

Fermente Et Ürünlerinde Nitrosomyoglobin Oluşumu ve Etkileyen Faktörler

Dr. Halil VURAL — Yard. Doç. Dr. Aydın ÖZTAN

H.Ü. Gıda Mühendisliği Bölümü — ANKARA

GİRİŞ

Et ve et ürünleri insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Et ürünleri içinde en fazla üretilen fermente et ürünleridir. Fermente et ürünleri, düşük pH ve düşük su aktivitesi, yüksek tuz konsantrasyonu, düşük nem içeriği ile uzun raf ömrüne sahip dayanıklı ürünlerdir. Üründeki nem içeriğine dayanarak, kurutulmuş ve yarı-kurutulmuş olarak iki alt sınıfa ayrılırlar (GENIGEORGIS, 1976).

Diğer et ürünlerinde olduğu gibi, fermente et ürünlerinin tüketici tarafından seçiminde ve satın alınmasında ürün rengi önemli bir kriterdir. Et ürünlerinin rengi, renk pigmentleri ile kürlenme maddelerinin reaksiyonuna bağlıdır. Ette, myoglobin, hemoglobin, strom, flavin ve diğer renk maddeleri mevcut olup, bunlardan en önemlisi myoglobindir (KRAM-LICH ve Ark., 1973).

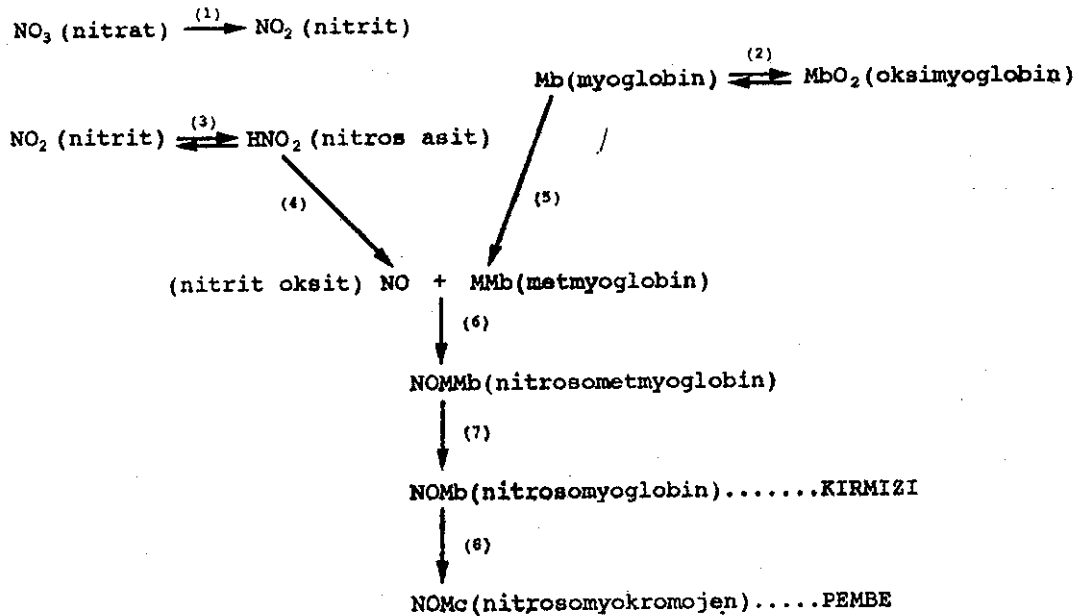
Kürleme olayında, myoglobin nitritle birleşerek, üründe renk oluşumunda temel kom-

ponent olan, nitrosomyoglobini oluşturmaktadır. Nitrit et ürünlerinde renk oluşumuna katkısı yanında antimikrobiyal, antioksidan, tat ve koku geliştirici olarak da görev yapmaktadır (ÖZTAN ve Ark., 1990, 1991).

Fermente et ürünlerinde renk oluşumu, myoglobin ve kullanılan kürlenme maddeleri - Potasyum/Sodyum nitrat veya Potasyum/Sodyum nitrit-yanında, ortama eklenen Askorbik asit veya tuzları gibi indirgeyici ajanlara, hammaddenin pH'sına, zaman - sıcaklık ilişkisine, fermentasyon ve kurutma işlemlerine, oksijen ve ışık gibi çevresel faktörlere de bağlıdır (FOX ve Ark., 1967; WIRTH, 1986).

