

GIDA (Gıda Teknolojisi Derneği Yayını)
THE JOURNAL OF FOOD (Published by the Association of Food Technology; Turkey)
Cilt / Volume: 40 • Sayı / Number: 2 • 2015
İki ayda bir yayımlanır / Published bimonthly
ISSN 1300 - 3070; ISSN 1309 - 6273 (GIDA on-line)

Sahibi / Owner

Gıda Teknolojisi Derneği Adına / On behalf of the Association of Food Technology; Turkey

Prof. Dr. A. Kadir HALKMAN

Yönetim Kurulu Başkanı / President of the Association

Editörler Kurulu / Editorial Board	Danışma Kurulu / Advisory Board
Baş Editör/ Editor-in Chief Halkman, A. Kadir <i>Ankara University, Turkey</i>	Alichanidis, Efstathios <i>Aristotle University of Thessaloniki, Greece</i>
Editörler / Co-Editors Çakır, İbrahim <i>Abant İzzet Baysal University, Turkey</i> Taban, Birce <i>Ankara University, Turkey</i> Tekin, Aziz <i>Ankara University, Turkey</i> Veliöğlu, Y. Sedat <i>Ankara University, Turkey</i>	Aran, Necla <i>Istanbul Technical University, Turkey</i> Artık, Nevzat <i>Ankara University, Turkey</i> Baysal, Taner <i>Ege University, Turkey</i> Boyacı, İsmail Hakkı <i>Hacettepe University, Turkey</i> Certel, Muharrem <i>Akdeniz University, Turkey</i> Draughon, Ann <i>Tennessee University, USA</i> Ekşi, Aziz <i>Ankara University, Turkey</i> El Soda, Morsi <i>University of Alexandria, Egypt</i> Fogliano, Vincenzo <i>University of Napoli Federico II, Italy</i> Ghosh, Bikash C. <i>National Dairy Research Institute, India</i> Gollop, Natan <i>The Volcani Center, ARO, Israel</i> Gökmen, Vural <i>Hacettepe University, Turkey</i> Griffiths, Mansel <i>University of Guelph, Canada</i> Göğüş, Fahrettin <i>Gaziantep University, Turkey</i> Gümüşkesen, Aytaç Saygın <i>Ege University, Turkey</i> Güven, Mehmet <i>Cukurova University, Turkey</i> Heperkan, Dilek <i>Istanbul Technical University, Turkey</i> Ho, Chi-Tang <i>The State University of New Jersey, USA</i> Kaya, Mükerrerem <i>Atatürk University, Turkey</i> Kaymak-Ertekin, Figen <i>Ege University, Turkey</i> Koçak, Celalettin <i>Ankara University, Turkey</i> Köksel, Hamit <i>Hacettepe University, Turkey</i> Morales, Francisco J. <i>CSIC Instituto del Fr o, Spain</i> Mujtaba, Mustafa G. <i>Florida Gulf Coast University, USA</i> Ögel, Zümrüt <i>Middle East Technical University, Turkey</i> Özilgen, Mustafa <i>Yeditepe University, Turkey</i> Paalme, Toomas <i>Tallinn University of Technology, Estonia</i> Parlar, Harun <i>Technical University of Munich, Germany</i> Raspor, Peter <i>University of Primorska, Slovenia</i> Rezessy-Szabo, Judit M. <i>Corvinus University of Budapest, Hungary</i> Şahin, Serpil <i>Middle East Technical University, Turkey</i> Üstünlü, Zeynep <i>Michigan State University, USA</i> Yetişemiyen, Atila <i>Ankara University, Turkey</i>
Yönetim Yeri Adres / Address Büyükelçi Sokak No: 18/1 Kavaklıdere/ Ankara Turkey	
Tel: (+90) 312 596 1180 • Faks: (+90) 312 317 8711 E-posta / E-mail: dergi@gidadernegi.org URL: http://www.gidadernegi.org/dergi.asp	
Yayın Türü: Yaygın süreli ve hakemli	
Basım Yeri / Printing House Sim Matbaacılık Ltd. Şti İvedik Organize San. Böl. Mat-Sit İş Mrk. 1518. Sk. No:2/14 Yenimahalle / Ankara Turkey Tel : (+90) 312 230 22 09 Faks: (+90) 312 230 41 39 e-mail: simmatbaasi@gmail.com	
Yayın Tarihi / Publication Date 15 04 2015	

Bu dergi, uluslararası **CAB Abstracts, Citefactor, Index Copernicus, EBSCO, ULAKBİM** (Yaşam Bilimleri) **FAO Agris** ve **DOAJ** veri tabanları kapsamındadır.

This journal is covered by **CAB Abstracts, Citefactor, Index Copernicus, EBSCO, ULAKBİM** (National Databases) **FAO Agris** and **DOAJ** database systems.

İçindekiler / Content

Kılınççeker O; <i>Some quality characteristics of fish meatballs manufactured with different vegetable-based flours</i> / Bitki kökenli farklı unlarla üretilen balık köftelerin bazı kalite özellikleri	61-67
Topuk Ş, Sezer Ç; <i>Some quality characteristics of Kars gravyer cheese</i> / Kars gravyer peynirlerinin bazı kalite özellikleri	69-75
Yatağan F, Yalçın G, Kart MÇÖ, Demircan V; <i>Isparta ilinde dondurulmuş gıda ürünlerine yönelik tüketici tercihleri</i> / <i>Consumer preferences towards frozen food products in Isparta province, Turkey</i>	77-84
Dirim SN, Çalışkan G, Ergün K; <i>Dondurularak kurutulmuş bazı meyve tozlarının toz ürün özelliklerinin belirlenmesi</i> / <i>Determination of powder properties of some freeze dried fruits powder</i>	85-92
Dıraman H, Söbüçovalı S, Yüksel F; <i>Çeşitli bölgelerde üretilen Gemlik çeşidi natürel zeytinyağlarında oksidatif stabilite ve yağ asidi bileşenleri</i> / <i>Oxidative stability and fatty acid profiles of virgin olive oils produced from Gemlik olive cultivar in various regions of Turkey</i>	93-100
Var I, Sağlam S; <i>Gıda endüstrisinde nanoteknoloji uygulamaları</i> / <i>Nanotechnology applications in the food industry</i>	101-108
Aykın E, Arslan S, Durak AN, Erbaş M; <i>Gıdalarda bulunan suyun fizikokimyasal durumu ve sorpsiyon izotermi</i> / <i>Physicochemical state of water in food and sorption isotherms</i>	109-116
Demir H, Tari C, Tarıma dayalı sanayi atıklarının katı kültür fermantasyonu ile değerlendirilmesi: Sürece etki eden faktörlere genel bakış / <i>Utilization of agro-industrial residues by solid-state fermentation: Overview of important processing factors</i>	117-124

Editörden,

Merhaba,

Bu sayımızda da 2'si İngilizce olmak üzere 5 araştırma ve 3 derleme makale yayımladık. Bu standardımızı oldukça uzun bir süreden beri koruyoruz.

2014 yılında dergimize 62 adet makale geldi. Bunlardan 37 adedi 2014 yılı içinde basıldı. 16 adedi hakemlerimiz tarafından yayıma uygun bulunmadı ya da yazar tarafından geri çekildi. Geri kalan 9 adedinde işlemler sürüyor. 2015 yılında ise bu derginin baskıya verildiği tarihe kadar 15 makale geldi.

Dergimizde İngilizce araştırmaların ilk sırayı aldığı, Türkçe araştırmaların bunu izlediği ve Türkçe derlemelerin 3. sırada olduğu önceden de belirtilmiş idi. Buna göre dergide basılış tarihi bu 3 kategori içinde değerlendirilmektedir.

Bununla beraber, tüm işlemleri bitmiş makalelerin doi numarası ile elektronik ortamda basılıyor olması, makale sahipleri açısından bu makalenin basıldığı anlamına gelmektedir.

Önceki sayıda 2016 Edirne Ulusal ve 2018 Kapadokya Uluslararası kongrelerimiz için yapılan duyuruları tekrarlıyorum.

Türkiye 12. Ulusal Gıda Kongresini 2016 ekim ayı ortasında Trakya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü ile ortaklaşa yapmaya karar verdik. Hiçbir imza atılmadı ama 02 Şubat 2015 günü sevgili Prof. Dr. Zeynep KATNAŞ Hocam ve değerli çalışma arkadaşları ile yapmış olduğumuz toplantıda bu karar alındı. Kongre çarşamba sabahı başlayacak, cuma öğle saatinde bitecek. Cuma öğleden sonra Edirne şehir turu var. Cumartesi günü ise gününbirlik Balkan turu olacak.

Kuşadası'nda yapmış olduğumuz 2. Uluslararası Gıda Teknolojisi Kongresi öncesinde ücretsiz bir Gıda Mikrobiyolojisi kursu vermiş idim. Katılım çok yüksek idi. Bu programı Edirne'de yapacağımız 12. Ulusal Gıda Kongresi öncesinde de tekrarlayacağım.

Bu kongre için lütfen web sayfamızı izleyin.

Devamında, Kapadokya'da yapmayı planladığımız 3. Uluslararası Gıda Teknolojisi Kongresi için 2018 yılı sonbaharını kurşun kaleminden biraz daha silinmez bir kalem ile ajandanıza kaydedin

Sevgi ve saygılarımla,

Prof. Dr. A. Kadir Halkman

A Message from the Editor-in-Chief

Hello,

We published 5 research articles, including 2 of them in English, and 3 review articles in this issue. We maintain this standard for quite a long time.

Sixty-two articles were submitted to our journal in 2014. Thirty-seven of them were published in 2014. Sixteen of them were either not accepted for publication by our reviewers or withdrawn by the authors. The evaluation process has been continuing for the remaining 9 articles. Fifteen articles had been submitted till the date of the publication of this issue, in 2015.

As previously stated the main priority in publishing articles in our journal is: firstly research articles in English, then research articles in Turkish, and the latest is the review articles in Turkish. Accordingly; the publishing of the articles are considered in this third category.

However, the printing of the articles which all processing had been completed in electronic form with their DOI numbers means to the owners of the articles that these articles are published.

I repeat the announcements of the 12th National Food Congress in Edirne in 2016 and the 3rd International Congress on Food Technology in Cappadocia in 2018, made in the previous issue.

We decided to hold the 12th National Food Congress jointly with the Food Engineering Department of Trakya University in the October of the year 2016. No signature has been put, but we have taken this decision on our meeting with dear Prof. Zeynep KATNAŞ and her esteemed colleagues on the day of February 2, 2015. The Congress will begin on Wednesday morning; will end at noon on Friday. There will be a Edirne city tour on Friday afternoon. There will be a Balkans tour for the day of Saturday.

I gave a free food microbiology course just before the 2nd International Congress on Food Technology. Participation to this course was very high. I will repeat this program before the 12th National Food Congress which will be hold in Edirne.

Please follow our website for this conference.

Subsequently, note the fall of the year 2018 by a ball-point pen to your calendar for the 3rd International Congress on Food Technology which we plan to do in Cappadocia.

Best Regards,
Prof. A. Kadir Halkman

SOME QUALITY CHARACTERISTICS of FISH MEATBALLS MANUFACTURED with DIFFERENT VEGETABLE-BASED FLOURS

Osman Kılınççeker*

Department of Food Processing, Technical Sciences Vocational School,
University of Adiyaman, Adiyaman, Turkey

Geliş tarihi / Received: 16.09.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 03.11.2014

Kabul tarihi / Accepted: 10.12.2014

Abstract

In this study, effects of different plant-based flours and frozen storage on some properties of fish meatballs were evaluated. Some physical, chemical, and sensorial properties of raw and fried meatballs were determined. The lowest pH value was in raw sample with pepper seed flour, and the thiobarbituric acid values were low in sample with control, wheat, barley, oat, and pepper seed flours. Oat decreased moisture, whereas wheat, barley, and rye decreased more the oil content of fried meatballs. Wheat, rye, and seed flours increased *a* values of fried samples. Control, wheat, oat, and seed flours had high levels of *b* values. Thiobarbituric acid and total volatile basic nitrogen values increased, whereas yield and moisture, appearance and odour scores of samples decreased during storage. However, they had acceptable levels. As the results, it was seen that wheat and pepper seed flours could be used in comparison with the other seed flours to enhance the quality of fish meatballs.

Keywords: Fish meatball, vegetable-based flour, frozen storage, deep frying, quality

BİTKİ KÖKENLİ FARKLI UNLARLA ÜRETİLEN BALIK KÖFTELERİN BAZI KALİTE ÖZELLİKLERİ

Özet

Bu çalışmada, farklı bitkisel unların ve dondurarak depolamanın balık köftelerde bazı kalite özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Ham ve kızartılmış köftelerde çeşitli fiziksel, kimyasal ve duyu nitelikler belirlenmiştir. Ham örneklerde en düşük pH, biber tohumu unu ile hazırlananlarda saptanmıştır. Tiyobarbitirik asit sayısı, kontrol, buğday, arpa, yulaf ve biber tohumu unlarını içerenlerde daha düşük bulunmuştur. Kızartılmış köftelerde, yulaf unu nem içeriğini, buğday, arpa ve çavdar unları ise yağ içeriğini önemli düzeyde azaltmışlardır. Buğday, çavdar ve biber tohumu unları kızartılmış örneklerin *a* değerlerini, kontrol, buğday, yulaf ve biber tohumu unları ise *b* değerlerini en çok artıran unlar olmuşlardır. Depolama süresince ham örneklerde tiyobarbitirik asit ve uçucu azotlu madde değerleri artarken, kızartma ile verim, nem, görünüş ve koku değerlerinin azaldığı, ancak genel olarak kabul edilebilir seviyelerde oldukları gözlenmiştir. Sonuç olarak, buğday unu ve biber tohumu unlarının balık köftelerin kalitesini artırmada daha avantajlı olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Balık köfte, bitkisel un, donmuş depolama, derin yağda kızartma, kalite

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ okilinceker@adiyaman.edu.tr,

☎ (+90) 416 223 2128,

☎ (+90) 416 223 2128

INTRODUCTION

The addition of different vegetable-based flours in food products is on the increase nowadays due to their components and benefits to human health (1, 2). The flours are incorporated in the products especially for their functional and technological properties. The use of flours or their components such as protein and polysaccharide blends presents some advantages to food manufacturers (1-4).

Various types of flours have been used in meat and fish products to increase the physical, chemical, and sensorial properties due to their colour and water-binding and barrier against fat absorption properties. Flours are used to reduce the moisture loss and oil absorption of meatballs during frying (1-5). Protein denaturation and starch gelatinization also play an important role in the structure of fried meatballs. They affect the cooking yield and texture of meatballs (1, 4, 5, 7). Some studies emphasized that the different flours were found to be increase in cooking yield, enhanced the colour, taste and texture properties of finally products (1-8).

Plant-based flours can increase the shelf life of fish products because of their high protein, starch, and fibre contents. They can also increase the freeze-thaw stability of meatballs if added in appropriate levels (6). Oxidation and hydrolysis of lipids and proteins in fish meat increase and promote some chemical changes, rancidity, and microbiological load during storage. They affect the sensorial properties of products negatively (6, 9-11). Functional properties of flour components can affect the structure of products, and they can decrease lipid oxidation and activity of enzymes of products due to their water-binding ability. In addition, flours do not contain any anti-nutritional or toxic factors. Thus, they contribute to meatball quality during storage, processing, and consumption (6, 12, 13).

There are many researches in the literature showing the effects of various flours on quality of meats and chicken meats. However, little research has been done to increase quality and shelf life by using flours in fish products. Fish meats have a soft structure, and they deteriorate quickly. Thus, decreasing these problems with the use of various flours that have different rates

of functional components is important for food manufacturers. Physiochemical characteristics of protein, starch, and dietary fibre and colour pigments can improve storage stability and frying characteristics after the frying of fish meatballs. This study was designed to investigate the effects of wheat flour, barley flour, oat flour, rye flour, and pepper seed flours on quality characteristics of fish meatballs during storage.

MATERIALS and METHODS

Materials

In this study, barley flour (B), oat flour (O), and rye flour (R) were purchased from Smart Chemical Co. (Izmir, Turkey). The red pepper seeds were obtained from a paprika manufacturer, they were milled into flour (P). Carp (*Cyprinus carpio*), wheat flour (W), bread crumb and other ingredients were obtained from local markets in Adıyaman. Corn oil was used as frying medium (Yudum, Yudum Co., Balıkesir, Turkey). A mini fryer (Arzum, AR 246) that has a thermostatic heat control was used for carrying out deep frying operations.

Methods

Fresh fish were eviscerated, beheaded and washed with chilled water by hand. They were boiled for 1 min in water and cooled to ambient temperature. Their skins and bones were removed and the remainder part was minced using mincing machine. The mince was used for preparing the meatball batter in accordance with the following equation that ensuring the rates of materials in fish meatball batter with pre-trials by panellists.

Fish meat batter was consisted of 88.5% fish mince, 9% flour, 1.5% salt, and 1% onion powder. Then, each 20 g of batter was shaped roundly. Finally, samples were packaged in polyethylene plates with stretch films and stored -18 °C for 90 days. Frozen samples were thawed at +4 °C, and analysed for storage stability of raw samples and colour and sensory values of fried samples (6 min at 170 °C). A fish meatball formulation with bread crumb addition was used for the control (C).

Storage Stability Analyses of Raw Fish Meatballs

Stability analyses were done at the end of the 0th, 30th, 60th, and 90th days. pH, thiobarbituric acid (TBA), and total volatile basic nitrogen (TVB-N)

values of raw fish meatballs were evaluated. pH values were determined by using a pH meter (Orion 3-Star, Thermo fisher Scientific, Waltham, MA) as obtained by Ockerman (14). TBA values (mg of malondialdehyde/kg) were attained according to the distillation method as described by Tarladgis et al. (15). TVB-N values were determined according to Schormüller (16).

Cooking Yield, Moisture and Fat Analyses of Fried Fish Meatballs

These analyses were performed during storage. Cooking yield was obtained as follows:

$$\text{Cooking yield (\%)} = \frac{w_1 \times 100}{w_0}$$

where w_0 is the weight of fish meatball before frying and w_1 is the weight after frying. Moisture contents of fried samples were determined by oven air method at 105 ± 2 °C and fat contents were determined by using soxhlet extraction method (17).

Instrumental Colour Analysis

The colour values of fish meatballs were measured by using a portable colorimeter (Minolta CR-400, Osaka, Japan) after frying processes at the end of the 0th and 90th storage day. The instrument was standardised against a white standardisation plate before each measurement. The colour was maintained according to CIELAB systems as L (lightness), a (redness) and b (yellowness) values, as described by Dogan (18). Four meatballs were used for the analysis of each treatment. Four measurements were taken for each sample.

Sensory Analysis

Sensory analyses were conducted in the same periods as the colour analyzes. The fried fish meatballs were coded after 5 min and served in a random order. Ten semi-trained judges assessed the sensory properties using a hedonic scale for the

appearance, colour, odour, flavour, and texture scores. Different values in the scale indicated the following reactions: 1: extreme dislike, 2: very much dislike, 3: moderate dislike, 4: slight dislike, 5: neutral, 6: like slightly, 7: like moderately, 8: like very much, 9: like extremely (19).

Statistical Analysis

The experimental design was completely a randomized factorial model (5x4), containing five levels of flours and four levels of storage days with two replications for each treatment. The data were applied to analysis of variance (ANOVA), and the results were indicated as mean \pm standard deviation (SD). Duncan's multiple-range test was applied on the data to determine differences and interactions using Statistical Analysis System Program, whereas the independent T-test was applied to evaluate effects of times on colour values and sensory scores (SPSS, CHICAGO, IL, USA).

RESULTS and DISCUSSIONS

In this study, the effects of flours on the pH ($P < 0.01$) and TBA ($P < 0.01$) values were found to be significant, whereas the effects on TVB-N values were not found to be significant ($P > 0.05$, Table 1).

The lowest pH value was detected with P, whereas the TBA values with C, W, B, O, and P were lower than those with R. These differences might be due to the antioxidant materials and protein present in P. P has a high level of antioxidant and antimicrobial components as phenolic contents, flavonoids, and fibres (20-22). Thus, pH value of samples with P might be decreased compared to others. R has higher unsaturated fatty acid content than others (23). High TBA values in samples with R might be connected with the oxidation of fatty acids (Table 1).

Table 1. The effects of different flours on the pH, TBA, and TVB-N values of raw fish meatballs

Flour	n	pH	TBA (mg/kg)	TVB-N (mg/100g)
C	8	6.38 \pm 0.08 ^a	0.59 \pm 0.36 ^p	23.65 \pm 6.68
W	8	6.41 \pm 0.05 ^a	1.05 \pm 0.77 ^p	20.38 \pm 3.72
B	8	6.44 \pm 0.07 ^a	2.16 \pm 2.56 ^p	22.80 \pm 5.60
O	8	6.41 \pm 0.06 ^a	0.45 \pm 0.15 ^p	22.16 \pm 4.92
R	8	6.44 \pm 0.05 ^a	4.66 \pm 3.78 ^a	21.78 \pm 3.92
P	8	6.26 \pm 0.06 ^b	0.94 \pm 0.64 ^p	23.15 \pm 4.17

C: control, W: wheat flour, B: barley flour, O: oat flour, R: rye flour, P: pepper seed flour

The storage periods of fish meatballs significantly affected the pH, TBA, and TVB-N values of raw samples ($P<0.01$). Generally, pH showed fluctuating exchange during storage. Yet TBA and TVB-N values increased during storage (Figure 1).

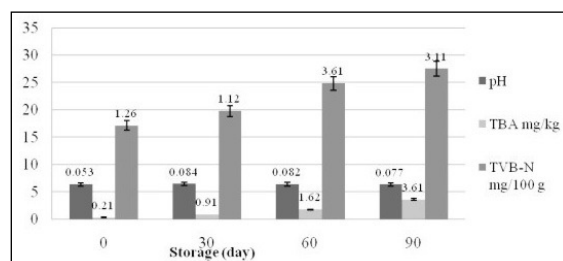


Figure 1. The effects of storage on the pH, TBA, and TVB-N values of raw fish meatballs

An interaction between flours and storage times was observed for pH, TBA, and TVB-N values ($P<0.01$). The lowest pH was measured as 6.19 in sample prepared with pepper seed flour at the 90th day. Increasing pH values might be the outcome from the results of proteolytic effects. Proteolytic enzymes cause degradation of nitrogenous compounds, leading to basic components. The fluctuating exchange of pH may be related to the reactions of these basic materials, causing the accumulation of oxidation products, such as aldehydes and ketones (6, 24). However, the mean pH of all fish meatballs is not higher than the limit of 6.5 recommended by Varlik et al. (19) and Gulyavuz and Unlusayin (25). pH was lower than the values reported by Otles and Berkay (26) for squid pane, haddock pane, Alaska pollock croquet, and fish burger products, and those minimum pH levels are 7.07, 6.82, 6.7, and 6.45, respectively (Figure 1).

TBA values represent the content of secondary lipid oxidation products. The lowest TBA value was determined as 0.18 mg/kg in sample prepared with wheat flour at 0th day. However it increased in all of sample during storage. Some authors report that the malondialdehyde content can increase during storage period because of lipid oxidation. Lipid oxidation in foods affects the quality of products during frozen storage (6, 19, 27). The TBA values of fish meatballs after storage, at the level of consumption, provided by Gogus and Kolsarici (28) and Varlik et al. (19) range from 7 to 8 mg/kg. Moreover, in the final storage period, the TBA values were generally in the range of

3–5 mg/kg and the products were grouped in the good quality category (Figure 1; 19).

TVB-N value was lowest in sample prepared with oat flour at the 0th day (15.50 mg/100g). This value increased with prolonged storage periods. Volatile and non-volatile basic compounds can arise primarily from protein degradation (29). Some studies reported that TVB-N values increase with the extension of storage periods and affect the acceptability of fish meat products (6, 19). However, in our study the mean TVB-N values were similar to those in the literature that reported as 25–30 mg/100g for a good-quality product at the end of the storage (19, 25). The results were also similar to the report of Arslan et al. (30), who studied carp flesh during a 11-month storage period and found 19.68–24.4 mg/100g TVB-N content (Figure 1).

As shown in table 2, the effects of different flours on cooking yield were not found to be significant ($P>0.05$). However, the effects of flour on the moisture and fat contents were significant at the level of $P<0.05$ and $P<0.01$, respectively. Moisture contents of sample with C, W, R, and P were higher than those with B and O after frying. Fat values in sample with W, B, and R were lower than others. These results might be due to its high protein, starch, and dietary fibre contents. In addition, O has high level natural fat. Thus, it can be decrease moisture of samples while it increases fat contents after frying. W, B, and R have higher starch compared to others (21, 31). Gelatinization of starch during frying might decrease fat absorption and moisture loss in fish meatballs (Table 2). Moreover, in some study it is said that the protein and starch content of cereals and legumes may affect the moisture and fat retention of cooked food. During the cooking processes, protein–protein interactions cause a stronger protein matrix and starches form a gelatinize matrix, which can retain mass transfer inside food (3, 32-35).

Storage periods have a significant effect on cooking yield and moisture values of fried fish meatballs ($P<0.01$). Fat values of samples were not affected by storage ($P>0.05$). Significant interactions were found between the flours and storage for moisture and fat values ($P<0.01$), whereas significant interactions were not found for yield ($P>0.05$). The highest moisture

Table 2. The effects of different flours on the cooking yield, moisture, and fat values of fried fish meatballs

Flour	n	Cooking yield (%)	Moisture (%)	Fat (%)
C	8	75.89±1.14	50.04±1.72 ^a	9.18±1.21 ^b
W	8	72.47±2.59	50.39±3.53 ^a	4.75±0.87 ^d
B	8	73.19±4.22	48.76±2.55 ^{ab}	5.88±1.05 ^{cd}
O	8	73.71±4.21	46.70±1.50 ^b	11.36±1.96 ^a
R	8	72.34±2.75	49.82±1.91 ^a	6.77±0.74 ^c
P	8	74.32±3.57	49.43±2.48 ^a	9.82±1.94 ^b

C: control, W: wheat flour, B: barley flour, O: oat flour, R: rye flour, P: pepper seed flour

was found as 53.40% in sample prepared with wheat flour at the 0th day. Fat value was lowest in sample prepared with wheat and barley flours at the 30th and 60th days as 4.33% and 4.32%, respectively. Cooking yield and moisture value decreased during storage (Figure 2). Generally, cooking yield shows similar change with moisture of products. Initially, formation of a hard structure retained the water inside the meatballs. Thus, cooking yields were high in these periods (3, 5, 10). The decreases of yield and moisture might cause decay of structure of flours that provide strong meatball structure during storage. Thus, the structure of meatballs can also decay during storage and cause more matter loss during frying and the cooking yield and moisture values can decrease after frying (Figure 2). Similar decreasing effect of storage period was also reported by Kilincceker et al. (6) and Kilincceker et al. (13) for coated-fried fish fillets and coated-fried chicken meatballs.

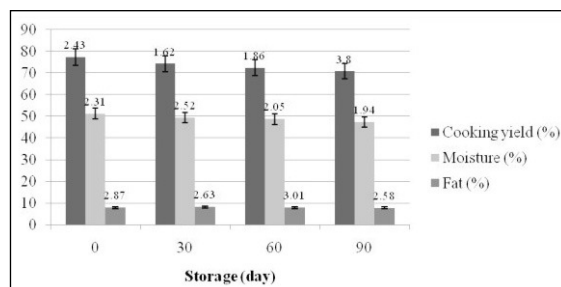


Figure 2. The effects of storage on the cooking yield, moisture, and fat values of fried fish meatballs

The flours did not affect *L* values ($P>0.05$), but addition of different flours affected *a* ($P<0.05$) and *b* ($P<0.05$) values of fried fish meatballs (Table 3). The colour values of fried fishery products arise mainly from the pigmentation of fish meat and the additives that are used in formulation (36). In this study, the amount of fish meat was equal while the type of flour was different among formulations. Generally, W, R, and P increased *a* values, whereas C, W, O, and P increased *b* values of fried samples. Colour values can be affected by natural colour pigments of flours. Maillard reactions also could change the colour values of samples during frying (1). Especially, O and P have a higher red-yellow colour than others. These pigments might affect *a* and *b* values of fried fish meatballs. W might increase Maillard reactions due to its high protein and carbohydrate contents. It could increase *a* and *b* values of fried samples (Table 3). Other researchers also have obtained similar results in meat products. (5, 37-38).

The effects of frozen storage on the colour values were not found to be significant ($P>0.05$; the values are not shown in the manuscript). However, an interaction between flours and storage times was observed for *L*, *a*, and *b* values ($P<0.01$). The highest *L* and the lowest *b* values were measured as 37.03 and 8.83 in sample prepared with barley flour at the 0th and 90th days, respectively. The lowest *a* value was detected as 8.03 in control

Table 3. The effects of different flours on the colour values of fried fish meatballs

Flour	n	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
C	4	31.96±1.69	9.14±1.29 ^c	13.55±0.36 ^{ab}
W	4	32.26±1.55	11.36±1.24 ^a	13.99±0.78 ^{ab}
B	4	31.19±6.86	9.39±0.86 ^{bc}	12.27±4.04 ^b
O	4	35.91±1.37	9.43±1.81 ^{bc}	16.21±0.60 ^a
R	4	30.47±0.77	10.95±0.74 ^{ab}	12.56±0.66 ^b
P	4	33.48±1.59	10.27±0.97 ^{abc}	14.70±0.28 ^{ab}

C: control, W: wheat flour, B: barley flour, O: oat flour, R: rye flour, P: pepper seed flour

sample at the 0th day. Additionally, sensory scores were not affected by flours ($P>0.05$). All of the sensory scores were found to be at acceptable levels. The values were in the range of 5.52–7.52 (the values are not shown in the manuscript).

Appearance and odour, which are sensory properties, were affected by storage ($P<0.01$). These values decreased during storage (Figure 3). Significant interactions between the flours and the storage times were not found for sensory properties ($P>0.05$). The acceptability of fishery products that are stored frozen depends on the changes in their sensory properties. Generally, sensory properties are affected by the results of physical, chemical, and microbiological quality (19, 28). In this study, TBA and TVB-N values increased during storage. These factors could decrease the appearance and odour scores of fish meatballs. An increase in TBA could negatively affect colour and appearance, whereas an increase in TVB-N could cause bad odour (6, 19). Also, the decrease in moisture content during long storage periods can negatively affect the appearance and odour of meat balls. However, the surface of products in the end of the storage was more crooked and the intensities of odours were in a high level than the initial period. Fan et al. (9), Ojagh et al. (10), and Song et al. (11) also determined that sensory scores decreased by storage period. However, fish meatballs are still considered to be acceptable at the end of storage (Figure 3).

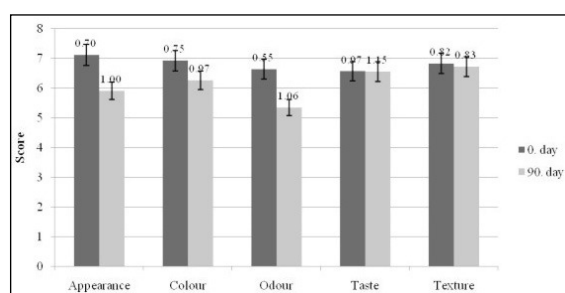


Figure 3. The effects of storage on the sensory scores of fried fish meatballs

CONCLUSION

The results showed that different plant-based flours can be used as an extender for some qualities of fish meatballs. Their different properties can have positive effects on the fish meatballs during frozen storage. Also, the nutritional values of meatballs can be improved by making use of flours. Especially, it was determined in this study

that W and P should be used more than others. Finally, it is thought that this work can be a reference for manufacturers and consumers of and future scientific studies about fishery products.

Acknowledgements

The author is grateful to Erbaslar Co. (Ordu, Turkey) for its technical and financial support of this research work.

REFERENCES

- Dogan SF, Sahin S, Sumnu G. 2005. Effects of soy and rice flour addition on batter rheology and quality of deep-fat fried chicken nuggets. *J Food Eng*, 71, 127-132.
- Yusnita H, Aida WMW, Maskat MY, Aminah A. 2007. Processing performance of coated chicken wings as affected by wheat, rice and sago flours using response surface methodology. *Int J Food Sci Technol*, 42, 535-542.
- Kurt Ş, Kılınççeker O. 2012. The effects of cereal and legume flours on the quality characteristics of beef patties. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 18, 725-730.
- Tabarestani HS, Tehrani MM. 2014. Optimization of physicochemical properties of low-fat hamburger formulation using blend of soy flour, split-pea flour and wheat starch as part of fat replacer system. *J Food Proc Pres*, 38, 278-288.
- Serdaroglu M. 2006. The characteristics of beef patties containing different levels of fat and oat flour. *Int J Food Sci Technol*, 41, 147-153.
- Kilinceker O, Dogan IS, Kucukoner E. 2009. Effect of edible coatings on the quality of frozen fish fillets. *Lebensm-Wiss Technol*, 42, 868-873.
- Kılınççeker O, Kurt Ş. 2010. Effects of chickpea (*Cicer arietinum*) flour on quality of deep-fat fried chicken nuggets. *J Food Agric Environ*, 18, 47-50.
- Kilinceker O, Hepsag F. 2011. Performance of different coating batters and frying temperatures for fried fish balls. *J Anim Vet Adv*, 10, 2256-2262.
- Fan W, Chi Y, Zhang S. 2008. The use of tea polyphenol dip to extend the shelf life of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) during storage in ice. *Food Chem*, 108, 148-153.
- Ojagh SM, Rezaei M, Razavi SH, Hosseini SMH. 2010. Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Food Chem*, 120, 193-198.

11. Song Y, Liu L, Shen H, You J, Lou Y. 2011. Effect of sodium alginate-based edible coating containing different anti-oxidants on quality and shelf life of refrigerated bream (*Megalobrama amblycephala*). *Food Control*, 22, 608-615.
12. Modi VK, Yashoda KP, Naveen SK. 2009. Effect of carrageenan and oat flour on quality characteristics of meat kofte. *Int J Food Prop*, 12, 228-242.
13. Kilincceker O, Hepsag F, Kurt S. 2013. The effects of lentil and chickpea flours as the breading materials on some properties of chicken meatballs during frozen storage. *J Food Sci Technol*, DOI: 10.1007/s13197-013-1019-6.
14. Ockerman HW. 1985 pH measurement. In: Quality control of post mortem muscle tissue (2nd edn.). The Ohio State University, Columbus Ohio.
15. Tarladgis BG, Watts BM, Younathan, MT. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *J Am Oil Chem So*, 37, 44-48.
16. Schormüller J. 1969. Handbuch der lebensmittelchemie, band IV. Undlipoide (LIPIDS). Springer, Berlin/New York.
17. AOAC. 2002. *Official methods of analysis* (17th ed.). Association of Official Analytical Chemists, Washington.
18. Dogan IS. 2006. Factors affecting wafer sheet quality. *Int J Food Sci Technol*, 41, 569-576.
19. Varlik C, Ugur M, Gokoglu N, Gun H. 1993. Principles and methods in seafood Quality control. Istanbul: Food Tech. Ass. Publication Number: 17. p174. (in Turkish).
20. Sim KH, Sil HY. 2008. Antioxidant activities of red pepper (*Capsicum annuum*) pericarp and seed extracts. *Int J Food Sci Technol*, 43, 1813-1823.
21. Firatligil-Durmus E, Evranuz O. 2010. Response surface methodology for protein extraction optimization of red pepper seed (*Capsicum frutescens*). *Lebensm-Wiss Technol*, 43, 226-231.
22. Silva LR, Azevedo J, Pereira MJ, Valentão P, Andrade PB. 2013. Chemical assessment and antioxidant capacity of pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds. *Food Chem Toxicol*, 53, 240-248.
23. Munck L. 1972. Improvement of nutritional value in cereal. *Hereditas*, 72, 1-128.
24. Shenderyuk VI, Bykowski P. 1989. Salting and marinating of fish. In Z. E. Sikorski (Ed.), *Seafood: Resources, nutritional composition and preservation*. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc.
25. Gulyavuz H, Unlusayin M. 1999. Seafood processing technology. Egridir, Isparta: S.D.U. Agr. of Seafood. p359. (in Turkish).
26. Otles S, Berkay F. 1999. A tropical fish product: pane and croquet. *Dünya Gıda*, 3, 43-46.
27. Yanar Y, Fenercioglu H. 1999. The utulization of carp (*Cyprinus carpio*) flesh as fish ball. *Turkish J Vet Anim Sci*, 23, 361-365.
28. Göğüs AK, Kolsarıcı N. 1992. Sea food technology. Ankara: Ankara Univ. Faculty of Agr., Publication Number: 358. p261. (in Turkish).
29. Toldrá F. 1998. Proteolysis an proteolysis in flavour development of dry-cured meat products. *Meat Sci*, 49, 101-110.
30. Arslan A, Gonulalan Z, Celik C. 1997. Frozen storage of vacuumed mirror carp (*Cyprinus carpio* L.) fillets with and without skin. *Firat Univ Sag Bil Der*, 11, 221-227.
31. Lásztity R. 1996. The chemistry of cereal proteins. Second edit. CRC Press., USA.
32. Berry BW. 1993. Modified pregelatinized potato starch in low-fat ground beef patties. *J Muscle Food*, 4, 305-320.
33. Berry BW. 1997. Sodium alginate plus modified tapioca starch improves properties of low-fat beef patties. *J Food Sci*, 62, 1245-1249.
34. Serdaroglu M, Degirmencioglu O. 2004. Effect of fat level (5%, 10%, 20%) and corn flour (0%, 2%, 4%) on some properties of Turkish type meatballs (kofte). *Meat Sci*, 68, 291-296.
35. Alakali JS, Irtwange SW, Mzer MT. 2010. Quality evaluation of beef patties formulated with bambara groundnut (*Vigna subterranean* L.) seed flour. *Meat Sci*, 85, 215-223.
36. Ikhlas B, Huda N, Noryati I. 2011. Chemical composition and physicochemical properties of meatballs prepared from mechanically deboned quail meat using various types of flour. *Int J Poult Sci*, 10, 30-37.
37. Yilmaz I. 2004. Effects of rye bran addition on fatty acid composition and quality characteristics of low-fat meatballs. *Meat Sci*, 67, 245-249.
38. Yasarlar EE, Daglioglu O, Yilmaz I. 2007. Effects of cereal bran addition on chemical composition, cooking characteristics and sensory properties of Turkish meatballs. *Asian J Chem*, 3, 2353-2361.

Yazım Kuralları

GIDA (2009) 34 (1): 55-58

www.gidadernegi.org/ Gıda Dergisi / Yayın kuralları

Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu

GIDA (2009) 34 (1): 65

www.gidadernegi.org/ Gıda Dergisi / Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu

Son Kontrol Listesi

GIDA (2009) 34 (1): 66

www.gidadernegi.org/ Gıda Dergisi / Son Kontrol Listesi

adreslerinden erişilebilir. Yazarlar, makale göndermeden önce yazım kurallarını tam olarak okumalı ve makalelerini burada verilen kurallara göre hazırlamalıdır.

SOME QUALITY CHARACTERISTICS OF KARS GRAVYER CHEESE*

Şükrü Topuk¹, Çiğdem Sezer^{2**}

¹Young Food Consulting Company, Kars, Turkey

²Department of Food Hygiene and Technology, Faculty of Veterinary Medicine,
Kafkas University, Kars, Turkey

Geliş tarihi / *Received*: 22.08.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 12.12.2014

Kabul tarihi / *Accepted*: 09.03.2015

Abstract

The goal of this study was to identify the characteristic features of Kars Gravyer cheese and to identify problems in the production process. Forty samples of Gravyer cheese procured from different points of sale in Kars were subjected to microbiological, physicochemical and organoleptic analysis. Although the analysis showed that many of the samples did not conform to the Gravyer cheese standard: 8 samples (20%) with regard to coliform bacteria count, 17 samples (42.5%) with regard to yeast-mold count, 34 samples (85%) with regard to the amount of salt and 7 samples (17.5%) with regard to the percentage of fat. However, there are not any criteria regards to yeast-mould and coliform bacteria counts in cheese according to Regulation on Turkish Food Codex Microbiological Criteria, dated 2011. For that reason, these high bacteria count constitutionally acceptable. The study identified some regular quality problems due to the lack of standards in production methods as well as inability for hygiene and sanitation on the production line. Even in developed countries all food companies has got a traditional production line having a problem to have standard quality products and generally they rely on consumer choice.

