CAMPBELL ve TURKKI (1967), fosfolipid miktarının koyun kaslarında %0.56-0.61, domuz kaslarında %0.68 olduğunu belirtmektedirler. Etin fosfolipid miktarı çok az olmasına rağmen fosfolipidlerin oksidasyona duyarlılığı, et kalitesinin belirlenmesinde fosfolipidleri önemli hale getirir. Fosfolipidlerin kararsızlığı, doymamış yağ asitleri miktarının yüksekliğindedir (GIAM ve DUGAN 1965, O'KEEFE ve ark. 1968). Örneğin HORNSTEIN ve ark. (1961), sığır eti trigliseridlerinin sadece %0.1'inin dört veya daha fazla çift bağa sahip olduğunu buna karşın sığır eti fosfolipidlerinin yağ asitlerinin %19'unun dört veya daha fazla çift bağa sahip olduğunu belirtmektedirler. Bu araştırmacılar, ilk çalışmalarında sığır ve domuz fosfolipid fraksiyonlarında sadece araşidonik asit saptadıklarını daha sonraki çalışmalarında ise üç ve dört çift bağa sahip diğer çok doymamış yağ asitlerini de saptadıklarını belirtirler (HORNSTEIN ve ark. 1967). HORNSTEIN ve ark. (1961), fosfolipidlerin nötral lipidlerden çok daha hızlı bir şekilde acılaştığı koku oluşturduğunu belirtirlerken, EL-GHARBOWI ve DUGAN (1965) da, fosfolipidlerin dokudaki oksidasyon katalistleri ile trigliseridlerden daha fazla temas halinde bulunabileceğine ve böylece fosfolipidlerin oksidasyona eğiliminin artacağına işaret etmektedirler.

Farklı hayvanların kaslarında ya da karkasın değişik bölgelerinin kaslarında toplam lipid ve nötral lipid miktarında fazla değişim varken (DUGAN 1971), fosfolipid miktarının daha sabit olduğu görülür (HORNSTEIN ve ark. 1967, O'KEEFE ve ark. 1968). Fosfolipidlerin yağ asitleri bileşimi, karkas bölgesine göre belirgin bir şekilde değişir (KUCHMAK ve DUGAN 1965, HORNSTEIN ve ark. 1967). LUDDY ve ark.'na (1970) göre, açık renkli kasların fosfolipidleri tek doymamış yağ asitlerini fazla miktarda içerirken, koyu renkli kasların fosfolipidlerinde çok doymamış yağ asitleri çoğunluktadır. KUCHMAK ve DUGAN (1965), domuz karın kaslarından elde ettikleri fosfolipidlerin linoleik ve araşidonik asit içerdiğini belirlemişlerdir. Bu tip etlerin oksidasyona eğilimleri, bu durum ile izah edilebilir ve fosfolipid fraksiyonu yağ asitleri bileşiminin farklılığının, karkasın değişik bölgelerinden elde edilen parçaların oksidatif stabilitelere etki edebileceği söylenebilir (LOVE ve PEARSON 1971).

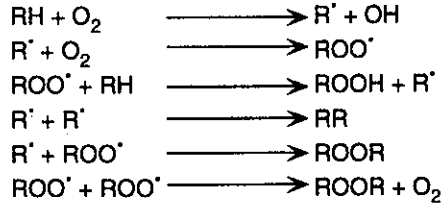
2. Et Yağlarının Oksidasyonu:

Yağ oksidasyonu, et ve et ürünlerinin kalitesinde bozulmanın önemli bir nedenidir. Etin renginde, lezzetinde ve besleyici değerinde meydana gelen arzulanmayan değişiklikler, yağların oksidasyonu ve pigmentler ve diğer proteinler, karbonhidratlar ve vitaminler gibi diğer et bileşenleri ile interaksyonu sonucu meydana gelir (TAPPEL 1962, LOVE ve PEARSON 1971). Eterde oksidatif değişikliklerden kaynaklanan lezzet kaybı, taze-dondurulmuş etlerde oksidasyondan kaynaklanan lezzet kaybı ve ısıtma işlem sonrası meydana gelen oksidasyondan kaynaklanan lezzet kaybı olarak iki gruba ayrılabilir (REINNECCIUS 1979). Taze dondurulmuş etler, oksidasyona oldukça dayanıklı olmalarına rağmen, etlerin dondurulması ve çözülmesi sırasında acılaşıma meydana gelebilir. Depolama sıcaklığındaki değişimler ve eti oksijenden yeterince koruyamamak, acılaşıma oluşumunu hızlandırabilir. Uygun koşullar altında, yağsız taze etin birkaç aydan bir yıla kadar oksidasyondan etkilenmediği ifade edilmektedir (LOVE ve PEARSON 1971).