NİTROSOMYOGLOBİN OLUŞUMU

Nitrosomyoglobin, ette mevcut renk pigmenti myoglobinin, ürüne kürlenme amacıyla katılan nitrat veya nitrit tuzlarının doğal parçalanma ürünü nitrit oksit ile reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 1; Şekil 2).

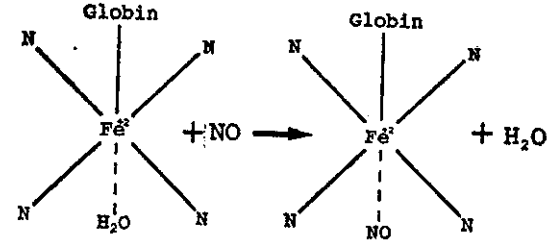


Şekil 1: Nitrosomyoglobin Oluşum Reaksiyonları

- (1) Eğer kürlleme maddesi olarak nitrat kullanılmışsa, bakteriyal indirgenmeyle önce nitrite dönüşür. Et florasında mevcut bakteriler veya fermente et ürünlerine dışarıdan katılan, nitrat reduktaz içeren kültürlerce dönüşüm gerçekleşir (WIRTH, 1986).
- (2) Ette ortam koşullarına ve özellikle kesimden hemen sonra oksijen varlığına bağlı olarak myoglobin ve oksimiyoglobin denge halindedir (FORREST ve BIRDSALL, 1980).
- (3) Yüksek hidrojen iyon konsantrasyonu olduğunda bu denge geçerlidir. Düşük pH'da nitrit hidrojen alarak nitros asit formuna geçer (RANKEN, 1981).
- (4) Nitros asitten, nitrit oksit oluşum aşaması bir indirgenme reaksiyonudur. Bu reaksiyon, dışarıdan indirgeyici katkıları eklenmediğinde, yani, normal koşullarda, ette mevcut sitokrom enzim sistemi ve sülfidril komponentlerinden etkilenir (FOX ve ACKERMAN, 1968; POTTHAST, 1987).
- (5) Oksidasyon basamağıdır. Myoglobindeki demir (+2), metmyoglobindeki demir (+3)'e okside olur. Ortamda nitrit varsa, bu aşama hızla gerçekleşir (CASSENS ve Ark., 1979).
- (6) Nitritten gelen nitrit oksit ve etten gelen metmyoglobin kendiliğinden ve ani gerçekleşen bir reaksiyon ile nitrosometmyoglobini oluştururlar (KRAMLICH ve Ark., 1973).
- (7) Bir indirgenme basamağıdır. Ette mevcut indirgeyici komponentler tarafından etkilenir. Demir (+3) formundan, (+2) formuna geçer. Isıl işlem uygulanmayan fermente et ürünlerindeki temel renk pigmenti nitrosomyoglobin oluşur (KRAMLICH ve Ark., 1973).
- (8) Isıl işlem gören ürünlerde, nitrosomyoglobin nitrosohemokromojene dönüşür. Molekülün protein kısmı denatüre olur, renk parlak kırmızıdan kalıcı pembeye dönüşür (KRAMLICH ve Ark., 1973; PRICE ve SCHWEIGERT, 1971; LAWRIE, 1979).

Myoglobin'in nitrosomyoglobine dönüşümü Şekil 2'de ana reaksiyon biçiminde gösterilmiş-

tir. Hem molekülünün merkezinde demir (+2) atomunun altıncı bağındaki H₂O molekülü, ortamdaki NO ile yer değiştirir ve nitrosomyoglobin oluşur.



Şekil 2: Myoglobinden Nitrosomyoglobine Dönüşüm

NİTROSOMYOGLOBİN OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Nitrosomyoglobin oluşumundaki temel komponentler nitrit ve myoglobindir. Fermente et ürünleri için kullanılan etin myoglobin içeriği, PSE-Et kullanıldığından oldukça yüksektir. Eğer kas pigmentleri oranı düşükse, nitrosomyoglobin dönüşümünde ilk sorun ortaya çıkmış demektir. Zayıf renk oluşumu söz konusudur. Renk oluşumunun sağlanması için 30-50 ppm nitrit yeterli olmaktadır. İyi bir rengin eldesi için fazla nitrit kullanımı yerine hammaddede yeterli myoglobin'in var olması önemlidir (WIRTH, 1986).