Keywords: Gravyer cheese, Gruyere, microbiological characteristic, chemical characteristic, organoleptic characteristic

KARS GRAVYER PEYNİRLERİNİN BAZI KALİTE ÖZELLİKLERİ

Özet

Bu araştırma Kars Gravyer peyniri olarak tanınan peynirin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve üretim aşamasındaki sorunların tespit edilmesi amacıyla planlanmıştır. Kars'ta farklı satış noktalarından temin edilen 40 adet Gravyer peyniri örneği mikrobiyolojik, fizikokimyasal ve duyuşal yönden incelenmiştir. Analizler sonrası örneklerden 8 tanesinin (%20) koliform grubu bakteri sayısı yönünden, 17 tanesinin (%42.5) maya-küf sayısı yönünden, 34 örneğin (%85) tuz miktarı ve 7 örneğin (%17.5) yağ oranı nedeniyle Gravyer peyniri standardına uygun olmadığı belirlenmiştir. Ancak 2011 tarihli Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Yönetmeliği uyarınca peynirlerde maya-küf ile koliform bakteri analizi yapılmamaktadır. Dolayısı ile halen geçerli olan kodeks açısından peynirlerde mikrobiyolojik açıdan sorun yoktur. Üretim yönteminde standardizasyon eksikliğinin kalitede ciddi sorunlara sebep olduğu ve üretim hattı boyunca hijyen ve sanitasyon kurallarının noksanlığı tespit edilmiştir. Gelişmiş ülkeler de dahil olmak üzere geleneksel şekilde üretim yapılan tüm gıda işletmelerinde bu gibi standart kalite sağlama sorunları görülmekte ve tercih tüketici beğenisine bırakılmaktadır.

Anahtar kelimeler: Gravyer peyniri, Gruyere, mikrobiyolojik özellikler, kimyasal özellikler, organoleptik özellikler

* This study is the summary of researcher's (1) master thesis. The study was supported by the Scientific and Technologic Research fund of Kafkas University, Project No: 2010-VF-59 and this study was presented in Federation of Food and Drink Industry Associations of Turkey- Food Congress as a poster presentation. "Topuk Ş, Sezer Ç: Kars Gravyer Peynirlerinin Kalitelerinin Araştırılması. TGDF Gıda Kongresi. 12-14 November 2013, Antalya/Turkey"

** Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ cigdemsezer@hotmail.com, ☎ (+90) 474 242 6836, 📠 (+90) 474 242 6853

INTRODUCTION

Gravyer is a hard cheese that is produced primarily in Switzerland but also in France, Australia and Finland. It is very similar to Emmental cheese in form and production method. The cheese originates in the town of Greyerz (Gruyère) in the Swiss Alps and has a history that goes back to the 12th Century (1).

According to TS 2174, Gravyer is a hard cheese with a hard rind and its own unique shape, smell color, taste and aroma, made by processing extra class or first class raw or pasteurized cow milk according to a special technique (2).

Gravyer cheese is a hard cheese (moisture content of a maximum of 20-40%) made from raw milk using calf rennet and thermophilic starter cultures (propionic acid bacteria). This type of cheese is light yellow in color with medium sized holes spaced at even intervals, is matured for 6-12 months, has a very strong aroma and a golden yellow to brownish colored rind (3, 4). It has a unique and distinctive smell and taste. Gravyer cheese has a stronger aroma and smaller holes than Emmental cheese. The holes range in size from that of a pea to that of a hazelnut (5, 6).

Gravyer is a local variety of cheese produced in Turkey that has economic value and is one of a small number of European-style cheese that consumers like. It also has economic value for people in the region where it is produced. Production of Gravyer cheese in Kars is only exceeded by production of Kashar and Tulum cheese. It is made in the region using raw milk, most often with traditional methods on small dairy farms, aside from one or two commercial facilities. Kars Gravyer cheese is a well-known name all over Turkey, and approximately 90% (214 ton/year) of the Gravyer produced in Turkey comes from Kars province (7- 9).

Very few studies have been done in Turkey on Gravyer cheese. Research on the microbiological, chemical and physical characteristics of Kars Gravyer cheese, as it is known all over the country, and work on improving the cheese is needed in order to protect this cheese and increase its quality as part of this region's cultural heritage. The purpose of this study was to identify the various levels of quality of Gravyer cheeses and to identify the problems that occur during its production.

MATERIALS and METHODS

Forty samples of Gravyer cheese were purchased from 21 different points of sale in Kars province between 2011 and 2012 and brought to the laboratory under aseptic conditions while maintaining the cold chain. All of the samples were produced in the city of Kars or its surrounding districts with traditional methods. During two years, sampling was made for two times a month from each certain marketing point. Since Gravyer cheese is produced using hoops having large diameter and weighs approximately 70 kg, it is sold as slices. For that reason, sampling was repeated for every new cheese wheel. The outer part of cheese which is dry and molded was excluded during laboratory examinations.

Microbiological Analysis

Twenty-five grams of samples were weighed and homogenised with 225 mL of sterile 1/4 ringer solution. After homogenization was complete, decimal solutions of the samples were prepared, and inoculated using spread and pour plate techniques under the following incubation conditions: Plate Count Agar (Oxoid CM 325) 30 °C / 48 hours for Total Aerobic Mesophilic Colony count; Violet Red Bile Glucose Agar (Oxoid CM 485) 37 °C / 24 hours for *Enterobacteriaceae*; Violet Red Bile Lactose Agar (Oxoid CM 107) 37 °C / 24 hours for Coliform Group Bacteria; Violet Red Bile Lactose Agar (Oxoid CM 107) 44.5 °C / 24-48 hours for *Escherichia coli*; Potato Dextrose Agar (Difco B 13) 22 °C / 5-10 days for Yeast-Mold; Propionibacter Isolation Agar (HiMedia, M956) 37 °C / 5-7 days (Anaerobic) for Propionic Acid Bacteria; and Baird Parker Agar (Oxoid, CM 275) 37 °C / 24-48 hours for staphylococcus-micrococcus; MRS Agar and Modified Chalmers Agar (10) 30 °C / 24-48 h for Lactic Acid Bacteria (11, 12).

Physicochemical Analysis

The Mohr method was used to identify the amount of salt in the samples, the Gerber method was used to identify the fat content (13, 14), and gravimetric analysis was used to identify the ash and moisture content (13, 15). To determine the pH value of the samples, 10 g of grated cheese and 10 ml of distilled water were mixed together and homogenized in a homogenizer. The pH of the mixture was measured with a digital pH meter (16). Protein content was measured with the Kjeldahl method (17)

Organoleptic Analysis

Sensory analysis of the samples was performed by five panelists. They evaluated the external appearance, internal appearance, texture, flavour/taste of the samples. The ratings given by the panelists were recorded as points and averaged. Sensory analysis of the samples was performed according to TS 2174 (2).

Statistic Analysis

Statistical correlations between counts of microorganisms and physicochemical parameters investigated were assessed by the Pearson's correlation coefficient. Statistical correlations between organoleptic parameters and physicochemical parameters investigated were assessed by the Pearson Chi-Square method. In this analyze, arithmetic means of each test criteria were used for grouping. Statistical analysis was performed using the SPSS 20.0 (for windows) software (18).

RESULTS and DISCUSSION

These 40 samples of Gravyer cheese produced with traditional methods were subjected to microbiological, physicochemical and sensory analysis. Fecal coliform was not found in the samples. The *Enterobacteriaceae* count was measured at <1– 4.90 log CFU/g, the coliform count was <1– 4.90 log CFU/g, the total bacteria

count was 5.90– 8.90 log CFU/g, the lactic acid bacteria count was 3.90– 8.30 log CFU/g, the propionic acid bacteria count was 2.60– 4.30 log CFU/g, yeast and mold was <1– 4.60 log CFU/g and the staphylococcus-micrococcus count was <1– 4.60 log CFU/g.

The fat content of the samples varied from 23 to 42%, ash content varied from 3.95 to 6.61%, pH levels varied from 5.73 to 6.82, the amount of dry matter varied from 63.2 to 79.63%, protein content varied from 23.7 to 33.3% and salt content varied from 1.03 to 5.57%.

The effect of dry matter, pH and salt concentration of cheese samples against microorganisms was evaluated statistically. Although the pH levels of cheese samples had negative correlation with microorganism counts, the difference was not statistically significant ($P>0.05$). Souza et al. (19) conducted microbiological and physicochemical tests to evaluate the Serrano cheeses during production and maturation period. They observed that pH levels had negative correlation with microorganism counts in particular proteolytic bacteria and they declared that this might attributed to increase of acid tolerant bacteria count during maturation. Although we found a positive correlation between dry matter and propionic acid bacteria and yeast-mold, this was not statistically significant ($P>0.05$). Similarly, salt

Table 1. Results of microbiological analysis of Gravyer cheeses sold in Kars (log CFU/g).

Gravyer cheese (n:40)						
Microorganism (log CFU/g)	Min	Max	X	SX	Standard limit values (2)	Number of samples which exceed standard limits
Total mesophilic aerobic colony count	5.90	8.90	7.75	0.80	-	-
Staphylococcus-micrococcus	4	6.48	5.48	0.66	-	-
<i>E. coli</i>	-	-	-	-	-	-
Koliform	<1	4.90	1.47	1.01	<2	8
Enterobacteriaceae	<1	4.90	1.39	0.98	-	-
Lactic Acid Bacteria	3.90	8.30	6.67	1.29	-	-
Propionic Acid Bacteria	2.60	4.30	3.68	0.48	-	-
Yeast-mould	<1	4.60	2.10	1.39	<2	17

Table 2. Results of chemical analysis of Gravyer cheeses sold in Kars.

Gravyer cheese (n: 40)						
Criteria	Min	Max	X	SX	Standard limit values (2)	Number of samples which exceed standard limits
Fat (%)	23	42	33.65	4.12	30-48	7
Ash (%)	3.95	6.61	4.98	0.67	-	-
pH	5.73	6.82	6.02	0.29	-	-
Dry matter (%)	63.2	79.63	69.88	3.74	62	-
Salt (%)	1.03	5.57	2.35	1.143	3-10	34
Protein (%)	23.7	33.3	28.89	2.295	-	-

concentration and total mesophilic microorganism, propionic acid bacteria and lactic acid bacteria count had the positive correlation but statistically it was not significant ($P>0.05$).

Sensory analysis revealed that the samples received low ratings and did not meet the sensory quality standard. All of the samples looked significantly different inside and exhibited significant variety with regard to the size and distribution of the holes.

The relation between sensorial features and dry matter, pH and salt concentration was statistically evaluated. It was observed that dry matter and salt did not have any effect on sensorial characteristics, however there was a strong relation between dry matter and physical appearance ($P<0.05$).

The analysis showed that many of the samples did not conform to the Gravyer cheese standard: 8 samples (20%) with regard to coliform bacteria count, 17 samples (42.5%) with regard to yeast-mold count, 34 samples (85%) with regard to the amount of salt and 7 samples (17.5%) with regard to the percentage of fat. However, there are not any criteria regards to yeast-mould and coliform bacteria counts in cheese according to Regulation on Turkish Food Codex Microbiological Criteria, dated 2011 (20). For that reason, these high bacteria count constitutionally acceptable.

Analysis showed that the 40 samples of Gravyer cheese were different with regard to microbiological, chemical and sensory characteristics. The difference was not statistically significant ($P>0.05$). There are many causes for these disparities. Gravyer cheese is usually made from raw milk, which means that the microbial load and chemical characteristics of the milk used for production is obviously very important. Since controlled fermentation is not used during production and maturing, each product develops different consistency and different characteristics. Gravyer cheese takes many months to mature. The degree

of maturation inevitably changes the microbiological and chemical composition of the cheeses that were analyzed (6, 21, 22).

The total bacteria count and lactic acid bacteria count of the samples was found to be high. Throughout the long period of maturation required for Gravyer cheese, lactic acid bacteria and propionic acid bacteria dominate the environment and increase in number. The yeasts that develop on the surface in the first three weeks of maturation increase in number throughout the maturation period and neutralize the acidity that develops on the surface. The mold and some bacteria that develop on the surface of Gravyer cheese can make a positive contribution to the cheese's aroma. At the same time, lipolysis and proteolysis also have an impact on the cheese (23, 24). The fact that the coliform bacteria and yeast/mold counts were high in most of the samples may be due to surface contamination during the long maturation period. The fact that the staphylococcus and micrococcus counts were high indicates that there are hygiene problems during the production and maturation stages of Gravyer cheese. In addition to contamination, certain micrococci and staphylococci have been identified on the surface of Gravyer cheese whose effects on the maturation of the cheese have not yet been determined (25).

Interaction between microorganisms while the cheese is maturing causes changes in the cheese's chemical makeup. Almost no studies have been carried out on this valuable and strongly aromatic cheese that is produced in northeastern Turkey. One study that investigated the chemical characteristics of Gravyer found them to contain 68.20% dry matter, 33.45% fat content, 35.01% non-fatty dry matter, 28.95% protein, 4.94% ash and 3.70% salt (8). Those results are consistent with our findings. The low salt concentration, which we also found in many of

Table 3. Results of organoleptic analysis of Gravyer cheeses sold in Kars.

Gravyer cheese (n: 40)				
Criteria	Min	Max	X	SX
External appearance	2	4	3.35	0.66
Internal appearance	2	4	2.82	0.67
Texture	1	4	2.67	0.94
Flavour/taste	1	4	3.12	0.72

* The analysis used a scale of 1 as the lowest rating and 5 as the highest rating.

our samples, is notable. In interviews with cheese producers, it was determined that the amount of salt was kept low in order to ensure that the cheese matures and for it to develop holes. Zerfiridis et al. (26) found a relatively high level of pH and fat content in Gravyer cheeses aged for 6 months, but that their salt content was quite low compared to other Swiss cheeses. Grappin et al. (27) reported that the salt concentration in Gravyer cheese has a significant effect on proteolysis and propionic acid fermentation. The authors studied the effect of the salt concentration on the microbial flora, the formation of CO₂ and consequently the formation of holes in cheese. The study showed that higher concentrations of salt resulted in fewer and smaller holes (28).

The cheeses that were analyzed were also found to have relatively low levels of moisture. Gravyer cheese is a hard cheese, and the long maturation period causes a hard rind to form. In these kinds of cheeses, the moisture content has a significant effect on certain characteristics such as texture, aroma and flavor (6, 21).

CONCLUSION

Kars province is located in a region where many animals are raised, so there is quite a large potential for milk production. Some of the milk that is produced is used to make cheese on dairy farms and in small family operations. Because of the region's climate, large amounts of high quality milk can only be obtained in the 2 - 3 months of summer. During the rest of the year, the amount and yield of milk drops. In interviews carried out with Gravyer cheese producers in Kars, it was determined that the biggest problem is not being able to procure a continuous supply of high quality milk for large capacity production facilities*.

In addition to the problem of procuring a continuous supply of raw materials, there is also a problem with the availability of good quality milk. In order to obtain good quality milk with a low microorganism load, animal owners need to be better informed about animal husbandry, and milking machines need to be used on healthy animals under hygienic conditions. Educating

animal owners about these issues is absolutely necessary to increase both the yield and the quality. Most of the Gravyer cheese made in Kars province is produced with traditional methods using raw milk on small dairy farms. It is not possible to maintain a certain standard of quality with these cheeses, which are not produced under controlled conditions. This results in an inevitable loss of quality in Gravyer cheese, which has a negative effect on the consumer. Consequently, it is not possible for cheeses of varying quality to maintain their market share. A certain standard of quality must be achieved in order to increase consumer demand, be competitive and expand the product's market share.

Naturally, the use of a starter culture is necessary to produce healthy, good quality cheese. The use of starter cultures in production will not only assure standardized quality, but it will also maintain the desired taste and aroma when the cheese is produced under controlled conditions. In this way, cheese producers who are now using raw milk will start to use pasteurized milk when they see that it is also possible to produce cheese with good taste and aroma from pasteurized milk (29).

Healthy food can be produced by following hygiene rules at every stage of production. Unfortunately, there are almost no production facilities in our province that hold a quality standard certificate or implement the HACCP program. This is a glaring deficiency that must be eliminated. Production needs to be moved from dairy farms and small family establishments to professional production facilities. This is the only way to ensure the production of packaged products that carry a quality standard label, and only these kinds of products can maintain a share in the market.

Another problem producers mentioned is the lack of qualified workers to produce Gravyer cheese. There were 15 - 20 locations where this cheese was produced when it came to Turkey in the 1930s, but now there are only three in Kars and not more than 10 in all of Turkey. The traditional production method is based on a master/apprentice model and can only be maintained when a well-trained expert is available. Whether a facility's capacity is small or large, it is essential

* Acay İ. 2010. Personal communication. Owner of dairy plant, Kars.

Aydın Y. 2009. Personal communication. Owner of dairy plant, Kars.

to have a qualified worker on every production line**. To resolve this problem, it is necessary to educate production line workers about hygiene, sanitation and cheese making. Organizing seminars to train dairy workers about hygiene and sanitation will have a significant effect on ensuring that healthier and better quality dairy products are produced in our province.

In conclusion, we determined that if we are to increase the quality of Kars Gravyer cheese in Turkey and increase product recognition, animal owners and milk producers need to be educated, production needs to be moved from dairy farms and small family establishments to professional facilities where modern production methods can be used, and qualified workers must be employed in the production process. Furthermore, it is absolutely necessary that Gravyer cheese producers adopt the principles of "High quality raw materials equals high quality product" and "Commitment to hygiene and sanitation at every stage of production," which are essential rules in the food sector.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank the late Prof. Dr. Abamüslüm Güven for his guidance and support throughout this research. The study was supported by the Scientific and Technologic Research fund of Kafkas University, Project No: 2010-VF-59.

REFERENCES

1. Üçüncü M. 2004. *A'dan Z'ye Peynir Teknolojisi*. Cilt II, Mete Basım Matbaacılık, İzmir, Türkiye. 1240 s.
 2. Anon 1989. Türk Standartları Enstitüsü. Gravyer Peyniri (TS 2174). Ankara.
 3. Fernandes R. 2008. *Microbiology Handbook Dairy Products*. Leatherhead Publishing, a Division of Leatherhead Food International Ltd, Randalls Road, Leatherhead, Surrey KT22 7RY, UK. 173 p.
 4. Lavanchy P, Bütikofer U. 1999. Caractérisation Sensorielle de Fromages à Pâte Dure ou Mi-Dure Fabriqués en Suisse. (Sensory Characterization of Swiss Hard and Semi-Hard Cheeses). *Mitt Lebensmittelunters Hyg* 90 (6): 670-683.
 5. İnal T, Ergün Ö. 1990. *Süt ve Süt Ürünleri Teknolojisi*. Panzehir Yayınları-1, İstanbul, Türkiye. 1108 s.
 6. Fox PF, McSweeney PLH, Cogan TM, Guinee TP. 2004a. Cheese Chemistry, *Physics and Microbiology*, 3rd Edition, Volume 2 Major Cheese Groups. Elsevier Academic Pres, 84 Theobald's Road, London WC1X 8RR, UK. 434 p.
 7. Anon 2012. Kars 2012 yılı Süt ve Ürünleri Üretim Yılı. Kars Tarım İl Müdürlüğü. Kars
 8. Ulutaş Z, Çağlar A, Kurt A. 1993. Kars Gravyer Peynirinin Yapılışı, Duyusal, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma. *GIDA* 18: 197-202.
 9. Anon 2007. Düzey II Bölgeleri Kalkınma Programı, Pazarlama Araştırmaları, Süt ve Süt Ürünleri- TRA2, RD-AKKM.419.TR.
 10. Vanos V, Cox L. 1986. Rapid Routine Method for the Detection of Lactic Acid Bacteria Among Competitive Flora. *Food Microbiol* 3: 223-234.
 11. Harrigan WF. 1998. *Laboratory Methods in Food Microbiology*. 3rd Edition, Academic Press, California, USA, 532 p.
 12. Halkman AK. 2005. *Merck Gıda Mikrobiyolojisi Uygulamaları Kitabı*, Başak Matbaacılık Ltd Şti, Ankara, Türkiye. 358 s.
 13. Kurt A, Çakmakçı S, Çağlar A. 1996. *Süt ve Mamulleri Muayene ve Analiz Metodları Rehberi*-Genişletilmiş 6. Baskı. Atatürk Üniversitesi Yayınları No: 252/D. Erzurum. Türkiye. 238 s.
 14. Anon 2008. Cheese. Determination of fat content. Butyrometer for Van Gulik method. ISO 3432:2008 (IDF 221: 2008). International Organization for Standardization.
 15. Anon 2004. Cheese and processed cheese. Determination of the total solids content (Reference method). ISO 5534:2004 (IDF 4: 2004). International Organization for Standardization.
 16. Anon 1980. AOAC. Official Methods of Analysis (14.022). 13th ed. Whashington, USA: Association of Official Analytical Chemists Inc.
 17. Anon 2014. Milk and milk products. Determination of nitrogen content. Part 1: Kjeldahl principle and crude protein calculation. ISO 8968-1:2014 (IDF 20-1:2014). International Organization for Standardization.
- ** Ayvazoğlu A. 2009. Personal communication. Owner of dairy plant, Kars.
Koç Y. 2010. Personal communication. Gravyer producer, Kars.
Yılmaztürk G. 2009. Personal communication. Gravyer master, Kars.

18. Özdamar K. 2013. SPSS ile biyoistatistik. Nisan kitabevi. 9. Baskı. Eskişehir, Türkiye. 498 s.
19. Souza CFV, Rosa TD, Ayub MAZ. 2003. Changes in the Microbiological and Physicochemical Characteristics of Serrano Cheese During Manufacture and Ripening. *Braz J Microbiol* 34: 260-266.
20. Anon 2011. Türk Gıda Kodeksi. Mikrobiyolojik Kriterler Yönetmeliği (2011/3). Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. 29.12.2011 tarih ve 28157 sayılı Resmi Gazete. Ankara.
21. Fox PF, McSweeney PLH, Cogan TM, Guinee TP. 2004b. Cheese Chemistry, Physics and Microbiology, 3th Edition, Volume 1 General Aspects, Elsevier Academic Pres, 84 Theobald's Road, London WC1X 8RR, UK. 640 p.
22. Gunasekaran S, Ak MM. 2003. *Cheese Rheology and Texture*. CRC Pres Taylor&Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742, Florida USA. 456 p.
23. Robinson RK. 2002. *Dairy Microbiology Handbook, The Microbiology of Milk and Milk Products*, 3th Edition, John Wiley and Sons Inc. New York, USA. 784 p.
24. Walstra P, Geurts TJ, Noomen A, Jellema A, Van Boekel MAJS. 1999. *Dairy Technology, Principles of Milk Properties and Processes*, Marcel Dekker Inc. 270 Madison Avenue, New York, NY 10016.USA. 752 p.
25. Nollet LML, Toldra F. 2010. *Handbook of Dairy Foods Analysis*, CRC Pres Taylor&Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742, Florida USA. 918 p.
26. Zerfiridis GK, Vafopoulou-Mastrogiannaki A, Litopoulou-Tzanetaki E. 1984. Changes During Ripening of Commercial Gruyere Cheese. *J Dairy Sci* 67: 1397-1405.
27. Grappin R, Lefier D, Dasen A, Pochet S. 1993. Characterizing Ripening Of Gruyere De Comte: Influence Of Time x Temperature And Salting Conditions On Eye And Slit Formation. *Int Dairy J* 3: 313-328.
28. Huc D, Roland N, Grenier D, Challos S, Michon C, Mariette F. 2014. Influence Of Salt Content On Eye Growth In Semi-Hard Cheeses Studied Using Magnetic Resonance Imaging And CO₂ Production Measurements. *Int Dairy J* 35: 157-165.
29. Kosikowski FV. 1977. *Cheese and Fermented Products* 2nd Edition, Ann Arbor. Michigan: Edwards Brother Ine. 711 s.

Author Instructions

GIDA (2009) 34 (1): 59-63

www.gidadernegi.org / English / The Journal of FOOD /Author Instructions

Manuscript Submission and Copyright Release Form

GIDA (2009) 34 (1): 67

www.gidadernegi.org / English / The Journal of FOOD /Manuscript Submission and Copyright Release Form

Final Check List

GIDA (2009) 34 (1): 68

www.gidadernegi.org / English / The Journal of FOOD /Final Check List

can be reached from those addresses. Authors must read carefully the author instructions and prepare the manuscript accordingly.

ISPARTA İLİNDE DONDURULMUŞ GIDA ÜRÜNLERİNE YÖNELİK TÜKETİCİ TERCİHLERİ

Fatih Yatağan, Gökçe Yalçın, M. Çağla Örmeci Kart, Vecdi Demircan*

Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, Isparta

Geliş tarihi / *Received*: 24.06.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 27.12.2014

Kabul tarihi / *Accepted*: 30.12.2014

Özet

Bu çalışmada Isparta ilindeki tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerine yönelik tercihlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Araştırmada kullanılan veriler 270 aile ile yüz yüze görüşerek yapılan anketlerden elde edilmiştir. Görüşülen aileler dondurulmuş gıda ürünlerini sadece satın alanlar, sadece evde hazırlayanlar ve hem satın alan hem de evde hazırlayanlar şeklinde üç gruba ayrılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre dondurulmuş gıda ürünlerini evde hazırlayan tüketicilerde daha sağlıklı şartlarda yaptığına inanması faktörünün çok etkili, satın alan tüketicilerde ise zaman tasarrufu sağlaması, hazırlama kolaylığı sağlaması ve her mevsim bulunabilir olması oldukça etkili faktörler olarak saptanmıştır. Ürün grupları itibarıyla kişi başına yıllık dondurulmuş gıda tüketimi incelendiğinde sebze, et ürünleri ve hamur ürünlerinin daha çok tüketildiği görülmektedir. Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin satın alımlarında daha çok; üretim tarihi ile marka ve firma faktörlerini dikkate aldıkları saptanmıştır. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünleri ile ilgi bilgi kaynakları arasında televizyonun ilk sırada yer aldığı belirlenmiştir. Görüşülen tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini daha çok esas yemek olarak tercih ettikleri tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dondurulmuş gıda, tüketici tercihleri, demografik özellikler

CONSUMER PREFERENCES TOWARDS FROZEN FOOD PRODUCTS IN ISPARTA PROVINCE, TURKEY

Abstract

This study aimed to investigate consumer preferences towards frozen food products in Isparta province, Turkey. Data which are used in the study are gathered from interviews with 270 families through face-to-face surveys. Interviewed families are divided to three groups of only buying, only homemade, both buying and homemade. It has determined that believe to prepare in healthier conditions factor is very effective on homemade consumer group on the other side buying consumer group founded that provide time savings, ease of preparation and availability of all season factors effective. When annual consumption of frozen food per capita based on product groups was analyzed, it was determined that much more of vegetables, meat product and paste product were consumed. It has detected that buying consumer groups take more into account production date, brand and company factors. It has been determined that television is primary consumers' information sources for frozen food products. It can be concluded that interviewed consumer preferred frozen foods as a main dish.

Keywords: Frozen food, consumer preferences, demographic characteristics

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ vecdidemircan@sdu.edu.tr,

☎ (+90) 246 211 8601,

☎ (+90) 246 211 8696

GİRİŞ

Dondurma işlemleri, gıda maddelerinin yapısında bulunan ısı enerjisinin bir soğutucuya aktarılmasıyla, suyun faz değiştirilerek sıvı halden buz haline geçmesi olarak tanımlanmaktadır (1). Gıda maddeleri dondurma yöntemi ile işlendiğinde, raf ömrü uzun her mevsim tüketilme imkânı olan, belli bir standartta ve kolay hazırlanabilen ürünlere dönüşmektedir (2). Sanayileşme ve kentleşmenin yaygınlaşması ve buna paralel olarak aile bireylerinin çalışma hayatında daha fazla yer almaya başlamaları, gıda maddelerine olan talebin yönünü etkilemektedir. Son yıllarda dondurulmuş ürünlere olan talep, önemli derecede artmıştır. Bunun nedenlerinin başında besin kaybının az olması, kolay hazırlanması, her zaman standart biçimde bulunabilmesi gibi avantajlar gelmektedir. Özellikle çalışan bayanların mutfakta zaman kaybetmek istememeleri, hazır yiyecekleri ve özellikle de dondurulmuş ürünlerini aranan ürünler haline getirmiştir (3).

Dondurulmuş gıda ürünlerinin öneminin artması, bu sanayi dalında faaliyet gösteren firmaları harekete geçirmiştir. Başlangıçta dış satıma yönelik çalışan bu firmalar, dondurulmuş ürünlere olan iç talep potansiyelini fark etmiş ve özellikle 1990 yılından sonra, iç tüketime yönelik olarak çalışmalar yapmaya başlamıştır. Dondurulmuş gıdaların tanıtımına yönelik reklamların yapılması, perakende satış noktalarında dondurulmuş gıda reyonlarının genişletilmesi ve bunların tüketicinin ilgisini çekecek şekilde düzenlenmesi firmaların yaptığı çalışmalar arasında yer almaktadır. Firmaların yaptığı bu çalışmalar dondurulmuş gıda ürünlerine yönelik talebin artmasında etkili olmuştur (4).

2010 yılı verilerine göre dünya dondurulmuş gıda pazarı büyüklüğü 218 milyar dolardır. Söz konusu pazarın 2015 yılında 261 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir (5). Dünya dondurulmuş gıda pazarının %42.4'ünü Avrupa, %30.6'sını ABD, %22.9'unu Asya-Pasifik, %4.1'ini ise diğer dünya ülkeleri oluşturmaktadır (6). Türkiye'de ise dondurulmuş gıda pazarı büyüklüğü yaklaşık bir milyar dolar olup, gelişmiş ülkelerle kıyaslandığında oldukça düşük seviyede olduğu söylenebilir. Türkiye'de kişi başına dondurulmuş gıda tüketimi de gelişmiş ülkelerle kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmektedir. Kişi başına yıllık dondurulmuş gıda tüketimi örneğin ABD'de 60 kg ve AB'de 30 kg'ın üzerinde iken, Türkiye'de 2-3 kg'dır (5, 7). 2012 yılı verilerine göre Türkiye'nin dondurulmuş gıda üretimi 486 140 ton ve üretim değeri 1.82 milyar TL'dir (8). Türkiye'nin dondurulmuş gıda ürünleri ihracat değeri ise 2008 yılı verilerine göre 204.7 milyon dolardır (dondurulmuş unlu mamulleri ihracat değeri hariç) (9).

Tüketicilerin sosyo-ekonomik özelliklerinin farklı oluşu satın alma davranışları ve tercihlerine yansımaktadır. Bu özelliklerin dondurulmuş gıda üreten veya pazarlayan firmalar tarafından bilinmesi yol gösterici nitelikte olacaktır. Bu çalışmanın temel amacı, Isparta ilindeki tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerine yönelik tüketim desenlerini, eğilimlerini ve satın alma davranışlarını saptamaktır. Bu amaçla çalışmada tüketicilerin demografik özellikleri, satın aldıkları dondurulmuş gıda ürünleri, dondurulmuş gıda ürünlerini tüketim ve harcama düzeyleri, dondurulmuş gıda ürünlerini satın alma ve evde hazırlama nedenleri, dondurulmuş gıda ürünlerini satın almada etkili olan faktörler ve tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünleri ile ilgili bilgi kaynakları belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırmanın esas materyalini, Isparta ili şehir merkezinde örnekleme yöntemiyle seçilmiş ailelerle yüz yüze görüşme ile yapılan anketlerden sağlanmış orijinal nitelikli veriler oluşturmuştur. Ayrıca konuyla ilgili yapılmış çeşitli araştırma sonuçlarından ve mevcut istatistik verilerden de yararlanılmıştır. Anket uygulanan aile sayısının belirlenmesinde eşitlik 1'de belirtilen "Ana Kitle Oranlarına Dayalı Kümelenendirilmemiş Tek Aşamalı Basit Tesadüf Olasılık Örnekleme" yöntemi kullanılmıştır (10):

$$N = t^2(p*q)/e^2 \quad [1]$$

Eşitlik [1]'de t: %95 önem düzeyine karşılık gelen t-tablo değerini (1.96),

p: söz konusu olayın olma olasılığı (bu çalışmada dondurulmuş gıda ürünlerini evde hazırlayan ailelerin oranı), q: söz konusu olayın olmama olasılığı ve e: örneklemede kabul edilen hata oranını (%5) vermektedir.

Bu çalışmada yapılan pilot anket sonuçlarına göre Isparta İli kentsel alanda ikamet eden ailelerin yaklaşık %80'inin dondurulmuş gıda ürünlerini evde hazırladıkları kabul edilmiştir. Eşitlik 1 kullanılarak yapılan işlemler sonucunda örnek hacmi 245 olarak hesaplanmıştır. Ancak %10 yedek anket de dikkate alınarak 270 aile ile yüz yüze görüşülmüştür. Çalışmada örnek sayısı belirlendikten sonra Isparta kent merkezinde bulunan toplam mahalleler sosyo-ekonomik özelliklerine göre düşük, orta ve yüksek gelirli olmak üzere üç gruba ayrılmış ve araştırma alanını temsil edebilecek 15 mahallede anket çalışması yapılmıştır. Her mahalleden yapılacak anket sayısı ise mahallelerin nüfusuna orantılı olarak dağıtılmış ve aileler tesadüfen seçilmiştir. Aile grupları, dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanlar (39 kişi), evde hazırlayanlar (129 kişi) ve hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (102 kişi) olmak üzere üç

gruba ayrılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Ailelerden elde edilen veriler MS Excel ve SPSS programlarında analiz edilerek tablolar oluşturulmuş ve bu tablolar mutlak ve nispi dağılımlar ile basit ve tartılı ortalamalar yöntemi kullanılarak yorumlanmıştır. Frekans sayısı ile elde edilen verilere ilişkin gruplararası karşılaştırmada Khi-kare analizi kullanılmıştır. Sürekli değişkenleri karşılaştırmada ise parametrik olmayan testlerden Kruskal-Wallis testi uygulanmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Görüşülen tüketicilerin yaş, medeni durum, nüfus ortalaması, eğitim seviyesi, meslek grupları, gelir grupları, aylık harcama gibi demografik özelliklere göre karşılaştırılması Çizelge 1’de verilmiştir. İncelenen tüketicilerin %14.44’ü dondurulmuş gıda ürünlerini sadece satın aldıkları, %47.78’i dondurulmuş gıda ürünlerini sadece evde hazırladıkları ve %37.78’i hem satın aldıkları hem de evde hazırladıkları tespit edilmiştir. Tüketicilerin yaş ortalaması dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanlarda 39.03 yıl, evde hazırlayanlarda 45.31 yıl ve hem satın alanlarda hem de evde hazırlayanlarda 40.82 yıl olarak belirlenmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin evde hazırlayanlara göre daha genç oldukları saptanmıştır. Tüketici gruplarının yaş ortalamaları arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Ayrıca tüketicilerin yaşları 3 gruba ayrılarak karşılaştırma yapılmış ve tüketici gruplarının yaşlara göre dağılımındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$).

Görüşülen tüketicilerin medeni durumları incelendiğinde her üç grupta da tüketicilerin büyük bir çoğunluğunun evli oldukları belirlenmiştir. Nitekim dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanlar, evde hazırlayanlar ve hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketici gruplarında evli olanların oranları sırasıyla %84.6, %86.8 ve %91.2 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 1).

Görüşülen tüketicilerin doğum yerleri incelendiğinde her üç grupta da tüketicilerin çoğunlukla il merkezinde doğduğu belirlenmiştir. Nitekim dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanlar, evde hazırlayanlar ve hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketici gruplarında il merkezinde doğanların oranları sırasıyla %66.7, %46.5 ve %59.8 olarak hesaplanmıştır. İl merkezinde doğan tüketicilerin oranının satın alanlarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tüketicilerin doğum yerleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ($P<0.1$) (Çizelge 1).

Görüşülen ailelerin nüfus ortalaması; dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanlarda 3.22 kişi, evde hazırlayanlarda 2.77 kişi ve hem satın alanlarda

hem de evde hazırlayanlarda 3.62 kişi olarak bulunmuştur. Aile nüfusu arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Dondurulmuş gıda ürünlerini hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerin daha fazla kalabalık olmalarından dolayı dondurulmuş gıda ürünlerini daha fazla tükettikleri belirlenmiştir (Çizelge 1).

Tüketicilerin eğitim seviyesi incelendiğinde dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanların %79.5’inin, evde hazırlayanların %42.6’sının, hem satın alanların hem de evde hazırlayanların ise %58.8’inin lise veya daha yüksek bir eğitime sahip olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre eğitim seviyesi yüksek olan tüketicilerin dondurulmuş gıdayı daha çok tercih ettiği söylenebilir ve tüketici grupları arasındaki farklılık önemli bulunmuştur ($P<0.01$) (Çizelge 1). Bektaş ve ark. (2010) tarafından İzmir ilinde yapılan bir çalışmada dondurulmuş gıda satın alan ailelerin daha yüksek bir eğitim seviyesine sahip oldukları belirlenmiştir (11).

Tüketicilerin meslek grupları incelendiğinde dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanların %53.8’i, evde hazırlayanların %72.1’i ve hem satın alanların hem de evde hazırlayanların %68.6’sının aktif olarak çalışmadığı saptanmıştır. Dondurulmuş gıdayı evde hazırlayıp tüketenlerin çoğunluğunun ev hanımı olduğu söylenebilir. Bunun nedeni diğer meslek gruplarında çalışanların dondurulmuş gıdaları evde hazırlamak için yeterli zamanı bulamadıkları düşünülmektedir. Tüketici gruplarının mesleklere göre dağılımı arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.1$) (Çizelge 1).

Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanların %53.8’inde, evde hazırlayanların %47.3’ünde, ve hem satın alanların hem de evde hazırlayanların %61.8’ininde gıda alışverişlerini anne ve babanın birlikte yaptıkları saptanmıştır. Evin gıda alışverişinden sorumlu kişi incelendiğinde tüketici grupları arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($P<0.05$) (Çizelge 1).

Dondurulmuş gıda ürünlerini tüketen ailelerin aylık gelir ortalamaları satın alanlarda 2680.77 TL, evde hazırlayanlarda 2160.00 TL ve hem satın alan hem de evde hazırlayanlarda 2383.33 TL olduğu saptanmıştır. Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin daha yüksek bir gelire sahip olduğu belirlenmiş ancak bu farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Bektaş ve ark. (2010) tarafından İzmir ilinde yapılan bir çalışmada, dondurulmuş gıda satın alan tüketicilerin daha yüksek bir gelire sahip olduğu tespit edilmiştir (11).

İncelenen ailelerin aylık dondurulmuş gıda harcamaları, dondurulmuş gıda ürünlerini satın

alanlarda 70.00 TL, evde hazırlayanlarda 61.78 TL ve hem satın alanlarda hem evde hazırlayanlarda 92.77 TL olarak tespit edilmiştir. Dondurulmuş gıdayı hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerin aylık dondurulmuş gıda harcamalarının daha fazla olduğu belirlenmiş ve bu farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($P<0.01$). Bunun nedeni olarak, dondurulmuş gıda ürünlerini hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerin aile nüfus ortalaması ve kişi başına dondurulmuş gıda ürünleri tüketim miktarının diğer tüketici gruplarına göre daha yüksek olması gösterilebilir. İncelenen ailelerde aylık dondurulmuş gıda ürünlerine yapılan harcamalarının aylık toplam

gıda harcamaları içerisindeki payı satın alanlarda %28.20, evde hazırlayanlarda %28.10 ve hem satın alan hem de evde hazırlayanlarda %28.12 olarak bulunmuştur. Bu açıdan incelenen gruplar arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (Çizelge 1).

