







Pirinç Sirkesi ve Çeşitli Ticari Sirkelerin Bazı Kalite Özellikleri

Mustafa Bayram , Cemal Kaya , Esra Esin Yücel , Büşra Er , Esra Gülmez , Elif Terzioğlu 

¹Gaziosmanpaşa Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Tokat

Geliş Tarihi (Received): 11.03.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 20.04.2018

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): mustafa.mbayram@gop.edu.tr (M. Bayram)

☎ 0 356 252 1616/28 86 📠 0 356 252 17 29

ÖZ

Bu çalışmada geleneksel yöntemle üretilen ve Türkiye’de ilk defa bilimsel olarak araştırılan pirinç sirkesi, yerel marketten temin edilen ticari üzüm ve elma sirkeleri ve geleneksel yöntemle üretilen ev yapımı üzüm sirkesi kullanılmıştır. Sirkelerde yoğunluk, alkol, kuru madde, toplam asit, uçur asit, pH, kül, renk, toplam fenolik madde analizleri yapılmıştır. Analizi yapılan sirke örneklerinden sadece tarafımızdan üretimi yapılan pirinç sirkesi toplam asit miktarı bakımından TS 1880 EN 13188 standardında belirtilen alt limit olan 40 g/L’nin üzerinde kalarak standarda uygunluk göstermiştir. Ticari sirkelerinin toplam toplam fenolik madde içeriği 0-692.93 mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/L aralığında saptanmıştır. Pirinç sirkesinde ise 514.61 mg GAE/L olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pirinç, Sirke, Ticari, Standart

Some Quality Properties of Rice Vinegar and Various Commercial Vinegar Samples

ABSTRACT

Rice vinegar produced by a traditional method and studied scientifically for the first time in Turkey, apple and wine vinegar samples obtained from a local supermarket and homemade wine vinegar were used in this study. Density, alcohol, dry matter content, total acidity, volatile acidity, pH, ash, color and total phenolic content analyses were performed in vinegar samples. Conformance of the vinegars to TS 1880 EN 13188 standard was also investigated. Results showed that only rice vinegar had a total acidity value higher than the lowest limit specified in the TS 1880 EN 13188 standard (40 g/L), being in good conformance with the standard among 9 vinegars. Total phenolic content of commercial and homemade vinegars were in the range of 0-692.93 mg gallic acid equivalent (GAE)/L. In addition, the total phenolic content of rice vinegar was 272.53 mg GAE/L.

Keywords: Rice, Vinegar, Commercial, Standard

GİRİŞ

Fermente gıda üretimi, bilinen gıda işleme tekniklerinin en eskilerinden biridir. Tüketici bilincinin ve sağlıklı gıdalara eğilimin artması fermente ürünlere ilginin artmasına neden olmuştur [1]. Fermente ürünlerden birisi olan sirke TS 1880 Standardına göre, “tarım kökenli sıvılar veya diğer maddelerden, iki ayrı fermantasyonla (alkol ve asetik asit fermantasyonu) biyolojik yoldan üretilen, kendine özgü ürün” olarak

tanımlanmıştır. Bu standartta sirke çeşitleri, üretiminde kullanılan hammaddelere göre; şarap sirkesi, meyve sirkesi, meyve şarabı sirkesi, elma şarabı sirkesi, alkol sirkesi, tahıl sirkesi, malt sirkesi, aromalı sirke ve diğer sirkeler olarak verilmiştir [2]. Sirke FAO/WHO gıda standartlarına göre şöyle tanımlanmaktadır: “sirke, iki fermantasyon prosesi yani etil alkol ve asetik asit fermantasyonu ile, nişasta ve/veya şeker içeren tarımsal kökenli hammaddelerden üretilen, insan tüketimi için uygun olan bir sıvıdır” [3].

Sirke, mayalar tarafından fermente olabilir şekerlerin etanol fermentasyonunu takiben, etanolün *Acetobacter*, *Gluconobacter* ve *Gluconacetobacter* gibi asetik asit bakterileri tarafından aerobik koşullarda asetik aside oksidasyonu sonucu üretilen üründür [4]. Asetik asit bakterileri tarafından etil alkolden asetik asit üretimi, aerobik [oksidatif] bir olaydır. Bu nedenle sirke üretimi mikrobiyolojik açıdan bir fermentasyon olmamasına karşın, endüstride sirke fermentasyonu olarak adlandırılmaktadır [5].

Sirke etil alkolden asetik asit fermentasyonu sonucu elde edildiğine göre, alkol elde edilebilen şekerli ürünlerden, şekere dönüşebilen hububat gibi nişastalı hammaddelerden veya ispirotodan da sirke üretilebilmektedir. Kullanılacak hammaddenin seçimi sirke üretilecek bölgedeki yetiştirilen ürün miktarı ve fiyatlarına bağlıdır [4]. Dünyada farklı hammadde ve teknolojiler kullanılarak çeşitli sirke tipleri üretilmektedir. Pirinç sirkesi, uzakdoğu kökenli bir sirke türüdür. Çin, Japonya ve Kore'de kullanılan geleneksel bir üründür. Pirinç sirkesi fermente pirinç şarabından (sake) üretilir. Pirinç sirkesi üretiminde fermentasyon yöntemi olarak çoğunlukla geleneksel yöntemler kullanılmakla birlikte son zamanlarda kültür yöntemleri de geliştirilmiştir [6]. Japonya'da kullanılan pirinç sirkelerinden Komesu, neredeyse renksiz veya açık sarı renkli bir görünüme ve sade bir tada sahiptir. Çin'de daha yaygın kullanılan Kurozu ise daha koyu renkli bir görünüme sahiptir. Kurozu'nun Komesu pirinç sirkesinden daha güçlü bir lezzeti vardır. Her ikisi de içerdiği aminoasit ve vitaminlerden dolayı sağlıklı ürünlerdir. Bu pirinç sirkeleri Asya piyasalarında ve bazı Avrupa pazarlarında satılmaktadır [6]. Sirkenin kimyasal bileşiminde organik asitler, alkoller, fenolik bileşenler, aminoasitler, tat ve uçucu bileşenler bulunmaktadır [7]. Sirke yapımında kullanılan hammadde, bileşen içeriğindeki fenolik ve organik madde kompozisyonunu belirler. Sirkenin bileşimi doğal ve yapay sirkelerin ayrımı bakımından önemlidir [8,9].

