



Sıcaklık ve Farklı Kıvam Verici Maddelerin Ketçabın Reolojik Özellikleri Üzerine Etkileri

Büşra Bildir¹, Hüseyin Demircan¹, Rasim Alper Oral^{1*}

¹ Bursa Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 2 Ağustos 2018 ve Kabul Tarihi 16 Kasım 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.450363)

Öz

Bu araştırmada, ketçap formülasyonuna üç farklı (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) hidrokolloid ayrı ayrı ilave edilerek laboratuvar ortamında ketçap üretimi yapılmıştır. Hidrokolloid eklenerek üretilen ketçap numunelerinin reolojik davranışları, Anton Paar MCR 302 marka/model reometre cihazı kullanılarak 1-100 s-1 kayma hızı aralıklarında ve geniş bir sıcaklık aralığında (10-50 °C) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, reometre cihazının yazılım programı (RheoCompass 1.21) kullanılarak Power Law ve Herschel-Bulkley modellerine uygun olarak modellenmiştir. Ön denemeler sonucunda ketçabın salçadan üretilmesi durumunda ideal kıvam değerinin sağlanmasında (guar gam ve ksantan gam için) kıvam arttırıcının %1 oranında eklenmesinin uygun olduğu görülmüştür. Modifiye mısır nişastasının %1'lik ilavesinin ise yapısal bütünlüğü ve sürekliliği sağlamadığı da görülmüştür. Sıcaklığın ketçabın reolojik özellikleri üzerine en iyi etkinin guar gam tarafından sağlandığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar ketçap üretiminde üretim koşullarını belirlemek ve standardizasyonu sağlamak için önem arz etmektedir.

Anahtar kelimeler: Reoloji, ketçap, kıvam arttırıcı, sıcaklık, guar gam, ksantan gam, modifiye mısır nişastası.

Effects of Temperature and Different Thickeners on Rheological Properties of Ketchup

Abstract

In this study, ketchup was produced in the laboratory by adding three different hydrocolloids (guar gum, xanthan gum and modified corn starch) separately to the ketchup formulation. The rheological behavior of ketchup samples added with hydrocolloid was investigated using an Anton Paar MCR 302 model rheometer at 1-100 s-1 shear rate intervals and at a wide temperature range (10-50 °C). The obtained results were modeled according to Power Law and Herschel-Bulkley models using the software program of the rheometer (RheoCompass 1.21). As a result of the preliminary experiments, it has been found that adding 1% thickening agents (for guar gum and xanthan gum) is suitable for providing the ideal consistency value when ketchup is produced from tomato paste. It has also been observed that addition of 1% modified corn starch does not provide structural integrity and continuity. It has been determined that the best effect on the rheological properties of ketchup is provided by the guar gum. These results are important for determining production conditions and standardization in ketchup production.

Key words: Rheology, ketchup, thickener, temperature, guar gum, xanthan gum, modified corn starch.

1. Giriş

Domates, kendine özgü tat ve aroması ile sevilerek tüketilen, besin değeri yüksek bir üründür. Domates taze tüketiminin yanında, iklim koşulları nedeniyle bulunmasının güçleştiği zamanlarda da kendisinden maksimum düzeyde yararlanma ve özel kullanım amaçları için çok değişik şekillerde değerlendirilmektedir. Başta salça olmak üzere; domates suyu, domates püresi, soyulmuş domates, dilimlenmiş/kübik doğranmış domates, kurutulmuş domates,

domates konservesi ve formüle edilmiş domates ürünleri (ketçap, domates çorbası gibi) bunlara örnek verilebilmektedir (İGEME, 1995; Roberts ve ark., (1998); Uylaşer, 1996).

Domates veya domates salçasından elde edilebilen ketçap ise günümüzde özellikle genç nüfus tarafından sıkça tüketilen popüler bir üründür. Ketçap, püre hale getirilen, olgunlaşmış ve yeşil renkli kısımları olmayan domatese, doğrudan domates püresine veya domates salçası gibi domates mamullerine konsantre etme veya sulandırma işlemleri uygulanarak içerisine şeker, tuz, sirke, çeşitli baharatlar ve kıvam arttırıcılar gibi katkı

¹ Sorumlu Yazar: Bursa Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye, rasim.oral@btu.edu.tr

maddeleri katılarak hazırlanan bir üründür (Cemeroğlu ve ark., (2003); TSE, 1993).