Dondurulmuş gıdaları evde hazırlayan tüketicilerin evde hazırlama nedenleri 5'li likert ölçeğine göre değerlendirilmiş ve Çizelge 2'de verilmiştir. Dondurulmuş gıdaları evde hazırlayan tüketicilerde evde hazırlamalarında, daha sağlıklı şartlarda yaptığını inanması (4.52 puan) faktörünün çok etkili, hormonsuz ve taze ürünlerden yapılması (4.44 puan), hazır dondurulmuş gıdalara

Çizelge 1. Tüketicilerin genel özellikleri
Table 1. General characteristics of consumers

Özellikler (Characteristics)	Satın Alanlar (Only buying)		Evde Hazırlayanlar (Only homemade)		Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)		Pearson Chi-Square χ^2 (p değeri)
	N	%	N	%	N	%	
Genel dağılım (General distribution)	39	14.44	129	47.78	102	37.78	
Yaş Grubu*** (Age Group)							
50 +	5	12.8	48	37.2	22	21.6	13.622 (0.009)
26-49 yaş arası (between 26-49)	29	74.4	75	58.1	72	70.6	
25 yaş ve altı (less than 25)	5	12.8	6	4.7	8	7.8	
Yaş ortalaması+*** (Age average)	39.03		45.31		40.82		16.496 (0.000)
Medeni Durum (Marital status)							
Evli (Married)	33	84.6	112	86.8	93	91.2	1.579 (0.454)
Evli değil (Not married)	6	15.4	17	13.2	9	8.8	
Doğum Yeri* (Birth Place)							
Köy (Village)	2	5.1	22	17.1	11	10.8	8.116 (0.087)
İlçe Merkezi (County town)	11	28.2	47	36.4	30	29.4	
İl Merkezi (City center)	26	66.7	60	46.5	61	59.8	
Aile Nüfusu ortalaması +*** (Family population average)	3.22		2.77		3.62		14.741 (0.001)
Eğitim*** (Education)							
Lise veya üzeri (High school or higher)	31	79.5	55	42.6	60	58.8	18.467 (0.001)
İlkokul veya ortaokul mez. (Primary or middle school)	8	20.5	67	51.9	37	36.3	
Okuryazar veya değil (Literate or illiterate)	0	0	7	5.4	5	4.9	
Meslek Grubu* (Occupation)							
Kendi hesabına çalışan (Employer)	5	12.8	16	12.4	7	6.9	8.550 (0.073)
Ücret karşılığı çalışan (Employee)	13	33.3	20	15.5	25	24.5	
Çalışmayan (Idle)	21	53.8	93	72.1	70	68.6	
Gıda alışveriş sorumlusu ** (Food shopping responsible)							
Yetişkin çocuklar (Adult children)	0	0	1	0.8	4	3.9	10.123 (0.038)
Anne ve baba birlikte (Mother and father)	21	53.8	61	47.3	63	61.8	
Anne veya baba (Mother or father)	18	46.2	67	51.9	35	34.3	
Gelir Grupları (Income Group)							
1500 TL ve altı	10	25.64	40	31.01	32	31.37	3.548 (0.471)
1501 TL-2500 TL arası	12	30.77	53	41.08	38	37.26	
2501 TL ve üstü	17	43.59	36	27.91	32	31.37	
Gelir ortalaması +(TL) (Income average)	2680.77		2160.00		2383.33		2.779 (0.249)
Aylık gıda harcamaları ortalaması + (TL)* (Monthly food expenses average)	248.27		219.82		329.86		5.144 (0.076)
Aylık dondurulmuş gıda harcamaları ortalaması (TL)+*** (Monthly frozen food expenses average)	70.00		61.78		92.77		12.696 (0.002)
Dondurulmuş gıda harcamalarının gelir içerisindeki payı (%) (Share of frozen food in income)	2.61		2.86		3.89		
Dondurulmuş gıda harcamalarının gıda harcamaları içerisindeki payı (%) (Share of frozen food in food expenses)	28.20		28.10		28.12		

+Kruskal Wallis testi uygulanmıştır (Kruskal Wallis test has been used). ***%1 hata payına göre önemlidir (is important based on a 1% margin of error); ** %5 hata payına göre önemlidir (is important based on a 5% margin of error); *%10 hata payına göre önemlidir (is important based on a 10% margin of error).

güvenmemesi (4.27 puan), her mevsim ihtiyacının karşılanabilmesi (4.22 puan), kendi ihtiyaçlarına göre değişik gramajlarda hazırlayarak dondurabilmesi (4.19), uygun farklı formlarda hazırlanması (4.09 puan) ve daha ucuza mal etmesi (3.61 puan) faktörlerinin ise oldukça etkili oldukları belirlenmiştir. Dondurulmuş gıdaları hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerde, daha sağlıklı şartlarda yaptığını inanması (4.39 puan), her mevsim ihtiyacının karşılanabilmesi (4.16 puan), her mevsim ihtiyacının karşılanabilmesi (4.15 puan), hazır dondurulmuş gıdalara güvenmemesi (4.27 puan), uygun farklı formlarda hazırlanması (4.08 puan), kendi ihtiyaçlarına göre değişik gramajlarda hazırlayarak dondurabilmesi (4.04 puan) ve hazır dondurulmuş gıdalara güvenmemesi (3.95 puan) faktörlerinin oldukça etkili, daha ucuza mal etmesi (3.42 puan) faktörünün ise orta derecede etkili olduğu saptanmıştır (Çizelge 2). Vuruş (1997) tarafından Adana ilinde yapılan bir araştırmada, tüketicilerin, daha ucuz olması, temiz hazırlama imkânının olması, istedikleri kadar dondurabilmeleri,

her mevsim dondurabilmeleri nedeniyle dondurulmuş ürünleri evde hazırladıkları tespit edilmiştir (12).

Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin dondurulmuş gıdaları satın alma nedenleri Çizelge 3'te verilmiştir. Tüketicilerin dondurulmuş gıda satın alma nedenleri 5'li likert ölçeği kullanılarak değerlendirilmiştir. Satın alan tüketicilerde, zaman tasarrufu sağlaması (4.31 puan), hazırlama kolaylığı sağlaması (4.21 puan) ve her mevsim bulunabilir olması (4.05 puan) oldukça etkili faktörler olarak saptanmıştır. Hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerde ise satın alanlarla benzer şekilde zaman tasarrufu sağlaması (4.18 puan), hazırlama kolaylığı sağlaması (4.32 puan) ve her mevsim bulunabilir olması (3.86 puan) oldukça etkili bulunmuştur (Çizelge 3). Bektaş ve ark. (2010) tarafından İzmir ilinde yapılan bir çalışmada dondurulmuş gıda satın alanların dondurulmuş gıda satın almada en etkili gördüğü nedenler sırasıyla 4.07 ve 4.03 puanla bu ürünlerin hazırlama kolaylığı ve zaman tasarrufu sağlaması olduğu saptanmıştır (11). Külekçi ve ark. (2006) tarafından

Çizelge 2. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini evde hazırlama nedenleri

Table 2. Consumers' reasons to prepare frozen food at home

Nedenler (Reasons)	Evde hazırlayanlar (Only homemade)	Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)	Ort. (Ave.)
Daha ucuza mal etmesi (Producing is cheaper)	3.61	3.42	3.53
Kendi ihtiyaçlarına göre değişik gramajlarda hazırlayarak dondurabilmesi (Can freeze in different package size according to personal needs)	4.19	4.04	4.13
Her mevsim ihtiyacının karşılanabilmesi (All seasons can fulfill their needs)	4.22	4.16	4.19
Hazır dondurulmuş gıdalara güvenmemesi (Can not trust prepared frozen food)	4.27	3.95	4.13
Daha sağlıklı şartlarda yaptığını inanması/daha temiz olması (Believe to produce in healthier conditions / more clean)	4.52	4.39	4.46
Hormonsuz ve taze ürünlerden yapması (Produce from fresh and without hormones products)	4.44	4.15	4.31
Uygun farklı formlarda hazırlanması (doğranmış-bütün) (Preparation in appropriate different forms (chopped – whole))	4.09	4.08	4.09

1:Etkisiz; 2:Az etkili; 3:Orta derecede etkili; 4: Oldukça etkili; 5:Çok etkili (1: Ineffective 2: Little effective 3: Middle effective 4: Quite effective 5:Very effective)

Çizelge 3. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini satın alma nedenleri

Table 3. Consumers' reasons to buy frozen food products

Nedenler (Reasons)	Satın Alanlar (Only buying)	Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)	Ort. (Ave.)
Zaman tasarrufu sağlanması (Provide time savings)	4.31	4.18	4.21
Hazırlama kolaylığı sağlaması (Provide ease of preparation)	4.21	4.32	4.29
Kaliteli ürünler olması (Qualified products)	3.05	2.72	2.81
Lezzetli gıdalar olması (Delicious food)	3.36	3.01	3.11
Besin içeriği yüksek olması (High content of nutrients)	2.72	2.47	2.54
Doyurucu ürünler olması (Satisfying products)	3.41	3.02	3.13
Fiyatı uygun olması (Affordable price)	3.18	2.88	2.96
Her mevsim bulunabilir olması (Availability of all season)	4.05	3.86	3.91
Katkı maddesi içermemesi (Not contain additives)	2.38	2.48	2.45
Komşu, arkadaş tavsiyesi (Neighbourhood, friend suggestions)	2.49	2.71	2.65
Alışkanlıklar (Habits)	2.87	3.08	3.02
Aile fertleri tarafından sevilmesi (Loved by family members)	3.13	3.17	3.16
Güvenilir ve hijyenik ürünler olması (Safe and hygienic products)	2.82	2.63	2.68
Reklam ve promosyonlar (Advertising and promotions)	2.72	2.88	2.84
Etiket bilgileri tam ve güvenilir (Complete and reliable information on the label)	2.72	2.72	2.72

1:Etkisiz; 2:Az etkili; 3:Orta derecede etkili; 4: Oldukça etkili; 5:Çok etkili (1: Ineffective 2: Little effective 3: Middle effective 4: Quite effective 5:Very effective)

Erzurum ilinde yapılan bir çalışmada, dondurulmuş gıda ürünlerini satın alma açısından en önemli faktör olarak %21.5 oranında zaman tasarrufu, %16.0 oranında hazırlama kolaylığı ve %14.8 oranında mevsimsel farklılıklar olduğu belirlenmiştir (4). Gündüz ve Emir (2010) tarafından yapılan başka bir çalışmada sağlık, fiyat ve zamandan tasarrufun dondurulmuş gıda tüketim sıklığı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (13).

İncelenen ailelerde kişi başına yıllık dondurulmuş gıda ürünleri tüketim miktarları Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi kişi başına yıllık ortalama dondurulmuş gıda tüketimi, satın alanlarda 19.62 kg, evde hazırlayanlarda 17.58 kg ve hem satın alanlarda hem de evde hazırlayanlarda 22.41 kg olarak belirlenmiştir. Ürün grupları itibarıyla kişi başına yıllık dondurulmuş gıda tüketimi incelendiğinde dondurulmuş gıda ürünlerini satın alanlarda ilk üç sırada et ürünleri (4.91 kg/kişi/yıl), sebze (3.96 kg/kişi/yıl) ve patates grubunun (3.91 kg/kişi/yıl) yer aldığı belirlenmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini evde hazırlayanlarda ilk sırada (6.95 kg/kişi/yıl) ile sebzelerin geldiği ikinci sırada

ise (4.69 kg/kişi/yıl) ile et ürünlerinin geldiği tespit edilmiştir. Hem satın alan hem de evde hazırlayan grupta ise ilk sıralarda sebze (5.71 kg/kişi/yıl), et ürünleri (5.05 kg/kişi/yıl) ve hamur ürünlerinin (3.47 kg/kişi/yıl) yer aldığı saptanmıştır. Patates grubu, kroket grubu, hamur işi, su ürünleri ve tatlı gruplarındaki ürünlerin kişi başı tüketim miktarları açısından gruplar arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.01$). Ayrıca dondurulmuş sebze ürünlerinin kişi başı tüketim miktarı açısından da tüketici grupları arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.1$) (Çizelge 4). Sarıkaya ve Korkmaz (2012) tarafından Sakarya ve Balıkesir illerinde yapılan çalışmada tavuk ürünleri, et ürünleri, sebze ve unlu mamullerini sık tüketiyorum diyen tüketicilerin oranları sırasıyla %39.6, %36.4, %32.0 ve %26.4 olarak belirlenmiştir (14).

Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin satın alırken dikkat ettikleri faktörler Çizelge 5'te verilmiştir. Buna göre dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin satın alımlarında daha çok; üretim tarihi (%71.79), marka ve firma

Çizelge 4. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini tüketim miktarları
Table 4. Consumers' frozen food products consumption quantities

Ürünler (Products)	Tüketim miktarı (kg/kişi/yıl) (Consumption quantity - kg/per capita/year)				Kruskal Wallis Test Chi-Square (p - değeri)
	Satın Alanlar (Only buying)	Evde Hazırlayanlar (Only homemade)	Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)	Ort. (Ave.)	
Patates grubu+*** (Potatoes group)	3.91	1.28	2.81	2.24	41.263 (0.000)
Kroket grubu+*** (Croquet group)	0.74	0.11	0.81	0.46	25.438 (0.000)
Sebze+* (Vegetables)	3.96	6.95	5.71	6.05	4.922 (0.085)
Meyve+ (Fruit)	0.69	1.53	1.49	1.40	3.729 (0.155)
Hamur işi+*** (Pastry)	3.68	2.01	3.47	2.80	11.066 (0.004)
Et ürünleri+ (Meat products)	4.91	4.69	5.05	4.86	1.653 (0.438)
Su ürünleri+*** (Water products)	0.81	0.73	1.64	1.09	18.344 (0.000)
Tatlı grubu+*** (Dessert group)	0.94	0.28	1.42	0.81	14.098 (0.001)
Toplam+ (Total)	19.62	17.58	22.41	19.70	3.410 (0.182)

+Kruskal Wallis testi uygulanmıştır (Kruskal Wallis test has been used). ***%1 hata payına göre önemlidir (is important based on a 1% margin of error); **%5 hata payına göre önemlidir (is important based on a 5% margin of error); *%10 hata payına göre önemlidir (is important based on a 10% margin of error).

Çizelge 5. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini satın alırken dikkat ettikleri faktörler
Table 5. Factors that frozen food products' consumers pay attention to when buying

Faktörler (Factors)	Satın Alanlar (Only buying)		Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)		Toplam (Total)		Pearson Chi-Square χ^2 (p değeri)
	N	%	N	%	N	%	
İçindekiler (Ingredients)	19	48.71	57	55.89	76	53.90	0.583 (0.445)
Kullanma talimatı (Instructions for use)	11	28.21	42	41.18	53	37.59	2.023 (0.155)
Saklama koşulları** (Storage conditions)	7	17.95	40	39.22	47	33.34	5.742 (0.017)
Üretim tarihi (Production date)	28	71.79	81	79.41	109	77.30	0.933 (0.334)
Marka ve firma** (Brand and company)	25	64.10	83	81.37	108	76.60	4.694 (0.030)
Fiyat** (Price)	19	48.71	73	71.57	92	65.25	6.497 (0.011)
Besin değeri (Nutrition value)	5	12.82	21	20.59	26	18.44	1.132 (0.287)
T.S.E. Damgası (TSE stamp)	9	23.08	35	34.31	44	31.21	1.659 (0.198)
Diğer (Other)	3	7.69	10	9.80	13	9.22	0.150 (0.698)
Toplam (Total)	39	-	102	-	141	-	-

Birden çok seçeneğe işaretlenmiştir (Multiple options was marked). ** %5 hata payına göre önemlidir (is important based on a 5% margin of error)

(%64.10), içindekiler (%48.71) ve fiyat (%48.71) faktörlerini dikkate aldıkları belirlenmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerin satın almalarında daha çok; marka ve firma (%81.37), üretim tarihi (%79.41), fiyat (%71.57) ve içindekiler (%55.89) faktörlerini dikkate aldıkları tespit edilmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alırken saklama koşulları, marka ve firma ile fiyat faktörlerinin dikkate alınmaları bakımından tüketici grupları arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$) (Çizelge 5). Külekçi ve ark. (2006) tarafından Erzurum ilinde yapılan bir çalışmada tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini satın almada dikkat ettikleri en önemli faktörler; kullanma talimatı (%25.6), üretim tarihi, (%23.6) ve içindekiler (%13.8) şeklinde olduğu saptanmıştır (4).

Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünleri ile ilgili sağladıkları bilgi kaynakları Çizelge 6'da verilmiştir. Buna göre dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin bilgi kaynakları arasında %48.72 pay ile televizyonun ilk sırada ve %35.90 pay ile internetin ikinci sırada yer aldığı belirlenmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini evde hazırlayan tüketicilerin bilgi kaynakları arasında %49.62 pay ile televizyon ilk sırada %31.00 pay ile internet ikinci sırada olduğu tespit edilmiştir. Hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerde kitle iletişim araçlarından televizyon %50.00 pay ile birinci sırada ve %26.47 pay ile internet ikinci sırada yer aldığı saptanmıştır. Her iki grupta da bilgi kaynakları arasında özellikle televizyon ve internetin öne çıktığı görülmektedir. Dondurulmuş gıda

ürünleri ile ilgili bilgi kaynakları açısından tüketici grupları arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$) (Çizelge 6).

Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini tüketim zamanları Çizelge 7'de verilmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerinin tüketim zamanları bakımından bir kıyaslama yapıldığında her üç grupta da fark etmiyor diyen tüketicilerin oranlarının ilk sırada yer aldığı belirlenmiştir. Nitekim tüketim zamanının fark etmediğini belirten tüketicilerin oranı; satın alanlarda %61.5, evde hazırlayanlarda %58.1, hem satın alan hem de evde hazırlayanlarda %75.5 olarak hesaplanmıştır. Dondurulmuş gıda ürünlerini tüketim zamanı açısından tüketici grupları arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($P<0.05$) (Çizelge 7).

Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini tüketim şekilleri Çizelge 8'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin tüketim şekli olarak ilk sırada %35.90'lık pay ile esas yemek olarak tercih ettikleri, ikinci sırada ise %28.21'lik pay ile yardımcı yemek olarak ve aperatif olarak tercih ettikleri belirlenmiştir. Evde hazırlayan tüketicilerin %33.33'lük pay ile esas yemek olarak, %26.36'lık pay ile yardımcı yemek olarak ve %23.26'lık pay ile aperatif olarak dondurulmuş gıda ürünlerini tercih ettikleri tespit edilmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketicilerin ise tüketim şekli olarak ilk sırada esas yemek olarak (%42.16) olarak tercih ettikleri bunu sırasıyla yardımcı yemek olarak (%29.41) ve aperatif (%22.55) olarak tercih ettikleri saptanmıştır. Tüketim şekli açısından dondurulmuş gıda

Çizelge 6. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünleri ile ilgili bilgi kaynakları

Table 6. Consumers' information sources of frozen food products

Bilgi kaynakları** (Information sources)	Satın Alanlar (Only buying)		Evde Hazırlayanlar (Only homemade)		Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)		Toplam (Total)		Pearson Chi-Square χ^2 (p değeri)
	N	%	N	%	N	%	N	%	
Komşu (Neighborhood)	2	5.12	24	18.60	16	15.69	42	15.56	13.140 (0.041)
Televizyon (Television)	19	48.72	64	49.62	51	50.00	134	49.62	
Gazete, dergi (Newspapers, magazines)	4	10.26	1	0.78	8	7.84	13	4.82	
İnternet (Internet)	14	35.90	40	31.00	27	26.47	81	30.00	
Toplam (Total)	39	100.00	129	100.00	102	100.00	270	100.00	

** %5 hata payına göre önemlidir (is important based on a 5% margin of error).

Çizelge 7. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerinin tüketim zamanları

Table 7. Consumers' frozen food products consumption time

Tüketim zamanları** (Consumption time)	Satın Alanlar (Only buying)		Evde Hazırlayanlar (Only homemade)		Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)		Toplam (Total)		Pearson Chi-Square χ^2 (p değeri)
	N	%	N	%	N	%	N	%	
Misafirler için (For guests)	13	33.3	36	27.9	22	21.6	71	26.3	13.176 (0.010)
Yoğun iş döneminde (Intensive work period)	2	5.1	18	14.0	3	2.9	23	8.5	
Farketmiyor / Diğer (Does not matter / Other)	24	61.5	75	58.1	77	75.5	176	65.2	
Toplam (Total)	39	100.0	129	100.0	102	100.0	270	100.0	

** %5 hata payına göre önemlidir (is important based on a 5% margin of error).

Çizelge 8. Tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini tüketim şekilleri
Table 8. Consumers' frozen food products consumption patterns

Tüketim şekli** (Consumption patterns)	Satın Alanlar (Only buying)		Evde Hazırlayanlar (Only homemade)		Hem satın alanlar hem de evde hazırlayanlar (Both buying and homemade)		Toplam (Total)	Pearson Chi-Square χ^2 (p değeri)
	N	%	N	%	N	%		
Esas yemek olarak (As a main dish)	14	35.90	43	33.33	43	42.16	100	16.685 (0.011)
Yardımcı yemek olarak (As a side dish)	11	28.21	34	26.36	30	29.41	75	
Aperatif olarak (As an aperitif)	11	28.21	30	23.26	23	22.55	64	
Diğer (Other)	3	7.68	22	17.05	6	5.88	31	
Toplam (Total)	39	100.00	129	100.00	102	100.00	270	

** %5 hata payına göre önemlidir (is important based on a 5% margin of error)

ürünlerini satın alan, evde hazırlayan ve hem satın alan hem de evde hazırlayan tüketici grupları arasında farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P<0.05$). (Çizelge 8).

SONUÇ

Bu çalışmada Isparta ilinde tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerine yönelik tercihleri incelenmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini tüketen ailelerin aylık gelir ortalamaları satın alanlarda 2680.77 TL, evde hazırlayanlarda 2160.00 TL ve hem satın alan hem de evde hazırlayanlarda ise 2383.33 TL olduğu saptanmıştır. İncelenen ailelerde aylık dondurulmuş gıda ürünlerine yapılan harcamalarının aylık toplam gıda harcamaları içerisindeki payı satın alanlarda %28.20, evde hazırlayanlarda %28.10 ve hem satın alan hem de evde hazırlayanlarda %28.12 olarak bulunmuştur.

Dondurulmuş gıdaları evde hazırlayan tüketicilerde evde daha sağlıklı şartlarda yaptığına inanması (4.52 puan) faktörünün, satın alan tüketicilerde ise zaman tasarrufu sağlaması (4.31 puan), hazırlama kolaylığı sağlaması (4.21 puan) ve her mevsim bulunabilir olması (4.05 puan) faktörlerinin oldukça etkili oldukları belirlenmiştir. Buna göre dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin satın alımlarında daha çok; üretim tarihi (%71.79), marka ve firma (%64.10), içindekiler (%48.71) ve fiyat (%48.71) faktörlerini dikkate aldıkları belirlenmiştir. Dondurulmuş gıda ürünlerini satın alan tüketicilerin bilgi kaynakları arasında %48.72 pay ile televizyonun ilk sırada ve %35.90 pay ile internetin ikinci sırada yer aldığı belirlenmiştir. İncelenen ailelerin dondurulmuş gıda ürünlerini tüketim şekilleri incelendiğinde tüketicilerin dondurulmuş gıda ürünlerini ilk sırada esas yemek olarak tercih ettikleri belirlenmiştir.

Dondurulmuş gıda ürünlerine yönelik talebi artırıcı önlemler alınırken tüketici istek ve ihtiyaçlarının dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca talep değişimlerine bağlı olarak ürün çeşitliliğine gidilmesi dondurulmuş gıda ürünlerine olan talebi daha da artıracaktır.

KAYNAKLAR

- 1.Yurtman A. 2003. Dondurulmuş Gıda Sektör Raporu. İstanbul Ticaret Odası Etüt ve Araştırma Şubesi, İstanbul.
2. Keskin G. 2002. Dondurulmuş Gıda. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü (TEAE BAKIŞ), Sayı:1, Nüsha:2, Ankara.
- 3.Yönlü T. 2004. Türkiye'de Dondurulmuş Gıda Sektörü: Yapı, Davranış, Performans Analizi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
4. Külekçi M, Topaloğlu A, Aksoy A. 2006. Dondurulmuş Gıda Tüketimini Etkileyen Sosyo-Ekonomik Özelliklerin Belirlenmesi Erzurum İli Örneği. *Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 37(1): 91-101.
5. Hekimoğlu B, Altındeğer M. 2012. Samsun'da Dondurulmuş Gıda Sektör Potansiyeli (Dünya'da ve Türkiye'de Genel Durum). Samsun Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Birimi, Samsun, Türkiye.
6. Datamonitor. 2005. Global Frozen Food Industry Profile. Reference Code: 0199-2236.
7. Aksakal AT. 2011. Dondurulmuş Gıda, *Capital Dergisi*, 4(11):297.
8. TÜİK. 2014. Sanayi İstatistikleri (<http://www.tuik.gov.tr>) (Erişim tarihi 01.04.2014).
9. EİB. 2008. Ege İhracatçı Birlikleri Kayıtları. İzmir, Türkiye.
10. Collins M. 1986. *Sampling Consumer Marketing Research Handbook*. Elsevier Sci. Pub. Company Inc.
11. Bektaş ZK, Miran B, Uysal ÖK. 2010. Dondurulmuş Gıda Ürünlerine Yönelik Tüketici Tercihleri: İzmir İli Örneği. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 47(3): 211-221.
12. Vuruş H. 1997. Dondurulmuş Gıda Tüketimi ve Tüketimi Belirleyen Sosyo-Ekonomik Faktörler: Adana İlinde Bir Yatay Kesit Çalışması, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana, Türkiye.
13. Gündüz O, Emir M. 2010. Dondurulmuş Gıda Tüketimini Etkileyen Faktörlerin Analizi: Samsun İli Örneği. *HR.Ü.Z.F.Dergisi*, 14(3): 15-24.
14. Sarıkaya N, Korkmaz N. 2012. Kültürel Farklılıklarının Dondurulmuş Gıda Tüketim Kalıplarına Etkisi: Polonya-Türkiye Karşılaştırması. *Tüketim Araştırmaları Dergisi*, 4(1):47-79

DONDURULARAK KURUTULMUŞ BAZI MEYVE TOZLARININ TOZ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

S. Nur Dirim, Gülşah Çalışkan*, Kadriye Ergün

Ege Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

Geliş tarihi / Received: 01.10.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 28.01.2015

Kabul tarihi / Accepted: 31.01.2015

Özet

Toz gıdalar, uzun raf ömrünün yanı sıra; kolay karışabilme ve doz ayarlama kolaylığı, depolama ve ambalajlama kolaylığı, düşük taşıma maliyeti ve mikrobiyolojik stabilite gibi avantajlarından dolayı gıda formülasyonlarında yaygın olarak tercih edilmektedir. Yapılan bu çalışmada; kivi, ayva ve balkabağının dondurularak kurutulması ve öğütülerek elde edilen toz ürünün özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, parçalanıp püre haline getirilen meyvelere %10 (ağırlıkça) oranında maltodekstrin (10-12 Dekstroz Eşdeğeri (DE)) ilave edilerek, meyve püreleri vakumlu dondurarak kurutucuda (Armfield, FT 33 Vacuum Freeze Drier, İngiltere) kurutulmuştur. Elde edilen meyve püresi tozlarının; bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. En düşük nem içeriği (4.20 ± 0.05 , yaş bazlı) ve su aktivitesi değeri (0.225 ± 0.00) kivi püresi tozlarında gözlenmiştir. En yüksek C vitamini değeri taze kivi (66.30 ± 0.28 mg/100g) ve kivi püresi tozunda (40.95 ± 0.51 mg/100g), en düşük C vitamini değeri taze ayva (12.47 ± 0.73 mg/100g) ve ayva püresi tozunda (10.01 ± 0.61 mg/100g) gözlenmiştir. En yüksek ve en düşük yoğunluk değerleri sırasıyla, kivi (0.32 ± 0.01 g/ml) ve balkabağından (0.16 ± 0.01 g/ml) elde edilmiştir. Islanabilirlik (77.33 ± 11.30 s) ve çözünürlük süresi (40.50 ± 0.71 s) bakımından balkabağı püresi tozu en üstün özellikleri göstermiştir. Balkabağı ve ayva tozlarının yüksek yapışkanlık ve kötü akabilirlik özellikleri gösterdiği gözlenmiştir. Kivi tozlarının ise, yapışkanlık ve akabilirlik davranışları açısından orta düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Toz ürün özellikleri, dondurarak kurutma, maltodekstrin, C vitamini, kivi, balkabağı, ayva

DETERMINATION OF POWDER PROPERTIES OF SOME FREEZE DRIED FRUITS POWDER

Abstract

Powder products are generally used in the food formulations due to the advantages such as easiness for usage in dry mixture formulations, measuring, storage and packaging, long shelf life, low transportation cost and microbial stability. In this study, it was aimed to determine the powder properties of freeze dried kiwi, quince and pumpkin powders. For this reason, maltodextrin (Dextrose Equivalence of 10-12, as 10 % by weight) was added to the fruit pures and freeze dried in a vacuum freeze drier (Armfield, FT 33 Vacuum Freeze Drier, England). Some physical and chemical properties of fruit powders were determined. The lowest moisture content ($4.20 \pm 0.05\%$, wet basis (wb)) and water activity (0.225 ± 0.00) values were obtained from kiwi puree powder. The highest vitamin C content was observed from fresh kiwi (66.30 ± 0.28 mg/100g) and kiwi puree powder (40.95 ± 0.51 mg/100g). On the other hand, the lowest vitamin C contents were obtained from fresh quince (12.47 ± 0.73 mg/100g) and quince puree powder (10.01 ± 0.61 mg/100g). The highest and lowest bulk density values were observed from kiwi (0.32 ± 0.01 g/ml) and pumpkin (0.16 ± 0.01 g/ml), respectively. According to the average wettability (77.33 ± 11.30 s) and solubility (40.50 ± 0.71 s) times, pumpkin powder showed better properties compared to the other fruits. Since, pumpkin and quince powders have high cohesiveness and bad flowability properties, kiwi powders were found to be in the medium level for cohesiveness and flowability properties.

Keywords: Powder Properties, freeze drying, maltodextrin, Vitamin C, kiwi, pumpkin, quince

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ gulsah.caliskan@ege.edu.tr,

☎ (+90) 232 311 3010,

☎ (+90) 232 342 7592

GİRİŞ

Toz gıdalar uzun raf ömürlerinin yanı sıra depolama ve ambalajlama kolaylığı, düşük taşıma maliyeti, mikrobiyolojik stabilite, kolay karışabilme ve doz ayarlama kolaylığı gibi avantajları olduğu için tercih edilmektedirler (1, 2). Toz gıdaların fiziksel özellikleri kurutma koşulları ve ürünün özelliklerinden etkilenmekte olup, kullanılacakları sistemin tasarımı, proses kontrolü, depolama ve son ürün kalitesi açısından önemlidir (3). Toz gıdaların özellikleri; partikül özellikleri (partikül büyüklüğü, şekli, dağılımı ve yoğunluğu ve morfolojik özellikler) ve yığın özellikleri (yığın yoğunluğu, akabilirlik, yapışkanlık, batabilirlik, dağılılabirlik, ıslanabilirlik ve çözünürlük) olmak üzere iki grup altında incelenmektedir.

Kivi (*Actinidia deliciosa*), A, B₂, C (100-400mg C vitamini/ 100 gram) ve E vitaminleri, çeşitli mineraller (kalsiyum, demir, bakır, fosfor, magnezyum ve potasyum), karotenoidler (beta karoten, lutein ve ksantofil), fenolik bileşikler (flavonoidler ve antosiyaninler) ve antioksidan bileşenler yönünden zengin bir meyvedir (4). Kivi; meyve suyu, dondurulmuş gıda, şarap, reçel, marmelat, konserve ve dilimlenerek kurutulmuş ürün gibi birçok şekilde değerlendirilmekte ve ayrıca eti yumuşatma amacıyla da kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak, unlu mamuller, şekerli ürünler, pudingler ve pasta soslarında da kullanılabilir. Balkabağı (*Cucurbita moschata*) karoten, pektin, mineral maddeler (potasyum, fosfor, magnezyum, demir ve selenyum.), vitaminler (B₆, K, tiamin ve riboflavin), fenolik maddeler ve terpenoidlerce zengindir (5, 6). Ülkemizde genellikle tatlı yapımında kullanılan balkabağı, dünyada çok farklı kullanım alanlarına sahiptir. Genellikle çorba, meyve suyu, kek, reçel, ekmek, makarna ve tart gibi gıdalarda kullanımının yanı sıra; balkabağının kıvam verici, renk maddesi ve lezzet ajanı olarak da kullanıldığı bilinmektedir (7). Ayrıca; balkabağının cips ve kahvaltılık gevreklerde kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar literatürde mevcuttur (8). Polifenoller, vitaminler (A, C ve B vitaminleri) ve mineral madde (kalsiyum, demir, fosfor, selenyum, magnezyum ve potasyum) içeriği bakımından zengin bir meyve olan ayva (*Cydonia oblonga*) aynı zamanda yüksek antioksidan aktivite ve lif içermektedir (9). Çeşidine bağlı olarak kekremsi ve buruk bir tada sahip, sert bir meyve olan ayvanın taze meyve olarak tüketimi diğer çekirdekli meyvelere kıyasla daha düşüktür. Bu yüzden daha çok marmelat, reçel, jöle veya kek gibi ürünlerde kullanımı tercih edilmektedir. İyi bir pektin

kaynağı olduğu bilinen ayvanın jelleştirici, kıvam arttırıcı ve stabilize edici özellikleri ona diğer diyet lifi kaynaklarına göre teknolojik açıdan bir üstünlük kazandırmaktadır. Dünya üretimi 340 000 ton olan ayvanın en büyük üreticileri Türkiye, Çin, İran ve Fas'tır (10). TÜİK, 2013 verilerine göre 2013 yılında ülkemizde 139 311 ton ayva üretilmiştir (11). Vitamin, mineral ve antioksidan bileşenlerce zengin gıdaların kurutulmasında bu bileşenlerin korunması önemlidir. Gıdaların biyolojik aktiviteleri, tekstürü, aroması ve besin değerlerinin diğer kurutma yöntemlerine göre daha iyi korunduğu dondurarak kurutma işlemi, vitaminlerin korunması açısından önemlidir (12, 13). Özellikle, kurutulmuş ürünün diğer ürünlerde zenginleştirme amacıyla kullanılması durumunda başlangıç kalitesini koruyan ürünler önem kazanmaktadır. Bu nedenle dondurarak kurutma yöntemi daha çok tercih edilen bir yöntem olmaktadır. Dondurarak kurutma yöntemi, gıdanın yapısından suyun buz formunda süblimasyonu olarak tanımlanmaktadır. İşlemin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, enzimatik ve enzimatik olmayan kararma reaksiyonlarının minimize edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntem sonucu gözenekli içyapıya sahip ürün elde edildiğinden, ürün kolaylıkla rehidre olabilmekte ve büzülme ihmal edilecek kadar az olduğundan ürünün ilk şekli bozulmamaktadır. Kaliteli ürün konusunda tüketici bilincinin artmasıyla birlikte; dondurarak kurutma yöntemi gıda işlemede daha çok kullanılmaktadır. Bu kapsamda, gıda endüstrisinde kurutulan ürünlerin %2 ile %3 kadar dondurarak kurutma yöntemi ile kurutulmaktadır. Bu çalışmada; yüksek nem içeriği nedeniyle uzun süre depolamalarında bazı zorluklar bulunan kivi, balkabağı ve ayvanın kullanım alanlarını arttırmak amacıyla dondurarak kurutulması ve elde edilen toz ürünün fiziksel özelliklerindeki değişimin incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmada örnek olarak seçilen kivi ve ayva ülkemizde çiğ olarak tüketilmekte, sınırlı durumlarda ise, ayva, meyve suyu ve komposto olarak işlenmektedir. Balkabağının kullanımı ise neredeyse tümüyle kabak tatlısı yapımındadır. Oysaki yüksek besin bileşenleri ve sağlığa yararları gibi ilave özellikleri dikkate alındığında kullanım olanaklarının çeşitleneceği ve kullanım miktarının çok daha fazla olacağı çok açıktır. Toz formuna getirilmiş bu ürünler kaliteli ve dayanıklı olma özellikleriyle pek çok yeni ve farklı gıda formülasyonunda kendilerine yer bulacaklardır. Ayrıca üretim sezonları dışında da kullanımları mümkün olacaktır. Dondurarak kurutma yönteminin; kuşkonmaz, havuç gibi sebzelere; çilek, mango,

ananas, karpuz, papaya, elma, armut gibi meyvelere; yumurta, bebek mamaları ve askeri yemekler gibi hazır gıdalara uygulandığı pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Dondurularak kurutulmuş sebzeler ve bitkiler, ticari olarak genellikle hazır çorba ve pişirmeye hazır kuru ürünlerde; dondurularak kurutulmuş meyveler ise tahıl içerikli kahvaltılık gevreklerde kullanılmaktadır. Elde edilen kivi, balkabağı ve ayva tozlarının; toz içecek karışımlarında, hazır çorbalarda, makarna ve salata soslarında, hazır kek ve kurabiye karışımlarında, süt ürünlerinde ve meyve suyu üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

MATERYAL ve METOT

Kivi, balkabağı ve ayva yerel bir marketten alınıp, kurutma çalışmalarından önce buzdolabı koşullarında (+4 °C) muhafaza edilmiştir. Buzdolabından çıkarıldıktan sonra, yıkanan ve kabuğu soyulan meyveler ev tipi blender kullanılarak (Waring Commercial Blender, ABD) püre haline getirilmiştir. Püre haline getirilen meyvelere %10 oranında maltodekstrin (ağırlık/ağırlık) (10-12 DE, AS Kimya San. ve Dış Tic. Anonim Şti., Türkiye) ilave edilerek manyetik karıştırıcı (Wise Stir, MSH- 20A, Kore) ile homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan püreler kalınlığı 3 mm olacak şekilde petrilere konularak hava üfleli dondurucuda -40 °C' de 2 saat süreyle dondurulmuştur. Dondurulan meyve püreleri; -48 °C' de, 30 °C plaka sıcaklığında 13.33 Pa mutlak basınçlı vakumlu dondurularak kurutucuda (Armfield, FT 33 Vacuum Freeze Drier, İngiltere) 8 saat süreyle kurutulmuştur. Meyve püresi tozlarının partikül boyutunun homojen olması için, petri kaplarında kurutulmuş püreler mutfak tipi bir öğütücüde (Tefal Smart MB450141, Türkiye) sabit hızda 1 dakika süreyle öğütülmüştür.

Meyveler ve dondurularak kurutulmuş meyve püresi tozlarında nem tayini, 70 °C'de vakum etüvde yapılmıştır ve nem miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır (yaş bazlı, yb) (14). Su aktivitesi, 0.001 hassasiyete sahip su aktivitesi ölçüm cihazı (Testo AG 400, Almanya); renk değerleri (L*, a* ve b*) ise Minolta CR-400, Japonya cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda CIE Lab sistem skalası kullanılmıştır. 6 ölçüm yapılarak, bu ölçümlerin ortalama değerleri alınmıştır.

Taze meyveler ve dondurularak kurutulmuş meyve tozlarında C vitamini tayini UV-Vis spektrofotometre ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi ($y = 0.0217x + 0.0177$ $R^2 = 0.9944$) kullanılarak belirlenmiş ve sonuç mg C vitamini/100 g olarak verilmiştir (15). Dondurularak kurutulmuş meyve tozlarında

C vitamini miktarını belirlemek amacıyla toz ürünler başlangıç nem içeriğine sulandırılmıştır.

Yığın (kitle) yoğunluğu ($\rho_{\text{yığın}}$) ve sıkıştırılmış yoğunluk ($\rho_{\text{sıkıştırılmış}}$) tayini; Jinapong ve ark. (2) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. İslanabilirlik analizi, 10 gram toz materyalin; 100 ml 25° C'de demineralize su üzerine yayılarak toz materyalin tamamının suyun içine çöktüğü süre olarak belirlenmiştir (16). İki gram meyve püresi tozunun 50 ml 30 °C' deki saf suda sabit hızda manyetik karıştırıcı ile çözülmesi ve tamamen çözüldüğü sürenin saniye olarak kaydedilmesi ile çözünürlük analizi gerçekleştirilmiştir (17). Toz örneklerin akabilirlik ve yapışkanlık değerleri Carr Index (CI) ve Hausner Oranı (HR) değerlerine göre belirlenmiştir (2). CI ve HR değerlerinin hesaplanması için kullanılan eşitlikler sırasıyla eşitlik 1 ve 2'de verilmiştir.

$$CI = \frac{(\rho_{\text{sıkıştırılmış}} - \rho_{\text{yığın}})}{\rho_{\text{sıkıştırılmış}}} \times 100 \quad (1)$$

$$HR = \frac{\rho_{\text{sıkıştırılmış}}}{\rho_{\text{yığın}}} \quad (2)$$

En az iki paralel olarak gerçekleştirilen analizlerin sonuçları ortalama \pm standart sapma olacak şekilde kaydedilerek SPSS 16.0 paket programı (SPSS Inc., ABD) ile %95 güven aralığında varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapılan ön denemeler sonucunda meyve püreleri için kuruma süresinin 8 saatten daha az olmadığı ve pürelerin kurutma işlemini kolaylaştırıcı bir katkı kullanılmadığı durumda, öğütme öncesinde kuru ürünün yapısında bazı bozulma ve yapışkanlaşmanın olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, yapılan ön deneme çalışmalarında, meyve pürelerinin kurutulmasında % 5, 10, 15 ve 20 oranlarında maltodekstrin kullanılmıştır. Maltodekstrinin %5 oranında kullanıldığı durumda, meyve pürelerinin kuruma süresinin kısılmadığı görülmüştür. Maltodekstrinin % 10, 15 ve 20 oranlarında kullanıldığı durumlarda ise meyve pürelerinin kuruma sürelerinin birbirine yakın olduğu görülmüş ve ürünlerin doğal yapısının korunması açısından en az oran olan %10 oranında maltodekstrin ilavesine karar verilmiştir. Maltodekstrinin suda çözünürlüğünün yüksek olması da taşıyıcı olarak kullanımını önemli hale getirmiştir. Taze meyvelerin ve dondurularak kurutulmuş meyve püresi tozlarının fiziksel özellikleri (yaş bazlı, yb) sırasıyla Çizelge 1 ve 2' de gösterilmiştir. Kivi püresinin başlangıç nem içeriği %81.19 (yb) olarak bulunmuştur. Kaya ve

ark. (18) ve Maskan (19) yaptıkları çalışmada taze kivinin nem içeriğinin sırasıyla %81 ve %81.98 (yb) olduğunu belirtmişlerdir. Akintunde ve Ogunlakin (20) ve Noshad ve ark. (21) taze balkabağının ve ayvanın nem içeriği sırasıyla %91.7 (yb) ve %83.13 (yb) olduğunu belirtmişlerdir. Taze meyveler için bulunan nem değerleri referanslarla uyum içindedir (Çizelge 1). En düşük nem içeriği kivi püresi tozlarında en yüksek nem içeriği ise balkabağı tozlarında gözlenmiştir (Çizelge 2). Kurutma işlemi sonucunda meyvelerden uzaklaşan % nem miktarları; kivi için %94.83, balkabağı için %94.33 ve ayva için %94.67 olarak hesaplanmıştır. Meyvelerde meydana gelen nem kaybı arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın bulunmaması kurutma işleminin örnekler üzerinde nem uzaklaşması bakımından aynı etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($P>0.05$).