Bu çalışmada geleneksel yöntemle üretilen ve Türkiye'de ilk defa bilimsel olarak araştırılan pirinç sirkesinin ve bunun yanı sıra ülkemizde ticari olarak piyasada satılan çeşitli sirkelerin bazı kalite özelliklerinin ve standarda uygunluğunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Araştırmada pirinç sirkesi üretimi için hammadde olarak yerel bir süpermarketten temin edilen "Baldo" pirinç çeşidi kullanılmıştır. Pirincin sakkarifikasyon aşamasında enzim olarak glukoamilaz (AG300L, Novozyme, Danimarka), etil alkol fermentasyonu için maya olarak *Saccharomyces cerevisiae* (Laffort, Fransa), asetik asit fermentasyonu için kültür olarak Özkaleli A.Ş.'den (Tokat/Türkiye) temin edilen fermentasyonu devam etmekte olan ham üzüm sirkesi kullanılmıştır. Pirinç sirkesi üretimi 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Ayrıca Tokat ilindeki yerel bir marketten temin edilen elma sirkesi (S1, S3, S5), üzüm sirkesi (S2, S4), katkısız elma sirkesi (S7), organik elma sirkesi (S8), ev yapımı elma sirkesi (S6) örnekleri S1'den S8'e

kodlanarak analizleri yapılmış ve elde edilen bulgular üretimi yapılan pirinç sirkesinin (S9) analiz bulgularıyla ve TS 1880 EN 13188 sirke standardında belirtilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

Metot

Sirke Üretimi

Pirinç sirkesi üretiminde geleneksel yöntem kullanılmıştır. Ayıklama ve temizleme işlemi uygulandıktan sonra pirinçlere ağırlığının 2 katı kadar su ilavesi yapılmış ve otoklavda 110°C'de 7 dakika ısı işlem uygulanarak nişastanın çirşlendirilmesi sağlanmıştır. Bu işlemde sonra pirinçlere yine başlangıç ağırlığının 2 katı kadar su ilavesi yapılarak homojenize edilmiştir. Elde edilen lapaya 0.3 g/L olacak şekilde glukoamilaz ilave edilerek etüvde 55°C'de sakkarifikasyon işlemine bırakılmıştır. Sakkarifikasyon aşamasının sonunda elde edilen mayşeye 0.3 g/L olacak şekilde maya [*Saccharomyces cerevisiae* (Laffort, Fransa)] ilavesi yapılmış ve 30°C'de etil alkol fermentasyonu gerçekleştirilmiştir. Sirke üretiminin ikinci aşaması olan asetik asit fermentasyonunun başlaması için mayşeye 1/10 oranında ham sirke ilave edilmiş ve alkollü mayşe 30°C'de fermentasyona bırakılmıştır. Asetik asit fermentasyonu sonucu oluşan pirinç sirkesi 60-65°C'de 30 dakika pastörize edilerek, filtrasyon işlemi uygulanmış ve analiz edilinceye kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Analizler

Çalışmada sakkarifikasyon, etil alkol fermentasyonu, asetik asit fermentasyonu aşamalarında ve üretilen pirinç sirkesinde aşağıdaki analizler yapılmıştır. Toplam kuru madde tayini, örnekler 105°C'de etüvde kurutulularak yapılmıştır. Sonuçlar g/100g olarak verilmiştir [4]. Örneklerde pH değerleri Inolab marka pH metre kullanılarak belirlenmiştir [4]. 0.1N NaOH kullanılarak pH 8.5 oluncaya kadar titre edilen örneklerin toplam asit miktarı asetik asit cinsinden g/L olarak verilmiştir [4]. Uçar asit miktarı, toplam asit miktarından, uçmayan asit miktarı çıkarılarak bulunmuştur. Sonuçlar asetik asit cinsinden, g/L olarak verilmiştir [4]. Örneklerin özgül ağırlıkları, 20°C'de piknometre ile tayin edilmiştir [10]. Örneklerin indirgen şeker miktarı Luff-Schoorl yöntemine göre belirlenmiştir ve sonuçlar g/L olarak verilmiştir [4]. Alkol miktarı örneklerin damıtılmasıyla elde edilen alkollü sıvının yoğunluğu piknometre ile belirlenmesiyle önce ağırlık (g/L), sonra da hacim (% h/h) alkol olarak ifade edilmiştir [4]. Kül miktarı tayini 500-525°C'de kül fırınında yapılmıştır. Sonuçlar % olarak verilmiştir [4]. Serbest mineral asitleri tayini etil alkol eklenen sirke örneklerine indikatör eklenerek renk değişimi gözlemlenerek belirlenmiştir [4].

