

ETLERDEKİ DEMİR BİLEŞİKLERİNİN LİPİT OKSİDASYONU ÜZERİNE ETKİSİ

THE EFFECTS OF IRON COMPOUNDS IN MUSCLE FOODS ON THE LIPID OXIDATION

Efsun KARABUDAK

Bağkent Üniversitesi STYO, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Ankara

ÖZET: Et ve et ürünlerinin bozulmasının en önemli nedeni lipit oksidasyonudur. Etlerdeki lipit oksidasyon problemi; çiğ besinlerin modern formülasyonlarının yapılması ve kemikten ayrılmış kas dokularının kullanımıyla daha da önemli olmuştur. Lipit oksidasyonu hem, hem olmayan demir ve çeşitli demir tuzları tarafından katalizlenmektedir. Lipit oksidasyonunun en büyük katalisti çiğ etlerde hem demir, pişmiş etlerde hem olmayan demir olarak tespit edilmiştir. Genellikle lipit oksidasyonu pişmiş etlerde çiğ etlerden daha hızlı meydana gelmektedir. Bu derlemede, çiğ ve pişmiş kaslardaki lipit oksidasyonunun başlama ve ilerlemesinde etkili olan demir katalistlerinin yapısı ve kaynakları incelenmiştir.

ABSTRACT: Lipid oxidation is a major cause of deterioration in the quality of meat and meat products. The problems of lipid oxidation in meats have become even more important with modern formulation of restructured and precooked products and the utilization of deboned muscle tissues. Lipid oxidation was catalysed by several elements, both heme and non-heme iron and salt. The major catalysts of lipid oxidation have been reported to be heme iron in raw red and nonheme iron in cooked meats. Generally lipid oxidation was faster in heated meat than in a raw meat tissues. This article will focus on the nature and source of iron catalysts that initiate or promote lipid oxidation in raw and cooked muscle tissues.

GİRİŞ

Etlerde lipit oksidasyonu kalite bozulmasının en büyük ve en önemli nedenidir. Kaslı dokuların lipit oksidasyonuna hassasiyeti türler arasında değiştiği gibi, aynı türün kas çeşitleri arasında da değişebilmektedir.

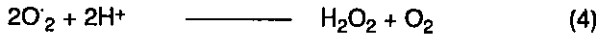
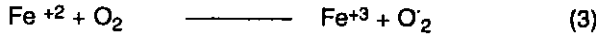
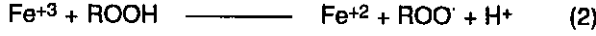
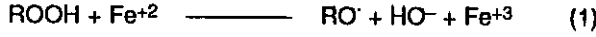
Et ve et ürünlerindeki lipit oksidasyonunun enzimatik olmayan katalistleri ile ilgili çalışmalar, hem pigmentleri, serbest demir, ferritin gibi demir bileşikleri üzerinde odaklanmıştır. Bu yiyeceklerde demir; myogloblin, hemogloblin, ferritin ve transferrinde birikir (KANNER ve DOLL, 1991; KANNER ve ark. 1988a; KANNER ve ark, 1986). Etlerde lipit peroksidasyonunun başlamasında özellikle, hem ve hem olmayan demir katalistlerinin etkili olduğu bilinmektedir (KANNER, 1994).

Çiğ Etlerdeki Lipit Oksidasyonu

Kaslardaki lipit peroksidasyonu, oksijen ve serbest metal iyonlarının varlığına bağlıdır (KANNER ve ark 1988a). Başta demir olmak üzere geçiş metalleri, sahip oldukları kararsız yapıdaki elektron sistemlerinden dolayı diğer başlatıcı çeşitlerin üretimini kolaylaştırarak doğrudan veya dolaylı olarak lipit oksidasyonunun başlamasında rol oynarlar (KANNER ve ark, 1986; KANNER, 1994; MONAHAN ve ark, 1995). Başlatma aşamasını takiben metaller, lipit hidroperoksidlerinin kırılmasını katalizleyerek lipit oksidasyonunun ilerlemesinde de rol alabilirler (MONAHAN ve ark, 1995).