Ketçap genellikle tek başına tüketilmez ancak patates kızartması, makarna ve fast food ürünleri ile tüketilmektedir (Collins, 1995). Bu gibi ürünlerin vazgeçilmez tamamlayıcısı olan ketçabın, sevilerek tüketilmesinin nedeni kendine özgü tadı ve aromasıdır. Bu özelliklerin yanında ürünün kıvamı da hem üretici hem de tüketici için büyük önem teşkil etmektedir. Üretici, ketçabın üretim sürecinde ürünün kolayca karıştırılmasını ve şişelere doldurulmasını beklemektedir. Tüketicinin beklentisi ise, ketçabın şişeden kolayca akması, diğer yandan patates kızartmasının üstünde akmadan kalmasının sağlanmasıdır. Bu nedenle ketçap gibi heterojen ve yarı akışkan ürünlerde, kıvam stabilitesinin sağlanması oldukça önemlidir. Ketçap üretiminde kullanılan hammaddeler doğal kaynaklıdır ve buna bağlı olarak mevsimsel farklılıklar bu hammaddelerin niteliklerini değiştirmektedir. Bu tip ürünlerin işlenmesi sırasında proses koşulları ve ürün özellikleri dolayısıyla ürün kıvamı etkilenmektedir (Race, 1991; Rani ve Bains, 1987).

Ketçabın domates salçasından üretildiği durumlarda, salçanın sıcak işleme (hot break) veya soğuk işleme (cold break) yöntemleri ile işlenmesine bağlı olarak kıvamında farklılıklar meydana gelebilmektedir. Özellikle soğuk işleme yöntemi ile işlenmiş salçadan üretilen ketçaplarda istenilen kıvamı elde etmek oldukça güçtür. Bu nedenle ketçapta istenilen kıvamın ve bu kıvamın sürekliliğinin sağlanması için ketçap formülasyonlarına farklı kıvam verici katkı maddeler ilave edilebilmektedir (Den Ouden ve Van Vliet, 2002; Stoforos ve Reid, 1992). Bu amaçla ilave edilen katkı maddeleri; guar gam, karboksimetil selüloz (CMC), ksantan gam, keçiyoynuzu gamı ve kitre zamkı olarak sıralanabilir (Şahin, 2003). Son yıllarda piyasada bulunan ketçapların içerisinde yer alan modifiye nişastalar da bu kategori içerisine alınabilir. Modifiye nişastaların (mısır, patates vb.) ketçabın reolojik özellikleri üzerine etkisini araştıran çalışmalar ise oldukça azdır.

Ketçabın reolojik özelliklerini etkileyen kritik parametreler; domates çeşidi, elek gözenek boyutları ve işlem sıcaklığıdır (Sanchez ve ark., 2002). İşlem sıcaklığının yanında ketçap, depolama ve dağıtım sırasında da farklı sıcaklık değerlerine maruz kalmaktadır. Her bir sıcaklığa bağlı olarak ketçabın akış özellikleri değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla sıcaklığın ketçabın reolojik özellikleri üzerine etkisinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada farklı sıcaklık değerlerinin ketçabın reolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Gıdaların kıvam ölçümü genellikle viskozite ölçümleriyle gerçekleştirilmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar da bu yöndedir fakat bir gıdanın reolojik özellikleri sadece viskozite ile tespit edilememektedir. Genel olarak reoloji, mekanik kuvvetlerin etkisi ile akışkan maddelerde oluşan akış ve deformasyonu incelemektedir (Ibarz ve Barbosa-Canovas, 2003). Gıda endüstrisinde evaporasyon, pastörizasyon ve pompalama gibi üretim aşamalarının hepsinde veya bir kısmında akışkan ya da yarı akışkan gıdalarla çalışılmaktadır. Gıdanın her aşamada maruz kaldığı koşullar karşısında fiziksel değişimi ve reolojik davranışlarının bilinmesi ile işlem ekipmanlarının uygun özelliklerde seçilmesi ve verimin artırılması amaçlanmaktadır (Ibarz ve Barbosa-Canovas, 2003). Bu nedenle teknolojinin de ilerlemesi ile birlikte gelişen gıda işleme yöntemlerinin en verimli şekilde kullanılması için

gıdaların fiziksel ve reolojik özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır (Maceiras ve ark., 2007).

Bu çalışmada farklı kaynaklardan sağlanan kıvam verici maddelerin hangilerinin ve hangi miktarlarının ketçapta istenilen kalite özelliklerini karşılayabildiğine ayrıca sıcaklık ve kıvam verici maddeler gibi parametrelerin değiştirilmesi halinde ketçapta meydana gelebilecek reolojik değişimler tespit edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada ketçap üretimi, ketçap standardında (TS 5282) belirtildiği şekilde domates salçası, şeker (sakkaroz), tuz, sirke, soğan, sarımsak ve baharat karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ketçap formülasyonuna ek olarak çeşitli kıvam arttırıcı maddeler (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) eklenmiştir. Üretimde kullanılan domates salçası, şeker, tuz ve baharatlar ketçap yapım kuralları standardında (TS 10818) belirtilen özelliklerdedir. Soğan ve sarımsak kullanım kolaylığı sebebiyle toz halinde kullanılmıştır. Ketçap üretiminde yer alan tüm bileşenler Bursa'daki yerel marketlerden temin edilirken, kıvam arttırıcı madde olarak kullanılan guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1 Ketçap Üretimi