Diğer et ürünlerinde de olduğu gibi, fermente et ürünlerinde iyi bir renk oluşumu gelişmiş teknolojiye dayanmaktadır. İkel, kötü bir teknoloji ile iyi bir ürün eldesi zordur. Gelişmiş bir teknolojinin uygulanabilmesi için aşağıdaki hususların bilinmesinde yarar vardır.

pH'nın Etkisi

Kürlleme prosesinde nitratın nitrite indirgenme aşamasında görev alan bakterilerin gelişip, fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için hamur pH'sının optimum 5.9 olması istenmektedir. Nitritten nitros asit oluşumu için ise, pH'nın düşük olması, ortamda fazla hidrojen iyonları bulunması istenir. Bu aşamada optimum pH 5.2-5.4 olmalıdır. Nitrosomyoglobin

oluşumu için ise optimum pH 5.4-5.5 dolaylarındadır (BISCHOFF ve Ark., 1982).

Fermente et ürünlerinde nitrat kullanılıyorsa, starter olarak *Micrococcus* türü mikroorganizmalar ilave edildiğinde nitrat kısa sürede nitrite indirgenecek, daha sonra laktik asit bakterileri ortamda bulunan veya eklenen şekerleri laktik aside dönüştürerek pH'yı düşürecektir. Bu tür et ürünlerinde pH 5.0 ve altına indiğinde, iyi bir renk eldesi söz konusudur (LÜCKE, 1985).

Askorbik Asit ve Tuzları

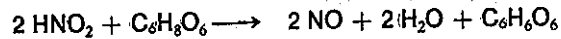
Kürleme Yardımcı Maddeleri olarak adlandırılan askorbik asit ve tuzları, nitrosomyoglobin oluşumu prosesinde indirgeyici görev yapmaktadırlar. Bu maddeler Şekil 1'de indirgenme aşamaları olan (4) ve (7) no'lu tepkimelerin hızlandırılmasında görev alırlar. Dolayısıyla, hamura eklenen kürleme yardımcı maddeleri renk oluşumunu hızlandırır, homojen kırmızı rengin oluşumunu sağlar ve üründe kalıntı (artık) nitrit düzeyini aşağı çeker (RANKEN, 1981; KRAMLICH ve Ark., 1973).

Kürleme yardımcı maddeleri nitrit oksit oluşumunu kolaylaştırırken, aynı zamanda nitrit kullanımında da 1/3'lük bir tasarruf sağlar. Aşağıda verilen tepkimelerden de anlaşılacağı gibi askorbik asit kullanımında 2 mol NO için 2 mol nitros asite gereksinim duyulmaktadır. Böylece; fermente et ürünleri üretiminde kürleme yardımcı maddeleri kullanıldığında 150 ppm yerine 100 ppm nitrit yeterli olmaktadır (BAUERNFEIND ve Ark., 1954; RANKEN, 1981).

Doğal tepkime



Askorbik asitli



ANKEN (1981)'e göre başlangıç nitrit düzeyi aynı olan iki farklı hamurdan, kürleme yardımcı maddesi kullanılmış olanda 5°C'da 2 gün bekletilmesi sonucu 10 ppm'den az kalıntı nitrit saptanırken, aynı koşullarda bekletilen sadece nitrit katkılı hamurda 15-80 ppm kalıntı nitrite rastlanmıştır.

Askorbik asit kürlenmiş et renginin stabilitesine de yararlı etki yapmaktadır. Rengin kalıcılığı denilen bu özellik dilimli ürün satışlarının artması ile önem kazanmıştır (CORETTI, 1971).

1. Nitrosomyoglobin yıkımı, askorbik asit ve kalıntı nitrit arasında oluşan nitrit oksitin fazlasıyla inhibe edilir.
2. Askorbatın oksijen tutucu etkisi nedeniyle oksidasyon rizikosu giderilir.
3. Askorbik asit ve tuzları et ürünlerini ışıkla olabilecek renk kayıplarından korur (RANKEN, 1981).

Eritorbik asit (izo-askorbik asit) ve tuzları da benzer etkiler göstermektedir (LIN ve Ark., 1980). Eritorbik asitin askorbik asite göre daha ucuz olması nedeniyle et endüstrisinde tercih edildiği görülmektedir.