Kas dokusunda demir; myogloblin, hemogloblin, ferritin ve transferrinde bir proteine bağlı bulunduğu için oksidasyon reaksiyonu için önemlidir. Ayrıca demir, fosfat esterlerine (ATP, ADP), organik asitlere, hücre zarı yağlarına ve DNA'ya bağlı olarak da bulunabilir. Bütün bunlar, yağ asidi hidroperoksidlerinin malondialdehide parçalanmasını kolaylaştırır (KANNER, 1994; MONAHAN ve ark, 1995). Demirin oksidatif reaksiyonlardaki rolü, okside olarak veya indirgenerek önemli radikalleri oluşturmasından ileri gelir. Demir, hidroperoksidlerle reaksiyona girerek indirgenir (reaksiyon 1,2) veya doğrudan oksijenle ve oksijenin diğer

formlarıyla reaksiyona girerek (reaksiyon 3,4,5) aktif radikalleri oluşturur (KANNER ve ark 1986; KANNER, 1994; HARRİS ve TALL, 1994; FEHER, 1987). Ferros (Fe^{+2}) demir ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon sonucunda, ferros demir bir elektron vererek ferrik (Fe^{+3}) iyonu ve hidroksil radikali ile hidroksit iyonunu meydana getirir. Bu, Fenton reaksiyonu olarak bilinir (TAUB, 1984).



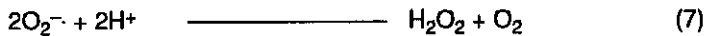
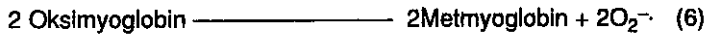
Kaslarda proteine bağlı olarak bulunan demirin yanısıra çok az miktarlarda düşük molekül ağırlıklı, protein niteliğinde olmayan bileşiklere bağlı demir de bulunur. Bunlarda bulunan demir, çözünürlüğü düşük ferrik formdadır. Hücrede bulunan demirin çoğunluğu da ferrik formdadır. Bu nedenle ferrik demiri, ferros forma indirgenmesi oksidatif reaksiyonlarda önemlidir. Çünkü ferros demir oksidasyon tepkimelerinde aktif formdadır (THOMAS, 1985). Ferrik demirin tioller, süperoksit ve asorblık asidin eklenmesi veya ortamda doğal olarak bulunması sonucu, ferros demire indirgenmesi peroksidasyonun da katalizlenmesine neden olur (KANNER ve ark, 1986).

Hem, bir demir atomu ve methen köprüleriyle bağlanmış dört pyrol halkasından meydana gelmiştir. Demir II veya III oksidasyon formunda bulunabilir. Ferros protoporfirin çok kolayca ferrik protoporfirine otookside olabilir. Ferrik kompleks, pozitif yüke sahiptir. Buna genellikle "hematin klorid" denir. Pyridine, amonyak, globin veya proteinler gibi diğer azotlu maddeler hemin demiri ile bağlanabilirler. Bu ferros parfirinlerin kompleksine hemokromi ferrik portirinlerinkine "hemikrom" denir. Etlerde bulunan hem pigmentleri myogloblin, hemogloblin ve sitokrom c'dir (LADİKOS ve WEDZİCHA, 1988). Hemoproteinler siğir ve kuzu gibi kırmızı etin yağ ağırlığının yaklaşık %0.5'ini oluşturmasına karşın, et renginin belirlenmesinde önemlidirler. Hemoproteinler beyaz etlerde ise kırmızı etlerden birkaç kat daha az bulunur (LEDWARD, 1992).

Myogloblin kaslar arasında düzenli dağılmıştır ve myogloblin konsantrasyonunu; çeşit, doğurma, cinsiyet (boğa inekten daha fazla içerir), yaş (kasaplık öküzler danadan daha fazla içerir), kasın tipi (tavuk but kası, göğüs kasından daha zengin), aktivite (bölmeli ağırlarda beslenen hayvanların kasları serbest gezenlerden daha düşük içerir), diyet etkilenmektedir (LEDWARD, 1992; BOULIANNE ve KING, 1998). Kırmızı etlerde en çok myogloblin bulunur, fakat tamamı et renginin kaynağı sayılmaz (LADİKOS ve WEDZİCHA, 1988; BOULIANNE ve KING, 1998). Yapılan bir araştırmada en fazla myogloblin konsantrasyonu sırasıyla, siğir longissimus dorsi (I. dorsi), siğir semimembranous, domuz 1. dorsi, tavuk kasında bulunmuştur (RHEE ve ZİPRİN, 1987a). Hem bileşikleri; çoklu doymamış yağ asitlerinin hem oranına bağlı olarak lipit oksidasyonunu artırır ya da azaltır (LOVE ve PEARSON, 1974). Siğir veya dana etindeki yüksek myogloblin konsantrasyonları, lipit oksidasyonunun aktif katalisti olan hem olmayan demirin yüksek konsantrasyonuyla birlikte bulunur (TAUB, 1984; CHAN ve ark., 1997). Bu nedenle hem demir ve hem olmayan demir, daha çok kırmızı etlerde lipit oksidasyonunu katalizler (KANNER ve ark 1986; RHEE ve ark., 1987b). Balık hemoproteinleri ise oksidasyona çok daha hassastır (LEDWARD, 1992).