Çalışmada kullanılan ketçap örnekleri, üç farklı formülasyonda ve 'Ketçap Yapım Kuralları' Standardına (TS 10818) göre hazırlanmıştır. Tartılan salça üzerine eklenmesi gereken su miktarı, kütle dengesi hesaplamalarından (Cemeroğlu, 1992) yararlanılarak hesaplanmıştır. Salçanın kuru madde oranı Kyoto KEM marka RA-600 model refraktometre ile tespit edilmiştir. Ayarlanmak istenilen kuru madde oranı ise ön denemelerle belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda 50 g domates salçası, 70 ml su ile seyreltilmiş, çözünür kuru madde (ÇKM) içeriği %12,5 düzeyine ayarlanmıştır. Çözünür kuru madde içeriği ayarlanmış olan seyreltilmiş salça bir behere alınmış ve DAİHAN marka WiseTis/HG-15D model homojenizatörde (1000 devir/dakika) homojenize edilmiştir. Daha sonra beher içerisindeki karışım orta derecede çalışan bir elektrikli ısıtıcının üzerine alınmıştır.

Tablo 1'de ketçap formülasyonu verilmiş, formülasyonunda belirtilen miktarlarda şeker ve tuz tartılmış ve salça-su karışımına kademeli olarak ilave edilmiştir. Karışım işlemi süresince ürün bir kaşıkla karıştırılmış ve karışımın ÇKM içeriği Kyoto KEM marka RA-600 model refraktometre kullanılarak periyodik olarak izlenmiştir. Formülasyonda taze ağırlık olarak belirtilen soğan ve sarımsak pratiklik nedeniyle toz halinde alınmış olup, formülasyonda kullanılması gereken miktarlar kütle ve enerji denklilikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Toz soğan ve sarımsak ağırlıklarının 10 katı su içerisinde 1 saat boyunca rehidre edilerek karışıma eklenmiştir.

Tablo 1. Ketçap formülasyonu (100 g son ürün için)

Girdiler	Miktar
Salça, (28-32 °Bx), g	50
Su, mL	70
Sirke, mL	6
Şeker, g	7,5
Tuz, g	1,5
Soğan, g ⁽¹⁾	0,09
Sarımsak, g ⁽¹⁾	0,1
Baharatlar	
Tarçın, g	0,02
Karanfil, g	0,015
Karabiber, g	0,05
Kırmızı acı biber, g	0,035
Kırmızı tatlı biber, g	0,035
Hindistan cevizi, g	0,01

⁽¹⁾kuru ağırlık olarak

Ketçap formülasyonunda miktarları belirtilmiş olan baharatlar tartılarak bez bir torba içerisinde karışıma eklenmiştir. Karışımın ÇKM içeriği %25'e ulaştığında sirke karışıma eklenmiş ve sürekli karıştırılarak kaynatılmıştır. İstenilen %ÇKM değeri elde edildikten sonra karışım 100 mL'lik üç ayrı behere alınmıştır. Üç ayrı kaplarda bulunan örnekler toplam örnek ağırlıklarının %1'i kadar kıvam arttırıcı (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) eklenmiştir. Örnekler homojenize edilerek kapaklı cam kavanozlara aktarılmıştır. Hazırlanan ketçap örnekleri 1 gün süre ile oda sıcaklığında (24 °C) bekletilmiş, karışımın ÇKM içeriği %25'e sabitlenerek analizlere başlanmıştır.

2.2.2 Reolojik Ölçümler

Ketçap örneklerinin reolojik ölçümleri Anton Paar, MCR 302 reometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde konik plaka kullanılmış ve ölçüm sırasında alt ve üst plaka arasındaki mesafe 0,106 mm olarak ayarlanmıştır. Ölçümler logaritmik akış diyagramı reolojik testi ile 5 farklı sıcaklıkta (10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C) gerçekleştirilmiş olup, sıcaklık kontrolü su banyosu (Viscotherm VT-2) ile sağlanmıştır. Tüm reolojik ölçümler 2 tekrar ve 4 paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Kayma hızı (shear rate) aralığı ön denemeler sonucunda ve literatürdeki uygulamalarla paralel olarak 1-100 s⁻¹ olarak belirlenmiş, ölçüm süresi boyunca her bir örnek için toplam 31 veri kaydedilmiştir. Ölçüm verileri ile kayma hızına karşılık (shear rate) kayma gerilimi (shear stress) ve kayma hızına karşılık (shear rate) gelen viskozite değerlerine göre akış eğrileri çizilmiştir. Sonuçlar, Anton Paar MCR-302 marka/model reometrinin yazılım programı (RheoCompass 1.21) kullanılarak, Power Law ve Herschel-Bulkley modellerine uygun olarak modellenmiştir. Görünür viskozite (η_{50}), akış davranış indeksi (n), kıvam indeksi (K), regresyon değerleri (R²) reometrinin yazılım programından elde edilmiştir. Sıcaklığın reolojik parametrelere etkisi ise Arrhenius denklemiyle modellenmiştir.

