

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

95706

HIYAR TURŞUSU SALAMURASINDA KALSİYUM
KLORÜR KULLANARAK TUZ KONSANTRASYONUNUN
AZALTILMA OLANAĞI ÜZERİNE ARAŞTIRMA

ERHAN İÇ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2000

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

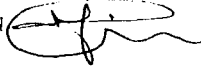
Her hakkı saklıdır

2230P

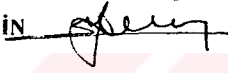
2230P

Prof. Dr. FİLİZ ÖZÇELİK danışmanlığında, **Erhan İÇ** tarafından hazırlanan bu çalışma
10 / 02 / 2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda
Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

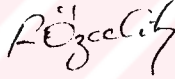
Başkan : Prof. Dr. Işıl FİDAN



Üye : Prof. Dr. İsmet ŞAHİN



Üye : Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

HIYAR TURŞUSU SALAMURASINDA KALSİYUM KLORÜR KULLANARAK TUZ KONSANTRASYONUNUN AZALTILMA OLANAĞI ÜZERİNE ARAŞTIRMA

Erhan İÇ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

Jüri: Prof. Dr. Işıl FİDAN
Prof. Dr. İsmet ŞAHİN
Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

İki yıl süreli olarak gerçekleştirilen bu çalışmada, sertlik bakımından yüksek kalitede hıyar turşusu üretimi için en uygun CaCl_2 ve NaCl oranlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle, ilk yıl denge noktasında 0, %0.2, %0.4 CaCl_2 + %3, %4, %5 NaCl + %0.2 asetik asit, ikinci yıl ise aynı bileşimlerde fakat CaCl_2 oranı 0, %0.1, %0.2 olan salamuralarda, hıyarların bir kısmında fermentasyon izlenmiş (29 gün), diğer bir kısmı ise 2-6 ay süreyle depolanmıştır. Denemeler süresince salamuralarda periyodik olarak titrasyon asitliği, pH, indirgen şeker, tuz analizleri ve mikrobiyolojik sayımlar yapılmış, fermentasyon ve depolama denemeleri tamamlandığında ise, hıyar turşularında sertlik ve bağlı Ca^{++} analizleri gerçekleştirilmiştir.

Denemeler sırasında, bütün salamuralarda, laktik asit fermentasyonu genellikle 14. günde tamamlanmıştır. Bu çalışmada, CaCl_2 'ün doku sertliğinin korunmasına yardım ettiği; CaCl_2 içeren hıyar turşularının başlangıç sertliklerini, fermentasyonlar sonunda %77.65-97.09 (ilk yıl) ve %75.76-93.80 (ikinci yıl), 6 ay süren depolamalar sonunda ise, ilk

yıl %79.76-91.80 ve ikinci yıl %66.57-87.70 oranlarında korudukları saptanmıştır. Bağlanan Ca^{++} iyonu miktarı ile doku sertliği arasında herhangi bir korelasyon gözlenmezken; elde edilen sonuçlara göre, hıyar turşularının doku sertliğinin korunması için en uygun konsantrasyonların, fermentasyon sürecinde (29 gün) %0.2 CaCl_2 + %4 NaCl + %0.2 asetik asit, depolama sürecinde (6 ay) ise %0.2 CaCl_2 + %5 NaCl + %0.2 asetik asit olduğu belirlenmiştir.

2000, 117 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hıyar turşusu, sertlik, CaCl_2 , doğal fermentasyon, depolama

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

AN INVESTIGATION ON THE POSSIBILITY OF REDUCING SODIUM CHLORIDE CONCENTRATION OF BRINE BY USING CALCIUM CHLORIDE IN CUCUMBER PICKLE PRODUCTION

Erhan İÇ

**Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK

**Jury: Prof. Dr. Işıl FİDAN
Prof. Dr. İsmet ŞAHİN
Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK**

The main goal of this research was to determine the optimum concentrations of CaCl_2 and NaCl for the production of high quality cucumber pickles in terms of firmness during 2 years experiment. Therefore, one part of cucumbers was fermented (29 days) and the other part of cucumbers was stored (2 - 6 months) in brines containing equilibrium concentrations 0, 0.2%, 0.4% CaCl_2 + 3%, 4%, 5% NaCl + 0.2% acetic acid in first year. Second year, same brine compositions were used in experiments except CaCl_2 (0, 0.1%, 0.2%). Brine solutions were assayed periodically for acidity, pH, reducing sugar, salt and microbiological populations during the experiment periods. After the experiments, firmness and bound Ca^{++} were determined in cucumber pickles.

Generally, fermentation was completed on 14th day in all samples during the experiments. The results indicated that, added CaCl_2 helped to maintain cucumber firmness. In fermentation experiments, CaCl_2 added samples had 77.65% - 97.09% (first year) and 75.76% - 93.80%

(second year) of cucumber firmness retention. Also, stored samples had 79.76% - 91.80% and 66.57% - 87.70% of cucumber firmness retention after 6 months storage. A correlation was not observed between bound Ca^{++} amount and cucumber firmness. According to the obtained results, the optimum concentrations for retaining cucumber firmness in fermentation period (29 days) was 0.2% CaCl_2 + 4% NaCl + 0.2% acetic acid (in equilibrium concentration) and for stored pickles (6 months) this combination was 0.2% CaCl_2 + 5% NaCl + 0.2% acetic acid.

2000, 117 pages

Key Words: Fermented cucumber, firmness, CaCl_2 ,
natural fermentation, storage

TEŞEKKÜR

Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen ve hıyar turşusu üretiminde salamuraya katılan tuz ile birlikte CaCl_2 kullanılarak yumuşamanın önlenmesi için gerekli tuz miktarının azaltılabileceği, sonuçta güvenli bir fermentasyon ve depolama işlemi gerçekleştirilebileceğinin gösterildiği bu çalışma, Ankara Üniversitesi Araştırma Fonu Müdürlüğü tarafından 94.25.00.08 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesi sırasında önemli yönlendirme ve yardımlarda bulunan danışmanım Sayın Prof. Dr. Filiz ÖZÇELİK (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü)'e, yardımlarını her zaman yanımda hissettiğim Sayın Dr. Yüksel DENLİ (Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü) ve Sayın Dr. Melike BALK'a teşekkürlerimi sunarım.

Erhan İÇ
Ankara, Mart 2000

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. Hıyar Turşularının Fermentasyonu ve Depolaması Sırasında Ortaya Çıkan Kimyasal ve Mikrobiyolojik Değişmeler.....	7
2.1.1. Hıyarların salamuraya konması ve fermentasyonu.....	7
2.1.2. Laktik asit fermentasyonu sırasında görülen mikrobiyel aktivite.....	8
2.1.2.1. Laktik asit bakterileri.....	10
2.1.2.2. Mayalar.....	12
2.1.2.3. Aerob bakteriler.....	13
2.1.3. Hıyar turşularının fermentasyonu ve depolaması sırasında ortaya çıkan kimyasal ve mikrobiyolojik değişime ilişkin araştırmalar.....	14
2.2. Hıyar Hücre Duvarının Yapısı ve Doku Yumuşaması Sırasında Ortaya Çıkan Değişiklikler.....	24
2.2.1. Bitki hücre duvarı.....	24
2.2.2. Pektik maddeler.....	25
2.2.2.1. Pektik asit.....	25
2.2.2.2. Pektin.....	26
2.2.2.3. Protopektin.....	26
2.2.3. Pektik maddelerin parçalanması.....	26
2.2.4. Pektin demetilasyonu ve metilasyonu.....	27
2.2.5. Hücre duvarında bulunan nötral şekerler.....	28
2.2.6. Fermentasyon ve depolanma sırasında hıyar meyvesinin dokularında ortaya çıkan değişiklikler.....	28
2.3. Ca^{++} İyonu İçeren Bileşiklerin Hıyar Turşularında Ortaya Çıkan Yumuşamayı Önlemek Amacıyla Kullanılması.....	32
2.3.1. Ca^{++} iyonlarının doku sertliğine etkisi.....	32
2.3.1.1. Egg box modeli nedir?.....	32
2.3.1.2. Egg box modelinin geçerliliği nedir?.....	33

2.3.2. Hıyar turşularının sertliklerinin korunması ve Ca^{++} iyonu içeren bileşiklerin hıyar turşusu üretiminde kullanılması.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. Turşuluk hıyarların hazırlanması.....	41
3.2.2. Fermentasyon denemesi.....	41
3.2.3. Depolama denemesi.....	42
3.2.4. Kimyasal ve fiziksel analizler.....	43
3.2.4.1. Titrasyon asitliği.....	43
3.2.4.2 pH.....	43
3.2.4.3. Tuz.....	43
3.2.4.4. İndirgen şeker.....	43
3.2.4.5. Sertlik.....	44
3.2.4.6. Kalsiyum.....	44
3.2.5. Mikrobiyolojik analizler.....	44
3.2.5.1. Laktik asit bakterisi sayımı.....	44
3.2.5.2. Mezofil aerob bakteri sayımı.....	45
3.2.5.3. Maya ve küf sayımı.....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	46
4.1. Birinci Araştırma Yılı Fermentasyon Denemesine Ait Bulgular.....	46
4.1.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular.....	46
4.1.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular.....	52
4.2. İkinci Araştırma Yılı Fermentasyon Denemesine Ait Bulgular.....	62
4.2.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular.....	62
4.2.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular.....	68
4.3. Birinci Araştırma Yılı Depolama Denemesine Ait Bulgular.....	76
4.3.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular.....	77
4.3.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular.....	81
4.4. İkinci Araştırma Yılı Depolama Denemesine Ait Bulgular.....	84
4.4.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular.....	84
4.4.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular.....	88
4.5. Birinci ve İkinci Araştırma Yıllarında Fermentasyon ve Depolama Denemeleri Sonunda Elde Edilen Sertlik ve Kalsiyum Değerlerine İlişkin Bulgular.....	91

4.5.1. CaCl_2 'ün hıyar turşularının doku sertliğinin korunması üzerine olan etkisi.....	91
4.5.1.1. Fermentasyon denemelerinde CaCl_2 'ün hıyar turşularının doku sertliğinin korunması üzerine olan etkisi.....	91
4.5.1.2. Depolama sonuçlarına göre CaCl_2 'ün hıyar turşularının doku sertliğinin korunması üzerine olan etkisi.....	93
4.5.2. Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri üzerine CaCl_2 'ün etkisi.....	97
4.5.2.1. Fermentasyon denemesinde salamuraya katılan Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri.....	97
4.5.2.2. Depolama denemeleri sırasında Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri.....	97
4.5.3. Salamuraya katılan CaCl_2 'ün tuzun dengeye ulaşması üzerine etkisi.....	98
4.5.4. CaCl_2 'ün fermentasyon üzerine etkisi.....	102
4.5.5. Hıyar turşularının yumuşaması ve dokuya bağlanan Ca^{++} iyonu miktarı üzerine etkili faktörler.....	103
5. SONUÇ.....	107
KAYNAKLAR.....	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ülkemizde yıllara göre taze hıyar üretimi.....	3
Şekil 4.1. Birinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait kimyasal analiz sonuçları.....	49
Şekil 4.2. Birinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait mikrobiyolojik sayım sonuçları.....	57
Şekil 4.3. İkinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait kimyasal analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.4. İkinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait mikrobiyolojik sayım sonuçları.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yıllara göre toplam turşu üretim miktarı ve parasal değeri.....	2
Çizelge 1.2. Hıyar turşusu ihracat miktarı ve parasal değeri.....	2
Çizelge 2.1. Değişik oranlarda tuz içeren hıyar turşusu salamuralarında mikroorganizmaların gelişme özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Hıyarların üzerinde bulunan mikroorganizma yükü.....	9
Çizelge 2.3. Hıyar turşularının doğal fermentasyonu süresince ortaya çıkan mikrobiyel gelişme.....	9
Çizelge 2.4. Laktik asit fermentasyonunda ortaya çıkan laktik asit bakterilerinin bazı özellikleri.....	11
Çizelge 2.5. Hıyar turşularının kontrollü fermentasyonu süresince ortaya çıkan kimyasal değişimler.....	15
Çizelge 2.6. Hıyar turşularının doğal fermentasyonu sırasında ortaya çıkan kimyasal değişimler.....	16
Çizelge 2.7. Hıyarların doğal fermentasyonu sırasında laktik asit bakterilerinin sayısındaki değişim.....	16
Çizelge 2.8. Isıl işlem ve tampon uygulamasının pH ve titrasyon asitliği üzerine etkisi.....	17
Çizelge 2.9. Salamuraya CaCl_2 katılmasının tuz, pH ve titrasyon asitliği üzerine etkisi.....	18
Çizelge 2.10. Depolanan hıyar turşularının pH ve titrasyon asitliği üzerine salamura ve depolama süresinin etkisi.....	19
Çizelge 2.11. Hıyarların kapalı tanklarda fermentasyonu ve depolaması sırasında salamuraların kimyasal bileşimi.....	20
Çizelge 2.12. Fermentasyonda görülen kimyasal değişimler.....	23
Çizelge 3.1. Birinci ve ikinci araştırma yıllarında turşu hazırlamada kullanılan salamuraların başlangıç bileşimleri.....	42
Çizelge 4.1. Birinci araştırma yılı salamura örneklerinin kimyasal analiz bulguları.....	47
Çizelge 4.2. Birinci araştırma yılı 1, 2 ve 3 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL).....	54
Çizelge 4.3. Birinci araştırma yılı 4, 5 ve 6 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL).....	55
Çizelge 4.4. Birinci araştırma yılı 7, 8 ve 9 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL).....	56
Çizelge 4.5. İkinci araştırma yılı salamura örneklerinin kimyasal analiz bulguları.....	63
Çizelge 4.6. İkinci araştırma yılı 1, 2 ve 3 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik analiz sonuçları (adet/mL).....	69

Çizelge 4.7. İkinci araştırma yılı 4, 5 ve 6 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL).....	70
Çizelge 4.8. İkinci araştırma yılı 7, 8 ve 9 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL).....	71
Çizelge 4.9. Birinci araştırma yılı depolama örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.....	78
Çizelge 4.10. Birinci araştırma yılı depolama örneklerinin mikrobiyel sayım sonuçları (adet/mL).....	82
Çizelge 4.11. Birinci araştırma yılı depolama örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.....	85
Çizelge 4.12. İkinci araştırma yılı depolama örneklerinin mikrobiyel sayım sonuçları (adet/mL).....	89
Çizelge 4.13. Birinci araştırma yılı denemelerine ait fermentasyon sonu turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları.....	92
Çizelge 4.14. İkinci araştırma yılı denemelerine ait fermentasyon sonu turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları.....	93
Çizelge 4.15. Birinci araştırma yılı depolama denemelerine ait turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları.....	94
Çizelge 4.16. İkinci araştırma yılı depolama denemelerine ait turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları.....	96
Çizelge 4.17. Birinci araştırma yılı fermentasyon sonu salamuralardaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları.....	99
Çizelge 4.18. İkinci araştırma yılı fermentasyon sonu salamuralardaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları.....	99
Çizelge 4.19. Birinci araştırma yılı depolama denemelerinde salamuralardaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları.....	100
Çizelge 4.20. İkinci araştırma yılı depolama denemelerinde salamuralardaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları.....	101
Çizelge 4.21. Birinci ve ikinci araştırma yılı fermentasyon denemeleri 8. gün sonuçlarına göre farklı $CaCl_2$ düzeylerindeki laktik asit bak. sayısı, titrasyon asitliği ve pH değerleri.....	102
Çizelge 4.22. Birinci ve ikinci araştırma yılı denemelerine ait fermentasyon sonu turşu örneklerinin sertlik değerleri ile pH ve titrasyon asitliği arasındaki ilişki.....	105
Çizelge 5.1. Denemeler sonunda, en yüksek sertlik ve en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı elde edilen bazı uygulamaların karşılaştırılması.....	108

1. GİRİŞ

Meyve ve sebzelerin fermentasyon yoluyla dayanıklı hale getirilmesi ve bu yolla farklı aroma ve yapılaraya sahip gıda ürünlerinin eldesi, insanların bulduğu en eski yöntemlerden birisidir. Mısır kültürüne ait, M.Ö. 1000-1500 yıllarında bitki materyallerinin laktik asit fermentasyonu ile korunduğu anlaşılmaktadır (Daeschel et al. 1987).

Laktik asit fermentasyonu ile elde edilen gıda ürünleri içinde turşular önemli bir yere sahiptir. Turşu denildiğinde, salamura içinde laktik asit fermentasyonuna uğratarak elde edilen ve daha çok garnitür olarak tüketilen değişik sebze ürünleri anlaşılmaktadır. Ayrıca herhangi bir salamura veya laktik asit fermentasyonuna tabi tutulmamış, sirkeye yatırılarak özel bir tat ve dayanıklılık kazandırılmış meyve ve sebze ürünleri ile, salamura içinde laktik asit fermentasyonunu tamamlamış meyve ve sebzelerin sonradan sirke veya sirkeli salamura ilave edilmiş ürünleri de "turşu" olarak tanımlanmaktadır (Şahin 1985).

Hıyar turşusu ise, turşuluk hıyarların (*Cucumis sativus*) sirke ve/veya salamura içindeki laktik asit fermentasyonu ile veya sulandırılmış asetik asit içinde bekletilerek, gerektiğinde çeşni maddeleri, katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen mamuldür (Anonymous 1993).

Türkiye'de turşu üretimi önceleri küçük işletmelerde ve iç tüketimi karşılamak için yapılmıştır. 1960'lı yıllarda Avrupa'daki Türklere yönelik olarak yapılan ihracatla birlikte görülen üretim artışı, 1980'li yıllarda Arap ülkelerine de ihracatın başlaması ile devam etmiştir. Bu dönemde turşu işletmelerinde üretim artışı yaşanırken, üretim teknikleri ve ekipmanları yönünden gelişme görülmemiştir. 1984 yılından itibaren, başta Almanya ve Fransa olmak üzere Avrupa ülkelerine ve Amerika Birleşik Devletleri'ne de ihracatın gündeme gelmesiyle, pastörize turşu üretim tekniğini benimseyen ve ihracata yönelik olarak üretim yapan büyük kapasiteli turşu işletmelerinin üretim kapasiteleri ve teknolojilerinde önemli gelişmeler yaşanmıştır. Ülkemizde turşu üreten işletmeler incelendiğinde kurulu kapasite ve kapasite kullanımı içerisinde %58 oranıyla hıyar turşusu ilk sırada yer alırken; karışık turşu %22, Capsicum cinsi biber turşusu %8, kapari turşusu %6 ve diğer turşuların %6 oranında üretildiği anlaşılmaktadır (Gökalp vd 1990). DİE verilerine göre ülkemizde 10 veya daha fazla işçi çalıştıran ve turşu üretiminin %80'ini karşılayan özel sektör

turşu işletmelerinin üretim miktarları ve bunun parasal değeri çizelge 1.1.'de görülmektedir (Anonymous 1999a).

Çizelge 1.1. Yıllara göre toplam turşu üretim miktarı ve parasal değeri

Yıl	İşyeri sayısı*	Üretim miktarı (kg)	Üretim değeri (1000 TL)**	Satış miktarı (kg)	Satış değeri (1000 TL)**
1993	5	21.323.368	295.337.817	19.715.070	259.899.584
1994	5	30.439.729	823.152.813	24.613.407	774.842.362
1995	5	37.166.669	1.892.393.000	24.182.878	1.271.340.000
1996	7	26.167.128	1.751.702.000	29.748.174	2.065.120.000
1997	7	50.104.292	6.438.511.000	57.547.345	8.084.608.000
1998	7	43.145.105	10.245.653.000	48.411.469	10.970.086.000

* 10 veya daha fazla kişi çalışan özel sektör imalat sanayi işyerlerinin %80'ini oluşturan büyük sanayi işletmelerine aittir.

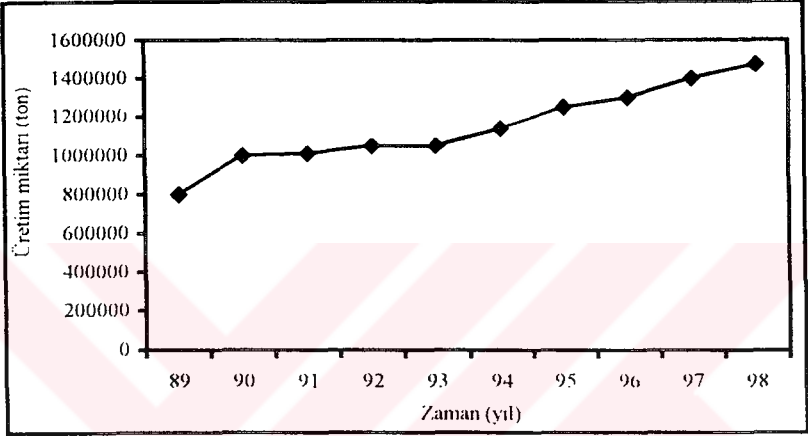
** 1996 yılından itibaren üretim ve satış değerlerinde KDV hariçtir.

Turşu işletmelerinde son yıllarda görülen kapasite ve üretim artışına paralel olarak hıyar turşusu ihracatında da önemli gelişmeler olmuştur. DİE verilerine göre turşu üretiminin %80'ini karşılayan büyük turşu işletmelerinin asitli salamura da konserve hıyar turşusu olarak gerçekleştirdikleri ihracatların miktarları ve parasal değerleri çizelge 1.2.'de gösterilmiştir (Anonymous 1999b).

Çizelge 1.2. Hıyar turşusu ihracat miktarı ve parasal değeri

Yıl	İhracat miktarı (kg)	Parasal değer (\$)
1993	49.998.826	38.674.023
1994	78.611.116	61.685.066
1995	72.793.317	60.281.503
1996	77.191.281	59.076.970
1997	75.781.661	53.207.044
1998	67.623.785	48.273.881

Ülkemizde turşu üretimindeki artışa paralel olarak hıyar üretimi de büyük bir artış göstermiş ve şekil 1.1.'de de görüldüğü gibi 1988 yılında 800.000 ton olan taze hıyar üretimi 1998 yılında 1.475.000 tona yükselmiştir (Anonymous 1999c). Ancak, üretilen hıyarların ne kadarının hıyar turşusu üretiminde kullanıldığına ilişkin bir bilgi bulunmamaktadır.



Şekil 1.1. Ülkemizde yıllara göre taze hıyar üretimi

Hıyar turşularında görülen yumuşama zararı, kaliteyi düşüren ve üretim maliyetlerini artıran bir faktör olmasıyla, turşu üretimi endüstrisinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Hıyar turşularında yumuşama zararı, meyveye bağlı kalarak salamuraya geçen hıyar çiçeklerinde bulunan pektolitik ve selüloolitik enzimlerin aktivitesi ile (Bell et al. 1951, Bell et al. 1958); hıyar çeşidi, ürünün hasat sonrası maruz kaldığı depolama sıcaklığı ve depolama süresi gibi kalıtsal ve çevresel faktörler nedeniyle, ticari hıyar turşusu fermentasyonlarında, değişik düzeylerde ortaya çıkmaktadır (Jones et al. 1954, Fellers ve Pflug 1967, Lee et al. 1982).

Turşu endüstrisinde tuz, koruyucu ve lezzet verici madde olarak fermentasyonun yönlendirilmesinde ve doku sertliğinin korunmasında yardımcı olmaktadır (McFeeters 1989). Çünkü doku sertliği hıyar turşularında önemli bir kalite ölçüsüdür ve turşuların fermentasyonu ve depolanması sırasında yumuşaması ciddi ekonomik kayıplara neden olmaktadır (Walter et al. 1985).

Günümüzde, hıyar turşusu üretiminde fermentasyon süresince laktik asit bakterilerinin hızla gelişmesini sağlamak amacıyla, hıyarlar %5-8 tuz içeren salamurada yaklaşık 1 ay süreyle fermentasyona bırakılırlar. Fermentasyondan sonra ise tuz konsantrasyonu depolama (depolama süresi birkaç aydan bir yıla kadar) amacına uygun olarak %8-16'ya çıkarılmaktadır. Bu sırada eklenen fazla tuz, depolama süresince bozulmaya karşı ürünün korunmasını sağlamaktadır. Ancak, tüketiciye sunulmadan önce yüksek tuz içeriğine sahip tuz-stok hıyar turşularındaki fazla tuz, çoğu fermente üründe istenilen lezzetin sağlanması amacıyla %1-4 tuz gerekmesi nedeniyle, çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır (Fleming et al. 1987, Fleming et al. 1996).

Görüldüğü gibi, hıyar turşularının fermentasyonu ve depolaması için fazla miktarlarda tuz kullanılmakta ve genellikle bütün yıl boyunca çalışan turşu fabrikaları, uyguladıkları işlemlerin gereği olarak yüksek tuz konsantrasyonuna sahip büyük miktarlarda atık su üretmektedirler. Çünkü, önceden belirtildiği gibi, belirli tuz konsantrasyonlarında fermente ettirilen ve depolanan ürünlerin piyasaya verilmeden önce tuz konsantrasyonlarının kabul edilebilir düzeylere getirilmesi gerekmektedir. Bunun doğal bir sonucu olarak hıyar turşusu üreten fabrikalar, yüksek konsantrasyonda tuz içeren atık sularını çevreye vermektedirler (Fuller ve Dull 1983).

Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri'nde atık salamuraların %90'ı hıyar turşusu üreten fabrikalardan kaynaklanmaktadır. Bu atık sular korozif bir etkiye sahip olan ve biyolojik olarak parçalanmayan, yüksek konsantrasyonlardaki tuzun yanı sıra diğer organik maddeleri de içermektedir (Durkee ve Lowe 1973). Humphries ve Fleming'e göre ise ABD'de salamura atıklarındaki klorür konsantrasyonu, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı tarafından 230 mg/L olarak belirlenen sınır değeri 100 kez aşmaktadır (Guillou et al. 1992).

Konunun öneminin anlaşılmasından sonra, salamuraların veya atık salamuralardaki tuzun yeniden kullanılması yönündeki çalışmalar başlamıştır. Durkee ve Lowe (1973) tarafından yapılan çalışmada, salamuradan tuzun evaporasyonla ve daha sonra tuz içerisindeki organik maddelerin 649 °C'de en az 5 dakika süreyle yakılarak ayrılması; elde edilen bu tür bir tuzun hıyar turşusu fermentasyonlarında kullanılması (Durkee ve Lowe 1974); salamuranın pH değerinin NaOH ilavesi ile 11.0-11.5'e çıkarılmasıyla oluşan organik tortunun filtrasyonla ayrılması,

ardından pH değerinin konsantre HCl ilavesi ile pH 7'ye ayarlanması yoluyla elde edilen yeni salamuranın hıyar turşusu fermentasyonlarında kullanılması (Palnitkar ve McFeeters 1975) gibi çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak, bu yöntemler yüksek tesisat ve işletme masrafları, ayrıca işlemlerin kompleks olmaları nedeniyle endüstriye geniş ölçekte uyarlanamamıştır. Bu gün yaygın olarak kullanılan yöntem, fermentasyonunu bitirmiş olan salamuranın, enzim aktivitesini ortadan kaldırmaya yönelik bir ön işlem uygulandıktan sonra veya doğrudan kullanılmasıdır (Guillou ve Floros 1993). Ancak, herhangi bir ön işleminden geçmemiş salamuraların ürün kalitesini etkileyebilecek, yumuşamaya neden olan enzimleri ve istenmeyen diğer bileşenleri içermeleri nedeniyle yeniden kullanılabilir olmadığı da görülmüştür (Fuller ve Dull 1983).

Hıyar turşusu salamuralarından kaynaklanan atık tuz miktarını azaltma yönünde diğer önemli bir yaklaşım, Etchells et al. (1973b) tarafından geliştirilen "Kontrollü fermentasyon" uygulaması olmuştur. Daha sonraki yıllarda, hıyar turşusu konusunda yapılan çalışmalar ve ticari ölçekli üretimlere temel oluşturan bu uygulama ile, fermentasyonda kullanılan tuz miktarı önemli oranda azaltılmıştır.

Diğer taraftan, tuz içermeyen salamuralarda fermentasyon ve depolama (Shoup et al. 1975, Etchells et al. 1976, Fleming et al. 1995) bu konuda diğer bir yaklaşım olarak ortaya çıkmışsa da, turşu endüstrisinde hala deneme aşamasında bulunmaktadır.

Salamuralardaki tuz miktarının azaltılması, fermentasyon ve depolama aşamalarında salamuralanmış hıyarların yapısal özelliklerinin korunması için daha az tuz kullanılması konusundaki en ciddi ve yoğun çalışmalar, istenilen sertliği sağlamak için, düşük konsantrasyonda tuz ile Ca^{++} iyonu içeren bileşiklerin birlikte kullanılması şeklinde olmuştur. Bu noktadan hareketle, yapılan bazı çalışmalarda (Buescher et al. 1979, Buescher ve Hudson 1984, Buescher ve Hudson 1986, Fleming et al. 1978, Fleming et al. 1987, Fleming et al. 1988, Hudson ve Buescher 1980, Hudson ve Buescher 1986, McFeeters et al. 1995, Tang ve McFeeters 1983, Thompson et al. 1979) Ca^{++} iyonu içeren bileşiklerin salamuraya katılmasıyla fermentasyon ve depolama sırasında ortaya çıkan enzimatik ve enzimatik olmayan sertlik kaybının önemli oranda azaltılabileceği ve geleneksel olarak kullanılandan çok daha az tuz kullanılarak istenilen

sertlik ve gevreklikte hıyar turşuları elde edilebileceğine ilişkin veriler elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen bu araştırmada amaç, Türk tipi hıyar turşusu üretiminde CaCl_2 kullanarak, yumuşamayı önlemek amacıyla salamuraya katılan tuz miktarının azaltılması olanaklarını araştırmak ve salamurada değişen konsantrasyonlarda bulunan tuz ve CaCl_2 'ün fermentasyon ve depolama süresince etkilerini incelemek, düşük oranda tuz içeren salamuralarda hıyar turşularının güvenli bir şekilde fermentasyonu ve depolanmaları için gerekli, en uygun tuz ve CaCl_2 miktarlarını belirlemektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Gelişmiş birçok ülkede, turşu üretimi çok önceleri endüstriyel bir karakter kazanmış ve bu konuda çok sayıda araştırma yapılmasına neden olmuşken; ülkemizde turşu, özellikle de hıyar turşusu konusunda yapılan araştırmalar sınırlı düzeyde kalmıştır. Yapılan araştırmalarda son yıllarda bir artış görülmekle birlikte, yurt dışında yapılanlar göz önüne alındığında, oldukça dar kapsamlı oldukları görülmektedir. Son yıllarda ise hıyar turşularının sertliğinin korunmasına yönelik olarak uygulanan işlemler, bir sertlik artırıcı madde olarak CaCl_2 'ün etkisi, hıyar turşusu dokularının bileşimi ile doku sertliği arasındaki ilişkiler konusundaki çalışmalar giderek ön plana çıkmıştır. Bu nedenle "Kuramsal temeller" bölümünde hıyar turşusu ve hıyar turşularında sertlik konusuyla doğrudan ilişkili olarak derlenebilen çalışmalar aşağıda, konularına göre, sıralanarak verilmiştir.