Toplam Fenolik Madde İçeriği Tayini

Toplam fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu yöntemine göre saptanmıştır. Örneklerin absorbanasına karşılık gelen toplam fenol bileşikleri miktarı, gallik asit kullanılarak çizilen standart grafikte belirlenmiş, gallik asit cinsinden (GAE) mg/L olarak ifade edilmiştir [11].

Renk Tayini

Renk analizleri Hunter Kolorimetre renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Renk okumadan önce cihaza ait standart kalibrasyon skalası ile cihaz kalibre edilmiştir. Örnekler beyaz bir zemine konularak renk (CIE L*, a*, b* değeri) ölçümü yapılmıştır [12].

İstatistiksel Analiz

Araştırma sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi SPSS (versiyon 20.0) istatistik paket programı yardımıyla Duncan testi kullanılarak yapılmıştır.

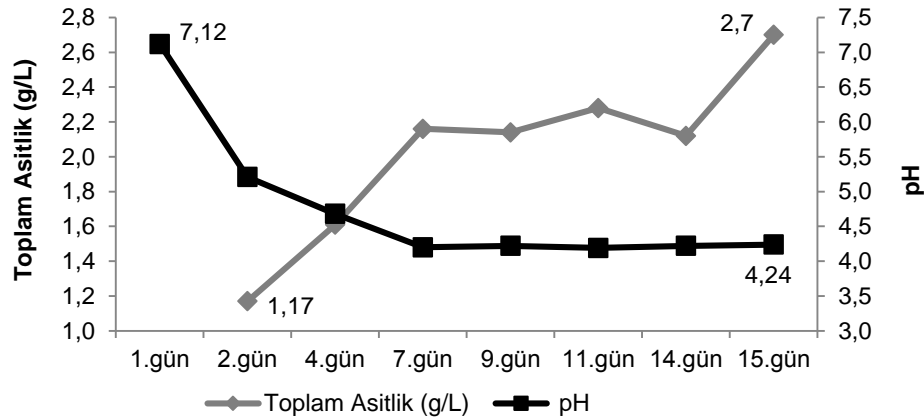
BULGULAR ve TARTIŞMA

Pirinçlerin Şekerlendirilmesi Aşamasında pH Değeri ve Toplam Asit

Sıvılaştırma ve şekerlendirme aşaması sonunda pirinç mayşesinde indirgen şeker miktarı 18.8 g/L olarak belirlenmiştir. Pirinç, mısır, buğday, sorgum ve arpa gibi tahıllar ekme mayası tarafından doğrudan fermente

edilebilir şeker içermeyip, şekerin bir formu olan nişasta ihtiva ederler. Nişastadan etanol üretimi için öncelikle mayanın kullanabileceği glikoz molekülleri elde edilmeli ve fermantasyon ortamına bırakılmalıdır. Bunun için pirincin yapısında bulunan nişasta zincirlerinin parçalanması gerekmektedir. Nişasta sakkarifikasyonu için öncelikle ısı işlem uygulanarak nişasta jelatinizasyonu sağlanmaktadır. Jelatinize nişasta α -amilaz tarafından parçalanarak sıvılaştırma sağlanmakta ve ardından glukoamilaz ile fermente edilebilir şekerler açığa çıkarılmaktadır. Bu işlem nişastanın viskozitesini düşürür ve çözünürlüğünü artırır [13,14]. Örneklerin sıvılaştırma ve şekerlendirme aşamasındaki asit ve pH değişimleri Şekil 1'de verilmiştir.

Sakkarifikasyon sürecinde örneklerin toplam asitlik miktarı artarken pH değeri azalmıştır. Örneklerin 1. günde toplam asit miktarı 1.17 g/L iken, 15. gün sonunda örneklerin toplam asit miktarı 2.7 g/L olarak belirlenmiştir. Toplam asitlik miktarındaki artışa bağlı olarak pH değeri 1.gün pH 7.12 olarak belirlenmiş olup bu değer 15. gün sonunda 4.24 olarak saptanmıştır.



Şekil 1. Pirinçlerin sıvılaştırılması ve şekerlendirilmesi aşaması süresince pH değeri ve toplam asit miktarındaki değişim

Etil Alkol Fermantasyon Süresince pH Değeri, Toplam Asit ve Alkol Miktarı

pH ve Toplam Asit

Sıvılaştırma ve şekerlendirme aşamasında elde edilen mayşe maya ilave edilerek etil alkol fermantasyonuna bırakılmıştır. Şekil 2'de etil alkol fermantasyonu süresince pirinç mayşesinin günlere bağlı olarak toplam asitlik miktarı ve pH değerleri verilmiştir. Mayşenin etil alkol fermantasyonu 9 gün sürmüştür. Pirinç mayşesinin toplam asitlik miktarı 1. gün 2.7 g/L olarak saptanmış olup bu değer 9. günün sonunda 3.88 g/L olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan pirinç mayşesinin pH değeri

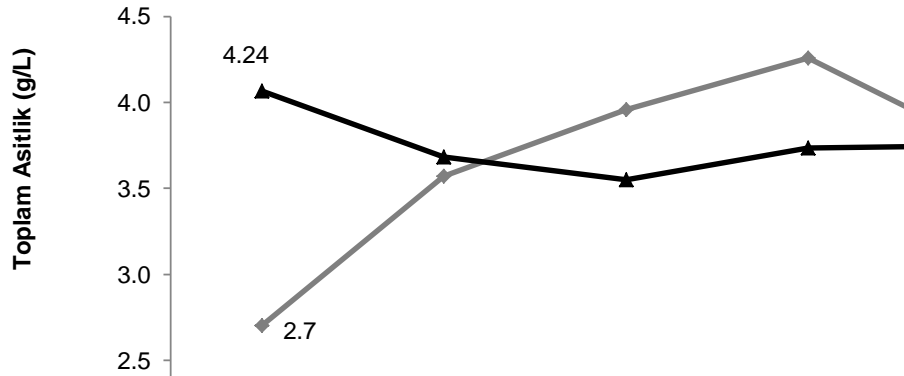
1. ve 9. günlerde sırasıyla 4.24 ve 3.42 olarak saptanmıştır.