2.2.3 İstatistiksel Analizler

Araştırmada elde edilen verilerin istatistiksel analizleri RStudio istatistik programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gruplar arasındaki istatistiksel farklılıklar iki faktör ANOVA testi ile hesaplanmıştır. Gruplar arasındaki farklılıkların önemini (p<0.05) olup olmadığı Tukey çoklu karşılaştırma

testi ile belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın reolojik parametrelere etkisinin önemini belirlemek için regresyon analizi yapılmıştır. Sonuçlar, ortalama \pm standart hata olarak ifade edilmiştir.

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

3.1. Kayma Hızı ve Kayma Gerilimi İlişkisi

Guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin her bir sıcaklıktaki (10, 20, 30, 40 ve 50 °C) kayma hızı (s⁻¹) ve kayma gerilimi (Pa) verileri ayrı ayrı incelendiğinde, her bir sıcaklıktaki başlangıç kayma hızında (1 s⁻¹) en düşük kayma gerilimine sahip örneğin ksantan gam eklenmiş ketçap olduğu görülmektedir. Bu örneği guar gam eklenmiş ketçap takip etmektedir. Bu iki örnekten farklı olarak modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçabın kayma gerilimi, diğer iki örneğe kıyasla çok daha fazladır. Başlangıç kayma hızında olduğu gibi bitiş kayma hızında (100 s⁻¹) en düşük kayma gerilimine sahip örnek ksantan gam eklenmiş ketçaptır. Bu örneği guar gam eklenmiş ketçap takip etmektedir. Yine en yüksek kayma gerilimi değeri modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneğine aittir. Fakat kayma hızının artmasıyla birlikte modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin kayma gerilimi önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Bu düşüş tüm sıcaklıklarda 34.1-46.4 s⁻¹ aralığındaki kayma hızlarında gerçekleşmektedir. Analiz esnasında kullanılan ölçüm ucundan ve/veya modifiye mısır nişastasının yapısal özelliklerinden kaynaklı olduğu düşünülen bu düşüşten sonraki modifiye mısır nişasta verilerinin sağlıklı değerlendirilemeyeceği düşünülmektedir.

Kullanılan gam çeşitleri için başlangıç kayma hızında (1 s⁻¹) en yüksek kayma gerilimlerine 10 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Bu değerler guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası için sırasıyla 63.90, 45.29 ve 1762 Pa'dır. Modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin kayma gerilimi değerlerinin, diğer iki örneğe göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklığın artmasıyla birlikte kayma gerilimi değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Steffe (1996)'nin yapmış olduğu çalışma paralel olarak gam eklenmiş ketçap örneklerinin her sıcaklıktaki akış eğrileri her bir gam için ayrı ayrı çizilmiş ve ketçap örneklerinin kayma incelenmesi gösterdiği tespit edilmiştir.

3.2. Kayma Hızı ve Viskozite İlişkisi

Guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin her bir sıcaklıktaki kayma hızı (s⁻¹) ve viskozite (Pa·s) verileri ayrı ayrı incelendiğinde, her bir sıcaklıktaki başlangıç kayma hızında (1 s⁻¹) en düşük viskoziteye sahip örneğin ksantan gam eklenmiş ketçap olduğu görülmektedir. Bu örneği guar gam eklenmiş ketçap takip etmektedir. Alexander (1999), hidrokolloidlerin viskoziteyi arttırma özelliğinin kimyasal yapı, konsantrasyon, sıcaklık, akış hızı ve ortamda bulunan diğer bileşenler gibi faktörlere bağlı olduğunu bildirmiştir. Ayrıca aynı sayıda şeker molekülü içeren hidrokolloidlerden, lineer zincir yapısına sahip olanların, dallanmış zincir yapısında olanlara göre gıda sistemlerinde daha viskoz yapı geliştirdiklerini de ifade etmiştir. Guar gamın ksantan gama göre daha lineer molekül yapısına sahip olması nedeniyle, yapılan çalışmadan da görüleceği üzere viskoziteyi arttırmada daha etkili olmuştur. Bu iki örnekten farklı olarak modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçabın viskozite değeri diğer iki örneğe kıyasla çok fazladır. Kayma hızının artmasıyla

birlikte gam eklenmiş tüm ketçap örneklerinin viskozitesinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Tüm sıcaklıklarda bitiş kayma hızındaki (100 s^{-1}) viskozite değerleri incelendiğinde, ksantan gam ve guar gam eklenmiş ketçap örnekleri viskozite değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Bununla birlikte modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin bitiş kayma hızındaki (100 s^{-1}) viskozite değerlerinin diğer iki örneğin viskozite değerlerinin yaklaşık 10 katı olduğu gözlemlenmiştir.