Eterde yağ oksidasyonuyla meydana gelen daha önemli lezzet bozukluğu "ısıtma işlem sonrası oluşan oksidatif lezzet" (warmed-over flavor, WOF) dir. Bu terim, ilk kez TIMS ve WATS (1958) tarafından kullanılmış ve pişirilmiş etlerin muhafazası sırasında, oksidatif lezzetin hızlı meydana gelişi olarak tarif edilmiştir. Bu tip ürünlerde WOF 48 içerisinde hızlı bir şekilde meydana gelir. Buna karşın, taze etlerin dondurularak depolanması sırasında meydana gelen acılaşıma, aylar süren bir depolama periyodu sırasında çok yavaş bir şekilde meydana gelir (GRAY ve PEARSON 1984). WOF, ilk kez pişirilmiş etlerde meydana gelen bir oluşum olarak gösterilmesine rağmen, kıyma halindeki ve havaya maruz kalan taze etlerde de meydana gelir (GREENE 1969, SATO ve HEGARTY 1971).

3. Yağ Oksidasyonunun Mekanizmaları:

Yağların otokatalitik oksidasyon mekanizmaları, aşağıda basitleştirilmiş olarak gösterilen serbest radikallerin oluşumuna neden olan reaksiyonlar zinciri olarak kabul edilir (LUNDBERG 1962).

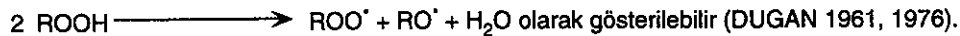


RH : yağ asidi ROO[·] : peroksit radikali
R[·] : serbest radikal ROOH : hidroperoksit

Hidroperoksitlerin parçalanması, daha çok serbest radikallerin oluşumuyla sonuçlanır ve serbest radikaller zincirleme reaksiyonlarda daha fazla rol alırlar. Hidroperoksit konsantrasyonunun düşük olması halinde, hidroperoksitin parçalanması esas olarak monomolekülerdir ve



Hidroperoksit konsantrasyonunun yüksek olması halinde, bimoleküler bir parçalanma meydana gelir ve



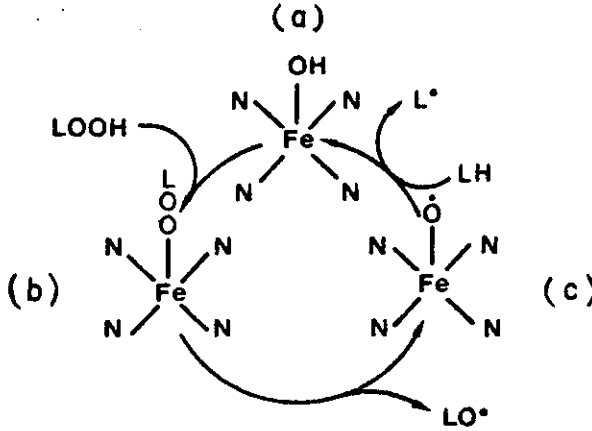
Hidroperoksitler, oksidasyonun ilk önemli ürünleridir ve sonradan parçalanarak, arzulanmayan lezzet oluşumundan sorumlu olan ürünleri meydana getirirler (GADDIS ve ark. 1961, HORVAT ve ark. 1969).

4. Yağ Oksidasyonunun Katalistleri:

4.1. Heme bileşikleri:

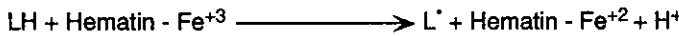
Yağların oksidasyonu üzerine hemoglobinin ve diğer demirli porfirinlerin hızlandırıcı etkisinin olduğu kabul edilir ve hemoproteinler etlerde oksidasyonu başlatıcı esas bileşik olarak olaya karışmaktadır (LOVE ve PEARSON 1976). TAPPEL'e (1962) göre, hidroperoksidin CO-----OH bağının katalitik homolitik parçalanması, hematinin genel bir kataliz özelliğidir ve doymamış yağ oksidasyonunun hematin ile katalize edilmesinin mekanizması Şekil 1.de olduğu gibi izah edilmektedir.

Hematin bileşiği (a) ve hidroperoksit (LOOH) birleşerek aktif bir bileşik oluştururlar (b). Bileşiğin peroksit kısmının parçalanmasıyla yağ radikali (LO[•]) ve heme radikali meydana gelir (c). Heme radikali, yağ molekülündeki (LH) hidrojen atomunu alarak, yeniden hematine dönüşür ve yağ radikali (L[•]) meydana gelir.



Şekil 1. Hematin bileşiklerinin katalize ettiği doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunun mekanizması (TAPPEL 1962).

TAPPEL (1962), heme bileşiğinin yağa doğrudan etki ederek yağ radikallerinin oluşumunu, aşağıdaki mekanizma ile de formüle etmiştir.



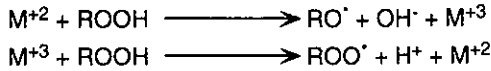
TARLADGIS (1961), ferri-hemoproteinlerin katalitik aktivitelerini, porfirine bağlı demir'in mıknatis özelliğine bağlamaktadır. Araştırmacı, metmyoglobindeki çiftleşmemiş beş elektronun varlığının kuvvetli bir magnetik alan oluşturduğunu, bu magnetik alanın serbest radikal oluşumunun başlamasını teşvik ettiğini ve porfirin zincirinin elektron alanından bir elektronun hibe edilmesiyle hidroperoksidlerin parçalanmasının dolaylı olarak ilişkili olduğunu belirtmektedir.