1970'li yıllara kadar, kaslarda myogloblin ve diğer hem bileşikleri yüksek konsantrasyonlarda bulunduğundan, lipit oksidasyonunu katalisti olarak kabul edilmiştir (MONAHAN ve ark, 1995; YOUNATHAN ve WATTS, 1960). Yapılan çalışmalarda çiğ etlerde lipit oksidasyonunu katalisti olarak myogloblinin önemli rolü olduğu gösterilmiştir (REE ve ark. 1987b; GREENE, 1969). Çiğ kas dokularında, hem pigmentlerinin lipit oksidasyonunun büyük bir katalisti olduğuna ait doğrudan bir kanıt yoktur (RHEE ve ark., 1987b).

Çiğ, yeni kesilmiş etlerde, hem pigmentlerinin çoğu indirgenmiş (oksimyoglobin ve deoksimyoglobin durumdadır ve lipit oksidasyonunda ferros hem demir türlerinin rolü açık değildir (LEDWARD, 1992; CHAN ve ark., 1997). Tüketici oksimiyoglobinden dolayı taze ette parlak kırmızı rengi tercih eder. Taze ette; oksijen varlığında oksimiyoglobin, deoksimiyoglobin ve metmyoglobin pigmentleri arasında, dinamik bir dönüşüm vardır. Sığır eti parçalara ayrıldığında, yüzeyde metmyoglobin oluşma hızı; oksijen tüketme hızına ve enzimatik bir indirgeyici sistem aktivitesine (süre, ısı, pH, kasın anatomik yerleşimi) bağlıdır (LADİKOS ve WEDZİCHA, 1988, LEDWARD, 1992). Genellikle yüksek sıcaklık ve düşük pH'da metmyoglobin oluşumu hızlanır. Hemin ayrılması asidik pH'da artar. Globinin dörtlü yapısının konfüğürasyonu etkilenecek yapı açılır, hem proteini dış çevreye maruz kalır. Bu hem proteinlerin dayanıklılığını azaltır ve oksidasyonu artırır (LADİKOS ve WEDZİCHA, 1988). Oksimiyoglobinin kararlılığı da asidik pH'da (pH 4.0-6.5) azalır. Düşük pH ortamında oksimiyoglobinin metmyoglobine oksidasyonu süresince, süperoksit (O_2^-) ve H_2O_2 meydana gelir (reaksiyon 6,7). Bunun sonucunda bir su molekülü hematinde kalarak, yüksek spinli bir ferrik hematin oluşur (LEDWARD, 1992). Oksimiyoglobin veya oksihemoglobinin oksidasyonu, birer prooksidan olan H_2O_2 süperoksit ve metmyoglobinin veya methemoglobinin üretimyle sonuçlandığından önemlidir (LEDWARD, 1992; RHEE ve ark., 1987b; CHAN ve ark., 1997; GOTOH ve SHIKIMA, 1976).



Süperoksit, lipit oksidasyonunun aktif katalist olarak göz önüne alınmaz. Fakat, H_2O_2 ve Fenton reaksiyonları yoluyla Fe^{+3} ile reaksiyona girer, hidroksil radikali oluşturarak lipit oksidasyonunun başlamasına aracılık eder (reaksiyon 5) (RHEE ve ark., 1987b; KANNER ve HAREL, 1985; RHEE ve ark., 1988b). Metmyoglobin ve/veya methemoglobinin ise; yapısında bulunan ferrik formdaki demirin H_2O_2 ile reaksiyona girmesi sonucu kısa ömürlü bir ara ürün olan okzo-ferril (Fe^{+4}) radikali oluşturur. Okzo-ferril (Fe^{+4}) radikali de lipit oksidasyonunun başlaması için gereken ortamı sağlar (KANNER, 1994).

TİCHİVANGANA ve MORRİSSEY (1985), endojen yağları içeren sığır veya kuzu sulu kas lif ekstraktlarına saf metmyoglobin eklediğinde, lipik oksidasyonu için gerçek katalitik etki göstermediğini ancak az veya çok düşük düzeyde katalitik etki gösterdiğini bildirmişlerdir. İnorganik demir, suda yıkanmış kas liflerindeki myoglobinden daha fazla prooksidan bir etki gösterir. Buna benzer bir sonucu RHEE ve arkadaşları (1987b), kümes hayvanları üzerinde, KANNER ve HAREL (1985), hindi eti üzerinde bulmuşlardır. Etlerde metmyoglobin veya H_2O_2 tek başına lipit oksidasyonu üzerine çok az etkili olmuş veya hiç etkili olmamıştır. Metmyoglobine H_2O_2 eklendiğinde ise; lipit oksidasyonunu başlatma yeteneğinde olan aktive olmuş metmyoglobin meydana gelir ve oksidasyon hızla gerçekleşir (LEDWARD, 1992). Yapılan çalışmalarda methemoglobin molekülündeki hem gruplarıyla, H_2O_2 arasındaki molar oran yaklaşık 1:1 olduğunda güçlü prooksidan etki gözlenmiştir. H_2O_2 tarafından metmyoglobin aktive olur ya da metyoglobin'den hem olmayan demir ayrılır. Bu da lipit peroksidasyonunu başlatır. Böyle bir sistemde hem olmayan demir miktarı ile lipit oksidasyonunun bir göstergesi olan tiobarbiturik asit reaktif madde (TBARS) değeri arasında doğrusal bir ilişki vardır (RHEE ve ark., 1987b; KANNER ve HAREL, 1985).