Kıvam artırıcı ilavesi yapılan ketçap numunelerinin 50 s^{-1} kayma hızındaki görünür viskoziteleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Görünür viskozite (η_{50}) değerleri, Pa·s ($X \pm SH$)

Sıcaklık, °C	Guar Gam	Ksantan Gam
10	$2,66 \pm 0,024^d$	$1,92 \pm 0,018^b$
20	$2,63 \pm 0,039^d$	$1,87 \pm 0,016^b$
30	$2,74 \pm 0,024^d$	$1,80 \pm 0,010^{ab}$
40	$2,36 \pm 0,036^c$	$1,69 \pm 0,009^a$
50	$2,48 \pm 0,043^c$	$1,71 \pm 0,015^a$

Farklı harfler $p < 0.05$ seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

Ağızdaki kayma hızını temsil eden 50 s^{-1} kayma hızında guar gam ilave edilen ketçap numunelerinin ksantan gam içeren numunelere göre viskozitelerinin daha yüksek olduğu ve her iki ketçap örneğinin de sıcaklık artışı ile viskozite değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte tüm ketçap formülasyonlarının viskozite değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Guar gam ilave edilmiş ketçap örneklerinde bitiş kayma hızında (100 s^{-1}) tüm sıcaklıklarda viskozite değerleri yaklaşık olarak aynı değeri göstermektedir. Modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örnekleri için veriler incelendiğinde, başlangıç kayma hızındaki (1 s^{-1}) viskozite değerlerinin, diğer iki örneğe göre çok yüksek olduğu

görülmektedir. Kayma hızının artması ile viskozite değerlerinin azalması ketçap örneklerinin Newtonsal olmayan, psödoplastik (kayma ile incelen) davranışta bir akışkan olduğunu göstermektedir. Sahin ve Ozdemir’in (2004) yaptığı çalışmada benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. Alexander (1999)’a göre hidrokolloidlerin %1’lik sulu çözeltilerinde guar gam çözeltileri ksantan gam çözeltilerine göre daha yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Benzer sıralama bu çalışmada elde edilmiş olup, modifiye mısır nişastası için de ayrıca çalışma yapılması gerekmektedir.

3.3. Reolojik Modelleme

Guar ve ksantan gam eklenmiş ketçap örneklerinin modellemesini en iyi Power Law model açıklamıştır. Modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinde sonuçların Herschel-Bulkley denklemi ile uyumlu olduğu görülmüştür (Roberts, 2003; Jaros ve Rohm, 2003). Bu çalışmada elde edilen modellemeler Tablo 3’te verilmiştir.

Modifiye mısır nişastası kullanılan ketçap örneklerinin yapısındaki bozukluk ve bunun sonucuna bağlı olarak model katsayılarındaki tutarsızlık nedeniyle bu gam örneği istatistiksel analize uygun bulunmamıştır. Mansouripoura ve diğ. (2016) modifiye nişastanın örneklerin fiziksel özelliklerini olumsuz etkilediğini ifade etmesinin yanı sıra reometre cihazında kullanılan prob ve plaka özellikleri de dikkate alınması gereken önemli bir husustur. Literatür kapsamında incelenen birçok çalışmada reolojik özelliklerin incelenmesi kapsamında paralel plaka ve problar kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Fakat Mansouripoura ve diğ. (2016) yaptıkları çalışmada pürüzlü yüzey paralel plakalar kullandığı görülmektedir. Bu araştırma kapsamında kullanılan probun özelliği konik olmasıdır (CP25-2). Konik probun modifiye mısır nişastası kullanılan ketçap örneği analizlerine, modifiye mısır nişastasının ketçap içerisinde tam olarak çözünmemesi ve parçacıklı kalmasından dolayı, uygun olmadığı görülmüştür.

Tablo 3. Farklı gamlar kullanılarak hazırlanan ketçap örneklerinin reolojik modelleri

Sıcaklık	Power Law Model Guar Gam			Power Law Model Ksantan Gam			Herschel-Bulkley Model Modifiye Mısır Nişastası			
	$K \text{ (Pa} \cdot \text{s}^{-n})$	n	R^2	$K \text{ (Pa} \cdot \text{s}^{-n})$	n	R^2	$K' \text{ (Pa} \cdot \text{s}^{-n})$	n'	$\tau_0 \text{ (Pa)}$	R^2
10 °C	70,1±	0,169±	0,980±	48,5±	0,179±	0,988±	-46,0±	0,862±	2341±	0,972±
	1,1	0,002	0,003	0,4	0,002	0,000	20,3	0,096	100,3	0,004
20 °C	63,1±	0,194±	0,973±	47,5±	0,178±	0,986±	-7,73±	1,36±	1980±	0,978±
	0,8	0,002	0,001	0,4	0,001	0,001	5,97	0,124	68,8	0,001
30 °C	60,1±	0,220±	0,961±	45,1±	0,181±	0,981±	-0,249±	2,07±	1713±	0,990±
	0,4	0,001	0,001	0,6	0,003	0,001	0,128	0,202	61,8	0,003
40 °C	49,9±	0,230±	0,956±	42,7±	0,179±	0,986±	-0,152±	2,44±	1563±	0,9704±
	0,9	0,002	0,002	0,3	0,001	0,001	0,138	0,246	91,0	0,06
50 °C	49,6±	0,243±	0,962±	43,4±	0,177±	0,991±	-0,001±	3,52±	1501±	0,744±
	0,9	0,002	0,002	0,5	0,001	0,001	0,001	0,530	47,9	0,067