Heme proteinlerinin prooksidan aktivitesi bilinmesine rağmen, belli konsantrasyonlarda heme bileşikleri antioksidanlar gibi de hareket edebilirler (MAIER ve TAPPEL 1959). HIRANO ve OLCOTT (1971), düşük konsantrasyonlardaki heme solüsyonlarının lipid oksidasyonunu hızlandığına, fakat konsantrasyona heme solüsyonlarının linoleat'ın oksijen alımını kuvvetli bir şekilde engellediğini belirtmektedirler.

Etlerde yağ oksidasyonunun katalize edilmesinden ferro (Fe^{+2}) heme'lerin mi, yoksa ferri (Fe^{+3}) heme'lerin mi sorumlu olduğu tam olarak çözümlenememiştir. YOUNATHAN ve WATTS (1960), domuz etindeki yağ oksidasyonunun aktif katalistlerinin Fe^{+3} heme'lerin olduğuna işaret etmektedirler. Buna karşın BROWN ve ark. (1963), doymamış yağ asitleri ile heme proteinlerini reaksiyona sokmuşlar ve Fe^{+3} ve Fe^{+2} heme bileşiklerinin lipid oksidasyonunu katalize etme derecelerinde bir fark olmadığını belirtmişlerdir. HIRANO ve OLCOTT (1971) ile GREENE VE PRICE (1975) da, demir'in ferri formda olması halinde, heme pigmentlerinin daha çok aktif katalistler olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle yağ oksidasyonunun daha hızlı bir şekilde katalize edilmesi için ferro formdaki demir'in ferri forma dönüşmesi, gerekli olarak görülür.

4.2. Metal iyonları:

İki veya daha fazla değerliğe sahip metal iyonları lipid oksidasyonunu katalize eden önemli adaylar olarak belirtilmektedir (MARCUSE ve FREDRIKSON 1971, PAGUOT ve MERCIER 1973). Metaller (demir, bakır, kobalt gibi) tarafından katalize edilen lipid oksidasyonunun mekanizması ve kinetiği INGOLD (1962), LABUZA (1971) ve WATERS (1971) tarafından da detaylı bir şekilde izah edilmiş ve bu bileşiklerin hidroperoksitlerin parçalanma hızını arttırmasının aşağıdaki gibi olduğu belirtilmiştir.



Metal iyonlarının aktivitesi, metal iyonunun karakterine ve konsantrasyonuna bağlıdır. MARCUSE ve FREDRIKSON (1971), düşük oksijen basıncında lipid oksidasyonu üzerinde çalışmışlar ve Fe^{+3} ve Cu^{+2} 'in 10^{-3} M'in üzerindeki konsantrasyonlarının lipid oksidasyonu üzerinde oksidasyonu başlatıcı bir etkiye sahip olduğunu fakat yüksek konsantrasyondaki (10^{-2} M) metal tuzlarının antioksidan bir etkiye sahip olduğunu saptamışlardır. ELLIS ve ark. (1971), en fazla prooksidan etkiye ferro demir'in sahip olduğunu bunu Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} 'in izlediğini ve Mn^{+2} ve Sn^{+2} 'in antioksidan etkiye sahip olduğunu belirtmektedirler. PAGUOT ve MERCIER (1973), aynı şekilde düşünmemekte ve metil oleat hidroperoksitlerinin parçalanması üzerine yağda erir metallerin etkilerinin aktivitelerine göre sıralamasının $Co^{+2} > Mn^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Fe^{+3}$ şeklinde olduğunu belirtmektedirler.

Etli gıdalara az miktarda bulaşmış demirin prooksidan aktivitesi, MacLEAN ve CASTELL (1964) tarafından izah edilmiş ve oksidatif acılaşmanın esas katalisti olarak en önemli rolün etteki heme-olmayan demire ait olduğuna işaret edilmiştir. SATO ve HEGARTY (1971), pişmiş etin sudaki ekstraktında lipid oksidasyonun heme-olmayan demirden ileri geldiğini, SATO ve ark. (1973) ile LOVE ve PEARSON (1974) etlerde lipid oksidasyonunun en etkili katalistinin Fe^{+2} olduğunu belirtmektedirler.