Diğer önemli bir pigment hemoglobindir. Kesimde kan iyice akıtılırsa bile karkasta yaklaşık %20-30 oranında kalır (BOULIANNE ve KING, 1998; MCCRACKEN, 1992). Hemoglobin güçlü bir katalisttir. APTE ve MORRİSSEY (1987a), yıkanmış kas liflerine yaklaşık 3 mg/g hemoglobin eklendiğinde, TBARS değerinde artış kaydederken hemoglobin değeri 8-10 mg/g çıkardıklarında TBARS değerinde bir azalma olduğunu bildirmişlerdir. Bu maksimum bir oksidasyon için yağla demir arasında bir oranın olduğunu düşündürmektedir (RHEE ve ark., 1988b; RHEE, 1988a). Ayrıca hemoglobin, linoleat oksidasyonunun %30.4'üne cevap verirken, 51 bin molekül ağırlıklı hem olmayan demir fraksiyonu ise %52'sine cevap vermiştir (RHEE ve ark., 1988b). Etlerde lipit oksidasyonunun gelişmesinde hem ve hem olmayan demirin göreceli rolü hakkında bazı karışıklıkların olduğu açıktır (MONAHAN ve ark., 1995). Porfirin halkasının oksidatif ayrılmasından dolayı hem demir komplekslerinden demirin ayrılması, hem olmayan demirin artmasına neden olabilir (SCHRİCKER ve ark., 1982). Metmyoglobindeki demirin ise yaklaşık %8'i hem olmayan demirdir (RHEE ve ark., 1987b).

Düşük molekül ağırlıklı çözünebilir demir komplekslerinin, enzimatik ve enzimatik olmayan lipit oksidasyonu için uygun demir formunu oluşturduğu tahmin edilmektedir. Sığır, domuz, kuzu, tavuk ve dere pisisi balığındaki çözünebilir demirin %4-14'ünün molekül ağırlığının 12 binden daha az olduğu rapor edilmiştir (DECKER ve WELCH, 1990a). Sığır, domuz, koyun ve tavuk etlerindeki düşük molekül ağırlıklı demir içeriği sırasıyla, 0.5, 0.3, 0.1 ve 0.1 µg/g'dır (GRAY ve ark., 1994). Düşük molekül ağırlıklı demirin toplam demire oranı; sığırdaki %4, koyun, domuz ve koyu renkli tavuk etinde %6'dır. Balık kasında normalde bakır, demirden daha düşük konsantrasyonlarda bulunur. Düşük molekül ağırlıklı çözünen demir ve hematin konsantrasyonları depolama zamanıyla artabilir (DECKER ve HULTIN, 1990b). Düşük molekül ağırlıklı komplekslerin varlığı tartışmalı olmasına rağmen, intrasellüler demirin büyük kısmının ferritinde depolandığı bilinmektedir (THOMAS, 1985). Proteine bağlı olmayan demirin küçük bir havuzu (transferrin, hücre sitoplazması ve ferritin arasında hareket eden) mikromolar konsantrasyonlarda "serbest" demir iyonlarını içerir (KANNER ve ark., 1988b).

Çözünebilir bir depo proteini olan ferritin, etlerde lipit oksidasyonunun başlama ve ilerleme aşamalarında önemli bir rol oynar ve bu reaksiyonlar için "serbest" demirin asıl kaynaklarından bir tanesini oluşturur (KANNER ve DOLL, 1991; THOMAS, 1985; DECKER ve WELCH, 1990a).

Ferritin karaciğer, dalak ve iskelet kasında bulunur. Molekül kütlesi 450 bin Da ve tam dolu olduğunda 4500 demir molekülü içerir (DECKER ve HULTIN, 1990b). Ferritin daha çok sitosolde bulunmaktadır ve kas olmayan hücrelerde daha yoğunlaşmışlardır. Karaciğer 1 mol ferritin başına 2000 - 4000 demir atomu içerirken, kas ferritini çok daha düşük içermektedir. Ferritin molekülünün merkez çekirdeğindeki demiri çevreleyen protein kabuğundaki kanallar boyunca küçük ama yeterli miktarlarda indirgeyiciler tarafından ferros demir ayrılmaktadır (KANNER ve DOLL, 1991).