Meyve tozlarının su aktivitesi değerleri kurutulmuş ürünlerin depolanması ve işlenmesi sırasında mikrobiyolojik olarak ve oksidatif reaksiyonlara karşı kararlı olduklarını göstermesi açısından önemlidir ($aw<0.3$) (22). En düşük su aktivitesi değeri en düşük nem değerinin de gözlendiği kivi tozlarından elde edilirken en yüksek değer ayva tozlarında gözlenmiştir (Çizelge 2).

Taze meyvelerin ve dondurarak kurutulmuş meyve püresi tozlarının renk değerleri sırasıyla Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir. Taze kivinin L^* değeri; 47.37, a^* değeri -0.67 ve b^* değeri 17.50

olarak ölçülmüştür. Ancos ve ark. (23) ve Maskan (19) kivinin renk değerlerini (L^* , a^* ve b^*) sırasıyla 36.01, -12.35 ve 23.03 ve 47.00, -2.20 ve 17.80 olarak ölçmüşlerdir. Sonuçlar Maskan (19)'ın değerleri ile uyum içindedir. Yeşillik değeri daha yüksek bulunmasının meyvenin olgunluk derecesiyle ilgili olabileceği düşünülmektedir. Dondurarak kurutulmuş kivi pürelerinin parlaklık değerinin taze kivinkinden daha yüksek olduğu; kurutma işlemi ve maltodekstrin ilavesinin L^* ve b^* değerlerini istatistiksel olarak önemli ölçüde arttırdığı; a^* değerini ise istatistiksel olarak önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir ($P<0.05$). Bulunan sonuçların aksine Maskan (19) yaptığı çalışmada kiviye mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga sıcak-hava kombine yöntemi ile kurutulmuş ve her üç kurutma yönteminde de L^* ve b^* değerlerinin azaldığını ve a^* değerinin arttığını belirtmiştir. Yapılan çalışmada parlaklıkta meydana gelen azalmanın; pigmentlerde meydana gelen bozulma yada enzimatik olmayan esmerleşmeden kaynaklanabileceğini; yeşillik ve sarılık değerlerinde meydana gelen değişmelerin ise; klorofil ve karotenoidlerin dekompozisyonu ve kahverengi pigmentlerin oluşumundan kaynaklanabileceğini belirtilmiştir. Dondurarak kurutma yöntemi uygulaması ve maltodekstrin ($L^*=98.18\pm0.15$, $a^*=-0.185\pm0.05$ ve $b^*=2.91\pm0.15$) ilavesi, diğer yöntemlerin aksine oksidasyonu engelleyerek meyvenin parlaklığını korumuş hatta bir miktar

Çizelge 1. Taze Meyvelerin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri
Table 1. Some of Physical and Chemical Properties of Fresh Fruits

	Meyveler (Fruits)		
	Kivi (Kiwi)	Balkabağı (Pumpkin)	Ayva (Quince)
Nem İçeriği (yb, %) (Moisture Content (wb, %))	81.19±0.02 ^a	92.34±0.26 ^c	83.92±0.39 ^b
Renk (Color)	L^*	47.37±0.35 ^a	75.69±1.53 ^b
	a^*	-0.67±0.24 ^a	12.17±0.33 ^c
	b^*	17.50±0.29 ^a	31.31 ±0.45 ^b
C Vitamini (Vitamin C) (mg/100g)	66.30±0.28 ^c	20.20±0.07 ^b	12.47±0.73 ^a

^{a,c} Farklı harflerle gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark bulunmaktadır ($P<0.05$)

^{a,c} Different letters in the same row indicate significant difference between results ($P<0.05$)

Çizelge 2. Dondurarak Kurutulmuş Meyve Püresi Tozlarının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri
Table 2. Some of Physical and Chemical Properties of Freeze Dried Fruits Puree Powders

	Meyveler (Fruits)		
	Kivi (Kiwi)	Balkabağı (Pumpkin)	Ayva (Quince)
Nem İçeriği (yb, %) (Moisture Content (wb, %))	4.20±0.05 ^a	5.24±0.97 ^c	4.47±0.13 ^b
Su Aktivitesi (Water Activity)	0.225±0.00 ^a	0.241±0.00 ^b	0.273±0.00 ^c
Renk (Color)	L^*	78.12±0.44 ^c	69.74±1.14 ^a
	a^*	-6.53±0.12 ^a	12.17±1.02 ^c
	b^*	22.08±0.11 ^a	48.16±2.65 ^c
C Vitamini (Vitamin C) (mg/100g)	40.95±0.51 ^c	15.18±0.16 ^b	10.01±0.61 ^a

^{a,c} Farklı harflerle gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark bulunmaktadır ($P<0.05$)

^{a,c} Different letters in the same row indicate significant difference between results ($P<0.05$)

arttırmıştır. Balkabağının renk değerleri Nawirska ve ark. (12) tarafından elde edilen verilerle uyum içinde bulunmuştur. Araştırmacılar 12 çeşit balkabağının renk değerlerini incelemiş ve L*, a* ve b* değerlerinin 70–82; 2–22 ve 32–49, arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Dirim ve Çalışkan (24) dondurularak kurutulmuş balkabağı püresinin renk değerlerinin (L*, a* ve b*) kurutma işlemi boyunca arttığını ve sırasıyla 76.57, 22.84 ve 47.18 değerlerine ulaştığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışmayla kıyaslandığında L* ve b* değerlerinin benzer olduğu ancak kırmızılık/yeşillik değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu fark maltodekstrin ilavesiyle kırmızılık değerinin azalmasından kaynaklanabileceği gibi, balkabakları arasındaki farktan da kaynaklanabilir. Baysal ve ark. (25) yaptıkları çalışmada balkabağı suyunu (L*=43.32, a*=36.44 ve b*=23.42) valsli kurutucuda kurutmuş ve elde edilen balkabağı suyu tozlarının renk değerlerini 30.46 (L*), 23.69 (a*) ve 48.22 (b*) olarak bulmuşlardır. Alibas (26) yaptığı çalışmada balkabağını mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga sıcak-hava kombine yöntemi ile kurutmuş ve her üç kurutma yönteminde de L (22.64- 27.91), a (21.45- 23.94) ve b (12.86- 14.60) değerlerinin azaldığını belirtmişlerdir. Goncalvez ve ark. (27) bu durumun yüksek sıcaklıklarda meydana gelen karotenoid degradasyonundan kaynaklanabileceğini belirtmiştir. Bu çalışmada balkabaklarına ısıl işlem uygulanmamış olması ve maltodekstrin kullanılmış olması renk değerlerinde gözlenen farkın nedeni olarak açıklanabilir. Bu çalışmaya benzer bir şekilde Guine ve ark. (28) balkabağını (L*= 68.97) dondurularak kurutmuşlar ve elde edilen kuru ürünün parlaklık değerinin (L*= 77.70) arttığını belirtmişlerdir. Que ve ark. (5) dondurularak kurutulmuş balkabağı tozlarının sıcak havayla kurutulmuş balkabağı tozlarına göre daha parlak, daha kırmızı ve daha az yeşil renk içerdiğini ve dondurularak kurutma işlemiyle daha az renk kaybı gözlendiğini belirtmişlerdir. Kivide de gözlendiği gibi balkabağının da dondurularak kurutma işlemi ile L* ve b* değerleri artmıştır (P<0.05). Ancak a* değerinde istatistiksel olarak önemli bir değişim gözlenmemiştir (P>0.05). Dondurularak kurutma işlemi diğer meyvelerin aksine ayvada L* ve b* değerlerinde azalışa a* değerinde ise artışa neden olmuştur. Renk değerlerinde meydana gelen değişimler istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (P<0.05). Ayvada gözlenen parlaklık değerindeki azalmanın işlemler sırasında meydana gelen enzimatik esmerleşmeden dolayı kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Dondurularak kurutulmuş

meyve tozlarının parlaklık değerlerindeki % kayıp incelendiğinde dondurularak kurutma işlemi sonucunda kivi ve balkabağının parlaklık değerlerinin sırasıyla % 64.91 ve % 56.71 oranında arttığı; ayvanın ise % 7.86 oranında azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 2). C vitamini değerleri açısından incelenen taze meyve ve meyve püresi tozlarında en yüksek C vitamini değerlerine taze kivi (66.30±0.28mg/100g) ve kivi püresi tozunun (40.95±0.51mg/100g) sahip olduğu gözlenmiştir. En düşük C vitamini değeri ise taze ayva (12.47±0.73 mg/100g) ve ayva püresi tozunda (10.01±0.61 mg/100g) gözlenmiştir. Rop ve ark. (29) 22 farklı genotipe sahip ayvaların C vitamini içeriğinin 41.12 ile 79.31 mg/100g arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Vitamin değerleri arasındaki bu farklar, türler arasındaki farktan ve uygulanan analiz yöntemlerinin etkisinden kaynaklanabilir. Kurutma işlemi sonucunda meyvelerde meydana gelen C vitamini kaybı incelendiğinde, % kayıp miktarları kivi için %38.23, balkabağı için %24.85 ve ayva için %19.73 olarak bulunmuştur. Dondurularak kurutma işlemiyle meyvelerde meydana gelen C vitamini kayıpları incelendiğinde; kurutma işleminin her örnek üzerinde farklı oranda etkiye sahip olduğu gözlenmiş ve kurutma işleminin örneklerin C vitamini kaybı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (P<0.05). Dirim ve Çalışkan (24) dondurularak kurutulmuş balkabağı püresinin C vitamini kaybını %18 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca C vitamini kaybının yalnızca dondurularak kurutma işleminden kaynaklanmadığı, dondurularak kurutma işleminden önce uygulanan kabuk soyma, kesme, parçalama ve dondurma sırasında da C vitamini kaybı meydana geldiği düşünülmektedir. Kaya ve ark. (18) taze kivilerin hava üfleli kurutucuda; farklı kurutma koşullarında (35, 45, 55 ve 65 °C hava sıcaklığı, 0.3, 0.6 ve 0.9 ms⁻¹ hava hızı ve %40, %55, %70 ve %85 bağıl nem) kurutulması sonucunda C vitamini içeriklerini inceledikleri bir çalışmada; C vitamini içeriğinin sıcaklığın artmasıyla ve bağıl nemin azalmasıyla azaldığını ifade etmişlerdir. Marques ve ark. (30) dondurularak kurutulmuş meyvelerin C vitamininde meydana gelen kayıpların, işlemin düşük sıcaklıkta ve vakum altında gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlere oranla daha az olduğunu belirtmiştir. Dondurularak kurutulmuş meyve püresi tozlarının toz özellikleri, kullanılması planlanan gıda sistemlerine uygunlukları açısından önemlidir. Bu özellikler incelendiğinde, ıslanabilirlik ve çözünürlük süresi bakımından balkabağı püresi tozunun en üstün özellikleri gösterdiği gözlenmiştir

(Çizelge 3). Bu sonuçlar değerlendirildiğinde ise sulu gıda karışımları için balkabağı tozunun kullanımının en uygun olduğu söylenebilir.

Belli bir hacme sahip olan paketleme materyali içerisine konulabilecek toz ürün miktarı hakkında bilgi vermesi açısından toz ürünlerin yığın yoğunluğunun belirlenmesi önemlidir (1). Yığın yoğunluğu; toz ürünün nem içeriği, şekli, büyüklüğü ve yoğunluğundan etkilenmektedir. Yığın yoğunluğunun düşük olması paketleme giderlerinin azaltılması ve taşıma kolaylığı açısından önemlidir. Yapılan analizler sonucunda dondurarak kurutulmuş meyve tozlarının yığın yoğunlukları kivi için 0.32; balkabağı için 0.16 ve ayva tozları için 0.20 g/ml olarak bulunmuştur. Dirim ve Çalışkan (24) dondurarak kurutulmuş balkabağı tozunun yığın yoğunluğunu 0.113 g/ml olarak bulmuşlardır. Kuruma işlemi boyunca suyun uzaklaşmasıyla geriye kalan kuru katının yoğunluğu sudan daha yüksek olduğu için, elde edilen son ürünün yoğunluğu artmaktadır (30). Maltodekstrin ilavesiyle balkabağı pulplarında katı kütlede artış meydana geldiği için bulunan sonuçlar arasındaki farkın maltodekstrin ilavesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. En yüksek ve en düşük sıkıştırılmış yoğunluk değerleri sırasıyla ise, kivi (0.42 g/ml) ve balkabağı (0.25 g/ml) tozlarından elde edilmiştir. Que ve ark. (5) balkabağı dilimlerini (50 x 20 x 10mm) dondurarak (2.3 mbar basınçta ve -50°C - (-45°C) 'de) ve sıcak hava ile (70°C'de 54 saat) kurutmuşlar ve kuru dilimleri blender ile öğütürerek toz elde etmişlerdir. Elde ettikleri balkabağı tozlarının yığın yoğunluğunun sırasıyla dondurarak kurutulmuş tozlar için 0.33 g/ml ve sıcak hava ile kurutulmuş tozlar için 0.59 g/ml olduğunu belirlemişlerdir. Koç ve ark. (31) ayva dilimlerini akışkan yatak kurutucu, tepsili kurutucu, infrared kurutma, ozmotik dehidrasyon ve tepsili kurutucu kombinasyonu ve dondurarak kurutucu ile kurutmuşlar ve en düşük yığın yoğunluğunu dondurarak kurutulmuş dilimlerde gözlerken; en yüksek yığın yoğunluğu değerlerinin ozmotik dehidrasyon ve tepsili kurutucu kombinasyonu ve infrared kurutma yöntemleriyle kurutulan ayva dilimlerinde gözlendiğini belirtmişlerdir. Diğer kurutma yöntemleri ile karşılaştırıldığında dondurarak kurutulmuş ürünlerin gözenekli yapısı toz ürünlerin daha düşük yığın yoğunluğu ve sıkıştırılabilir yoğunluğa sahip olmalarını sağlamakta ve böylece taşıma ve paketleme işlemini kolaylaştırdığı gibi maliyeti azaltmaktadır. Yapılan bir çalışmada dondurarak kurutulmuş %10 maltodekstrin içeren guava ve pitaya tozlarının yığın yoğunlukları sırasıyla 0.37 ve 0.60 g/ml,

sıkıştırılmış yoğunlukları ise sırasıyla 0.57 ve 0.82 g/ml olarak bulunmuştur (32). Bu çalışmada; kivi, ayva ve balkabağı püresi tozlarının sıkıştırılmış yoğunluklarının guava ve pitaya tozlarının sıkıştırılmış yoğunluklarından düşük bulunmasının nedeni, guava ve pitaya tozlarının nem içeriğinin kivi, ayva ve balkabağı püresi tozlarının nem içeriğinden yüksek olması olarak açıklanabilir. Aynı yöntem ve aynı miktarlarda maltodekstrin kullanılarak kurutulan örneklerin yığın ve sıkıştırılmış yoğunluk değerlerinin istatistiksel olarak farklı olması, bu özelliklerin gıdanın yapısı ve son ürünün nem içeriği gibi faktörlerden etkilendiğini göstermektedir (P<0.05).

Çözünürlük toz ürünlerin rekonstitüsyonu açısından önemli bir kriterdir ve kullanım kolaylığı açısından toz ürünlerin hızlı ve kolay bir şekilde çözünmesi gerekmektedir. Dondurarak kurutulmuş ayva ve balkabağı pürelerinin su içinde yaklaşık 45 saniyede çözüldüğü gözlenmiştir. Mahendran (33) guava konsantresini; püskürtmeli, tünel ve dondurarak kurutucuda kurutmuş ve dondurarak kurutma yöntemiyle elde edilen tozların diğer yöntemlerle kurutulanlara göre daha yüksek oranda çözüldüğünü gözlemlemiştir. Toz gıdaların ıslanabilirliğinin belirlenmesi sıvıyı emebilme yeteneği hakkında bilgi vermektedir. ıslanabilirlik; tanecik büyüklüğüne, yoğunluğuna, porozitesine, yüzey gerilimine, yüzey alanına ve partikülün yüzey aktivitesine bağlıdır (1). Belirtilen fiziksel özelliklerin yanı sıra bir maddenin ıslanabilme yeteneği maddenin yüzeyinde bulunan karbonhidrat, yağ ve protein kompozisyonuna da bağlıdır (34). Ayrıca, Goula ve Adamopoulos (17) son üründe kalan nem miktarının; ürünün yığın yoğunluğu, ıslanabilirlik, akabilirlik ve çözünürlük davranışını etkilediğini belirtmiştir. Ürünlerin kalan nem içeriği; kurutma koşulları ve taşıyıcı konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle en yüksek nem içeriğine sahip balkabağı tozları diğer meyvelere kıyasla daha kısa sürede ıslanabilme ve çözünebilme özelliği göstermiştir. Kivi tozu ise en düşük nem içeriğine sahip olması nedeniyle daha uzun sürede ıslanabilme ve çözünebilme özelliği göstermiştir. Dirim ve Çalışkan (24) dondurarak kurutulmuş balkabağı tozunun ıslanabilirlik ve çözünürlük sürelerini sırasıyla 710 ve 16 saniye olarak belirlemişlerdir. Araştırmacıların çalışmalarıyla kıyaslandığında balkabağı püresine maltodekstrin ilavesiyle ıslanabilirlik süresinin azaldığı çözünürlük süresinin ise önemli ölçüde arttığı söylenebilir.

Akabilirlik davranışı toz ürünlerin depolanması ve bir yerden başka bir yere taşınması, ayrıca

ekipmanların tasarımı ve dizaynı hakkında bilgi vermektedir (1). Toz gıdaların akabilirlik ve yapışkanlık davranışları nem içeriği ve partikül büyüklüğü gibi faktörlerden etkilenmekte olup sırasıyla Carr Index değeri ve Hausner oranına göre belirlenmektedirler. Toz ürünlerin akabilirliklerinin iyi olması ve yapışkan olmamaları özellikle toz formundaki karışımlar (hazır çorba, puding vb.) için önemlidir. Balkabağı ve ayva tozları yüksek yapışkanlık ve kötü akabilirlik özellikleri gösterdiği gözlenmiş ve kivi tozlarının ise, yapışkanlık ve akabilirlik davranışları açısından orta düzeyde olduğu belirlenmiştir. Toz ürünlerin yapışkanlık ve akabilirlik davranışı bakımından istatistiksel olarak farklı davranış sergilediği gözlenmiştir ($P<0.05$). Dirim ve Çalışkan (24) dondurarak kurutulmuş balkabağı tozunun akabilirlik ve yapışkanlık değerleri orta seviye olarak belirlenmişlerdir. Zea ve ark. (32) yaptıkları çalışmada dondurarak kurutulmuş %10 MD içeren guava ve pitaya tozlarının Hausner oranı ve Carr Index değerlerini sırasıyla 1.37 ve 27.19 ve 1.53 ve 34.87 olarak bulmuşlardır.

SONUÇ

Bu çalışmada; gıda formülasyonlarında kullanılabilme amacıyla, taze meyvenin besin, aroma ve vitamin özelliklerinin en iyi şekilde korunduğu bir kurutma yöntemi olan dondurarak kurutma yöntemiyle taze meyveler kurutulmuş toz forma getirilmiş ve toz ürün özellikleri incelenmiştir. Meyve tozlarının nem içeriği ve su aktivitesi değerleri güvenli depolama için uygun sınırlarda bulunmuştur. Toz ürünlerde meydana gelen C vitamini kaybı %20 ile %40 arasında değişmektedir. Elde edilen toz ürünlerin su içinde kolayca çözülebildiği ve ıslanabildiği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Koç M, Koç B, Kaymak-Ertekin F. 2011. Toz Gıdaların Fiziksel Karakterizasyon Özellikleri. *Akademik Gıda*, 9:4, 60-70.
- Jinapong N, Suphantharika M, Jamnong P. 2008. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *J Food Eng*, 84, 194-205.
- Martinelli L, Gabas AL, Romero JT. 2007. Thermodynamic and quality properties of lemon juice powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Drying Technol*, 25, 2035-2045.
- Cassano A, Figoli A, Tagarelli A, Sindona G, Driol E. 2006. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwi fruit juice. *Desalination*, 189, 21-30.
- Que F, Mao L, Fang X, Wu T. 2008. Comparison of Hot Air- Drying and Freeze-Drying on the Physicochemical Properties and Antioxidant Activities of Pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) Flours. *Int J Food Sci Technol*, 43:1195-1201.
- Wang J, Wang JS, Yu Y. 2007. Microwave Drying Characteristics and Dried Quality of Pumpkin. *Int J Food Sci Technol*, 42:148-156.
- El-Adawy TA, Taha KM. 2001. Characteristics and composition of watermelon, pumpkin, and paprika seed oils and flours. *J Agric Food Chem*, 49(3): 1253-1259.
- Norfezah MN, Hardacre A, Brennan CS. 2011. Comparison of Waste Pumpkin Material and Its Potential Use in Extruded Snack Foods. *Food Sci Technol Int*, 17:367.
- Trigueros L, Pérez-Alvarez JA, Viuda-Martos M, Sendra, E. 2011. Production of low-fat yogurt with quince (*Cydonia oblonga* Mill.) scalding water. *LWT - Food Sci Technol*, 44(6): 1388-1395.

Çizelge 3. Dondurarak Kurutulmuş Meyve Püresi Tozlarının Toz Ürün Özellikleri
Table 3. Powder Properties of Freeze Dried Fruits Puree Powders

	Meyveler (Fruits)		
	Kivi (Kiwi)	Balkabağı (Pumpkin)	Ayva (Quince)
Islanabilirlik (saniye) (<i>Wettability (second)</i>)	186.00±0.71 ^c	77.33±11.30 ^a	107.50±0.71 ^b
Çözünürlük (saniye) (<i>Solubility (second)</i>)	290.00±47.78 ^c	40.50±0.71 ^a	49.00±1.41 ^b
Yığın Yoğunluğu (g/ml) (<i>Bulk Density (g/ml)</i>)	0.32±0.01 ^c	0.16±0.01 ^a	0.20±0.01 ^b
Sıkıştırılmış Yoğunluk (g/ml) (<i>Tapped Density (g/ml)</i>)	0.42±0.02 ^c	0.25±0.01 ^a	0.34±0.03 ^b
Akabilirlik (<i>Flowability</i>)	24.04±2.87 ^a	34.20±1.50 ^b	40.00±0.54 ^c
(Carr Index, CI)	(Orta) (<i>Fair</i>)	(Orta) (<i>Fair</i>)	(Kötü) (<i>Bad</i>)
Yapışkanlık (<i>Cohesiveness</i>)	1.32±0.05 ^a	1.52±0.03 ^b	1.67±0.01 ^c
(Hausner Ratio, HR)	(Orta) (<i>Intermediate</i>)	(Yüksek) (<i>High</i>)	(Yüksek) (<i>High</i>)

^{a-c} Farklı harflerle gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark bulunmaktadır ($P<0.05$)

^{a-c} Different letters in the same row indicate significant difference between results ($P<0.05$)

10. Wojdylo A, Teleszko M, Oszmianski J. 2014. Physicochemical characterisation of quince fruits for industrial use: yield, turbidity, viscosity and colour properties of juices. *International J Food Sci Tech*, 49, 1818-1824.
11. TÜİK. 2013. Bitkisel Üretim İstatistikleri. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001 (Erişim Tarihi: 19.01.2015).
12. Nawirska A, Figiel A, Kucharska AZ, Letowska AS, Biesiada A. 2009. Drying kinetics and Quality Parameters of Pumpkin Slices Dehydrated Using Different Methods. *J Food Eng*, 94:14-20.
13. Shofian NM, Hamid AA, Osman A, Saari N, Anwar F, Dek MSP, Hairuddin MR. 2011. Effect of Freeze-Drying on the Antioxidant Compounds and Antioxidant Activity of Selected Tropical Fruits. *Int J Molecular Sci*, 12:4678-4692.
14. AOAC. 2000. Official Methods of Analysis. 17th Edition, Gaithersburg, MD, USA.
15. Cemeroglu B. 2007. Gıda Analizleri, Cemeroglu B (Editör), Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34, 129-144.
16. Gong Z, Zhang M, Mujumdar AS, Sun J. 2008. Spray drying and agglomeration of instant bayberry powder. *Drying Technol*, 26, 116-121.
17. Goula AM, Adamopoulos KG. 2008. Effect of maltodextrin addition during spray drying of tomato pulp in dehumidified air: II. powder properties. *Drying Technol*, 26 (6):726-737.
18. Kaya A, Aydın O, Kolaylı S. 2010. Effect of different drying conditions on the vitamin C (ascorbic acid) content of Hayward kiwifruits (*Actinidia deliciosa Planch*). *Food Bioprod Process*, 88:165-173.
19. Maskan M. 2001. Kinetics of Colour Change of Kiwifruits During Hot Air and Microwave Drying. *J Food Eng*, 48, 169-175.
20. Akintunde TYT, Ogunlakin GO. 2011. Influence of Drying Conditions on the Effective Moisture Diffusivity and Energy Requirements during the Drying of Pre-treated and Untreated Pumpkin. *Energy Convers Manage*, 52:1107-1113.
21. Noshad M, Mohebbi M, Shahidi F, Mortazavi SA. 2012. Kinetic modeling of rehydration in air-dried quinces pretreated with osmotic dehydration and ultrasonic. *J Food Process Pres*, 36, 383-392.
22. Quek SY, Chok NK, Swedlund P. 2006. The physicochemical Properties of Spray-Dried Watermelon Powders. *Chem Eng Prog*, 46:386-392.
23. Ancos B, Cano MP, Hernandez A, Monreal M. 1999. Effects of microwave heating on pigment composition and colour of fruit purees. *J Sci Food Agri*, 79:663-670.
24. Dirim SN, Çalışkan G. 2012. Determination of the Effect of Freeze Drying Process on the Production of Pumpkin (*Cucurbita Moschata*) Puree Powder and the Powder Properties. *GIDA*, 37 (4):203-210.
25. Baysal T, Ergün AR, Bozkır H, Gedik SK, Özer MB, Demir E. 2013. Valsli kurutmayla üretilen havuç ve balkabağı suyu tozlarının kalite özellikleri. *Akademik Gıda*, 11 (3-4) 27-32.
26. Alibas I. 2007. Microwave, Air and Combined Microwave-Air-Drying Parameters of Pumpkin Slices. *LWT- Food Sci Technol*, 40:1445-1451.
27. Goncalves EM, Pinheiro J, Abreu M, Brandão TRS, Silva CLM. 2007. Modelling the kinetics of peroxidase inactivation, colour and texture changes of pumpkin (*Cucurbita maxima L.*) during blanching. *J Food Eng*, 81, 693-701.
28. Guiné RPF, Barrocab MJ. 2012. Effect of drying treatments on texture and color of vegetables (pumpkin and green pepper). *Food Bioprod Process* 90, 58-63.
29. Rop O, Bal k J, Rezn cek V, Jur ková T, Skardová P, Salas P, Sochor P, Mlcek J, Kramárova D. 2011. Chemical Characteristics of Fruits of Some Selected Quince (*Cydonia oblonga Mill.*) Cultivars. *Czech J Food Sci*, 29, 1: 65-73.
30. Marques LG, Silveira AM, Freire JT. 2006. Freeze-drying characteristics of tropical fruits. *Drying Technol*, 24, 457-463.
31. Koc B, Eren I, Kaymak-Ertekin F. 2008. Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method. *J Food Eng*, 85, 340-349.
32. Zea LP, Yusof YA, Aziz MG, Ling CN, Amin NAM. 2013. Compressibility and dissolution characteristics of mixed fruit tablets made from guava and pitaya fruit powders. *Powder Technol*, 247, 112-119.
33. Mahendran T. 2010. Physico-chemical properties and sensory characteristics of dehydrated guava concentrate: Effect of drying method and maltodextrin concentration. *Trop Agri Res Extension*, 13, 48-54.
34. Fang Y, Selomulya C, Chen XD. 2008. On measurement of food powder reconstitution properties. *Drying Technol*, 26, 3-14.

ÇEŞİTLİ BÖLGELERDE ÜRETİLEN GEMLİK ÇEŞİDİ NATÜREL ZEYTİNYAĞLARINDA OKSİDATİF STABİLİTE VE YAĞ ASİDİ BİLEŞENLERİ*

Harun Dıraman¹, Suat Söbüçovalı², Faruk Yüksel²

¹Zeytincilik Araştırma İstasyonu, Bornova-İzmir

²Elita Gıda San Tic. Ltd. Şti. Seyhan -Adana

Geliş tarihi / Received: 14.07.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 04.01.2015

Kabul tarihi / Accepted: 12.01.2015

Özet

Bu çalışmada, Türkiye'nin Doğu Akdeniz (n=2), Doğu Ege Bölgesi (n=3), Kapıdağ Yarımadası (n=4), Doğu Marmara (n=5), Trakya (n=2) bölgelerinden iki (2009- 2010) hasat yılı süresince Gemlik çeşidi zeytinlerden üç fazlı kontinü sistem ile üretilmiş toplam 16 adet ticari özellikteki natürel zeytinyağına ait oksidatif stabilite (Ransimat) düzeyi ve bazı yağ asidi profili incelenmiştir. Natürel zeytinyağı örneklerinde oksidatif stabilite (ransimat) grup ortalama değerleri 7.67 saat (Ege Bölgesi) – 10.67 saat (Kapıdağ Yarımadası) arasında değişmiştir. Bölgelere göre ortalama değer olarak düşükten yükseğe doğru oksidatif stabilite (ransimat) değerleri şöyle sıralanmıştır: Tekirdağ< Doğu Ege< Bursa< Doğu Akdeniz< Kapıdağ Yarımadası. Oleik asit ve oleik/linoleik (oksidatif stabilite için bir indikatör) değişim düzeyleri ortalama değer olarak % 70.41 (Doğu Akdeniz) - % 74.59 (Bursa) ve 7.71 (Ege Bölgesi) - 10.41 (Kapıdağ Yarımadası) olarak bulunmuştur. Yağ asidi profiline göre hesaplanan bazı oksidatif stabilite parametrelerinin değişimi de İyot sayısı 78.06 (Doğu Akdeniz) - 82.22 (Doğu Ege), Oksidatif Duyarlılık (Ox Suc) 436.10 (Tekirdağ) - 577.06 (Doğu Ege), Oksitlenebilirlik (Cox) değeri 1.57 (Tekirdağ) ile 1.85 (Doğu Ege) ve Teorik Oksidatif Stabilite İndeksi (TOSI) 11.17 saat (Bursa) - 12.00 (Doğu Akdeniz) olmuştur.

Anahtar kelimeler: Gemlik zeytin çeşidi, natürel zeytinyağı, oksidatif stabilite, yağ asidi bileşenleri, ransimat, teorik oksidatif stabilite

OXIDATIVE STABILITY AND FATTY ACID PROFILES OF VIRGIN OLIVE OILS PRODUCED FROM GEMLİK OLIVE CULTIVAR IN VARIOUS REGIONS OF TURKEY

Abstract

In the present work, totally 16 commercial virgin olive oil samples produced by three phase extraction system from monocultivar (Gemlik cv) olives in various locations of East Mediterranean subzone (n=2) and East Aegean region (n=3), Kapıdağ Peninsula (n=4), East Marmara subzone (n=5) and Thrace region (n=2) of Turkey during 2009-2010 crop years were examined in terms of oxidative stability (rancimat) and some fatty acid profiles. Oxidative stability (rancimat) values of oil samples were between 7.67 hours (East Aegean Region) and 10.67 hours (Kapıdağ Peninsula). From maximum to minimum oxidative stability of oils samples according to the cultivars followed Tekirdağ< East Aegean< Bursa< East Mediterranean< Kapıdağ Peninsula. Oleic acid and oleic /linoleic ratio ranged between % 70.41 (East Mediterranean) - % 74.59 (Bursa) and 7.71(East Aegean)-10.41 (Kapıdağ Peninsula), respectively. Also, the range of some parameters calculated based on fatty acid profile were iodine numbers 78.06 (East Mediterranean) - 82.22 (East Aegean), Oxidative susceptibility (Ox Suc) 436.10 (Tekirdağ) - 577.06 (East Aegean), Oxidizability (Cox value) 1.57 (Tekirdağ), 1.85 (East Aegean) and Theoretical Oxidative Stability Indexes (TOSI) 11.17 hours (Bursa) - 12.00 hours (East Mediterranean), respectively.

Keywords: Gemlik olive cultivar, virgin olive oil, oxidative stability, fatty acid profile, rancimat, theoretical oxidative stability index

* Bu çalışma Yağ Bilimi ve Teknolojisi Derneği (YABİTED)'in 12 - 14 Nisan 2012'de Adana'da düzenlediği 1. Bitkisel Yağ Kongresi'nde poster bildiri olarak sunulmuştur.

** Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ harundraman1@hotmail.com,

☎ (+90) 232 462 7073 – 303,

☎ (+90) 232 435 7042

GİRİŞ

Türkiye 2004 – 2008 yılları arasındaki ortalama (145.000 ton/yıl) zeytinyağı üretimi ile dünyanın altıncı büyük üreticisi olup, tescil edilmiş yağlık yerli zeytin çeşitleri olarak Ayvalık, Memecik, Memeli, Domat, Gemlik, Erkence, Nizip Yağlık, Kilis Yağlık ve Uslu ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Bunlar arasındaki önemli bir sofralık/yağlık yerli çeşit olan Gemlik, Marmara Bölgesi'nin hâkim çeşididir. Bursa İli'nin Gemlik İlçesi orijinli olan bu zeytin çeşidi Trilya, Kaplık, Kıvrıcık, Kara adlarıyla da bilinmektedir. Sahip olduğu dikkate değer bazı agronomik (şiddetli alternans göstermemesi, adaptasyon kabiliyetinin yüksek olması, erken verime yatması, kısmen soğuğa ve hastalıklara karşı mukavim bir anaç olması, çelikten kolayca çoğaltılması gibi) ve çift amaçlı teknolojik (siyah sofralık ve yağlık gibi) üstünlükleri nedeniyle; Gemlik zeytini son 25 yıldan beri orijin bölgesi Marmara (Bursa yöresi) dışında Türkiye'nin zeytin yetiştirilen bütün yörelerinde (Ege Bölgesi, Doğu - Batı Akdeniz Bölgesi ve hatta Güneydoğu Anadolu bölgesi dâhil) hızla yayılan bir çeşit olma özelliğindedir. Özellikle Ege Bölgesi'nde yetiştirilen Gemlik çeşidinin önemli bir kısmından yağ üretilmektedir. Marmara bölgesindeki Gemlik çeşidinin ağaç sayısı, Türkiye Gemlik varlığının % 80'i olarak tahmin edilmektedir (1).

Bir meyve yağı olan ve sadece fiziksel (presleme, santrifüjleme ve perkolasyon gibi temel) yöntemlerle üretilen natürel zeytinyağı Akdeniz beslenme tarzının önemli bitkisel yağ kaynaklarından biridir. Ayrıca, yüksek gıda değeri (tekli doymamış yağ asitleri-özellikle oleik asit-, fitosteroller, fenolik bileşenler, skualen, tokoferoller, klorofil) ve eşsiz aroma-lezzet bileşenleri dolayı, ana üretim bölgesi olan Akdeniz coğrafyası dışında dünyanın farklı yerlerinde de (ABD, Kuzey Avrupa ülkeleri, Japonya gibi) son yıllarda dikkat çekici bir tüketim potansiyeline ulaşmıştır (2). Natürel zeytinyağının bünyesinde bulunan temel gliseridik yapı (zengin tekli doymamış [MUFA] / düşük düzeydeki çoklu yağ asitleri [PUFA]) ve antioksidan maddeler (fenolik bileşenler, tokoferoller ve skualen) onun uzun süre dayanmasına diğer bir ifade ile diğer bitkisel yağlara göre oksidatif stabilitesinin yüksek olmasına neden olmaktadır (3-5). Zeytinyağını ithal eden ülkeler ihracatta zorunlu olmamasına rağmen, bazen onların oksidatif stabiliteyi hakkında bilgi talep etmektedirler.

Lipit oksidasyonu, bitkisel ve hayvansal yağlarda oluşan, insan sağlığı açısından olumsuz etkileri

olan ve serbest radikal oluşumunu teşvik eden reaksiyon zinciridir. Oda sıcaklığında yavaş bir şekilde gerçekleşen bu olay, natürel zeytinyağı kalitesinin bozulmasının ana sebebidir ve bu reaksiyon oranı zeytinyağının raf ömrünü belirler (5). Birçok bitkisel yağda olduğu gibi natürel zeytinyağlarında da oksidatif stabilite analizi (OSİ) önemli bir parametre olarak görülmektedir (3,4). Diğer yemeklik bitkisel yağlarda olduğu gibi, natürel zeytinyağlarında da yağın gıda kalitesinin korunmasında önem arz eden oksidatif stabilitenin (lipit oksidasyonunun) tahmin edilmesinde Schaal etüv yöntemi, aktif oksijen yöntemi (AOM), ransimat (OSI) ve Ultraviyole yöntemlerinden herhangi birisi kullanılmaktadır. Yağ örneğinin yüksek sıcaklıkta, aşırı oranda oksijen ve hava akımına maruz bırakılmasıyla kısa sürede sonuca ulaşmak, oksidatif stabilitenin ölçümünde en uygun yöntemdir. Bu metot, katı ve sıvı yağ sanayinde yaygın bir şekilde Ransimat (Metrohm Ltd. Herisau, İsviçre; Brinkmann, Westburg, NY) ve Oksidatif stabilite Enstrümanı (Omnion, Inc. Rockland, MA) gibi cihazlar kullanılarak uygulanmaktadır. Bu sistemlerde bitiş noktası, sabit hava akışı altında yüksek sıcaklıklarda yağda oluşan uçucu bileşenlerin oranında meydana gelen ani yükselişin saptanması ile belirlenmektedir. Bu bileşenler su ile tutulur ve elektro iletkenlik ile tespit edilir. (5). Bu testler farklı bölgelerden gelen natürel zeytinyağlarının depolama stabiliteyi mukayese ve raf ömrünü tahmini için oldukça yararlı olup, ancak kesin olarak bozulma zamanını veremezler (4).

Gemlik zeytin çeşidini de içine alacak şekilde Türk zeytin çeşitlerinin natürel zeytinyağlarının çeşit, sistem ve bölgesel özelliklerine dayalı olarak oksidatif stabilite değerleri ve kısmen de yağ asitleri hakkında (1, 6 - 17) çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Bu çalışmada iki hasat (2009 - 2011) sezonu süresince, Türkiye'nin Doğu Akdeniz alt bölgesi, Doğu Ege alt bölgesi, Marmara Bölgesi (Kapıdağ Yarımadası, Bursa ve Tekirdağ) sağlanan Gemlik çeşidi mono (tek çeşit) kültür zeytinlerden sürekli sistem ile üretilmiş ticari özellikteki natürel zeytinyağları, oksidatif stabilite (Ransimat testi ile) düzeyleri ve yağ asidi profiline göre incelenmişlerdir. Bu çalışmanın amacı ülkemizin önemli bir zeytin çeşidi olan Gemlik'ten üretilen natürel zeytinyağlarının termal oksidasyon derecelerini ransimat yöntemiyle belirlemek ve bulunan bu sonuçları öncelikle yağ asidi profiline göre ele alarak Türk natürel zeytinyağlarının oksidatif stabilitesi hakkında sınırlı

düzeydeki bilgilere bilimsel olarak yeni katkılar yapmaktadır. Gemlik zeytin çeşidine ait yağların oksidatif stabiliteleri hakkında Türkiye zeytinyağı sektöründe bazı spekülative değerlendirmeler de bulunmaktadır. Ayrıca bu çalışma ile, ülkemizin sahip olduğu ekolojik avantajlardan yararlanan ürün çeşitliliği kalitesinin ekonomik anlamda değerlendirilmesi (örneğin, çeşit zeytinyağlarının depolanması ve raf ömrünün tahmin edilmesi) temelinde ulusal zeytinyağı sektörünün güvenilir bir şekilde yararlanacağı ön bilgiler elde edilmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada analiz edilen Gemlik çeşidi natürel zeytinyağı örnekleri olup, toplam 16 adet yağ örneği zeytin yetiştirme bölgelerine ve hasat yıllarına göre Doğu Ege alt bölgesi (Kemalpaşa, Salihli [2009-2010 hasat yılı] ve Doğu Ege Paçal [2010-2011 hasat yılı], n=3), Kapıdağ Yarımadası (Edincik ve Erdek, [2009- 2010 n=2 ve 2010- 2011 hasat yılları n=2] n=4), Tekirdağ yöresi (Mürefti, [2009- 2010 ve 2010- 2011 hasat yılları] n=2) Bursa (Karacabey, Gemlik, Mudanya [2009- 2010 hasat yılı] ve İznik [2010- 2011 hasat yılı], n=5) ve Doğu Akdeniz alt bölgesi (Adana ve Kırıkhan- Hatay, [2010- 2011 hasat yılı] n=2) olarak gruplandırılmıştır.