5. Etlerde WOF Oluşumu:

Model et sistemleriyle yapılan çalışmalar, WOF oluşumunda myoglobinin ve heme-olmayan demirin rolünü ortaya koymuştur (LOVE ve PEARSON 1974, IGENE ve PEARSON 1979, IGENE ve ark. 1979). Bu çalışmalar ayrıca, bu sistemlerde oksidasyon için trigliseridlerin ve fosfolipidlerin bir substrat olarak rollerini de belirlemiştir. LOVE ve PEARSON (1974), sığır kasını kıyma hale getirdikten sonra $4^{\circ}C$ 'deki deiyonize su ile renksiz hale gelinceye kadar ekstrakte ettikleri model et sistemi ile çalışmışlardır. Bu et sistemi, myoglobin ve hemoglobin gibi tüm et pigmentlerinin uzaklaştırıldığı bir sistemdir. Ekstrakte edilen kas kalıntısı, saflaştırılmış myoglobin, ferro iyonlar ve ferri iyonlar ilave edilerek, model sistem olarak kullanılmış ve bu bileşiklerin WOF oluşumundaki rolleri araştırılmıştır. Metmyoglobinin otooksidasyon üzerine etkisinin olmadığı, Fe^{+2} 'in konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olarak oksidasyonu arttırdığı saptanmıştır. Bu sonuçlar SATO ve HEGARTY'nin (1971) sonuçlarıyla uyumludur. Bu araştırmacılar Fe^{+2} 'in ve askorbatın WOF oluşumunu katalize ettiğini göstermişlerdir. Myoglobinin WOF oluşumundan doğrudan sorumlu olduğu yaygın bir şekilde kabul ediliyor olmasına rağmen (TAPPEL 1962, WILLS 1966, LIU ve WATTS 1970), bu çalışmalar myoglobinin bu oluşumdan doğrudan sorumlu olmadığını göstermektedir.

IGENE ve ark. (1979), benzer model et sistemi kullanarak, heme pigmentlerinin uzaklaştırılmasının ve ya nitrit ilavesinin pişmiş etlerde lipid oksidasyonunu önemli bir şekilde engellediğini belirtmektedirler. Bu durum, WOF oluşumunda myoglobinin rol aldığı fikrini desteklemektedir. Bu araştırmacılar ayrıca pişirme işlemi sırasında serbest Fe^{+2} miktarının büyük ölçüde arttığını ve pişmiş ette lipid oksidasyonu ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Bu sonuçların, myoglobinin Fe^{+2} 'in bir kaynağı olarak hizmet ettiğinin, pişirme işlemi sırasında hızlı bir şekilde parçalandığının ve otooksidasyonu katalize ettiğinin göstergeleri olduğu belirtilmektedir. Çalışmada ayrıca, hidrojen peroksit uygulamasının heme-pigmentlerini ısı işleminden daha fazla parçaladığı ve daha fazla oksidasyonla sonuçlandırıldığının da gözlemlendiği belirtilmektedir. PEARSON ve GRAY (1983) da kıyma etlerin oksidasyona duyarlılığının etin çekilmesi sırasında Fe^{+2} 'in artışından olabileceğini ifade etmektedirler.

Bu sonuçlar, zarar görmemiş myoglobinin pişmiş etlerde lipid oksidasyonunun katalisti olmadığını açık bir şekilde göstermekte fakat ısı işlemin myoglobini kısmen parçaladığını ve Fe^{+2} 'in miktarını arttırdığını ve bunun da WOF oluşumunu katalize ettiğini göstermektedir (GRAY ve PEARSON 1984).

Pişişmiş etlerde (YOUNATHAN ve WATTS 1960) ve sığır ve domuz etinden elde edilen lipid fraksiyonlarında (HORNSTEIN ve ark. 1961) en hızlı okside olan lipid bileşeninin fosfolipidler olduğu belirlenmiştir. Fosfolipidlerin WOF oluşumunda esas bileşik olarak rol aldığı ve trigliseridlerin bu oluşumda çok az rolü olduğu ifade edilmektedir (GRAY ve PEARSON 1984).

6. Etlerde WOF Oluşumunun Engellenmesi:

Kürleme işleminde kullanılan nitritin, fosfatların ve askorbatların WOF oluşumunu engellediği belirtilmektedir (SATO ve HEGARTY 1971, PEARSON ve ark. 1977).

6.1. Nitrit:

Pişişmiş etlerde ve et ürünlerinde nitritin lipid oksidasyonunu ve WOF oluşumunu geciktirdiği belirlenmiştir. SATO ve HEGARTY (1971), pişişmiş sığır etinde 50 mg/kg nitrit ilavesinin lipid oksidasyonunu engellediğini, 2000 mg/kg nitrit ilavesinin ise tamamıyla durdurduğunu ve pişişmiş etlerde oksidatif lezzet oluşumunun başlatılmasından suda erir substratların sorumlu olduğunu bildirmektedirler. YOUNATHAN ve WATTS (1959), kürlenmiş ve kürlenmemiş pişişmiş domuz etinin soğukta muhafazası sırasında acılaşıma oluşumu üzerinde çalışmalar ve iki haftanın üzerindeki bütün depolama sürelerinde kürlenmemiş örneklerde en yüksek TBA değeri belirlendiğini belirtmişlerdir. Aynı şekilde HADDEN ve ark. (1975), çekilmiş domuz etlerinde, $3\pm 2^\circ\text{C}$ 'deki depolama süresinin ve nitrit yokluğunun TBA değerini önemli miktarda yükselttiğini ve $29\pm 2^\circ\text{C}$ 'deki depolamada da aynı doğrultudaki bulguların elde edildiğini belirtmişlerdir.