Hemoproteinlerin sentezi için ferritin molekülünde Fe(O) OH olarak yer alan demir, kelatörlerle yavaş olarak veya redüksiyonla hızlı olarak, ferritinden ayrılarak serbest kalır. Demir, ferritinden ayrılır ve hem proteinlerinin sentezi için mitokondriya tarafından kullanılır. Kas hücrelerinde, mitokondri myoglobin sentez eder (KANNER ve DOLL, 1991). Ferritinden demirin ayrılma oranı sıcaklık, indirgeyici madde çeşidi ve konsantrasyonu etkiler (KANNER, 1994; DECKER ve WELCH, 1990a). Etlerde hızla düşen karkas sıcaklığı (post mortem), ferritinden demir ayrılma hızını azaltır. Dithionite ve thiglycolate gibi indirgeyici maddeler hızla ferritini serbest bırakır. Sistein ve askorbat eterde pH 5.5-6.9 arasında ferritinden demiri serbest bırakır (DECKER ve WELCH, 1990a). Fakat askorbat, sistein ve glutatyon gibi güçlü fizyolojik önemi olan indirgeyici maddeler, asidik ortamda ferritinden demiri daha yavaş serbest bırakırlar. Süperoksit, ferritinden demiri serbest bırakır. Böylece düşük molekül ağırlıklı demir havuzunda meydana gelen artış, daha güçlü oksidanların oluşumuna önderlik eder (THOMAS, 1985).

KANNER ve arkadaşları (1994), ferritinin hindi etinin depolanması sırasında önemli oranda demir kaybettiğini ve bu miktarın membran lipit peroksidasyonunu başlattığını göstermiştir. Serbest demirin yaklaşık 1 mg/kg'ı bile yüksek bir prooksidan etki göstermiştir (TICHIVANGANA ve MORRISSEY, 1985).

Transferin, hücre sitoplazması, mitokondri ve ferritin arasında taşınan proteine bağlı olmayan demirin, küçük bir havuzunu litrede mikromolar konsantrasyonlarında sağlar (KANNER ve ark 1986). Çözünen demiri; ferritin, hemoglobin myoglobin ve düşük molekül ağırlıklı (<12 bin) bileşikler oluşturur (APTE ve MORRISSEY, 1987b). Yapılan araştırmalarda kas lizozomlarında, çözünmeyen bir protein formu olan homosiderin yapısında bulunan demirin, kas lipit oksidasyonunda önemli rol oynamadığı gösterilmiştir (MONAHAN et. al 1995; APTE ve MORRISSEY, 1987b). Kümes hayvanları öldürülmeden 3-7 hafta önce diyetlerinden demir ilavesinin çıkarılması ise lipit peroksidasyonunu %50 oranında azaltmaktadır. (KANNER ve DOLL, 1991; KANNER et al. 1990).

Pişmiş Etlerdeki Lipit Oksidasyonu

Kasların demir içeriğini; depolama, pişirme ve kimyasallar da değiştirmesine rağmen, bu etkenlerden etkilenen demirin kaynağının tanımlanmasına alt doğrudan kanıtlar çok azdır (DECKER ve WELCH 1990a).

Çalışmalar, pişmiş etlerde prooksidan etkili en fazla gösterenlerin, sırasıyla Fe^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , myoglobin olduğu şeklindedir (TAUB, 1984; FAROUK ve ark., 1991). Fakat birçok araştırmacı, pişmiş etlerde myoglobinin WOF (ısı işlem sonrası oluşan oksidatif lezzet) oluşumun doğrudan cevap vermediğini, ancak artan hem olmayan demir konsantrasyonunun lipit oksidasyonunu en büyük katalisti olduğunu göstermiştir (RHEE ve ZİPRİN, 1987a; LOVE ve PEARSON, 1974; SCHRİCKER et al. 1982; IGENE ve PEARSON, 1979a; CHEN et. al 1984; SATO ve HEGARTY, 1971). Hem olmayan demir bitkisel ve hayvansal kaynaklı besinlerde bulunur ve %2'den %20'ye varan düşük bir biyoyararlılık gösterir. Diyetle hem olmayan demirin emilimini engelleyici ve artırıcı bileşiklerin geniş bir çeşitliliği bu orana etki eder. Et, balık, kümes hayvanlarında bulunan hem demir %15'den %35'e varan yüksek bir biyoyararlılık sağlar. Çeşitli pişirme yöntemleri sonucunda (kaynar su banyosunda, mikrodalga fırında, yağsız kızartma) yüksek biyoyararlılıktaki hem demir, düşük biyoyararlılıktaki hem olmayan demire dönüşür ve demirin oksidatif durumu etkilenerek, demirin biyoyararlılığı değişir (SCHRİCKER et.al 1982.; CLARCK et.al 1997).