2.1. Hıyar Turşularının Fermentasyonu ve Depolanması Sırasında Ortaya Çıkan Kimyasal ve Mikrobiyolojik Değişimler

2.1.1. Hıyarların salamuraya konması ve fermentasyonu

Hıyar turşularının fermentasyonunda günümüzde, doğal ve kontrollü fermentasyon olmak üzere iki yöntem üzerinde durulmaktadır. Geleneksel yöntemle gerçekleştirilen doğal fermentasyonlarda, hıyarlar %5-8 tuzda fermente ettirilmektedir. Meyvelerin içerdiği glikoz ve früktozdan oluşan fermente olabilir şekerler (%1.8-2.5) ilk fermentasyon aşamasında laktik asit bakterileri tarafından fermente edilmektedir. Fermentasyon sonunda ise laktik asit miktarı yaklaşık %0.8'e ulaşırken, bunun dışında az miktarlarda asetik asit, etanol, CO_2 ve diğer bileşenler oluşmakta. pH ise yaklaşık 3.2'ye düşmektedir. Fermentasyondan sonra tuz miktarı her hafta %0.25-0.50 oranında artırılarak %8-16'ya çıkarılmaktadır. Özellikle yüksek tuz oranlarında, fermentasyondan sonra ortamda kalan fermente olabilir şekerler mayalar tarafından kullanılarak ikinci bir fermentasyona neden olabilmektedirler. Kontrollü fermentasyonla turşu üretiminde ise, hıyarlar doğal fermentasyonlarda uygulanan tuz konsantrasyonlarında fermentasyona bırakılmaktadır. Salamuraya pH yaklaşık 2.8 oluncaya kadar asetik asit veya sirke eklenmekte ve hıyarlar salamuraya konduktan 18-24 saat sonra salamuraya %0.5 oranında Na-asetat. $3\text{H}_2\text{O}$ katılarak, pH 4.6'ya tamponlanmaktadır. Daha sonra saf laktik asit bakterisi kültürleri inoküle edilmektedir. Starter olarak, tuz ve asite dayanıklı,

homofermentatif bir *Lactobacillus plantarum* kültürü yaklaşık 10^8 adet/mL hücre olacak şekilde aşılansaktadır. Fermentasyon sonunda salamuranın son pH'sı yaklaşık 3.3 olurken, %1.2 laktik asit oluşmaktadır. Bu yöntemde, salamurada bulunan tampon nedeniyle, laktik asit bakterisi kültürü şekeri tamamen kullanmakta ve sonuçta şeker kalmamaktadır. Fermentasyon süresince oluşan CO_2 ise, N_2 gazı kullanılarak uzaklaştırılmakta, böylece salamuradaki çözünmüş CO_2 gazı belirli bir düzeyin altında tutulmaktadır (Fuller ve Dull 1983).

2.1.2. Laktik asit fermentasyonu sırasında görülen mikrobiyel aktivite

Turşularda gerçekleşen laktik asit fermentasyonlarında, mikrobiyel aktivite sonucunda hıyar ve salamurada karmaşık biyokimyasal değişiklikler ortaya çıkar.

Etchells ve Jones tarafından yapılan bir çalışmaya göre, laktik asit bakterileri düşük tuz konsantrasyonlarında hızla gelişerek laktik asit üretmekte (çizelge 2.1.), ancak salamuradaki tuz konsantrasyonu arttıkça aktiviteleri azalmaktadır (Prescot ve Dunn 1949).

Çizelge 2.1. Değişik oranlarda tuz içeren hıyar turşusu salamuralarında mikroorganizmaların gelişme özellikleri

Mikroorganizma grubu	Tuz miktarı (Sal°)	Ferm. aktivitesi	Başlıca ürün	Aktivite zamanı	Aktivite süresi (gün)
Asit Üreten Bakteriler	20	Çok aktif	Laktik asit	1.gün	21
	40	Aktif	Laktik asit	2-3.gün	21
	60	Çok az.	—	—	—
Aerobacter (Enterobacter)	20	Çok az.	$\text{H}_2 + \text{CO}_2$	1.gün	2-3
	40	Az aktif	$\text{H}_2 + \text{CO}_2$	1-3.gün	7
	60	Aktif	$\text{H}_2 + \text{CO}_2$	7-8.gün	7
Mayalar	20	Aktif	$\text{CO}_2 + \text{Alkol}$	3-5.gün	14
	40	Aktif	$\text{CO}_2 + \text{Alkol}$	7.gün	17
	60	Aktif	$\text{CO}_2 + \text{Alkol}$	11-12.gün	17-21

Bunun yanı sıra, *Enterobacter*'ler düşük tuz oranlarında başlangıçta gelişme olanağı bulsalar da, ortamda biriken asit nedeniyle kısa zamanda aktivitelerini kaybetmektedirler. Yüksek tuz oranlarında, laktik asit bakterilerinin gelişmeleri yavaşladığından *Enterobacter*'lerin gelişme

şansı artmaktadır. Mayalar ise bütün tuz konsantrasyonlarında gelişme olanağı bulunmakta, sadece artan tuz miktarı ile gelişmeleri geciktirilebilmektedir (Prescot ve Dunn 1949).

Etchells ve arkadaşları tarafından 1961 ve 1973 yıllarında gerçekleştirilen çalışmalarda, fermentasyon sırasında görülen mikroorganizmaların hiyerarşi ve topraktan kaynaklandığı bildirilirken, bu mikroorganizmaların farklı sayıdaki bakteri, maya ve küf popülasyonlarından oluştuğu (çizelge 2.2.) saptanmıştır (Etchells et al. 1973a).

Çizelge 2.2. Hiyerarşinin üzerinde bulunan mikroorganizma yükü

Mikroorganizma grubu	Mikroorganizma sayısı (adet/g)
1. Bakteriler	
—Toplam aerob	5.3×10^7
—Aerob sporlu	1.9×10^4
—Toplam anaerob	9.8×10^5
—Toplam anaerob sporlu	5.4×10^2
—Koliiform bakteri	6.1×10^6
—Toplam asit üreten bakteri	5.1×10^4
2. Maya	6.6×10^3
3. Küf	4.6×10^3

Fleming (1982), hiyerarşi turşusu fermentasyonunda başlıca 3 grup mikroorganizmanın görüldüğünü bildirmiştir (çizelge 2.3.).

Çizelge 2.3. Hiyerarşi turşularının doğal fermentasyonu süresince ortaya çıkan mikrobiyel gelişme

Fermentasyon aşaması	Mikroorganizma
Başlangıç	Çeşitli gram (-) ve gram (+) bakteriler
Birinci fermentasyon	Laktik asit bakterileri ve fermentatif mayalar
İkinci fermentasyon	Fermentatif mayalar
Son fermentasyon	Oksidatif mayalar (açık tanklarda), bakteriler ve küfler

Bunlar asıl fermentasyon etkeni olan laktik asit bakterileri, mayalar ve *Aerobakter* (*Enterobacteriaceae*) grubu bakterilerdir. Küfler ise genç

olarak fermentasyonun son, aşamasında gaz çıkışı tamamlandıktan sonra yüzye de görülebilen ve istenmeyen mikroorganizmalardır.

2.1.2.1. Laktik asit bakterileri

Hıyar turşularının laktik asit fermentasyonu sırasında ortaya çıkan mikrobiyel populasyonlar ve reaksiyonlar dikkate alındığı zaman, en önemli mikrobiyel grubu tuz ve asite dayanıklı olan *Lactobacteriaceae* familyasına ait suşların oluşturdukları görülmüştür.

Fermentasyonda görülen mikroorganizmalar içinde en önemli grubu oluşturan laktik asit bakterileri, hıyar meyvesi üzerinde 5.1×10^4 adet/mL düzeyinde bulunmaktadır (Etchells et al. 1973a). Buna karşın yaklaşık %5 tuz içeren salamurada hızla gelişmekte ve fermentasyonun başında üretilen laktik asit sayesinde, zamanla fermentasyon salamuralarında laktik asit bakterileri ve mayalar başlıca mikroorganizma grupları olarak kalmaktadırlar (Etchells et al. 1975a).

Sebzelerde früktoz ve glikoz gibi şekerlerin yanı sıra, düşük miktarlarda sakkaroz ve diğer şekerler de bulunabilir. Früktoz ve glikozun laktik asite fermentasyonu esas olarak homofermentatif ve fakültatif heterofermentatif laktik asit bakterileri tarafından gerçekleştirilmektedir. Bunlara ek olarak, zorunlu heterofermentatif olan suşlar laktik asitin yanı sıra CO₂, etanol, asetik asit ve mannitol üretmektedirler (Fleming 1991).

Salamura içerisinde gerçekleşen fermentasyonun ilk 18-24 saati içerisinde hıyarda bulunan şeker ve diğer besinler salamuraya geçerken, salamuradaki tuz da hıyar dokusuna geçmektedir (Fleming et al. 1978). Bunun sonucunda, homofermentatif olarak gelişen fermentasyonda, karbonhidrat kaynağı olarak heksozların kullanılması ile ortamdaki şekerin %85-95'i laktik asite dönüşürken, az miktarda CO₂ ve asetik asit, karbonhidrat kaynağı bir pentoz ise eşit oranlarda laktik asit ve asetik asit oluşmakta; heterofermentatif laktik asit bakterileri ise kullanılan glikozun %50'sini laktik asite, %20-25'ini CO₂'e, %20-25'ini etanol ve asetik asite dönüştürmektedirler (Tittler et al. 1952).

Fermentatif mikroorganizmalar olan laktik asit bakterileri organik asitlerin bulunduğu ortamda, geniş bir pH aralığında gelişme yeteneğine sahiplerken, doğal fermentasyonlarda asit toleranslarına bağlı olarak bir

mikrobiyel gelişim sırası izlemektedirler. Örneğin, *Leuconostoc mesenteroides* fermentasyonun ilk aşamalarında gelişirken, *Lactobacillus plantarum* fermentasyonu tamamlamaktadır (Pederson ve Albury 1961).

Pederson ve Albury tarafından 1950 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, doğal fermentasyonlardan izole edilen laktik asit bakterilerinin, görülme sıklıklarına göre *Leuconostoc mesenteroides*, *Streptococcus faecalis*, *Pediococcus cerevisiae*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus plantarum* oldukları bildirilmiştir (Etchells et al. 1975a).

Costilow ve arkadaşlarının 1956 yılında yaptıkları çalışmada ise, 84 farklı hıyar turşusundan izole edilen 848 adet bakteri suşunun, 333'ü *Lactobacillus plantarum*, 188'i *Lactobacillus brevis*, 284'ü *Pediococcus cerevisiae*, ve 43'ünün ise diğer türler olduğu saptanmıştır (Evren ve Şahin 1993).

Ülkemizde yapılan bir çalışmada, farklı turşulardan oluşan 51 turşu örneğinden izole edilen 502 adet bakteri suşunun *Lactobacillus*, *Pediococcus* ve *Leuconostoc* cinslerine ait olduğu; bunlardan 207 suşun *Lactobacillus brevis*, 102 suşun *Lactobacillus plantarum*, 72 suşun *Lactobacillus buhneri*, 33 suşun *Lactobacillus casei*, 17 suşun *Leuconostoc mesenteroides*, 13 suşun *Pediococcus cerevisiae* olduğu belirlenirken, 59 suşun tanımlanamadığı bildirilmiştir (Ogabi ve Pamir 1973a).

Daeschel ve Fleming (1984) ise hıyar turşusu fermentasyonlarında ortaya çıkan bu bakterilerin bazı özelliklerini çizelge 2.4.'de olduğu gibi özetlemiştir.

Çizelge 2.4. Laktik asit fermentasyonunda ortaya çıkan laktik asit bakterilerinin bazı özellikleri

Özellik	<i>L. plantarum</i>	<i>L. brevis</i>	<i>Leu. mesenteroides</i>
-Uygun sıcaklık (°C)	30 - 35	30	20 - 30
-%8 tuzda gelişme	+	—	—
-Glikoz metabolizması	Homofermentatif	Heterofermentatif	Heterofermentatif
-Fermentasyon ürünü	Laktik asit	Laktik asit, asetik asit, etanol, CO ₂	Laktik asit, asetik asit, etanol, CO ₂

Fleming et al. (1988) tarafından kapalı tanklarda, kontrollü fermentasyon koşullarında, denge noktasında %2.7 ve %4.6 tuz içeren salamuralarda hıyar turşusu fermentasyonları gerçekleştirildiğinde, fermentasyon salamurasında starter kültürün geliştiği, ancak doğal laktik asit bakterilerinin sayısına ulaşarak baskın hale geçemedikleri belirlenmiştir. Esas olarak homofermentatif tipte gerçekleşen fermentasyon sonunda ise baskın suşun doğal *Lactobacillus plantarum* olduğu saptanmıştır.

Ülkemizde, Evren ve Şahin (1993) tarafından değişik çeşitlerden oluşan 39 turşu örneği üzerinde yapılan bir çalışmada, izole edilen 100 adet bakteri suşunun 40'ı *Lactobacillus plantarum* var. *plantarum*, 26'sı *Lactobacillus plantarum* var. *pentosus*, 20'si *Lactobacillus casei*, ve 14'ü ise *Lactobacillus plantarum* var. *arabinosus* olarak belirlenmiştir

2.1.2.2. Mayalar

Turşu fermentasyonu sırasında görülen mikroorganizmalar içerisinde ikinci önemli grubu mayalar oluşturmaktadır. Etchells et al. (1973a) hıyar meyvesi üzerinde 6.6×10^3 adet/g düzeyinde maya bulunduğunu belirlemişlerdir. Etchells et al. (1975a) ise mayaların yüksek tuz ve laktik asit konsantrasyonlarında bile gelişebildiklerini bildirmişlerdir.

Turşu fermentasyonu sırasında görülen mayalar, fermentatif mayalar ve oksidatif mayalar (zar yapan mayalar) olarak iki grup altında incelenmektedir. Fermentatif mayalar aerob koşullarda heksozlardan esas olarak etanol ve CO_2 ; anaerob koşullarda, ise esas olarak CO_2 üretirler ve pH'nın düşmesi nedeniyle gelişmeleri sınırlanan laktik asit bakterilerinin yararlanamadıkları, ortamda kalan şekeri kullanarak, ikinci bir fermentasyona neden olurlar (Fleming 1991).

Oksidatif mayalar karbonhidrat kaynağı olarak, oksidasyon yoluyla parçaladıkları laktik asiti kullanırlar. Fermentasyonun tamamlanması ve tuz konsantrasyonunun %15 ve daha yüksek konsantrasyonlara çıkarılması durumunda bile gelişerek, üstü açık kaplardaki salamura yüzeyinde ince, beyazdan griye değişen renklerde zar (film) tabakası oluştururlar (Binsted et al. 1962).

Etchells ve Bell (1950) tarafından gerçekleştirilen çalışmada tuz konsantrasyonları %5-19 arasında değişen 40 ticari hıyar turşusu

salamurasından *Debaryomyces membranaefaciens* var. *Holl*, *Endomycopsis ohmeri* nov. *Sp.* (*Pichia ohmeri*), *Zygosaccharomyces halomembranis* nov. *Sp.* (*Saccharomyces rouxii*) ve *Candida krusei* gibi zar yapan mayalar izole edilmiştir.

1960 yılında Etchells ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüksek oranda CO₂ oluşturdıkları belirlenen fermentatif mayalar, salamurada görülme sıklıklarına göre *Brettanomyces versatilis* (*Torulopsis versatilis*), *Hansenula subpelliculosa*, *Torulopsis caroliniana* (*T.lactis-condensi*), *Torulopsis holmii*, *Saccharomyces elegans* (*S. baillii*), *S. rosei*, *S. halomembranis*, *S. delbrueckii*, *Brettanomyces sphaericus* (*Torulopsis etchellsii*), *Hansenula anomola* olarak sıralanmıştır (Etchells et al. 1975a).

Ülkemizde turşularda rastlanılan mayalar üzerine yapılan bir çalışmada, 39'u fermentasyonun izlenmesi sırasında, 32'si ise fermentasyonu bitirmiş salamuralardan olmak üzere incelenen toplam 71 örnekten 147 adet maya izole edilmiştir. Bunlardan tanısı yapılan 121 suşun cinslere dağılımı *Candida* 45, *Debaryomyces* 2, *Hansenula* 2, *Pichia* 11, *Saccharomyces* 8, *Torulopsis* 4 ve *Trichosporon* 49 olarak verilmiştir (Şahin 1978).

2.1.2.3. Aerob bakteriler

Turşuluk hıyarlar üzerinde bulunan en büyük mikroorganizma grubunu 5.3×10^7 adet/g ile aerob bakteriler oluşturmaktadır (Etchells et al. 1973a). Bu mikroorganizma grubu içinde, hıyar turşusu fermentasyonunda meydana getirdikleri ürünler nedeniyle *Enterobacteriaceae* familyasına ait bakteriler önemli yer tutmaktadır. Etchells et al. (1975a)'a göre *Enterobacteriaceae* familyası içinde belirtilen ve koliform grubu bakteriler olarak bilinen *Enterobacter* ve *Escherichia* cinslerine ait bakterilerden, *Enterobacter*'ler hıyar turşusu fermentasyonları sırasında fermente olabilir şekerlerden yararlanarak H₂ ve CO₂ oluşturmaları nedeniyle, gelişmeleri istenmeyen mikroorganizmalardır. Buna karşın, salamuralara asetik asit katılması bu bakterilerin gelişmesinin önlenmesi için bir önlem olarak önerilmektedir. Etchells et al. (1975b)'ın bildirdiğine göre salamuralara asetik asit katılması *Enterobacteriaceae* familyası içinde yer alan bakterilerin gelişmesini baskılamakta, doğal olarak gelişen laktik asit bakterilerinin gelişmesini ise engellemektedir.

Koliform bakteriler ise 6.1×10^6 adet/g ile hıyar meyvesi üzerinde bulunan diğer önemli bir grubu oluştururken (Etchells et al. 1973a), %5 gibi düşük tuz oranlarında hemen ortaya çıkmaktadırlar. Ancak, %10.5-16 gibi yüksek tuz konsantrasyonlarında gelişmeleri engellenebilirken, halofilik laktik asit bakterileri yeterli asit oluşturamamışlar ise, koliform grup içinde yer alan *Enterobacter* cinsine ait bakteriler bu koşullarda gelişme olanağı bulmaktadır (Etchells et al. 1975a).

Laktik asit fermentasyonunun ilk döneminde görülen *Aerobacter*'ler (*Enterobacter*'ler) salamuranın pH'sı alkali veya alkaliye yakın özellikte olduğu zaman gelişmekte olup, hıyar turşularında en fazla *Aerobacter aerogenes* ve *Aerobacter cloacae* türlerine rastlanılmaktadır (Şahin 1982).

2.1.3. Hıyar turşularının fermentasyonu ve depolaması sırasında ortaya çıkan kimyasal ve mikrobiyolojik değişime ilişkin araştırmalar

Hıyar turşularının fermentasyonu ve depolaması sırasında ortaya çıkan karmaşık, biyokimyasal ve mikrobiyolojik olaylar konunun anlaşılması açısından oldukça önemlidir. Bu konuda yapılan çalışmalardan derlenebilenler aşağıda verilmiştir.

Etchells et al. (1952) tarafından, 1948-1950 yılları arasında 3 yıl süreyle yapılan çalışmalarda turşu örneklerinden 452 adet maya izole edilmiş olup, fermentasyonun ilk günlerinde (2-30. günler) *Torulopsis holmii* baskın suş iken, daha sonraki günlerde (70-110. günler) fermentatif bir maya olan *Brettanomyces versatilis* (*Torulopsis versatilis*) belirlenmiş ve bu mayanın depolanan turşularda 12-14 ay süresince aktif olduğu gözlenmiştir.

Ogabi ve Pamir (1973b) tarafından farklı turşuların (hıyar, biber, yeşil domates, lahana) kullanıldığı bir çalışma kapsamında, 3 farklı doğal hıyar turşusu (no 1. %4.4 tuz + sirke, fiçıda; no 2. %8 tuz, fiçıda; no 3. %4 tuz + sirke, tenekede) fermentasyonu gerçekleştirilmiştir. 1 ve 3 no'lu fermentasyonlarda tuz miktarı 3. günde %2.4 ve %2'ye düşmüş ve daha sonra yaklaşık olarak aynı kalırken, indirgen şeker miktarları 3. günde en yüksek değere ulaşmış, 6. ve 11. günlerde ise belirlenememiştir. Oluşan laktik asit miktarı 1 no'lu salamurada 8. günde (en yüksek %0.9) 3 no'lu salamurada 9. günde (en yüksek %1) en yüksek değere ulaşmış, fermentasyon (30 gün) sonuna kadar fazla değişmeden kalmıştır. pH

değerleri her iki salamurada da ilk günlerde 4.0 den 4.8'e yükselmiş ve zamanla yaklaşık pH 3.9'da dengeye ulaşmıştır. 2 no'lu salamurada ise tuz miktarı ilk 2 gün içinde azalarak %4.4'e düşmüş, daha sonra %4'de sabit kalmıştır. Salamuradaki indirgen şeker miktarı 6. günde en yüksek değere ulaşmış 11. gün sonunda bitmiş, oluşan asit miktarı ise hızla artarak 10. günde en yüksek olmuş, daha sonra fazla değişmeden %0.63 düzeyinde kalırken, pH değeri fermentasyon sırasında azalarak 3.9'a kadar düşmüştür. Fermentasyonlardaki laktik asit bakterisi sayısı 1 no'lu salamurada 13. günde 9×10^9 adet/mL, 2 no'lu salamurada 11. günde 1.1×10^8 adet/mL, 3 no'lu salamurada 12. günde 2.5×10^{10} adet/mL düzeyine ulaşmış ve fermentasyon sonuna kadar giderek azalmıştır.

Fleming et al. (1973a) tarafından salamurada çözünen CO₂ konsantrasyonu ile hıyar turşularında ortaya çıkan şişme zararı arasındaki ilişkinin araştırıldığı bir çalışmada, denge noktasında %6.7 tuz ve %0.4 Na-asetat içeren salamuranın pH'sı asetik asit ilavesi ile pH 4.7'ye ayarlanarak, starter ilavesi ile kontrollü fermentasyon koşullarında farklı denemeler gerçekleştirilmiş ve fermentasyon süresince elde edilen bazı sonuçlar çizelge 2.5.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Hıyar turşularının kontrollü fermentasyonu süresince ortaya çıkan kimyasal değişimler

Fermentasyon süresi (gün)	pH	Titrasyon asitliği (%)*	Şeker (%)
0	4.78	0.20	0.56
2	3.79	0.62	0.29
4	3.54	0.86	0.19
6	3.61	0.78	0.09
13	3.38	0.99	0.06
21	3.46	0.96	0.04

* Laktik asit olarak verilmiştir.

Fleming et al. (1973b) tarafından yapılan ve hıyar turşularında ortaya çıkan şişme zararına neden olan CO₂'in oluşumu üzerine *L. plantarum* ve hıyar dokusunun etkilerinin incelendiği çalışmada, doğal fermentasyon ve %0.5 Na-asetat içeren, asetik asit ilavesi ile pH 4.7'ye ayarlanmış salamurada kontrollü fermentasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen doğal fermentasyon sırasında elde edilen değerler çizelge 2.6.'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Hıyar turşularının doğal fermentasyonu sırasında ortaya çıkan kimyasal değişimler

Tuz (%)	pH	2. gün Tit. Asitliği (%)*	Şeker (%)	pH	13. gün Tit. asitliği (%)*	Şeker (%)	pH	36. gün Tit. asitliği (%)*	Şeker (%)
2.7	4.39	0.2	0.37	3.31	0.99	0	3.26	1.00	0
4.0	4.20	0.18	0.38	3.15	1.02	0	3.12	1.02	0
5.4	4.40	0.16	0.38	3.19	0.90	0.07	3.13	1.00	0
7.0	4.36	0.16	0.42	3.21	0.78	0.18	3.17	0.85	0.12

* Laktik asit olarak verilmiştir.

Etchells et al. (1975b) tarafından yapılan bir çalışmada, hıyar turşularının kontrollü fermentasyonunda şişme zararı oluşumunu etkileyen faktörler araştırılmıştır. Bu amaçla dengede yaklaşık %0.6 tuz içeren salamura da gerçekleştirilen doğal fermentasyon sırasında, fermentasyonun 10. gününde laktik asit miktarı yaklaşık %0.7, pH değeri 3.2 ve indirgen şeker ise %0.25 olarak belirlenmiştir. Araştırma sırasında doğal fermentasyon süresince laktik asit bakterilerinin sayısında görülen değişim de belirlenmiştir (çizelge 2.7.).

Çizelge 2.7. Hıyarların doğal fermentasyonu sırasında laktik asit bakterilerinin sayısındaki değişim

Fermentasyon süresi (gün)	Laktik asit bakterisi (10 ⁶ adet/mL)
1.....	1.08
2.....	12.5
3.....	13.5
4.....	40.5
5.....	12.0
7.....	1.6
9.....	0.5
11.....	0.06
14.....	4.4
20.....	2.4

Fermentasyon süresince (1.-20. günler) 89 adet laktik asit bakterisi izole edilirken, 1-3. günler 2 adet *Leuconostoc sp.*, 3-5. günler 2 adet *Pediococcus sp.* ve 3-20. günler arasında ise 85 adet *Lactobacillus sp.*

belirlenmiştir. Doğal fermentasyonda maya sayısı salamuraya koyma işleminden 1 gün sonra 50-100 adet/mL olarak belirlenirken, 7. günde yaklaşık 100 adet/mL düzeyinde kalmıştır. Koliform bakteri sayısı ise salamuraya koyma işleminden 1 gün sonra 15000 adet/mL olmuş, daha sonra oluşan laktik asitin etkisi ile 3. gün yaklaşık 100 adet/mL'den az bulunmuş, sonraki günlerde ise belirlenememiştir.

Etchells et al. (1976) tarafından, hıyar turşularının kontrollü fermentasyonu ve tuz içermeyen ancak %0.3 Na-benzoat içeren salamuralarda fermentasyon ve depolamanın ulaşılan kalite üzerine etkilerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, fermentasyon ve bunu izleyen 3 aylık depolama sonucunda tuz içermeyen hıyar turşularında pH ortalama 3.98, laktik asit ortalama %0.60, şeker ortalama %1.61; başlangıçta yaklaşık %6 tuz içeren fermentasyonlardan, kontrollü fermentasyonda pH ortalama 3.04, laktik asit ortalama %1.46, şeker ortalama %0.10; doğal fermentasyon sonucu elde edilen turşuların depolanması sonucunda ise pH ortalama 3.77, laktik asit ortalama %0.93, şeker ortalama %0.74 olarak belirlenmiştir.

Dilimlenmiş büyük hıyarlar için kontrollü fermentasyon uygulamasının denendiği bir çalışmada (Fleming et al. 1978), hıyarlar 77°C'de 3.5 dakika ısıtılmış, ardından soğutulurak 0-%6.5 tuz ve %0.15 Ca(OH)₂'den hazırlanmış Ca-asetat (%0.1 CaCl₂'e eşittir) içeren ve pH'sı 4.3-4.6 olan salamurada, bütün haldeki küçük hıyarlar ise aynı koşullarda %1.4 tuz içeren salamurada kontrollü fermentasyona (3 hafta), daha sonra ise 3-6 ay süren depolama işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu çalışma sırasında, bütün haldeki küçük boyutlu hıyarların fermentasyonu sonucunda elde edilen turşuların salamura analiz sonuçları çizelge 2.8.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.8. Isıl işlem ve tampon uygulamasının pH ve titrasyon asitliği üzerine etkisi

Isıl işlem	Tampon	pH	Toplam asit (%)*	Oluşan asit (%)*
Var	—	3.5	0.99	0.96
	Na-asetat	3.5	1.16	1.04
	Ca-asetat	3.6	1.19	1.06
Yok	—	3.4	1.22	1.19
	Na-asetat	3.4	1.12	1.00
	Ca-asetat	3.6	1.11	0.98

* Laktik asit olarak verilmiştir.

Hıyar turşularında doku yumuşamasına neden olan poligalakturonaz enziminin CaCl_2 yardımıyla inhibe edilmesinin araştırıldığı bir çalışmada (Buescher et al. 1979) başlangıç tuz oranları %4.5-9 olan, 0.1 M CaCl_2 (%1.11) + % 0.1 K-sorbat içeren ve asetik asit katılması ile pH'sı 3.1'e ayarlanmış salamuralarda, kontrollü fermentasyon koşullarında 30 gün süren fermentasyon sırasında, %4.5 tuz içeren salamuralarda fermentasyon 12. günde, %9 tuz içerenlerde ise 17. günde tamamlanmıştır. Salamuralara CaCl_2 katılması salinometre okumalarını 1.5-2.0 Sal° (%0.396 - 0.528 tuz) artırırken (çizelge 2.9.) pH değerini azaltmış, ancak asit oluşumu ve mikrobiyel gelişmeyi etkilememiştir. %0.1 K-sorbat + *L. plantarum* starter kültürü içeren salamuralarda CaCl_2 bulunması hıyar sertliğini %4.5 tuz içeren salamuralarda 1.7 kg (3.7 libre), %9 tuz içerenlerde ise 2.0 kg (4.4 libre) artırmıştır. Fermentasyon sonucunda elde edilen bazı değerler çizelge 2.9.'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Salamuraya CaCl_2 katılmasının tuz, pH ve titrasyon asitliği üzerine etkisi

Uygulama	Tuz (Sal°)	pH	Titrasyon asitliği (%)*
%4 tuz	11.3	3.40	1.21
%4 tuz + 0.1 M CaCl_2	13.0	3.18	1.11
%9 tuz	18.5	3.23	1.02
%9 tuz + 0.1 M CaCl_2	20.3	3.08	1.00

* Laktik asit olarak verilmiştir.

Kapalı fermentasyon tankları için basitleştirilmiş bir kontrollü fermentasyon uygulamasının denendiği bir çalışmada (Fleming et al. 1988) ise, denge noktasında %2.7-4.6 tuz, 0.018M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den hazırlanmış Ca-asetat tamponu içeren ve pH 4.6'ya ayarlanmış salamurada turşuluk hıyarlar fermentasyona bırakılmıştır. Salamuralara eklenen *L. plantarum* kültürü gelişmiş ancak baskın olamamıştır. Zayıf bir maya gelişmesi görülse de önemsiz düzeyde kalmıştır. Bu çalışmada farklı oranlarda tuz içeren (%2.7-4.6) salamuraların her ikisinde de mezofil aerob bakteri sayısı fermentasyon boyunca toplam laktik asit bakterisi sayısı ile aynı sayıda veya daha fazla olmuştur. Salamuralara tampon katılması başlangıçta yaklaşık 10^6 CFU/mL düzeyinde bulunan *Enterobacter* gelişimini etkin biçimde baskılamış ve her iki salamurada da 3. günde $<10^2$ CFU/mL düzeyinde gelişme görülmüştür. Laktik asit fermentasyonu sırasında başlangıç pH değerleri 4.5 olan salamuralarda son pH yaklaşık

3.4 olarak bulunmuş ve denge noktasında %4.6 tuz içeren salamurada fermentasyon tamamlanmıştır. Çünkü bu günden sonra ortamda şeker kalmamış ve asit düzeyi sabit kalmıştır. Denge noktasında %2.7 tuz içeren salamurada ise 13. günde fermentasyonun %95'i tamamlanabilmiştir. Depolama aşamasında ise salamuraların asitliği kısmen (%1.4'den %0.7'ye) düşürülmüştür. %2.7 tuz içeren salamuralar filtre edilmiş ve ardından bir kısmı ısıtıldıktan sonra dolun yapılmıştır. %4.6 tuz içerenlerin salamurası ise atılarak, %2.7 tuz içeren ve yine bir kısmına ısıt işlem uygulanan yeni salamura doldurulmuştur. Depolama sonucunda ulaşılan bazı analitik değerler ise çizelge 2.10.'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.10. Depolanan hıyar turşularının pH ve titrasyon asitliği üzerine salamura ve depolama süresinin etkisi

Uygulama	Ferm. (% tuz)	Dep. (% tuz)	Dep. süresi (ay)	pH	Titrasyon asitliği (%)*
Isıtılmamış, filtre edilmiş eski Salamura	2.7	2.7	0	4.08	0.74
			3	4.04	0.79
			6	4.04	0.81
			9	4.14	0.88
			12	4.18	0.88
Isıtılmamış yeni Salamura	4.6	2.7	0	3.90	0.58
			3	3.90	0.62
			6	3.90	0.70
			9	4.06	0.66
			12	4.06	0.68

* Laktik asit olarak verilmiştir.