Yağ örneklerinin tamamı 2009 -2010 ve 2010 - 2011 hasat yıllarında üç fazlı kontinü sistem ile üretilmiş olup, örnekler işletmelerden ekstraksiyon sonrası bekletilmeden alınmıştır. Yağ örnekleri hava boşluğu olmayacak şekilde ağzı dolu olarak 250 ml'lik (n=2) kahverengi cam şişelerde alınmış olup, analiz süresince buzdolabında (4 °C) saklanmıştır.

Metot

Yağ Asitleri Analizi:

Soğuk metilasyon yöntemi (IUPAC, Metod 2.301) ile esterleştirilen yağ örneklerinin yağ asitleri analizleri; HP 6890 model GC (Gaz Kromatografisi) cihazında alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapiler kolon (DB -23, Bonded % 50 cyanopropyl, 30 m x 0.25 mm i.d x 0.250 µm; J & W Scientific, Folsom, CA, USA) kullanılarak analiz edilmiştir. Analizler Diraman ve Dibeklioglu (17) tarafından detaylı bir şekilde verilen kontrollü sıcaklık programına göre iki paralel olarak yapılmıştır. Yağ asitleri metil esterlerinin sonuçları HP 3365 Chemstation bilgisayar programı ile kalitatif % değer olarak elde edilmiştir. Elde edilen kromatogramlardan bazı majör/minor (Oleik,

Linoleik, Palmitik, Linolenik) yağ asitleri ve skualen; bunlara ilişkin hesaplanan önemli değerler (SFA, MUFA, PUFA, oleik/ linoleik), formül ile belirlenen bazı parametreler İyot sayısı (18), Teorik Oksidatif stabilite [TOSİ] (19), Oksitlenebilirlik [Cox] (20) ve Oksidatif Duyarlılık [Ox Suc] (21) incelenmiştir. Yağ asidi profiline dayalı olarak hesaplanan bazı parametrelere ilişkin formüller sırası ile verilmiştir.

İyot sayısı (İS)= (%Palmitoleik x 1.001) + (%Oleik x 0.899) + (%Linoleik x1.814) + (%Liolenik x 2.737)

TOSİ (saat) =7.5125 + %Palmitik x (0.2733) + %Stearik x (0.0797) + %Oleik x (0.0159) + %Linoleik x (- 0.1141)+ %Linolenik x (- 0.3962).

Oksitlenebilirlik (Cox)= {[1 x (%Oleik asit) + 10.3 x (%Linoleik) +21.6 x (%Linolenik)]} / 100

Oksidatif Duyarlılık (Ox Suc)= MUFA + (45 x Linoleic) + (100 x Linolenic).

Oksidatif stabilite: Yağ örneklerinin oksidatif stabilitesi, Laubli ve Bruttel (22) tarafından açıklanan ve AOCS (Cd -12- 57) 'de detayları verilen yöntem ile Metrohm 743 Ransimat cihazı (Methrom Ltd, Herisau, İsviçre) yardımıyla, 110 °C sıcaklıkta ve 20L/h sürekli hava verilerek iki paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kurvenin kırılma noktasını indüksiyon zamanı olarak gösteren grafiklerle saat olarak elde edilmiştir.

İstatistiksel Analizler: Farklı yörelerden alınan Gemlik çeşidi natürel zeytinyağı örneklerinde varyans analizleri Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre düzenlenmiş olup, grup ortalamalarının karşılaştırılması Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile gerçekleştirilmiştir. İstatistiksel analizlerin tümünde SPSS (10.0) paket programı kullanılmıştır (23).

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Doğu Ege, Kapıdağ Yarımadası, Tekirdağ, Bursa ve Doğu Akdeniz'den alınan Gemlik çeşidi natürel zeytinyağı örneklerinde majör/ minor yağ asitleri bileşenleri, toplam trans yağ asitleri, skualen düzeyi ve ilgili temel yağ asidi parametre bileşenleri ortalama değer olarak Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Gemlik çeşidine ait yağ örneklerinde majör yağ asidi olan oleik asit ve Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitleri (MUFA) değişim düzeyleri grup ortalama değerleri olarak sırasıyla % 70.41 (Doğu Akdeniz)-74.59 (Bursa) ve %72.92 (Doğu Akdeniz) - % 76.46 (Tekirdağ) arasında bulunmuştur (Çizelge 1). Majör MUFA bileşeni olan oleik asit ve toplam MUFA düzeyi değişiminin genel olarak

Çizelge 1: Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde yetiştirilen Gemlik çeşidinden üretilen natürel zeytinyağlarında majör yağ asitleri profili ve skualen düzeyi sonuçları

Table 1: The results of majör fatty acid profile and squalene content of virgin olive oil samples produced from Gemlik olive cultivar grown in different regions of Turkey

Gruplar	Palmitik	Oleik	Linoleik	Linoleik	Skualen	TFA	SFA	MUFA	PUFA
Ege n=3	13.81 b±0.20	70.56 de±1.73	9.49 a±2.03	0.78 a±0.06	0.70 c±0.23	0.07 a±0.00	17.84bc± 1.40	72.49c± 1.89	10.26 a± 2.08
Kapıdağ n=4	12.72 cd±0.91	73.59bc±0.63	7.10 b±0.52	0.61 b±0.07	1.00 ab±0.08	0.06 a±0.01	17.82 bc±1.69	75.40 b±0.54	7.71 c±0.53
Tekirdağ n=2	13.26 bc±0.37	74.20 ab±0.01	6.81 c±0.10	0.54 c±0.05	0.96 ab±0.02	0.06 a±0.00	16.43 d±0.37	76.46 a±0.45	7.35 cd±0.05
Bursa n=5	12.05 de±0.47	74.59 a±1.35	7.29 b±0.91	0.60 b±0.09	0.97 ab±0.10	0.06 a±0.01	18.21 ab±2.95	76.04a±0.96	7.89 c±0.99
Doğu Akdeniz n=2	15.77 a±0.06	70.41 de ±0.10	7.01 c±0.57	0.87 a±0.02	1.11 a±0.18	0.05b±0.02	19.13 a±0.34	72.92c±0.22	9.28 b± 0.67

'Aynı harf ile gösterilen sütunlardaki ortalamalar (n=4) arasında Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre fark yoktur ($P<0.5$).

'Means followed by the same letter in columns are not significantly different at $p<0,05$ according to Duncan's New Multiple Range Test (n=4).

güney kesimde (Doğu Akdeniz) en düşük iken en kuzey kesimde (Bursa, Kapıdağ Yarımadası ve Tekirdağ) ise en yüksek olduğu belirlenmiştir. Zeytinyağında hâkim diğer Çoklu Doymamış Yağ Asidi (PUFA) olan Linoleik asit ve toplam PUFA değerleri değişimi Gemlik çeşidi natürel zeytinyağı gruplarında ortalama olarak % 6.81 (Tekirdağ) - %9.49 (Doğu Ege) ve % 7.35 (Tekirdağ)- % 10.26 (Doğu Ege) tespit edilmiştir. Oksidatif stabilite açısından önem taşıyan yağ asidi olan linoleik asit ve toplam PUFA değişiminin Güneyden (Doğu Akdeniz) Kuzeye (Marmara Bölgesi) doğru gidildikçe arttığı gözlenmiştir (Çizelge 1). Oleik asit ile Linoleik asit arasında negatif ve istatistiksel olarak önemli ($P>0.05$) bir korelasyon ($r^2= -0.67$) belirlenmiştir. Palmitik asit natürel zeytinyağında hâkim Doymuş Yağ asidi (SFA) olup, bu değerlerin değişimi ortalama olarak Gemlik çeşidi yağlarda sırasıyla % 12.05 (Bursa)- % 15.77 (Doğu Akdeniz) ve Toplam SFA verileri de grup ortalaması olarak %16.43 (Tekirdağ)- % 19.13 (Doğu Akdeniz) bulunmuştur. Doğu Akdeniz alt bölgesine ait Palmitik asit ve Toplam SFA ortalamasının Ege ve Marmara Bölgesi ortalamasından biraz yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Güney bölgelerinden gelen örneklerin palmitik asit düzeyinin yüksek, oleik asit seviyesinin ise düşük olduğunu; Ege bölgesine ait örneklerin Akdeniz bölgesine göre daha yüksek düzeyde doymamış yağ asidi (oleik asit) içerirken daha düşük düzeyde palmitik aside sahip olduğunu belirleyen ve ayrıca soğuk bölgeler ait natürel zeytinyağlarının daha yüksek oleik asit ile daha düşük linoleik asit içerdiği belirten Yavuz (11) tespitleri Gemlik çeşidi bulguları ile benzer bulunmuştur. Özellikle, Güneyden (Doğu Akdeniz) Kuzeye (Tekirdağ, Kapıdağ Yarımadası ve Bursa) doğru Gemlik çeşidi örnekler için benzer bulguları işaret etmiştir (11).

Beslenme fizyolojisi açısından önemli bir esansiyel yağ asidi olan linolenik asit (LN) düzeyinin de tüm örnekler için izin verilen maksimum % 1

değerinden az olduğu (24,25) ve linolenik asit değerinin en yüksek (% 0.87) güney (Doğu Akdeniz) kesiminde iken; en kuzey (Kapıdağ, Bursa ve Tekirdağ) gruplarında en düşük (% 0.60 - 0.54) düzeyde değişim gösterdiği tespit edilmiştir Gemlik çeşidinde bulunan majör yağ asitleri (palmitik ve oleik) genel olarak literatür bulguları ile benzer olmakla birlikte, linoleik asit değerlerinin literatürde (9,14,17) tarafından verilen (% 12 civarı) bulgulardan düşük olduğu görülmüştür. Dıraman ve Yüksel (13) bulguları ise palmitik asit açısından benzer ve uyumlu olmakla birlikte oleik asit düzeyince düşük linoleik asit düzeyinde ise yüksek bulunmuştur. Hatay ilinde yetiştirilen Karamani, Kargaburun, Halhalı, Sarı Hasebi ve Savrani zeytin çeşitlerine ait örneklerin tamamındaki (14), Doğu Akdeniz zeytin çeşitleri (Halhalı, Kilis Yağlık, Karamani ve Nizip Yağlık) ait (12) bazı majör yağ asitleri sonuçlarının genel olarak Gemlik çeşidi bulgularından oleik asit (% 61 - 69) için düşük, ancak linoleik asit (% 10 - 15) için ise yüksek olduğu gözlenmiştir. Palmitik asit değerleri ise (% 15 - 18) Gemlik sonuçlarından yüksek bulunmuştur. Linolenik asit değerleri ise, Hatay Gemlik, Halhalı ve Kargaburun çeşitlerine ait değerler (%0.88; 0.92 ve 1.21) yüksek olmakla birlikte değer yerel çeşit değerleri benzer bulunmuştur. Kıralan (12) Hasebi çeşidine ait oleik asit (% 73) ve linoleik asit (% 8.66) ve Palmitik asit (% 10.90) bulgusu Gemlik çeşidi sonuçlarımıza (Çizelge 1) benzer bulunmuştur. Doğu Akdeniz çeşitlerine ait linolenik asit değerleri Karamani çeşidi (%1.11) değeri hariç diğerleri ile benzer ve uyumlu olmuştur. Ege bölgesinden sağlanmış Ayvalık ve Memecik çeşitlerine (5) ait majör yağ asitleri (% 11.61 - 13.18 palmitik, % 71.50 - 75.02 oleik; % 7.80 - 10.17 linoleik ve % 0.41- 0.66) değerleri ve Yavuz (11) tarafından iki hasat yılı için Gemlik çeşidine ilişkin verilen majör yağ asidi asitleri (% 9 -14 palmitik, % 68 - 75 oleik; % 6.71 - 11; linoleik ve % 0.60- 0.80) bulgularının

ise Gemlik çeşidinde bulunan sonuçlar (Çizelge 1) ile genelde benzer ve uyumlu olduğu görülmüştür. Yavuz (11) diğer çeşitlerden Ayvalık ve Memecik sonuçları genel olarak Gemlik bulgularına benzer bulunmuştur. Ancak Erkence çeşidinin oleik asit değerleri (% 67) düşük, linoleik asit değeri (% 15) yüksek bulunmuş olup, linolenik asit (% 0.8) ise benzer bulunmuştur. İran çeşitlerine (Mari, Zard ve Phishomi) dair yağ asidi bulguları ile Gemlik çeşidi yağı sonuçları karşılaştırıldığında, palmitik asit düzeyinin genelde benzer, ancak oleik ve linoleik asit düzeylerinin düşük; linolenik asidin ise oldukça yüksek (% 2.5 civarı) olduğu belirlenmiştir (20).

Ayrıca, çeşitli lokasyonlara ait Gemlik çeşidi zeytinyağlarının majör yağ asidi profilleri ve toplam *trans* yağ asidi (TFA) düzeylerinin (% 0.05 - 0.07) TGK Zeytinyağı ve Pirina Yağı tebliğine (24) Uluslararası Zeytin Konseyi (UZK) (25) normlarına uygun olduğu da belirlenmiştir (Çizelge 1). UZK tarafından 2003 yılından beri üye ülkelerde yürütülen bir proje (Üretici Ülkelerin Üretim Bölgelerindeki Yemeklik Zeytinyağlarının Analitik Karakteristikleri) kapsamında (26) izleme altında tutulan linolenik (LN) asit değerinin de Gemlik çeşidi için en çok %1 değerinin altında olduğu da tespit edilmiştir. Yağ asitleri profiline göre Gemlik çeşidi natürel zeytinyağları da diğer Türk yağları - ve İspanyol, İtalyan ve Yunanistan - gibi düşük linoleik, düşük palmitik ve yüksek oleik asit içerenler grubuna dâhil olmaktadır (17).

Gemlik çeşidinin farklı lokasyonlarından alınan yağ örneklerinin yağ asidi profilleri arasındaki istatistiksel olarak belirlenen mevcut farklılıklar ekolojik (klimatolojik- toprak), topografik (yükselti ve enlem gibi) faktörler ve hasat dönemine (olgunluk indeksi) bağlı değişimlerden kaynaklanmaktadır (3, 12, 17)

Zeytinyağında önemli bir hidrokarbon bileşeni ve sterollerin önemli bir biyokimyasal işareti kabul edilen skualen düzeyi Gemlik çeşidi örneklerde % 0.70 (Doğu Ege) – % 1.11 (Doğu Akdeniz) arasında değişmiştir (Çizelge 1). Örneklerin skualen düzeylerinin değişiminde yörelerin çok az bir etkisinin olduğu görülmüştür. Natürel zeytinyağlarında skualen değeri % 0.20 –0.70 olarak verilmektedir (27). Araştırma sonuçları Nergiz ve Ünal (6) bulgularından yüksek, Dıraman ve Yüksel (13) ve Dıraman ve Dibeklioğlu (17) sonuçları ile uyumlu bulunmuştur. Skualen düzeyleri arasındaki farklılıkların, zeytin çeşidinden ve ağaçların yetiştiği yükseltiden kaynaklanması kuvvetle muhtemeldir. Natürel zeytinyağı diğer bitkisel yağlar içinde en yüksek düzeyde skualen içerir (3).

Doğu Ege, Kapıdağ Yarımadası, Tekirdağ, Bursa ve Doğu Akdeniz yörelerinde yetiştirilen Gemlik çeşidi natürel zeytinyağı örneklerinde ransimat değeri (saat), yağ asidi profiline dayalı olarak hesaplanan bazı parametreler ve İyot Sayısı sonuçları ortalama değer olarak Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2'den de görülebileceği üzere, beslenme fizyolojisi açısından önem arz eden bir parametre olan (minimum 0.45 olması önerilmektedir) (28). PUFA/SFA oranı değerlerinin değişimi 0.41 (Doğu Akdeniz) ile 0.85 (Doğu Ege) arasında olmuş, gruplar arasında dikkate değer bir istatistiksel farklılık görülmemiştir (Çizelge 2). PUFA/SFA oranı Dıraman ve Dibeklioğlu (17) bulgularından düşük bulunmuştur. İklimsel verilere ilişkin bir öngörü veren Palmitik / Linoleik oranı değişimi de 1.51 (Doğu Ege) ile 2.26 (Doğu Akdeniz) arasında bulunmuştur. Palmitik/ Linoleik oranı hakkında gruplar arasında dikkate değer istatistiksel farklılık görülmüştür (Çizelge 2).

Yağ asidi profiline bağlı olarak oksidatif stabilitenin de bir ön ölçüsü sayılabilecek olan MUFA/PUFA

Çizelge 2: Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde yetiştirilen Gemlik çeşidinden üretilen natürel zeytinyağlarında oksidatif stabilitenin belirlenmesi için yağ asitleri profiline dayalı hesaplanan bazı parametreler ve ransimat değerleri sonuçları ¹

Table 2: The results of some parameters calculated based on fatty acid profile to determine the oxidative stability and rancimat values in virgin olive oil samples produced from Gemlik olive cultivar grown in different regions of Turkey¹

Gruplar	Ransimat (saat)	PUFA SFA	MUFA PUFA	OA+VA LO	PA LO	LO LN	İyot Sayısı	Oksidatif Duyarlılık	TOSİ (saat)	Cox
Doğu Ege n=3	7.67 c±3.79	0.58 a±0.15	7.30 d±1.75	7.71 c±1.92	1.51cd±0.36	12.15 a±1.97	82.22a±2.16	577.06 a±94.36	11.23 b±0.12	1.85 a±0.20
Kapıdağ n=4	10.67a±2.93	0.44 b±0.05	9.82 ab±0.66	10.41 ab±0.73	1.80 b±0.25	11.69 ab±1.51	80.28bc±1.35	455.93 cd±25.27	11.37b±0.25	1.60 b±0.06
Tekirdağ n=2	6.19 d±1.69	0.45 b±0.01	10.37 a±0.13	10.95 a±0.24	1.79 b±0.03	12.29 a±1.37	80.37 bc±0.45	436.10 d±0.94	11.32b±0.07	1.57 b±0.007
Bursa n=5	9.49b±2.80	0.45 b±0.12	9.76 ab±1.30	10.34 ab±1.38	1.67 d±0.22	12.23 a±1.02	81.24 ab±1.12	464.18bc±47.74	11.17c±0.17	1.59 b±0.09
Doğu Akdeniz n=2	10.41a±2.28	0.41 b±0.04	9.28bc±0.67	10.08 ab±0.83	2.26 a±0.17	8.11c±0.85	78.06d±0.50	474.87 b±23.12	12.00a±0.07	1.62 b±0.05

¹Aynı harf ile gösterilen sütunlardaki ortalamalar (n=4) arasında Duncan Çoklu Karşılaştırma Testine göre fark yoktur (P<0.05)

¹Means followed by the same letter in columns are not significantly different at P <0.05 according to Duncan's New Multiple Range Test (n=4).

veya oleik/linoleik ortalama oranları, yapılan istatistiksel analizlerde de görüldüğü gibi lokasyonlar arasında farklılık göstermiştir (Çizelge 2). Oleik/Linoleik oranı için bu değer 7.30 (Doğu Ege) ile 10.37 (Tekirdağ) ve MUFA/PUFA için ise 7.71 (Doğu Ege) ile 10.95 (Tekirdağ) arasında olmuştur (Çizelge 2). Zeytin çeşitlerinin karakterizasyonunda faydalı olabilecek olan oleik asit/linoleik asit oranı parametresinin en az 7 olması istenilmektedir (3). Gemlik zeytinlerinde belirlenen MUFA/PUFA veya oleik/linoleik oranları Karakuş (5) ile genelde uyumlu ve benzer, Dıraman ve Dibeklioğlu (17) bulguları yüksek, bazı literatür (12, 13, 21) bulguları ise düşük bulunmuştur. Bu değer zeytinyağında bulunan diğer antioksidatif bileşenler (polifenoller, tokoferoller, klorofil ve karotenoidler) ile birlikte yağda oksidatif stabiliteyi artırdığı ve bu oranın yüksek olmasının arzu edildiği de bildirilmektedir. Zeytinyağı diğer bitkisel yağlara göre daha fazla oleik asit ve daha az linoleik ve linolenik asit ihtiva eder. Bu durum oksidasyona karşı yağı daha dayanıklı kılabilir. Zeytinyağının yüksek düzeyde MUFA ve düşük düzeyde PUFA içermesinin beslenme fizyolojisinde (kan kolesterol düzeyinin azalması, kardiovasküler (CDV) rahatsızlıklardaki risk faktörünü ve göğüs kanserini azaltma, kemik gelişimi üzerine son derece olumlu faydası gibi) önem taşıyan etkileri çeşitli klinik ve epidemiyolojik çalışmalarla ortaya konulmuştur (2, 3).

Gemlik çeşidinden üretilmiş yağ örneklerinde, beslenme fizyolojisi ve ayrıca natürel zeytinyağında acılık değerinin tahmininde bir ön bilgi içermesi bakımından önem taşıyan Linoleik/Linolenik oranlarının (beslenme değeri olarak 12 ve daha yukarı istenilmektedir) (3) grup ortalaması olarak 8.11 (Doğu Akdeniz)-12.29 (Tekirdağ) arasında değişmiştir (Çizelge 2). Bu parametrenin aynı zamanda natürel zeytinyağının aromasını (uçucu bileşen) oluşturan hekzenal, hekzil-asetat'ın kaynağı ve natürel zeytinyağında acılık değerinin tahmini konusunda bir ön bilgi içerdiği de bildirilmektedir (17).

Bazı yağ asitleri (palmitoleik, oleik, linoleik ve linolenik) verilerine dayalı olarak hesaplama yöntemi ile bulunan iyot sayısı (İS) değerleri Gemlik çeşidi yağ örneklerinde 78.06 (Doğu Akdeniz) - 82.22 (Doğu Ege) arasında olmuştur (Çizelge 2). Yağlarda doymamışlığın bir ölçüsü olan İS değerleri araştırma örneklerindeki PUFA düzeyleri ile benzer bir ilişki göstermiştir. Yapılan korelasyon analizleri, İS ile Cox, TOSI, Ox Suc, Linoleik, PUFA arasında sırasıyla önemli ve pozitif korelasyonlar ($r^2=0.69$; 0.93 ; 0.71 ; 0.78 ve 0.75)

belirlenmiştir. Ancak iyot sayısı değeri TGK ve UZK'nın ilgili tebliğlerinde kullanılmamaktadır (24,25). İstatistiksel analizlerdeki değişimlerin ve farklılıkların agroekolojik koşullardan kaynaklanması kuvvetle muhtemeldir. Bulunan iyot sayısı değerleri bazı literatür ile (11,13) genelde uyumlu ve benzer, ancak Dıraman ve Dibeklioğlu (17) ve Kharazi ve ark (20) sonuçları Gemlik çeşidi yağ bulgularından yüksek bulunmuşlardır.

Gemlik çeşidine ait natürel zeytinyağlarındaki Oksidatif Duyarlılık (Ox Suc) değerlerinin değişimi 436.10 (Tekirdağ)-577.06 (Doğu Ege) arasında belirlenmiştir (Çizelge 2). Bu değer tahmin edilmesi yağ asidi profili temelinde gerçekleştirilmiştir. OxSuc bulgularına göre oksidatif stabilite en azdan en yükseğe doğru Tekirdağ < Kapıdağ Yarımadası < Bursa < Doğu Akdeniz < Doğu Ege olarak sıralanmıştır (Çizelge 2). Buna göre, Gemlik çeşidi natürel zeytinyağlarının Ransimat değerleri ile yağ asidi verilerine göre yapılan oksidatif stabilite tahmin etme işlemleri (TOSI ve Ox Suc bulguları) karşılaştırıldığında, yöntemler arasında grupların sıralanmasında dikkate değer farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Linoleik asit oksidasyona karşı Toplam Tekli Doymamış Yağ Asitleri (MUFA) veya oleik asitten daha duyarlı bir özelliğe sahip olduğundan dolayı, oksidatif duyarlılık ile linoleik asit arasında yüksek ve pozitif bir korelasyon ($r^2=0.99$, $p<0,05$) tespit edilmiştir. Bu parametreye ilişkin bulunan sonuçlar Dıraman ve Dibeklioğlu (17) benzer bulunmuştur. Diğer bir oksidatif stabilite yöntemi olan oksitlenebilirlik (Cox değeri) doymamış yağ asitleri (oleik, linoleik ve linolenik) yardımıyla hesaplanabilmektedir. Cox değeri gruplar arasında istatistiksel olarak farklı olmakla birlikte, bulguların değişimi 1.57 (Tekirdağ) ile 1.85 (Doğu Ege) arasında bulunmuştur (Çizelge 2). Gemlik çeşidi yağlarda Cox bulgularına göre gruplar Tekirdağ < Bursa < Kapıdağ Yarımadası < Doğu Akdeniz < Doğu Ege olarak sıralanmış olup, sıralanma genel olarak Oksidatif Duyarlılık bulgularıyla uyumlu bulunmuştur. Cox değerine ilişkin olarak İran çeşitleri (Zard, Mari ve Pishomi) için verilen 2.70- 2.75 değerlerinin (20) Gemlik çeşidine ait sonuçlardan yüksek olduğu görülmüştür.

Gemlik çeşidinden üretilmiş natürel zeytinyağı örneklerine ait oksidatif stabilite (ransimat) grup ortalama değerleri 6.19 saat (Tekirdağ) - 10.67 saat (Kapıdağ Yarımadası) arasında değişmiştir (Çizelge 2). Oksidatif stabilite açısından coğrafi konum itibarıyla, grupların ransimat değerleri arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar

gözlenmiştir. Coğrafi bölgelere göre Gemlik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağlarında ortalama oksidatif stabilite (ransimat) değerleri, en azdan en yükseğe doğru Tekirdağ< Doğu Ege<Bursa< Doğu Akdeniz< Kapıdağ Yarımadası olarak sıralanmıştır. Yağ asitleri temelinde hesaplanan teorik oksidatif stabilite indeksine (TOSİ) göre ise Gemlik çeşidi yağ örneklerinin bu değerleri 11.17 saat (Bursa) - 12.00 (Doğu Akdeniz) arasında değişmiştir. TOSİ bulgularına göre oksidatif stabilite en azdan en yükseğe doğru Bursa< Doğu Ege< Tekirdağ< Kapıdağ Yarımadası< Doğu Akdeniz olarak sıralanmıştır (Çizelge 2). Buna göre, Gemlik çeşidi natürel zeytinyağlarının Ransimat ve TOSİ bulgularına dayalı yapılan oksidatif stabilite tahminleme sonuçları ve sıralaması farklılık göstermiştir.

Türk zeytin çeşitlerine/ticari yağlarına ilişkin yapılan ransimat testi sonuçlarının genel olarak 11 - 41 saat (6,7), 24 (Uslu) - 46 (Memecik) saat ve Gemlik için ise 35 saat (8), Doğu Akdeniz zeytin çeşitleri için 10.40 – 36.42 saat (12) ve zeytin çeşitlerine göre yapılan diğer bir çalışmada da ransimat değerlerinin 8.77 - 26.35 (13) ve Gemlik yağının orta bir ransimat değerine sahip olduğu bildirilmektedir. Literatür sonuçları ile araştırma bulguları karşılaştırıldığında, Gemlik bulgularının genel olarak düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun yöntemde uygulanan sıcaklık derecesi (100 - 120 °C gibi) ve verilen birim hava miktarından (10 - 20 ml/saat) olması muhtemeldir. Schaal Etüv Testi ile Gemlik çeşidini içine alan yerli zeytin çeşidi yağlarının stabilitelere ilişkin yapılan bazı çalışmalar da Oksidatif stabilite üzerine yağ çıkarma sistemlerinden ziyade, zeytin çeşidi ve yetiştirme bölgesinin genel olarak etkili -ve Gemlik çeşidinin orta düzeyde bir stabiliteye sahip- olduğu sonucuna varılmıştır (1, 10, 14).

Natürel zeytinyağlarında bulunan oksidatif stabilite değişimleri üzerine zeytin çeşidi, olgunluk indeksi (12, 14-16) ile birlikte yağ asitleri özellikle zengin tekli doymamış (oleik asit) kompozisyonu (3) gibi çeşitli faktörler etkili olmaktadır. Natürel zeytinyağı, majör tekli doymamış yağ asidi kompozisyonunun (triçil grupları) yanı sıra oldukça etkili (polar fenolikler gibi) antioksidan bileşiklere de sahip olduğu için, diğer bitkisel yağlara göre daha uzun bir raf ömrüne sahiptir (2, 3). Natürel zeytinyağının stabilitesinin tahmin edilmesinde fenolik bileşenlerin %31, yağ asidi profilinin % 27, α -tokoferol (Vit E) 'ün % 11 ve karotenoitlerin de % 6 düzeyinde etkili olabileceği ifade edilmektedir (29).

Bu çalışma sonucunda, natürel zeytinyağlarının oksidatif stabilitesinin tespit (tahmin) edilmesinde kullanılan ilgili enstrümantal yöntemlerin (Ransimat, Aktif Oksijen Metodu gibi) yanında, yağ asidi profiline göre geliştirilen bazı parametrelerin (TOSİ, Ox Suc ve Cox gibi) de bu konuda güvenilir sonuçlar verebileceği mümkün görülmektedir. Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarda, birkaç hasat yılını -ve dönemin agroekolojik koşullarını da içermek suretiyle- kapsayacak şekilde çok sayıda farklı alt bölgelerden alınacak örnekler farklı antioksidan bileşenlerinin (fenolik bileşenler, tokoferol ve klorofiller gibi) etkisini de göz önüne alarak farklı yöntemler temelinde ele alınmasının zeytinyağlarının kalitesinin geliştirilmesinin yanında; özellikle yerli çeşitlerimizin tanımlanması ve coğrafi işaret anlamındaki sınıflandırılması açısından Türkiye zeytinyağı ekonomisine de büyük faydalar sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Araştırmacılar ransimat cihazının kullanımından dolayı Elita Gıda San Tic. Ltd. Şti.'ne (Seyhan - Adana) ve analizlerdeki yardımı için Ebru Saraç (Gıda Mühendisi, AR-GE Birimi) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

1. Dıraman H. 2007. Gemlik Zeytin Çeşidinden Üretilen Natürel Zeytinyağlarının Oksidatif Stabiliteilerinin Diğer Önemli Yerli Çeşitler ile Karşılaştırılması. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi (GTED)* 2 (3): 53-59
2. Harwood JL, Yaquop P. 2002. Nutritional and health aspects of oliveoil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 685-697.
3. Kiritsakis AK.1998. Olive Oil: From the Tree to the Table. Food & Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut. USA.
4. Shahidi F. 2006. Oil Oxidation and Quality Assurance. In: Practical Course on Olive Oils: Current Market Trend, Processing and Quality Assurance. American Oil Chemist's Society. 13. August, 2006. Hilton Istanbul Convention and Exhibition Centre. Istanbul, Turkey.
5. Karakuş M. 2008. Bazı Zeytin Çeşitlerinden Elde Edilen Yağların Oksidasyon Stabiliteilerinin Araştırılması. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi Ankara 50 sayfa (Basılmamış).
6. Nergiz C, Ünal MK. 1990. The effect of extraction systems on triterpen ealcohols and squalene content of virgin oliveoil. *Grasas y Aceites* 41: 117-121.

7. Nergiz C, Ünal MK. 1991. Effect of method of extraction on the total polyphenol, 1,2-diphenol content and stability of virgin olive oil. *J Sci Food Agric*. 56: 79-84.
8. Tous J, Romero A, Diaz I. 2005. Composición Del Aceite. In: Variedades de Olivo en España. 2005. Rallo, L., Barranco, D., Cabellero, J.M., Del Rio, C., Martin, A., Tous, J., Trujillo, I., Eds. Junta De Andalucía, Ministerio De Agricultura Pesca Y Alimentation. Madrid, Barcelona, México.
9. Saygın Gümüşkesen A, Yemişçiöğlü F 2007. Türkiye'deki Zeytin Çeşitlerinin Ve Zeytinyağlarının Bölgesel Karakterizasyonu_00001680.zip. (Sonuç raporu) <http://www.egelihracatcilar.com/Images/Menu1Page/>
10. Dıraman H. 2007. Türkiye 'nin Farklı Bölgelerinde Çeşitli Sistemlerle Üretilmiş Natürel Zeytinyağlarında Oksidatif Stabilitate ve Serbest Asitlik Düzeyi Üzerine Çalışmalar. *GIDA* 32:63-74
11. Yavuz H. 2008. Türk Zeytinyağlarının Bazı Kalite ve Sağlık Kriterlerinin Belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi Ankara 87 sayfa (Basılmamış).
12. Kıralan M, Bayrak A, Özkaya MT. 2009. Oxidation stability of virgin olive oils from some important cultivars in East Mediterranean area in Turkey. *J Am Oil Chem Soc* 86: 247-252
13. Dıraman H, Yüksel F. 2011. Doğu Akdeniz ve Ege Bölgeleri Natürel Zeytinyağlarında Oksidatif Stabilitate ve Yağ Asidi Bileşenleri. *Zeytin Bilimi* 1(1): 7-13
14. Bozdoğan Konuşkan D, Didin M, Karayiyen A. 2013. Hatay'da Yetiştirilen Önemli Zeytin Çeşitlerinden Elde Edilen Yağların Antioksidan Özellikteki Bileşenlerinin ve Oksidatif Stabilitelerinin Belirlenmesi. *Z&Z Akdeniz Kültürü Dergisi* 27: 72-77
15. Dalgıç L, Sermet Onur S, Canlı F, Büyükaş K, Özkan G. 2013. Erken Hasat Zeytinyağlarında Olgunluk İndeksinin Raf Ömrü ve Bazı Kalite Kriterlerine Etkileri. *Z&Z Akdeniz Kültürü Dergisi* 29 : 74-83
16. Çevik Ş, Aydın S, Kanar K, Buluş H, Özkan G. 2014. Olgunluk İndeksinin Zeytinyağı Fizikokimyasal Özellikleri ile Raf Ömrü Üzerine Etkisi. *Z&Z Akdeniz Kültürü Dergisi* 30: 83- 96
17. Dıraman H, Dibekliöğlü H. 2014. Using lipid profiles for the characterization of Turkish monocultivar olive oils produced by different systems. *Int J Food Properties*, 17 (5): 1013-1033
18. Meastri DM, Labuckas DO, Meriles JM, Lamarque AL, Zygadlo JA, Guzman, CA, 1998. Seed composition of soybean cultivars evaluated in different environmental conditions. *J Sci. Food Agric*. 77: 494-498.
19. Chu YH, KungYL. 1998. A study on vegetable oil blends. *Food Chem*. 62: 191-195
20. Kharazi SH, Kenari RE, Aomiri ZR, Azizkhani M. 2012. Characterization of Iranian virgin olive oil from the Roodbar Region: A Study on Zard, Mari and Phishomi. *J Am Oil Chem Soc*. 89: 1241-1247
21. Cert A, Alba J, León-Camacho M, Moreda W, Carmen Pèrez-Camino M. 1996. Effects of talc addition and operating mode on the quality and oxidative stability of virgin olive oils obtained by centrifugation. *J AgricFood Chem*, 44: 3930-3934.

GIDA ENDÜSTRİSİNDE NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI

Işıl VAR*, Selin SAĞLAM

Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, ADANA

Geliş tarihi / Received: 26.05.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 25.07.2014

Kabul tarihi / Accepted: 17.09.2014

Özet

Nanoteknoloji, 100 nm altındaki atomik ya da moleküler seviyedeki olayların kontrolünü sağlayan uygulamalı bilim ve teknoloji alanıdır. Nanoteknoloji, gıda sistemlerini pek çok yönden etkileyebilecek potansiyele sahiptir. Gıda güvenliği, paketlenme sistemleri, patojen tespitinde yeni materyaller; gıda bilimi ve mühendisliğinde nanoteknolojinin önemli konularının örnekleridir. Bu derlemede nanoteknolojinin gıda endüstrisinde kullanıldığı temel alanlarla birlikte, yeni proses uygulamaları ve nanopartiküllere ilişkin toksikolojik araştırmalar üzerinde durulmuştur. Gıda kalitesi ve güvenliğinin iyileştirilmesinden tarımsal girdilerin azaltılmasına, gıda prosesinin geliştirilmesinden beslenmeye kadar pek çok katkı sunan nanoteknoloji, hem insanlar tarafından kullanılması sonucunda hem de çevre açısından yeni riskler oluşturmaktadır. İnsan sağlığının korunmasını ve gıda güvenliğini maksimum derecede garanti edecek düzenlemelerin yapılmasına ve bu teknolojinin güvenilir olduğunu gösterecek ulusal ve uluslararası çalışmalara gereksinim vardır.

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, Gıda endüstrisi, nanoteknoloji ve sağlık

NANOTECHNOLOGY APPLICATIONS in THE FOOD INDUSTRY

Abstract

Nanotechnology is a field of applied sciences and technologies involving the control of matter on the atomic and molecular scale, below 100 nanometers. Nanotechnology has the potential to impact many aspects of food systems. Food security, packaging systems, new materials for pathogen detection are examples of the important links of nanotechnology to the food science and engineering. In this review, it is focused on the main areas of nanotechnology use in the food industry and also new process applications and toxicological investigations are discussed. Nanotechnology which offers lots of benefits range from improved food quality and safety to reduced agricultural inputs and improved processing and nutrition may have risks for human use and consumption and the environment. It needs more national and international studies that the technology is safe and regulated to ensure maximum food safety and personal health protection.

Keywords: Nanotechnology, Food industry, nanotechnology and health

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ ivar@cu.edu.tr,

☎ (+90) 322 338 7365,

☎ (+90) 322 338 6614

GİRİŞ

Nanoteknoloji, 100 nm altındaki atomik ya da moleküler seviyedeki olayların kontrolünü sağlayan uygulamalı bilim ve teknoloji alanıdır (1). Nano kelimesinin aslında Yunanca 'cüce, bodur' kelimesinden geldiği bilinmektedir (2). Metrenin milyonda biri olan 1 nm (10^{-9} m) hakkında fikir sahibi olabilmek adına gündelik yaşamdaki bazı nesnelere karşılaştırma yapıldığında, sıradan bir kâğıt yaprağının 100 bin nm, kırmızı kan hücresinin 2-5 bin nm ve DNA'nın ise 2.5 nm olduğu görülmektedir (3).

Nanoteknoloji bilimi; atomik, moleküler ya da koloidal düzeyde doğal olarak var olan veya sentetik olarak üretilen malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve hedeflenen modifikasyonu ile ilgilenmektedir (4).

Nanoteknoloji özellikle uygulamalarda; yeni materyaller, nanomakineler ve nanoaraçlar yaratmak ve tasarlamak için bireysel atomları ve molekülleri kontrol etme olanağı sağlamaktadır (5). Günlük hayatımıza baktığımızda rastladığımız pek çok yeni ürün, örneğin dokunmatik ekranlar, güneş kremi, kozmetik ürünler, tenis raketleri, bisiklet, kumaş, bilgisayar hafızası, vb. aslında nano teknolojik ürünlerdir (6).

Nanomateriyaller normal boyuttaki aynı maddelerle karşılaştırıldığında farklı fiziksel ve kimyasal özellik göstermektedirler (1) ve yalnızca tek boyutlu (filmler, kaplamalar) olarak değil, 2 boyutlu (nano lif, nano tüp) ve 3 boyutlu (nanoparçacık) olarak da üretilmektedirler (7).

Nanoteknolojinin kavramsal temelleri ilk olarak 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın "There's plenty of room at the bottom (Aşağıda daha çok yer var)" adlı konferansında atılmıştır. Feynman, bu konferansta, bir toplu iğne başının üzerinde Britannica Ansiklopedisi'nin tümünün yazılı olduğunu hayal ederek ve nano ölçekli olayları kontrol edebilmeyi öngörerek, bireysel atom ve molekül ölçeğindeki malzemeleri işleyebilmenin mümkün olabileceğini dile getirmiştir. 1974 yılında Tokyo Üniversitesi'nde araştırmacı olan Norio Taniguchi, nanoteknoloji terimini nano boyuttaki materyallerin düzenlenme yeteneklerini açıklamak için kullanmıştır (8). 1986 yılında Eric Drexler, Norio Taniguchi'nin kullandığı nanoteknoloji teriminden habersiz, "Yaratma Makineleri: Moleküler Sistem Üretimi ve Hesaplaması" adlı kitabında moleküler nanoteknoloji (MNT) teriminden bahsetmiştir (9).

GIDA ENDÜSTRİSİNDE NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI

Nanoteknoloji gıda endüstrisinde gıda güvenliğinin artırılması, tarımsal girdilerin azaltılması, beslenme,

ambalaj ve yeni üretim teknolojileri gibi pek çok konuda geniş bir uygulama alanına sahiptir (10). Çok uzun yıllardan beri tüketilen pek çok gıda, aslında yapılarında doğal olarak nano boyutlu bileşenler içermektedir. Bu gıdaların en önemli hammaddeleri (protein, nişasta ve yağ), gıda işleme sırasında nanometrik ya da mikrometrik boyutlarda yapısal değişikliklere uğramaktadır. Örneğin gıda proteinleri (örneğin; 3.6 nm boyutlu beta-laktoglobulin) basınç, sıcaklık, pH vb. sebeplerle denatürasyona uğrayabilmektedir. Yapısı bozulan bu bileşenler, fibrilleri hatta yoğurttaki pıhtı ağları gibi daha büyük yapıları oluşturmaktadır (2).