Pişirilmiş ette bulunan hemoproteinler denatüre hemoproteinlerdir (LADİKOS ve WEZİCHA, 1988). Et myoglobini, 60°C ve üzerindeki sıcaklıklarda denatürasyon gösterirken, pH'ı 5.5-6.0 olan saf solüsyon içerisinde sadece 75°C ve üzerindeki sıcaklıklarda belirgin bir denatürasyon gösterir. Myoglobin, denatürasyon sıcaklığının altındaki bazı sıcaklıklarda çok az yapısal (konformasyon) değişikliğe uğrar. Ette bulunan daha az dayanıklı proteinlerin, globin içeren yapıya saldırması sonucunda globinin doğal olarak denatürasyonu ile hematin meydana gelir (LEDWARD, 1992). Bu nedenle pişmiş ette bulunan hemoproteinler ve denatüre proteinlerin bazıları hematin kompleks halindedir. Pişmiş ette hematin demiri ferrik formdadır (LEDWARD, 1974). Denatüre hem bileşiklerindeki porfirinler düşük spin (enerji seyvisei) karakterlerine sahiptir. Düşük spin karakterli maddelerin, lipit oksidasyonunun bir katalisti olarak çok az etkili oldukları bilinir. Bunun için pişmiş etteki hemoproteinler oksidasyonda etkili değildirler (LOVE ve PEARSON, 1974). Globin denatüre olduğundan, hem pigmentleri oksidasyona çok daha hassaslaşır (GREENE, 1969).

Pişirilmiş etlerde hem olmayan demir, hem demirden daha sık aktif katalisttir (SATO ve HEGARTY, 1971). Pişirme sonucu hem pigmentleri yıkılır ve bağlı hem olmayan demirin önemli bir miktarı serbest kalır. Bu ise serbest demirin önemli bir kaynağını oluşturur. Serbest demir, pişirilmiş etlerde lipit oksidasyonunu hızlandırır (APTE ve MORRİSSEY, 1987a; CHEN et.al 1984; SATO ve HEGARTY, 1971; IGENE et.al., 1979b). Çiğ kaslarda ferritin lipit oksidasyonunun önemli katalisti değildir. Ancak pişirilmiş sistemlerde, muhtemelen ısı ferritin molekülünü denatüre eder, serbest demir oluşur ve bu da lipit oksidasyonunu katalizleyerek, istenmeyen lezzete neden olur (APTE ve MORRİSSEY, 1987b).

Yapılan bir çalışmada yaşlı karkaslardan yapılan sığır köftelerinin pişirme sonrası renkleri, genç karkaslardan yapılan köftelerle karşılaştırıldığında daha önce oluşmuştur. Bu özellikle 65-68°C gibi düşük sıcaklık derecelerinde kaydedilmiştir (HAGUE ve ark., 1994). Pişmiş bir köftenin içindeki pigmentlerin oksidatif durumu, pişmenin son bulunduğu sıcaklık derecesi ve pişirme süresiyle ilişkilidir. Bu aynı zamanda etin iç renginin gelişiminde oldukça önemlidir (WAREEN et . al. 1996; BERRY, 1998). İç sıcaklık derecesi 71°C 'nin üstünde çok iyi pişmiş sığır köftelerinin içinde pembe/kırmızı renk hala gözlenebilir. Dondurma işlemi sonrası çözdürülüp, 71°C'de pişirilen köftelerdeki renk, çözdürülmeden 71°C'de pişirilen köftelerinkinden daha koyu kahve olma eğilimindedir (BERRY, 1998). Bu etler 55°C'de pişirildiğinde erken kahverengileşme (metmyoglobin pigmenti) gözlenirken, 75°C'de pişirildiğinde deoxy myoglobin formundaki pigment meydana gelir (WARREN et.al 1996; BERRY, 1998).

Pişmiş tavuk göğüs ve but etlerinde pişirme sonrası etin iç renginin hala pembe olmasının nedenlerinden biri; sitokrom c içeriğinden kaynaklanabilir. Özellikle sitokrom c, 105°C gibi yüksek sıcaklık derecelerinde denatürasyona karşı dirençlidir (FLEMING ve ark., 1991). Pişmiş etlerin pembe renginde; histidin, sistein ve metionin veya çözünebilir proteinlerin kenar zincirlerindeki ve B6 vitamin derivatları da önemli faktördür. Ayrıca bu maddelerle myoglobin hemoglobin, sitokrom c pigmentleri hem kompleksleri meydana getirerek pembe rengi verirler (AHN ve MAURER, 1990).