3.4. Akış İndeksi (n) Değerlerinin Karşılaştırılması

Her iki durumda da akış indeksi (n) değerlerinin 1’den küçük olması, ketçap örneklerinin Newtonsal olmayan davranışta bir

akışkan olduğunu göstermektedir. Nitekim bazı araştırmacılar ketçabın psödoplastik davranış (kayma incelenmesi) gösteren bir akışkan olduğunu bildirmişlerdir (Rani ve Bains 1987; Bottiglieri ve diğ. 1991; Singh Gujral ve diğ. 2002). Akış indeksi (n)

değerleri kullanılan gama bağı olarak değerlendirildiğinde, guar gam eklenerek elde edilen ketçap örneklerinin akış indeksi (n) değerleri sıcaklığa bağı olarak artış göstermiştir. Nitekim akış indeksinin kıvam indeksi kadar güçlü olmasa bile akışkan konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlere bağı olarak değişebileceği bazı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Gomez-Diaz ve Navaza, 2003). Fakat ksantan gam eklenerek elde edilen ketçap örneklerinin akış indeksi (n) değerleri sıcaklığa bağı olarak değişkenlik göstermemiştir. Bazı araştırmacılar da akış indeksinin, akışkan konsantrasyonu ve sıcaklığından bağımsız olduğu bazı kaynaklarda belirtilmişlerdir (Rani ve Bains 1987; Bottiglieri ve diğ. 1991).

Guar gam ve ksantan gam ilave edilmiş ketçap numunelerinin akış davranış indeksleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Akış indeksi (n) değerleri (X±SH)

Sıcaklık, °C	Guar Gam	Ksantan Gam
10 °C	0.169 ± 0.002 ^a	0.179 ± 0.002 ^b
20 °C	0.194 ± 0.002 ^c	0.178 ± 0.001 ^b
30 °C	0.220 ± 0.001 ^d	0.181 ± 0.003 ^b
40 °C	0.230 ± 0.002 ^c	0.179 ± 0.001 ^b
50 °C	0.243 ± 0.002 ^f	0.177 ± 0.001 ^{ab}

Farklı harfler p<0.05 seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

3.5. Kıvam İndeksi (K) Değerlerinin Karşılaştırılması

Guar gam ve ksantan gam kullanılarak üretilen ketçap örneklerinin kıvam indekslerinin verildiği tabloda (Tablo 5) guar gam ilavesi ile üretilen ketçap numunelerinin her sıcaklıkta ksantan gam ilave edilerek üretilen ketçap numunelerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Her iki ketçap ürünleri için kıvam indeksi değerlerinin sıcaklığa bağı olarak azalış gösterdiği fakat bu azalışın her sıcaklık artışında anlamlı fark göstermediği tespit edilmiştir. Rani ve Bains, (1987) ketçaplarda kıvam indeksi (K) değerinin konsantrasyon, sıcaklık, pulp miktarı ve çözünür pektin miktarı gibi faktörlerden etkilendiğini bildirmişlerdir. Ayrıca bu faktörlerden sıcaklık arttıkça K değerinin azaldığını ve diğer faktörler arttıkça ise K değerinin arttığı aynı araştırmacılar tarafından bildirilmektedir. Birbirine yakın sıcaklıklarda K değerinin değişmemesi ise ketçap örneklerinin konsantrasyon, pulp miktarı ve çözünür pektin miktarı gibi faktörlerden etkilendiği düşünülerek açıklanabilir.

Tablo 5. Kıvam indeksi (K) değerleri (X±SH)

Sıcaklık, °C	Guar Gam	Ksantan Gam
10	70.09 ± 1.057 ^c	48.48 ± 0.426 ^c
20	63.09 ± 0.827 ^d	47.49 ± 0.425 ^{bc}
30	60.13 ± 0.430 ^d	45.09 ± 0.625 ^{ab}
40	49.89 ± 0.921 ^c	42.66 ± 0.278 ^a
50	49.63 ± 0.882 ^c	43.36 ± 0.463 ^a

Farklı harfler p<0.05 seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

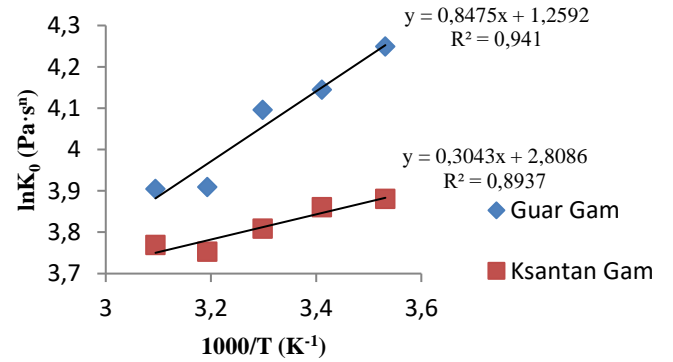
3.6. Ea ve K0 Değerlerinin Karşılaştırılması