Fleming et al. (1989) tarafından yapılan çalışmada kapalı tanklarda kontrollü fermentasyon koşullarında fermentasyon ve depolama sırasında ortaya çıkan bütirik asit oluşumu araştırılmıştır. Bu çalışmada, başlangıçta 0.045M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + asetik asit + %6.6 tuz içeren salamuranın pH değeri 4.7'ye ayarlanmış ve starter kültür ilavesiyle 30 gün süren fermentasyon ve depolama (263 gün) işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar çizelge 2.11.'de gösterilmiştir. Depolama sonucunda pH ve asit değerlerinde ortaya çıkan değişimin bütirik asit bozulmasından kaynaklandığı bildirilmiştir.

Çizelge 2.11. Hıyarların kapalı tanklarda fermentasyonu ve depolaması sırasında salamuraların kimyasal bileşimi

Salamuraya kovına (gün)	pH	Titrasyon asitliği (%)*	Tuz (%)	Şeker (%)
0	4.73	0.35	5.5	0.0
1	4.38	0.37	2.5	0.4
2	3.72	0.48	2.3	0.1
3	3.67	0.88	2.3	0.0
5	3.67	1.10	2.4	0.0
8	3.62	1.11	2.3	0.0
13	3.59	1.12	2.3	0.0
30	3.68	1.09	2.4	0.0
293	4.80	0.59	2.3	0.0

* Laktik asit olarak verilmiştir

Salamuranın asitlendirilmesinin mikroorganizma grubu üzerine olan etkilerinin incelendiği bir çalışma sırasında (McDonald et al. 1991), denge noktasında %4.5 tuz içeren salamuralara %0.16 asetik asit veya %0.16 asetik asit + 0.133M Ca-asetat eklenerek farklı uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Asitlendirme, hıyarlarda doğal olarak gelişen laktik asit bakterilerinin gelişmelerini engellememiş ancak geciktirmiştir. Heterofermantatif laktik asit bakterileri taze hıyarlarda %80 ve bütün uygulamalarda 1. günde %60-100 oranında baskın olarak gelişmiştir. 3. günde ise homofermantatif laktik asit bakterileri asetik asit + tampon içeren hıyar dokuları ve salamuralarda >%99 oranında baskın hale gelmiş, asitlendirilmemiş hıyarlarda ise 3. günde %50, ama 5. günde >%99 oranında geliştikleri saptanmıştır. Taze hıyarların içinde gelişen mezofil aerob bakteri sayısının laktik asit bakterisi ve *Enterobacter* sayısından 100 kat fazla olduğu saptanırken, gerçekleştirilen doğal fermentasyonlar sırasında salamuraya koyma işleminden 3 gün sonra salamuradaki mezofil aerob bakteri sayısının, bütün uygulamalarda, laktik asit bakterisi ve *Enterobacter* sayısından daha fazla olduğu bulunmuştur. Fermentasyonun 5. gününde ise mezofil aerob bakteri sayısının laktik asit bakterisi sayısı ile aynı olduğu bildirilmiştir. Bu çalışma sırasında asitlendirilmemiş salamuralardaki *Enterobacter*'lerin sayısı 1-3 gün sonra yaklaşık olarak 3×10^5 CFU/mL düzeyindeyken, 5. günde yaklaşık 10^3 CFU/mL düzeyine inmişlerdir. Hıyar dokularında ise 3. günde 10^8 CFU/g olan *Enterobacter*'lerin sayısı, 5. günde yaklaşık 10^4 CFU/g olarak

belirlenmiştir. Asitlendirilmiş turşularda ise salamura ve hıyar dokularında başlangıçta 10^3 CFU/g olan *Enterobacter*'lerin sayısı, 5. günde <1 CFU/g olarak saptanmıştır.

Hıyar turşularının doku sertliğinin korunmasında CaCl_2 ve K-sorbatın birlikte kullanılması için en uygun koşulların araştırıldığı bir çalışmada (Guillou et al. 1992), hıyarlar denge noktasında 0 - %10 tuz, 0 - %0.4 CaCl_2 ve 0 - %0.4 K-sorbat içeren salamuralarda, açık tanklarda, fermentasyon ve depolama işlemine tabi tutulmuştur. K-sorbat içermeyen doğal fermentasyonlarda, laktik asit bakterileri 0 - %5 tuz içeren salamuralarda hızlı bir fermentasyona neden olmuş ve başlangıçta 10^2 - 10^3 CFU/g düzeyinde olan popülasyonları ikinci haftada yaklaşık 10^9 CFU/g düzeyine ulaşırken, %10 tuz içeren salamuralarda daha yavaş bir gelişme gözlenmiş ve sayıları 10^7 CFU/g düzeyine ulaşabilmiştir. Depolama sırasında ise, 10^7 - 10^9 CFU/g olan sayıları 18. haftada yaklaşık 10 CFU/g olmuş ve 21. hafta sonuna kadar yaklaşık 10 CFU/g düzeyinde kalmıştır. Maya sayısı ise, 0 - %10 tuz içeren, ancak K-sorbat içermeyen salamuralarda ilk 4 hafta içinde 10 - 10^7 CFU/g arasında değişirken, depolamalar sırasında aynı salamuralarda 10^5 - 10^7 CFU/g arasında belirlenmiştir. Küf sayısı ise K-sorbat içermeyen, ancak 0 - %10 tuz içeren örneklerin bazılarında 10^5 CFU/g düzeyinde saptanırken, depolama sırasında 0 - %5 tuz + CaCl_2 içeren salamuraların bazılarında 10^7 CFU/g'a ulaşan küf gelişmesi görülmüştür. Fermentasyon sırasında 0 - %5 tuz içeren salamuralarda pH değeri ilk 2 hafta içerisinde 3.5-5.0'den pH 3.1-3.7'ye, laktik asit miktarı ise %0.3-1.0'e ulaşmıştır. Buna karşın, %10 tuz içeren salamuralarda pH 4.2-4.9 arasında iken, laktik asit miktarı yaklaşık %0.2 düzeyinde kalmıştır. Depolama sırasında ise pH, tuz içerenlerde 3.3-3.8, K-sorbat içerenlerde 4.6-5.0 olmuştur. Bu iki bileşikten birisi olmadığında ise farklı zamanlarda pH yükselmiş, asitlik düşmüştür. Bu durumun ise bu dönemlerde yoğun olarak maya ve küf gelişmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Rodrigo et al. (1992) tarafından yapılan çalışmada, dengede %4.5 tuz + %0.4 Na-asetat + %0.16 asetik asit içeren salamuralarda farklı fermentasyon ve gazlama yöntemleri denenmiştir. Bu çalışma sırasında *Enterobacteriaceae* familyasına ait bakterilerin sayısı, hıyarların yıkanması ve klorlu suda bekletilmeleri durumunda 10-200 adet/mL olarak bulunurken, hıyarlar yıkanmadan sayıldıklarında $1-4 \times 10^6$ adet/mL düzeyinde bulunmuşlar, doğal olarak gerçekleşen fermentasyonda ise 12.

günde tamamen inaktive olmuşlardır. Doğal mikroflora ile gerçekleşen fermentasyonda 26 °C'de laktik asit bakterisi sayısı 4-6. günler arasında 1.8×10^8 adet/mL düzeyine çıkarken, salamuradaki küf-maya sayısı da 13. günde 5.4×10^4 adet/mL düzeyinde bulunmuştur. Bu çalışma sırasında indirgen şeker içeriğini sıcaklık, fermentasyon tipi ve salamuranın CO₂'den temizlenmesi işleminin açık olarak etkilediği saptanmıştır. Farklı fermentasyon uygulamalarının gerçekleştirildiği bu çalışma kapsamında, herhangi bir gazlama işleminin olmadığı doğal fermentasyon sonucunda 26 °C'de 6. günde şeker miktarı yaklaşık %0.22 olurken, fermentasyonun 27. gününde yaklaşık %0.06 oranında şeker belirlenmiş, laktik asit miktarı %0.86, son pH ise 3.54 olarak bulunmuştur.

Guillou ve Floros (1993) tarafından hıyar turşularının fermentasyonu ve depolanması konusunda önceki yıllarda yapılan çalışmaların sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucu ulaşılan en uygun %0.28 CaCl₂, %3 tuz ve %0.3 K-sorbat konsantrasyonları dikkate alınarak yapılan çalışma sırasında, bütün uygulamalarda, doğal laktik asit bakterisi sayısı 2. haftada 10^9 adet/mL düzeyinde iken depolama sırasında giderek azalmış ve 24 hafta sonunda yaklaşık 10^2 adet/mL düzeyine gelmiştir. Bütün uygulamalarda, mezofil aerob bakteri sayısı laktik asit bakterisi sayısından bir miktar da olsa fazla olmuştur. Bu dönem içinde maya ve küf gelişmesine ise rastlanmamıştır. pH değeri başlangıçta 5 iken 3.6'ya düşmüş ve daha sonra sabit kalmış, laktik asit miktarı başlangıçta 0 iken %0.7'ye yükselmiş ve daha sonra yaklaşık olarak aynı kalmıştır.

Aktan vd (1994) tarafından yapılan çalışmada, büyük boy hıyar turşularının doğal fermentasyonu sırasında ortaya çıkan şişme ve yumuşama zararlarına tuz konsantrasyonu, tuz artırımı zamanı ve oranının etkileri incelenmiştir. Başlangıç tuz konsantrasyonları %6, 8, 10 ve 12 olarak hazırlanan salamuralarda deneme süresince tuz miktarı %15 son tuz oranına ulaşıncaya kadar artırılmıştır. Bu araştırmada başlangıç tuz konsantrasyonunun fermentasyon hızı üzerine etkili olduğu, tuz miktarı arttıkça laktik asit üretiminin yavaşladığı ve ulaşılan en yüksek değerden sonra düşüş gösterdiği saptanmıştır. Salamuraya koyma işleminden 70 gün sonra örneklerdeki laktik asit miktarı %0.55-0.75, pH 3.00-3.25, tuz %15.17-14.75 arasında belirlenirken, hıyarlarda belirlenen sertlik değerleri 1.62-2.75 kg arasında değişmiştir. Bu çalışmada tüm örneklerde, başlangıçta 170 adet/mL olan maya sayısı fermentasyonun 14. gününde en yüksek sayıya ulaşmış, özellikle %10 tuz içeren salamurada diğerlerine

oranla daha fazla maya ($5.3 - 6 \times 10^6$ adet/mL) geliştiği, 70. gün sonunda ise tüm örneklerin 10^4 adet/mL civarında maya içerdiği saptanmıştır.

Isıl işlem uygulamasının sertlik üzerine olan etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ise (Fleming et al. 1995), salamuraya koymadan önce hıyarlar 3 dakika süreyle 77°C 'de ısıtılma tabi tutularak ve Ca-asetat tamponu (dengede noktasında 0.018M Ca^{++}) kullanılarak pH'sı 4.6'ya ayarlanmış salamurada fermentasyona bırakılmış, fermentasyon salamurası tuz içermemesine rağmen turşuluk hıyarlar her iki uygulamada da starter kültür ilavesiyle başarılı olarak fermente ettirilmiştir. Yapılan bu çalışma kapsamında hıyarlar kapalı tanklarda, kontrollü fermentasyon koşullarında, %4 tuz içeren ancak ısıtılma görmemiş salamuralarda fermente ettirildiğinde çizelge 2.12.'de gösterilen sonuçlara ulaşılmıştır.

Çizelge 2.12. Fermentasyonda görülen kimyasal değişimler

Fermentasyon süresi (gün)	pH	Titrasyon asitliği (%)*	Şeker (%)
0	4.7	0.39	0.00
1	4.7	0.39	0.01
2	4.9	0.25	0.40
3	4.5	0.33	0.46
4	4.6	0.32	0.46
6	3.9	0.73	0.39
8	3.7	0.87	0.29
10	3.7	0.88	0.24
16	3.6	1.01	0.09
30	3.5	1.07	0.00

* Laktik asit olarak verilmiştir.

Aynı çalışma sırasında, tuz içeren (%4), ancak ısıtılma yapılmamış salamuralarda fermentasyonun ilk 15 günü süresince laktik asit bakterisi ve mezofil aerob bakteri sayısı yaklaşık olarak aynı iken, tuz içermeyen ancak ısıtılma görmüş salamuralarda, aynı süre içinde, mezofil aerob bakteri sayısının laktik asit bakterisi sayısından daha fazla olduğu gözlenmiştir. Araştırmacılar bunun nedenini belirleyemezken, mezofil aerob bakteri sayılan petrilerdeki bakterilerin çoğunun laktik asit bakterisi olduğunu, ancak bu bakterilerden bir kısmının laktik asit bakterilerinin sayıldığı petrilerde gelişemedikleri yorumunu yapmışlardır. *Enterobacteriaceae*

familiyasına ait bakteriler ise başlangıçta 0 tuz + ısıt işlem uygulamasında yaklaşık 10^2 adet/mL ve sadece tuz içeren (%4) uygulamada yaklaşık 10^4 adet/mL düzeyinde iken, 5. günde her iki uygulamada da ortamdan çekilmişlerdir. Maya sayısı ise tuz içermeyen ancak ısıt işlem görmüş örneklerde diğerlerine göre daha fazla bulunmuş ise de, her iki uygulamada da ilk 5 gün içindeki maya sayısı 10^3 adet/mL'yi aşmamış ve giderek azalmıştır.

2.2. Hıyar Hücre Duvarının Yapısı ve Doku Yumuşaması Sırasında Ortaya Çıkan Değişiklikler

İşlenmiş meyve ve sebzeler için hücre duvarlarının fiziksel ve kimyasal bileşimi, yapısal özelliklerinin esas göstergeleridir (McFeeters ve Lowdal 1987). Walter et al. (1985) tarafından küf kontaminasyonuna uğramış fermente hıyar turşuları üzerinde yapılan bir çalışmada, sert hıyar dokularındaki hücre duvarlarının daha organize oldukları, hücre duvarları arasındaki ayrımın çok az olduğu ve bu dokularda orta lamelin açıkça görüldüğü bildirilmiştir. Yumuşamış dokularda ise hücre duvarı ve onun bir tabakası olan orta lamelin daha az olduğu, bazı durumlarda ise orta lamelin hiç bulunmadığı saptanmıştır. Genel olarak, yumuşamış hıyar dokularındaki hücre duvarlarında bir materyal kaybı olduğu ve bu dokularda orta lamelin az ya da hiç olmadığı, hücreler arası bağlarının kısmen veya tamamen çözündüğü bildirilmiştir.

Ancak, son yıllarda yapılan bu tür çalışmalar hıyar hücre duvarlarının yapısının anlaşılması açısından önemliyse de, hala hıyar meyvesinin hücre duvarını oluşturan bileşikler ve hıyar meyvesinin olgunlaşması ve turşuya işlenmesi sırasında meydana gelen değişiklikler tam olarak açıklanamamıştır. Bu nedenle, hıyar turşularında ortaya çıkan yumuşamanın mekanizmasının açıklanması sırasında konuyla yakından ilgili olan bitki hücre duvarının yapısı, pektik maddeler, pektin demetilasyonu ve metilasyonu, hücre duvarında bulunan nötral şekerler gibi ilgili konulara açıklık getirilmesi gerekmektedir.

2.2.1. Bitki hücre duvarı

Bütün bitki hücreleri, hücre duvarı olarak bilinen, fiziksel ve kimyasal olarak homojen olmayan bir tabaka ile kaplanmıştır. Bu tabakalar bir polisakkarit matriks içinde bulunan mikrofibrillerden oluşan aynı temel

yapıya sahiptir. Bitki hücre duvarının matriks polisakkaritleri ise hemiselülozlar ve pektinlerdir (Goodwin ve Mercer 1990).

Bitki hücre duvarları fiziksel olarak hemiselüloz, pektin, protein, su ve diğer organik ve inorganik maddelerden oluşan birincil duvar, selüloz, hemiselüloz ve az miktarda pektin içeren ikincil duvar ve son olarak da yoğun olarak pektin içeren orta lamel katmanlarından oluşmaktadır. Orta lamelde bulunan pektinin komşu hücrelerin sıkıca birbirine bağlanması gibi çok önemli bir görevi vardır (Kays 1991).

Hücre duvarı kimyasal olarak %90-95 oranında selüloz, hemiselüloz ve pektin olarak gruplandırılan karbonhidrat polimerlerinden ve %5-10 oranında bulunan hidroksiprolince zengin glikoproteinlerden oluşmaktadır. Hücre duvarında proteinle birlikte, matrix halinde bulunan pektinler çeşitli polimerlerden oluşabilir. Örneğin nötral pektinler, arabinanlar, galaktanlar veya arabinogalaktanlardan oluşurken, asidik pektinler ise ramnogalakturonanlar ve homogalakturonanlardan oluşmaktadır (Tucker 1993).

2.2.2. Pektik maddeler

Pektik maddeler, yapısı ve kaynağına göre geniş bir değişim gösterirse de, arabinoz, galaktoz, ramnoz, ksiloz gibi monosakkaritleri içeren ve α (1-4) bağlı D-galakturonik asit birimlerinden oluşan bileşiklerdir (Kays 1991). Pektik maddeler genel olarak hücreler arası boşluk, hücre duvarı ve özel olarak da orta lamelde toplanmış pektik asit, pektat, pektinik asit, pektin, pektinat ve protopektinden oluşan bir grup karmaşık polisakkaritlerdir (Fishman 1992).

Kays (1991)'ın bildirdiğine göre pektik maddelerin oluşturduğu grup içerisinde 3 bileşik çok daha önemlidir. Bunlar; pektin, pektik asit ve protopektindir.

2.2.2.1. Pektik asit

Poligalakturonik asit olarak da bilinen pektik asitler, orta lamelde ve birincil hücre duvarında bulunmaktadır. Yaklaşık olarak 100 adet galakturonik asit biriminden oluşan pektik asitler suda çözünürler, fakat

serbest $-\text{COO}^-$ gruplarının çoğu Ca^{++} iyonu veya Mg^{++} iyonu ile birleştğinde tuzlar meydana gelir ve çözünmez şekle geçerler.

2.2.2.2. Pektin

Orta lamelde ve biricil hücre duvarında bulunan pektinler, genellikle, 200 galakturonik asit biriminden oluşurlar ve $-\text{COO}^-$ gruplarının çoğu $-\text{CH}_3$ gruplarının eklenmesi ile metilasyona uğramıştır.

2.2.2.3. Protopektin

Protopektinler çoğunlukla hücre duvarlarında bulunurlar ve molekül ağırlıkları pektinlerden daha fazladır. Metilasyon dereceleri pektik asitler ve pektinler arasında, orta düzeydedir ve sıcak suda çözünmezler.

2.2.3. Pektik maddelerin parçalanması

Pektik maddeler asidik ve alkali pH değerlerinde kimyasal olarak parçalanırlarsa da, pektolitik enzimlerin neden olduğu parçalanma çok daha önemlidir. Yapılan çalışmalar pektolitik enzim aktivitesi ile, olgunlaşan bir çok meyvedeki yumuşamanın artması arasında yakın bir ilişki olduğunu göstermiştir. Çünkü yapısal değişiklikler pektin molekülü ile diğer hücre duvarı bileşenleri arasındaki bağların, pektolitik enzim aktivitesi sonucu parçalanmasıyla oluşmaktadır (Kays 1991).

Enzimatik parçalanmaya neden olan pektolitik enzimlerin ilk grubunu pektinesterazlar oluşturmaktadır. Pektinmetilesteraz (PME) olarak da bilinen pektinesteraz (PE), pektin zinciri boyunca $-\text{CH}_3$ gruplarının hidrolizini katalize eder ve serbest $-\text{COO}^-$ gruplarının oluşmasına neden olur. Doğrusal bir tarzda demetilasyona neden olan bu enzim, serbest $-\text{COO}^-$ grubuna sahip segmentler oluşturur. Ancak, pektinesterazın pektin molekülü üzerindeki bu etkisi, doğrudan yumuşamaya neden olmamaktadır. Enzimatik yumuşamaya neden olan diğer önemli grup ise poligalakturonazlardır (PG). Bu enzimler de metilasyona uğramış pektin zincirini daha küçük molekül ağırlığındaki polimerler ve monosakkaritlere parçalarlar. Bu grup içerisinde bulunan egzopoligalakturonaz pektin molekülünün indirgenmemiş ucundan tek olarak galakturonik asit birimini ayırır. Ancak, bir birim galakturonik asitin ayrılması pektin molekülünün özelliklerinde çok az değişikliklere

neden olur. Oysa, endopoligalakturonaz pektin molekülünde rasgele bölgelere etki eder ve bu enzimin neden olduğu molekül içindeki bölünme, pektin molekülünün çözünürlük derecesi üzerinde çok daha kesin bir etkiye sahiptir. Sonuçta bu enzimin etkisiyle çok daha hızlı olarak yumuşama ortaya çıkar (Kays 1991).

Özetlemek gerekirse, pektinesteraz ve poligalakturonazlar sinerjik olarak çalışırlar ve pektinesteraz galakturonik asit biriminin C-6 pozisyonundaki $-CH_3$ grubunun ayrılmasını sağlayarak, poligalakturonaz enzimlerinin faaliyeti için uygun bölgeler yaratırlar. Poligalakturonazlar daha sonra, bu demetilasyona uğramış galakturonik asit birimleri arasındaki α (1-4) bağlarını hidrolize ederler ve böylece de pektin molekülü parçalanmış olur (Tucker 1993).

2.2.4. Pektin demetilasyonu ve metilasyonu

Pektin demetilasyonu Ca^{++} iyonlarının doku üzerindeki etkisini belirleyici bir faktör olması nedeniyle oldukça önemlidir. Kimyasal olarak bu olay sonucu pektin molekülü pektik asite dönüşür ve bu reaksiyon nedeniyle pektin, pektik asitten farklı olarak tanımlanır. Çünkü pektinin yaklaşık olarak her 4 galakturonik asit biriminden 3'ü metilasyona uğramıştır (Demain ve Phaff 1957). Fiziksel olarak ise demetilasyonun pektinin dizin yapısının açılarak pektinin rijit, doğal, moleküler konfigürasyondan elastiki ve doğrusal konfigürasyona geçişine neden olduğu saptanmıştır (Hudson ve Buescher 1986).

Pektin demetilasyonu pektin zinciri içinde yer alan galakturonik asit birimindeki C-6 pozisyonundaki $-COOCH_3$ grubundan pektinesteraz enziminin etkisi ile $-CH_3$ grubunun ayrılması olayıdır. Pektik maddeler UDP (Uridin-di-fosfat) şekerler üzerinden UDP-galakturonik asitten sentezlenmektedir. Bu sentez sırasında, metiltransferaz enziminin katalizörlüğünde, galakturonik asit biriminin C-6 pozisyonundaki serbest $-COO$ grubuna $-CH_3$ bağlanması ise "Pektin metilasyonu" olarak tanımlanmaktadır. Pektin sentezi sırasında ortaya çıkan metilasyon, galakturonik asit birimleri, pektin zincirine yerleştikten sonra, yerleşmeden öncekine göre daha fazla ortaya çıkmaktadır (Kays 1991).

Galakturonik asit birimlerinin metilasyona uğramış ya da C-6 pozisyonunda serbest $-COO$ gruplarına sahip olmalarına rağmen,

metilasyona uğramış birimlerin pektin polimeri içinde nasıl bir dağılım gösterdiği tam olarak bilinmemektedir (Tucker 1993).

2.2.5. Hücre duvarında bulunan nötral şekerler

Biyokimyasal olarak bitki hücre duvarında bulunan ve selülozik olmayan, nötral şekerlerin miktarında ve çeşitlerinde meydana gelen değişiklikler dokuda ortaya çıkan yumuşamayla yakından ilişkilidir. Hücre duvarında bulunan ve pektinle ilişkili olan bazı nötral şekerlerin ramnoz, galaktoz, arabinoz, glikoz, ksiloz ve mannoz olduğu belirlenmiştir (Fishman 1992).

Hücre duvarı yapısında ortaya çıkan değişiklik, genellikle, hücre duvarının pektince zengin orta lamel tabakasının belirgin bir biçimde çözünmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır. Pektin molekülünde bulunan ramnoz, arabinoz ve galaktoz yan zincirleri için bir bağlantı görevi yapar. Galaktoz ve/veya arabinoz nötral yan zincirleri, ramnoz ve galaktoz birimleri arasındaki kovalent bağlar yardımıyla asidik pektin iskeletine bağlanırlar. Bununla birlikte meyvenin olgunlaşması süresince nötral şekerlerde kayıplar ortaya çıkmaktadır. Çoğu meyvede kayıplar genelde galaktoz ve arabinoz nötral şekerlerinde görülür. Ancak, bu iki nötral şekerin pektin zincirinin esas bileşenlerinden olmaları nedeniyle, ortaya çıkan bu kayıplar oldukça önemlidir (Tucker 1993).

2.2.6. Fermentasyon ve depolanma sırasında hıyar meyvesinin dokularında ortaya çıkan değişiklikler

Tang ve McFeeters (1983), denge noktasında %7.4 tuz içeren salamurada, kontrollü fermentasyon koşullarında fermentasyona bırakılan ve ardından depolanan hıyar turşularının hücre duvarlarında ortaya çıkan değişiklikleri incelemiştir. Bu çalışmada, fermentasyon ve depolama işlemlerinden sonra hıyar hücre duvarlarındaki selülozik olmayan nötral şekerlerde sadece küçük değişiklikler ortaya çıkmış, toplam pektik maddeler ise önemli bir değişiklik göstermemiştir. Fermentasyon süresince pektin metilasyonunda hızlı azalma, hücre duvarında bu sırada ortaya çıkan en önemli değişiklik olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra depolama işlemi (1-6 ay) sırasında salamuraya CaCl_2 eklenmediği zaman, doku sertliğinde %30'a yakın azalma olmasına rağmen hücre duvarı bileşiminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

McFeeters ve Armstrong (1984) tarafından hücre duvarlarından izole edilen örneklerde, pektin metilasyon derecesini belirlemeye yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yapılan çalışmada, taze hıyar mezokarp dokusunun galakturonik asit içeriğinin %10.6-11.1, metilasyon derecesinin %54, fermente hıyar turşularının metilasyon derecesinin ise %15.1 olduğunu saptanmıştır.

McFeeters et al. (1985) tarafından yapılan çalışmada ise, dilimlenmiş hıyarlara farklı sıcaklıklarda (54, 66, 81, 99 °C'de 3 dakika) ısıtma işlemi uygulanarak, pektin metilasyon derecesinin değiştirilebileceği gösterilmiştir. Isıtma işlemi uygulanmış hıyarların, pH değeri 3.7 ve denge noktasında % 2.7 tuz, %0.6 asetik asit, 0 - 40 mM CaCl_2 ve 200 mg/L SO_2 içeren asitlendirilmiş salamurada 6 ay süreyle depolanması sonunda hıyar dilimlerindeki pektin metilasyonu %9-48 arasında değişmiş, en yüksek pektin metilasyonu 99°C'de görülmüştür. 81°C'de uygulanan ısıtma işlemi pektinesteraz enziminin inaktivasyonunu sağlamış, ancak depolama sırasında %15-20 reaktivasyon ortaya çıkmıştır. 99°C'de uygulanan ısıtma işleminden sonra ise sadece çok az bir reaktivasyon gözlenirken, 66°C veya daha düşük sıcaklık derecelerinde pektinesteraz enzimi inaktive edilememiş, depolama sırasında %85'e ulaşan inaktivasyon ortaya çıkmıştır. Doku sertliği göz önüne alındığında ise pektin metilasyonu ile sertlik arasında açık bir ilişki gözlenmemiş olup, 66°C veya 81°C'de uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda en iyi sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Artan Ca^{++} iyonu konsantrasyonlarında ise sertlik değerleri de buna bağlı olarak artmıştır. Ancak, salamuraya Ca^{++} iyonu ilavesi pektin demetilasyonunu çok az oranda etkilemiştir. Sıcaklığın artmasıyla pektinesteraz enziminin aktivitesi azalırken, pektin metilasyonu artmış, bu arada doku sertliği de yaklaşık olarak aynı kalmıştır.

Buescher ve Hudson (1986) tarafından yapılan çalışmada, fermentasyon ve depolama sırasında salamurada CaCl_2 bulunduğu zaman orta lamel-hücre duvarı materyaline bağlanan Ca^{++} miktarı artarken, bağlanan Mg^{++} , N^+ ve K^+ iyonlarının miktarları azalmıştır. CaCl_2 'ün salamuraya katılması geciktirildiğinde ise daha fazla Ca^{++} iyonu bağlanırken, diğer iyonlar etkilenmemiştir. Bununla birlikte salamuradaki tuz konsantrasyonunun artışıyla bağlanan Ca^{++} , Mg^{++} ve K^+ iyonlarının miktarları da giderek azalmış, ancak bağlı Na^+ iyonu miktarı artmıştır. %2.5 tuz konsantrasyonunda bağlanan Ca^{++} iyonu miktarının en fazla olduğu görülürken, %10 tuz konsantrasyonunda en az miktarda Ca^{++} , Mg^{++} , K^+

iyonu bağlanmıştır. Tuz konsantrasyonunun %15'e çıkarılması ise bağlanan Ca^{++} iyonu miktarını çok az veya hiç etkilememiştir. Diğer taraftan orta lamel-hücre duvarı materyalinin afinitesinin Ca^{++} iyonu için Na^+ iyonundan daha yüksek olduğu, orta lamel-hücre duvarına Ca^{++} ve Na^+ iyonlarının salamuraoya koymanın ilk 2 günü içinde önemli ölçüde bağlandıkları ve daha sonraki günlerde ise bağlanma oranında önemli bir artışının görülmediği belirlenmiştir.

Hıyar dokusunun sertliği ile pektin metilasyonu arasındaki ilişkinin araştırıldığı bir çalışmada (Hudson ve Buescher 1986), yumuşamayı önlemek için salamuraoya koymadan önce ve salamuraoya koyma süresince hıyar dokusunun $CaCl_2$ 'e maruz kalması, salamuraoya koymadan önce ısı işlem uygulanması veya $2^{\circ}C$ gibi düşük bir sıcaklıkta depolama uygulamalarının hepsinin de, pektinin metilasyon derecesinin azalmasına neden olduğu ortaya çıkmıştır. Pektin metilasyon derecesi 12.3 ± 1.2 veya daha fazla olduğunda mezokarp dokuda en yüksek sertlik değeri ulaşılırken, metilasyon derecesi 12.3 ± 1.2 'nin altına düştüğünde ise doku sertliğinde de azalma görülmüştür.

Taze turşuluk hıyarlarda ilk defa McFeeters ve Lowdal (1987) tarafından mezokarp dokunun şeker bileşimi incelenmiştir. Bu çalışmada hıyarlardaki toplam hücre duvarı şeker konsantrasyonunun 6.6-11.1 mg/g arasında değiştiği, dokudaki şekerler tek tek incelendiğinde ise şekerlerin miktarlarının 0.02-4.4 mg/g arasında bulunduğu saptanmıştır. Meyvenin gelişimi sırasında glikoz oranı sabit kalırken, galaktoz, ksiloz ve mannoz gibi şekerlerin miktarlarında küçük düşüşler belirlenmiştir. Galakturonik asit / ramnoz ve galakturonik asit / arabinoz oranlarında meyvenin olgunlaşması sırasında görülen artış, pektin yapısının meyvenin olgunlaşması süresince değiştiğini göstermiştir. Aynı dönemde pektinin yapısına bağlı olarak pektin metilasyon derecesi %35'den %64'e yükselmiştir. Ayrıca, hıyar mezokarp dokusunun sertliği ile toplam hücre duvarı şekerlerinin miktarı arasında pozitif bir bağlantı olduğu, ancak pektin metilasyon derecesi ve mezokarp dokudaki Ca^{++} iyonu konsantrasyonu ile doku sertliği arasında önemli bir bağlantı olmadığı bildirilmiştir.