Alkol

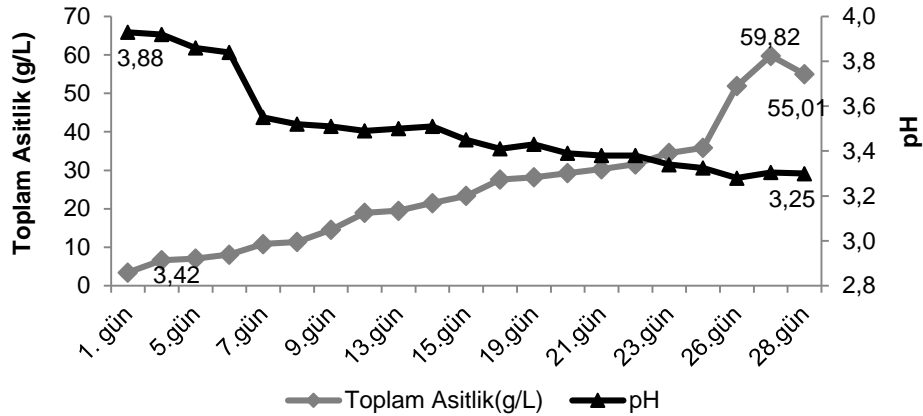
Pirinç mayşesinin etil alkol fermantasyonundan sonra etil alkol oranı %9.62 (v/v) olarak belirlenmiştir.

Asetik Asit Fermantasyonu Süresince pH ve Toplam Asit

Sirkeleştirilmek istenen alkollü sıvının asetik asit fermantasyonu aşamasında toplam asitlik ve pH değerleri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2. Etil alkol fermantasyonu aşamasında belirlenen toplam asit miktarı ve pH değişimi



Şekil 3. Asetik asit fermantasyonu sürecinde toplam asit miktarı ve pH değerlerindeki değişimler

TS 1880 EN 13188 sirke standardına ek olarak çıkan, Nisan 2004 tarihli tadilin Türkiye başlıklı sapmasında ülkemizde üretilen sirkelerin toplam asit içeriğinin (suda serbest asetik asit cinsinden) 40 g/L'den (4 g/100 mL) az olmaması gerektiği belirtilmektedir [2]. Sirkeleşmenin tamamlandığını tam olarak anlamak için sıvı içeriğindeki alkol ve asit miktarları saptanmaktadır. Sirkeleştirilecek örneğin asetik asit fermantasyonu 28 gün boyunca devam etmiştir. Fermantasyonun başlangıcında toplam asit miktarı 3.42 g/L ve pH değeri 3.88 olarak tespit edilmiştir. 27. gün sonunda toplam asitlik 59.82 g/L, pH 3.25 olarak belirlenmiştir Ortamda alkol kalmayınca sirke bakterileri ihtiyaçları olan enerjiyi sağlayabilmek için asetik asidi parçalamaya başlarlar buna 'üst oksidasyon' denir. Üst oksidasyonun önüne geçmek için sirkeleştirilen sıvıdaki alkol oranı %0.5'e düştüğünde sirkeleşmeye son verilir [15, 16]. Sirkeleşmenin sonunda üst oksidasyonu, yani asetik asidin parçalanmasını engellemek için 28. günde yapılan yapılan toplam asitlik analizinde asitlik miktarının (55.01 g/L) azaldığı tespit edilmiş ve asetik asit fermantasyonuna son verilmiştir.

Pirinç Sirkelinin ve Piyasadan Temin Edilen Ticari Sirkelerin Bazı Özellikleri

pH Değeri ve Toplam Asit

Üretimi yapılan pirinç sirkelerinin piyasadaki ticari sirkelerde karşılaştığımızda elde edilen pH değerleri Tablo 1'deki gibidir. Sirke örneklerinin pH değerleri 2.78

ile 3.39 arasında değişmiştir. Gerbi ve ark. [17], 65 farklı sirke örneğinde yaptıkları çalışmada sirkelerin pH değerlerinin 2.36-3.0 aralığında değiştiğini belirlemişlerdir. Ünal [18], şarap sirkelerinin pH'larının 2.65-2.85 arasında olduğunu bildirmiştir. Pirinç sirkelinin ticari sirkelerle karşılaştırılmasında toplam asitlik değerleri Tablo 1'de görüldüğü gibidir.