FOOLADI ve ark. (1979), pişişmiş sığır, domuz ve tavuk etlerinde WOF oluşumunun önlenmesinde nitritin rolü üzerinde çalışmalar ve nitritli (156mg/kg) ve nitritsiz olarak hazırladıkları örneklerin, başlangıçta ve 4°C 'de 48 saat beklettikten sonra pişirme öncesi ve pişirme sonrası TBA değerlerini belirlemişler ve duyuşsal olarak değeriendirmişlerdir. Nitritin, pişişmiş etlerde WOF oluşumunu engellediği ve tavuk ve sığır etlerinde TBA sayısını iki kat, domuz etlerinde beş kat azalttığı ve nitrit ilavesinin 4°C 'de 48 saat depolama sırasında tavuk etinin çiğ hallerinde de acılaşıma oluşumunu engellediği belirtilmektedir. İlave edilen nitritin, başlangıçta çiğ sığır etlerinde otooksidasyonu azalttığı fakat çiğ domuz ve tavuk etlerinde nitritli ve nitritsiz örnekler arasındaki farkın önemsiz olduğunu ama sığır etindeki gibi bulgular elde edildiğini belirtmektedirler.

MacDONALD ve ark. (1980), 50, 200 ve 500 mg/kg nitrit ile kürlenen domuz etlerinde her miktardaki nitritin TBA değerini önemli derecede azalttığı ve kürlemede kullanılan 200 mg/kg nitrit miktarı ile 500 mg/kg nitrit miktarı arasında TBA değeri üzerine olan etkileri yönünden fark olmadığını ve lipid oksidasyonu üzerine aynı düzeyde etkili olduklarını, BHT ve sitrik asit ile muamele edilen etlerin daha düşük TBA değeri gösterdiklerini, fakat bu bileşiklerin en düşük konsantrasyonlarında (50 mg/kg), nitrit kadar etkili olmadıklarını belirtmektedirler. FREMAN ve ark. (1982), ham'larda sodyum nitritin lezzete ve TBA değerine etkisini inceleyerek, nitritin TBA değerini azalttığı ve nitritli ve nitritsiz örneklerin lezzetinde önemli farkların gözleendiğini belirtmektedirler.

Kürlenmiş ve pişişmiş etlerde, WOF oluşumunun en aza indirilmesinde nitritin rolü henüz tamamiyle anlaşılamamıştır. Nitritin etkisinin ya membranlardaki sıvı bileşenleri stabilize etmesinden ya da kasdaki doğal prooksidanları inhibe etmesinden ileri geldiği ifade edilmektedir (PEARSON ve ark. 1977). ZIPSER ve ark. (1964), ısıtma işlemiyle denatüre olmuş etlerde nitritin demirli porfirinler ile kararlı bileşikler oluşturduğunu ve bu nedenle WOF oluşumunun engellendiğini belirtmektedirler. PEARSON ve ark. (1977), etlerdeki lipid oksidasyonunda asıl prooksidanın heme-olmayan demir olması nedeniyle, nitritin en fazla rolünün onunla birleşmesinden ve membran lipidlerini kararlı hale getirmesinden olduğunu düşünmektedirler. CHEN (1982) de, myoglobin nitrit tarafından stabilize edildiğini belirtmektedir. Araştırmacı, heme-demir'in stabilitesi üzerine nitritin etkisini, nitritli ve nitritsiz ısıtma işlemi uygulanmış etlerin heme-olmayan demir miktarıyla karşılaştırarak araştırmış ve nitrit ile muamele edilenlerin pigment ekstraktında, ısıtma işleminin heme-olmayan demir miktarını yükseltmediğini, fakat nitrit ile muamele edilmeyenlerde heme-olmayan demir miktarında hızlı bir artışın olduğunu belirtmiştir. Bu sonuçlar, nitritin porfirin halkasını stabilize ettiğini ve heme-olmayan demirin artışını engellediğini göstermektedir.

6.2. Antioksidanlar ve asıtlı oluşturan bileşikler (chelating agents):

Kürlenmemiş pişirilmiş etlere antioksidan uygulamaları, lezzetin iyileşmesiyle sonuçlanabilir (WATTS 1962). Polifosfatlar, %0.01-0.05 kadar düşük konsantrasyonlarda bile pişişmiş etlerde oksidatif acılaşımanın oluşumuna karşı koruyucu etki gösterir (WATTS 1962). GREENE'e (1969) göre, polifosfatlar kas fosfatları tarafından hidrolize edilmeleri nedeniyle, çiğ etlerde yağ oksidasyonunu engelleyici bileşikler olarak etkili değillerdir.

MacDONALD ve ark. (1980), ham'larda BHT'in ve sitrik asidin antioksidan etkisini araştırmışlar ve nitritin etkisiyle karşılaştırarak, sitrik asidin (1000 mg/kg) ve BHT'in (200 mg/kg) daha düşük konsantrasyonlardaki sodyum nitritten (50 mg/kg) daha az etkili olduğunu belirtmişlerdir.