Isıl işlem, etlerde demir dağılımını da etkiler. Fırında ve mikrodalga fırında pişirilen sığır köftelerinde, hem olmayan demir içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Özellikle, yavaş ısıtma işlemi uygulanmış etlerde hem olmayan demir ayrılması meydana geldiğinden kötü lezzet gelişimi çok daha etkili olmuştur. Askorbik asit ve H_2O_2 eklendiği zaman ise artış daha fazla olmuştur (DECKER ve WELCH, 1990a; CHEN et al. 1984).

Isıl işlemle enzimler inaktif olur ve oksimiyoglobindeki oksijen serbest kalarak H_2O_2 oluşur. Oluşan H_2O_2 porfirin yapısını bozar ve serbest demir ayrılmasına neden olur (KANNER, 1994). Bu reaksiyon $60^\circ C$ üzerinde artar. Bu özellikle, düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklık veya yavaş ısıtmada gerçekleşir (KANNER, 1994; GOTOH ve SHIKIMA, 1976). Yüksek sıcaklıkta daha çok oksijenli pigmentler okside olmadan ayrılır. Oksidasyon için aktivasyon enerjisi azalır ve meydana gelen hidroperoksitler, serbest radikallere dönüşür. Lipit peroksidasyonu başlar ve reaksiyonun devamında malonaldehit gibi ürünler oluşur, kötü lezzet (WOF) gelişir. Lipit serbest radikalleri yağda çözünür özelliktedirler ve düşük sıcaklık derecelerinde daha kararlıdır (KANNER, 1994).

KAYNAKLAR

- AHN DU, MAURER AJ., 1990. Poultry meat color: Kinds of heme pigments and concentrations of the ligands. *Poultry Science* 69: 157-65.
- APTE S, MORRISSEY PA., 1978a. Effect of haemoglobin and ferritin on lipid oxidation in raw and cooked muscle systems. *Food Chemistry* 25: 127-34.
- APTE S, MORRISSEY PA., 1987b. Effect of water-soluble haem and non-haem iron complexes on lipid oxidation of heated muscle systems. *Food Chemistry* 26: 213-22.
- BERRY B.W., 1998. Cooked color in high pH beef patties as related to fat content and cooking from the frozen or thawed state. *J Food Science* 63: 797-800.
- BOULIANNE, M, KING AJ., 1998. Meat color and biochemical characteristics of unacceptable dark-colored broiler chicken carcasses. *J Food Science* 63: 759-62.
- CHAN WKM, FAUSTMAN C, YIN M.L., 1997. Lipid oxidation induced by oxymyoglobin and metmyoglobin with involvement of H_2O_2 and superoxide anion. *Meat Science* 46: 181-90.
- CHEN CC, PEARSON AM, GRAY JI., 1984. Some factors influencing the nonheme iron content of meat and its implications in oxidation. *J Food Science* 49: 581-4.
- CLARCK EM, MAHONEY AW, CARPENTER CE., 1997. Heme and total iron in ready-to-eat-chicken. *J Agric Food Chem* 45: 124-6.
- DECKER E, WELCH B., 1990a. Role of ferritin as a lipid oxidation catalyst in muscle food. *J Agric Food Chem* 38: 674-7.
- DECKER EA, HULTIN HO., 1990b. Factors influencing catalysis of lipid oxidation by the soluble fraction of mackerel muscle. *J Food Science* 55: 947-50.
- FAROUK MM, PRICE JF, SALIH AM., 1991. Effect of Fe^{+2} , salt, cooking and shredded coffee on thiobarbituric acid (TBA) numbers in ground beef. *J Food Science* 56: 172-4
- FEHER J, CSOMOS G, VERECKEI A., 1987. *Free Radical Reactions in Medicine*. London.
- FLEMING BK, FRONING GW, YANG TS., 1991. Heme pigment levels in chicken broilers chilled in ice slush and air. *Poultry Science* 70:2197-220.
- GOTOH T, SHIKIMA, K., 1976. Generation of the superoxide radical during autoxidation of oxymyoglobin. *J Biochem.* 80:397-9.
- GRAY JI, PEARSON AM, MONAHAN FJ., 1994. Flavor and aroma problems and their measurement in meat poultry and fish products. In: Pearson AM- Dutton TR (eds). *Quality attributes and their measurement in meat, poultry and fish products*. 250, Blackie Academic.
- GREENE BE., 1969. Lipid oxidation and pigment changes in raw beef. *J Food Science* 34: 110-3.
- HAGUE MA, WARREN KE, HUNT MC., 1994. Endpoint temperature, internal cooked color, and expressible juice color relationships in ground beef patties. *J Food Science* 59: 465-70.
- HARRIS P, TALL, J., 1994. Rancidity in fish. In: Allen JC, Hamilton RJ. *Rancidity in Foods*. Chapman & Hall, London, 256.
- IGENE JO, PEARSON AM., 1979a. Role of phospholipid and triglycerides in warmed-over flavor development in meat model system. *J Food Science* 44: 1285-90.
- IGENE JO, KING JA, PEARSON AM., 1979b. Influence of heme pigments, nitrite, and non heme iron on development of warmed-over flavor (WOF) in cooked meat. *J Agric Food Chem* 44:838-42.
- KANNER J, HAREL S., 1985. Initiation of membranous lipid peroxidation by activated metmyoglobin and methemoglobin. *Archives Biochemistry Biophysics* 237-314-21.