Sirkelerde bulunan organik asitlerin çeşit ve düzeyi kullanılan hammadde ve seçilen üretim yöntemine bağlıdır. Sirkelerde bulunan en önemli organik asit asetik asittir. Sirke, değişik hammaddelerden farklı yöntemlerle elde edilen bir fermantasyon ürünüdür. Sirke denildiğinde asetik asit fermantasyonu ile alkolün asetik aside dönüştürüldüğü fermantasyon ürünü anlaşılmaktadır [4, 19]. Etil alkol *Acetobacter* veya *Gluconobacter* türleri tarafından oksidasyona uğratılır ve asetik asit fermantasyonunda miktarı giderek azalır. Asitlik sirkelerde titrasyon yoluyla belirlenir ve sirkede serbest halde bulunan mineral ve organik asitlerin (asetik asit, tartarik asit, malik asit, süksinik asit vb.) miktarını verir [20]. TS 1880 EN 13188 sirke standardına göre, toplam asit miktarları şarap (üzüm) sirkesinde (suda serbest asitlik cinsinden) 60 g/L'den, diğer sirkelerde ise 50 g/L'den az olmamalıdır [2]. Ancak aynı standarda ek olarak çıkan, Nisan 2004 tarihli tadilin Türkiye başlıklı sapmasında, "Ülkemizde üretilen sirkelerin toplam asit içeriği (suda serbest asetik asit cinsinden) litrede 40 gramdan az olmamalıdır" şeklinde ifade edilmektedir. ABD'deki standartlara göre de asetik

asit içeriği en az %4 olmalıdır. Şişelenmiş İngiltere sirkeleri genelde %5 asetik asit içermesine rağmen, İngiltere Gıda Standartları için %4'lük asit seviyesi tavsiye edilmiştir [20]. Bu çalışmada analizi yapılan sirkelerin toplam asit miktarları 5.04 (S5) ile 49,1 g/L (S9); uçar asitlik miktarları ise 4.66 ile 48.97 g/L arasında değişmiştir. Analizi yapılan sirke örneklerinde sadece tarafımızdan üretimi yapılan pirinç sirkelerinin toplam asit miktarı TS 1880 EN 13188 standardında belirtilen alt limit olan 40 g/L'nin üzerinde kalarak standarda uygunluk göstermiştir. S1, S2 ve S5 kodlu sirke örneklerinin toplam asit miktarları (39.78-39.34-38.71 g/L) standartta belirtilen bu değerlerin çok az altında kalmıştır. Sirke üretimi amacıyla fermantasyon

esnasında şeker azalmakta önce etil alkole sonra asetik aside dönüşmektedir. Örneklerde bulunan doğal asitin yanı sıra asetik asit fermantasyonu ile oluşan asetik asit ortamdaki asitlik oranını arttırmıştır. Akbaş ve Cabaroğlu [22], piyasadan temin ettikleri 12 farklı firmaya ait ticari sirkelerin standarda uygunluğunu belirlemiştir. Analiz edilen sirkelerin toplam asit içerikleri 3.96 ile 5.36 g/100 mL arasında, uçar asit içerikleri 3.56 ile 5.21 g/100 mL arasında ve uçmayan asit içerikleri ise 0.07 ile 0.45 g/100 mL arasında değişmiştir. Sirkelerin uçmayan asit içeriklerinin ise 0.006 ile 0.34 g/L arasında dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Kılıç [10], tarafından yapılan çalışmada sirkelerde uçmayan asit miktarları %0.02-0.46 aralığında saptanmıştır.

Tablo 1. Sirke örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

Örnek No	pH*	Toplam Asitlik (g/L)	Uçar Asit (g/L)	Kuru Madde (g/L)	Özgül Ağırlık	Kül (%)	Alkol (%)	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/L)
1	3.2±0.02b	39.78±0.05e	38.08±0.45e	7.82±0.05g	1.040±0.001	2.99±0.04d	<0.05	338.41±5.99c
2	2.78±0.005a	39.34±0.05e	38.33±0.10e	1.77±0.002c	1.018±0.002	1.96±0.08b	<0.05	354.66±14.99c
3	2.79±0.02a	33.73±0.02d	32.30±0.42d	2.26±0.03e	1.029±0.001	0.89±0.09a	<0.05	0
4	3.38±0.02d	30.76±0.08c	29.20±0.57c	2.32±0.02e	1.019±0.002	3.74±0.09f	<0.05	403.38±11.01d
5	3.18±0.02b	38.71±0.94e	36.83±0.63e	5.79±0.04	1.032±0.002	2.88±0.05d	<0.05	236.01±1.49a
6	3.39±0.02d	5.04±0.05a	1.60±0.05a	2.48±0.02f	1.025±0.002	5.20±0.18g	<0.05	526.97±36.47e
7	3.31±0.01c	29.91±0.05c	29.16±0.08c	1.03±0.03a	1.026±0.003	2.13±0.07b	<0.05	283.33±21.64b
8	3.35±0.005d	18.53±0.22b	17.92±0.23b	1.67±0.03b	1.026±0.002	3.31±0.002e	<0.05	692.93±32.98f
9	3.28±0.07bc	44.89±1.215f	43.55±1.53f	2.10±0.04d	1.036±0.001	2.33±0.01c	<0.05	514.61±39.08e

*Küçük harfler aynı sütundaki değerler arasındaki istatistiksel farkı göstermektedir (P<0.05).

Toplam Kuru Madde

Toplam kuru madde açısından karşılaştırılan sirkelerin % toplam kuru madde içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Ticari sirke örneklerinin ve üretimi yapılan pirinç sirkelerinin kuru madde içerikleri 1.03 g/L ile 7.82 arasında belirlenmiştir. S1 ve S5 kodlu elma sirkelerinin kuru madde içeriği diğer sirkelere göre daha yüksek miktarda bulunmuştur. 2003 yılı sirke standardının da (TS 1880 EN 13188) kuru madde ile ilgili herhangi bir sınır değeri belirtilmemiştir [2].