Viskozite sıcaklık ile birlikte azalmaktadır, işte bu tür akışkan gıdaların akış davranışındaki sıcaklığın etkisi, Arrhenius ilişkisi ile tanımlanmaktadır. (Canovas ve Peleg, 1983; Singh ve Eipeson, 2000; Yoo, 2001; Sharoba, ve diğ. 2005). Arrhenius denklemi Formül 1'de verilmiştir.

$$\eta = K_0 e^{E_a/RT} \quad (\text{Formül 1})$$

Denklemden η viskoziteyi (Pa·s), K_0 Arrhenius sabitini (Pa·s), E_a aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R gaz sabitini (8.314 J/mol·K) ve T mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Arrhenius denklemi yardımıyla 1000/T ile $\ln K_0$ arasında çizilen grafiklerin eğim ve kesim noktasından sırasıyla E_a ve K_0 değerleri hesaplanmıştır. 1000/T ile $\ln K_0$ arasında çizilen grafik Şekil 1'de, hesaplanan E_a ile K_0 değerleri ise Tablo 6'da verilmiştir.



Şekil 1. Ketçap örneklerinin sıcaklık-viskozite ilişkisi grafikleri

Tablo 6. Farklı gam eklenmiş ketçap örneklerine ait E_a ve K_0 değerleri (X±SH)

	K_0 (Pa·s ⁿ)	E_a (kJ·mol ⁻¹)	R^2
Guar gam	3.39±0.47 ^a	7.06±0.44 ^b	0.919±0.01 ^b
Ksantan gam	18.70±0.93 ^b	2.25±0.12 ^a	0.710±0.05 ^a

Farklı harfler p<0.05 seviyesinde farklılık olduğunu göstermektedir.

Elde edilen bu bulgular Koocheke ve ark. (2009) yaptığı çalışma ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada %1'lik guar gam ilavesi ile elde edilen ketçabın E_a değeri 9,84 kJ·mol⁻¹ bulunurken, K_0 0,41 Pa·sⁿ olarak bulunmuştur. %1'lik ksantan gam ilavesi ile elde edilen ketçabın E_a değeri 6,51 kJ·mol⁻¹ bulunurken, K_0 1,86 Pa·sⁿ olarak bulunmuştur. Bu değerler Tablo 6'daki değerler ile karşılaştırıldığında guar gam ilaveli ketçabın E_a değeri ile yaklaşık bir değer göstermektedir. Koocheke ve ark. (2009) ksantan gamın en düşük E_a değerlerini verdiği sonucuna

varmıştır. Benzer bir sonuç bu çalışmada da görülmektedir. Genel olarak, aktivasyon enerjisi ne kadar yüksek olursa, sıcaklığın viskoziteye daha fazla etkisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca yüksek R² değerleri, ketçapların sıcaklık ile olan görünür viskozitesinin Arrhenius tipi davranışa uygunluğunu göstermektedir (Mohd. Nurul ve ark. 1999).

4. Sonuç

Araştırma kapsamında hazırlanan ketçap örneklerine ön denemeler sonucu %1'lik kıvam arttırıcı madde (guar gam, ksantan gam ve modifiye mısır nişastası) eklenmesine karar verilmiştir. Ketçap örneklerinin reolojik ölçümleri Anton Paar MCR-302 reometre cihazı kullanılarak, 5 farklı sıcaklıkta (10, 20, 30, 40 ve 50°C) gerçekleştirilmiştir. Kayma hızı (shear rate) aralığı 1-100 s⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Guar gam ve ksantan gam eklenen ketçap örneklerinin Newtonsal olmayan psödoplastik davranış gösterdiği belirlenmiştir. Bu bilgi literatürde bulunan çalışmalar ile uyum göstermektedir. Ancak modifiye mısır nişastası eklenmiş ketçap örneklerinin işlem başlangıcında diğer iki örneğe benzer davranış gösterdiği, daha sonra yapısal bütünlüğünün bozulduğu görülmektedir. Modifiye ürünlerin kimyasal yapının çok kompleks olması ve lineer zincir yapısına sahip olan gamların, dallanmış zincir yapısında olanlara göre gıda sistemlerinde daha viskoz yapı geliştirdikleri göz önüne alındığında; modifiye mısır nişastası ile kıvam stabilitesinin sağlanabilmesi için miktarı arttırılabilir. Reometre cihazında kullanılan probun, analiz edilecek örneğe uygun olarak seçilmesi önemlidir. Nitekim bu çalışma kapsamında kullanılan konik probun modifiye mısır nişastası için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Bunun yerine pürüzlü yüzey paralel plaka kullanılması daha uygun olabilir.

Formülasyona ilave edilen üç gam çeşidi arasında en iyi kıvam ve yapısal form guar gamın bulunduğu ketçap numunelerinde elde edildi. Ayrıca ksantan gamın yer aldığı örneklerin aktivasyon enerjilerinin guar gamın yer aldığı örneklere göre daha düşük olmaları sebebiyle ksantan gam ilave edilmiş ketçap numunelerinin kıvam ve akış indeksi değerlerinin sıcaklık değişimine karşı daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir.