Howard ve Buescher (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, uygulanan pastörizasyon işlemi ile belirli enzimlerin pektik maddeler üzerindeki etkileri azaltılmıştır. Hıyarlarda bulunan ve büyük olasılıkla salamuraadaki

Na⁺ iyonunun dokuya geçmesi ile aktive olan pektinesteraz enziminin aktivitesi, ancak pastörizasyon işlemi ile durdurulabilmiş, buna karşın pastörize edilmemiş turşularda, pektinesteraz enziminin artık demetilasyon olmayıncaya kadar faaliyetine devam ettiği saptanmıştır. Diğer taraftan metilasyon derecesi Ca⁺⁺ iyonunun bağlanma potansiyelini açık olarak etkilemiş, örneklere CaCl₂ eklendiği zaman bağlı Ca⁺⁺ iyonu miktarının metilasyon derecesi tarafından sınırlandırıldığı görülmüştür. CaCl₂ pastörize edilmemiş turşularda hücre duvarı pektinlerinin metilasyon derecesini azaltırken, pastörize ürünlerde metilasyon derecesini etkilememiştir. Ca⁺⁺ iyonunun pektik maddelerde neden olduğu çapraz bağlar, dokunun sertliğini artırmış ve pektinesterazın neden olduğu demetilasyonu engelleyen bir yapı oluşmuştur. Hücre duvarlarındaki şekerler göz önüne alındığında ise pastörizasyon işlemi ile galaktozda ortaya çıkan kayıplar önlenebilirken, pastörize edilmemiş turşularda ise galaktoz kaybını ancak CaCl₂ ilavesi önleyebilmiştir. Bu çalışma sonunda galaktozun hıyar turşularının hücre duvarlarından diğer nötral şekerlerden çok daha kolaylıkla serbest kaldığı, doku sertliği göz önüne alındığında ise mezokarp doku sertliğinin diğer hücre duvarı özelliklerinden çok daha yakın olarak hücre duvarına bağlanan Ca⁺⁺ iyonu miktarı ile ilişkili olduğu bulunmuştur.

McFeeters (1992) tarafından yapılan bir çalışmada, fermente olmuş, ısıtılmış işlem uygulanmış ve uygulanmamış hıyar mezokarp dokuları asitlendirilmiş salamurada, pH 3.5'de depolandığında, hücre duvarındaki şekerlerde ortaya çıkan kayıplar ve hıyar turşularının sertliği arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu çalışmada 45°C'de depolama sonunda ısıtılmış işlem görmüş hıyar örnekleri 7 gün sonra ilk sertlik değerinin %96'sını, fermente olmuş hıyarlar ise %83'ünü kaybetmiştir. Isıtılmış işlem görmemiş hıyarlarda ise yumuşama daha yavaş olmuş ve 7 gün sonra %56, 28 gün sonra %92 sertlik kaybı ortaya çıkmıştır. Önceki çalışmalardan farklı olarak, yumuşamış dokularda %80 alkolde ekstraksiyon yöntemi yerine, Sodyum Dodesil Sülfat / Fenol-asetik asit / su (2:1:1) ile gerçekleştirilen ekstraksiyon ile, 45°C'de 1 M NaCl ve pH 3.5'de ısıtılmış işlem görmemiş hıyar mezokarp dokuların depolanması sonucunda hücre duvarlarında bulunan galakturonik asit, galaktoz, arabinoz ve ramnozda yaklaşık %50-80 oranında azalma olduğu saptanmış; glikoz, mannoz, ksiloz ve fukozda ise %15-20 oranında kayıplar olduğu belirlenmiştir. Önceden yapılan çalışmalarda kullanılan alkolle ekstraksiyon yönteminin, varolan kaybı net olarak ortaya çıkaramadığı ve çok daha düşük değerlerin ortaya çıktığı

belirtilmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen üç farklı uygulama sonunda da şekerlerde çok benzer kayıpların ortaya çıkması, uygulamaların hepsinde de hıyar dokularında benzer yıkımlar oluştuğunu göstermiştir. Hıyarlardaki yumuşamanın sebebinin ise pektik maddelerin pH 3.5'de sınırlı asit hidrolizi olabileceği ve hıyarlardaki yumuşama ile şeker kayıpları arasında bir bağlantı olduğu bildirilmiştir.

2.3. Ca⁺⁺ İyonu İçeren Bileşiklerin Hıyar Turşularında Ortaya Çıkan Yumuşamayı Önlemek Amacıyla Kullanılması

2.3.1. Ca⁺⁺ iyonlarının doku sertliği üzerine etkisi

Metal iyonlarının, meyve ve sebzelerin yapısı üzerindeki etkileri yaklaşık olarak 50 yıldır araştırılmaktadır. Bu çalışmalarda çift değerlikli iyonların özellikle de Ca⁺⁺ iyonunun yumuşamayı önleliği, ya da bazı durumlarda gerçekten sertliği artırdığı bildirilmiştir. Bu çalışmalarda düşük konsantrasyonlarda kalsiyum, stronyum, baryum ve lantanid iyonları yüksek tuz konsantrasyonlarında doku yumuşamasını önlemişlerdir. Doku yumuşamasında, çok değerlikli iyonların etkileri "Egg box" modelinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Seyreltik polipektat çözeltilerinde Ca⁺⁺ iyonları tarafından jel oluşumunu açıklamak için geliştirilen bu model, hıyar dokusu tekstürü üzerinde metal iyonlarının etkilerini açıklamak için uygun bir model değildir. Buna rağmen, hıyar dokusuna Ca⁺⁺ iyonlarının bağlanma ve sertlik üzerindeki etki mekanizması araştırılırken, genelde Grant ve arkadaşları tarafından geliştirilen Egg box modelinden yararlanılarak açıklama getirilmeye çalışılmıştır (McFeeters 1989).

2.3.1.1. Egg box modeli nedir?

Egg box modeline göre, bu tip bir yapı oluşmasında ilk koşul, çapraz iyonik bağların kurulabilmesi için galakturonik asit polimeri üzerinde en az 14 adet ardışık olarak sıralanmış serbest -COO grubu bulunmasıdır (McFeeters 1986). Daha sonra ise ortamda bulunan Ca⁺⁺ iyonları negatif yüklü polipektat molekülleri üzerindeki iyonik bölgelere bağlanarak pektat moleküllerinin çapraz bağlı olarak 3 boyutlu bir jel yapı kazanmalarına neden olurlar (McFeeters ve Fleming 1991). Bu tür bir yapının oluşması sırasında görülen çapraz bağlar, birbirine bağlı polimerler üzerindeki 2 adet, serbest -COO içeren galakturonik asit birimi arasında Ca⁺⁺ iyonlarının eşit olarak dağılımı ile oluşan Ca⁺⁺ iyonik bağlarıdır. Bu tip

bağlar nispeten zayıf olmalarına rağmen, çok sayıda iyonik bağ birbirlerine bağlı polimerleri kuvvetli olarak bir arada tutmaktadır (Kays 1991, Tucker 1993).

2.3.1.2. Egg box modelinin geçerliliği nedir?

Bugüne kadar yapılan çalışmalar, Egg box modelinin bütün koşullarda geçerli olmadığını, ancak bazı durumlarda geçerli olabileceğini göstermiştir. Çünkü:

1. Hıyar dokusunun yumuşamasında, hıyar meyvesinin doğal Ca^{++} iyonu içeriğindeki değişkenlik oldukça önemlidir. Hıyar dokularında belirlenen sertlik değerleri, hıyar meyvesinin doğal Ca^{++} iyonu konsantrasyonu nedeniyle, salamurada bulunan Ca^{++} iyonu miktarı aynı olduğunda bile değişebilmektedir.
2. Hıyar dokusundaki pektinde bulunan $-CH_3$ gruplarının tesadüfi olarak dağıldığı düşünülürse, yüksek metilasyon derecelerinde geriye kalan serbest $-COO^-$ gruplarının Ca^{++} iyonları ile interaksiyona girip Ca^{++} iyonlarının bu noktalara bağlanması ve sertliği koruması düşük bir olasılıktır.
3. Asitlendirilmiş salamuralarda düşük pH değerlerinde serbest $-COO^-$ gruplarının protonlanarak yüksüz hale gelmesi nedeniyle, bu noktalara Ca^{++} iyonunun bağlanarak sert dokunun oluşması olanaksız görülmektedir (McFeeters 1989).

McFeeters (1989)'e göre elde edilen deneysel sonuçlar Egg box modeline karşı olmasına rağmen, alternatif bir açıklama da şu anda bulunmamakta, sadece birkaç olasılık üzerinde durulabilmektedir:

1. Bir veya daha fazla hücre duvarı polisakkaritinin enzimatik olmayan yıkımı spesifik olarak Ca^{++} iyonu veya Ca^{++} iyonu analogları tarafından engellenebilir.
2. Bir hücre duvarı bileşeninin yıkımından sorumlu ısıl işleme dayanıklı bir enzim, Ca^{++} iyonu tarafından engellenebilir.

3. Ca^{++} iyonunun bitki hücresinde bulunan yapısal bir proteinle interaksyonuyla ilgili olabilir.

2.3.2. Hıyar turşularının sertliklerinin korunması ve Ca^{++} iyonu içeren bileşiklerin hıyar turşusu üretiminde kullanılması

Turşuluk hıyarlar, ticari olarak fermentasyon, pastörizasyon ve soğutma yöntemleri kullanılarak turşuya işlenmektedirler. Bu yöntemlerin uygulandığı hıyar turşularının hepsinde de 1960'lı yıllardan itibaren Ca^{++} iyonu sertleştirici olarak kullanılmaya başlanmış ve buna bağlı olarak da yıllarca süren ticari denemeler yapılmıştır (McFeeters 1986).

Organik asitlerin pastörize hıyar turşularının doku yumuşaması üzerindeki rolünün araştırıldığı bir çalışmada (Bell et al. 1972), farklı asitlerin, pastörizasyon sıcaklığı ve sürelerinin doku yumuşaması üzerindeki rolü araştırılmıştır. Buna göre doku yumuşaması üzerinde en az etkili organik asitin asetik asit olduğu, onu sırasıyla laktik asit, sitrik asit, malik asit ve okzalik asitin izlediği belirlenmiştir. Bu çalışma sırasında %0.8-1 laktik asit pastörize turşularda 3 aylık depolama sonunda önemli oranda yumuşamaya neden olurken, %0.2-0.4 laktik asit içeren örneklerin daha sert oldukları belirlenmiştir.

Hıyar turşularında CaCl_2 kullanımı konusunda rastlanılan ilk çalışma da Etchells et al. (1977) tarafından taze dolum dilimlenmiş hıyar turşusu üretiminde asetik asit, Al^{++} ve CaCl_2 arasındaki çeşitli kombinasyonların hıyar dokusunun sertliğine etkisi üzerinde durulmuş ve sonuçta denge noktasında %0.1 CaCl_2 ve 3 farklı asetik asit konsantrasyonunun (%0.3, 0.7, 1.3) hepsinde de salamura Al^{++} içermemesine rağmen, oda sıcaklığında, 10-12 aylık depolama süresi sonunda en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Dilimlenmiş büyük hıyarlar için kontrollü fermentasyon uygulamasının denendiği bir çalışmada (Fleming et al. 1978), dilimlenmiş hıyarlar 77°C 'de 3.5 dakika süreyle ısıtılmış, ardından soğutulurak 0-%6.5 tuz ve %0.15 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den hazırlanmış Ca-asetat (%0.1 CaCl_2) içeren salamurada, bütün haldeki küçük hıyarlar ise aynı koşullarda %1.4 tuz içeren salamurada kontrollü fermentasyona bırakılmışlardır. 3 ay süren depolama sonucunda ısıtılmış dilimli hıyarlar ve küçük hıyarlar sert

bulunurken kontrol örneklerinde yumuşama ortaya çıkmıştır. Sonuçta Ca-asetat ilavesiyle sertliğin önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir.

Hıyar turşularında doku yumuşamasına neden olan poligalakturonazın salamuraya katılan CaCl_2 yardımıyla engellenmesinin araştırıldığı çalışma sonucunda elde edilen bilgiler, Ca^{++} iyonu içeren bileşiklerin ticari hıyar fermentasyonlarında kullanılması açısından özellikle önemli bulunmuştur. Çünkü başlangıç tuz konsantrasyonları %4.5-9 olan, 0.1 M CaCl_2 (%1.11) ve % 0.1 K-sorbat içeren salamura, kontrollü fermentasyon koşullarında, 30 gün süren fermentasyon ve bunu takiben yapılan depolama sonucunda CaCl_2 'ün hem düşük ve hem de yüksek tuz konsantrasyonlarında doku sertliğini artırdığı, dışarıdan poligalakturonaz enzimi eklendiğinde bile bütün hıyar turşularının salamuraya katılan CaCl_2 nedeniyle, bu koşullarda sert kaldığı ifade edilmiştir (Buescher et al. 1979).

Depolama koşullarının salamuralanmış hıyarların sertliği üzerine olan etkilerinin incelendiği bir çalışmada (Thompson et al. 1979), kontrollü fermentasyon koşullarında fermente olmuş hıyar turşuları pH (3.3, 3.8), tuz (%5.5, 11.4), CaCl_2 (%0.1), sıcaklık (4.4, 15.5, 26.6 °C) ve depolama süresi (3, 6, 9, 12 ay) gibi değişik parametreler göz önüne alınarak depolanmıştır. En sert dokulu hıyar turşuları salamura pH 3.8, tuz %11.4, depolama sıcaklığı ise 4.4-15.5 °C olduğunda elde edilmiştir. Salmuraya %0.1 CaCl_2 ilavesi özellikle pH 3.3'de en iyi etkiyi yapmıştır. Bu çalışma sonunda belirli bir poligalakturonaz aktivitesi olmadığı zaman, geleneksel olarak kullanılandan daha az tuz kullanılarak (%5) hıyar turşularının doku sertliğinin korunabileceği ve tuz-stok depolama için 15.5 °C ve daha aşağı sıcaklık derecelerinin daha uygun olduğu önerilmektedir.

Dilimlenmiş olarak tüketilen büyük boyutlu (5.1-5.7 cm çapındaki) hıyarlarda ortaya çıkan iç doku yumuşamasının önlenmesine yönelik olarak yapılan bir çalışmada (Hudson ve Buescher 1980), denge noktasında %4.4 tuz, 0.1M (% 1.11) CaCl_2 ve %0.1 K-sorbat içeren salamura, kontrollü fermentasyon koşullarında (24 °C) hıyarlar fermente ettirildiğinde ve 1-4 ay süresince aynı sıcaklıkta depolandığında, iç dokularındaki yumuşamanın önlendiği, ancak salamura CaCl_2 katılmayan kontrol örneklerinde aşırı bir iç doku yumuşaması ortaya çıktığı bildirilmiştir.

Sistrunk ve Kozup (1982) tarafından yapılan bir çalışmada, meyve büyüklüğü, ısıtım sıcaklığı, kalsiyum uygulaması ve salamuraya katılan asitin hıyar turşusu kalitesi üzerine olan etkileri; ayrıca fermente ve fermente olmayan taze dolmuş hıyar turşularındaki karbonhidratlar araştırılmıştır. Hıyarlara ısıtım uygulanmasının turşuların sertliğini artırdığı ve uygulamalar arasında 70°C'de 5 dakika %0.2 CaCl₂ içeren suda ısıtım tabii tutulup daha sonra starter kültür ilavesi ile fermente ettirilen turşuların en sert dokulu turşular olarak saptandığı bildirilmiştir. Depolamalar sırasında ise birinci aydaki sertlik değerlerinin altıncı aydakilere göre daha yüksek olduğu, ısıtım sırasında su içinde Ca⁺⁺ içerenlerde depolama sırasında oluşan laktik asit nedeniyle ortaya çıkan yumuşamanın engellendiği saptanmıştır.

Tang ve McFeters (1983) yaptıkları bir çalışmada ise denge noktasında %7.4 tuz ve 0, 20 ve 40 mM CaCl₂ içeren salamurada turşuluk hıyarlar, kontrollü fermentasyon koşullarında 1 ay süreyle fermentasyona bırakılmış ve daha sonra 11 ay süren bir depolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Fermentasyon süresince hıyar turşularının sertliklerinde CaCl₂ ilavesinden bağımsız olarak bir artış görülmüş, ancak fermentasyonun sonunda bütün örneklerde yumuşama ortaya çıkmıştır. 11 aylık depolama sonunda 20 mM, özellikle 40 mM CaCl₂ içeren örnekler sertlik bakımından oldukça iyi bulunmuştur. CaCl₂ içermeyen örneklerin sertliklerinde 6 ay sonra %31 oranında azalma olurken, 11. ay sonunda ise tamamen yumuşamışlardır. Bu çalışmada elde edilen diğer önemli bulgu ise salamuraya CaCl₂ ilavesinin fermentasyonun başında yapılmasının sonradan ilavesine göre çok daha etkili olduğudur.

Buescher ve Hudson (1984) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, %4.4 tuz ve 0.1M (%1.11) CaCl₂ içeren salamurada turşuluk hıyarların fermentasyon ve daha sonra depolama işlemi sırasında Cx-selulaz içeren örnekler 4 ay sonra sert bulunurken, bu sürenin sonunda selulazdan kaynaklanan bir yumuşama belirlenmiştir. Bu çalışmada, salamurada CaCl₂ bulunduğu zaman hıyar turşularının sertliklerinin selüloza rağmen 12 aylık depolama sırasında iyi bulunduğu, 12 aylık depolama sonunda tuz oranının kontrol örneklerinde 12±0.5 Sal° iken Ca⁺⁺ içeren salamuralarda 14.1 ± 0.5 Sal° olduğu, bu örneklerde 2.1 Sal° (%0.554) tuzun hıyar dokusuna geçmeden salamurada kaldığı belirlenmiştir.

Salamura fermentasyonu sonucu, sap ucundan yumuşayan ve sert kalan hıyar turşularının mikro yapılarının incelendiği bir çalışmada (Walter et al. 1985) kapalı tanklarda, kontrollü fermentasyon koşullarında turşuluk hıyarlar, başlangıç pH değeri 4.6 olan ve dengede %2.7 tuz, 0.018M $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %0.32 asetik asit içeren salamurada fermentasyona bırakılmıştır. Fermente olmuş hıyarlar 2 ay sonra tanktan boşaltılmış ve analize alınincaya kadar 3°C'de depolanmıştır. Depolama sonucunda hıyar turşularının çoğu sertlik bakımından iyi bulunurken, hıyar turşularının yaklaşık olarak %20'sinde hıyarların sap kısımlarının kenar bölgesinde orta düzeyde yumuşama olduğu ve yumuşamanın salamuraya koymadan önce küf gelişmesinin sonucu ortaya çıktığı bildirilmiştir.

Fleming et al. (1987) tarafından yapılan bir çalışmada, salamurada tuz ile birlikte CaCl_2 kullanıldığında fermentasyon ve depolama sırasında hıyarların yapısı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada değişik konsantrasyonlarda tuz (%0, 2.6, 4.2, 5.8) ve %0.2 CaCl_2 içeren salamurada hıyarlar bir ay süreyle kontrollü fermentasyon koşullarında fermentasyona bırakılmıştır. Ardından tuz miktarı %11.9'a çıkarılmış ve 12 ay süreyle depolanarak, her iki dönemde de doku sertliğinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Salamurada tuz olmadığı zaman hıyar turşuları fermentasyondan sonra sert bulunmuş, ancak depolama sırasında bütün haldeki hıyarların sertliğinde %69 azalma oluşmuştur. Salamurada tuz içeren hıyar turşularında ise sertlik kaybı önlenmiş, depolama sırasında tuz miktarının % 11.9'a çıkarılması ise doku sertliğinde önemli bir gelişme sağlamamıştır. Çalışma sonunda, salamuraya CaCl_2 ilave edildiği zaman düşük tuz konsantrasyonlarında bile fermentasyon ve depolama yapılabileceği ve salamurada ki CaCl_2 'ün sertlik üzerine büyük oranda etkili olarak sertlik kaybını önlediği bildirilmiştir.

Hıyar turşularının sertliklerinin korunması, fermentasyon ve tuz alma işlemleri üzerine CaCl_2 ve Al^{++} iyonunun etkilerinin incelendiği bir çalışmada (Buescher ve Burgin 1988), Ca^{++} (fermentasyonda CaCl_2 olarak %0.7 /tuz alma işleminde % 0.3) ve Al^{++} (alüminyum potasyum sülfat olarak her ikisinde de %0.3) iyonlarının hıyar turşularının sertliklerinin yanı sıra %10 tuz ve %0.1 K-sorbat içeren salamuradaki fermentasyon ve tuz alma işlemlerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada fermentasyon ve 3 ay süren depolama sırasında salamuraya CaCl_2 ilavesi sertlik kaybını önlemiştir. Bunun yanı sıra fermentasyon salamurasına CaCl_2 ilavesinin pH, titrasyon asitliği, mikrobiyel gelişme gibi

fermentasyon özellikleri ($P>0.05$), tuzun dengeye ulaşması ve tuz alma işleminin etkinlikle yapılması üzerine olumsuz bir etkisi olmadığı bildirilmiştir. CaCl_2 içeren salamuralarda fermentasyon ve depolamadan sonraki tuz alma işlemlerinde de Al^{++} ve özellikle Ca^{++} iyonu içeren bu bileşiklerin kullanılması hıyar turşularının sertliğinin korunması bakımından ek bir koruma sağlayarak yumuşamayı önlemiş, bu koşullarda en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir.

Kapalı fermentasyon tankları için basitleştirilmiş bir kontrollü fermentasyon uygulamasının denendiği bir çalışmada (Fleming et al. 1988), ise denge noktasında %2.7-4.6 tuz, 0.018M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den hazırlanmış Ca-asetat tamponu içeren salamurada turşuluk hıyarlar fermentasyona bırakılmıştır. Fermentasyon sonunda %2.7-4.6 tuz konsantrasyonlarında sertlik bakımından çok iyi kalitede turşular elde edilmiştir. Depolama aşamasında ise seçilen hıyarların tümü denge noktasında %2.7 tuz + %0.2 CaCl_2 içerecek şekilde, bir bölümü 69 °C'de ısıtılma tabi tutulduktan sonra 12 ay süreyle oda sıcaklığında, bütün veya dilimlenmiş olarak depolanmıştır. Depolama sonucunda ısıtılma işlemi uygulanmış olan hıyar turşuları sertliklerini korurlarken diğerlerinin sertlik bakımından iyi durumda olmadıkları bildirilmiştir.

Hıyar turşularında doku sertliği ile pH değeri arasındaki ilişkinin araştırıldığı bir çalışmada (McFeeters ve Fleming 1991), 74 °C'de pH değeri 2.5 ile 8.6 arasında değişirken, denge noktasında 1.5 M tuz ve 1.5 M tuz + 20 mM CaCl_2 içeren salamuralarda bekletilmesi sonucu, hıyar dokularında ortaya çıkan yumuşama araştırılmış ve Ca^{++} iyonunun pH değeri 5'den fazla olduğu zaman yumuşama üzerine olan etkisinin az olduğu saptanmıştır. pH değeri 5'in altında olduğu zaman ise, pH değeri azalırken Ca^{++} iyonunun yumuşama üzerine olan etkisinin oransal olarak arttığı bildirilmiştir.

Ülkemizde ise, Yücel vd (1991) tarafından yapılan bir çalışmada, farklı tuz (%3, 6, 8) ve CaCl_2 (%0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) konsantrasyonları kombinasyon halinde kullanılarak doğal fermentasyon ve 6 ay süren depolama işlemi gerçekleştirilmiş ve doku sertliklerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Depolama sonunda, bütün tuz konsantrasyonlarında CaCl_2 konsantrasyonu arttıkça doku sertliklerinde de bir artış olduğu bildirilmiştir.

Hıyar turşularının doku sertliğinin korunması için CaCl_2 ve K-sorbatın birlikte kullanılması halinde, doğal fermentasyon ve depolama için geleneksel olarak kullanılandan daha az tuz kullanılabileceğinin bildirildiği bir çalışmada (Guillou et al. 1992), hıyarlar denge noktasında 0 - %0.4 CaCl_2 , 0 - %10 tuz ve 0 - %0.4 K-sorbat içeren salamuralarda 21 hafta süren fermentasyon ve depolama sonunda tuz, CaCl_2 ve K-sorbat arasında sinerjik bir etkileşim olduğu saptanmış; en iyi turşuların %0.2 CaCl_2 , %5 tuz ve %0.2 K-sorbat içeren salamurada fermente ettirilmiş ve depolanmış turşular oldukları bildirilmiştir.

Guillou ve Floros (1993) ise yaptıkları bir çalışmada hıyar turşularının fermentasyonu ve depolaması konusunda önceki yıllarda yapılan çalışmaların sonuçlarını istatistiksel olarak değerlendirmişler ve %0.28 CaCl_2 , %3 tuz ve %0.3 K-sorbat kullanılarak hızlı bir fermentasyon sağlanacağı, maya ve küf gelişmesinin olmayacağı ve 6 ay süren bir depolama sonunda, hıyar turşularında iyi derecede bir sertlik elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Laboratuvar koşullarında, istatistik değerlendirme sonucu saptanan en uygun CaCl_2 , tuz ve K-sorbat konsantrasyonları esas alınarak gerçekleştirilen araştırma ile de bu CaCl_2 , tuz ve K-sorbat oranlarının istenilen kalitede hıyar turşularının üretimi için uygun olduğunu deneysel olarak saptamışlardır.

Isıl işlem uygulamasının sertlik üzerine olan etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ise (Fleming et al. 1995) salamuraya koymadan önce, hıyarlar 3 dakika süreyle 77 °C'de ısıtılma tabi tutularak, Ca-asetat tamponu (dengede noktasında 0.018M Ca^{++}) içeren salamurada fermentasyona bırakılmış ve salamura tuz içermemesine rağmen turşuluk hıyarlar başarılı olarak fermente ettirilmiştir. Bir ay süren fermentasyon sonunda salamurasında tuz içermeyen hıyar turşularının sertliğinin, %4 tuz + Ca-asetat tamponu içeren ve ısıtılma uygulanmamış hıyar turşularının sertliği ile aynı olduğu saptanmıştır. Ancak, 12 ay süren depolama sonunda tuz içermeyen salamuralarda depolanan hıyar turşularının daha yumuşak oldukları gözlenmiştir.

McFecters et al. (1995) tarafından yapılan bir çalışmada ise, %2 tuz konsantrasyonunda fermente ettirilen hıyar dokularının yapısal stabilitesi üzerine pH (2.6 - 3.8), Ca^{++} iyonu konsantrasyonu (0 - 72 mM) ve sıcaklığın (25 - 65°C) etkileri incelenmiştir. Fermente olmuş dokulardaki yumuşama oranları yüksek CaCl_2 konsantrasyonları, düşük sıcaklık ve 2.6 -

3.8 aralığında artan pH nedeniyle azalmıştır. Fermentasyon sonucu pektin metilasyon derecesi önemli oranda düşerek, taze hıyarlarda %55.1 iken fermentasyondan sonra bu değer %15.1'e ulaşmıştır. 0 ve 18mM CaCl_2 içeren salamuraalarda fermente olan hıyar dokularındaki yumuşama oranları karşılaştırıldığında, yumuşama oranının ölçüm periyodu süresince ortamda bulunan Ca^{++} iyonu konsantrasyonuna bağlı olduğu, hıyar dokusunun önceden maruz kaldığı Ca^{++} iyonu miktarıyla ilgili olmadığı bildirilmiştir.

Fleming et al. (1996) tarafından yapılan çalışmada ise, 77 °C'de 3 dakika süreyle ısıtılma işlemi uygulanmış hıyarlar tuz içermeyen, sadece denge noktasında 0.018M Ca(OH)_2 içerecek şekilde hazırlanan Ca-asetat tamponu içeren salamuraada, diğer denemede ise ısıtılma işlemi uygulanmamış hıyarlar %4.4 tuz ve 0.018M Ca(OH)_2 içeren salamuraada 30 gün süreyle fermentasyona bırakılmıştır. Fermentasyonu tamamlayan hıyar turşuları homojenizasyonu sağlamak için karıştırılmış, ardından HCl ve NaOH ilavesi ile pH değerleri 3.0-4.3 aralığındaki değerlere ayarlanmıştır. Daha sonra salamuraalara %0.1 oranında Na-benzoat eklenerek hıyar turşuları 12 ay süreyle depolanmışlardır. Depolama sonunda mikrobiyel stabilite ve salamura-stok hıyarların sertliklerinin korunması için en uygun tuz oranının %4, en uygun pH değerinin ise pH 3.5 olduğu; salamuraada tuz bulunmadığı zaman ise mikrobiyel stabilite için pH 3.0 değerinin gerektiği, ancak bu durumda bile önemli oranda yumuşama görüldüğü bildirilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Gerçekleştirilen bu çalışmada, A.O.Ç. (Atatürk Orman Çiftliği) kanalıyla Bursa yöresinden sağlanan Kornişon çeşidi 2 numara turşuluk hıyarlar kullanılmıştır. Salamura hazırlamada ise Hıyar Turşusu Standardı TS11112'ye (Anonymous 1993) uygun tuz ve su, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Merck), glasiyel asetik asit (Merck) kullanılmıştır.

Fermentasyon denemeleri, kapağı açılmadan örnek alabilmeyi olanaklı kılan, özel örnek alma düzeneğine sahip, 3 litre hacimli cam kavanozlarda gerçekleştirilirken, depolama denemelerinde ise 1 litre hacimli hermetik kapaklı cam kavanozlardan yararlanılmıştır.

Gerçekleştirilen bu araştırma kapsamında yürütülen mikrobiyolojik sayımlarda, mikroorganizmaların inkübasyonu için çalkalayıcı inkübatör (New Brunswick Scientific Co., USA) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Turşuluk hıyarların hazırlanması

Hasadı izleyen 6-8 saat içerisinde laboratuvara getirilen hıyarlar, öncelikle toz, toprak, yabancı maddeler ve tarımsal ilaç artıklarından arındırmak amacıyla yıkanmış, ardından fermentasyonda tekdüzeliği sağlamak, fermentasyon ve depolama süreleri sonrası yapılacak sertlik ölçümlerindeki sapmaları en aza indirmek amacıyla TS11112'de belirtilen (Anonymous 1993) hıyar normlarına göre seçme işlemine tabi tutulmuşlardır.

3.2.2. Fermentasyon denemesi

Yıkanmış taze hıyarlar, %50 hıyar %50 salamura oranına göre 3 litrelik, özel örnek alma düzeneği cam kavanozlara doldurulmuş ve ardından salamuranın da doldurulmasından sonra kavanozların kapakları kapatılmıştır. Salamura 3 farklı tuz (denge noktasında %3, %4, %5) ve CaCl_2 (denge noktasında 1. yıl: 0, %0.2, %0.4, 2. yıl: 0, %0.1, %0.2) konsantrasyonunda olmak üzere 9 farklı bileşimde hazırlanmış olup, salamuralara %0.4 oranında asetik asit ilave edilmiştir.