Özgül Ağırlık

Pirinç sirkesi ve ticari sirkelerin özgül ağırlık değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Sirke örneklerinin özgül ağırlık değerleri 1.018-1.040 (20°C/20°C) aralığında belirlenmiştir. Plessi [19], tarafından sirkelerin yoğunlukları üzerine yapılan çalışmada sirkelerin yoğunluklarının, şarap sirkelerinde 1.0130-1.0200g/cm³, balzamik sirkelerde 1.042-1.361 g/cm³ ve elma sirkelerinde 1.013-1.024 g/cm³ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Şahin ve ark. [23], tarafından yapılan çalışmada öğütülmüş kuru üzümde elde edilen sirkelerde özgül ağırlıkların 1.0100-1.0119 (20°C/20°C) arasında olduğu belirlenmiştir. Ünal [18], şarap sirkelerinde yapılan çalışmada sirkelerin yoğunluklarının 1.0110-1.0135 g/cm³ arasında değiştiğini bildirmiştir. Gerbi ve ark. [17], 65 farklı sirke örneğinde yaptıkları çalışmada sirkelerin yoğunluklarını 1.0103-1.0136 g/cm³ arasında tespit etmişlerdir. Çalışmada saptanan değerler literatür verileriyle uyum içerisinde.

Kül

Karşılaştırmada yapılan diğer bir analiz kül miktarı tayinidir. Sirkelerin kül içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Sirkede yanmayan maddelerin toplamı olan kül organik yapıda anyonik ve katyonik iyonlardır. Kül içinde, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, demir, bakır, kurşun, çinko, arsenik; katyonik iyonlar ve fosfatlar, sülfatlar karbonat ve klorürler; anyonik iyonlar olarak yer alırlar [24]. Yapılan çalışmada sirke örneklerinin kül içerikleri 0.9 ve 5.2 g/L arasında bulunmuştur. Örnekler içerisinde S3 kodlu elma sirkesi örneğinin 0.9 g/L ile kül içeriğinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır. 2003 yılı sirke standardında (TS 1880 EN 13188) kül içerikleriyle ilgili herhangi bir sınır belirlenmemesine rağmen 1988 yılında çıkan eski standarda (TS 1880) üzüm sirkesinde kül içeriğinin en az 0.8 g/L olması gerektiği belirtilmiştir. Gerbi ve ark. [17], araştırmalarında inceledikleri şarap ve elma sirkelerindeki kül içeriğinin 2.03-2.25 g/L aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Ünal, [18] çalışmasında üretimi yaptığı sirke örneklerinde kül içeriğinin 1.70-1.79 g/L aralığında olduğunu bildirmiştir. Akbaş ve Cabaroğlu [22], yaptıkları çalışmada 12 farklı firmaya ait ticari sirkelerin standarda uygunluğunu belirlemiştir. Analiz edilen sirkelerin kül içerikleri 0.74 ile 3.56 g/L arasında bulunmuştur.

Alkol

Sirke örneklerinin tamamında alkol miktarı hacimce %0.5'in altında tespit edilmiştir. Alkol miktarı sirkenin kalite ve verimliliğini ifade eden önemli parametrelerden biridir. Kusursuz sürdürülen bir asetik asit

fermantasyonun da alkolün tamamı sirke asidine okside olur. Konsantrasyon verimi %95 ile %98 olarak normaldir, eksik kalan kısım %2-5 ise büyük oranda gaz halinde kaçan kısımdır [4]. TS 1880 EN 13188'e göre kalıntı alkol oranı şarap sirkeleri dışındaki sirkelerde hacimce %0.5'den, şarap sirkelerinde ise hacimce %1.5'den fazla olmamalıdır [2]. Bu değerlere göre, tüm örnekler alkol miktarı bakımından standarda (TS 1880 EN 13188) uygun bulunmuştur. Ünal [18], tarafından yapılan çalışmalarda şarap sirkelerinde alkol miktarı hacimce %1'in altında tespit edilmiştir. Yine Gerbi ve ark. [17], tarafından sirkede yapılan çalışmada alkol oranının hacimce %0.2 ile 0.5 arasında değiştiği saptanmıştır. Şahin ve Kılıç [25], 23 şarap sirkesi örneği üzerinde yaptığı çalışmada 6 örnekte alkol miktarının hacimce %1.5'in üzerinde olduğunu bildirmiştir.