İstenen nanomateriyallerin sentezinde, tepeden aşağı (top down) ve aşağıdan yukarı (bottom up) olmak üzere 2 temel form mevcuttur (11). Çoğunlukla ticari ölçekli üretimlerde kullanılan "yukarıdan aşağıya" üretim tekniğinde nanoparçacıklar makro molekülün ezme, öğütme, oymabaskı (etching) ya da taşbaskı (lithography) gibi fiziksel parçalama yöntemleriyle nano boyuta indirgenmesi sonucunda oluşturulmaktadır. Daha yeni bir teknik olan "aşağıdan yukarıya" üretim tekniğinde ise nano parçacıklar, her bir atom ya da molekülün kendiliğinden dizilimi ile nano boyutta, çok molekülü yapılar olarak elde edilmektedir (12).

Gıda Ambalajlamada Nanoteknolojiden Faydalanma

Gıda ambalajlama uygulamaları, nanoteknolojinin hızlı bir şekilde büyüyen alanı olmaya devam etmektedir (2, 13).

Tüketicilerin son yıllarda daha güvenli ve kaliteli gıdalara ve aynı zamanda taze ve geleneksel gıdalara ulaşma istekleri; geleneksel ambalajların çevreye verdiği olumsuz etkiler, gıda dağıtımındaki önemli değişimler vb birçok konu gıda-ambalaj sistemlerindeki çalışmaları artırmıştır (14). Geliştirilmiş koruma fonksiyonlarının bir sonucu olarak gıda maddelerinin raf ömürlerini uzatabilen yeni ambalaj malzemelerinin geliştirilmesi; yeni ambalajların üretilmesinde temel prensip olarak ele alınmıştır (4). Gelişmiş ambalajlar, aktif ambalajlar, akıllı ambalajlar ve biyobozunur ambalajlar nanoteknolojiyle üretilen yeni ambalajlama teknikleridir (15).

Gıda Ambalajlamada Nanokompozitlerin Kullanımı

Nanokompozit ambalajların gıda paketlemede kullanımı 1990'lı yıllarda başlamıştır (16). Geliştirilen ambalaj malzemeleri polimer bir matriks ve bu matrikse gömülü dolgu malzemesinden oluşmaktadır. Bu dolgu maddeleri nanoboyutta bir metal-metal oksit, nano tüpler, nano lifler veya nano killer olabilmektedir (13).

Pek çok nanokompozit gıda ambalajı, şu anda marketlerde yer almakta ve hala geliştirilmeye devam edilmektedir. 2007 yılında (17) Natick'in (US Army Natick Soldier Center) yaptığı araştırmaya göre PE, PET ve etilen vinil alkol polimerlerinde %1-5 oranında nano kil taneciklerinin kullanımının, termal dirençte % 80, mekanik dayanımda %100 artış sağladığı görülmüştür. Nanokompozit materyaller, meyve suları, süt ürünleri, bira ve karbonatlı içeceklerin şişelerinde oksijen bariyeri olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra işlenmiş et, peynir, kahvaltılık gevrekler gibi çeşitli gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılan çok katlı filmlerde de tercih edilmektedir (18). Nanobileşen olarak tercih edilen montmorillonit kil (MMT) içerikli polietilen, naylon, polivinil klorür ve nişasta gibi pek çok polimer (16), gıda ambalajlamada geliştirilmiş malzeme olarak piyasaya çıkan ilk polimer nanomalzemelerin arasındadır (19). Nanocor isimli bir Amerikan firması da, gıda raf ömrünü uzatmak ve şişelerin gaz geçirgenlik özelliklerini geliştirmek amacıyla montmorillonit kullanarak, 11 hafta kadar bir süre kalabilen bira, vb ürünlerin nanokompozit yapılı plastik şişelerde raf ömrünün 30 haftaya kadar ulaşabilmesini sağlamıştır (6, 19).

Aktif Gıda Paketleme Sistemleri

Aktif gıda paketleme sistemleri; çevresel şartlara karşı gıdayı pasif olarak korumanın yanı sıra mikrobiyel gelişmenin hâkim olduğu gıda yüzeyine antimikrobiyel ajanları serbest bırakarak mikrobiyel gelişmeyi yavaşlatmakta veya engellemekte ve gıdanın bozulmasını geciktirmektedir (20). Antimikrobiyel paketleme, aktif paketleme sistemlerinin göze çarpan bir konusu haline gelmiştir (21). Nanoyapılı antimikrobiyeller, sıradan antimikrobiyellere göre daha geniş yüzey alanına sahip olup; paketleme malzemelerine kaplama, içine yerleştirilme, immobilizasyon ve yüzeye yerleştirilme gibi farklı tekniklerle koyulmaktadırlar (20, 21). Antimikrobiyel gıda paketleme materyalleri, lag fazını uzatmakta ve mikrobiyel gelişme oranını düşürmektedir (22). Organik asitler, bakteriyosinler, enzimler, baharat ve polisakkaritler (kitozan) gibi antimikrobiyellerin yanı sıra (21) metal yapılı Ag nanopartiküller, ZnO, MgO, fotokatalitik özellikli TiO₂ gibi metal oksitler de antimikrobiyal olarak kullanılmaktadır (20, 23).

Akıllı Paketleme Sistemleri

Akıllı paketleme teknolojisi ile üretimden tüketime kadar tüm aşamalarda izlenebilirliği sağlayarak gıdaların ve yemlerin tazeliğinin ve diğer kalite özelliklerinin kontrolünün gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır (24, 25). Akıllı ambalajlar; sensörler, indikatörler ve RFID etiketleri olmak üzere başlıca 3 grupta değerlendirilmektedirler (26).

Gıda ambalajlamasında kullanılan sensörler; ambalaj içindeki sıcaklık değişmelerini, ürünlerde bir kontaminasyon ya da mikrobiyel bozulma olup olmadığını, ürünlerin tazelik ve olgunluk durumlarını ve oksidatif acılaşmayı göstermektedir. Gaz sensörleri, biyosensörler ve floresan bazlı gaz sensörleri bu sensörlerden birkaçıdır (25). Son yıllarda vakum ambalajlama ve modifiye atmosferle paketleme sistemlerindeki gaz oranlarının izlenmesinde optik sensörlerin kullanımı artmıştır (27). Nano sensörlerin kullanımı ile ilgili pek çok çalışma devam etmektedir. Örneğin, Amerika'da modifiye karbon nanotüplerin kullanıldığı biyosensörler; yiyecek ve içeceklerdeki mikroorganizmaları, toksik maddeleri ve bozulmaları izleyebilmek için kullanılmaktadır. Opal isimli şirket tarafından 50 nm boyutlu siyah karbon nanopartiküller kullanılarak geliştirilen biyosensörler, gıdanın bozulması sonucunda rengin değişmesini sağlamaktadır. Gıda yüzeyinde bulunabilecek *Salmonella* gibi bakterileri ve diğer bulaşanları da tespit edebilen nano sensörler mevcuttur (24). Geliştirilen akıllı paketlerde, TiO₂ nano partikülü içerikli mürekkepten oluşan oksijen sensörleri mevcut olabilmektedir. Akıllı mürekkep, UV ışığa maruz kaldığında elektron boşlukları oluşmakta ve molekülerini seçerken renk değiştirmektedir. Bu işlem ürün etiketinde yapılmaktadır ve ürün fabrikadan çıkmadan önce etiket UV ile oksijene hassas hale getirilmektedir. Böylece herhangi bir oksijene maruz kalma durumunda etiket renk değiştirerek ürün hakkında bilgi vermektedir (28, 29). Depolama sırasında oluşan çeşitli metabolit artıklarının saptanması prensibine dayanılarak geliştirilen indikatörler gerek paket içerisine gerekse ambalaj malzemesinin bünyesine entegre edilmektedir. Sıcaklık-zaman indikatörleri, tazelik indikatörleri, patojen indikatörleri örnek olarak verilebilir (25). Radyo frekanslı tanıma sistemi, radyo dalgaları ile tanımlama yapan ve ürünü uzaktan izleme imkânı veren bir sistemdir. Gıda ambalajlamada bu etiketlerin kullanımı, ürünün stoklardaki durumunu gösterirken taşıma ve depolama boyunca ürünün izlenebilirliğini sağlamaktadır (26). Ambalajlar üzerinde fabrikadan çıkmadan önce yapılabilecek yanlış etiketlemelerin tüketicileri yanıltabilmesi üzerine bu problemi çözmek için To-Genkyo firması bir etiket geliştirmiştir. Bozulmuş gıda tarafından ortama salınan amonyağın tanıtılmasıyla aktif hale getirilen etiket, gıda tüketilemez hale geldiğinde renk değiştirmekte, bunun sonucu olarak barkot okunamamakta ve dolayısıyla ürün satışı da engellenmektedir (30).

Biyobozunur/Biyobazlı Ambalaj Sistemleri

Biyobozunur/biyobazlı ambalaj, sıradan ambalaj malzemelerinin ekolojik dengeye verdiği zararlardan ötürü büyük bir öneme sahip hale gelmiştir. Bu

malzemelerin çevreye minimum etkileri ve gerektiğinde onların imha edilmelerindeki seçeneklerin fazla olması, önemli avantajlar getirmelerinin yanı sıra onların çevre dostu olarak nitelendirilmelerini sağlamaktadır. ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayınlanan D-5488-94d standardı ve EN 13432 normuna göre, biyobozunur kavramı karbondioksite, metana, suya, inorganik materyallere ve biyokütleyle dönüşüm eğiliminde olan anlamına gelmektedir. Biyobozunur polimerler, temel olarak biyopoliesterler (polihidroksi alkonat, polilaktik asit vb.) ve agropolimerler (nişasta, kitin, protein vb.) olarak sınıflandırılmaktadır (31). Bu materyaller neme, su buharına, gazlara ve çözünen maddelere karşı bariyer olarak kullanıldıkları gibi bazı aktif maddelerin taşıyıcısı olarak da değerlendirilmektedir. Biyopolimer filmler içine gıdayla uyumlu antimikrobiyellerin katılmasıyla biyopolimer bazlı antimikrobiyel filmler de geliştirilmektedir (27).

Gıda Prosesinde ve Gıda Güvenliğinde Nanoteknolojinin Kullanımı ve Nanogıda

Nanoteknolojinin gıda prosesinde şu anki kullanımı oldukça sınırlı görünmektedir, fakat nanoteknolojinin ve nanopartiküllerin uygulamalarına yönelik yoğun çalışmalar devam etmektedir (4, 32). Vücudun ihtiyaçlarını karşılayabilen ve besinlerin daha etkin bir şekilde kullanılmasını sağlayan fonksiyonel gıdaların veya interaktif gıdaların üretiminde nanoteknolojiden yararlanılmaktadır (33). Bunun yanı sıra, bu fonksiyonel gıdaların içeriğinde bulunması gereken gıda aromaları ve antioksidanlar gibi maddelerin ürüne özgü tasarlanmasında da nanoteknoloji tekniklerinin kullanımı söz konusudur. Buradaki amaç gıdalar içinde bulunan bileşenlerin fonksiyonelliğini geliştirmektir. Nano parçacıklı likopen ve karatenoitler gibi fonksiyonel gıda bileşenleri, ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. Bu bileşenlerin biyoyararlılık ve dispersiyon (çözülme) yeteneklerinin geleneksel olarak üretilen emsallerinden daha yüksek olduğu bildirilmektedir (34).

Nanogıda terimi; nanoteknoloji tekniklerini kullanarak ekilen, üretilen, işlenen ya da paketlenen veya nanomateryallerin eklendiği gıda olarak tanımlanmaktadır. Aslında yüzyıllardır gıda prosesinin bir parçası olan nanogıda; gıda güvenliğini geliştirme, besin değerini ve aromayı artırma ve maliyetleri düşürme kaygısıyla gündeme gelmiştir (2).

Avrupa Birliği'nin 2011 yılındaki nanogıda ürünlerinin kullanımı ve etiketlenmesiyle ilgili 1169/2011 numaralı düzenlemesine göre, "gıda içerisinde tasarlanmış nanomateryal (ENM) formunda var olan tüm içerik açık bir şekilde ve parantez içinde nano kelimesi bulunacak şekilde belirtilmelidir"

denilmektedir (35). Bu düzenlemenin, 13 Aralık 2014'den itibaren yürürlükte olacağı bildirilmektedir (36).

Nanomateryaller, gıda endüstrisine oldukça fazla imkân sunmaktadır (2). Örneğin geniş yüzey alanı oranları ve iyi tanımlanmış yapıları sebebiyle çoğu nano yapılar, enzimlerin immobilizasyonunda kullanıma uygundur (4). Enzim immobilizasyonu, sulu ortamlarda ve son zamanlarda susuz ortamlarda da enzim aktivitesini ve stabilitesini artırmada kullanılmaktadır. Destek matrisin seçimi ve taşıyıcının tasarlanması, immobilizasyonda oldukça önemlidir. Silika, karbon nanotüpler, metal nanopartiküller gibi çok çeşitli nanoyapıların, gümüş ve altın nanopartiküllerin host matrisler olarak kullanılmaları oldukça cazip hale gelmiştir (37). Nanoyapılarla enzim immobilizasyonu, özel ve özel olmayan immobilizasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Özel olmayan enzim immobilizasyonu adsorpsiyon, özel olmayan kovalent bağlama, tutuklama ve enkapsülasyonu içerirken; özel enzim immobilizasyonu kovalent olmayan immobilizasyon, kovalent bağlama ve diğer özel teknikleri içermektedir (38).

Biyoaktif maddelerin taşınmasında ve salınmasında kullanılan birkaç nanometreye yakın uzunluktaki nanofiblerin üretiminde, kesikli değil de sürekli olan elektrospinning prosesinden yararlanılmaktadır. Örneğin, *Bifidobacter*'lerin, vanilya, TiO₂ ve lizozimin enkapsülasyonu ve salınımında bu teknik kullanılmaktadır (39).

Gıda bileşenlerinin ve katkı maddelerinin önemli alanlarından biri olan ve son yıllarda kullanımları gün geçtikçe artan enkapsülasyon teknolojisi (40); katı, sıvı veya gaz halindeki gıda bileşenlerinin, enzimlerin, hücre ve diğer maddelerin, mikroorganizmaların protein, lipit (41) veya karbonhidrat esaslı bir kaplama materyaliyle kaplanmasını içermektedir (42). Kaplama materyali olarak çoğunlukla nişasta, maltodekstrin, pullulan, sakkaroz, maltoz gibi karbonhidratlar; jelâtin, peynir altı suyu proteinleri, kazein ve kazeinatlar gibi proteinler ve gam arabik benzeri gamlar kullanılmaktadır (43). Kullanılan materyaller, yağda çözünebilen bileşenler için taşıma aracı, işleme sırasında parçalanmayı önleme, diğer bileşenlerle uygunluk sağlama ve yüksek absorpsiyon gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır (44). Enkapsülasyon teknikleri gıda bileşenlerinin korunması, stabilizasyonu ve yavaş salınımı için geliştirilmiştir (42). Gıdalarda nanoenkapsülasyon uygulamalarında çoğunlukla nanolipozom, nanoşelat, archeosome (*Archaeobacter*'lerin ürettiği lipozom) gibi lipit kapsüller ya da doğal polimer bazlı kapsüllerle çalışılmaktadır (41). Nanoenkapsüle edilen bileşenler su içeriği yüksek ürünlerde daha

kolay bir şekilde çözünebilmektedir, bunun yanı sıra daha stabil ve biyoyararlılıkları daha iyi olabilmektedir (45). Nanoenkapsülasyon, hassas biyoaktif gıda bileşenlerinin elverişsiz çevre şartlarından korunmasını, çözünmesini, istenmeyen tat ve kokunun maskelenmesini ve bu bileşenlerdeki uyuşmazlıkların kaldırılmasını da sağlamaktadır (46). Örneğin, Avustralya'nın en ünlü fırınlarından birinde, sadece mideye ulaştığında açılabilen nanokapsül yapıları balık yağları içeren ekmek üretilmiştir. Böylece balık yağının hoş gitmeyen tadı algılanmadan, ürünün tüketimi sağlanmaktadır (33). Şu anda gıda ve içecek ürünlerinde kullanılan benzoik asit, sitrik asit gibi gıda katkı maddeleri ve karoten, koenzim Q10 gibi katkıları olmak üzere pek çok nanokapsüle edilmiş materyal bulunmaktadır (47). Bunun yanı sıra, aromasını uzun süre koruyan sakızlar (48) kola aromalı nanosüt, yağı azaltılmış nanomayonez vb. pek çok gıda ürünü bu teknik ile üretilmektedir (2).

Nanoemülsiyonlar birbiri içerisinde çözünmeyen sıvıların fiziksel güçle oluşturulan çok fazlı nanoölçekli damlacıklardır. 50-200 nm boyutunda damlacıklar içeren emülsiyonlar ve apolar yapıları, enkapsüle etme özelliğindedirler (42). Nanoemülsiyonlar mikroemülsiyonlardan farklı olarak pek çok fiziksel özelliklere sahiptirler. Örneğin mikroemülsiyonlar görünür ışıkta çok yönlü saçılma gösterirken ve beyaz opak görünümlükten, nanoemülsiyonlardaki damlacık büyüklükleri görünür dalga boylarından daha küçük olup optik olarak şeffaf görünümdedirler. Bu durum nanoemülsiyonların içeceklerde bileşen taşıyıcı olarak kullanılmalarında istenen bir özelliktir. Nanoemülsiyonların reolojik özellikleri de farklılık göstermektedir. Mason ve Rai 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada emülsiyon damlacıklarının boyutunun artması durumunda nanoemülsiyonların kesme katsayısında hızlı bir artış olduğunu bildirmişlerdir. Termodinamik açıdan stabil olan ve doğal şekilde oluşan mikroemülsiyonlar gibi, nanoemülsiyonlar da kinetik olarak stabildir (46). Bu nanoparçacıklar yüksek enerji ve düşük enerji yaklaşımı olarak sınıflandırılan çeşitli metotlarla üretilmektedirler. Yüksek enerjili metot, makroskopik fazları ve damlacıkları parçalayan mekanik kuvvetleri içermektedir (49). Yüksek enerjili metotlara yüksek basınçlı homojenizasyon, ultrason, yüksek hızlı-rotor araçlar örnek olarak verilebilir (50). Düşük enerjili metot ise özel kompozisyonlu sistemlerde veya çevresel koşullarda spontan olarak emülsiyonların oluşmasının sağlanmasıdır. Düşük enerjili metotlara PIT metodu (faz inversiyon sıcaklığı), PIC metodu (faz inversiyon Bileşimi), CPI metodu (Yıkımsal inversiyon), TPI metodu (Transisyonel faz inversiyonu) örnek olarak

verilebilir (49). Nanoemülsiyonlar balık yağı ve lipofilik vitaminler gibi suda çözünmeyen gıda bileşenlerinin gastrointestinal sistemde emilerek biyoaktivitelerini gösterebilmeleri açısından iyi bir taşıyıcı ortamdır. Nanoemülsiyonlar çok düşük konsantrasyonlarda daha viskoz özellikte olduklarından daha az yağlı gıdaların üretilmesini mümkün kılmaktadır (42).

Nanotüp olarak üzerinde en çok çalışılan karbon nanotüpler, çok yüksek en-boy oranı ve elastik katsayısına sahip tek atom katlı nanotüp (SWCNT) ya da çok katlı nanotüpten (MWCNT) meydana gelmektedir (18). Son yıllarda, süt proteini laktalbuminin hidroliziyle oluşan; besinlerin, katkıların ve ilaçların nanoenkapsülasyonunda doğal taşıyıcı olarak kullanılabilen kendiliğinden dizilimli nanotüpler geliştirilmiştir (15). Amerika'da Georgia Tech.'te yapılan bir çalışmada modifiye edilen karbon tüpler, biyosensör olarak gıda ve içeceklerdeki mikroorganizmaların, toksik maddelerin ve bozulmanın tespitinde kullanılmıştır (24). Ambalaj malzemelerinde de kullanılabilen nanotüplerin, güçlü antimikrobiyel etki gösterdikleri ve *E. coli*'nin nanotüplerle direk temasta zarar gördüğü bildirilmiştir (2).

Nanoteknoloji, teknolojinin gelişmesiyle artış gösteren taklit ve taşıma ortaya çıkarılmasında ve sağlığa zararlı maddelerin tespitinde yeni uygulamalar sunmaktadır: 2008 yılında, Çin'de süt ürünlerindeki melamin bulaşısının binlerce kişinin özellikle çocukların hastalandığını gösteren raporlar yayınlamıştır (51). Bu konu üzerine yapılan çalışmalar, çeşitli gıdalarda melamin tespitinin yapılmasını sağlamıştır. 2010 yılında Miami Üniversitesi'nde profesör Na Li ve çalışma arkadaşları altın nanopartiküller kullanarak sütteki melaminin hızlı ve kolay bir şekilde tespit etmişlerdir (51). Süte altın nanopartiküller eklendiğinde, melamin varsa karışımın rengi pembeleşmektedir. Malezya Üniversitesi'nde yapılan çalışmaya göre ise tavuk ve et köftelerde domuz eti hilesini ortaya çıkarmada yine aynı yöntemle altın nanopartiküllerden yararlanılmıştır (52).

Clemson Üniversitesi'nde yapılan bir çalışmada tavuklardaki patojenlere yönelik antibiyotiklere alternatif olarak tavuk yemine eklenen nanopartiküller geliştirilmiştir (6, 53) Yapay hücre olarak kurgulanan bu nanopartiküller yeme eklenerek tavuk tarafından tüketilmesi sağlanmıştır. Tavuk içine yemle giren bu yapay hücreleri gerçek hücre olarak algılayan birkaç patojen, bunlara bağlanarak tavuğun sindirim sisteminden boşaltılmakta ve böylece tavuk insan tüketimi için daha sağlıklı ve daha güvenli hale gelmektedir (6). Benzer şekilde, 2008'de yapılan bir çalışmada hayvanların gastrointestinal sistemlerindeki gıda kaynaklı patojenleri uzaklaştırmak için gıda

aracılığıyla alınabilen ve *E. coli*'ye bağlanabilen nanopartiküller geliştirilmiştir (54).

Kaliforniya'da bir yağ işletmesi, nanoboyutlu taneciklerin yüzey alanlarının geniş olmasından yola çıkarak oluşturdukları kızartma yağına eklenebilen nanogözenekli seramik tanecikler ile yağın kullanılabilirliğinin süresini uzatırken, kısa bir kızartma süresi içinde daha az miktarda yağ ile gevrek yapıda patatesler elde etmişlerdir. İsrail'de bir firma ise yağda çözünemeyen vitaminlerin, minerallerin ve fitokimyasalların enkapsüle edildiği nanodamları kullanarak ürettikleri yağ ile günlük tüketimlerde bile vitaminleri alınabilir duruma getirmiştir (6).

NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALARIN AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

Nanoteknoloji gibi yeni bir teknolojinin uzun süreli etkisini tahmin edebilmek oldukça zordur (55). Nanoteknoloji, gıda kalitesi ve güvenliğinin iyileştirilmesinden tarımsal girdilerin azaltılmasına, gıda prosesinin geliştirilmesinden beslenmeye kadar pek çok katkı sunmaktadır. Nanoteknolojik ürünler, hem insanlar tarafından kullanılmaları ve tüketilmeleri sonucunda hem de çevre açısından yeni riskler oluşturmaktadır (54). Büyük moleküllere göre kimyasal olarak daha reaktif olmaları, büyük hücrelere nazaran vücuda daha fazla erişim göstermeleri, biyoyararlılıklarının fazlalığının istenmeyen toksik etkileri artırması, immün sistemin tepkisini olumsuz yönde etkilemeleri ve patolojik etkilerin daha uzun süre görülmesi bu risklerin temel sebeplerindendir (44).

Nanopartiküllerin toksisitesi, biyolojik birikim, bilginin ortaya koyulmasındaki koşullar, sindirim riskleri gibi temel risk değerlendirme faktörleri hakkındaki bilimsel bilginin yetersizliği büyük bir endişe oluşturmaktadır (54).

Malzemelerin nano boyutlandırması pek çok fayda sunarken, aynı zamanda yiyecek ve içecek tüketimi ile tüketicilerin bazı çözünemeyen ve muhtemelen biyokalıcı nanopartiküllere maruz kalmasına sebep olmaktadır (56). Yayınlanan raporlarda bu materyallerin endotel hücreleri (kan damarı hücreleri), pulmoner epiteli (akciğer dokusu), bağırsak epiteli, alveoler makrofajlar (lenfoid hücre grubu), diğer makrofajlar, sinir hücreleri ve diğer hücreler tarafından alındığı belirtilmiştir. Aynı zamanda, Crohn hastalığı da dâhil olmak üzere mide-bağırsak yolu iltihaplarının ve artan bağışıklık sistemi bozukluklarının nanomateryal ile ilişkili olabileceği ileri sürülmektedir (44).

Nanomateryaller, kan yolu ile akciğerler üzerinden diğer hayati organlara (8) hatta merkezi sinir sistemine kolaylıkla ulaşabileceklerinden Parkinson

ve Alzheimer hastalıklarına sebep olabilecekleri bildirilmektedir (44). 70 nm'den daha küçük olan partiküllerin hücre çekirdeğine girebilecekleri ve hatta DNA replikasyonu ve transkripsiyonu bozukluklarına neden olabilecekleri ile ilgili endişeler dile getirilmektedir (44).

Oluşabilecek bu risklere her ülke farklı şekilde tepki göstermektedir. Japonya, Güney Kore ve Avrupa Birliği ülkelerinin aralarında bulunduğu ülkeler, risklerdeki belirsizliklerin veya veri eksikliklerinin düzenleyici faaliyetlerin yürütülmesinde başarılı olamayacağı görüşünde olan bir yaklaşıma sahiptirler. Amerika ve diğer gelişmiş ekonomiye sahip ülkeler ise son ürünlerdeki risk düzenlemelerini yaparken mevcut bilgilerin kullanılmasını ve teknolojiye potansiyeli ön plana çıkarmayı önermektedirler (54).

Nanoteknolojiye bağlı pek çok muhtemel risk mevcut sistemlerle kontrol ediliyor olsa da, bilgi yetersizliğinin bulunduğu pek çok noktaya değinilmektedir (56). Bunlara bakılacak olursa:

-Açık, amaca uygun bir nanoteknoloji veya nanomateryal tanımlamasına ihtiyaç vardır.

-Kompleks gıda matrislerinde yer alan nanomateryallerin tespiti ve tanımlanması için doğrulama metotları bulunmamaktadır.

-Nanomalzemenin güvenliği üzerindeki toksikolojik araştırmalar henüz gelişim evresinde bile değildir.

-FSA (Gıda Güvenliği Ajansı) tarafından yapılan risk değerlendirmeleri henüz yeterli değildir.

-Gıdalarla alınan nanopartiküllerin sindiriminin uzun dönemli sağlık sonuçları hala bilinmemektedir (56).

Yetkili kuruluşlar tarafından yapılan bir uyarı ya da yeni bir FDA denemesi olmadan yüzden fazla gıda ürününde, gıda paketleme ve gıda ile temas eden materyalde nanoteknoloji kullanımı söz konusudur (2).

Nanoteknoloji alanında gerçekleştirilen pek çok önemli panellerdeki genel eğilim, nanoteknolojik risk değerlendirmelerinin yapılmasına yöneliktir. İngiltere Lordlar Kamarası Bilim ve Teknoloji Komitesi, tanımlama metotları ve risk analizindeki yatırım araştırmalarıyla desteklenen metotları kullanarak, ürün ticarileştirilmeden önce yapılacak bir değerlendirme önermektedir. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi ise, nanogıda uygulamalarındaki riskler hakkındaki sınırlı bilgilere rağmen geleneksel risk değerlendirmelerinin kullanılmasını desteklemektedir (54).

SONUÇ

Yeni teknolojik gelişmelere bakıldığında, çağımızın en önemli bilimsel araştırma ve teknolojik uygulaması olarak gösterilen bu teknolojinin tüm

gıda zinciri için oldukça fazla yararlarının olduğu görülmektedir. Nanoteknolojinin gıda alanına yönelik uygulamaları ve bu alandaki literatür çalışmalarının sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

Küresel gıda marketi ve ilgili alanlarda mevcut nanoteknoloji uygulamalarının envanteri, "Project on Emerging Nanotechnologies" ve "Global New Products Database"e ait internet sayfalarında mevcuttur. Tüketiciler bu veritabanı ile nanoteknolojik ürünlerdeki en son gelişmeleri takip edebilmektedirler.

Nanogıdaların ya da nanoyapılı materyallerle temas eden ürünlerin tüketimi, gıda güvenliği açısından sorgulanmalıdır. Gerekli ulusal ve uluslararası yasal düzenleme çalışmalarının artırılması bu ürünlerin biyogüvenliğine dair endişelerinin giderilmesi açısından oldukça büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

1. EFSA, 2013. <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/nanotechnology.htm>.
2. Sekhon, BS. 2010. Food Nanotechnology: An overview. *Nanotechnol Sci Appl*, 3: 1-15.
3. Dingman, J. 2008. Nanotechnology: Its Impact on Food Safety. *J Environ Health*, 70 (6) : 47-50.
4. Weiss J, Gibis M. 2013. Nanotechnology in the Food Industry. *Ernaehrungs Umschau International*, 4: 44-51.
5. Mohammad AW, Lau CH, Zaharim A, Omar MZ. 2012. Elements of Nanotechnology Education in Engineering Curriculum Worldwide. *Procedia Soc Behav Sci*, 60: 405-412.
6. Jones A, Nye J, Greenberg A. 2011. Nanotechnology in Agriculture and Food Technology. <http://ice.chem.wisc.edu/NanoDecisions/PDF/Agriculture.pdf> (Accessed: 17. 12. 2013).
7. Food Standards Agency, 2008. A review of potential implications of nanotechnologies for regulations and risk assessment in relation to food (Accessed: 13. 01. 2014).
8. Sahoo SK, Parveen S, Panda JJ. 2007. The present and future of nanotechnology in human health care. *Nanomedicine*, 3 (2007), 20-31.
9. Anon, 2014. http://en.wikipedia.org/wiki/K._Eric_Drexler.
10. Schnettler B, Crisostomo G, Mora M, Lobos G, Miranda H, Grunert KG. 2013. Acceptance of nanotechnology applications and satisfaction with food-related life in southern Chile. *Food Sci Technol*, 34(1): 157-163.
11. Helal NAS. 2013. Nanotechnology in Agriculture: A Review. *Agriculture & Forestry*, 59 (1): 117-142.
12. Tarhan Ö, Gökmen V, Harsa Ş. 2010. Nanoteknolojinin Gıda Bilim ve Teknolojisi Alanındaki Uygulamaları. *GIDA* 35 (3): 219-225.
13. Anon, 2011. Standart Dergisi. <http://www.isobelgesiizmir.com/Gida-Ambalajlari-ve-Nanoteknoloji-52-t.html>.
14. Khan A, Huq T, Khan RA, Riedl B, Lacroix M. 2013. Nanocellulose-Based Composites and Bioactive Agents for Food Packaging, *Crit Rev Food Sci Nutr*, 54:2, 163-174.
15. Chaudhry Q, Scotter M, Blackburn J, Ross B, Boxall A, Castle L, Aitken R, Watkins R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Addit Contam*, 25(3): 241-258.
16. Brody AL, Bugusu B, Han JH, Sand CK, Mchugh TH. 2008. Innovative Food Packaging Solutions. *J Food Sci*, Vol. 73 (8): 107-116.
17. Anon, 2014. http://www.army.mil/article/5051/NSRDEC_student_hires_showcase_work/ (Accessed: 29. 03. 2014).
18. Azeredo, HMC. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res Int*, 42: 1240-1253.
19. Silvestre C, and Duraccio D. 2011. Verpackung von Lebensmittel, 8 / 9 September 2011, Italy. http://vorstand.sgluc.ch/110908-05_duraccio.pdf (Accessed 22. 12. 2013).
20. Azeredo HMC. 2013. Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends Food Sci Tech*, 30 (2013): 56-69.
21. Mangalassary S, 2012. Antimicrobial Food Packaging to Enhance Food Safety: Current Developments and Future Challenges. *J Food Process Technol*, 3:5.
22. Othman SH, Salam NRA, Zainal N, Basha RK, Talib RA. 2014. Antimicrobial Activity of TiO₂ Nanoparticle-Coated Film for Potential Food Packaging Applications. *Int J Photoenergy*, p.1-6
23. Polat S, Fenercioğlu. 2014. Gıda Ambalajlamasında Nanoteknoloji Uygulamaları: İnorganik Nanopartiküllerin Kullanımı. *GIDA* (2014) 39 (3): 187-194.
24. Qureshi MA, Karthikeyan S, Karthikeyan P, Khan PA, Uprit S, Mishra UK. 2012. Application of nanotechnology in food and dairy processing: An overview. *Pak J Food Sci*, 22(1): 23-31.
25. Gök V, Batu A, Telli R, 2006. Akıllı Paketleme Teknolojisi, 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs, Bolu, Türkiye, 45-48.
26. Kokangül G, Fenercioğlu H. 2012. *Gıda Endüstrisinde Akıllı Ambalaj Kullanımı*. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7 (2): 31-43.
27. Dursun S, Erkan N, Yeşiltaş M. 2010. Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları. *J FisheriesSciences.com*, 4(1): 50-77.

28. Yada R, Parr-Vasquez C, Carlander D, Chen H. 2010. Food "nano"-applications: ensuring broad social benefits. Report of Technical Round Table Sessions, Nanoagri, June 20-25 2010, Sao Pedro, Brazil.
29. Anon, 2014. Nano ink indicates safety breach in food packaging. <http://www.foodproductiondaily.com/Safety-Regulation/Nano-ink-indicates-safety-breach-in-food-packaging> (Accessed: 17. 12. 2013).
30. Anon, 2014. <http://everythingpackaged.com/?p=218>.
31. Avérous L, Pollet E (eds). 2012. Biodegradable Polymers. Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology, p. : 13-39.
32. Farhang B. 2009. Nanotechnology and applications in food safety. In: Global issues in food science and technology, Barbosa-Canovas, G (chief ed), Academic Press, pp. 401-410.
33. Joseph T, Morrison M. 2006. Nanotechnology in Agriculture and Food, A Nanoforum Report, Available at: www.nanoforum.org.
34. Weiss J, Takhistov P, McClements DJ. 2006. Functional Materials in Food Nanotechnology. *J Food Sci*, 71 (9), 107-116.
35. The European Parliament and The Council Of The EU, 2011. Regulation 1169/2011. (Accessed: 12. 03. 2014).
36. USDA 2014. http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/NEW%20EU%20FOOD%20LABELING%20RULES%20PUBLISHED_Brussels%20USEU_EU-27_1-12-2012.pdf (Accessed: 15. 01. 2014).
37. Petkova GA, Záruba K, Pavel_vátora P, Král V. 2012. Gold and silver nanoparticles for biomolecule immobilization and enzymatic catalysis. *Nanoscale Res Lett*, 7 (287): 1-10.
38. Liu W, Wang L, Jiang R. 2012. Specific Enzyme Immobilization Approaches and Their Application with Nanomaterials. *Top Catal* (2012) 55:1146-1156.
39. Fathi M, Martin A, McClements DJ. 2014. Nanoencapsulation of Food Ingredients using Carbohydrate Based Delivery Systems. *Trends Food Sci Tech*, 2014: 1-51.
40. Danny D. Meetoo. 2011. Nanotechnology and the food sector: From the farm to the table. *Emir. J. Food Agric*, 23 (5): 387-403.
41. Bouwmeester H, Dekkers S, Noordam MY, Hagens WI, Bulder AS, Heer C, Voorde SECG, Wijnhoven SWP, Marvin HJP, Sips AJAM. 2009. Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production. *Regul Toxicol Pharm*, 53: 52-62.
42. Gökmen S, Palamutoğlu R, Sariçoban C, 2012. Gıda Endüstrisinde Enkapsülasyon uygulamaları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1): 36-50.
43. Koç M, Sakin M, Kaymak-Ertekin F. 2010. Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Pamukkale J Eng Sci*, 16(1): 77-86.
44. Momin JK, Jayakumar C, Prajapati JB. 2013. Potential of nanotechnology in functional foods. *Emir J Food Agric*, 25 (1): 10-19.
45. Scrinis G, Lyons K. 2013. Nano Functional Foods: Nanotechnology, Nutritional Engineering and Nutritionally Reductive Food Marketing. *Innovation in Healthy and Functional Foods*, Ghosh D (chief ed), CRC Press, USA, pp. 547-552.
46. Fathi M, Mozafari MR and Mohebbi M. 2012. Nanoencapsulation of food ingredients using lipid based delivery systems: Review. *Trends Food Sci Tech*, 23 (2012): 13-27.
47. The Government of the Hong Kong Special Administrative Region. 2010. Nanotechnology and Food Safety. Risk Assessment Studies Report No. 41.
48. Brehm-Stecher BF. 2009. Food Nanotechnology. *Manuf Confect*, p. 37-50.
49. Herrera M. 2012. Nano and Micro Food Emulsions. Analytical Techniques for Studying the Physical Properties of Lipid Emulsions, Springer, p. 7-14.
50. Silva HD, Cerqueira MA, Vicente AA. 2012. Nanoemulsions for Food Applications: Development and Characterization. Review. *Food Bioprocess Technol* 5: 854-867.
51. Wei F, Lam R, Cheng S, Lu S, Ho D, Li N. 2010. Rapid detection of melamine in whole milk mediated by unmodified gold nanoparticles. *Appl Phys Lett*, 96 (133702).
52. Sonawane SK, Arya SS, LeBlanc JG, Jha N. 2014. Use of Nanomaterials in the Detection of Food Contaminants. *Eur J Nutr Food Safety*, 4(4): 301-317.
53. Tzeng J, 2014. Intelligent Chicken Feed. Clemson Public Service Activities. http://www.clemson.edu/public/psatv/ag/intelligent_chicken_feed.html (Accessed: 25.12. 2013).
54. Gruère G, Narrod C, Abbott L. 2011. Agriculture, Food, and Water Nanotechnologies for the Poor: Opportunities and Constraints. IFPRI Policy Brief 19.
55. Moraru C, Huang Q, Takhistov P, Dogan H, Kokini J. 2009. Food Nanotechnology: Current Developments and Future Prospects. IUFoST World Congress Book, p. 369-399.
56. Chaudhry Q, Castle L, 2011. Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries. *Trends Food Sci Tech*, 22: 595-603.

GIDALARDA BULUNAN SUYUN FİZİKOKİMYASAL DURUMU ve SORPSİYON İZOTERMLERİ

Elif Aykın, Sultan Arslan, A. Nur Durak, Mustafa Erbaş*

Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

Geliş tarihi / Received: 05.06.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 01.09.2014

Kabul tarihi / Accepted: 04.09.2014

Özet

Gıdaların su içeriği ile fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik stabiliteleri arasında önemli bir ilişki vardır. Gıdaların su tutma özellikleri kendi yapılarındaki heterojenlik nedeniyle birbirinden farklı ve her biri kendi içinde karakteristiktir. Sabit sıcaklıkta çevre nispi neminin değişimi veya sabit nemde çevre sıcaklığının değişimi, gıda ve su arasındaki ilişkiyi etkiler. Sorpsiyon izotermi bu ilişkinin açıklanmasında kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Sabit sıcaklıkta gıdanın su içeriğinin su aktivitesine karşı gösterilmesi ile elde edilen grafiğe sorpsiyon izotermi denir ($m=f(a_w)_T$). Bu çalışmada; gıdalarda bulunan suyun fizikokimyasal durumunun açıklanması, sorpsiyon izotermelerinin tanımlanması ve su aktivitesi ve izotermeler üzerine etkili faktörlerin derlenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Gıda, su aktivitesi, sorpsiyon izotermi, histerisiz, amorf yapı

PHYSIOCHEMICAL STATE of WATER in FOOD and SORPTION ISOTHERMS

Abstract

There is an important relationship between the water content of the food and its physical, chemical and microbiological stability. Water holding properties of foods are different from each other and in itself characteristics due to heterogeneity in food structure. The change of ambient relative humidity at a constant temperature or the change of ambient temperature at a constant humidity affects the relationship between food and water. Sorption isotherms are one of the important methods used in understanding of this relationship. The graph obtained by the water content of the food versus water activity, is called sorption isotherm ($m=f(a_w)_T$). In this study; it was aimed to explain the physicochemical state of water in foods, describe sorption isotherms and discuss the factors affecting on water activity and isotherms.

Keywords: Food, water activity, sorption isotherm, hysteresis, amorphous structure.

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ erbas@akdeniz.edu.tr,

☎ (+90) 242 3106575,

☎ (+90) 242 2274564

GİRİŞ

Gıdanın bileşiminde çok farklı oranlarda (%1-99) bulunabilen su; gıdanın kalitesini, duyuşal özelliklerini ve güvenliğini fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik yollarla etkileyen en önemli bileşendir (1, 2). Su ve gıda arasındaki fizikokimyasal ilişkiyi anlamak gıdanın işleme, paketlenme ve depolanma süreçlerinin uygun bir şekilde yapılması ve kalite stabilitesinin sağlanması bakımından önemlidir (3).