SATO ve HEGARTY (1971), 100 mg/kg BHT ve BHA kullanımının pişmiş sığır kıyma etlerinde lipid oksidasyonunu sırasıyla %81 ve %85 oranında engellediğini belirtmektedirler. CHEN (1982), %2 oranında tuz, α -tokoferollü tuz, BHA + sitrik asit + propilen glikollü tuz ve BHA + BHT (mısır yağında)'li tuz ilave ettiği sığır kıymalarını pişirerek bu antioksidasyonların WOF oluşumuna etkilerini araştırmış ve son iki uygulamanın TBA değeri olarak ölçülen oksidasyonu tamamiyle engellediğini, α -tokoferolün pişirme sırasında oksidasyonu kısmen engellediğini fakat daha sonraki depolama sırasında etkisiz olduğunu belirtmiştir. GREENE (1969), çiğ kıyma etlerde BHA ve propil gallatın lipid oksidasyonunu engellediğini, GREENE ve ark. (1971), propil gallat ve BHA ile askorbik asit kombinasyonlarının kıymalarda lipid ve pigment oksidasyonunun geciktirilmesinde etkili olduğunu belirtmektedirler.

6.3. Kendiliğinden meydana gelen antioksidan etkili maddeler:

Et ürünlerinde lipid oksidasyonunun geciktirilmesinde ümit verici bir yaklaşım kendiliğinden meydana gelen antioksidan etkili bileşiklerin kullanımınıdır. Örneğin, Maillard reaksiyonunun bazı ürünleri antioksidan özelliğe sahiptir ve bu ürünler etlerin otoklavlanması sırasında meydana gelirler. Aşırı derecede pişirilmiş etlerde antioksidan bir etkinin meydana geldiği ilk kez ZIPSER VE WATTS (1961) tarafından ifade edilmiş ve normal olarak pişirilen etlerde lezzet kaybı oluşumunu engellemek için sulandırılmış slurry'lerin kullanılabilmesi belirtilmiştir. SATO ve ark. (1973), otoklavlanmış etlerin WOF oluşumuna karşı kuvvetli bir antioksidan etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu araştırmacılar, otoklavlanmış etlerin ekstraktlarının ayrılmasıyla elde edilen katı materyalin WOF oluşumuna karşı antioksidan etkiye sahip olmadığını fakat sıvı materyalin kuvvetli bir engelleyici etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmalar, otoklavlanmış etlerde antioksidan etkiye sahip bileşiklerin, düşük molekül ağırlıklı suda erir bileşikler olduğunu göstermektedir.

HUANG ve GREENE (1978) de bu bulguları desteklemekte ve pişirilmiş etlerde antioksidan etkiye sahip kahverengileşme bileşiklerinin oluşması için 90°C civarındaki bir sıcaklığın gerektiğini ve antioksidan aktivite ile kahverengi renk oluşumu arasında bir ilişki olduğunu belirtmektedirler. PORTER (1980), antioksidatif özelliğe sahip Maillard reaksiyonu ürünlerinin oluşumunda, düşük sıcaklığın (<70°C) aksine yüksek sıcaklığın (>100°C) önemine işaret etmektedir. Kahverengileşme ara ürünlerinin, kendileri renksiz olmalarına rağmen, kuvvetli bir antioksidatif etkiye sahip oldukları belirtilmektedir (EICHNER 1980). Antioksidanlar gibi etkiye sahip bu indirgen veya indirgen benzeri bileşiklerin etki mekanizmalarının, hidroperoksitlerin parçalanması ve serbest radikallerin inaktivite edilmesiyle ilişkisi olduğu görülmektedir.

SATO ve HEGARTY (1971), redüktik asit'in (2,3-dehydroxy-2-cyclopentene-1-one) ve maltol'un (3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one), pişmiş etlerde ısı işlem sonrası oksidatif lezzet oluşumunu çok etkili bir şekilde engellediğini belirtmektedirler. Redüktik asit bir kahverengileşme reaksiyonu ürünüdür, maltol tipik Maillard-tip reaksiyonda üretilir ve ısıtılmış yağsız sütte laktoz-glisin sisteminde oluşur (HODGE 1967). Maillard reaksiyonu ürünlerinin emülsiyon tip sosislerde de oksidasyonu engelleyici etki gösterdiği belirtilmektedir (LINGNERT ve ERICKSON 1981).

Bu çalışmalar etlerin otoklavlanmaları sırasında meydana gelen kahverengileşme ürünlerini WOF oluşumunu engellediğini göstermektedir. Bu nedenle, kutu konserve et ürünlerinde bu tip lezzet kaybı söz konusu değildir. Ama konserve etin lezzeti, taze etin pişmiş lezzetinden daha az tercih edilir.

KAYNAKLAR

- CHEN, C.C. 1982. Some factors influencing the stability of myoglobin. M.S. Thesis. Michigan State Univ. (Gray, J.I., and Pearson, A.M. 1984. Cured meat flavor. Adv. Food Res., 29, 1-86'dan alınmıştır).
- CAMPBELL, A.M. and TURKKI, P.R. 1967. Lipid of raw and cooked ground beef and pork. J. Food Sci., 32, 143.
- DUGAN L.R.JR. 1961. Development and inhibition of oxidative rancidity in foods. Food Technol. 15, 10.
- DUGAN L.R.JR. 1971. Fats. In "The Science of Meat and Meat Products" (Eds. J.F. Price and B.S. Schweigert), 2nd Ed., 133 p., Freeman, San Francisco, California.
- DUGAN, L.R. JR. 1976. Lipids. In "Principles of Food Science" (Ed. O.R. Fennema) Part I, p. 139. Dekker, NewYork.
- EICHNER, K. 1980. Antioxidative effect of Maillard reactions. In "Autoxidation in Food and Biological Systems" (Eds. M.G. Simic, M. Karel), p. 367. Plenum, NewYork.
- EL-GHARBOWI, M.I., and DUGAN, L.R.JR. 1965. Stability of nitrogenous compounds and lipids during storage of freeze-dried raw beef. J. Food Sci., 30, 817.
- ELLIS, R., CURRIE, G.T., and GADDIS, A.M. 1971. Metal ion catalysts of autoxidation in lard gel. J. Am. Oil. Chem. Soc. 48, 640.
- FOOLADI, M.H., PEARSON, A.M., COLEMAN, T.H., and MERKEL, R.A., 1979. The role of nitrite in preventing development of warmed-over flavor. Food Chem. 4, 283.