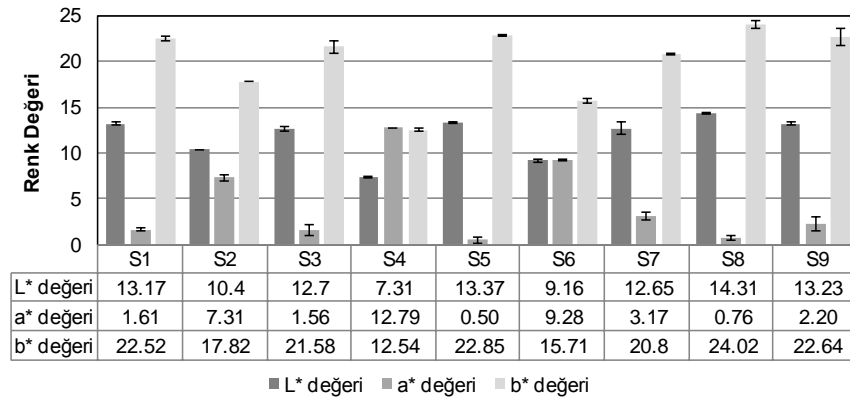
Toplam Fenolik Madde İçeriği

Pirinç sirkesi ve ticari sirkelerin toplam fenolik madde içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Sirke örnekleri içerisinde en yüksek fenolik madde içeriğine sahip sirkenin S8 kodlu elma sirkesi (692.93 mg/L) olduğu belirlenmiştir. Üretimi yapılan pirinç sirkelerinin (S9) fenolik madde içeriği ise 514.61 mg/L olarak saptanmıştır. S3 kodlu ticari elma sirkesi örneğinde fenolik madde tespit edilememiş olması üretiminde taşış yapılmış olduğunu düşündürmektedir. Sirkenin %80 gibi büyük bir kısmını su oluşturmaktadır, geriye kalan %20'lik kısım ise organik asitler, alkoller, polifenoller, aminoasitler vb.'den oluşmaktadır [7]. Zengin polifenolik madde içeriği sebebi ile meyve, sebze ve bunlardan üretilen gıdalar insan sağlığı için önemlidir [26]. Doğal ve yapay sirkelerin ayrımı bakımından sirkenin bileşiminin belirlenmesi

oldukça önemlidir [8, 9]. Sirkelerin fenolik bileşik içeriği hammadde ve yöntemden etkilenmektedir [26]. Doğal sirkeler fermentasyon yoluyla elde edilir ve yapay sirkelerden bileşimlerinin belirlenmesiyle kolaylıkla ayırt edilebilir. Çünkü konsantre asetik asitin sulandırılması ile elde edilen yapay sirkenin kullanımı pek çok ülkede yasaktır. Yapay sirke, su ve asetik asitten başka herhangi bir madde içermediğinden renksizdir [8]. Bununla birlikte asetik asit fermentasyonu sırasında oluşan bazı fermentasyon yan ürünleri de içermediğinden yapay sirke ile doğal sirke kolayca belirlenebilir [9]. Araştırmacılar sirkeleri coğrafi kökenlerine ve üretim yöntemlerine göre ayırt etmede fenolik maddelerin kullanılabilmesi sonucuna varmışlardır. Gerbi ve ark. [17], İtalyan, Fransız, İspanyol ve İsveç marketlerinden toplanan elma, şarap ve alkol sirkelerini kimyasal bileşimlerini (yoğunluk, toplam asit, uçur asit, kuru madde, kül ve kül alkaliliği, pH) incelemişler ve bu sirkeleri bileşimlerine göre tanımlamışlardır. Fenol bileşikleri bakımından ise en zengin olan sirkenin elma sirkesi olduğunu açıklamışlardır. Yapılan başka bir çalışmada ise toplam fenolik madde Sherry sirkesinde 200-1000 mg GAE/L aralığında belirlenmiştir [28]. Ancak bu çalışmada sadece 2 adet elma sirkelerinin (S6 ve S8) ve pirinç sirkelerinin (S9) miktarı toplam fenolik madde içeriği bakımından üzüm sirkelerinden yüksek bulunmuştur.

Renk Değeri

Pirinç sirkesi ve ticari sirkelerin renkleri karşılaştırıldığında elde edilen analiz sonuçları Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Sirke örneklerinin renk değerleri

Pirinç sirkelerinin L* değeri 13.23, a* değeri 2.20 ve b* değeri ise 22.64 tür. Elma ve üzüm sirkeleriyle karşılaştırıldığında pirinç sirkesi (S9), elma sirkelerine (S1, S3, S5, S7, S8) daha çok benzerlik göstermiştir.

Serbest Mineral Asit İçeriği

Tablo 2'de pirinç sirkesi ve ticari sirkelerin serbest mineral asit içerikleri Var/Yok analizi yapılarak karşılaştırılmıştır.

Tablo 2. Serbest mineral asit sonuçları

Örnek	Var/ Yok
S1	Yok
S2	Yok
S3	Yok
S4	Yok
S5	Yok
S6	Yok
S7	Yok
S8	Yok
S9	Yok

Gıdalarda doğal olarak birçok organik asit bulunmaktadır. Bunlar ya tabii olarak yani yapısal bir bileşik halinde gıdada bulunur ya da fermantasyon yoluyla oluşurlar. Dışarıdan mineral asit ilavesi sirkenin doğal ya da yapay olduğu anlamak için kullanılır. S1 'den S9'a kadar kodlu sirke örneklerinde yapılan var/yok analizlerinde hiçbir örnekte serbest mineral asit varlığına rastlanılmamıştır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada geleneksel yöntemle üretilen pirinç sirkesi ve çeşitli ticari sirkelerin (ısıl işlem görmemiş elma sirkeleri ve geleneksel yöntemle üretilen ev yapımı sirke, yerel marketten alınan elma ve üzüm sirkeleri) bazı kalite özellikleri saptanmıştır. Analiz sonuçlarına göre üretilen pirinç sirkesinin TS 1880 Sirke Standardı'na uygun olduğu belirlenmiştir. Pirinç sirkesinin toplam fenolik madde içeriği de, analizleri yapılan üzüm ve elma sirkeleriyle kıyaslandığında dikkat çekicidir. Ülkemizde üretilen yapılmayan pirinç sirkesi fenolik bileşik içeriğiyle pirinç sanayi atıklarının kullanılması için alternatif bir ürün olarak göze çarpmaktadır. Ayrıca bu çalışmanın devamında kusurlu ve kırık pirinçlerde sirke üretimi denenerek ıskartaya çıkabilecek pirinçlerin değerlendirilme potansiyelleri araştırılmalıdır. Sonuçta bu çalışma Türkiye'de pirinç sirkesi ile yapılan ilk bilimsel çalışma olması açısından oldukça önemli olup bundan sonra yapılacak daha detaylı çalışmalara yardımcı olacak ve literatür katkısı sağlayacak niteliktedir.