Fermentasyon ve Diğer Temel İşlemler

Fermente et ürünlerinin renk oluşumunda en önemli aşama üründe pH'nın ilk düşüş gösterdiği kademe olan fermentasyon işlemidir. Doğal veya kontrollü koşullarda olmak üzere seçilen fermentasyon yöntemi sonucu etkilemektedir (TOWNSEND ve Ark., 1983). Doğal fermentasyona tabi tutulan ürünlere, kontrollü koşullarda ve/veya starter kültür kullanılarak üretilenlere göre optimum pH'ya geç ulaşıldığından renk oluşumu gecikmekte ve düşük düzeyde kalmaktadır. Kontrollü koşullarda gerçekleştirilen fermentasyon süresince seçilen sıcaklık derecesi ve ortamın bağıl nemi renk oluşumunu önemli derecede etkilemektedir. Sıcaklık arttıkça fermentasyon aşamasındaki biyokimyasal ve mikrobiyolojik prosesler hız kazanmaktadır (CORETTI, 1971).

Starter kültürlü örneklerde, 24 saatlik fermentasyon sonunda, başlangıçta % 2.2-10.6'lık nitrosomyoglobin içeriğinden % 78-86 değerine ulaşılırken, doğal fermentasyona tutulanlarda % 2.4-4.8'den 24 saat sonunda % 30-47'ye varan yükselme saptanmıştır (TOWNSEND ve Ark., 1983).

Yarı-kurutulmuş fermente ürünlerde fermentasyon aşamasından sonra ısı işlem uygulandığı için, nitrosomyoglobin; denatüre nitro-

sohemokromojene dönüşmekte, renk; kalıcı pembe olmaktadır. Isıl işlem ile, özellikle 49-60°C, aracılığında renk artışı en fazla görülür (FOX ve Ark., 1967). Doğal fermentasyon koşullarında ısıl işlem öncesi nitrosomyoglobin içeriği % 32.4 iken, ısıl işlem sonrası % 76.7'ye çıktığı gözlenmiştir (TOWNSEND ve Ark., 1983).

Fermente et ürünlerinde ve yarı-kurutulmuş ürünlerde son üretim aşaması kurutmadır. İyi bir renk oluşumu ve rengin kalıcılığı için kurutma prosesinde ortam sıcaklığı ve bağıl nem yanında havalandırma hızı da önem kazanmaktadır. Yüksek havalandırma hızında üründe ağırlık kaybı hızlı olmaktadır. Dehidrasyon olarak adlandırılan nem kaybı ile birlikte üründeki nitrosomyoglobin içeriğinde de azalmalar görülmektedir (TOWNSEND, 1972). ACTON ve DICK (1977) de kurutma aşamasında nem miktarının düşmesine bağlı olarak nitrosomyoglobin miktarının düştüğünü saptamışlardır. Kurutmanın 8. gününde % 46.58 nem içeriğine sahip fermente üründe nitrosomyoglobin miktarı % 79.4 iken, kurutmanın 16. gününde nem miktarı % 34.95 inmiş, buna paralel olarak nitrosomyoglobin oranı da % 70 saptanmıştır.

Işık

Paketlenmiş et ürünlerinin yüzeyindeki renk kaybı oksijen ve ışık varlığına bağlı olarak değişmektedir. Nitrosomyoglobin ışığa duyarlıdır, ışığın etkisiyle, nitrosomyoglobinde oksidasyon başlamakta, daha sonra hem molekülünden nitrit oksit ayrılması görülmektedir (FOX, 1966). Renk üzerinde önemli değişimlere neden olan bu reaksiyonlar iki kademe gerçekleşmektedir. Işık varlığında nitrosomyoglobinden nitrit oksit ayrışması, oksijenle katalizlenir ve enerji kaynağı olarak rol alan ışıkla birlikte, güçlü bir oksidasyon görülür (TARLADGIS, 1962). İkinci aşamada hem molekülündeki pirol halkaları da okside olmaktadır (TARLADGIS, 1962; BAILEY ve Ark., 1964; FOX, 1966). Işık etkisiyle ürünün iç yüzeyinde de renk kaybı görülmektedir, ancak, bu değişim dış yüzeydeki kadar güçlü değildir (ACTON ve Ark., 1986).

DEMASI ve ark., (1989), fermente ürünlerde nitrosomyoglobin oluşumu üzerine ışık etkisini incelemişlerdir. Altı hafta süreyle ışıkta bekletilen ürünlerde nitrosopigment dönüşümü % 83.4 iken, aynı sürede karanlıkta bekletilen paralellerde bu oran % 93.3 ölçülmüştür.