Çizelge 3.1. Birinci ve ikinci araştırma yıllarında turşu hazırlamada kullanılan salamuraların başlangıç bileşimleri

Salamura No	Tuz (%)	CaCl ₂ (%)		Asetik asit (%)
	1. Yıl ve 2. Yıl	1. Yıl	2. Yıl	1. Yıl ve 2. Yıl
1	6	0	0	0.4
2		0.4	0.2	
3		0.8	0.4	
4	8	0	0	0.4
5		0.4	0.2	
6		0.8	0.4	
7	10	0	0	0.4
8		0.4	0.2	
9		0.8	0.4	

Örneklerin kolay hazırlanabilmesi için salamura, yukarıda belirtilenlerin 2 katı konsantrasyonda hazırlanmış (çizelge 3.1.) ve %50 hıyar %50 salamura dolum oranına göre eşit ağırlıktaki hıyarın salamuraya konulmasıyla birlikte salamura bileşenlerinin konsantrasyonları zamanla dengeye ulaşmıştır. Fermentasyon denemeleri 22 ± 2 °C'de sıcaklık kontrollü karanlık bir odada gerçekleştirilmiş olup, denemeler paralelli yapılmıştır. Anaerob koşulların korunmasına özen gösterilerek, haftada iki kez alınan salamura örneklerinde titrasyon asitliği, pH, tuz, indirgen şeker ve mikrobiyolojik analizler (toplam laktik asit bakterisi, mezofil aerob bakteri, maya ve küf sayımları) yapılarak bir aylık süre içerisinde ortaya çıkan kimyasal ve mikrobiyolojik değişiklikler izlenmiştir. Bir aylık süre sonunda kavanozların kapakları açılmış ve fermentasyonu tamamlayan hıyarlarda sertlik ve kalsiyum analizleri yapılmıştır.

3.2.3. Depolama denemesi

Depolama denemeleri de fermentasyon denemeleri ile aynı gün başlatılmış olup, hıyarlar bir litrelik, hermetik kapaklı, cam kavanozlarda ve aynı şekilde 9 farklı (çizelge 3.1.) bileşimdeki salamura içerisinde, aynı dolum oranına göre salamuraya konmuştur. 20 ± 2 °C'de ve sıcaklık kontrollü karanlık bir odada gerçekleştirilmiş olan depolama süresine fermentasyonda geçen süre de dahil olup, örnekler 2., 4. ve 6.'ncı ayları sonunda partiler halinde analize alınmıştır. Örneklerin salamuralarında titrasyon asitliği, pH, tuz, indirgen şeker ve mikrobiyolojik analizler, hıyarlarda ise sertlik ve kalsiyum analizleri yapılmıştır.

Denemeler 3'er paralelli olarak yapılmış, ikinci yıl aynı denemeler tekrarlanarak 2 tekrerrür ve 3 paralelli deneme planı üzerinden sonuçlar istatistik değęerlendirmeye alınmıştır.

3.2.4. Kimyasal ve fiziksel analizler

3.2.4.1. Titrasyon asitliği

Salamura örneklerinde titrasyon asitliği analizi TS11112'ye göre (Anonymous 1993) yapılmıştır.

3.2.4.2. pH

Salamura örneklerinde pH analizi Orion Research (Model 701) dijital tip pH metre kullanılarak TS11112'ye göre (Anonymous 1993) yapılmıştır.

3.2.4.3. Tuz

Salamura örneklerinde tuz analizi TS11112'ye (Anonymous 1993) göre yapılmıştır.

3.2.4.4. İndirgen şeker

İndirgen şeker analizi değıştirilmiş Miller yöntemine göre (Forouchi ve Gunn 1983) DNS (3,5-Dinitrosalisilik asit) kullanılarak SPECTRO 22 (USA) dijital tip spektrofotometrede yapılmıştır.

Çözeltiler:

1. DNS çözeltisi: 10g NaOH, 10g DNS ve 1.6g fenol, bir miktar damutık suda eritilip litreye tamamlanmıştır. Kullanılmadan önce bu çözeltinin her 100 mL'sine %10'luk sodyum sülfid çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir.

2. Rochelle tuzu çözeltisi: 40g sodyum-potasyum tartarat damutık suyla litreye tamamlanmıştır.

İşlem: Bir tüp içerisinde bulunan ve yeterli oranda seyreltilmiş 1 mL salamura örneği üzerine 2 mL DNS çözeltisi ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Kaynar su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra sarı-

kahve rengin stabilizasyonu için üzerine 1 mL Rochelle tuzu çözeltisi ilave edilip tekrar karıştırılmıştır. Laboratuvar sıcaklığına kadar soğuması için bir süre bekletilip, üzerine 5 mL damutık su ilave edildikten sonra karıştırılmış ve 575 nm dalga boyunda tanığa karşı absorbans değerleri okunmuştur. Hesaplama 0-1 g/L indirgen şeker içeren çözeltiler yardımıyla önceden çizilen standart eğri kullanılarak yapılmıştır.

3.2.4.5. Sertlik

Hıyar turşularında sertlik analizi EVERWELL CF-372 tip Fruit Hardness Tester (USA) ile 5/16 inçlik (7.9 mm) delici uç kullanılarak (Bell ve Etchells 1961)'e göre gerçekleştirilmiştir. Fermentasyonun denemelerinde her kavanozdan 20 adet hıyar turşusu, depolama denemelerinde ise her kavanozdan 10 adet hıyar turşusu örneğinde ve her örnekten 3 ölçüm alınarak (hıyar meyvesinin sap, orta ve çiçek uçları) yapılan analizin sonuçları kg olarak ifade edilmiştir.

3.2.4.6. Kalsiyum

Hıyar turşularında kalsiyum analizi, yaş yakma işleminden sonra titrimetrik olarak yapılmıştır (Kacar 1972).

3.2.5. Mikrobiyolojik analizler

Fermentasyonun izlemesi ve depolama sırasında aseptik koşullarda salamuradan alınan 1 mL örnek, %0.85'lik steril fizyolojik tuzlu suda yeterli oranlarda seyreltilmiş ve elde edilen seyreltikler toplam laktik asit bakterisi, mezofil aerob bakteri, maya ve küf sayımları için kullanılmıştır.

3.2.5.1. Laktik asit bakterisi sayımı

Toplam laktik asit bakterisi sayımı için MRS Agar (Oxoid) besiyeri kullanılmış olup (Anonymous 1990), çift tabaka kültürel sayım yöntemine göre, 28 °C'de 48 saat inkübe edilerek, canlı hücre sayımı gerçekleştirilmiştir (Gürğün ve Halkman 1988).

3.2.5.2. Mezofil aerob bakteri sayımı

Mezofil aerob bakteri sayımı Plate Count Agar (Difco) (Anonymous 1984) besiyeri kullanılarak, yayma kültürel sayım yöntemine göre, 28 °C'de 48 saat inkübasyon sonucunda canlı hücre sayımları olarak gerçekleştirilmiştir (Gürgün ve Halkman 1988).

3.2.5.3. Maya ve küf sayımı

Toplam maya ve küf sayımı Potato Dextrose Agar (Difco) (Anonymous 1984) besiyeri kullanılarak yayma kültürel sayım yöntemine göre yapılmıştır (Gürgün ve Halkman 1988). Besiyerini asitlendirmek için besiyeri ortamına %10'luk steril tartarik asit çözeltisinden 1.6 ml/100 ml katılmıştır. Petriler 28 °C'de 72 saat inkübasyona bırakılmış ve oluşan kolonlerin sayımı yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4. 1. Birinci Araştırma Yılı Fermentasyon Denemesine Ait Bulgular

Bilindiği gibi, hıyarların salamuraya konmasıyla birlikte kimyasal ve fiziksel değişimler başlamaktadır. Meyvede bulunan, suda çözünür maddeler salamuraya, salamura da bulunan tuz, bu çalışmada olduğu gibi CaCl_2 ve asetik asit meyveye geçerek bir süre sonra denge sağlanmaktadır. Fermentasyon sırasında ortaya çıkan kimyasal değişiklikler, gelişen mikrobiyel aktiviteyle de yakından ilgilidir. Toplam titrasyon asitliği ve pH değeri fermentasyonun yönlendirilmesi açısından önemli rol oynamaktadır.

Birinci araştırma yılı fermentasyon denemeleri, özel örnek alma düzeyekli 3 litrelik cam kavanozlarda gerçekleştirilmiştir. %50 hıyar, %50 salamura dolun oranına göre hıyar ve salamuralar iki paralelli olarak kavanozlara doldurulmuştur. Bu çalışma süresince doğal laktik asit bakterilerinin gelişmesi ve bunun sonucunda ortaya çıkan fermentasyonlarda titrasyon asitliği ve pH ile tuz, indirgen şeker ve mikrobiyel popülasyonlarda meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Bu çalışma sırasında, meydana gelen laktik asit fermentasyonu sonucu titrasyon asitliğinde artış, asit oluşumuna paralel olarak da pH ve indirgen şeker miktarında azalma ve başlangıçta %6, %8 ve %10 olarak salamura katılan tuzun fermentasyon sırasında dengeye ulaşması beklenmiştir. Deneme boyunca elde edilen veriler 3 paralelin ortalaması olup, deneysel sonuçlar arasında 5 no'lu salamuralar dışında uyumsuzluk gözlenmemiştir (çizelge 4.1.).

4.1.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular

Başlangıç tuz konsantrasyonu %6, %8, %10; CaCl_2 konsantrasyonu 0, %0.4, %0.8; asetik asit konsantrasyonu %0.4 olan, fermentasyon denemesine ait, 9 farklı bileşimde hazırlanan salamuralara (çizelge 3.1.) hıyarların konmasıyla birlikte hızlı bir madde alış veriş başlanmıştır. Bu sırada fermente olabilir şekerler ve diğer besin maddeleri yavaş yavaş salamuraya geçmiş ve hıyarların üzerinde doğal olarak bulunan laktik asit bakterileri tarafından kullanılarak fermentasyonlarda titrasyon asitliği değerleri artmıştır.

Çizelge 4.1. Birinci araştırma yılı salamura örneklerinin kimyasal analiz bulguları

Sal. no	Analizler	Fermentasyon süresi (gün)								
		2	5	8	11	14	17	21	25	29
1	T.Asitliği (‰)*	0.33	0.73	0.87	0.90	0.91	0.89	0.89	0.89	0.89
	pH	4.19	3.55	3.55	3.47	3.46	3.42	3.40	3.41	3.43
	Tuz (‰)	3.75	3.19	3.22	3.22	3.20	3.16	3.16	3.16	3.16
	İnd.Şeker (‰)	0.86	0.16	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04
2	T.Asitliği (‰)*	0.32	0.70	0.81	0.89	0.90	0.90	0.90	0.92	0.92
	pH	4.19	3.49	3.45	3.38	3.36	3.33	3.33	3.34	3.34
	Tuz (‰)	3.78	3.51	3.54	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45
	İnd.Şeker (‰)	1.39	0.22	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05
3	T.Asitliği (‰)*	0.33	0.74	0.89	0.92	0.91	0.89	0.91	0.88	0.90
	pH	4.10	3.41	3.36	3.27	3.33	3.30	3.28	3.33	3.31
	Tuz (‰)	4.46	3.84	3.81	3.81	3.80	3.77	3.73	3.66	3.65
	İnd.Şeker (‰)	1.30	0.25	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
4	T.Asitliği (‰)*	0.32	0.68	0.77	0.79	0.80	0.78	0.87	0.91	0.91
	pH	4.21	3.54	3.55	3.49	3.54	3.48	3.34	3.36	3.33
	Tuz (‰)	4.74	4.42	4.30	4.24	4.30	4.27	4.33	4.33	4.33
	İnd.Şeker (‰)	1.15	0.28	0.09	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
5	T.Asitliği (‰)*	0.34	0.41	0.51	0.54	0.57	0.53	0.55	0.55	0.55
	pH	4.02	3.93	3.87	3.83	3.83	3.84	3.84	3.85	3.85
	Tuz (‰)	5.53	5.15	4.94	4.85	4.77	4.71	4.73	4.74	4.74
	İnd.Şeker (‰)	0.99	0.78	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
6	T.Asitliği (‰)*	0.33	0.54	0.66	0.70	0.75	0.76	0.78	0.77	0.78
	pH	4.06	3.54	3.64	3.49	3.45	3.45	3.38	3.41	3.42
	Tuz (‰)	5.56	5.36	5.15	5.05	5.00	4.94	4.77	4.80	4.80
	İnd.Şeker (‰)	1.00	0.32	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.07
7	T.Asitliği (‰)*	0.33	0.63	0.74	0.79	0.83	0.86	0.87	0.86	0.87
	pH	4.10	3.46	3.49	3.38	3.36	3.37	3.33	3.36	3.35
	Tuz (‰)	6.41	6.12	6.00	5.91	5.82	5.56	5.56	5.49	5.53
	İnd.Şeker (‰)	0.89	0.39	0.10	0.08	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
8	T.Asitliği (‰)*	0.35	0.56	0.67	0.76	0.81	0.84	0.86	0.86	0.85
	pH	3.92	3.53	3.47	3.33	3.37	3.32	3.28	3.30	3.32
	Tuz (‰)	7.61	6.85	6.53	6.44	6.35	6.23	5.94	5.88	5.88
	İnd.Şeker (‰)	0.83	0.54	0.16	0.09	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06
9	T.Asitliği (‰)*	0.36	0.58	0.65	0.73	0.78	0.80	0.80	0.80	0.80
	pH	4.08	3.58	3.51	3.38	3.35	3.32	3.31	3.33	3.35
	Tuz (‰)	7.23	6.64	6.26	6.14	6.06	5.97	5.96	5.96	5.96
	İnd.Şeker (‰)	1.26	0.51	0.13	0.07	0.08	0.07	0.05	0.04	0.04

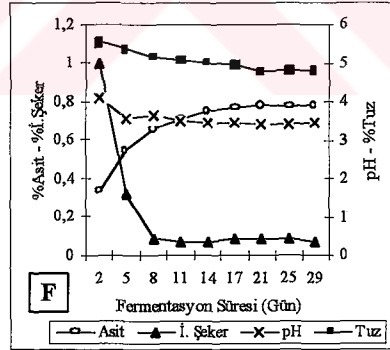
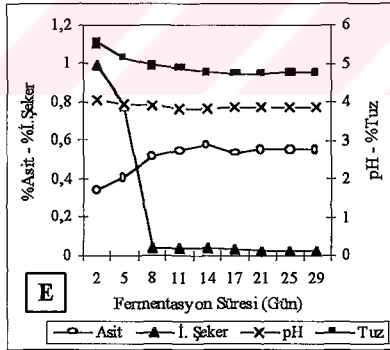
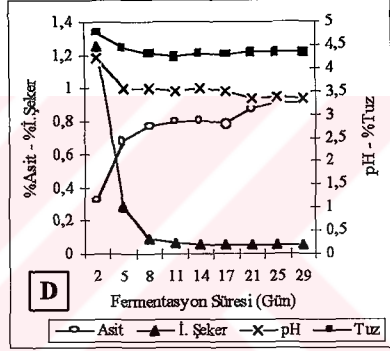
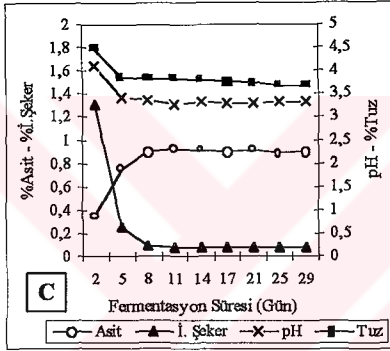
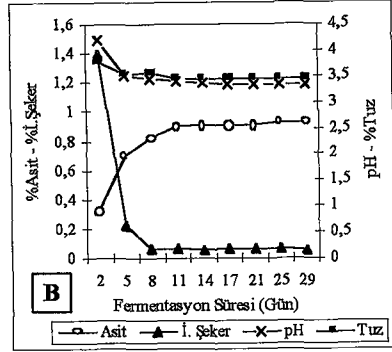
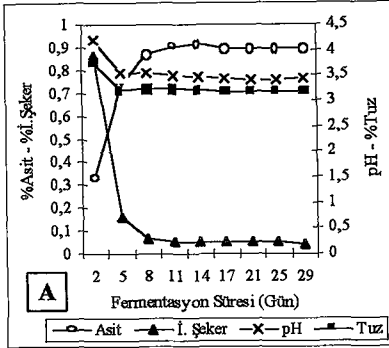
* Laktik asit olarak verilmiştir.

Fermentasyonlar sırasında en yüksek titrasyon asitliği değerine 3 no'lu salamurada 11. günde, 1 ve 5 no'lu salamuralarda 14. günde, 9 no'lu salamurada 17. günde, 6, 7 ve 8 no'lu salamuralarda 21. günde, 2 ve 4 no'lu salamuralarda ise 25. günde ulaşılmıştır (şekil 4.1. ve çizelge 4.1.).

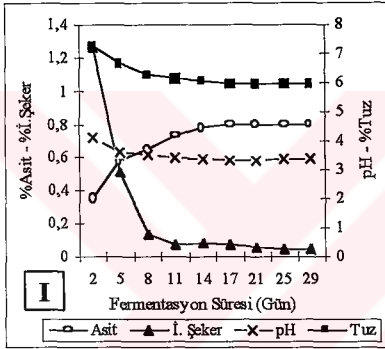
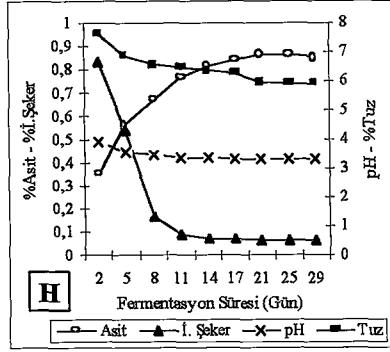
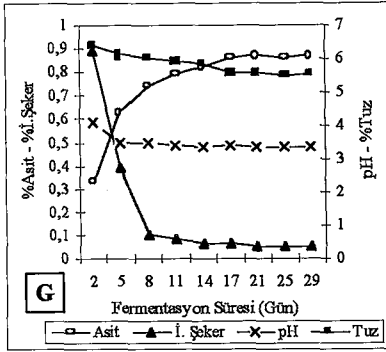
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, fermentasyonlarda titrasyon asitliği değerlerinin %6 tuz içeren salamuralarda genellikle 11. günde, %8 ve %10 tuz içerenlerde ise 14. günden başlayarak sabit bir düzeye geldiği ve bu süreden sonra çok küçük değişimler olmakla birlikte, genelde aynı kaldığı şekil 4.1.'de görülmektedir. Böylece laktik asit fermentasyonlarının 11 - 14 gün içerisinde önemli ölçüde tamamlandığı söylenebilir. 29. gün sonunda ise salamuralarda belirlenen titrasyon asitliği değerleri laktik asit olarak, sırasıyla %0.89, 0.92, 0.90, 0.91, 0.55, 0.78, 0.87, 0.85, 0.80 olarak belirlenmiştir (çizelge 4.1.).

Bu çalışmada salamuralar farklı konsantrasyonlarda tuz içermesine rağmen, 5 no'lu salamura hariç (%0.55), ortalama %0.78-0.92 arasında değişen titrasyon asitliği değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada elde edilen titrasyon asitliği değerleri bu konudaki çeşitli araştırmalarda, Ogabi ve Pamir (1973b)'in fermentasyonun 8. - 10. gününde %0.63-1, Fleming et al. (1973a)'ın 21. günde %0.96, Fleming et al. (1978)'in 3 hafta sonunda %1.22, Buescher et al. (1979)'ın 30. günde %1.00-1.21, Fleming et al. (1989)'ın 30. günde %1.09, Guillou et al. (1992)'in ilk 2 haftada %0.2-1 ve Fleming et al. (1995)'in 30. günde %1.07 olarak bildirdikleri titrasyon asitliği değerlerinden düşük bulunurken; Etchells et al. (1975b)'in 10. günde %0.7 olarak elde ettiği değerlerden yüksek; Rodrigo et al. (1992)'in 27. günde %0.86 titrasyon asitliği sonucu ile benzer bulunmuştur. Ancak, Fleming et al. (1973a), Fleming et al. (1978), Fleming et al. (1989), Rodrigo et al. (1992), Fleming et al. (1995) ve Buescher et al. (1979) tarafından yapılan çalışmalarda salamura pH'larının tampon ve asetik asit ilavesi ile ayarlandığı göz önüne alınmalıdır.

Fermentasyon sırasında artan titrasyon asitliği değerlerine bağlı olarak örneklerin pH değerleri de 2. günden başlayarak belirgin olarak azalmıştır. Örneklerdeki en düşük pH değerine 3 ve 5 no'lu salamuralarda 11. günde, 2 no'lu salamurada 17. günde, 1, 6, 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda 21. günde, 4 no'lu salamurada ise 29. günde ulaşılmışsa da, pH değerlerinde 11.-14. günden sonra meydana gelen değişimlerin çok az düzeyde gerçekleştiği ilgili grafiklerde görülmektedir (şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Birinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait kimyasal analiz sonuçları; A:1 no'lu salamura, B:2 no'lu salamura, C:3 no'lu salamura, D:4 no'lu salamura, E:5 no'lu salamura, F:6 no'lu salamura, G:7 no'lu salamura, H:8 no'lu salamura, I:9 no'lu salamuraya ait sonuçlar



Şekil 4.1. (devam)

Fermentasyon sonunda ise, salamuralarda belirlenen pH değerleri, sırasıyla 3.43, 3.34, 3.31, 3.33, 3.85, 3.42, 3.35, 3.32, 3.35 olarak saptanmıştır (çizelge 4.1.).

Bu çalışma sırasında, fermentasyon sonunda elde edilen pH değerlerinin (5no'lu salamura hariç, pH 3.85) pH 3.31-3.43 arasında değiştiği görülmüştür. Sonuçlar çeşitli araştırmalarda ulaşılan pH değerleri ile karşılaştırıldığında; Ogabi ve Pamir (1973b)'in fermentasyon sonunda pH 3.9, Fleming et al. (1989)'ın 30 günde 3.68, Guillou et al. (1992)'in 2 hafta sonra 3.1-4.9, Rodrigo et al. (1992)'in 27. gün pH 3.54 ve Fleming et al. (1995)'in 30. günde 3.5 olarak belirttikleri değerlerden düşük bulunurken; Fleming et al. (1973b)'in 36. günde 3.12-3.26, Etchells et al. (1975b)'in 10. günde 3.2 ve Buescher et al. (1979)'ın 30.gün 3.08-3.40 olarak belirledikleri değerlerden yüksek; Fleming et al. (1973a)'ın 6. günde 3.61,

13. günde 3.38, 21. günde 3.46 ve Fleming et al. (1988)'ın 13. günde 3.4 olarak saptadıkları pH değerleri ile de uyumlu bulunmuştur. Ancak, sonuçlar irdelenirken Fleming et al. (1973a), Fleming et al. (1988), Fleming et al. (1989), Rodrigo et al. (1992) Fleming et al. (1995) ve Buescher et al. (1979) tarafından yapılan çalışmalarda salamura ların tampon iç erdiği ve asetik asit ilavesi ile pH'nın ayarlandığı unutulmamalıdır. Çünkü yapılan bu çalışmaların bazılarında salamura ya ilave edilen zayıf ya da kuvvetli özellikteki tampon bileşikler nedeniyle pH değ erinde önemli değ işimler gözlenmemiştir.

Salamuralardaki tuz miktarı ise, başlangıçtaki tuz konsantrasyonları (%6, 8, 10) dikkate alındığında, yaşanan madde alışverişi nedeniyle ilk 2 gün içinde hızlı bir düşüş göstermiş ve bunun sonucu olarak 2 ve 4 no'lu salamuralarda 11. günde, 1, 5 ve 9 no'lu salamuralarda 17. günde, 6 no'lu salamurada 21. günde, 7 ve 8 no'lu salamuralarda 25. günde, 3 no'lu salamurada ise 29. günde dengeye ulaşmış olup, daha sonra fazla değ işmeden kaldığı görülmektedir (şekil 4.1.). Fermentasyon sonunda ise salamuralarda belirlenen tuz değ erleri, sırasıyla %3.16, 3.45, 3.65, 4.33, 4.74, 4.80, 5.53, 5.88, 5.96 olarak saptanmıştır (çizelge 4.1.).

Ancak salamuralara katılan CaCl_2 miktarının artmasıyla birlikte belirlenen tuz oranları da belirgin biçimde artmıştır. Örneğin; başlangıçta %6 tuz içeren salamuralardan sadece tuz içeren örnekte fermentasyon sonunda tuz miktarı %3.16 olarak belirlenirken, başlangıçta %0.4 CaCl_2 içeren salamurada %3.45, %0.8 CaCl_2 içeren salamurada ise %3.65 olarak saptanmıştır. Bu durum, CaCl_2 'ün hıyar bünyesinde neden olduğu sertleşme sonucu tuzun geçişini bir miktar engellemesinden kaynaklanmıştır.

Gerçekleştirilen bu çalışma sırasında salamuralardaki tuz miktarının genellikle 8.-17. günler arasında dengeye ulaştığı ifade edilebilir. Bu sonuçlar Ogabi ve Pamir (1973b)'in %2-4 tuz içeren salamuralarda tuz miktarının 2-3 günde, Fleming et al. (1989)'ın ise %6.6 tuz + Ca-asetat içeren salamurada tuzun 2. günde %2.3'e ulaştığı ve fermentasyon sonuna kadar yaklaşık aynı kaldığına ilişkin olarak bildirdikleri sonuçlarla paralellik göstermemektedir

Salamuralarda bulunan indirgen şeker miktarları da, mikrobiyel popülasyonun hızla çoğalmasına paralel şekilde, 2. günden başlayarak

hızla azalmış, 5. günden itibaren ise ortamda gelişen fermentatif mayalar da artakalan indirgen şekerden yararlanmışlardır. 2. gün salamura örneklerinde belirlenen indirgen şeker miktarlarındaki farklılığın ise aynı olgunluk derecesindeki hammaddenin kavanozlara eşit olarak dağılmasından ve her kavanoz içerisinde ilk 2 gün içerisinde farklı yoğunlukta bir mikrobiyel gelişme ortaya çıkmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Bu çalışma sırasında fermente olabilir şekerlerin hızla salamuraya geçtiği, daha sonra ise hızla azalarak örneklerdeki indirgen şeker miktarının 1, 2, 3, 4, 5, 6 no'lu salamuralarda 8. günde, 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ise 11. günde %0.1'in altına düştüğü saptanmıştır. Genellikle 11.-14. günden sonra, çok küçük değişimler olsa da, yaklaşık olarak aynı düzeyde kalmıştır (şekil 4.1.). Fermentasyon sonunda, salamuralarda indirgen şeker miktarları düşük seviyelere inerek, sırasıyla %0.04, 0.05, 0.07, 0.05, 0.02, 0.07, 0.05, 0.06, 0.04 olarak saptanmıştır (çizelge 4.1.).

Fermentasyon sonunda, salamuralarda %0.02-0.07 gibi çok düşük seviyede indirgen şeker belirlenmesi, fermentasyonların 8.-11. günde tamamlandığını göstermektedir. Fermentasyon sonunda, salamuralarda kalan indirgen şeker miktarı göz önüne alındığında; Etchells et al. (1975b)'ın 10. günde %0.25 olarak belirledikleri değerlerden düşük, Ogabi ve Pamir (1973b)'in 6. ve 11. günde 0 ve Fleming et al. (1989)'ın indirgen şekerin 3. günde 0 olduğuna ilişkin bulgularından yüksek; Fleming et al. (1973a)'ın 6.günde %0.09, 21. günde ise %0.04, Fleming et al. (1973b)'ın 36. günde 0-%0.12 şeker kaldığı, Rodrigo et al. (1992)'ın 27. gün %0.06 ve Fleming et al. (1995)'ın 16. günde %0.09 ve 30. günde ise 0 olarak bildirdikleri değerler ile uyumlu bulunmuştur.

4.1.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular

Doğal laktik asit fermentasyonu çok karmaşık bir mikrobiyel aktiviteye sahiptir. Çünkü hıyar üzerinde az sayıda bulunan laktik asit bakterileri zamanla baskın mikroflora haline gelmekte ve salamura da bulunan en önemli mikrobiyel popülasyonu oluşturmaktadırlar. Etchells et al. (1973a) yaptıkları çalışmada hıyar üzerinde bulunan, asit üreten bakterilerin sayısının 5.1×10^4 adet/mL olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışma sırasında da beklenildiği gibi, hıyarların salamuraya konmasıyla birlikte meyve üzerinde bulunan doğal laktik asit bakterileri salamuraya geçmişler ve salamuralarda bulunan tuz miktarı geleneksel olarak kullanılan değerlerden daha düşük düzeyde olması nedeniyle, ilk 2 gün içinde ortamda bulunan fermente olabilir şekerleri kullanarak hızla çoğalmışlardır. Diğer taraftan, salamuralara başlangıçta %0.4 oranında katılan asetik asitin de bakterilerin gelişmesi için uygun pH değerine ulaşılmasında büyük rolü olmuştur.

Fermentasyon sırasında periyodik olarak alınan salamura örneklerinde laktik asit bakterisi sayımları yapılmış ve sonuçlar çizelge 4.2., 4.3. ve 4.4.'de verilmiş, şekil 4.2.'de ise logaritmik olarak çizilmiştir. Laktik asit bakterilerinin sayısının 7 ve 8 no'lu salamuralarda 5. günde, 1, 2, 3, 4, 9 no'lu salamuralarda 8. günde, 5 ve 6 no'lu salamuralarda ise 11. günde en yüksek sayıya ulaştığı ilgili şekilde görülmektedir (şekil 4.2.). Sonuçlar karşılaştırıldığı zaman görülebileceği gibi, değişik tuz konsantrasyonlarında gelişen doğal laktik asit bakterileri sayısı üzerine CaCl_2 'ün herhangi bir etkisi olmadığı gözlenmiştir (çizelge 4.2., 4.3., 4.4.).

Salamuralarda laktik asit bakterilerinin sayısı, en yüksek değere ulaştığında 8 no'lu salamurada $\approx 10^7$ düzeyine çıkarken, diğerlerinde $\approx 10^8$ düzeyinde bir gelişme görülmüştür. Ortamda asit birikmesi nedeniyle titrasyon asitliği değerlerinin artması ve buna bağlı olarak pH değerlerinin düşmesi nedeniyle, giderek azalan laktik asit bakterilerinin sayısı, fermentasyonun sonunda (29. gün) salamuralarda, sırasıyla 6.25×10^5 , 1.87×10^5 , 5.86×10^5 , 4.36×10^6 , 5.29×10^5 , 3.95×10^5 , 1.93×10^5 , 7.35×10^4 , 3.35×10^4 adet/mL düzeyine inmiştir (çizelge 4.2., 4.3., 4.4.).