- FREEMAN, R.L., EBERT, A.G., LYTLE, R.A., and BACUS, J.N. 1982. Effect of sodium nitrite on flavor and TBA values in canned comminuted ham. *J. Food Sci.*, 47, 1767.
- GADDIS, A.M., ELLIS, R., and CURRIE, G.T. 1961. Carbonyls in oxidizing fats. V. The composition of neutral volatile mono carbonyl compounds from autooxidized oleate, linoleate, linolenate esters and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 38, 371.
- GIAM, I. and DUGAN, L.R.JR. 1965. The fatty acid composition of free and bound lipids in freeze-dried meats. *J. Food Sci.*, 30, 262.
- GRAY, J.I., and PEARSON, A.M. 1984. Cured meat flavor. *Adv. in Food Res.* 29, 1.
- GREENE, B.E. 1969. Lipid oxidation and pigment change in raw beef. *J. Food Sci.*, 34, 110.
- GREENE, B.E., HSIN, I.M. and ZIPPER, M.W. 1971. Retardation of oxidative color changes in raw ground beef. *J. Food Sci.*, 36-940.
- GREENE, B.E., and PRICE, L.G. 1975. Oxidation-induced color and flavor changes in meats. *J. Agric. Food Chem.*, 23, 164.
- HADDEN, J.P., OCKERMAN, H.W., CAHILL, V.R., PORRETT, A.A., and BORTON, R.J. 1975. Influence of sodium nitrite on the chemical and organoleptic properties of comminuted pork. *J. Food Sci.*, 40, 626.
- HIRANO, Y., and OLCOTT, H.S. 1971. Effect of heme compounds on lipid oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 523.
- HODGE, J.E. 1967. Origin of flavor in foods. Non-enzymatic browning reactions. In "Symposium on Foods: Chemistry and Physiology of Flavors" (Eds. H.W. Schultz, E.A. Day, L.M. Libbey), p.465, Avi Publ. Co., Westport, Connecticut.
- HORNSTEIN, I., GROWE, P.F. and HEINGERG, M.J. 1961. Fatty acid composition of meat tissue lipids. *J. Food Sci.*, 26, 581.
- HORNSTEIN, I., GROWE, P.F. and HINER, R.L. 1967. Composition of lipids in some beef muscles. *J. Food Sci.*, 32, 650.
- HORVAT, R.J., McFADDEN, W.H., NG, H., LANE, W.G., LE, A., LUNDIN, R.E., SCHERER, J.R., and SHEPHARD, A.D. 1969. Identification of some acids from autooxidation of methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 46, 94.
- HUANG, W.H., and GREENE, B.E. 1978. Effect of cooking method on TBA numbers of stored beef. *J. Food Sci.*, 43, 1201.
- IGENE, J.O. and PEARSON, A.M. 1979. Role of phospholipids and triglycerides in warmed-over flavor development in meat model systems. *J. Food Sci.*, 44, 1285.
- IGENE, J.O., KING, J.A., PEARSON, A.M., and GRAY, J.I. 1979. Influence of heme pigments, nitrite and non-heme iron on development of warmed-over flavor (WOF) in cooked meat. *J. Agric. Food Chem.* 27, 838.
- INGOLD, K.V. 1962. Metal catalysis. In "Symposium on Foods: Lipids and Their Oxidation" (Eds. H.W., Schultz, E.A., Day, and R.D., Sinnhuber), p.93. Avi Publ., Westport, Connecticut.
- KUNCHMAK, M. and DUGAN, L.R. JR. 1965. Composition and positional distribution of fatty acids in phospholipids isolated from pork muscle tissues. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 45.
- LABUZA, T.P. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *Food Technol.*, 2, 355.
- LINGNERT, H., and ERICKSSON, C.E. 1981. Antioxidative effect of Maillard reaction products. In "Maillard Reactions in Foods" (Ed. C.E. Erickson) p. 453, Pergamon, Oxford.
- LIU, H.P., and WATTS, B.M. 1970. Catalysts of lipid peroxidation in meats. 3. Catalysts of oxidative rancidity in meats. *J. Food Sci.*, 35, 596.
- LOVE, J.D. and PEARSON, A.M. 1971. Lipid oxidation in meat and meat products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48, 547.
- LOVE, J.D. and PEARSON, A.M. 1974. Metmyoglobin and non-heme iron as prooxidants in cooked meat. *J. Agric. Food Chem.*, 22, 1032.
- LOVE, J.D. and PEARSON, A.M. 1976. Metmyoglobin and non-heme iron as prooxidants in egg-yolk phospholipid dispersions and cooked meat. *J. Agric. Food Chem.*, 24, 494.