KAYNAKLAR

- [1] Yelikaya, O., Açu, M., Kınık, Ö. (2011). Ülkemizde üretilen fermente süt içeceklerine bir bakış. *Food Sektör*, 61, 68-70.
- [2] Anonim, (2003). TSE-Sirke-Tarım Kökenli Sıvılardan Elde Edilen Ürün-Tarifler, Özellikler ve İşaretleme, TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü Necatibey Cad. 112, Ankara.
- [3] Anonim, (2000). Proposed Draft Revised Regional Standard For Vinegar, Codex Alimentarius Commission, FAO, WHO, Rome.
- [4] Aktan, N., Kalkan, H. (1998). Sirke Teknolojisi II. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
- [5] Kittelmann, M., Stamm, W., Follmann, H., Trüper, H.G. (1989). Isolation and classification of acetic acid bacteria from high percentage vinegar fermentation. *Applied Microbiology*, 30, 47-52.
- [6] Solieri, L., Giudici, P. (2009). Vinegars of the World. *Italy*, 121-133.
- [7] Casale, M., Abajo, M.J.S., Saiz, J.M.G., Pizarro, C., Forina, M. (2006). Study of the aging and oxidation processes of vinegar samples from different origins during storage by near-infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 557, 360-366.
- [8] Şahin, İ. (1982). Asit Fermantasyonları (Sirke, Laktik ve Sitrik asit Fermantasyonları). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu, Teksir No. 78, 142s.
- [9] Kirk, R.S., Sawyer, R. (1991). Pearson's Composition and Analysis of Foods. 9th Edition, Longman Scientific & Technical, England, 708s.
- [10] Kılıç, O. (1976). Piyasada satılan sirkelerin bileşimleri üzerinde bir araştırma. *Gıda*, 1(4/5), 121-125.
- [11] Singleton, V.L., Rossi, J.L. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158.
- [12] Cemeröğlu, B. (2010). Gıda Analizleri, Genişletilmiş 2. Baskı. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No:34 Bizim Grup Basımevi. Ankara, 1-86.
- [13] Aggarwal, N.K., Nigam, P., Singh, D., Yadav, B.S. (2001). Process optimization for the production of sugar for the bioethanol industry from sorghum, a non-conventional source of starch. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 17, 411-415.
- [14] Meral, R., Saydan Kanberoğlu, G. (2012). Tahıllardan etanol üretimi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(3), 61-68.
- [15] Türker, İ. (1963). Sirke teknolojisi ve teknikte laktik asit fermantasyonları. Ankara Üniversitesi Basımevi, 181s. Ankara.
- [16] Özkaya, H., Şahin, E., Türker, İ. (1991). Gıda bilimi ve teknolojisi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ders Kitabı, Ankara, 443-467.
- [17] Gerbi, V., Zeppa, G., Beltramo, R., Carnacini, A., Antonelli, A. (1998). Characterization of white vinegars of different sources with artificial neural networks. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 78, 415-425.
- [18] Ünal, E. (2007). Dimrit üzümünden değişik yöntemlerle sirke üretimi üzerinde bir araştırma, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- [19] Plessi, M. (2003). Vinegar. In: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, Caballero B, Trugo L.C, Finglas P.M. (eds), Academic Press, Oxford, pp. 5996-6003.
- [20] Canbaş, A. (2008). Şarap Teknolojisi Ders Notları, (Yayınlanmamış), Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Balcalı, Adana. 165s.
- [21] Wood, B.J.B. (1985). Microbiology of fermented foods. *Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England*, 1, 1-47.
- [22] Akbaş, M., Cabaroğlu, T. (2010). Ülkemizde üretilen bazı üzüm sirkelerinin bileşimleri ve gıda mevzuatına uygunlukları üzerine bir araştırma. *Gıda*, 35(3), 183-188.
- [23] Şahin, İ., Yavaş, İ., Kılıç, O. (1977). Kuru üzüm sirkesi üretiminde öğütme ve çeşitli katkı maddelerinin fermantasyon süresi ve verime etkileri. *Gıda*, 2(3), 95-110.
- [24] Cabaroğlu, T. (1991). Nevşehir Ürgüp bölgesinde yetiştirilen şaraplık beyaz Emir üzümü üzerinde teknolojik araştırma. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 37s.
- [25] Şahin, İ., Kılıç, O. (1981). Kuru üzüm ve şarap sirkelerinin bileşimleri ve kontrol yöntemleri üzerinde araştırma. *Gıda*, 6(6), 5-13.

- [26] Budak, H.N., Güzel-Seydim, Z.B. (2012). Sirke üretimi ve bazı fonksiyonel özellikleri http://www.gidateknolojisi.com.tr/haber/2012/10/sirke-uretimi-ve-bazi-fonksiyonel-ozellikleri_
- [27] Garcia-Parilla, M.C., Heredia, F.J., Troncoso, A.M. (1999). Sherry wine vinegar: Phenolic composition changes during aging. *Food Research International*, 32, 433-440.
- [28] Alonso, A.M., Castro, R., Rodriguez, M.C., Guillen, D.A., Barroso, C.G. (2004). Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols. *Food Research International*, 37, 715–721.
-