Kaynaklar

- Alexander, R.J. 1999. Hydrocolloid Gums-Part I, Natural Products. *Cereal Foods World* 44, 684-687.
- Bottiglieri, P., DeSio, F., Fasanaro, G., Mojoli, G., Impembo, M., Castaldo, D. 1991. Rheological characterization of ketchup. *Journal of Food Quality* 14, 497-512.
- Canovas, G.V., Peleg, M. 1983. Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. *Journal of Texture Studies* 14, 213-234.
- Cemeroğlu, B. 1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metotları. Biltav Yayınları, Ankara.
- Cemeroğlu, B., Karadeniz, F., Özkan, M. 2003. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Yayın No. 28, Ankara.

- Collins, heila D. 1995. Let eat them ketchup. Monthly Review Press, New York.
- Den Ouden, F.W.C., Van Vliet, T. 2002. Effect of concentration on the rheology and serum separation of tomato suspensions. *Journal of Texture Studies* 33, 91-104.
- Gomez-Diaz, D., Navaza, J.M. 2003. Rheology of aqueous solutions of food additives: Effect of concentration, temperature and blending. *Journal of Food Engineering* 56, 387-392.
- Ibarz, A., Barbosa-Canovas, G.V. 2003. Rheology of Food Products. Unit Operations in Food Engineering. CRC Press, LLC. Florida, USA.
- İGEME. 1995. Domates Salçası Ürün Profili. Türkiye Cumhuriyeti Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi (İGEME), Ankara.
- Jaros, D., Rohm H. 2003. The rheology and textural properties of yoghurt. (McKenna B.M., Ed.). *Texture in Food. Vol 1. Semi-solid Foods. Chapter 13.* CRC Press, New York.
- Koocheki, A. et al. 2009. The rheological properties of ketchup as a function of different hydrocolloids and temperature. *International Journal of Food Science and Technology* 44 (3), 596-602. doi: 10.1111/j.1365-2621.2008.01868.x.
- Maceiras, R., Alvarez, E., Cancela, M.A. 2007. Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering* 80, 763-769.
- Mansouripoura, S., Mizania, M., Rasoulb, S., Geramic, A., Sharifana, A. 2016. Effect of Inulin and Galactooligosaccharides on Particle Size Distribution and Rheological Properties of Prebiotic Ketchup. *International Journal of Food Properties* doi: 10.1080/10942912.2016.1152478.
- Mohd. Nurul, I., Mohd. Azemi, B. M. N., Manan, D. M. A. 1999. Rheological behaviour of sago (Metroxylon sagu) starch paste. *Food Chemistry* 64, 501-505.
- Race, S.W. 1991. Improved Product Quality through Viscosity Measurement. *Food Technology July*, 86-88.
- Rani, U., Bains, G.S. 1987. Flow behavior of tomato ketchups. *Journal of Texture Studies* 18, 125-135.
- Roberts, T. A., Pitt, J. I., Farkas, J., Grau, F. H. 1998. Fruits and fruit products. *Microorganisms In Foods*, 6, 252-270. Chapman and Hall, London.
- Roberts, I. 2003. In-line and on-line rheology measurement of food. (McKenna, B.M., Ed.). *Texture in Food. Vol. 1. Semi-solid Foods.* Woodhead Publishing, Cambridge: 161-182.
- Sanchez, A., Ysunza, F., Beltran-Garcia, M.J., Esqueda, M. 2002. Biodegradation of viticulture wastes by Pleurotus: a source of microbial and human food and its potential use in animal feeding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (9), 2537-2542.
- Sharoba, A.M., Senge, B., El-Mansy, H.A., Bahlol, H.El.M., Blochwitz, R. 2005. Chemical, sensory and rheological properties of some commercial German and Egyptian tomato ketchups. *European Food Research and Technology* 220, 142-151.
- Singh, N.I., Eipeson, W.E. 2000. Rheological Behaviour of clarified Mango juice concentrates. *Journal of Texture Studies* 31, 287-295.
- Singh Gujral, H., Sharma, A., Singh, N. 2002. Effect of hydrocolloids, storage temperature, and duration on the

consistency of tomato ketchup. *International Journal of Food Properties* 5, 179–191.

Steffe, J.F. 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, USA.

Stoforos, N.G., Reid, D. S. 1992. Factors Influencing Serum Separation of Tomato Ketchup. *Journal of Food Science* 57 (3), 707-713.

Şahin, H. 2003. Bazı Hidrokolloidlerin Farklı Formülasyonlara Sahip Ketçapların Konsistensi ve Serum Ayrılması Üzerine Etkisi. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek

Lisans Tezi, Antalya.

TSE. 1993. Ketçap Yapım Kuralları. Türk Standartları Enstitüsü, TS 10818, Ankara.

Uylaşer, V. 1996. Salça Üretim Aşamalarına Göre Bakteri ve Maya Florasındaki Değişim ve Bozulmadaki Etkileri Üzerine Araştırmalar. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Basılmamış, Bursa.

Yoo, B. 2001. Rheological properties of hot pepper-soybean paste. *Journal of Texture Studies* 32, 307-318.