- LUDDY, F.F., HERB, S.F., MAGIDMAN, P., SPINELLI, A.M. and WASSERMAN, A.E. 1970. Color and the lipid composition of pork muscles. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47, 65.
- LUNDBERG, W.O. 1962. Mechanisms. In "Symposium on Foods: Lipids and Their Oxidation" (Eds. H.W., Schultz, E.A. Day, and R.D., Sinnhuber), p.31. Avi Publ. Co., Westport, Connecticut.
- MacDONALD, B., GRAY, J.I., KAKUDA, Y., and LEE, M.L. 1980. The role of nitrite in cured meat flavor. II. Chemical analyses, *J. Food Sci.*, 45, 889.
- MacLEAN, J., and CASTELL, C.H. 1964. Rancidity in lean fish muscle. I. A proposed accelerated copper catalyzed method for evaluating the tendency of fish muscle to become rancid. *J. Fish Res. Board Can.* 21, 1345.
- MAIER, V.P., and TAPPEL, A.L. 1959. Rate studies of unsaturated fatty acid oxidation catalyzed by hematin compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 36, 8.
- MARCUSE, R., and FREDRIKSSON, P.O. 1971. Fat oxidation at low oxygen pressure. III. Kinetic studies on linoleic acid oxidation in emulsions in the presence of added metal salts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 448.
- O'KEEFE, P.W., WELLINGTON, G.H., MATTICK, L.R. and STOUFFER, J.R. 1968. Composition of bovine muscle lipids at various carcass location. *J. Food Sci.*, 33, 188.
- PAQUOT, C., and MARCIER, J. 1973. Compartiment des hydroperoxydes allyliques derives de ster methyligues a longue chaine en presence de quantites catalytiques de sels de metaux de transition. *Poc. 3 rd International Symposium on Metal Catalyzed Lipid Oxidation, Institut des Corps Gras, Paris*, p.57.
- PEARSON, A.M., LOVE, J.D. and SHORLAND, F.B. 1977. Warmed-over flavor in meat, poultry and fish. *Food Res.*, 23,1.
- PORTER, W.L. 1980. Recent trends in food applications of antioxidants. In "Autooxidation in Food and Biological Systems" (Eds. M.G. Simic, M. Karel p.295). Plenum, Newyork.
- REINECCIUS, G.A. 1979. Symposium on meat flavor: Off-flavors in meat and fish. *J. Food Sci.*, 44, 12.
- SATO, K., and HEGARTY, G.R. 1971. Warmed-over flavor in cooked meats. *J. Food Sci.*, 36, 1098.
- SATO, K., HEGARTY, G.R., and HERRING, H.K. 1973. The inhibition of warmed over flavor in cooked meats. *J. Food Sci.*, 38, 398.
- TAPPEL, A.L. 1962. Heme compounds and lipoxidase as biocatalysts. In "Symposium on Foods: Lipids and Their Oxidation" (Eds. H.W. Schultz, E.A. Day and R.O. Sinnhuber), 122 p., Avi Publ. Co., Westport, Connecticut.
- TARLADGIS, B.G. 1961. Hypothesis for the mechanism of the heme-catalyzed lipid oxidation in animal tissues. *J. Am. Oil Chem. Sci.*, 38, 479.
- TIMS, M.J. and WATTS, B.M. 1958. Protection of cooked meats with phosphates. *Food Technol.* 12, 240.
- WATERS, W.A. 1971. The kinetics and mechanism of metal-catalyzed autooxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 427.
- WATTS, B.M. 1962. Meat products. In "Symposium on Foods: Lipids and Their Oxidation" (Eds. H.W. Shultz, E.A., Day, R.O., Sinnhuber), 202 p., Avi Publ. Co., Westport, Connecticut.
- WILLS, E.D. 1966. Mechanisms of lipid proxide formation in animal tissues. *Biochem. j.* 99, 667.
- WILSON, B.R., PEARSON, A.M. and SHORLAND, F.B. 1976. Effect of total lipids and phospholipids on warmed over flavor in red and white muscles from several species as measured by thiobarbituric acid analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 24, 7.
- YOUNATHAN, M.T. and WATTS, B.M. 1959. Relationship of meat pigments to lipid oxidation. *Food Res.*, 24, 728.
- YOUNATHAN, M.T. and WATTS, B.M. 1960. Oxidation of tissue lipids in cooked pork. *Food Res.*, 25, 538.
- ZIPSER, M.W. and WATTS, B.M. 1961. Lipid oxidation in heat sterilized beef. *Food Technol.*, 15, 445.
- ZIPSER, M.W., KNOW, T.W. and WATTS, B.M. 1964. Oxidative changes in cured and uncured frozen cooked pork. *J. Agric. Food Chem.*, 12, 105.