- KANNER, J, HAZEL S, HAZAN B, 1986. Muscle membranal lipid peroxidation by an "iron redox cycle" system: Initiation by oxy radicals and site-specific mechanism. *J Agric Food Chemistry* 34: 506-10.
- KANNER J, SHEGALOVICH I, HAREL S., 1988a. Muscle lipid peroxidation dependent on oxygen and free metal ions. *J Agr Food Chem* 36: 409-12.
- KANNER, J, HAZAN B, DOLL L., 1988b. Catalytic "Free" Iron Ions in muscle foods. *J Agric Food chem* 36: 412-5.
- KANNER J, BARTOV I, SALAN MO., 1990. Effect of dietary iron level on in situ turkey muscle lipid peroxidation. *J Agric Food Chem* 38: 601-4.
- KANNER J, DOLL L., 1991. Ferritin in Turkey muscle tissue: A source of catalytic iron ions for lipid peroxidation. *J Agric Food Chem* 39: 247-9.
- KANNER J, 1994. Oxidation processes in meat and meat products: Quality Implications. *Meat Science*: 36:169-89.
- LADIKOS, D, WEDZICHA BL., 1988. The chemistry and stability of the haem-protein complex in relation to meat. *Food Chem* 29: 143-55.
- LEDWARD DA., 1974. On the nature of the haematin-protein bonding in cooked meat. *J Food Technol* 9:59-68.
- LEDWARD DA., 1992. Colour of raw and cooked meat. In: Ledward DA, Johnston DE, Knight MK. (eds), *The Chemistry of Muscle-Based Foods*, The Royal Society of Chemistry, Special Publication, 128.
- LOVE JD, PEARSON AM., 1974. Metmyoglobin and nonheme iron as prooxidants in cooked meat *J Agr Food Chem* 22: 1032-4.
- MCCRACKEN KJ., 1992. Production factors: Beef. In: Ledward DA, Johnston DE, Knight MK. (eds). *The Chemistry of Muscle-Based Foods*. The Royal Society of Chemistry, No: 16.
- MONAHAN FJ, CRACKEL RL, GRAY JIL., 1993. Catalysis of lipid oxidation in muscle model systems by haem and inorganic iron. *Meat Science* 34: 95-106.
- RHEE KS, ZIPRIN YA., 1987a. Modification of Schricker nonheme iron method to minimize pigment effects for red meats. *J Food Scien* 52: 1174-1176.
- RHEE KS, ZIPRIN YA, ORDONEZ G., 1987b. Catalysis of lipid oxidation in raw and cooked beef by metmyoglobin-H₂O₂, nonheme iron, and enzyme systems. *J Agric Food Chem* 35: 1013-17.
- RHEE KS, ZIPKIN YA, ORDONEZ YA., 1988a. Fatty acid profiles and lipid oxidation in beef steer muscles from different anatomical locations. *Meat Scien* 23: 119-21.
- RHEE KS., 1988b. Enzymic and nonenzymic catalysis of lipid oxidation in muscle foods. *Food Technology* June. 127-32.
- SATO K, HEGARTY G., 1971. Warmed-over flavor in cooked meats. *J Food Science* 36: 1098-1102.
- SCHRICKER BR, MILLER DD AND STOUFFER JR., 1982. Measurement and content of nonheme and total iron in muscle. *J. Food Scien* 47: 740-743.
- TAUB IA, 1984. Free radical reactions in food. *J. Chemical Education* 61: 313-24.
- THOMAS CE, MOREHOUSE LA, AUST SD., 1985. Ferritin and superoxide-dependent lipid peroxidation. *J Biol Chem* 260:3275-80.
- TICHIVANGANA JZ, MORRISSEY PA., 1985. Metmyoglobin and inorganic metals as prooxidants in raw and cooked muscle systems. *Meat Science* 15: 107-16.
- WAREEN KE, HUNT MC, KROPF DH., 1996. Myoglobin oxidative state affects internal cooked color development in ground beef patties. *J Food Science* 61: 513-9.
- YOUNATHAN MT, WATTS BM., 1960. Oxidation of tissue lipids in cooked pork. *Food Research* 25:538-43.