Araştırma sırasında yapılan çalışmada, laktik asit bakterilerinin %6 tuz içeren salamuralarda bile en yüksek sayıya Etchells et al. (1975a) bulgularına (4. günde en yüksek 40.5×10^6 adet/mL) göre daha geç (8. gün) ulaştıkları saptanmıştır. Buna karşın, Guillou et al. (1992)'ın çalışmalarında başlangıçta 10^2 - 10^3 CFU/g, ikinci haftada 10^7 - 10^9 CFU/g olduğu ve daha sonra giderek azaldığı, Guillou ve Floros (1993)'un yaptıkları araştırmada ise 2 haftada 10^9 CFU/g düzeyinde laktik asit bakterisi geliştiği yönündeki bulgularına göre ise, daha erken geliştikleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Birinci araştırma yılı 1, 2 ve 3 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL)

Sal. no	Ferm. süresi (gün)	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofil aerob bakteri sayısı	Maya sayısı	Küf sayısı
1*	2	2.16×10^5	2.5×10^5	<10	<10
	5	5.8×10^7	1.22×10^8	2.25×10^5	<10
	8	1.28×10^8	5.24×10^8	2.13×10^5	<10
	11	3.62×10^7	5.2×10^7	1.47×10^5	<10
	14	1.18×10^7	1.07×10^7	1.53×10^5	<10
	17	3.38×10^6	7.69×10^6	2.46×10^5	<10
	21	1.5×10^6	6.55×10^5	3.43×10^5	<10
	25	8.54×10^5	5.78×10^5	2.65×10^5	<10
	29	6.25×10^5	4.7×10^5	4.65×10^5	<10
2**	2	4.9×10^5	5.65×10^5	<10	<10
	5	9.2×10^7	1.4×10^8	1.47×10^4	<10
	8	9.65×10^7	3.68×10^8	9.19×10^4	<10
	11	2.04×10^7	1.87×10^7	1.79×10^5	<10
	14	1.23×10^7	1.09×10^7	5×10^5	<10
	17	3.07×10^6	3×10^6	1.49×10^5	<10
	21	3.65×10^5	6.25×10^5	3.5×10^5	<10
	25	3.66×10^5	3.26×10^5	1.9×10^4	<10
	29	1.87×10^5	1.78×10^5	2.88×10^5	<10
3***	2	5×10^4	8.02×10^5	<10	<10
	5	1.32×10^8	2.17×10^8	3.7×10^4	<10
	8	1.52×10^8	1.42×10^8	1.92×10^3	<10
	11	1.08×10^7	2.11×10^7	9.54×10^4	<10
	14	8.65×10^6	6.85×10^6	2.56×10^5	<10
	17	6.6×10^5	7.3×10^5	2.85×10^5	<10
	21	8.75×10^5	2.85×10^5	3.5×10^5	<10
	25	9.15×10^5	1.25×10^5	3.2×10^5	<10
	29	5.86×10^5	1.08×10^5	5.45×10^5	<10

* %6 tuz + %0.4 asetik asit içermektedir.

** %6 tuz + %0.4 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

*** %6 tuz + %0.8 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

Çizelge 4.3. Birinci araştırma yılı 4, 5 ve 6 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL)

Sal. no	Ferm. süresi (gün)	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofil aerob bakteri sayısı	Maya sayısı	Küf sayısı
4*	2	2.95×10^4	4.35×10^4	<10	<10
	5	1.21×10^8	1.65×10^8	<10	<10
	8	1.73×10^8	9.2×10^7	5.52×10^3	<10
	11	3.24×10^7	2.87×10^7	7.77×10^3	<10
	14	8.4×10^6	2.56×10^7	3.8×10^4	<10
	17	2.11×10^6	1.76×10^6	1.5×10^5	<10
	21	3.21×10^7	1.86×10^7	4.1×10^4	<10
	25	1.6×10^7	1.1×10^7	4.8×10^4	<10
	29	4.36×10^6	3.36×10^6	4.6×10^5	<10
5**	2	3.05×10^6	3.9×10^6	<10	<10
	5	6.15×10^7	9.55×10^7	2.07×10^3	<10
	8	1.06×10^8	2.06×10^8	2.28×10^5	<10
	11	1.33×10^8	9.65×10^7	1.63×10^5	<10
	14	3.86×10^7	1.69×10^8	1.8×10^5	<10
	17	5×10^7	4.51×10^6	1.12×10^5	<10
	21	4.04×10^5	1.8×10^6	2.72×10^5	<10
	25	5.41×10^5	7.3×10^5	1.71×10^5	<10
	29	5.29×10^5	2.6×10^5	1.04×10^6	<10
6***	2	9×10^3	4.75×10^5	<10	<10
	5	8.5×10^7	1.44×10^8	1.85×10^3	<10
	8	1.15×10^8	1.33×10^8	3.6×10^3	<10
	11	1.43×10^8	1.1×10^8	9.42×10^4	<10
	14	3.64×10^7	1.31×10^8	3.08×10^4	<10
	17	2.8×10^7	6.53×10^6	3.15×10^5	<10
	21	4.76×10^6	8.45×10^5	2.31×10^5	<10
	25	1.44×10^6	9.3×10^5	3.85×10^5	<10
	29	3.95×10^5	1.37×10^5	6.1×10^5	<10

* %8 tuz + %0.4 asetik asit içermektedir.

** %8 tuz + %0.4 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

*** %8 tuz + %0.8 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

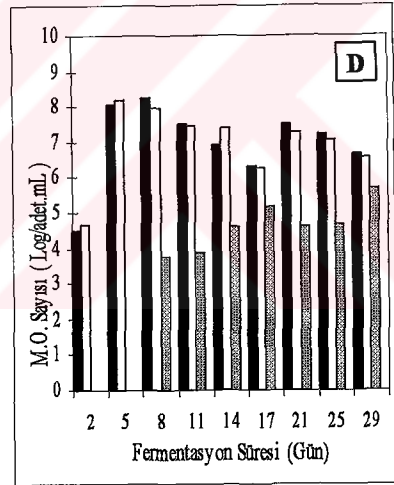
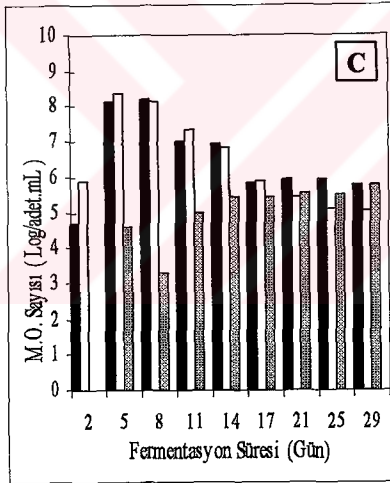
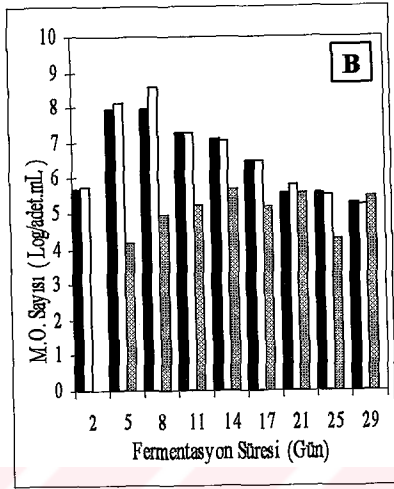
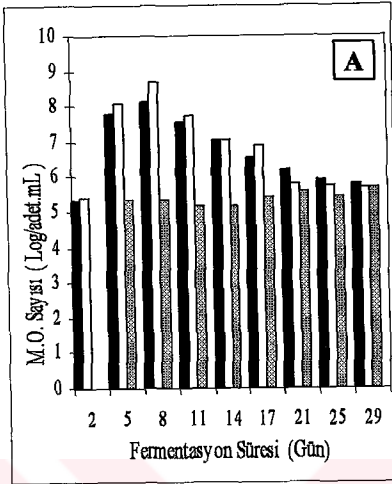
Çizelge 4.4. Birinci araştırma yılı 7, 8 ve 9 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL)

Sal. no	Fern. süresi (gün)	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofil aerob bakteri sayısı	Maya sayısı	Küf sayısı
7*	2	5.69×10^6	5.22×10^7	<10	<10
	5	1.08×10^8	1.61×10^8	6.2×10^3	<10
	8	7.05×10^7	6.25×10^7	7.45×10^4	<10
	11	3.1×10^7	2.42×10^7	6.89×10^4	<10
	14	1.76×10^7	1.04×10^7	8.65×10^4	<10
	17	1.7×10^6	5.2×10^6	1.19×10^5	<10
	21	1.19×10^6	7.35×10^5	6.4×10^4	<10
	25	4.15×10^5	4.25×10^5	1.35×10^5	<10
	29	1.93×10^5	2.05×10^5	2.25×10^5	<10
8**	2	1.43×10^4	9.15×10^4	<10	<10
	5	3.4×10^7	6.45×10^7	<10	<10
	8	2.55×10^7	4.56×10^8	1.76×10^5	<10
	11	1.4×10^7	2.78×10^7	1.81×10^5	<10
	14	1.1×10^7	3.92×10^7	1.94×10^5	<10
	17	4.2×10^6	2.45×10^6	1.39×10^5	<10
	21	1.52×10^6	8.2×10^5	1.53×10^5	<10
	25	1.66×10^5	1.11×10^5	1.17×10^5	<10
	29	7.35×10^4	7.45×10^3	2.8×10^5	<10
9***	2	1.97×10^4	5.45×10^4	<10	<10
	5	2.5×10^7	1.72×10^8	1.52×10^3	<10
	8	9.56×10^7	2.15×10^7	1.17×10^5	<10
	11	6.6×10^6	1.75×10^5	1.36×10^5	<10
	14	5.6×10^6	6.15×10^5	1.66×10^5	<10
	17	4.45×10^5	3.4×10^5	1.1×10^5	<10
	21	2.48×10^5	3.2×10^4	9.5×10^4	<10
	25	6.7×10^4	5.95×10^3	2.3×10^5	<10
	29	3.35×10^4	3.35×10^3	3.16×10^5	<10

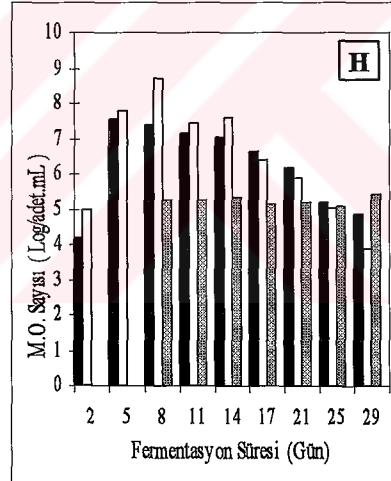
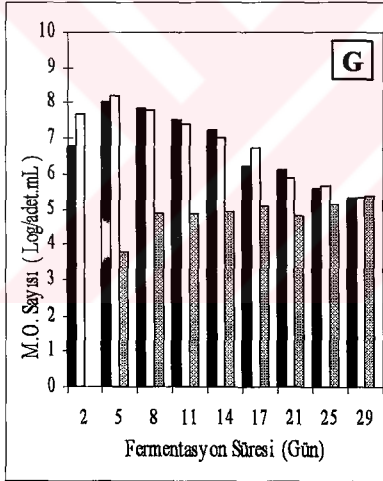
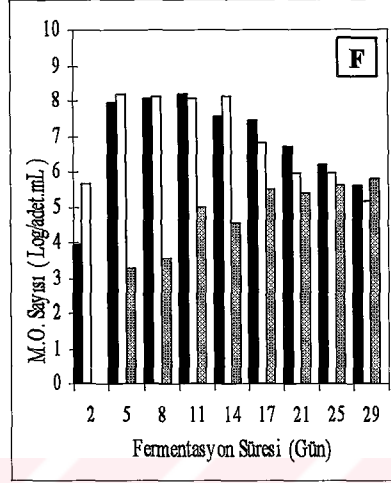
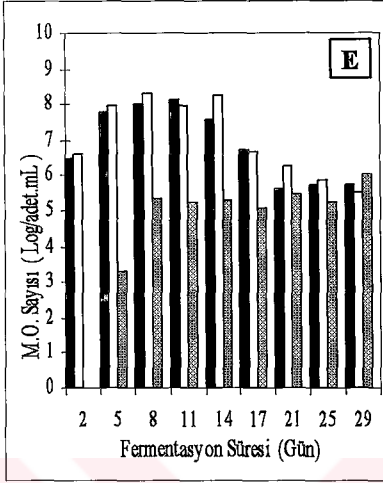
* %10 tuz + %0.4 asetik asit içermektedir.

** %10 tuz + %0.4 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

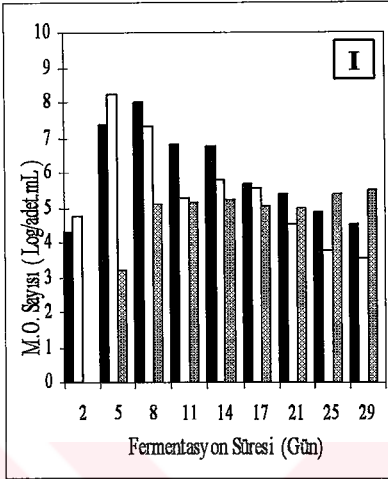
*** %10 tuz + %0.8 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.



Şekil 4.2. Birinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait mikrobiyolojik sayım sonuçları, A:1 no'lu salamura, B:2 no'lu salamura, C:3 no'lu salamura, D:4 no'lu salamura, E:5 no'lu salamura, F:6 no'lu salamura, G:7 no'lu salamura, H:8 no'lu salamura, I:9 no'lu salamuraya ait sonuçlar; Simgeler: Toplam laktik asit bakterisi, Mezofil aerob bakteri, Maya



Şekil 4.2. (devam)



Şekil 4.2. (devam)

Laktik asit bakterilerinin en yüksek popülasyonları incelendiğinde, elde edilen sonuçlar ile Etchells et al. (1975b)'ın 40.5×10^6 adet/mL, Guillou et al. (1992)'ın 10^7 - 10^9 CFU/g ve Guillou ve Floros (1993)'un 10^9 CFU/g olarak çalışmalarında ulaştıkları sonuçlara benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Fermentasyon sırasında alınan salamura örneklerinde mezofil aerob bakteri sayımları yapılmış, sonuçlar çizelge 4.2., 4.3. ve 4.4.'de verilmiş ve şekil 4.2.'de ise logaritmik olarak çizilmiştir. İlgili çizimlerden, başlangıçta salamura örneklerindeki en büyük popülasyonu aerob bakteriler oluşturlarken, zamanla bunların sayıca azaldığı görülmektedir. Etchells et al. (1973a) tarafından yapılan çalışmada da, hıyar üzerinde bulunan en büyük mikrobiyel popülasyonu mezofil aerob bakterilerin (5.3×10^7 adet/g) oluşturduğu bildirilmiştir. Salamura örneklerindeki mezofil aerob bakteri sayıları incelendiğinde 3, 4, 6, 7, 9 no'lu salamuraalarda mezofil aerob bakteri sayısının 5. günde; 1, 2 ve 8 no'lu salamuraalarda ise 8. günde en yüksek sayıya ulaştığı görülmektedir (şekil 4.2.).

Fermentasyonun ilk 8 günü içinde mezofil aerob bakteri sayısının laktik asit bakterilerinin sayısından daha fazla olmasının nedeni, başlangıçta bu popülasyon içinde de sayılan fakültatif anaerob laktik asit bakterilerinin

sayısında zamanla artış olması ve ilk 8 gün içinde oluşan laktik asitin etkisi ile bu popülasyonda sayılan laktik asit bakterileri dışındaki bakterilerin ortamdaki çekilmeleridir. Mezofil aerob bakteri olarak petrilere sayılan grup içinde fakültatif anaerob özellik gösteren laktik asit bakterilerinin bulunması nedeniyle, mezofil aerob bakterilerin sayısı laktik asit bakterilerine paralel olarak zamanla azalmıştır.

Salamuralardaki mezofil aerob bakteri sayısı fermentasyonun sonuna doğru giderek azalan bir değişim göstermiş ve 29. gün sonunda, sırasıyla 4.7×10^5 , 1.78×10^5 , 1.08×10^5 , 3.36×10^6 , 2.6×10^5 , 1.37×10^5 , 2.05×10^5 , 7.45×10^3 , 3.35×10^3 adet/mL olarak belirlenmiştir (çizelge 4.2., 4.3., 4.4.).

Araştırma sırasında elde edilen bu veriler, Fleming et al. (1988)'ın mezofil aerob bakteri sayısının fermentasyon boyunca toplam laktik asit bakterisi sayısına eşit veya daha fazla, McDonald et al. (1991)'ın 3. günde mezofil aerob bakteri sayısının bütün uygulamalarda toplam laktik asit bakterisi sayısı ve *Enterobacter* sayısından daha fazla, 5. günde ise mezofil aerob bakteri sayısı ile toplam laktik asit bakterisi sayısının eşit, Guillou ve Floros (1993)'un fermentasyonda mezofil aerob bakteri sayısının toplam laktik asit bakterisi sayısından az da olsa fazla ve Fleming et al. (1995)'ın ilk 15 gün süresince toplam laktik asit bakterisi sayısının mezofil aerob bakteri sayısı ile yaklaşık aynı veya daha fazla olduğu yönündeki bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

Laktik asit fermentasyonunda, önemli diğer bir mikroorganizma grubunu da mayalar oluşturmaktadır. Fermentasyon sırasında alınan salamuralarda örneklerinde maya sayımları yapılmış, sonuçlar çizelge 4.2., 4.3. ve 4.4.'de verilmiş ve şekil 4.2.'de de logaritmik olarak çizilmiştir. Çizimlerden görülebileceği gibi başlangıçta çok küçük popülasyonlarda bulunan mayalar zamanla tüm salamuralarda gelişme olanağı bulmuşlardır. Fermentasyonun 2. gününde 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9 no'lu salamuralarda ve 5. gününde 4, 8 no'lu salamuralarda <10 adet/mL düzeyinde bulunan maya popülasyonu, pH değerinin düşmesi sonucu gelişmeleri sınırlanan laktik asit bakterinin yararlanamadıkları şekerleri kullanarak gelişme olanağı bulmuşlardır (şekil 4.2.).

Bununla birlikte, fermentasyon sırasında maya sayısında büyük bir artış olmamış, fermentasyonun sonunda salamuralardaki maya sayısı, sırasıyla

4.65×10^5 , 2.88×10^5 , 5.45×10^5 , 4.6×10^5 , 1.04×10^6 , 6.1×10^5 , 2.25×10^5 , 2.8×10^5 , 3.16×10^5 adet/mL olarak belirlenmiştir (çizelge 4.2., 4.3., 4.4.).

Etchells et al. (1973a) tarafından yapılan bir çalışmada, hıyar örnekleri üzerinde 6.6×10^3 adet/g düzeyinde maya olduğunu saptamışlardır. Bu çalışmada, salamuralarda fermentasyonun başında bu oranda mayaya rastlanmaması hıyarların başlangıçta yıkanmasından kaynaklanmış olabilir. Bu araştırmada, fermentasyon sırasında belirlenen maya sayısına ilişkin veriler, Guillou et al. (1992)'in ilk 4 hafta içinde 10 - 10^7 CFU/g düzeyinde maya geliştiği, Rodrigo et al. (1992)'in küf-maya sayısının 13. günde 5.4×10^4 adet/mL olduğu ve Aktan vd (1994)'nin başlangıçta yaklaşık 170 adet/mL, 14. günde 5.3 - 6×10^6 adet/mL olarak saptadıkları sonuçlarla benzerlik gösterirken; Etchells et al. (1975b)'in 1. günde 50-100 adet/mL, 7.günde yaklaşık 100 adet/mL'den daha az, Fleming et al. (1988)'in fermentasyon süresince maya gelişiminin önemsiz düzeyde olduğu, Guillou ve Floros (1993)'un maya ve küf gelişmesi olmadığı, Fleming et al. (1995)'in maya sayısının ilk 5 gün içinde 10^3 adet/mL'yi geçmediği ve giderek azaldığına ilişkin verilerle uyumlu olmadığı saptanmıştır.

5 no'lu deneme hariç, hemen tüm salamuralarda fermentasyonun 11. - 14. günlerinde asit gelişmesinin tamamlandığı ve pH'nın 3.5 veya altında bir değere düştüğü, çizelge 4.1. ve çizimlerde (şekil 4.1.) görülmektedir. Öncelikle, şeker kullanımının ilerlemesiyle pH'nın 3.5 veya daha da altına düşmesi sonucu, bu noktadan başlayarak laktik asit bakterilerinin gelişmeleri baskılanmış ve sayılarında bir azalma belirlenmiştir.

Fermentasyonun daha sonraki günlerinde, indirgen şeker miktarındaki azalma maya gelişmesi ile açıklanabilir. Özellikle 5 no'lu salamurada 5. - 29. günler arasında, titrasyon asitliği ve pH değerlerinin yaklaşık olarak aynı düzeyde kalmasına rağmen, indirgen şeker miktarı hızla azalmıştır (çizelge 4.1.). Bu örnekte diğerlerinden daha yoğun bir maya gelişmesinin görülmesi ($\approx 10^6$), ortamda arta kalan indirgen şekerin yanı sıra, $\approx 10^8$ düzeyine çıkan laktik asit bakterisi popülasyonunun oluşturduğu laktik asitin de mayalar tarafından parçalandığını göstermektedir (şekil 4.2.).

Fermentasyon sırasında salamura örneklerinde küf sayımları yapılmış, sayımı yapılan en düşük seyreltme oranlı petrilerde bile küf gelişmesi belirlenememiştir. Sonuçlar çizelge 4.2., 4.3. ve 4.4.'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Etchells et al. (1973a)'ın hıyar üzerindeki küf sayısının

4.6x10³ adet/mL olduğu ve Guillou et al. (1992)'ın salamuralarda 4 hafta süreyle 10-10⁶ CFU/g düzeyinde küf saptandığına ilişkin verileriyle ters düşmüştür. Gerçekleştirilen bu çalışmada fermentasyonların kapalı kaplarda gerçekleştirilmesinin küf popülasyonunun gelişmesini önlediği düşünülmektedir.

4.2. İkinci Araştırma Yılı Fermentasyon Denemesine Ait Bulgular

İkinci araştırma yılında, fermentasyonun denemeleri de, önceki yılda olduğu gibi, özel örnek alma düzenekli 3 litrelik cam kavanozlarda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sırasında %50 hıyar %50 salamura dolum oranı esas alınmış, deneme iki paralel olarak hazırlanmıştır. Bu denemede CaCl₂ konsantrasyonları, Ca⁺⁺ iyonlarının hıyar meyvesine bağlanma oranını artırmak ve hıyar turşularında, bir miktar da olsa ortaya çıkan acı tat oluşumunu önlemek amacıyla yarıya indirilmiş ve CaCl₂ konsantrasyonu, denge noktasında yaklaşık 0, %0.1 ve %0.2 olacak şekilde salamuralar hazırlanmıştır. Doğal fermentasyon koşullarının geçerli olduğu bu çalışma boyunca salamuralardan düzenli olarak alınan örneklerde, kimyasal analizler ve mikrobiyel sayımlar yapılarak, fermentasyon sırasında meydana gelen değişimin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma sırasında, doğal laktik asit bakterilerinin gerçekleştirdikleri fermentasyon ile titrasyon asitliğinde artış, asit oluşumuna koşut olarak pH ve indirgen şeker miktarında azalma ve başlangıçta %6, 8, 10 olarak salamuraya katılan tuzun fermentasyon sırasında dengeye ulaşması beklenmiştir. Elde edilen değerler 3 paralelin ortalaması olup, dencysel sonuçlar arasında geniş bir değişim gözlenmemiştir.

4.2.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular

Fermentasyon denemesinde, başlangıç tuz konsantrasyonu %6, 8, 10; CaCl₂ konsantrasyonu 0, %0.2, %0.4; asetik asit konsantrasyonu %0.4 olan, 9 farklı bileşimdeki salamuralara (çizelge 3.1.), hıyarların konmasıyla birlikte kavanozlarda hızlı bir madde alış veriş başlanmıştır. Hıyarların üzerinde doğal olarak bulunan laktik asit bakterilerinin etkinleşmesiyle titrasyon asitliği değerlerinde önemli bir artış görülmüştür (çizelge 4.5.).

Çizelge 4.5. İkinci araştırma yılı salamura örneklerinin kimyasal analiz bulguları

Sal no	Analizler	Fermentasyon süresi (gün)								
		2	5	8	11	14	17	21	25	29
1	T.Asitliği (%)*	0.37	0.68	0.90	0.96	1.00	1.03	1.01	0.96	0.96
	pH	4.01	3.57	3.44	3.36	3.36	3.31	3.32	3.32	3.34
	Tuz (%)	3.63	3.37	3.33	3.30	3.27	3.28	3.28	3.28	3.28
	İnd.Şeker (%)	0.77	0.39	0.12	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
2	T.Asitliği (%)*	0.40	0.75	1.07	1.15	1.22	1.24	1.16	1.12	1.02
	pH	4.09	3.53	3.36	3.28	3.27	3.25	3.30	3.34	3.36
	Tuz (%)	3.95	3.69	3.63	3.60	3.57	3.60	3.60	3.54	3.51
	İnd.Şeker (%)	0.83	0.60	0.16	0.10	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05
3	T.Asitliği (%)*	0.40	0.80	0.98	1.08	1.09	1.15	1.05	1.05	1.01
	pH	4.09	3.44	3.38	3.31	3.31	3.29	3.33	3.35	3.36
	Tuz (%)	3.98	3.75	3.69	3.63	3.63	3.63	3.63	3.69	3.69
	İnd.Şeker (%)	0.82	0.55	0.35	0.17	0.11	0.09	0.07	0.06	0.04
4	T.Asitliği (%)*	0.41	0.62	0.93	1.05	1.10	1.20	1.14	1.14	1.13
	pH	4.04	3.60	3.44	3.34	3.33	3.26	3.31	3.33	3.33
	Tuz (%)	5.18	4.80	4.54	4.48	4.42	4.42	4.42	4.42	4.42
	İnd.Şeker (%)	0.56	0.60	0.34	0.11	0.10	0.08	0.05	0.04	0.03
5	T.Asitliği (%)*	0.39	0.61	0.83	0.99	1.04	1.03	0.95	0.93	0.87
	pH	4.17	3.64	3.44	3.34	3.32	3.32	3.34	3.39	3.42
	Tuz (%)	4.65	4.59	4.45	4.39	4.39	4.42	4.45	4.48	4.50
	İnd.Şeker (%)	0.95	0.76	0.58	0.31	0.21	0.14	0.10	0.09	0.07
6	T.Asitliği (%)*	0.44	0.68	0.96	1.08	1.10	1.10	1.06	1.05	1.03
	pH	3.91	3.50	3.34	3.29	3.29	3.28	3.30	3.34	3.34
	Tuz (%)	5.85	5.24	4.86	4.82	4.76	4.74	4.68	4.68	4.65
	İnd.Şeker (%)	0.55	0.67	0.36	0.17	0.13	0.09	0.09	0.08	0.06
7	T.Asitliği (%)*	0.44	0.67	0.87	0.94	1.02	1.05	1.03	1.05	1.05
	pH	3.81	3.48	3.37	3.31	3.30	3.28	3.28	3.31	3.32
	Tuz (%)	7.26	6.32	6.09	5.85	5.74	5.56	5.56	5.56	5.56
	İnd.Şeker (%)	0.24	0.46	0.34	0.27	0.19	0.14	0.11	0.09	0.07
8	T.Asitliği (%)*	0.43	0.60	0.82	0.91	0.95	0.99	1.00	1.02	0.98
	pH	3.92	3.53	3.34	3.29	3.28	3.26	3.28	3.31	3.30
	Tuz (%)	7.37	6.64	6.35	6.20	6.03	6.03	5.88	5.73	5.71
	İnd.Şeker (%)	0.44	0.64	0.48	0.33	0.19	0.16	0.15	0.12	0.10
9	T.Asitliği (%)*	0.43	0.53	0.76	0.87	0.90	0.95	0.97	0.98	0.96
	pH	3.92	3.76	3.49	3.40	3.36	3.33	3.34	3.33	3.35
	Tuz (%)	7.17	6.44	6.32	6.12	6.03	6.00	5.88	5.97	5.97
	İnd.Şeker (%)	0.55	0.68	0.57	0.36	0.25	0.16	0.15	0.14	0.12

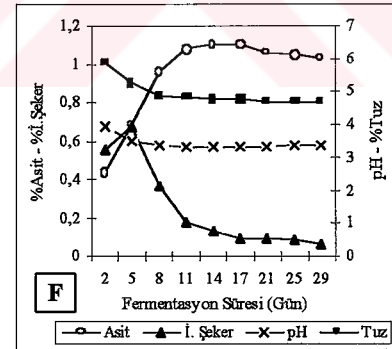
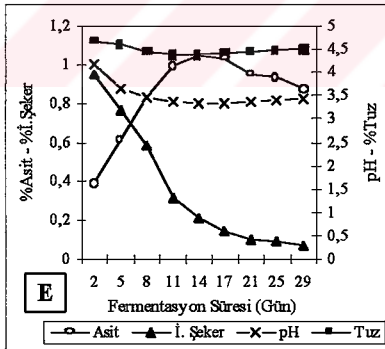
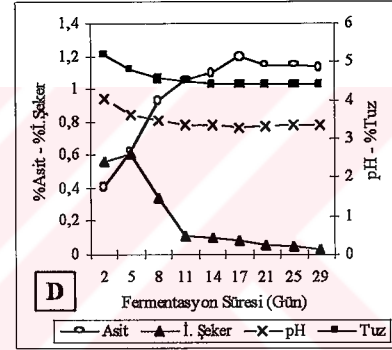
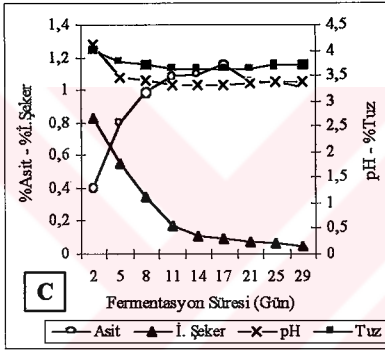
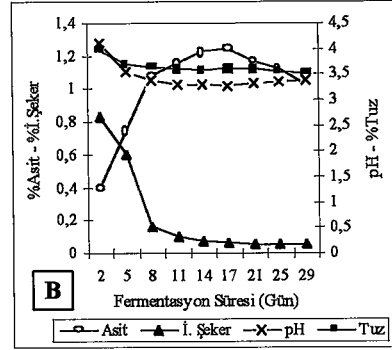
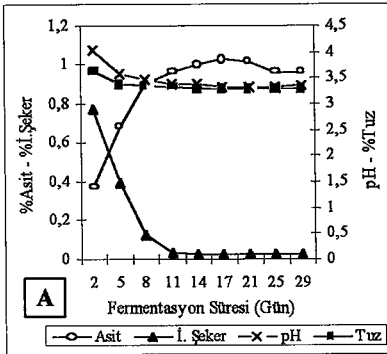
* Laktik asit olarak verilmiştir.

Meydana gelen fermentasyonlar sırasında, en yüksek titrasyon asitliği değerine, 5 ve 6 no'lu salamuralarda 14. günde, 1, 2, 3, 4, 7 no'lu salamuralarda 17. günde, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ise 25. günde ulaşılmış olup, titrasyon asitliği değerlerinin genellikle 8.-11. günden sonra, salamuralarda gözlenen ufak değişmelere rağmen, aynı düzeyde kaldığı ilgili şekillerde görülmektedir (şekil 4.3.). Fermentasyon sonunda ise, salamuralarda belirlenen titrasyon asitliği değerleri, laktik asit olarak, sırasıyla %0.96, 1.02, 1.01, 1.13, 0.87, 1.03, 1.05, 0.98, 0.96 olarak bulunmuştur (çizelge 4.5.).