Oksijen ve Paketleme

Et ürünlerinin paketlenmesinde düşük oksijen geçirgenliğine sahip ambalaj materyali kullanılmalıdır (PRICE ve SCHWEIGERT, 1971). Oksijenin renk üzerinde olumsuz etkisi nedeniyle kayıplar olmaktadır. Ambalaj materyalinin oksijen geçirgenliği ve vakum koşullarına uygunluğu, üründe renk kalitesi açısından kritik noktalardır (LIN ve Ark., 1980). Oksijen geçirgenliği minimum ve opak materyalin, renk kaybını en aza indirdiği saptanmıştır (FOX, 1966). $\leq 15 \text{ cc O}_2/\text{m}^2/24 \text{ saat}$ geçirgenlik özelliklerine sahip materyalin bu amaca en uygun materyal olduğu çok sayıda araştırmacı tarafından önerilmektedir (LIN ve SEBRANEK, 1979; LIN ve Ark., 1980; ACTON ve Ark., 1986).

YEN ve Ark., (1988), $1-90 \text{ cc O}_2/\text{m}^2/24 \text{ saat}$ geçirgenlik özelliklerine sahip 5 farklı ambalaj materyalinde kurutulmuş salamilerin nitrosomyoglobin miktarlarını incelemişler ve %91.4 ile en yüksek nitrosomyoglobin oranına 1 geçirgenliğe sahip olanda, en düşük % 83.4 ile 90 geçirgenliğe sahip olanda saptamışlardır. Ayrıca, oksijen geçirgenliğine bağlı olmaksızın, ışığa maruz kalan ürünlerin hepsinde, karanlıkta saklanana göre nitrosomyoglobin içeriği düşmüştür. Oksijen varlığında, fermente et ürünlerinde mevcut laktik asit bakterileri peroksit oluşturabilmektedir. Peroksit, porfirin halkasındaki demiri okside ederek ürün renginin gri-kahverengine dönmesine neden olmaktadır (LÜCKE, 1985).

Vakum paketlenmiş ürünlerde vakum düzeyi nitrosomyoglobin miktarını etkilemektedir (LIN ve SEBRANEK, 1979). Bologna tipi salamalarda % 90'lık vakum ortamda % 57.52 oranında nitrosomyoglobin bulunurken, % 70 vakumlu ortamda ancak % 41.39 nitrosomyoglobin saptanmıştır.

SONUÇ

Fermente et ürünlerinde renk önemli bir kriterdir. Renk oluşumundan sorumlu temel komponent myoglobin olup, nitrit ile birlikte nitrosomyoglobine dönüşmektedir. Üründe kaliteli renk uygulanan teknoloji ile yakından ilişkilidir.

Fermente et ürünlerinde rastlanan renk sorunlarının nedenleri genellikle aşağıda sayılan etmenlere bağlıdır :

1. Düşük myoglobin içeriğine sahip et kullanılmıştır.

2. Hammaddenin pH'sı yüksektir.
3. Hammaddenin teknolojik özellikleri çiğ ürün üretimine uygun değildir.
4. Kürlenme maddeleri yetersiz veya bilinçsiz kullanılmıştır.
5. Kürlenme yardımcı maddeleri kullanılmamış veya az kullanılmıştır.
6. Hazırlama, proses, paketieme, depolama ve sonrasında ürünün oksijen ve ışıpta teması fazladır.
7. Proses sırasında teknolojik koşullara uyulmamıştır.