Kapalı bir sistem atmosferinin sabit sıcaklıkta tutuğu nem miktarının, tutabileceği nem miktarına oranı nispi nem (%RH) olarak tanımlanmaktadır. Sistemdeki kütle transferinin yönünü gıdadaki suyun ve çevre atmosferindeki su buharının kimyasal potansiyeli ($\mu = \mu^0 + RT \ln a_w$) belirler. İki sistem arasında kütle değişiminin yürütücü kuvveti olarak tanımlanan ve standart kimyasal potansiyel (μ^0), ideal gaz sabiti (R), sıcaklık (T) ve su aktivitesi (a_w) değerlerine bağılı olarak hesap edilen kimyasal potansiyeller eşitlendiğinde ise, gıda ve çevre atmosferi arasında dinamik bir su buharı dengesi kurulur. Kurulan bu denge durumundaki gıdanın su içeriğine denge nem içeriği (ERH) denir. Gıdanın yapısındaki suyun buhar basıncının (p) aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncına (p^0) oranı olarak tanımlanan su aktivitesi ($a_w = p/p^0$), aynı zamanda denge nem içeriğinin 100'e oranı ($a_w = ERH/100$) olarak da hesaplanabilmektedir. Su aktivitesi değeri, suyun fizikokimyasal ve termodinamik özelliklerini de içeren bir parametre olduğundan su içeriğine (% m) göre gıda işleme ve depolama süreçlerinde daha belirleyici bir parametredir (4-6).

Gıdaların su içerikleri işleme ve kalite stabilitesi hakkında önemli bilgiler vermez iken, su aktivitesi önemli bilgiler verebilmektedir. Gıdaların su içerikleri %50 kadar olsa dahi su aktiviteleri 0.90'dan büyük olabilmektedir. Gıdalar su aktivitelerine göre nemli gıdalar ($a_w > 0.92$, peynir), yarı nemli gıdalar ($0.62 < a_w < 0.92$ tahıl taneleri) ve kuru gıdalar ($a_w < 0.62$, kahvaltılık tahıllar) olarak gruplandırılmaktadır (7).

Su Aktivitesine Etki Eden Faktörler

Genel olarak su aktivitesi üzerine; aktif uçlar, koligatif özellikler, yüzey etkileşimleri ve kapillerite etkili olmaktadır.

Tek tabaka suyu, çoklu tabaka suyu ve kapiler su olmak üzere üç farklı fizikokimyasal özellikte olan su, gıdadaki serbest suyu oluşturur ve su aktivitesine neden olur. Birçok kimyasal, biyokimyasal ve

mikrobiyolojik reaksiyonlar bu serbest su içeriğinde gerçekleşir (8-11). Gıdalardaki bağılı su ise; hidrojen bağı yapma kapasitesinin tamamını makromoleküllerin iç yüzeylerindeki hidrofilik gruplarla yapmış ve bu makromoleküller tarafından tuzaklanmış su olarak tanımlanmaktadır. Bağılı su tüm hidrojen bağlarını makromoleküllerle yaptığı ve tuzaklandığı için su aktivitesine neden olamamaktadır (2, 8).

Saf bir çözücünün içerisine çözücü ile kimyasal reaksiyona girmeyen ve çözünen bir madde ilave edildiğinde, çözücünün bazı fizikokimyasal özellikleri çözünen maddenin molekül ağırlığına, molekül sayısına ve iyonlaşma durumuna bağılı olarak değişir. Çözücünün kaynama noktasının yükselmesini ve buhar basıncının düşmesini de kapsayan bu değişimlere neden olan fizikokimyasal etkiler koligatif özellikler olarak tanımlanır (12). Saf sudaki bir su molekülünün buhar fazına geçebilmesi için diğer su molekülleri ile birlikte kalmasını sağlayan hidrojen bağlarından kurtulması gerekir. Bunun için gerekli olan enerji, buharlaşma entalpisi olarak tanımlanır. Su ve gıda bileşenleri arasındaki etkileşimler buhar fazına geçen su moleküllerinin sayısında bir azalmaya, dolayısıyla buhar basıncında da bir düşmeye neden olur. Su aktivitesinin tanımı gereği buhar basıncı düşüşüne neden olan bu durum su aktivitesini azaltıcı yönde etki eder. Raoult yasasına göre; suyun ve çözünen bileşenlerin mol sayılarına bağılı olarak gıdaların su aktivitesi [$a_w = \gamma (n_{su}/n_{su} + \sum n_{\text{çözünen}})$] hesap edilebilmektedir. Sistemin ideallığı gama (γ) sabitince temsil edilir ve bu sabit ancak deneysel olarak ölçülebilen gerçek su aktivitesi ile hesap edilen su aktivitesi arasında 1'den küçük bir oran olarak temsil edilir (13). Gıda sistemlerinde deneysel olarak ölçülen ve hesap edilen su aktivitesi değerleri arasındaki sapmalar çok küçük olduğu için γ sabitinin değeri 1 olarak kabul edilir (7).

Su, şeker gibi katıları hidrojen bağı yapma kapasitesi ile çözerken; tuzları ise yüksek dielektrik kapasitesi (25 °C, $\epsilon=78$) sayesinde çözer. Tuzlar ve şekerler gibi çözünen bileşenler ile suyun etkileşimi hidrasyon olarak tanımlanır ve bu suya hidrasyon suyu denir.

Polisakkaritler ve proteinler gibi makromoleküller hidrofilik uçlar içerdiği için, su ile hidrasyon oluştururlar. Lipit gibi hidrofobik uçlar içeren bileşikler de suyun hareketliliğini kısıtlayarak suyun hidrofobik bileşenlerden belli bir uzaklıkta ve düzende durmasını sağlarlar. Buna da hidrofobik

hidrasyon denir. Hidrofilik ve hidrofobik etkileşimlerde bulunan suyun fizikokimyasal özellikleri saf suyun özelliklerinden farklıdır.

Gıdalarda bulunan su; içerisindeki çözünen ve çözünmeyen gıda bileşenleri ile sürekli bir etkileşim halindedir. Bu etkileşimlerin sonucu olarak da gıdadaki suyun buhar fazına geçebilmesi için, saf suya göre daha fazla enerji gerekli olmaktadır. Bu yüksek enerji gereksinimi, buhar fazındaki molekül sayısının azalması nedeniyle su aktivitesini düşürücü bir etki yapmaktadır. Bu etki, düşük su aktivitesi değerlerinde daha büyük olmaktadır (11).

Gıdalardaki kapilleritenin su aktivitesini düşürücü etkisi Kelvin eşitliği ($a_w = e^{-2\gamma(\cos\theta)/V_s/rRT}$) ile tahmin edilebilmektedir. Bu eşitlikte γ çözeltinin yüzey gerilimi, θ cidar ile sıvı yüzeyi arasındaki değme açısını, V_s sıvının molar hacimi ve r kapiller sistemin yarıçapını temsil etmektedir. Kelvin eşitliğine göre kapiller sistemim yarıçapının küçülmesi su aktivitesini azaltıcı bir etki göstermektedir. Gıdanın tipine ve işlenme özelliklerine göre değişmekle birlikte, gıdanın içerdiği küçük boşlukların ve kapiller sistem yarıçapının, 0.1 ila 300µm arasında olduğu bildirilmiştir (7, 12).

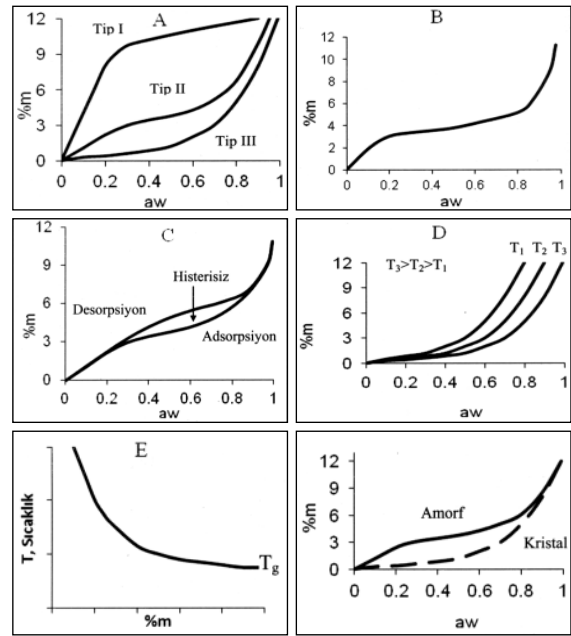
Su aktivitesini etkilemiş mekanizmaları yukarıda bahsedilmiş olan; aktif uçlar, koligatif etki, yüzey etkileşimleri ve kapillerite gıda herhangi bir su içeriğinde iken etkili olur ve bunların toplam etkileri ancak nem sorpsiyon izotermeleri ile ölçülebilir.

Sorpsiyon İzotermeleri

Sorpsiyon izotermeleri, sabit sıcaklıkta gıdanın içerdiği su miktarının gıdanın su aktivitesine karşı grafik edilmesiyle ($m = f(a_w)T$) belirlenir. Gıdalar sahip oldukları farklı su içerikleri, fiziksel yapıları ve bileşenleri nedeniyle farklı su aktivitesi değerlerine sahiptir. Bu nedenle, gıdaların nem sorpsiyon izotermeleri belli gruplarda toplanabilmesine rağmen, her gıda için kendisine özgüdür (14-18).

Sorpsiyon izotermeleri Bruner-Emmet-Teller (BET) tarafından beş tip olarak tanımlanmış olup, bunlardan ilk üç tipi belli grup organik materyalleri temsil ederken, son iki tip ise ilk üç tip izotermi karışık durumlarını temsil etmektedir (19, 20). Şekil 1A'da organik materyallerin gösterdiği Tip I, Tip II ve Tip III sorpsiyon izotermeleri gösterilmiştir.

Bunlardan Tip I olarak tanımlanan Langmuir izotermi, tipik bir kekleşmeyi önleyici yani antikek materyal izotermidir. Antikek materyaller, aktif uçlarına suyu yüksek bir enerjiyle bağlarlar. Ayrıca, bu materyallerde yüzeyden katının içerisine uzun kapiller sistemler bulunur ve bu sistemler



Şekil 1. Sorpsiyon izotermi ve camısı geçiş sıcaklığı grafikleri (7)

suju katının derinliklerine iletirken şişerek kapanmazlar. Yüzeydeki ve içteki tüm aktif uçlar ve kapiller sistem su ile dolduktan sonra su aktivitesi ancak yükselmeye başlar.

Çoğu gıdalar Şekil 1B'de gösterilmiş olan Tip II (sigmoidal, S tipi) izotermi gösterirler. Bu izoterm koligatif etki, kapiller etki ve yüzey su etkileşimlerinin ortak sonucu olarak gerçekleşir. Tip II izotermi birincisi 0.2–0.4 ve ikincisi ise 0.7–0.8 su aktivitesi değerleri arasında olabilen iki bükülme göstererek karakterize olur. Bükülmelerin büyüklüğü fizikokimyasal etkileşimlerin büyüklüğüne bağlıdır (21, 22).

Tip III izotermi (J tipi), şekerler ve tuzlar gibi saf kristal katıların sorpsiyon izotermi sırasında oluşur (23). Şeker gibi kristal katıların sorpsiyon izotermelerinde çözünmeden önce az miktardaki su kazancına karşı büyük bir su aktivitesi değişimi olduğu, kristal çözünmeye başladıktan sonra ise (a_w 0.75) büyük su kazançlarının küçük su aktivitesi değişimlerine neden olduğu belirlenmiştir (24). Kristal katının ortam atmosferinden nem çekerek erimeye karşı yüksek ilgi gösterdiği bu noktaya sıvılaşıma noktası (*deliquescent point*) denir. Bu tip (J) izotermi oluşmasından kristalin yüzeyindeki hidroksil grubu sorumlu olduğundan, şekerler öğütülerek pudra şekeri gibi bir ürüne dönüştürüldüğünde yüzeydeki hidroksil grubu sayısı arttığı için düşük a_w değerinde de su içeriği artar (17).

Tip IV izotermi su seven katıların maksimum hidrasyona ulaşmaya kadar gösterdikleri izotermi tanımlarken, Tip V ise izotermi çoklu tabaka izotermi olarak tanımlanır (25). Bahsedilen beş izoterm tipine ilave olarak bazı anormal durumlar da oluşabilir. Bir amorf katı kristalize olabilir. Bu yeniden kristalizasyon birkaç ay alabilir. Dolayısıyla bir amorf katının izotermi Tip II tipi olabilirken, aynı katının kristal formu Tip III tipi izoterm gösterebilir.

Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Histerisiz

Sorpsiyon izotermi, kuru gıdaların adsorpsiyon veya yaş gıdaların desorpsiyon izotermi olarak iki şekilde belirlenebilmektedir. Aynı gıdanın adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi çoğunlukla aynı yolu izlemezler ve Şekil 1C'de gösterildiği gibi aralarında bir açıklık oluşturarak farklı izotermi şeklinde gerçekleşirler. Bu olay histerisiz olarak tanımlanır. Histerisiz, bir termodinamik dengeye ulaşılmadığının göstergesidir. Gıda, aynı su aktivitesi değerinde desorpsiyon işlemi adsorpsiyon işlemine göre daha yüksek su içeriğine sahip olabilir. Gerçekte termodinamik olarak aynı gıdanın aynı su aktivitesi değerinde oluşması beklenmeyen histerisizin, oluşmasının birkaç nedeni olup, histerisizler bu nedenlerin ortak sonucu olarak gerçekleşirler (26).

Histerisizin önemli bir bölümü kapiller yapıdan kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyonda kapiller sistem su buharının hareketliliği ile içten dolarak kapanırken, desorpsiyonda ise kapiller sistemin ağız kısmından su uzaklaşmaktadır. Bu da histerisizin önemli nedenlerinden birini oluşturmaktadır (18, 27).

Kapiller sistemde bulunan suyun yüzey gerilimi ve değme açısı adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinde farklıdır. Desorpsiyon işlemi suyun yüzey gerilimi çözülmüş bileşenler nedeniyle daha yüksektir ve buharlaşması da daha zordur. Bu nedenle, gıda aynı a_w değerinde adsorpsiyona göre desorpsiyon işlemi daha yüksek miktarda su tutar. Değme açısı da desorpsiyon işlemi daha küçüktür. Bu da su moleküllerinin ayrılmasını zorlaştırarak aynı a_w 'de daha yüksek su içeriğinin oluşmasına neden olmaktadır. Yani kapiller sistem ve yüzey gerilimi Kelvin eşitliği ile ilişkili olarak histerisizi de açıklamaktadır (28).

Makromoleküller de histerisiz oluşmasına neden olmaktadır. Bir gıda polimeri (protein, nişasta, vb.) adsorpsiyon sırasında kuru olduğundan ve bükülmeler nedeniyle aktif uçları gizli kaldığından

su ile etkileşime giremez iken, desorpsiyon sırasında polimerin aktif uçları su ile tamamen etkileşimde bulunduğundan suyun uzaklaşmasını engellemekte ve bu yolla histerisize katkı sağlamaktadır (21, 29).

Camsı yapıdan plastik yapıya geçiş de histerisize neden olmaktadır. Camsı haldeki katılarda, moleküler hareketlilik düşük olduğu için adsorpsiyon yavaş gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak da dengeye ulaşma, düşük su aktivitesi değerinde daha uzun süre gerektirmektedir. Hâlbuki desorpsiyon işlemi plastik halden başlayarak, yüksek moleküler hareketlilik ile gerçekleşir. Bunun sonucu olarak da yüksek su aktivitesi değerinde dengeye çabuk ulaşılır. Dolayısıyla gıda camsı ve plastik geçiş bölgelerindeki su aktivitesi değerlerinde desorpsiyon işlemi daha yüksek su içeriğine sahip olmaktadır (7).

Şeker içeriği yüksek meyvelerin desorpsiyonu, kristal katıların desorpsiyonuna benzemektedir. Yüksek nem içeriği sağlayan bir su aktivitesinde şekerler aşırı doymuş veya meyve dokusunda yapısal değişiklikler oluşmuş olabilir. Her iki etken de histerisiz oluşmasına neden olabilir.

Bazı durumlarda histerisiz faydalı olabilmektedir. Örneğin yumuşak, nemli ve düşük a_w değerinde bir ürün arzu edildiğinde bunu desorpsiyon ile sağlamak, ürün aynı su aktivitesi değerinde daha fazla su içereceği için avantajlıdır. Ama unutulmamalıdır ki, histerisiz termodinamik bir dengenin oluşmadığı bir durumdur ve zamana bağlı olarak bu dengeye ulaşılacaktır. Bunun sonucu olarak da, aynı su içeriğinde daha yüksek bir su aktivitesi oluşturacaktır (7).

Ürün orijinal durumunda desorpsiyona alınırsa elde edilen izoterm, desorpsiyonu tam olarak temsil edebilir. Ancak, ürün önce kurutulup sonra aynı nem içeriğine getirilerek desorpsiyon işlemine alınırsa elde edilen izoterm adsorpsiyon izotermine dönüşür. Bu durumda orijinal desorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon izotermi arasında bir ara yol (histerisiz arasından bir yol) gerçekleşir. Bu kurutulmuş, pişirilmiş ve ekstrüde edilmiş gıdalar için gerçek izotermilerdir. Çünkü birçok gıda hazırlanırken orta derecede kurutulduktan sonra, ya yeniden nemlendirilirler ya da ileri derecede işlenirler.

Sorpsiyon İzotermine Sıcaklık ve Basıncın etkisi

Suyun bağlanma doğasının gereği olarak aynı a_w değerinde yüksek sıcaklıktaki izotermde daha az

su içeriği bulunur (30). Şekil 1D'de sorpsiyon izotermine sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. Çünkü yüksek sıcaklık hidrojen bağlarının oluşmasını zorlaştırmaktadır. Sıcaklığın sorpsiyon izotermine etkisi; Clasius-Clapeyron eşitliği ($dP/dT = \Delta H/TA^2$) ile hesaplanabilmektedir (31). Bu eşitlik gıdaların sorpsiyon izotermi için aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir.

$$\ln\left(\frac{a_{w2}}{a_{w1}}\right) = -\frac{Q_s}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Suyun bağlı bulunduğu yerden uzaklaşması için gerekli olan en düşük enerji seviyesini sorpsiyon isosterik ısı (Q_s) olarak tanımlanmaktadır. Sorpsiyon isosterik ısı, saf suyun sıvılaşma-buharlaşma entalpisini (ΔH) ve sorpsiyonu etkileyen diğer faktörleri de yemek içi gerekli olan enerjiler toplamını kapsar. Bu enerji değeri Clasius-Clapeyron eşitliği ile doğru bir şekilde tahmin edilebilmektedir (32, 33). Net sorpsiyon isosterik ısı ($Q_{s, net}$) ise, sorpsiyon isosterik ısı ile saf suyun faz değişim enerjisi arasındaki farkı ifade etmektedir. Sorpsiyon enerjisinin hesaplanması ile gıdadan uzaklaştırılması düşünülen su için gerekli enerji miktarı bulunabilmektedir (1, 34-36). Gıda maddelerinin adsorpsiyon sırasındaki enerji değişimi, küçük moleküllu şeker kristalleri içeren ürünler hariç ekzotermiktir. Bunun sonucu olarak da artan sıcaklık ile gıdalar daha az su tutarlar. Çünkü ekzotermik bir olayın gerçekleşmesi sıcaklık artışı ile zorlaşır. Yani ürün aynı a_w değerinde daha yüksek sıcaklıkta daha az su tutar (25). Bu durum Gibbs serbest enerji değişim denkleminde ($G = H - TS$) uygun olarak gelişir. Eğer Gibbs enerjisinin (G) değeri negatif ise bu reaksiyon kendiliğinden tersi durumda ise dışarıdan bir etki ile gerçekleşir (3, 12).

Küçük moleküllu şekerlerin kristallerinde bu durum tersinedir. Çünkü, yüksek sıcaklık şekerlerin çözünmesini kolaylaştırır. Kristalden kolayca ayrılan bir şeker moleküllu de kristal içerisinde bulunduğu duruma göre daha çok su tutar (25).

Gıdaların hem fiziksel yapılarındaki hem de kimyasal yapılarındaki farklılıklar nedenleriyle, her gıda için Q_s değerleri standart olarak hesaplanmamıştır. Bu değeri hesaplamak için, en az iki sıcaklıkta sorpsiyon izotermi belirlenmiş olmalıdır. Sıcaklığın tersine karşı ($1/T$, Kelvin) su aktivitesi değerlerinin doğal logaritması ($\ln a_w$) grafik edildiğinde sabit

nem içeriklerini gösteren doğrular elde edilir. Doğruların eğimleri Q_s/R oranına eşittir ve bu oran gıdanın su içeriği arttıkça sıfıra yaklaşır. Doğruların eğimlerinden Q_s değeri hesaplanabilir (36, 37). Sabit nem içeriğinde sıcaklığın değişimi orta derece nemli gıdalarda kuru veya yaş gıdalara göre daha büyük bir a_w değişimi oluşturur. Yukarıdaki eşitlik ile farklı sıcaklıklarda belirlenmiş sorpsiyon izoterminden yola çıkılarak, istenilen sıcaklık ve nem değerinin oluşturabileceği a_w değeri hesaplanabilir. Eğer herhangi bir a_w değerindeki ve nem içeriğindeki gıda hermetik olarak paketlenir ve daha yüksek sıcaklıkta taşınır veya depolanırsa, sisteme su ilavesi olmadan a_w değeri yükselir. Eğer bu yükseliş ile a_w değeri ürünün stabilitesi için önemli olan kritik a_w değerini geçerse sıcaklık yükselişi bir sorun oluşturabilmektedir. Ürün paketlenildiği sıcaklığa, tekrar alınır ve yeterince bekletilirse a_w tekrar düşer. Bu geri dönüş ancak ürün amorf kristal geçişi içermediği sürece mümkündür.

Basınç, etkisi düşük olsa da gıdaların su aktivitesini etkileyen bir faktördür. Termodinamik olarak sabit sıcaklıkta bir sistem üzerindeki basınç değiştiğinde, sistemin buhar basıncı bununla aynı yönde değişir. Denge durumunda sıvının kimyasal potansiyelinde herhangi bir değişiklik oluşmaz. Dolayısıyla sıvının kimyasal potansiyeli, buharın kimyasal potansiyeline eşit olur. Buna göre aynı gıdanın su aktivitesi, paketlenildiği ve bulunduğu basınca göre değişiklik gösterir. Örneğin; rakımı yüksek bölgelerde yani dış basıncın düşük olduğu bölgelerde üretildikten sonra rakımı düşük bölgelere pazarlanan paketlenmiş gıdalarda su aktivitesi artışı gerçekleşir. Bu durumda eğer a_w değerindeki artış ürün stabilitesi için kritik olan seviyeyi geçerse ürünün açısından risk oluşabilmektedir. Dış basınç (P_d) ile buhar basıncı (P_b) arasındaki ilişki molar hacim (V_L) ve sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir (12).

$$\ln\left(\frac{a_{w2}}{a_{w1}}\right) = \frac{V_L}{RT}(P_d - P_b)$$

Gıda Sistemlerinde Amorf Katıların Kristal Katılara Dönüşümleri Üzerine Suyun Etkisi

Gıdaların amorf veya kristal bir yapıda olması suyun fizikokimyasal durumuna ve dolayısıyla sorpsiyon izotermine etki etmektedir.

Moleküllerin üç boyutlu düzenlenmesiyle oluşmuş, kendini tekrar eden birimler içeren ve termodinamik olarak stabil olan katıya kristal denir. Kristallerin yüzeyi düzgün olup çok az boşluk içerir. Su, öncelikle kristallerin yüzeyinde bulunan hidrofilik gruplarla etkileşime girer. Bu nedenle farklı kristal özelliklerindeki katıların farklı sorpsiyon izotermeleri oluşmaktadır.

Moleküllerin bir düzensizlik içinde katılaşmasıyla oluşan yapıya ise amorf katı denir (38). Amorf katı, camsı ve plastik yapı olarak ikiye ayrılır. Camsı yapıda moleküller yüksek viskozite ve düşük hareketliliğe sahip olup yapı kırılmalıdır. Camsı yapıdan plastik yapıya geçiş, sıcaklık ve nem yükselişi ile artar (38-40). Bu geçişin başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir. Şekil 1E`de camsı geçiş sıcaklığının grafiği verilmiştir. Bu durumda iç viskozitenin gittikçe azalması yani moleküler hareketliliğin artması sonucu madde plastikleşir. Daha ileri durumlarda moleküller arası etkileşimin daha da artmasıyla madde sıvılaşma eğilimi kazanır ve üzerine bir kuvvet uygulandığında akışkanlık gösterir (41).

Bir çok gıda sıcaklık ve neme duyarlı yarı stabil (metastabil) amorf formdadır. Camsı ve plastik bir halde olabilen amorf yapılar arasındaki dönüşümü gösteren ve önemli bir fizikokimyasal parametre olan camsı geçiş sıcaklığı gıda güvenliği ve depolanma stabilitesi bakımından önemlidir (42). Nem difüzyon hızı camsı durumda ($T < T_g$), plastik duruma ($T > T_g$) göre son derece sınırlıdır. Bu nedenle eğer gıdanın depolanma sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığından düşükse gıda iyi bir şekilde depolanabilir (43, 44).

Gıda sistemlerinde su azlığı, camsı yapının oluşumunda önemli bir etkidir. Nem sorpsiyonu gıdalarda konformasyon değişimine neden olur. Su, katının moleküler büyüklüğüne ve ortam sıcaklığına bağlı olarak camsı yapının içine plastik yapıya olduğundan daha zor diffüze olur. Dolayısıyla nem adsorpsiyonu camsı yapıyı plastik yapıya dönüştürerek sorpsiyon izotermi de etkiler (23).

Düşük molekül ağırlıklı karbonhidratların, yani şekerlerin izotermelerinde bazı özel durumlar oluşmaktadır. Eğer şeker çözeltileri doyma noktasının altında hızlı bir şekilde kurutulursa camsı karakterde bir amorf yapı oluşur. Püskürterek kurutulmuş laktoz, bu yapı için iyi bir örnektir. Eğer bu amorf şeker adsorpsiyon işlemine alınırsa, aynı şekerin kristal formdayken tutabileceğinden daha fazla su tutar (45-47). Bunun nedeni;

kristallerin yalnızca yüzeylerindeki aktif uçlarla hidrojen bağı yaparken, amorf katıların ise moleküler düzensizlikleri nedeniyle iç yüzeylerindeki aktif uçlarla da hidrojen bağı yapabilmeleridir. Amorf katının su içeriği ve buna bağlı olarak su aktivitesi arttıkça moleküler hareketliliği de artar. Bu hareketlilik ile camsı yapı plastik bir yapıya doğru dönüşürken, kristal çekirdekleri de oluşur. Bunun sonucu olarak matriks kristalize olur (48). Şekil 1F`de amorf katıların kristal katılara dönüşümleri üzerine suyun etkisi gösterilmiştir.

Bu yeniden kristallenme, matriksten su ayrılmasına neden olur ve su çevreye yayılır. Sabit su aktivitesinde dışarıya çıkan su yeniden çevreyle dengelenir. Eğer çevre açıksa gıdanın su içeriği azalır. Yani amorf bir yapının zaman içinde kristal bir yapıya dönüşümünün artması ile gıdanın su içeriği düşer. Fakat bu işlem hermetik kapalı bir pakette gerçekleşirse gıdanın su içeriği değişmez fakat su aktivitesi değeri yükselir (40).

Amorf gıdaların (süt tozu, peynir altı suyu tozu, kuru meyve tozları, vb) sorpsiyon izotermelerinin şekli zamana bağlıdır (49, 50). Sorpsiyon izotermi kısa sürede elde edilirse Tip II tipinde, uzun sürede elde edilirse Tip III şeklinde olabilir. Sorpsiyon izotermi belirlemede zaman gıda matriksinin fiziksel değişimini tamamlayacak kadar uzun olmalı veya sorpsiyon izotermi belirleme işlemine alınacak gıda fiziksel dönüşümünü tamamlamış olmalıdır (51, 52).

SONUÇ

Sonuç olarak gıdaların su aktivitesi değerleri ve sorpsiyon izotermeleri, gıdaların su içeriklerine göre daha belirleyici bir faktördür. Gerek gıdaların işlenmesinde gerekse de paketlenmesi sırasında su aktivitesi ve sorpsiyon izotermelerinin ve bunları etkileyen sıcaklık ve basınç gibi dış faktörlerin ve gıdanın bileşimi, kapilleritesi ve amorfluğu gibi iç faktörlerin göz önünde bulundurulması gıdaların; fiziksel, kimyasal, biyokimyasal ve mikrobiyolojik kalite stabilitelelerinin devamlılığı bakımından son derece önemlidir.

KAYNAKLAR

1. Polatoğlu B, Beşe AV, Kaya M, Aktaş N. 2011. Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food Bioprod Process*, 89 (4), 449–456.

2. Lewicki PP. 2004. Water as the determinant of food engineering properties. *A review. J Food Eng*, 61 (4), 483–495.
3. Knani S, Aouaini F, Bahloul N, Khalfaoui M, Hachicha MA, Ben Lamine A, Kechaou N. 2014. Modeling of adsorption isotherms of water vapor on Tunisian olive leaves using statistical mechanical formulation. *Physica A*, 400, 57–70.
4. Caurie M. 2005. Water activity of multicomponent mixture of solutes and non-solutes. *Int J Food Sci Technol*, 40 (3), 295–303.
5. Arabhosseini A, Huisman W, Müller J. 2010. Modeling of the equilibrium moisture content (EMC) of *Miscanthus* (*Miscanthus x giganteus*). *Biomass Bioenergy*, 34 (4), 411–416.
6. Argyropoulos D, Alex R, Müller J. 2011. Equilibrium moisture contents of a medicinal herb (*Melissa officinalis*) and a medicinal mushroom (*Lentinula edodes*) determined by dynamic vapour sorption. *Procedia Food Sci*, 1, 165–172.
7. Bell LN, Labuza TP. 2000. *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use*. 2nd Edition, American Association of Cereal Chemists, Minnesota, USA, 122 p.
8. Ahmat T, Bruneau D, Kuitche A, Aregba AW. 2014. Desorption isotherms for fresh beef: An experimental and modeling approach. *Meat Sci*, 96 (4), 1417–1424.
9. Ludwiczak S, Mucha M. 2010. Modeling of water sorption isotherms of chitosan blends. *Carbohydr Polym*, 79 (1), 34–39.
10. Fellows P. 2000. Properties of Foods and Processing Theory. *Food Processing Technology*. 2nd Edition, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 575 p.
11. Spada JC, Noreña CPZ, Marczak LDF, Tessaro IC. 2013. Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. *J Food Eng*, 114 (1), 64–69.
12. Atkins PW. 1998. *Atkins' Physical Chemistry*. 6th Edition, Oxford University Press, New York, USA, 1085 p.
13. Lewicki PP. 2000. Raoult's law based food water sorption isotherm. *J Food Eng*, 43 (1), 31–40.
14. Shih FF, Daigle KW, Champagne ET. 2011. Effect of rice wax on water vapour permeability and sorption properties of edible pullulan films. *Food Chem*, 127 (1), 118–121.
15. Kabil E, Aktaş N, Balcı E. 2012. Effect of sodium chloride, sodium nitrite and temperature on desorption isotherms of previously frozen beef. *Meat Sci*, 90 (4), 932–938.
16. Thys RCS, Noreña CPZ, Marczak LDF, Aires AG, Cladera-Olivera F. 2010. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *J Food Eng*, 100, 468–473.
17. Osundahunsi OF, Seidu KT, Mueller R. 2014. Effect of presence of sulphur dioxide on acetylation and sorption isotherm of acetylated starches from cultivars of cassava. *Food Chem*, 151, 168–174.
18. Raji AO, Ojediran JO. 2011. Moisture sorption isotherms of two varieties of millet. *Food Bioprod Process*, 89 (3), 178–184.
19. Erbaş M. 1998. Sert ve yumuşak buğday irmiklerinin nem sorpsiyon özelliklerinin bazı sorpsiyon eşitliklerine uygunluklarının araştırılması. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Antalya, Türkiye, 102 s.
20. Caurie M. 2005. The unimolecular character of the classical Brunauer, Emmett and Teller adsorption equation and moisture adsorption. *Int J Food Sci Technol*, 40 (3), 283–293.
21. Bingol G, Prakash B, Pan Z. 2012. Dynamic vapor sorption isotherms of medium grain rice varieties. *LWT - Food Sci Technol*, 48 (2), 156–163.
22. Murrieta-Pazos I, Galet L, Patry S, Gaiani C, Scher J. 2014. Evolution of particle structure during water sorption observed on different size fractions of durum wheat semolina. *Powder Technol*, 255, 66–73.
23. Chirife J, Iglesias H. 1978. Equation of fitting water sorption isotherm of foods: Part 1-a review. *J Food Technol*, 13 (3), 159–174.
24. Bejar AK, Mihoubi NB, Kechaou N. 2012. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chem*, 132 (4), 1728–1735.
25. Torres MD, Moreira R, Chenlo F, Vázquez MJ. 2012. Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean, tragacanth and xanthan gums. *Carbohydr Polym*, 89 (2), 592–598.
26. Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM, Magee TRA. 2002. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review. *Trans IChemE*, 80 (2), 118–128.
27. Moreira R, Chenlo F, Torres MD, Prieto DM. 2010. Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours. *Ind Crop Prod*, 32 (3), 252–257.
28. Caurie M. 2007. Hysteresis phenomenon in foods. *Int J Food Sci Technol*, 42 (1), 45–49.

29. Cova A, Sandoval AJ, Balsamo V, Müller AJ. 2010. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydr Polym*, 81 (3), 660-667.
30. Kumar A, Jha A, Jain P, Sahu JK, Arora S. 2012. Moisture sorption characteristics of lal peda at different storage temperatures. *Food Res Int*, 49 (1), 373-378.
31. Choudhury D, Sahu JK, Sharma GD. 2011. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispathus*) shoots. *Ind Crop Prod*, 33 (1), 211-216.
32. Cortés FB, Chejne F. 2010. A rapid and novel approach for predicting water sorption isotherms and isosteric heats of different meat types. *Meat Sci*, 86 (4), 921-925.
33. Al-Mahasneh MA, Bani Amer MM, Rababah TM. 2012. Modeling moisture sorption isotherms in roasted green wheat using least square regression and neural-fuzzy techniques. *Food Bioprod Process*, 90 (2), 165-170.
34. Xiao Q, Tong Q. 2013. Thermodynamic properties of moisture sorption in pullulan-sodium alginate based edible films. *Food Res Int*, 54 (2), 1605-1612.
35. Farid BC, Farid C. 2010. A rapid and novel approach for predicting water sorption isotherms and isosteric heats of different meat types. *Meat Sci*, 86 (4), 921-925.
36. Argyropoulos D, Alex R, Kohler R, Müller J. 2012. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) established by dynamic vapor sorption. *LWT - Food Sci Technol*, 47 (2), 324-331.
37. Ouertani S, Azzouz S, Hassini L, Koubaa A, Belghith A. 2014. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of Jackpine and palm wood: Comparative study. *Ind Crop Prod*, 56 (1), 200-210.
38. Vollenbroek J, Hebbink GA, Ziffels S, Steckel H. 2010. Determination of low levels of amorphous content in inhalation grade lactose by moisture sorption isotherms. *Int J Pharm*, 395(1-2), 62-70.
39. Panchev IN, Slavov A, Nikolova Kr, Kovacheva D. 2010. On the water-sorption properties of pectin. *Food Hydrocoll*, 24 (8), 763-769.
40. Mrad ND, Bonazzi C, Courtois F, Kechaou N, Mihoubi NB. 2013. Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear. *Food Bioprod Process*, 91 (2), 121-128.
41. Carter BP, Schmidt SJ. 2012. Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. *Food Chem*, 132 (4), 1693-1698.
42. Mrad ND, Bonazzi C, Boudhrioua N, Kechaou N, Courtois F. 2012. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *J Food Eng*, 111 (2), 403-411.
43. Sillick M, Gregson CM. 2010. Critical water activity of disaccharide/maltodextrin blends. *Carbohydr Polym*, 79 (4), 1028-1033.
44. Pavan MA, Schmidt SJ, Feng H. 2012. Water sorption behavior and thermal analysis of freeze-dried, Refractance Window-dried and hot-air dried açá (*Euterpe oleracea* Martius) juice. *LWT - Food Sci Technol*, 48 (1), 75-81.
45. Palzer S. 2010. The relation between material properties and supra-molecular structure of water-soluble food solids. *Trends Food Sci & Technol*, 21 (1), 12-25.
46. Murrieta-Pazos I, Gaiani C, Galet L, Cuq B, Desobry S, Scher J. 2011. Comparative study of particle structure evolution during water sorption: Skim and whole milk powders. *Colloid Surface B*, 87 (1), 1-10.
47. Noshad M, Mohebbi M, Shahidi F, Mortazavi SA. 2012. Effect of osmosis and ultrasound pretreatment on the moisture adsorption isotherms of quince. *Food Bioprod Process*, 90 (2), 266-274.
48. Roos YH. 2007. Water activity and glass transition. In: *Water activity in foods*, Barbosa-Canovas G (chief ed), Volume 1, Blackwell Publishing, UK, pp. 29-46.
49. Cano-Higuera DM, Villa-Vélez HA, Telis-Romero J, Váquiro HA, Telis VRN. 2013. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food Bioprod Process*, In press.
50. Szulc K, Lenart A. 2012. Water vapour adsorption properties of agglomerated baby food powders. *J Food Eng*, 109 (1), 135-141.
51. Al-Muhtaseb AH, Hararah MA, Mogahey EK, McMinn WAM, Magee TRA. 2010. Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake. *LWT - Food Sci Technol*, 43 (7), 1042-1049.
52. Demarchi SM, Ruiz NAQ, De Michelis A, Giner SA. 2013. Sorption characteristics of rosehip, apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods. *LWT - Food Sci Technol*, 52 (1), 21-26.

TARIMA DAYALI SANAYİ ATIKLARININ KATI KÜLTÜR FERMANTASYONU İLE DEĞERLENDİRİLMESİ: SÜRECE ETKİ EDEN FAKTÖRLERE GENEL BAKIŞ

Hande Demir¹, Canan Tari^{2*}

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Osmaniye, Türkiye

²İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, Urla, İzmir, Türkiye

Geliş tarihi / *Received*: 19.06.2014

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 09.10.2014

Kabul tarihi / *Accepted*: 10.10.2014

Özet

Katı-kültür fermantasyonu (KKF) batı ülkelerinin son yıllarda ilgisini çekmiş olan fakat doğu ülkeleri tarafından çok eski zamanlardan beri kullanılan bir teknolojidir. KKF, mühendislik ve çevresel açıdan bakıldığında birçok ürün ve biyolojik işlemin gelişimi için uygun bir yöntem olmakla birlikte, hâlihazırda derin kültür fermantasyonu ile rekabeti devam etmektedir. Bu derleme makalede KKF'nin tanımı, kısa tarihçesi, tarıma dayalı sanayi atık kullanımının avantajları ve kısıtları ile birlikte inert yataklar hakkında bilgi verilmektedir. Derlemenin önemli bir bölümünde ise inokülüm oranı, inkübasyon süre ve sıcaklığı, nem içeriği ve su aktivitesi, başlangıç pH'ı, parçacık büyüklüğü, karıştırma ve inokülüm türü gibi KKF işlemlerini etkileyen etkenler özetlenmiştir. Her bir etkenin KKF işlemleri üzerindeki etkisi teorik olarak detaylandırılmakla kalmayıp, aynı zamanda literatürde yer alan çalışmalar yardımıyla da tartışılmıştır. Bu makale KKF işlemleriyle ilgilenen araştırmacılara ışık tutacağı gibi tarıma dayalı sanayi atıklarına katma değer kazandırılması konusunda da üreticilere yol gösterecektir.

Anahtar kelimeler: Katı-kültür fermantasyonu, tarıma dayalı sanayi atıkları, çevresel etkenler, inert yatak, biyoişlemler

UTILIZATION OF AGRO-INDUSTRIAL RESIDUES BY SOLID-STATE FERMENTATION: OVERVIEW OF IMPORTANT PROCESSING FACTORS

Abstract

Solid-state fermentation (SSF) is a very ancient technology employed by the eastern countries, has attracted the attention of western countries in recent decades. Due to the engineering and environmental aspects, solid-state fermentation has shown much promise in the development of several products and bioprocesses; however it is still in competence with the submerged fermentation (SmF) technique. This review covers the definition and brief history of the SSF technique, advantages and limitations of the use of agro-industrial residues followed by the list of recently used inert supports. A significant part of this review concerns some of the important factors affecting the SSF processes such as; inoculum size, incubation time and temperature, moisture content and water activity, initial pH, particle size, agitation and inoculum type. The effect of each factor on SSF processes is not only detailed theoretically but also discussed via specific studies from the literature. This article will enlighten potential researchers dealing with applied SSF processes as well as the manufacturers concerning in adding value to the agro-industrial residues.