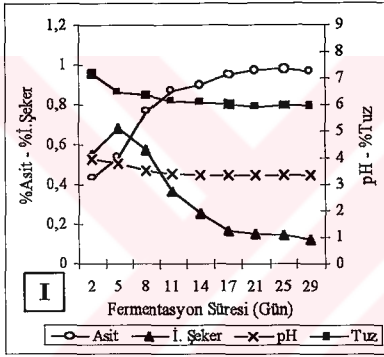
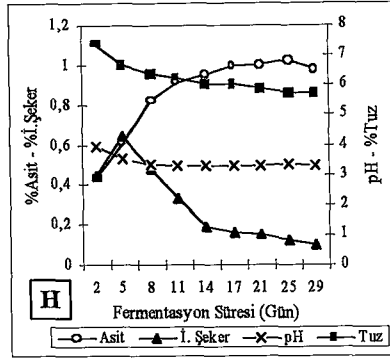
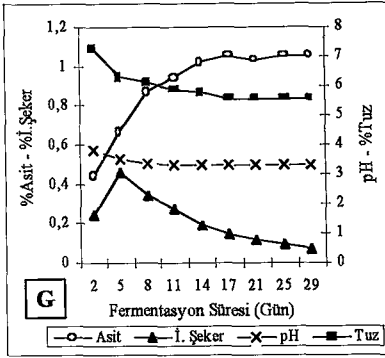
Bu çalışmada farklı tuz konsantrasyonları kullanılmasına rağmen, ortalama %0.87-1.13 arasında değişen titrasyon asitliği değerlerine ulaşılmıştır. Çalışma sırasında elde edilen sonuçlar ise Ogabi ve Pamir (1973b)'in, Fleming et al. (1973a)'ın, Fleming et al. (1978)'in, Buescher et al. (1979)'ın, Fleming et al. (1989)'ın, Guillou et al. (1992)'in, Rodrigo et al. (1992)'in, ve Fleming et al. (1995)'in belirttikleri değerler ile benzerlik gösterirken; Etchells et al. (1975b)'in elde ettiği değerlerden yüksek bulunmuştur. Ayrıca ilk yıl denemelerine göre de daha yüksek titrasyon asitliğine ulaşılmıştır.

Fermentasyon sırasında örneklerin pH değerleri, asit miktarındaki artışa bağlı olarak, 2. günden başlayarak belirgin bir düşüş göstermiştir. Salamuralardaki en düşük pH değerine 5 no'lu salamurada 14. günde, diğerlerinde ise 17. günde ulaşılmış ve pH değerlerinin, titrasyon asitliği değerlerine paralel olarak 8. - 11. günden sonra yaklaşık olarak aynı düzeyde kaldığı ilgili şekillerde görülmektedir (şekil 4.3.). Fermentasyon sonunda, salamuralarda belirlenen pH değerleri, sırasıyla 3.34, 3.36, 3.36, 3.33, 3.42, 3.34, 3.32, 3.30, 3.35 olarak tespit edilmiştir (çizelge 4.5.).

Gerçekleştirilen bu çalışma sonunda, salamuraların pH değerlerinin 3.30-3.42 arasında değiştiği belirlenmiştir. Çeşitli araştırmalarda saptanan pH değerleri esas alındığında, bu çalışmada ulaşılan sonuçlar Fleming et al. (1973a)'ın, Ogabi ve Pamir (1973b)'in, Fleming et al. (1989)'ın, Guillou et al. (1992)'in, Rodrigo et al. (1992)'in ve Fleming et al. (1995)'in belirttikleri pH değerlerinden düşük bulunurken; Fleming et al. (1973b)'in, Etchells et al. (1975b)'in ve Buescher et al. (1979)'ın belirledikleri değerlerden yüksek; Fleming et al. (1988)'in saptadıkları sonuçlar ile de uyumlu bulunmuştur.



Şekil 4.3. İkinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait kimyasal analiz sonuçları; A:1 no'lu salamura, B:2 no'lu salamura, C:3 no'lu salamura, D:4 no'lu salamura, E:5 no'lu salamura, F:6 no'lu salamura, G:7 no'lu salamura, H:8 no'lu salamura, I:9 no'lu salamuraya ait sonuçlar



Şekil 4.3. (devam)

Ancak, sonuçlar karşılaştırılırken Fleming et al. (1973a), Fleming et al. (1988), Fleming et al. (1989), Rodrigo et al. (1992), Fleming et al. (1995) ve Buescher et al. (1979) tarafından yapılan çalışmalarda ortamın tamponlandığı unutulmamalıdır. Bu araştırmacılar tarafından yapılan çalışmaların bazılarında, salamuraya ilave edilen zayıf ya da kuvvetli özellikteki tampon bileşikler nedeniyle, pH değerlerinde önemli değişiklikler gözlenmemiş olabilir.

Salamura örneklerindeki tuz miktarları, ilk 2 gün içinde yaşanan madde alış verişi nedeniyle hızlı bir düşüş göstermiştir. Örneklerdeki tuz miktarı 3 ve 5 no'lu salamurada 11. günde, 1 ve 4 no'lu salamurada 14. günde, 7 no'lu salamurada 17. günde, 9 no'lu salamurada 21. günde, 2, 6, 8 no'lu

salamuralarda ise 29. günde dengeye ulaşmasına rağmen, salamuralardaki tuz miktarının genel olarak 8. - 11. günden sonra bazı küçük değişimler olsa da sabit kaldığı ilgili çizimlerde görülmektedir (şekil 4.3.). Fermentasyon sonunda salamuralarda belirlenen tuz değerleri, sırasıyla %3.28, 3.51, 3.69, 4.42, 4.50, 4.65, 5.56, 5.71, 5.97 olarak saptanmıştır (çizelge 4.5.).

Salamuralara katılan CaCl_2 miktarının artmasıyla, belirlenen tuz oranlarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Örneğin; başlangıçta yalnızca %6 tuz içeren salamuralarda fermentasyon sonunda tuz miktarı %3.28 olarak belirlenirken, %0.1 CaCl_2 içeren salamurada %3.51, %0.2 CaCl_2 içeren salamurada ise %3.69 olarak saptanmıştır. Bu durum, CaCl_2 'ün hıyar bünyesinde neden olduğu sertleşme sonucu tuzun geçişini bir miktar engellemesinden kaynaklanmıştır.

Gerçekleştirilen bu çalışma sırasında salamuralardaki tuz miktarının, genellikle, 8. - 17. günler arasında dengeye ulaştığı görülmektedir (şekil 4.3.). Bu sonuçlar Ogabi ve Pamir (1973b) ve Fleming et al. (1989)'ın fermentasyonun 5. gününde tuzun dengeye ulaştığını bildirdikleri sonuçlarla paralellik göstermemektedir.

İndirgen şeker miktarları, salamuralardaki mikrobiyel popülasyonunların hızla çoğalmasına paralel olarak 2. günden başlayarak hızla azalmış, 5. günden itibaren gelişen mayalar ise artakalan indirgen şekeri kullanmaya başlamışlardır. Salamuralarda gidercek azalan indirgen şeker miktarı, 1 no'lu salamurada 11. günde, 2 no'lu salamurada 14. günde 3, 4 ve 6 no'lu salamuralarda 17. günde, 5 ve 7 no'lu salamuralarda ise 25. günde %0.1'in altına düşmüştür. Böylece salamuralardaki indirgen şeker miktarlarının, 14. - 21. günlerden sonra yaklaşık olarak aynı düzeyde kaldıkları ilgili çizimlerde görülmektedir (şekil 4.3.). Fermentasyon sonunda, salamuralarda belirlenen indirgen şeker miktarları, deney sırasına göre %0.02, 0.05, 0.04, 0.03, 0.07, 0.06, 0.07, 0.10, 0.12 olarak saptanmış, 8 ve 9 no'lu salamuralarda fermentasyon sonunda indirgen şeker miktarının hala %0.1'in üzerinde bulunduğu belirlenmiştir (çizelge 4.5.).

Fermentasyon sonunda salamuralarda %0.02-0.12 arasında değişen miktarlarda düşük indirgen şekere rastlanması, fermentasyonların 14.-21. günde tamamlandığını göstermektedir (şekil 4.3.). Fermentasyon sonunda salamuralarda kalan indirgen şeker miktarının, Etchells et al. (1975b)

tarafından bildirilen değerlerden düşük; Ogabi ve Pamir (1973b) ve Fleming et al. (1989)'ın bulgularından yüksek; Fleming et al. (1973a), Fleming et al. (1973b), Rodrigo et al. (1992) ve Fleming et al. (1995)'in bildirdikleri değerler ile uyumlu bulunmuştur.

4.2.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular

Hıyar turşularının fermentasyonuna farklı mikrobiyel populasyonlar aktif olarak katılsalar da, fermentasyon salamuralarında bulunan en önemli popülasyonu laktik asit bakterileri oluşturmaktadır.

Bu çalışma sırasında beklenildiği gibi, hıyarların salamuraya konmasıyla birlikte hıyar meyvesi üzerinde bulunan laktik asit bakterileri etkinleşmişler ve ilk 2 gün içinde ortamda bulunan fermente olabilir şekerleri kullanarak hızla çoğalmışlardır. Salamuralara başlangıçta %0.4 oranında katılan asetik asitin de bu bakterilerin gelişmesi için uygun pH değerine ulaşılmasında büyük rolü olmuştur.

Fermentasyon sırasında alınan salamura örneklerinde laktik asit bakterisi sayımları yapılmış, elde edilen sonuçlar çizelge 4.6., 4.7. ve 4.8.'de verilmiş ve şekil 4.4.'de ise logaritmik olarak çizilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında görülebileceği gibi, hıyarların salamuralara konmasıyla birlikte, hıyar meyvesi üzerinde salamuraya giren doğal laktik asit bakterilerinin sayısının ilk 2 gün içinde hızlı bir artış gösterdiği, sayılarının 1. 3. 5. 6. 7 ve 8 no'lu salamuralarda 5. günde, 4 ve 9 no'lu salamuralarda 8. günde, 2 no'lu salamurada ise 11. günde en yüksek düzeye ulaştığı ilgili çizimlerden anlaşılmaktadır (şekil 4.4.).

Salamuralarda laktik asit bakterilerinin popülasyonu en yüksek sayıya ulaştığında, 1. 2 3. 4. 5. 6. 7 ve 8 no'lu salamuralarda $\approx 10^8$ 'e çıkarken, 9 no'lu salamurada 10^8 düzeyinin altında bir gelişme görülmüştür. Değişik tuz konsantrasyonlarında gelişen doğal laktik asit bakterileri sayısı üzerine ise CaCl_2 'ün herhangi bir etkisi olmamış, ancak ortamda asit birikmesi ve buna bağlı olarak pH değerlerinin düşmesi nedeniyle laktik asit bakterilerinin sayısı zamanla azalmış ve fermentasyonun sonunda (29. gün) salamuralarda, sırasıyla 4.55×10^5 , 5.32×10^5 , 6.25×10^6 , 5.95×10^5 , 3.17×10^6 , 7×10^5 , 5.1×10^5 , 1.11×10^5 , 4.13×10^5 adet/mL düzeyinde olduğu saptanmıştır (çizelge 4.6., 4.7., 4.8.).

Çizelge 4.6. İkinci araştırma yılı 1, 2 ve 3 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL)

Sal. no	Ferm. süresi (gün)	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofil aerob bakteri sayısı	Maya sayısı	Küf sayısı
1*	2	3.2×10^5	4.7×10^5	<10	<10
	5	2.62×10^8	3.62×10^8	7.1×10^4	<10
	8	8×10^7	8.65×10^7	7.45×10^4	<10
	11	2.76×10^7	3.51×10^7	2.85×10^5	<10
	14	7.55×10^6	8.2×10^6	2.91×10^5	<10
	17	2.64×10^6	4.6×10^6	3.24×10^5	<10
	21	1.58×10^6	1.33×10^6	3.82×10^5	<10
	25	9.85×10^5	4.85×10^5	5.85×10^5	<10
	29	4.55×10^5	1.38×10^5	2.95×10^5	<10
2**	2	5.6×10^6	7.8×10^6	<10	<10
	5	1.63×10^8	1.96×10^8	2.87×10^3	<10
	8	1.03×10^8	1.14×10^8	4.1×10^5	<10
	11	3.1×10^8	6.25×10^7	5×10^5	<10
	14	2.47×10^7	2.69×10^7	4.75×10^5	<10
	17	1.28×10^7	1.2×10^7	2.95×10^5	<10
	21	4.45×10^6	4.12×10^6	1.48×10^5	<10
	25	1.36×10^6	1.4×10^6	3.78×10^5	<10
	29	5.32×10^5	1.68×10^5	3.08×10^5	<10
3***	2	1.32×10^5	2.8×10^5	<10	<10
	5	4.75×10^8	6.15×10^8	1.23×10^4	<10
	8	2.68×10^8	3.13×10^8	2.2×10^5	<10
	11	5.27×10^7	7.45×10^7	4.6×10^5	<10
	14	2.35×10^7	2.04×10^7	4.95×10^5	<10
	17	7.24×10^6	3.04×10^7	2.95×10^5	<10
	21	4.8×10^6	4.25×10^6	1.93×10^6	<10
	25	2.67×10^6	3.31×10^6	6.9×10^5	<10
	29	6.25×10^6	5.25×10^6	5.35×10^5	<10

* %6 tuz + %0.4 asetik asit içermektedir.

** %6 tuz + %0.2 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

*** %6 tuz + 0.4% CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

Çizelge 4.7. İkinci araştırma yılı 4, 5 ve 6 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL)

Sal. no	Ferm. süresi (gün)	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofıl aerob bakteri sayısı	Maya sayısı	Küf sayısı
4*	2	4.4×10^6	5.1×10^8	<10	<10
	5	1.68×10^8	2.34×10^8	<10	<10
	8	2.8×10^8	3.31×10^8	2.99×10^4	<10
	11	2.75×10^7	2.73×10^8	3.04×10^5	<10
	14	4.54×10^7	6.2×10^7	3×10^5	<10
	17	1.9×10^7	3.2×10^7	4.15×10^5	<10
	21	4.75×10^6	5.34×10^6	4.38×10^5	<10
	25	1.36×10^6	1.71×10^6	3.65×10^5	<10
	29	5.95×10^5	1.67×10^5	4.45×10^5	<10
5**	2	8.3×10^5	1.03×10^6	<10	<10
	5	1.48×10^8	1.7×10^8	<10	<10
	8	3.65×10^7	4.5×10^7	1.4×10^4	<10
	11	2.3×10^6	2.85×10^6	3.39×10^5	<10
	14	4.85×10^5	5×10^5	3.85×10^5	<10
	17	1.15×10^6	1.2×10^6	6.41×10^5	<10
	21	1.24×10^6	6.65×10^5	3.63×10^6	<10
	25	2.07×10^6	3.85×10^6	6.44×10^5	<10
	29	3.17×10^6	3.73×10^6	4.6×10^5	<10
6***	2	3.9×10^6	4.5×10^6	<10	<10
	5	4.11×10^8	4.45×10^8	<10	<10
	8	3.85×10^8	4.25×10^8	5.25×10^4	<10
	11	1.36×10^8	1.97×10^8	8.36×10^4	<10
	14	3.2×10^7	3.98×10^7	1.53×10^5	<10
	17	3.39×10^6	3.24×10^7	2.34×10^5	<10
	21	1.11×10^6	1.08×10^6	1.8×10^5	<10
	25	8.05×10^5	5.2×10^5	2.99×10^5	<10
	29	7×10^5	2.95×10^5	3.75×10^5	<10

* %8 tuz + %0.4 asetik asit içermektedir.

** %8 tuz + %0.2 CaCl_2 + %0.4 asetik asit içermektedir.

*** %8 tuz + %0.4 CaCl_2 + %0.4 asetik asit içermektedir.

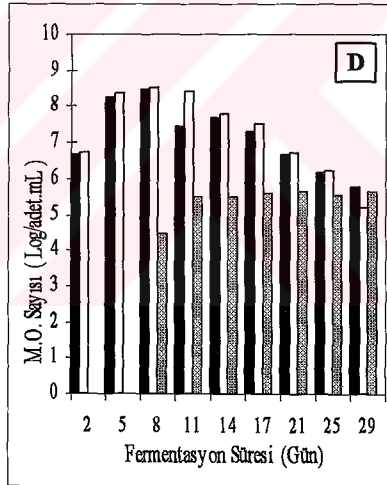
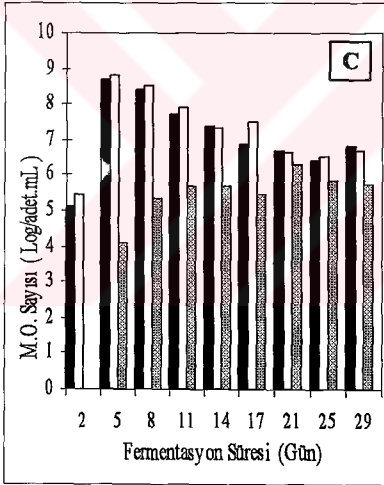
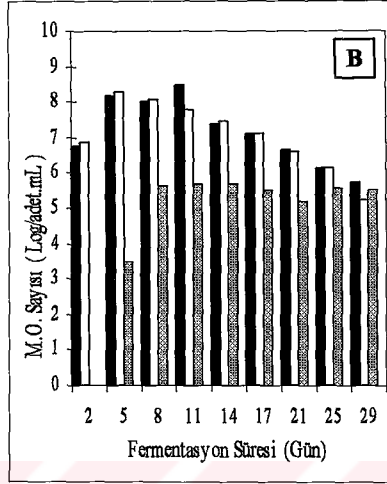
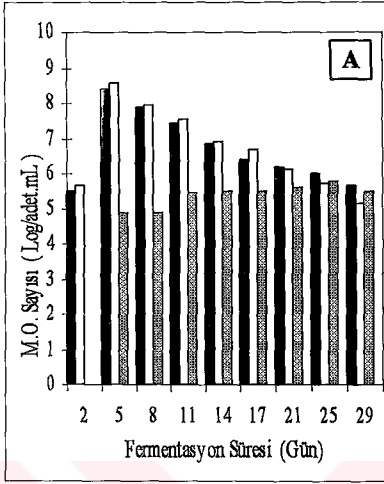
Çizelge 4.8. İkinci araştırma yılı 7, 8 ve 9 no'lu salamuralara ait mikrobiyolojik sayım sonuçları (adet/mL)

Sal. no	Ferm. süresi (gün)	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofil aerob bakteri sayısı	Maya sayısı	Küf sayısı
7*	2	3.8×10^5	5.1×10^5	<10	<10
	5	3.08×10^8	3.94×10^8	<10	<10
	8	1.13×10^8	1.29×10^8	<10	<10
	11	2.71×10^7	3.05×10^7	2.3×10^4	<10
	14	1.61×10^7	1.71×10^7	3.64×10^5	<10
	17	1.05×10^6	1.07×10^6	3.2×10^5	<10
	21	9.25×10^5	1.58×10^6	5.15×10^5	<10
	25	4.98×10^5	3.05×10^5	2.85×10^5	<10
	29	5.1×10^5	1.57×10^5	3.65×10^5	<10
8**	2	7.3×10^6	8×10^6	<10	<10
	5	1.3×10^8	1.61×10^8	<10	<10
	8	5.75×10^7	6.55×10^7	<10	<10
	11	1.71×10^7	1.69×10^7	9.16×10^4	<10
	14	2.1×10^6	2.02×10^6	7.17×10^4	<10
	17	1.15×10^6	1.27×10^6	1.04×10^5	<10
	21	2.38×10^5	1.71×10^5	1.05×10^5	<10
	25	1.33×10^5	2.8×10^5	1.05×10^5	<10
	29	1.11×10^5	5.25×10^5	1.4×10^5	<10
9***	2	1.23×10^4	1.5×10^4	<10	<10
	5	6.68×10^7	7.86×10^7	<10	<10
	8	8.05×10^7	9.25×10^7	4.94×10^4	<10
	11	2.63×10^7	2.87×10^7	2.24×10^5	<10
	14	4.05×10^6	4.19×10^6	4.4×10^5	<10
	17	8.25×10^5	8.95×10^5	2.65×10^5	<10
	21	4.95×10^5	2.73×10^5	3×10^5	<10
	25	4.28×10^5	1.4×10^5	2.76×10^5	<10
	29	4.13×10^5	1.4×10^5	3.4×10^5	<10

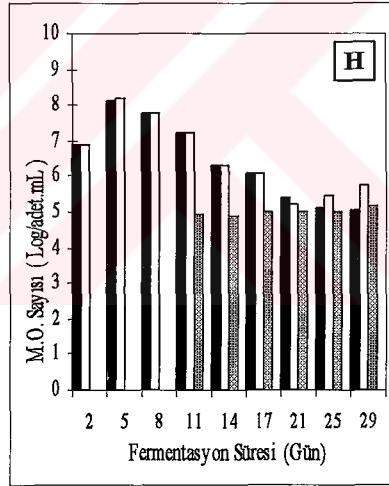
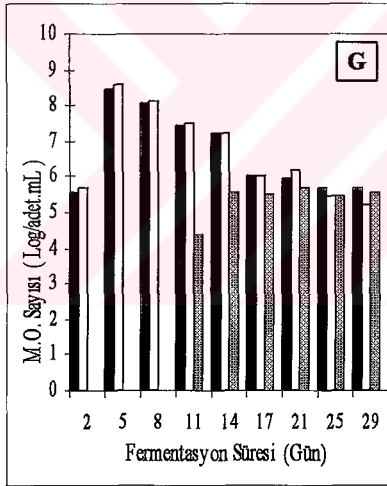
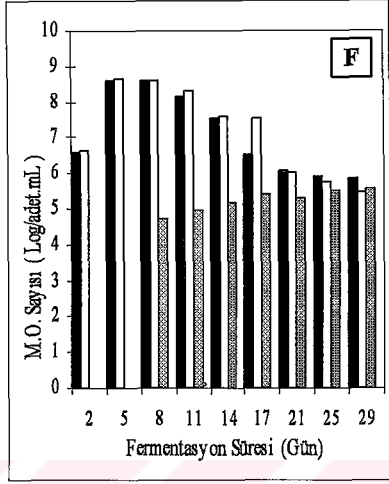
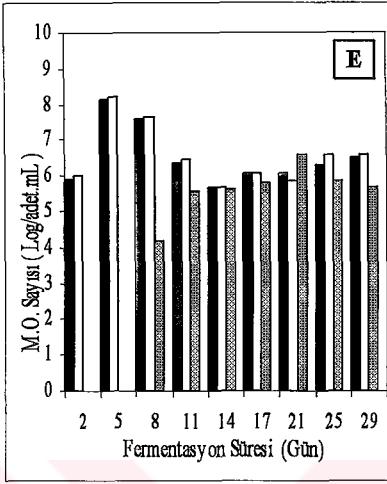
* %10 tuz + %0.4 asetik asit içermektedir.

** %10 tuz + %0.2 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.

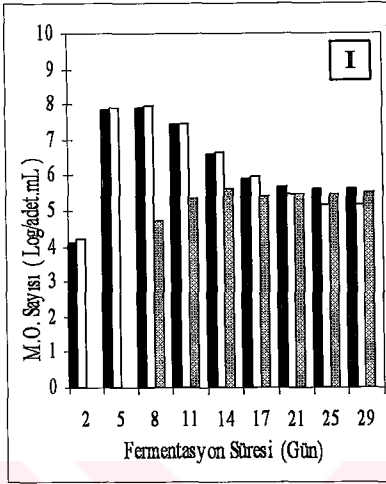
*** %10 tuz + %0.4 CaCl₂ + %0.4 asetik asit içermektedir.



Şekil 4.4. İkinci araştırma yılı fermentasyon denemesi salamuralarına ait mikrobiyolojik sayım sonuçları, A:1 no'lu salamura, B:2 no'lu salamura, C:3 no'lu salamura, D:4 no'lu salamura, E:5 no'lu salamura, F:6 no'lu salamura, G:7 no'lu salamura, H:8 no'lu salamura, I:9 no'lu salamuraya ait sonuçlar; Simgeler: ■ Toplam laktik asit bakterisi, □ Mezofil aerob bakteri, ▨ Maya



Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. (devam)

Elde edilen bulgular, Etchells et al. (1975b) tarafından bildirilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında, bu çalışma kapsamındaki salamuralarda laktik asit bakterilerinin en yüksek sayıya ulaşmalarının daha geç olduğu görülmüş, Guillou et al. (1992) ve Guillou ve Floros (1993)'un bulgularına göre ise, laktik asit bakterilerinin bütün salamuralarda daha erken gelişikleri saptanmıştır. Laktik asit bakterilerinin en yüksek popülasyonları incelendiğinde elde edilen sonuçların Etchells et al. (1975b), Guillou et al. (1992) ve Guillou ve Floros (1993)'un elde ettikleri sonuçlarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Salamura örneklerindeki mezofil aerob bakteri sayısı, Etchells et al. (1973a)'ın bildirdiği gibi, salamuralarda başlangıçta en büyük orana sahipken fermentasyon sonuna doğru sayıları giderek azalmıştır. Fermentasyon sırasında belirli aralıklarla mezofil aerob bakteri sayımları yapılmış, sonuçlar çizelge 4.6., 4.7., 4.8.'de verilmiş ve şekil 4.4.'de ise logaritmik olarak çizilmiştir. İlgili çizimler incelendiğinde, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8 no'lu salamuralarda mezofil aerob bakteri sayısının 5. günde, 4 ve 9 no'lu salamuralarda ise 8. günde en yüksek sayıya ulaştığı görülmektedir. Fermentasyonun ilk 8 günü içinde mezofil aerob bakteri sayısının, laktik asit bakterilerinin sayısından daha fazla olmasının nedeni, başlangıçta bu

populasyon içinde de sayılan fakültatif anaerob laktik asit bakterilerin sayısında zamanla artış olması ve ilk 8 gün içinde oluşan laktik asitin etkisi ile bu populasyonda sayılan laktik asit bakterileri dışındaki bakterilerin ortamdaki çekilmeleridir. Mezofil aerob bakteri olarak petrilere sayılan grup içinde, fakültatif anaerob özellik gösteren laktik asit bakterilerinin bulunması nedeniyle, mezofil aerob bakterilerin sayısı laktik asit bakterilerine paralel olarak zamanla azalmıştır.

İlgili çizelgeler (çizelge 4.6., 4.7., 4.8.) incelendiğinde görülebileceği gibi, salamuralardaki mezofil aerob bakteri sayısı fermentasyonun sonuna doğru giderek azalmış ve 29. gün sonunda, deney sırasına göre 1.38×10^5 , 1.68×10^5 , 5.25×10^6 , 1.67×10^5 , 3.73×10^6 , 2.95×10^5 , 1.57×10^5 , 5.25×10^5 , 1.4×10^5 adet/mL olarak belirlenmiştir.

Çalışma sırasında elde edilen bu sonuçlar, Fleming et al. (1988), McDonald et al. (1991), Guillou ve Floros (1993) ve Fleming et al. (1995)'in fermentasyonun ilk günlerinde toplam laktik asit bakterisi sayısının, mezofil aerob bakteri sayısı ile yaklaşık aynı veya daha fazla olduğu yönündeki bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

Laktik asit fermentasyonunda ortamda kalan şekeri tüketerek asit verimini azaltmaları nedeniyle önemli sayılan mayalara ilişkin sonuçlar çizelge 4.6., 4.7., 4.8.'de verilmiş ve şekil 4.4.'de logaritmik olarak çizilmiştir. İlgili çizimlerden (şekil 4.4.), örneklerdeki maya sayısının fermentasyonun 2. gününde 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda, 5. gününde 4, 5, 6 ve 9 no'lu salamuralarda, 8. gününde 7 ve 8 no'lu salamuralarda <10 adet/mL düzeyinde bulunurken, daha sonra ortamda bulunan indirgen şekerden yararlanarak büyük bir artış gösterdiği anlaşılmaktadır.

Fermentasyonun sonunda (29. gün) ise salamuralarda belirlenen maya sayısı, sırasıyla 2.95×10^5 , 3.08×10^5 , 5.35×10^5 , 4.45×10^5 , 4.6×10^5 , 3.75×10^5 , 3.65×10^5 , 1.4×10^5 , 3.4×10^5 adet/mL olarak belirlenmiştir (çizelge 4.6., 4.7., 4.8.).

Etchells et al. (1973a), hıyar üzerinde bulunan maya populasyonunun 6.6×10^3 adet/g düzeyinde olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada fermentasyon başlangıcında belirlenen maya sayısının bu düzeyde olmamasının, salamuraya koyma sırasında hıyarların yıkanmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Fermentasyon sırasında elde edilen maya

populasyonuna ait veriler, Guillou et al. (1992), Rodrigo et al. (1992) ve Aktan vd (1994)'nin sonuçlarıyla benzerlik gösterirken; Etchells et al. (1975b), Fleming et al. (1988), Guillou ve Floros (1993) ve Fleming et al. (1995)'in sonuçlarıyla uyumlu olmadığı sonucuna varılmıştır.

Salamura örneklerindeki küf populasyonuna ilişkin sonuçlar incelendiğinde, bütün örneklerdeki küf sayısının fermentasyon süresince <10 adet/mL düzeyinde kaldığı belirlenmiştir (çizelge 4.6., 4.7., 4.8.). Bu sonuç Etchells et al. (1973a) ve Guillou et al. (1992)'in verileriyle uyum göstermemiştir. Bunun nedeni olarak, gerçekleştirilen bu çalışmada fermentasyonların kapalı kaplarda gerçekleştirilmesinin küf populasyonunun gelişmesini önlemesinin olduğu düşünülmektedir.

4.3. Birinci Araştırma Yılı Depolama Denemesine Ait Bulgular

Bilindiği gibi, yapı hıyar turşuları için önemli bir kalite kriteridir. Ancak fermentasyon sırasında ulaşılan yapısal özelliklerin mümkün olduğunca depolama sırasında da korunması gereklidir. Bu amaçla, fermentasyonun denemelerinde olduğu gibi salamuralar farklı konsantrasyonlarda CaCl_2 içermiş olup, salamuralara katılan CaCl_2 'ün hıyar turşularının sertlik açısından stabilitesi ve depolama süresi üzerindeki rolü, ayrıca en uygun tuz + CaCl_2 konsantrasyonu saptanmaya çalışılmıştır.

Bu denemede elde edilen veriler ile, fermentasyon denemesinden elde edilen veriler arasında bir ilişki veya orantı kurulması amaçlanmamış olup, tamamen ayrı bir deneme olarak düşünülmüştür. İki deneme arasındaki benzerlik, yalnızca aynı bileşimdeki salamuraların ve araştırma materyali olarak aynı özellikteki hıyarların kullanılması olarak kalmıştır.

Birinci araştırma yılında gerçekleştirilen depolama denemesinde, fermentasyon denemesinden farklı olarak, 1 litrelik hermetik kapaklı cam kavanozlar kullanılmış ve denemeler fermentasyon denemesi ile aynı gün başlatılmıştır. Bu denemede cam kavanozlara %50 hıyar %50 salamura dolum oranına göre meyve ve salamura doldurulmuştur. 9 farklı bileşimdeki salamuradan (çizelge 3.1.) 3'er paralelli olarak hazırlanan denemede, 2., 4. ve 6. aylarda 27'şer adet kavanoz açılarak kimyasal analizler ve mikrobiyolojik sayımlar yapılmıştır. Ancak, deneme planına göre depolamaya alınan 81 adet kavanozun her 2 ayda bir 27 adedinin

açılarak kimyasal analiz ve mikrobiyel sayımların yapılması ve bu kavanozların denemeden çıkarılmaları nedeniyle 2., 4. ve 6. Depolama ayları arasında, tuz miktarı dışında birbirleriyle ilişkili kimyasal ve mikrobiyolojik bulguların orantılı olarak izlenmesi olanaksız hale gelmiştir. Bu nedenle, belirlenen analiz ve sayım bulgularının 6 ay devam eden depolama sırasındaki değişimler olarak yorumlanması zorlaşmıştır.

4.3.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular

Depolama denemesi sırasında elde edilen değerler, farklı salamuralardan ve farklı depolama süreleri sonucu elde edilen kimyasal analizlerin ortalama deneysel sonuçları olarak, çizelge 4.9.'da gösterilmiştir. Çizelgelerde ifade edilen sonuçlar 3 paralelin ortalaması olup, paraleller arasında önemli bir uyumsuzluk görülmemiştir.

Birinci araştırma yılında gerçekleştirilen depolama denemelerine ait salamuraların titrasyon asitliği değerleri çizelge 4.9.'da gösterilmiştir. 2 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek titrasyon asitliği değeri 1 no'lu salamurada %0.94, en düşük değer ise 5 no'lu salamurada %0.64 olarak saptanmıştır. 1, 2 ve 3 no'lu salamuraların ortalama titrasyon asitliği değeri %0.83; 4, 5 ve 6 no'lu salamuraların ortalama %0.71; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ise ortalama %0.73 olarak bulunmuştur.