KAYNAKÇA

- ACTON, J.C., R.L. DICK 1977. Cured color development during fermented sausage processing. *J. Food Sci.* 42: 895 - 897, 905.
- ACTON, J.C., L.B. FERGUSON, R.L. DICK. 1986. Effect of oxygen transmission rate of packaging films on color stability of vacuum packaged chicken bologna. *Poultry Sci.* 65: 1124 - 1128.
- BAILEY, M.E., R.W. FRAME, H.D. NAUMANN. 1964. Studies of the photooxidation of nitrosomyoglobin. *Agric. Food Chem.* 12: 89 - 93.
- BAUERNFEIND, J.E., E.G. SMITH, G.K. PARMAN. 1954. Ascorbic acid betters color, flavor of meats. *Food Eng.* 80 - 82 (ayrı basım).
- BISCHOFF, G., G. BAMBERGER, K. BIPPES. 1982. *Fleischverarbeitung*. Shroedel Schulbuchverlag, Hannover, 320 p.
- CASSENS, R.G., M.L. GREASER, T. ITO, M. LEE. 1970. Reactions of nitrite in meat. *Food Tech.* 37: 46 - 55.
- CORETTI, K. 1971. Rohwurstreifung und fehlerzeugnisse bei der Rohwurstherstellung. Verlag der Rhein Hessischen Druckwerkstaette. Alzey.
- DEMASI, T.W., L.W. GRIMES, R.L. DICK, J.C. ACTON. 1989. Nitrosoheme pigment formation and light effects on color properties of semidry, non fermented and fermented sausages. *J. Food Prot.* 52: 189 - 193.
- FORREST, D.D. J.J. BIRDSALL. 1980. Why nitrite does not impart color. *Food Tech.* 34: 29 - 31, 42.
- FOX, J.B. 1966. The chemistry of meat pigments. *J. Agr. Food Chem.* 14: 207 - 210.
- FOX, J.B., W.E. TOWNSEND, S.A. ACKERMAN, C.E. SWIFT, 1967. Cured color development during frankfurter processing. *Food Tech.* 21: 386 - 392.
- FOX, J.B., S.A. ACKERMAN, 1968. Formation of nitricoxide myoglobine: Mechanism of the reaction with various reductans. *J. Food Sci.* 33: 364.
- GENIGEORGIS, C.A., 1967. Quality control for fermented meats. *JAVMA*, 169, 11. 1220-1228.
- KRAMLICH, W.E., A.M. PEARSON. F.W. TAUBER, 1973. *Processed Meats*. The AVI Publ. Co. Inc. Westport, 348 p.

- LAWRIE, R.A., 1979. Meat Science (3'rd ed). Pergamon Press, Oxford, 451 p.
- LIN, H.S., J.G. SEBRANEK, 1979. Effect of sodium nitrite concentration and packaging condition on color stability and rancidity development in sliced bologna. J. Food Sci., 44: 1451 - 1454.
- LIN, H.S., J.G. SEBRANEK, D.E. GALLEWAY, K.D. LIND, 1980. Effect of sodium erythorbate and packaging conditions on color stability of sliced bologna. J. Food Sci., 45: 115 - 118, 121.
- LÜCKE, F.K. 1985. Fermented Sausages. In «Microbiology of Food Fermentations», B.J. B. WOOD (ed.) Vol. 2, Appl. Sci. Publ. London, 41 - 83.
- ÖZTAN, A., H. VURAL, R. HELVACI, 1990. Sosis üretim prosesinin değişik aşamalarında nitrosomyoglobin dönüşümü ve etkileyen faktörler. Et ve Balık Kurumu Der. 61: 24 - 28.
- ÖZTAN, A., H. VURAL, R. HELVACI, 1991. Sosis üretiminde nitrosomyoglobin ve kalıntı nitrit miktarını etkileyen faktörler. GIDA. 16: 117 - 121.
- POTTHAST, K., 1987. Fleischfarbe, Farbstabilität und Umrötung, Fleischwirtschaft, 67: 50 - 55.
- PRICE, J.F., B.S. SCHWEIGERT, 1971. «The Science of Meat and Meat Products» 2'nd ed, W.H. Freeman and Co., San Francisco. 660 p.
- RANKEN, M.D. 1981. The use of ascorbic acid in meat processing. In «Vitamin C (ascorbic acid)», J.N. COUNSELL, D.H. HORNIG (Eds.) App. Sci. Publ. Ltd. 105 - 122.
- TARLADGIS, B.G. 1962. Interpretation of the spectra of meat pigment. 2. Cured meats. The mechanism of colour fading. J. Sci. Food Agric. 13: 485 - 491.
- TOWNSEND, W.E., L.C. BLANKENSHIP, R.L. WILSON, J.E. THOMSON, 1983. Effect of air movement during fermentation on certain properties of natural flora and starter culture fermented sausage. J. Food Prot. 46: 982 - 986.
- TOWNSEND, W.E., C.E. DAVIS, 1972. Effect of hanging position on some properties of dry sausage. J. Food Sci. 37: 633.
- WIRTH, F. 1986. Curing : Colour formation and colour retention in frankfurter - type sausages. Fleischwirtschaft, 66: 354 - 358.
- YEN, J.R., R.B. BROWN, R.L. RICK, J.C. ACTON, 1988. Oxygen transmission rate of packaging films and light exposure effects on the color stability of vacuum - packaged dry salami. J. Food Sci. 53: 1043 - 1046.