Keywords: Solid-state fermentation, agro-industrial residues, environmental factors, inert supports, bioprocessing

*Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉ canantari@iyte.edu.tr, ☎ (+90) 232 750 6316, 📠 (+90) 232 750 6196

GİRİŞ

Katı-kültür fermantasyonu (KKF), birçok araştırmacı tarafından tanımlanmıştır. Bu tanımların hepsi, bu işlemin mevcut olmayan ya da yok denecek kadar az olan serbest akan sıvı faza sahip katı maddelerle ilgili olduğu konusunda hemfikirlerdir (1). Mikroorganizmaların geliştirilmesi için katı substratların kullanılması, antik çağlara kadar uzanmaktadır. Bilinen en eski KKF uygulamasının Mısırlılar tarafından M.Ö. 2600'de ekmek yapımı olduğu bildirilmiştir. Diğer antik KKF uygulamaları arasında *Penicillium roqueforti* ile peynir yapımı ve tempeh, sorgum, miso, soya sosu, sake ve koji gibi doğuya özgü gıda ve içeceklerin işlenmesi yer almaktadır. Haşlanmış pirinç ya da diğer tahılların *Aspergillus oryzae* ile fermantasyonu sonucu elde edilen önemli bir geleneksel enzim preparatı olan koji, halen soya sosu sanayiinde ve miso ve sake fermantasyonunda starter kültür olarak kullanılmaktadır (2).

KKF, kullanılan mikroorganizmanın türüne bağlı olarak doğal KKF ve saf kültür KKF olarak ikiye ayrılmıştır. Endüstriyel işlemlerde hedef ürünün üretilmesi için çoğunlukla saf kültürler kullanılırken tarıma dayalı sanayi atıklarının biyodönüşüm işlemlerinde (kompost yapımı, silaj) karışık kültürler tercih edilmektedir.

KKF son yıllarda pek çok biyoişlem ve ürünün geliştirilmesi açısından umut vaat etmektedir. Bu derlemede KKF'nin derin (submerged) kültür fermantasyonu (DKF) tekniği karşısındaki avantaj ve dezavantajları ele alınacaktır.

Substrat

KKF işlemlerinde tarıma dayalı sanayi atıkları genellikle enzimlerin üretilmesi için en iyi substratlar olarak kabul edilir. Bunun ana nedeni, tarıma dayalı sanayi atıklarının düşük maliyetli olması ve dolayısıyla KKF'nin toplam işlem maliyetini düşürmede sağladığı avantajdır. İkinci neden ise bu atıkların mikroorganizmaların gelişiminde gerekli olan besinleri sağlamasıdır. Örneğin, meyve posaları genellikle karbonhidrat içeriği açısından zengindir. Elma posasının %48,0 ile 62,0 arasında karbonhidrat içerdiği (kuru ağırlık bazında) bildirilmiştir (3). Bunun yanı sıra son zamanlarda yapılan bir çalışmada şeftali, kayısı ve portakalın karbonhidrat içeriği sırasıyla %22,1, %22,9 ve %33,9 olarak bildirilmiştir (4).

Bazı durumlarda, tarıma dayalı sanayi atıklarının mikroorganizma tarafından belirli bir biyoürünün sentezini sağlayan indükleyici bileşeni içerdiği de görülmektedir.

Tarıma dayalı sanayi atıklarının makromoleküler matris yapıları nedeniyle göreceli olarak daha iyi

su tutma kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir. Hücre metabolizmasına ait olan pek çok biyokimyasal işlemin ortamda bulunan su miktarıyla yakından ilişkili olması nedeniyle substratın su tutma kapasitesi de KKF işlemleri için önemli bir etken haline gelmektedir. Su tutma kapasitesi, bir substrattan diğerine değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin, şeker kamışı küspesi, pirinç kepeği, mısır kepeği (5) ve buğday kepeği (6) için sırasıyla 50 mL, 15 mL, 20 mL ve 13 mL su/10 g kuru madde üzerinden su tutma kapasitesi bildirilmiştir.

Manyok ve şeker kamışı gibi en yaygın kullanılan tarıma dayalı sanayi atıkları, lifli yapıları nedeniyle KKF işlemi sırasında parçacık arası oksijen transferi için yeterli boşluk olmasını sağlamaktadır. Tarıma dayalı sanayi atıkları, genellikle ham substratın istenilen hale dönüştürülmesi için gerekli ön işlem ya da hazırlık işlemlerine imkân sağlamaktadır. Brijwani ve Vadlani (7), yakın zamanda gerçekleştirdikleri bir çalışmada, ön işlemin soya kabuklarının fizyokimyasal özellikleri (kristalleşme, yatak porozitesi, hacimsel özgül yüzey) ile *Trichoderma reesei* ve *Aspergillus oryzae* kültürlerinin katı-kültür fermantasyonunda selülotik enzimlerin üretimi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu yazarlar, ön işlemlerin (hafif asit, alkali ve buhar) substratın holoselülozik bileşiminde (selülozik ve hemiselülozik) ihmal edilebilir bir değişime neden olsa da kristalleşmeyi ve yatak porozitesini geliştirdiğini gözlemlemiştir (7). Geliştirilmiş bu substrat ile *T. reesei* kültürünün kullanımı sonucunda, işlem görmemiş substrata nazaran daha fazla selüloz aktivitesi (filtre kâğıdı, β -glukosidaz, endoselülaz) meydana gelmiştir. Bu da göstermektedir ki, seçilen tarıma dayalı sanayi atığının fizyokimyasal durumu, besin bileşeninin mikroorganizmalar tarafından daha iyi değerlendirilebilmesi için değiştirilebilir.

Tarıma dayalı sanayi atıklarının KKF işlemlerinde kullanılması, yüksek katma değerli biyoürünlerin üretilmesini sağlamakla kalmayıp bu ürünlerin atıklarının bertarafının neden olduğu kirlilik sorunlarına da çözüm getirmektedir.

Tarıma dayalı sanayi atıklarının kullanımı, KKF işlemi açısından bazı kısıtlamaları da beraberinde getirmektedir. Bunlardan en kritik olanı, substratın fiziksel, kimyasal ya da besin bileşeninde ürün partileri ve çeşitleri arasında değişkenlik olmasıdır (8). Bu sorun, besin farklılıklarının kabul edilemez olduğu işlemlerde substratın karbon/azot oranının kontrol altına alınmasıyla kısmen de olsa aşılabılır. Tarıma dayalı sanayi atıkları ile gerçekleştirilen KKF işlemlerinde karşılaşılabilecek diğer sorunlar arasında karıştırma güçlüğü, substrattaki geometrik

ve fiziksel değişimler ve hedef molekülün substratın karmaşık bileşenleri ile etkileşimi nedeniyle biyokütle ölçümünün zorluğu gibi engeller yer almaktadır. Çeşitli KKF işlemlerinde yeni tarım dayalı sanayi atıklarının kullanımı üzerine son zamanlarda yapılan çalışma örnekleri Çizelge 1'de verilmektedir.

arasında, bir başka deyişle katı substrat ile nemlendirme maddesi arasında enzim üretimine yol açan metabolik aktivitelerini sürdürebilmeleri açısından bir denge olmasıdır.

Inkübasyon Süresinin ve Sıcaklığının Etkisi
İşlemin hedeflerini izlemek için KKF işlemiyle ilgili kinetik bir çalışma yapılmalıdır. Bir başka deyişle,

Çizelge 1. Tarımsal sanayi atıklarının kullanıldığı çeşitli KKF uygulama örnekleri

Mikroorganizma	Substrat	Biyöürün	Kaynak
<i>Penicillium canescens</i>	Soya küspesi	Ksilanaz	(9)
<i>Bacillus licheniformis</i>	Bezelye ezmesi	Likenaz	(10)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Balıkçılık atıkları, biraçılık atıkları, elma atıkları (posa ve pulp) kâğıt endüstrisi atıkları	Ligninolitik	(11)
<i>Paecilomyces variotii</i>	Hintyağı atığı	Tannaz ve fitaz	(12)
<i>Zymomonas mobilis</i>	Keçiyoynuzu kabuğu	Biyöetanol	(13)
<i>Rhizopus oryzae</i>	Keten tohumu küspesi	Fitaz	(14)
<i>Aureobasidium pullulans</i>	Asya hurma çekirdeği	Pullulan	(15)

Tarım dayalı sanayi atıkları içerisinde KKF deneylerinde en yaygın kullanılan substrat, buğday kepeğidir. KKF ile buğday kepeği kullanılarak üretilen bazı biyöürünler arasında ksilanaz (9), poligalakturonaz (16), α -amilaz (17) ve α -galaktosidaz (18) yer almaktadır.

Inert katı yataklar da KKF işlemlerinde substrat olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2'de KKF tekniği ile çeşitli biyöürünlerin üretiminde kullanılan inert katı yatak örnekleri verilmektedir.

düzenli olarak homojen ve temsili örnekler alınmalı ve ürün metabolitesi, hücre biyokütlesi ya da sporlarının miktarı işlem boyunca belirlenmelidir. Bu şekilde oluşturulan zamana karşı grafikler, fungal gelişim, enzim üretimi, besin ve oksijen tüketimi gibi çeşitli parametrelerdeki değişimi ortaya koyacaktır. İşlem amacına ulaşıldığı anda inkübasyon sonlandırılmalıdır. Yetersiz sürenin enzimin düşük enzim aktivitesiyle sentezlenmesine yol açması, aşırı inkübasyonun ise kontaminasyon

Çizelge 2. Çeşitli KKF uygulamalarında kullanılan inert substrat örnekleri

Mikroorganizma	İnert Substrat	Biyöürün	Kaynak
<i>Aspergillus terreus</i>	Poliüretan köpük	Lovastatin	(19)
<i>Aspergillus niger</i>	Perlit	Selülaz	(20)
<i>Bacillus pumilus</i>	Poliüretan köpük	Alkali proteaz	(21)
<i>Aspergillus niger</i>	Muz sapı	Sitrik asit	(22)
<i>Trichoderma harzianum</i>	Şeker kamışı küspesi	Hindistan cevizi aroması	(23)
<i>Aspergillus niger</i>	Poliüretan köpük	Tannaz	(24)
<i>Verticillium lecanii</i>	Poliüretan köpük ve aktif karbon	Fungal spor	(25)

KKF'yi etkileyen önemli etkenler

İnokülüm Oranının Etkisi

Literatürde pek çok araştırmacı tarafından inokülüm oranının (ya da konsantrasyonunun) fungal suşların ürettiği enzim verimini etkileyebileceği ortaya konulmuştur. Kumar ve diğerleri (26), *Fusarium moniliforme* kullanılarak mango kabuklarından poligalakturonaz elde edilmesi için önemli KKF koşullarını optimize etmişlerdir. Söz konusu çalışmada, inokülüm konsantrasyonunun %14,1 katkı ile diğer etkenlere kıyasla önemli bir etken olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, inokülüm düzeyindeki artışın poligalakturonaz sentezini %12 (m/V)'ye kadar arttırdığı görülmüştür. İnokülüm oranı açısından önemli bir husus, spor miktarıyla mevcut oksijen ve besin miktarı

riskini arttırması nedeniyle özellikle enzim üretim işlemlerinde inkübasyon süresini optimize etmek büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, metabolik ısı oluşumu nedeniyle üretilen enzimin yapısı bozulabilir ya da inhibitör etkisi bulunan ikincil metabolitlerin birikmesi, salgılanan proteazlar ya da ortam pH'ındaki değişimler nedeniyle enzim fungal gelişimin ilerleyen aşamalarında inhibe olabilir (27). Bu nedenle, uzun inkübasyon süresi üreticiye daha fazla maliyet getirmekte ve işlemin verimini düşürmektedir.

Sıcaklık, biyolojik işlemlerin gelişimini etkileyerek protein yapısında bozulmaya, enzim inhibisyonuna, belirli bir metabolitin üretimi ile ilgili inhibisyona veya oluşuma ya da hücre ölümlerine neden olabilen önemli bir parametredir (28). Günümüzde,

KKF işlemlerinde hem fungal gelişim hem de metabolit üretiminin sıcaklık etkenine duyarlı olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle, fungal gelişimin desteklenmesi ve fermantasyon ortamından hedeflenen enzimin elde edilmesi amacıyla inkübasyon sıcaklığının optimize edilmesi gerekmektedir. Ancak gelişim için gerekli optimum sıcaklık ile ürün oluşumu için gerekli optimum sıcaklığın birbirinden farklı olabileceği unutulmamalıdır. Bununla birlikte, bu iki optimum sıcaklık birbiriyle uyumlu olmalıdır; örneğin biyoişlemede mezofil bir fungusun kullanıldığı durumlarda ürün oluşum sıcaklığının 20 ile 55 °C arasında olması gerekmektedir (1).

KKF'de kritik bir konu, sıcaklığın kontrol edilmesi ve işlem sırasında oluşan aşırı ısının uzaklaştırılmasıdır. Isı, mikroorganizmaların metabolik aktivitesi sonucunda ortaya çıkar ve fermantasyon boyunca substratın düşük termal geçirgenliği ya da yetersiz havalandırma/soğutma koşulları nedeniyle ortamda yoğunlaşır. Isının uzaklaştırılmasında başarısız olunması ve termal gradyanın oluşması halinde substratın yapısındaki nem kaybı nedeniyle substrat büzülebilir. Bunun neticesinde de gözenekli yapıda azalma, ısı transferinde zayıflama, substratın iç katmanları arasındaki oksijen transferinde düşüş ve besin çözünürlüğünde azalma meydana gelir. Bu nedenle, inkübasyon sıcaklığı, optimize edilmesi ve ölçek büyütme stratejilerinde dikkatli şekilde değerlendirilmesi gereken kritik bir parametredir (29).

Nem İçeriği ve Su Aktivitesinin Etkisi

KKF sistemlerinde su; (i) katı matris içerisinde bağlı biçimde, (ii) partiküllerin yüzeyine absorbe edilmiş ince bir tabaka halinde ya da (iii) katı maddelerin kılcal bölgeleri içinde daha gevşek halde bağlı bulunur. Suyun diğer bir biçimi olan serbest su ise katı substratın su doyum kapasitesi aşıldığında ortaya çıkar.

Mikroorganizmaların gelişimi ya da metabolit üretimi için kritik metabolik aktiviteleri olan (i) biyokütle gelişimi ve metabolik reaksiyonlar, (ii) enzim aktiviteleri ve (iii) besin maddesi, hücre dışı metabolit ve gaz taşınımı aktivitelerinde yer alması dolayısıyla suyun KKF sistemleri için önemi büyüktür (30).

Fungal gelişim ya da enzim üretimi için gerekli optimum nem içeriği, substratın türüne bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Optimum düzeyin altındaki nem içeriği, besin difüzyonunun, mikrobiyel gelişimin ve enzim stabilitesinin azalması, bu düzeyin üstündeki nem içeriği ise partiküllerin yığılması, gaz taşınımının sınırlanması ve bakteriye rekabetin oluşması ile sonuçlanabilir.

Fungal gelişim ya da metabolitlerin salgılanması için gerekli nem içeriği, genellikle %40 ile 80 arasında değişiklik gösterse de bu miktar substratın yapısına da bağlıdır. Örneğin, pektinaz üretimi için *Aspergillus niger* suşları, ayıklanmış ayçiçeği tablası için %65 (31), buğday kepeği için %70 (16) ve kaju fıstığının kuru kabuğu için %50 oranında optimum nem içeriği gerektirir (32). Bu durum, substratın su tutma kapasitesi ile optimum nem içeriği (%) arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra, mikrobiyel gelişim ve hedeflenen metabolitin salınımı için belirlenen optimum nem içeriği de birbirinden farklı olabilir.

Her mikrobiyel grubun kendine özgü bir su aktivitesi aralığı ve optimum nem içeriği mevcuttur. Bakteriler, funguslara nazaran daha yüksek su aktivitesi gerektirmekte ve böylece fungusların KKF işlemlerinde bakterilerle rekabette avantajlı durumda olmasını sağlamaktadır. Su aktivitesi aynı zamanda substratın su bağlama özelliklerine ve su tutma kapasitesine de oldukça bağlıdır. Su emme kapasitesi ise, belli bir miktar kuru substrata serbest sıvı gözükmeyen eklenebilecek su miktarı (mL) olarak tanımlanır (5).

KKF'de Ortamın Başlangıç pH Değerinin Etkisi

KKF ortamının başlangıç pH'ı zayıf asit ya da baz, tampon ya da mineral tuz içeren nemlendirici madde eklenerek ayarlanabilir. Bununla birlikte, mikroorganizmaların metabolik aktivitesi doğrultusunda işlem süresince pH değerinde kaymalar meydana gelebilir. Örneğin, amonyum tuzu gibi bir substratın tüketimi nedeniyle pH değeri düşebilir ya da ortamdaki üre hidrolizi, pH'ın alkali olmasına neden olabilir (30). Mikroorganizmalar tarafından sitrik, asetik ya da laktik asidin salınımı da pH'ın düşmesinin nedenleri arasında yer alır. Öte yandan, hazırlanan ortamda mevcut olan organik asitlerin asimilasyonu pH'ın artmasına neden olacaktır. pH değişiminin ne yönde olacağı çoğunlukla mikroorganizmanın türüne bağlıdır. Katı substratın tipi, işlem süresince pH değerindeki değişimler açısından büyük önem taşır. Tamponlama özelliğine sahip bazı katı substratlar, pH değerinin değişimine karşı direnç gösterme yeteneğine sahiptir. Bu nedenle, fungusların gelişimi ve istenen metabolik aktivite ile uyumlu olacak iyi bir tamponlama kapasitesine sahip büyüme ortamı oluşturulması kritik önem taşımaktadır.

KKF işlemlerinde pH'ın kontrolünde yaşanan ana zorluk, serbest suyun yokluğu nedeniyle katı ortamda pH'ın kaydedilmesi için elektrot olmamasıdır. pH ölçümünde kullanılan yaygın yöntem, örneğin damıtık su ile süspansiyonundan sonra bir potansiyometrik elektrot ya da pH

elektrotunun kullanılmasıdır. Stabil bir pH değerinin sağlanması gerektiği durumlarda, araştırmacılar yeterli miktarda azot bileşeni (üre, amonyak tuzları), Ca^{2+} tuzu ya da alkalın çözeltisi karışımıyla ortamı tamponlar. Fermantasyon süreci ilerledikçe, uygun miktarda asit ya da baz soğutma suyu yoluyla ortama eklenir (30).

Patil ve Dayanand (31), ayıklanmış ayçiçeği tablası ve *Aspergillus niger* DMF45 suşunu kullanarak gerçekleştirdikleri KKF işleminde başlangıç pH değerinin (0 ile 6,5 arasında) endo ve ekzo-poligalakturonaz üretimi üzerine etkisini araştırmıştır. Söz konusu çalışmada, en yüksek ekzo-poligalakturonaz aktivitesi, pH 5,0 değerinde gözlemlenmiş ve 4,0'un altı ve 5,5'in üzerindeki pH değerlerinde bu aktivitede kayda değer düşüş meydana gelmiştir.

Substratın Parçacık Büyüklüğünün Etkisi

Substratın parçacık büyüklüğü, KKF işlemlerinde mikrobiyel gelişme ve ısı ile kütle transferi üzerindeki etkisi nedeniyle önemli bir etkidir. Substratın ya da matrisin türü, yüzey alanının hacime oranı ile boşluk oranı olmak üzere iki kritik değeri etkiler. Substratın yüzeyi, KKF'nin gerçekleştirdiği yerdire ve parçacıkların büyüklüğü, mikrobiyel girişim için mevcut bulunan toplam yüzey alanını belirleyen temel etkidir. Sabit geometride parçacık büyüklüğü azaldıkça yüzey alanının hacime oranının arttığı açıktır. Bununla birlikte, hava tarafından doldurulan boşluk oranı substratın iç kısımları yoluyla oksijen transferinde kritik bir role sahiptir. Bu noktada etkin bir KKF işleminin gerçekleştirilebilmesi için substratın parçacık büyüklüğünün deneysel olarak optimize edilmesi gerektiğinin altı çizilmelidir. Daha küçük parçacıkların kullanılması daha büyük yüzey alanının mikrobiyel etkinliğe maruz kalmasını sağlayarak ürün veriminde artışla sonuçlanabilir. Bununla birlikte, optimum aralığın altında büyüklükte parçacıkların kullanılması substratın yığılmasına neden olarak boşluk oranını düşürecek ve yetersiz oksijen transferi nedeniyle gelişimin zayıflamasına neden olacaktır. Öte yandan, optimum aralığın üzerinde büyüklükteki parçacıklar uygun solunum ve havalandırma özellikleri ile partiküller arası boşluğun daha fazla olmasını sağlar. Bu nedenle daha büyük parçacıkların mikrobiyel girişim için daha sınırlı yüzey alanı anlamına geldiği söylenebilir (33).

Patil ve Dayanand (31), kurutulmuş ve öğütülmüş ayçiçeği tablalarından elde ettikleri kuvvetli bir *A. niger* suşuyla KKF işlemi yoluyla pektinaz üretimi gerçekleştirmiştir. Söz konusu çalışmada, parçacık büyüklüğünün 100 ile 600 μm arasında

geniş bir aralıkta olduğu ve 500 mm büyüklüğünün özellikle de ekzo-pektinaz üretimi için uygun olduğu gözlemlenmiştir. Parçacık büyüklüğü bu değer altında azaldıkça ekzo-pektinaz aktivitesi de kademeli olarak düşüş göstermiştir. Aynı zamanda 600 mm düzeyinde de bu aktivitenin yaklaşık %12 azaldığı görülmüştür. Çok geniş aralıkta parçacık büyüklüğüne sahip öğütülmüş şeker kamışı küspesi (<1, 1-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10, 10-12, 12-14, 14-16 ve 16-20 mm) kullanan Roses ve Guerra (34) da buna benzer bir sonuç elde etmiştir. Söz konusu çalışmada toplam şeker tüketim profili her parçacık büyüklüğü için benzer olsa da toplam amilaz aktivitesi kademeli olarak 6-8 mm düzeyinin altında ve üzerinde seyretmiştir.

Karıştırmanın Etkisi

KKF ortamında karıştırmanın ana rolü, katı substratın homojenliğini korumaktır. Substratın homojenliği, sıcaklığın fermantasyon ortamının her bölgesine iyi şekilde dağıtılması yoluyla verimlilik azaltıcı termal gradyanların önlenmesi anlamına gelmektedir. Bunun yanı sıra, etkin bir karıştırma, metabolik aktivitelerden kaynaklanan ısının dağılmasını sağlar. Karıştırmanın bir diğer rolü, substrata homojen su eklenmesini desteklemektir. İsteğe bağlı bu işlem ile buharlaşma nedeniyle su kaybı önlenir (35).

Fermantasyon işleminde karıştırmanın gerekli olup olmadığı substrat seçimi sırasında göz önünde bulundurulmalıdır. Fermantasyon ortamının havalandırılması ve karıştırılması işlemlerinin etkinliğini korumak açısından seçilen katı substratın yığılma ya da topaklanmaya neden olmaması gerekir. Substratın seçimiyle ilgili diğer bir önemli nokta ise substratın karıştırmanın neden olduğu kesme kuvvetine dirençli olması ve bundan fiziksel olarak etkilenmemesidir (35).

Diğer taraftan, karıştırmanın substrat ve fungus morfolojisi üzerinde olumsuz etkileri olduğu da bilinmektedir. Bu nedenle, karıştırma ile ilgili ana dezavantaj, fungus ile katı substrat arasındaki bağın bozulmasıdır. Bunun yanı sıra, uygun şekilde yapılmayan karışımlar, kesme kuvveti nedeniyle fungus miselyumlarının gelişimini engelleyebilir. Bu durumda yüksek kesme geriliminden kaçınılmalı ve karıştırmanın ısı bertarafı ile miselyumu bozucu etkisi arasındaki dengeyi sağlayabilmek amacıyla aralıklı bir karıştırma strateji benimsenmelidir (1).

Sonuç olarak, ölçek büyütme stratejileri çerçevesinde substrat seçimi, biyoreaktör yerleşimi, fungus morfolojisi, solunum oranı ve ısı bertarafı gerekliliği ile ilgili olarak iyi düşünülmüş bir karıştırma rejiminin oluşturulması önemlidir. Bu noktada biyoreaktörün türü ayırt edici nitelik taşır. Statik koşullara sahip

tepsi türü biyoreaktörlerde karıştırma gerekli değilken delikli tamburlu biyoreaktörler ve yatay kanatlı karıştırıcılar, sürekli ya da aralıklı karıştırma sağlayacak şekilde tasarlanmıştır.

Katı substratın karıştırılmasının fermantasyon işlemi üzerine etkisi ile ilgili yapılan araştırma sayısı sınırlıdır. Lee ve diğerleri (36) nin yeni bir katı kültür biyoreaktörü olan FERMOSTAT içerisinde şeker kamışı küspesi ve hurma çekirdeği küspesi karışımında geliştirdikleri *Aspergillus niger* USM AI 1 suşuyla selülaz enzimi ürettiği çalışma bunlardan biridir. Bu çalışmada karıştırma yoğunluğunun selülaz üretimi üzerine etkisi 6, 12 ve 24 saat aralıklarıyla incelenmiş ve fermantasyon işleminde kullanılan karıştırma yoğunluğu azaldıkça selülaz üretiminin arttığı gözlemlenmiştir. Söz konusu araştırmacılar, bunun sebebinin fungusların katı substrata olan bağının bozulması ve kesme kuvveti nedeniyle fungus miselyumlarının zarar görmesi olarak açıklamıştır. Öte yandan Gasiorek (37), sürekli karıştırma ile elde edilen biyokütle konsantrasyonunun kesintili karıştırma ile elde edilenden daha yüksek olduğunu ortaya koyarak karıştırmanın miselyuma zarar verici etkisi olduğu yönündeki genel kanıyı çürütmüştür.

Inokülüm Türünün Etkisi

KKF işleminde en önemli etkenlerden biri, büyük ölçüde mikroorganizmanın türüne ve işlemin ölçeğine bağlı olan inokülüm türünün seçimidir. İplikli fungus, KKF işlemlerinde en çok tercih edilen mikroorganizma olup genellikle spor ya da vejetatif (miselyal) inokülüm olmak üzere iki farklı inokülüm türü seçeneği sunar. Öte yandan, miselyum inokülümü, belirlenmiş bir katı ortamda ya da derin kültürde sıvı aşı kültürü olarak da hazırlanabilir. Her iki durumda da inokülümün büyüklüğü ve canlılığı fermantasyon için yeterli düzeyde olmalıdır (38).

Spor inokülasyonu; biyodönüşüm tepkimelerinde biyokatalist görevi görmesi, inokülüm hazırlanması koordinasyonundaki elverişliliği ve daha fazla esneklik sunması, daha sonra kullanımı sağlamak açısından daha uzun süre depolanabilmesi, biyodönüşüm substrat ve ürünlerinin toksik etkilerine karşı daha yüksek dirence sahip olması ve transferler süresince meydana gelebilecek yanlış uygulamalara karşı direncinin yüksek olması gibi avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, adaptasyon süresinin uzun olması ya da spor oluşumu ve vejetatif gelişim için optimum koşulların farklı olmasından dolayı spor inokülasyonu fermantasyon süresini uzatabilir (35, 39). Buna rağmen, enzim üretiminin hedeflendiği çoğu fungal KKF işleminde spor inokülasyonu tercih

edilmektedir (11, 26, 40). Fungus morfolojisi (pellet ya da serbest miselyumlar), aşı kültürü ortamının bileşimi ve viskozitesi, karıştırma ve havalandırma özellikleri ve aşı kültürünün yaşı, KKF için sıvı aşı kültürünün hazırlanmasında dikkat edilmesi gereken unsurlardır.

Büyük ölçekli işlemlerde inokülüm üretimi, artan kapasitede bir dizi inokülüm fermentörü kullanılarak sağlanır. Bu durumlarda, sporların agar ortamı yüzeyinde test tüpü, Petri kabı ya da kültür şişesi içerisinde laboratuvar ölçeğinde üretimi kullanışsız olabileceğinden kontrollü koşullarda biyoreaktörlerde fermente edilen uygun sıvı aşı kültürleri tercih edilebilir. Buna alternatif olarak sporların düşük maliyetli katı substrat kullanarak üretimi verilebilir. Costa ve diğerleri (41), *Aspergillus niger*'in iki suşunu kullanarak yağlı çıkarılmış pirinç kepeğinden amiloglukosidaz ve ekzo-poligalakturonaz üretiminin optimizasyonu üzerine çalışarak bu alternatifi test etmiştir. Söz konusu çalışmada incelenen etkenlerden biri, inokülüm türü olup bu amaçla araştırmacılar spor inokülümü ile fermente edilmiş kepeği karşılaştırmış ve bunun sonucunda inokülümün türünün her iki enzimin üretimi için önemli bir etken olduğunu bulmuştur. Bununla birlikte, maksimum amiloglukosidaz aktivitesi, spor süspansiyon inokülümü ile elde edilirken maksimum Ekzo-poligalakturonaz aktivitesi fermente edilen kepekte gözlemlenmiştir.

Sonuç

Endüstriyel ya da farmakolojik açıdan önemli pek çok biyoyürünün KKF teknikleriyle, özellikle de fungal metabolizmaların kullanılmasıyla üretildiği bildirilmiştir. Düşük maliyetleri ve yüksek bulunabilirlikleri nedeniyle tarıma dayalı sanayi atıkları en popüler substratlardır. Bununla birlikte, mikrobiyel gelişimin ve ürün sentezinin sürdürülebilmesi için optimize edilmesi gereken bazı önemli etkenler mevcuttur. Bu açıdan bakıldığında, substrat türünün ve fermantasyon ortamı formülasyonunun seçilen mikroorganizmanın gelişimini ve hedef ürün sentezini destekleyici şekilde seçilmesi önem kazanmaktadır. Mikroorganizma ve substrat türünün seçiminde, öncelikle mikrobiyel gelişimi ve ürün oluşumunu önemli ölçüde etkileyen çevresel etkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Erlen ya da laboratuvar tipi fermentör düzeyinde KKF işlemi yoluyla ürün oluşumunun optimizasyonunda istatistikî analiz tekniklerinin başarılı şekilde uygulanabileceği pek çok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur. İşlemin optimize edilmesinin amacı, büyük ölçekli işlemler için temel oluşturarak üretkenlik ve verimi arttırmaktır ve bu nedenle de pilot ve büyük ölçekli işlemlerde ölçüm ve kontrol

aşamalarını göz önüne alarak optimum parametrelerin seçilmesi gerekmektedir. DKF tekniğinden farklı olarak, hemen hemen her KKF işlemi substrat, mikroorganizma ve ürün özelliklerinin gereksinimlerini karşılamak üzere kendine özgü bir biyoreaktör tasarımı gerektirmektedir. Günümüzde pek çok araştırma grubu, ölçek arttırma aşamasında karşılaşılan mühendislik sorunlarına deneysel ya da modelleme yaklaşımı yardımıyla çözüm getirme üzerine çalışmaktadır. Mühendislik ve biyokimya çalışmalarındaki gelişmelerin bu alanlara ait bir KKF teknolojisi ve analitik izleme yöntemleri oluşturulması ile sonuçlanacağı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, KKF tekniği, göreceli olarak düşük enerji gereksinimi, daha az su girdi ve çıktısı gerektirmesi ve tarıma dayalı sanayi atıklarının değerlendirilmesi yoluyla üreticilerin kirlilik ile ilgili sorunlarını çözmesi nedeniyle çevre dostu üretim işlemlerine artan ihtiyacı uygun şekilde karşılamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Bhargav S, Panda BP, Ali M, Javed S. 2008. Solid-state fermentation: an overview. *Chem Biochem Eng Q* 22, 49-70.
2. Couto SR, Sanroman MA. 2006. Application of solid-state fermentation to food industry. *J Food Eng* 76, 291-302.
3. Dhillon GS, Brar SK, Verma M, Tyagi RD. 2011. Utilization of different agro-industrial wastes for sustainable bioproduction of citric acid by *Aspergillus niger*. *Biochem Eng J* 54, 83-92.
4. Ucuncu C, Tari C, Demir H, Büyükkileci AO, Ozen B. 2013. Dilute-acid hydrolysis of apple, orange, apricot and peach pomaces as potential candidates for bioethanol production. *J Biobased Mater Bioenergy* 7, 376-389.
5. Camilios-Neto D, Bugay C, Santana-Filho AP, Joslin T, de Souza LM, Sasaki GL, Mitchell DA, Krieger N. 2011. Production of rhamnolipids in solid-state cultivation using a mixture of sugarcane bagasse and corn bran supplemented with glycerol and soybean oil. *Appl Microbiol Biotechnol* 89, 1395-1403.
6. Demir H. 2012. Production of pectinase from *Aspergillus sojae* by solid-state fermentation. Ph.D. Dissertation, Izmir Institute of Technology, Department of Food Engineering, Izmir, Turkey, 206 p.
7. Brijwani K, Vadlani PV. 2011. Cellulolytic enzymes production via solid-state fermentation: effect of pretreatment methods on physicochemical characteristics of substrate. *Enz Res* doi:10.4061/2011/860134.
8. Singhania RR, Soccol CR, Pandey A. 2008. Application of tropical agro-industrial residues as substrate for solid-state fermentation processes. In: *Current developments in solid-state fermentation*, Pandey A, Larroche C, Soccol CR (eds). Springer, Delhi, pp 412-442.
9. Antoine AA, Jacqueline D, Thonart P. 2010. Xylanase production by *Penicillium canescens* on soya oil cake in solid-state fermentation. *Appl Biochem Biotechnol* 160, 50-62.
10. Chaari F, Kamoun A, Bhiri F, Blibech M, Ellouze-Ghorbel R, Ellouz-Chaabouni S. 2012. Statistical optimization for the production of lichenase by a newly isolated *Bacillus licheniformis* UEB CF in solid state fermentation using pea pomace as a novel solid support. *Ind Crops Prod* 40, 192-198.
11. Gassara F, Brar SK, Tyagi RD, Verma M, Surampalli RY. 2010. Screening of agro-industrial wastes to produce ligninolytic enzymes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Biochem Eng J* 49, 388-394.
12. Madeira Jr JV, Macedo JA, Macedo GA. 2011. Detoxification of castor bean residues and the simultaneous production of tannase and phytase by solid-state fermentation using *Paecilomyces variotii*. *Bioresour Technol* 102, 7343-7348.
13. Mazaheri D, Shojaosadati SA, Mousavi SM, Hejazi P, Saharkhiz S. 2012. Bioethanol production from carob pods by solid-state fermentation with *Zymomonas mobilis*. *Appl Energy* 99, 372-378.
14. Rani R, Ghosh S. 2011. Production of phytase under solid-state fermentation using *Rhizopus oryzae*: novel strain improvement approach and studies on purification and characterization. *Bioresour Technol* 102, 10641-10649.
15. Sugumaran KR, Gowthami E, Swathi B, Elakkiya S, Srivastava SN, Ravikumar R, Gowdhaman D, Ponnusami V. 2013. Production of pullulan by *Aureobasidium pullulans* from asian palm kernel: a novel substrate. *Carbohydr Polym* 92, 697-703.
16. Freitas P, Martin N, Silva D, Silva R, Gomes E. 2006. Production and partial characterization of polygalacturonases produced by thermophilic *Monascus* sp. N8 and by thermotolerant *Aspergillus* sp. N12 on solid-state fermentation. *Braz J Microbiol* 37, 302-306.
17. Balkan B, Ertan F. 2010. The production of a new fungal alpha-amylase degraded the raw starch by means of solid-state fermentation. *Prep Biochem Biotechnol* 40, 213-228.
18. Liu CQ, Chen QH, Tang B, Ruan H, He GQ. 2007. Response surface methodology for optimizing the fermentation medium of alpha-galactosidase in solid-state fermentation. *Lett Appl Microbiol* 45, 206-212.

19. Banos JG, Tomasini A, Szakács G, Barrios-González J. 2009. High lovastatin production by *Aspergillus terreus* in solid-state fermentation on polyurethane foam: an artificial inert support. *J Biosci Bioeng* 108(2), 105-110.
20. Gamarra NN, Villena GK, Gutiérrez-Correa M. 2010. Cellulase Production by *Aspergillus niger* in biofilm, solid-state, and submerged fermentations. *Appl Microbiol Biotechnol* 87, 545-551.
21. Hongzhang C, Hui W, Aijun Z, Zuohu L. 2006. Alkaline protease production by solid state fermentation on polyurethane foam. *Chem Biochem Eng Q* 20(1), 93-97.
22. Javed S, Asgher M, Sheikh MA, Nawaz H, Jamil A. 2011. Enhanced citric acid production by *Aspergillus niger* EB-3 mutant using an inert solid support in molasses medium. *Afr J Biotechnol* 10(55), 11784-11791.
23. Penha MP, Leao MHMR, Leite SGF. 2012. Sugarcane bagasse as support for the production of coconut aroma by solid state fermentation (SSF). *Bioresour* 7(2), 2366-2375.
24. Renovato J, Gutiérrez-Sánchez G, Rodríguez-Durán LV, Bergman C, Rodríguez R, Aguilar CN. 2011. Differential properties of *Aspergillus niger* tannase produced under solid-state and submerged fermentations. *Appl Biochem Biotechnol* 165, 382-395.
25. Xu X, Yu Y, Shi Y. 2011. Evaluation of inert and organic carriers for *Verticillium lecanii* spore production in solid-state fermentation. *Biotechnol Lett* 33, 763-768.
26. Kumar YS, Varakumar S, Reddy OVS. 2010. Production and optimization of polygalacturonase from mango (*Mangifera indica* L.) peel using *Fusarium moniliforme* in solid state fermentation. *World J Microbiol Biotechnol* 26, 1973-1980.
27. Pal A, Khanum F. 2010. Production and extraction optimization of xylanase from *Aspergillus niger* DFR-5 through solid-state fermentation. *Bioresour Technol* 101, 7563-7569.
28. Rodriguez-Leon JA, Soccol CR, Pandey A, Roddiguez DE. 2008. Factors affecting solid-state fermentation. In: *Current developments in solid-state fermentation*, Pandey A, Larroche C, Soccol CR (eds). Springer, Delhi, pp 230-252.
29. Raghavarao K, Ranganathan T, Karanth N. 2003. Some engineering aspects of solid-state fermentation. *Biochem Eng J* 13, 127-135.
30. Bellon-Maurel V, Orlaiac O, Christen P. 2003. Sensors and measurements in solid state fermentation: a review. *Process Biochem* 38, 881-896.
31. Patil S, Dayanand A. 2006. Optimization of process for the production of fungal pectinases from deseeded sunflower head in submerged and solid-state conditions. *Bioresour Technol* 97, 2340-2344.
32. Alcantara SR, Almeida FAC, Silva FLH. 2010. Pectinases production by solid state fermentation with cashew apple bagasse: water activity and influence of nitrogen source. Second International Congress on Industrial Biotechnology, 11-14 April, Padua, Italy, <http://www.aidic.it/ibic2010/webpapers/21Alcantara.pdf> (accessed 17 June 2014).
33. Pandey A, Soccol CR, Mitchell D. 2000. New developments in solid state fermentation: I-bioprocesses and products. *Process Biochem* 35, 1153-1169.
34. Roses RP, Guerra NP. 2009. Optimization of amylase production by *Aspergillus niger* in solid-state fermentation using sugarcane bagasse as solid support material. *World J Microbiol Biotechnol* 25, 1929-1939.
35. Krishna C. 2005. Solid-state fermentation systems-an overview. *Crit Rev Biotechnol* 25, 1-30.
36. Lee CK, Darah I, Ibrahim CO. 2011. Production and optimization of cellulase enzyme using *Aspergillus niger* USM AI 1 and comparison with *Trichoderma reesei* via solid state fermentation system. *Biotechnol Res Int* doi: 10.4061/2011/658493.
37. Gasiorek E. 2008. Effect of operating conditions on biomass growth during citric acid production by solid-state fermentation. *Chem Papers* 62, 141-146.
38. Mitchell DA, Berovic M, Krieger N. 2006. Introduction to solid-state fermentation bioreactors. In: *Solid-state fermentation bioreactors: fundamentals of design and operation*, Mitchell DA, Krieger N, Berovi_ M (eds). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 33-45.
39. Ramachandran S, Larocche C, Pandey A. 2008. Production of spores, In: *Current developments in solid-state fermentation*, Pandey A, Larroche C, Soccol CR (eds). Springer, Delhi, p 232.
40. Chutmanop J, Chuichulcherm S, Chisti Y, Srinophakun P. 2008. Protease production by *Aspergillus oryzae* in solid-state fermentation using agroindustrial substrates. *J Chem Technol Biotechnol* 83, 1012-1018.
41. Costa JAV, Colla E, Magagnin G, Santos LO, Vendruscolo M, Bertolin TE. 2007. Simultaneous amyloglucosidase and exo-polygalacturonase production by *Aspergillus niger* using solid-state fermentation. *Braz Arch Biol Technol* 50, 759-766.