4 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek titrasyon asitliği değeri 1, 4, 6 ve 9 no'lu salamuralarda %0.85, en düşük değer ise 5 no'lu salamurada 0.71 olarak saptanmıştır. 1, 2 ve 3 no'lu salamuraların ortalama titrasyon asitliği değeri %0.83; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda ortalama %0.83; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ise ortalama %0.83 olarak saptanmıştır. 6 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek titrasyon asitliği değeri 2 no'lu salamurada %0.80, en düşük değer ise 7 no'lu salamurada %0.52 olarak saptanmıştır. 1, 2 ve 3 no'lu salamuraların ortalama titrasyon asitliği değeri %0.73; 4, 5 ve 6 no'lu salamuraların ortalama %0.67; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ise ortalama %0.67 olarak belirlenmiştir.

2, 4 ve 6 aylık depolama örneklerine ait salamuraların tümü incelendiğinde; en yüksek titrasyon asitliği değeri ortalama %0.83 ile 4 aylık örneklerde, en düşük değer ise ortalama %0.69 ile 6 aylık örneklerde ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.9. Birinci araştırma yılı depolama örneklerinin kimyasal analiz sonuçları

Dep. süresi (ay)	Sal. no	Tit. asitliği (%)*	pH	Tuz (%)	İnd. şeker (%)
2	1	0.94	3.30	3.16	0.03
	2	0.71	3.45	3.41	0.03
	3	0.84	3.39	3.63	0.03
	4	0.83	3.37	4.23	0.03
	5	0.64	3.44	4.45	0.03
	6	0.65	3.40	4.82	0.02
	7	0.65	3.51	5.34	0.05
	8	0.86	3.34	5.52	0.10
	9	0.67	3.51	5.81	0.12
4	1	0.85	3.36	3.22	0.01
	2	0.83	3.39	3.47	0.02
	3	0.80	3.37	3.70	0.02
	4	0.85	3.43	4.21	0.01
	5	0.79	3.43	4.45	0.02
	6	0.85	3.46	4.64	0.02
	7	0.81	3.36	5.23	0.01
	8	0.82	3.32	5.48	0.01
	9	0.85	3.44	5.71	0.10
6	1	0.65	3.40	3.24	0.02
	2	0.80	3.49	3.49	0.07
	3	0.73	3.48	3.69	0.05
	4	0.73	3.52	4.23	0.04
	5	0.59	3.56	4.39	0.05
	6	0.70	3.40	4.60	0.07
	7	0.52	3.79	5.23	0.10
	8	0.75	3.53	5.40	0.12
	9	0.74	3.58	5.77	0.17

* Laktik asit olarak hesaplanmıştır.

Depolama sırasında titrasyon asitliği değerlerinde ortaya çıkan farklılıklar doğal fermentasyon sonucu, depolama denemesi sırasında analize alınan 81 adet kavanozun her birinde farklı mikrobiyel populasyonların ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak salamuralarda belirlenen asit miktarları da farklı bulunmuştur.

Bu çalışmada ulaşılan titrasyon asitliğine ait sonuçlar ile, Etchells et al. (1976)'ın 3 ay depolama sonucu belirlediği ortalama %0.60-1.46 ve Fleming et al. (1988)'in asitliği %1.4'ten %0.7'ye nötralize edilmiş bir grup salamurada başlangıçta laktik asit miktarı %0.74 iken, 3.ayda %0.79, 6. ayda %0.81, 9. ayda %0.88, 12. ayda yine %0.88 olduğu, diğer bir grupta bu değerlerin sırasıyla %0.58, 0.62, 0.70, 0.66, 0.68 olduğuna ilişkin bulgularıyla bir uyum saptanırken; Fleming et al. (1989)'ın fermentasyon sonunda (30.gün) %1.09 olan titrasyon asitliği değerinin, 263 gün devam eden depolamanın ardından %0.59 olarak bulunduğu, yani asit azalması ortaya çıktığı sonucuyla bu çalışmada elde edilen sonuçlar arasında bir uyumsuzluk belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen depolama denemelerine ait pH sonuçları çizelge 4.9.'da ayrıntılı olarak gösterilmiş olup, 2 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek pH değeri 7 no'lu salamurada 3.51, en düşük değer ise 1 no'lu salamurada 3.30 olarak saptanmıştır. 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda ortalama pH değeri 3.38; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda ortalama 3.40; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ise ortalama 3.45 olarak saptanmıştır.

4 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek pH değeri 6 no'lu salamurada 3.46, en düşük değer ise 8 no'lu salamurada 3.32 olarak saptanmıştır. 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda ortalama pH değeri 3.37; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda ortalama 3.44; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ortalama 3.37 olarak ölçülmüştür.

6 ay süreyle depolamaya alınan örneklerde en yüksek pH değeri 7 no'lu salamurada 3.79, en düşük değer ise 1 ve 6 no'lu salamuralarda 3.40 olarak saptanmıştır. 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda ortalama pH değeri 3.46; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda ortalama 3.49; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ortalama 3.63 olarak belirlenmiştir.

2, 4 ve 6 ay süreyle depolanan örneklerin salamuraları, genel olarak incelendiğinde; en yüksek pH değeri ortalama 3.53 ile 6 aylık örneklerde, en düşük değer ise ortalama 3.39 ile 4 aylık örneklerde bulunmuştur.

Böylece, çalışma sırasında ulaşılan pH değerlerinin, Etchells et al. (1976)'ın 3 aylık depolama sonucu pH'nın 3.77-3.98, Fleming et al. (1988)'in depolama sırasında bir grup örneğin pH değerinin başlangıçta 4.08 iken, 3. ayda 4.04, 6. ayda 4.04, 9. ayda 4.14, 12. ayda 4.18 olduğu,

diğer grupta ise bu değęlerin 3.90, 3.90, 3.90, 4.06 ve 4.06 olduğu. Fleming et al. (1989)'ın fermentasyon sonunda (30. gün) 3.68 olarak belirlenen pH değęinin, 263 gün devam eden depolamanın ardından 4.80 olduğu yönündeki bulgularından düşők; Guillou et al. (1992)'ın 21 hafta süren depolama sırasında pH değęlerinin 3.3-3.8 arasında değıştiğine ilişkin değęleriyle uyumlu olduğu görőlmüştür.

Analiz edilen salamura örneklerindeki tuz miktarlarına ilişkin veriler çizelge 4.9.'da ayrıntılı olarak verilmiştir. Depolama için 2, 4 ve 6 ay bekletilen salamuraların tuz içerikleri incelendiğinde, tuz miktarı 1 no'lu salamuralarda ortalama %3.21; 2 no'lu salamuralarda %3.46; 3 no'lu salamuralarda %3.67; 4 no'lu salamuralarda %4.22; 5 no'lu salamuralarda %4.43; 6 no'lu salamuralarda %4.69; 7 no'lu salamuralarda %5.27; 8 no'lu salamuralarda %5.47 ve 9 no'lu salamuralarda ise %5.76 olarak belirlenmiştir.

Çalışma sırasında depolama örnekleri arasında tuz miktarlarına ilişkin veriler, Fleming et al. (1989)'ın fermentasyon sonunda %2.3 olan tuz miktarının, 263 gün süren depolama sırasında da değışmeden kaldığı ve %2.3 olarak bulunduğuna ilişkin bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

Salamuralarda indirgen şeker miktarı araştırıldığında, 2 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek indirgen şeker miktarı 9 no'lu salamurada %0.12, en düşük değę ise 6 no'lu salamurada %0.02 olarak saptanmıştır (çizelge 4.9.). 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda ortalama indirgen şeker miktarı %0.03; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda ortalama %0.03; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ortalama %0.09 olarak belirlenmiştir.

Depolama süresi 4 ay olan örneklerde en yüksek indirgen şeker miktarı 9 no'lu salamurada %0.10, en düşük değę ise 1, 4, 7 ve 8 no'lu salamuralarda %0.01 olarak bulunmuştur. Ortalama indirgen şeker miktarı 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda %0.02; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda %0.02; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda %0.04 olarak sonucunu vermiştir.

Depolama süresinin 6 ay olduğu örneklerde en yüksek indirgen şeker miktarı 9 no'lu salamurada %0.17, en düşük miktar 1 no'lu salamurada %0.02 olarak bulunmuştur. Yine ortalama indirgen şeker miktarları 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda %0.04; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda %0.05 ve 7, 8 9 no'lu salamuralarda %0.13 olarak saptanmıştır.

Farklı sürelerle depolanan örnek salamuraların tümü incelendiğinde; en yüksek indirgen şeker miktarı ortalama %0.08 ile 6 aylık örneklerde, en düşük değer ise ortalama %0.02 ile 4 aylık örneklerde saptanmıştır. Bu çalışma sırasında elde edilen indirgen şeker miktarlarının, Etchells et al. (1976)'ın 3 ay depolama sonucu ortalama %0.10-1.61 olarak bildirdiği şeker miktarları ile karşılaştırıldığında çok düşük kaldığı sonucuna varılmıştır.

4.3.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular

Depolama denemesi sırasında, farklı salamuralardan ve farklı depolama sürelerinden elde edilen mikrobiyel sayımların ortalama sonuçları çizelge 4.10.'da verilmiştir. Çizelgede ifade edilen sonuçlar, 3 paralelin ortalaması olup, paraleller arasında önemli bir uyumsuzluk görülmemiştir.

Birinci araştırma yılına ait depolama örneklerinde mikrobiyel sayım sonuçları sonuçlar tartışılacak olursa, laktik asit bakterisi sayısı 2 aylık örneklerde en fazla 1.13×10^6 adet/mL ile 2 no'lu salamurada, en az 1.69×10^4 adet/mL ile 8 no'lu salamurada; 4 aylık örneklerde en fazla 4.07×10^5 adet/mL ile 1 no'lu salamurada, en az 8.1×10^3 adet/mL ile 6 no'lu salamurada; 6 aylık örneklerde en fazla 4.67×10^5 adet/mL ile 3 no'lu salamurada, en az <10 adet/mL ile 7 no'lu salamurada bulunmuştur.

Depolama süreci içinde 2., 4. ve 6. aylarda açılan kavanozlarda laktik asit bakterilerinin ortalama sayısı 2. ay sonunda 27 kavanozun ortalama olarak 2.33×10^5 adet/mL iken, 4. ay sonunda ortalama 1.67×10^5 adet/mL ve 6. ay sonunda ortalama 1.96×10^4 adet/mL olduğu belirlenmiştir.

Araştırmamızda elde edilen bu sonuçlara göre, zaman laktik asit bakterisi popülasyonunun depolama süresince aktif kaldığı söylenebilir. Böylece, 6. ay sonunda kavanozlarda bulunan laktik asit bakterisi sayısındaki azalma Guillou et al. (1992)'ın fermentasyon sırasında 10^7 - 10^9 CFU/g düzeyine çıkan laktik asit bakterisi sayısının depolamanın 18. haftasında 10 CFU/g düzeyine düştüğü ve 21. haftaya kadar aynı düzeyde kaldığı yönündeki ifadeyle uyumlu bulunmuş, ancak sayı olarak kaynak verilerden daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Mezofil aerob bakteri sayısı, 2 aylık örneklerde en fazla 1.17×10^6 adet/mL ile 2 no'lu salamurada, en az 1.74×10^4 adet/mL ile 8 no'lu salamurada;

Çizelge 4.10. Birinci araştırma yılı depolama örneklerinin mikrobiyel sayım sonuçları (adet/mL)

Dep. süresi (ay)	Sal. no	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofil aerob bakteri sayısı	Maya sayısı	Küf sayısı
2	1	2.15×10^4	4.6×10^4	2.7×10^3	<10
	2	1.13×10^6	1.17×10^6	1.3×10^3	<10
	3	4.17×10^4	4.6×10^4	1.16×10^4	<10
	4	1.78×10^5	1.83×10^5	1.4×10^3	<10
	5	3.3×10^5	2.2×10^5	<10	<10
	6	2.18×10^5	2.3×10^5	1.51×10^4	<10
	7	8×10^4	1.01×10^5	1.8×10^4	<10
	8	1.69×10^4	1.74×10^4	2.7×10^4	<10
	9	7.8×10^4	1.06×10^5	1.13×10^5	<10
4	1	4.07×10^5	4.17×10^5	<10	<10
	2	1.47×10^5	1.43×10^5	<10	<10
	3	1.8×10^5	1.89×10^5	3.8×10^3	<10
	4	2.1×10^5	2.17×10^5	1×10^3	<10
	5	9.9×10^4	1×10^5	3×10^3	<10
	6	8.1×10^3	8.2×10^3	4.3×10^3	<10
	7	2.73×10^5	2.9×10^5	2×10^3	<10
	8	1.77×10^5	2×10^5	<10	<10
	9	1.76×10^4	1.91×10^4	1.98×10^4	<10
6	1	2.4×10^4	2.5×10^4	<10	<10
	2	1.05×10^3	2.05×10^3	<10	<10
	3	4.67×10^5	1.01×10^5	<10	<10
	4	5.01×10^4	5.84×10^4	<10	<10
	5	7.4×10^3	1.77×10^4	<10	<10
	6	2.67×10^4	5.1×10^4	<10	<10
	7	<10	<10	<10	<10
	8	1.5×10^4	1.8×10^4	<10	<10
	9	4.8×10^3	5.1×10^3	<10	<10

4 aylık örneklerde en fazla 4.17×10^5 adet/mL ile 1 no'lu salamurada, en az 8.2×10^3 adet/mL ile 6 no'lu salamurada; 6 aylık örneklerde en fazla 1.01×10^5 adet/mL ile 3 no'lu salamurada, en az <10 adet/mL ile 7 no'lu salamurada saptanmıştır (çizelge 4.10.).

Depolama süresi içinde 2., 4. ve 6. aylarda açılan kavanozlarda mezofil aerob bakteri sayısı 27 kavanozun ortalaması olarak, 2. ay sonunda 1.24×10^5 adet/mL iken, 4. ay sonunda 1.76×10^5 adet/mL ve 6. ay sonunda

ise 3.1×10^4 adet/mL olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar mezofil aerob bakteri sayısının zaman içinde azaldığını göstermektedir. Bununla birlikte, daha önceki kaynak yayınlarda mezofil aerob bakteri sayısı konusunda herhangi bir bilgiye rastlanmadığı için elde edilen bulgular karşılaştırılamamıştır.

Ortalama maya sayısı, 2 aylık örneklerde en fazla 1.13×10^5 adet/mL ile 9 no'lu salamurada, en az <10 adet/mL ile 5 no'lu salamurada; 4 aylık örneklerde en fazla 1.98×10^4 adet/mL ile 9 no'lu salamurada, en az <10 adet/mL ile 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda; 6 aylık örneklerin tümünde <10 adet/mL olarak saptanmıştır (çizelge 4.10.).

Depolama süreci içinde 2., 4. ve 6. aylarda açılan kavanozlarda maya sayısı 27 kavanozun ortalaması olarak, 2. ay sonunda 27 kavanozun ortalama maya içeriği 2.1×10^4 adet/mL iken, 4. ay sonunda 3.8×10^3 adet/mL ve 6. ay sonunda <10 adet/mL olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar da mayaların zaman içinde azaldığını ve etkinliğini yitirdiğini göstermektedir.

Bu araştırma sonuçları, Guillou ve Floros (1993)'ün 6 aylık depolamada maya ve küf gelişmesi olmadığı yönündeki bulguları ile ters iken; Etchells et al. (1952)'in salamuralamadan 70 - 110 gün sonra, salamuralarda fermentatif mayaların bulunduğu, depolanan turşularda ise mayaların 12 - 14 ay süreyle etkin kaldığı, Guillou et al. (1992)'in depolama sırasında, salamuralarda 10^5 - 10^7 CFU/g düzeyinde maya geliştiği yolundaki verileriyle benzerlik göstermiştir.

Depolama örneklerinden hazırlanan ve sayımı yapılan petrilerin hiçbirinde küf gelişmesi belirlenememiştir (çizelge 4.10.). Bu sonuçlar ile, Guillou et al. (1992)'in depolama sırasında bazı salamuralarda 10^7 CFU/g düzeyinde küf geliştiğine ilişkin sonuçları arasında bir çelişki ortaya çıkmıştır. Bu durum, çalışmada fermentasyon ve depolama işleminin aynı kapalı kavanozlarda gerçekleştirilmesi, buna karşın sözü edilen diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmada fermentasyon ve depolama için açık tankların kullanılmasından kaynaklanmış olabilir

4.4. İkinci Araştırma Yılı Depolama Denemesine Ait Bulgular

Depolamada, salamuraya katılan CaCl_2 yardımıyla yapısal özelliklerin ne ölçüde korunduğu, gerekli olan en uygun tuz + CaCl_2 konsantrasyonları ve bu koşullarda en uzun depolama süresinin belirlenmesi araştırılmıştır. Önceki yılda olduğu gibi, fermentasyon denemesinden farklı bir deneme olarak düşünülmüş; iki deneme arasındaki benzerlik, yalnızca sadece aynı bileşimdeki salamuraların ve hammadde olarak aynı özellikteki hıyarları kullanılması olmuştur.

İkinci araştırma yılında hazırlanan depolama denemelerinde, birinci yılda olduğu gibi, depolama denemeleri, fermentasyon denemeleri ile aynı gün başlamış ve ambalaj materyali olarak kullanılan 1 litrelik hermetik kapaklı cam kavanozlara, %50 hıyar, %50 salamura dolum yapılmıştır. Fermentasyon denemelerinde kullanılan salamuralar ile aynı bileşimdeki 9 farklı salamuranın kullanıldığı bu çalışmada, önceki yıldan farklı olarak, CaCl_2 konsantrasyonları, Ca^{++} iyonlarının hıyar meyvesine bağlanma oranını artırmak ve hıyar turşularında, bir miktarda olsa ortaya çıkan acı tat oluşumunu önlemek amacıyla yarıya indirilmiştir (çizelge 3.1.). 3'er paralelli olarak planlanan deneme sırasında 2., 4. ve 6. aylarda açılan 27'er kavanozda kimyasal analizler ve mikrobiyolojik sayımlar gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Salamuralarda kimyasal analizlere ait bulgular

Depolama denemesi sırasında, farklı salamuralarda ve farklı depolama sürelerinde elde edilen kimyasal analizlerin ortalama sonuçları çizelge 4.11.'de verilmiştir. Bu denemede ulaşılan sonuçlar, çizelgelerde, 3 paralelin ortalaması olan sonuçlar incelendiğinde, paraleller arasında önemli bir uyumsuzluk görülmemektedir.

İkinci araştırma yılında gerçekleştirilen depolama denemesine ait titrasyon asitliği değerleri çizelge 4.11.'de verilmiştir. İki ay depolamaya alınan örneklerde en yüksek titrasyon asitliği değeri 5 no'lu salamurada %1.04, en düşük değer ise 9 no'lu salamurada %0.89 olarak saptanmıştır. Salamuralarda ortalama titrasyon asitliği 1, 2 ve 3 no'lu deneylerde %1.01; 4, 5 ve 6 no'lu deneylerde %0.97 ve 7, 8 ve 9 no'lu deneylerde %0.92 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.11. İkinci araştırma yılı depolama örneklerinin kimyasal analiz sonuçları

Dep. süresi (ay)	Sal. no	Tit. asitliği (%)*	pH	Tuz (%)	İnd. şeker (%)
2	1	1.02	3.35	3.22	0.01
	2	1.02	3.34	3.32	0.04
	3	1.00	3.32	3.51	0.04
	4	0.94	3.41	4.29	0.01
	5	1.04	3.35	4.35	0.08
	6	0.93	3.34	4.47	0.05
	7	0.96	3.31	5.28	0.03
	8	0.90	3.33	5.40	0.03
	9	0.89	3.34	5.54	0.06
4	1	0.93	3.39	3.31	0.01
	2	0.97	3.32	3.37	0.04
	3	0.96	3.33	3.52	0.03
	4	0.86	3.43	4.31	0.01
	5	0.80	3.43	4.43	0.04
	6	0.93	3.34	4.49	0.02
	7	0.86	3.38	5.26	0.03
	8	0.69	3.45	5.51	0.03
	9	0.83	3.38	5.63	0.05
6	1	0.98	3.36	3.21	0.01
	2	0.99	3.37	3.36	0.04
	3	0.95	3.33	3.41	0.05
	4	0.96	3.35	4.28	0.02
	5	0.95	3.37	4.39	0.07
	6	0.89	3.37	4.47	0.03
	7	0.91	3.35	5.26	0.05
	8	0.82	3.40	5.47	0.05
	9	0.80	3.40	5.68	0.04

* Laktik asit olarak hesaplanmıştır.

Depolama süresi 4 ay olarak alınan örneklerde, en yüksek titrasyon asitliği 2 no'lu salamurada %0.97, en düşük değer ise 8 no'lu salamurada %0.69 olarak saptanmıştır. Yine salamuralarda ortalama titrasyon asitliği 1, 2 ve 3 no'lu denemelerde %0.95; 4, 5 ve 6 no'lu denemelerde %0.86 ve 7, 8 ve 9 no'lu denemelerde %0.79 olarak belirlenmiştir.

Depolama süresi 6 ay olan örneklerde en yüksek titrasyon asitliği değeri 2 no'lu salamurada %0.99, en düşük değer ise 9 no'lu salamurada %0.80 olarak saptanmıştır. Salamuralarda ortalama titrasyon asitliği miktarları 1, 2 ve 3 no'lu denemelerde %0.98; 4, 5 ve 6 no'lu denemelerde %0.93; 7, 8 ve 9 no'lu denemelerde %0.84 olarak elde edilmiştir.

Her üç ayrı sürede izlenen depolama örneklerine ait salamuraların tümü incelendiğinde; en yüksek titrasyon asitliği değeri ortalama %0.97 ile 2 aylık örneklerde, en düşük değer ise ortalama %0.87 ile 4 aylık örneklerde ortaya çıkmaktadır. Depolama örneklerinin titrasyon asitliği değerlerinde gözlenen bu farklılık depolama denemesi sırasında hazırlanan 81 adet kavanozun her birinde, farklı mikrobiyel popülasyonların ortaya çıkmasından kaynaklanabilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Etchells et al. (1976) ve Fleming et al. (1988)'ın bulguları arasında benzerlik olduğu Fleming et al. (1989)'ın sonuçlarıyla terslik bulunduğu söylenebilir.

Depolama denemesi ile ölçülen pH değerleri; 2 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek 4 no'lu salamurada 3.41, en düşük ise 7 no'lu salamurada 3.31 olarak saptanmıştır (çizelge 4.11.). Ortalama pH ölçümleri 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda 3.34; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda 3.37 ve 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda ise 3.33'tür.

Depolama süresinin 4 ay olduğu turşu örneklerinde en yüksek pH değeri 8 no'lu salamurada 3.45, en düşük değer ise 2 no'lu salamurada 3.32 olarak saptanmıştır. Ortalama olarak pH değeri 1, 2 ve 3 no'lu deneylerde 3.35; 4, 5 ve 6 no'lu deneylerde 3.40; 7, 8 ve 9 no'lu deneylerde ise 3.40 pH değerleri ölçülmüştür.

Depolama süresi 6 ay olan örneklerde en yüksek pH değeri 8 ve 9 no'lu salamuralarda 3.40, en düşük değer ise 3 no'lu salamurada 3.33 olarak saptanmıştır. Salamuralarda ortalama pH 1, 2 ve 3 no'lu deneylerde 3.35; 4, 5 ve 6 no'lu deneylerde 3.36; 7, 8 ve 9 no'lu deneylerde ise 3.38 değeri belirlenmiştir.

Üç ayrı sürede gerçekleştirilen depolama örneklerine ait salamuraları genel olarak incelendiğinde; en yüksek pH değerinin ortalama 3.38 ile 4 aylık örneklerde, en düşük değerin ise ortalama 3.35 ile 2 aylık örneklerde

olduğu görülmüştür. Bu çalışma sırasında belirlenen pH değerlerinin Etchells et al. (1976), Fleming et al. (1988) ve Fleming et al. (1989) tarafından bildirilen değerlerden düşük; Guillou et al. (1992)'ın 3.3-3.8 olarak bildirdiği pH sınırlarının arasında olduğu belirlenmiştir.

Depolamaya alınan örneklerin tuz içerikleri çizelge 4.11.'de ayrıntılı olarak verilmiştir. 2, 4 ve 6 aylık depolamaya alınan 1 no'lu salamuralarda ortalama tuz miktarı %3.25; 2. no'lu salamuralar için %3.35; 3 no'lu salamuralar için %3.48; 4 no'lu salamuralar için %4.31; 5 no'lu salamuralar için %4.37; 6 no'lu salamuralar içinde %4.48; 7 no'lu salamuralar için %5.27; 8 no'lu salamuralar için %5.46; 9 no'lu salamuralar için de %5.62 olarak belirlenmiştir. Çalışma sırasında depolama örnekleri arasında tuz miktarlarına ilişkin veriler Fleming et al. (1989)'ın bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

Gerçekleştirilen depolama denemesinde salamuralarda arta kalan indirgen şekerle ilişkin veriler çizelge 4.11.'de yer almıştır. Buna göre, 2 aylık depolamaya alınan örneklerde en yüksek indirgen şeker miktarı 5 no'lu salamurada %0.08, en düşük miktar ise 1 ve 4 no'lu salamuralarda %0.01 olarak saptanmıştır. Salamuralarda ortalama indirgen şeker miktarları 1, 2 ve 3 no'lu %0.03; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda %0.05; 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda %0.04 olarak bulunmuştur.

Depolama süresi 4 ay olan örneklerde en yüksek indirgen şeker miktarı 9 no'lu salamurada %0.05, en düşük değer ise 1 ve 4 no'lu salamurada %0.01 olarak elde edilmiştir. Ortalama indirgen şeker miktarı 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda %0.03; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda %0.02 ve 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda %0.04 olarak hesaplanmıştır.

Depolamanın 6 ay olduğu örneklerde en yüksek indirgen şeker miktarı 5 no'lu salamurada %0.07, en düşük ise 1 no'lu salamurada %0.01 olarak saptanmıştır. Ortalama indirgen şeker 1, 2 ve 3 no'lu salamuralarda %0.03; 4, 5 ve 6 no'lu salamuralarda %0.04 ve 7, 8 ve 9 no'lu salamuralarda %0.05 düzeyinde bulunmuştur.

Üç ayrı süreçteki 2, 4, 6 aylık depolama örneklerine ait salamuralar genel olarak değerlendirildiğinde ortalama en yüksek indirgen şeker %0.04 ile 2 ve 6 aylık örneklerde, en düşük ise %0.03 ile 4 aylık örneklerde saptanmıştır. Bu araştırma sırasında elde edilen indirgen şeker

miktarlarının, Etchells et al. (1976)'ın değerlerinden oldukça düşük bulunmuştur.

4.4.2. Salamuralarda mikrobiyolojik sayımlara ait bulgular

Depolama denemesi sırasında, farklı salamuralarda ve farklı depolama sürelerinde elde edilen mikrobiyel sayımların ortalama sonuçları, çizelge 4.12.'de, 3 paralelin ortalaması olarak verilmiş ve paraleller arasında önemli bir farkların bulunmadığı izlenmiştir.

Birinci araştırma yılında olduğu gibi ikinci araştırma yılına ait depolama örneklerinde de, 2, 4 ve 6 aylık süreler sonunda açılan kavanozlarda, kimyasal analiz ve mikrobiyolojik sayımlar yapıldıktan sonra, bu kavanozların denemeden çıkarılması, tuz miktarı dışında, depolama süreci içinde birbirleriyle ilişkili olabilecek değerlerin zaman içinde ortaya çıkan değişim olarak izlenmesini güçleştirmiştir.

Birinci araştırma yılına ait depolama örneklerindeki mikrobiyel sayım sonuçları çizelge 4.12.'de verilmiştir. Depolama süreci sonunda salamuralarda laktik asit bakterisi popülasyonunun olmaması beklenirken, önceki yılda olduğu gibi, salamuralarda laktik asit bakterisi aktivitesine rastlanmıştır.

Depolama örneklerindeki laktik asit bakterisi sayısı incelendiğinde 2 aylık örneklerde en fazla 8.65×10^4 adet/mL ile 2 no'lu salamurada, en az 1.62×10^3 adet/mL ile 9 no'lu salamurada; 4 aylık örneklerde en fazla 3×10^4 adet/mL ile 2 no'lu salamurada, en az <10 adet/mL ile 1, 4 ve 6 no'lu salamuralarda olduğu belirlenirken, 6. ay sonunda ise laktik asit bakterisi sayısının bütün salamura örneklerinde <10 adet/mL düzeyinde olduğu görülmüştür.

Depolama süresince 2., 4. ve 6. aylarda açılan kavanozlardaki laktik asit bakterisi sayılarının genel ortalaması incelendiğinde, 2. ay sonunda açılan 27 adet kavanozun ortalaması 3.75×10^4 adet/mL, 4. ayda 7.4×10^3 adet/mL ve 6. ay sonunda ise <10 adet/mL olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar laktik asit bakterilerinin, salamura koşullarının zamanla değişmesi nedeniyle etkinliklerini koruyamadıkları izlenimini vermiştir.

Çizelge 4.12. İkinci araştırma yılı depolama örneklerinin mikrobiyel sayım sonuçları (adet/mL)

Dep. süresi (ay)	Sal. no	Laktik asit bakterisi sayısı	Mezofil aerob bakterisi sayısı	Maya Sayısı	Küf sayısı
2	1	5×10^4	5.5×10^4	3.6×10^3	<10
	2	8.65×10^4	8.6×10^4	1.27×10^4	<10
	3	4.63×10^4	4.7×10^4	1.54×10^4	<10
	4	5.28×10^4	5.7×10^4	8.9×10^3	<10
	5	7.2×10^3	7.25×10^3	3.4×10^4	<10
	6	6×10^3	6.75×10^3	1.08×10^4	<10
	7	1.04×10^4	1.2×10^4	4.5×10^3	<10
	8	7.7×10^4	8×10^4	1.45×10^4	<10
	9	1.6×10^3	1.6×10^3	7.7×10^3	<10
4	1	<10	<10	4.5×10^3	<10
	2	3×10^4	3.3×10^4	3.6×10^3	<10
	3	2.2×10^3	2.3×10^3	<10	<10
	4	<10	<10	<10	<10
	5	5.6×10^3	4.8×10^3	6.1×10^3	<10
	6	<10	<10	1000	<10
	7	5.3×10^3	6.7×10^3	2.7×10^3	<10
	8	1.8×10^3	1×10^3	1×10^3	<10
	9	2.2×10^4	2.3×10^4	<10	<10
6	1	<10	<10	<10	<10
	2	<10	<10	<10	<10
	3	<10	<10	<10	<10
	4	<10	<10	<10	<10
	5	<10	<10	<10	<10
	6	<10	<10	<10	<10
	7	<10	<10	<10	<10
	8	<10	<10	<10	<10
	9	<10	<10	<10	<10

Çalışma sırasında elde edilen sonuçlardan, laktik asit bakterisi popülasyonunun 4 aylık depolama süresince canlı kalabildiği gözlenirken, 6. ay sonunda kavanozlarda bulunan, canlı laktik asit bakterisi sayısındaki azalma Guillou et al. (1992)'in sonuçlarıyla uyumlu bulunmuş, ancak sayı olarak bu araştırmada elde edilenlerden daha fazla olduğu görülmüştür.

Mezofil aerob bakterisi sayısı 2 aylık örneklerde en fazla 8.6×10^4 adet/mL ile 2 no'lu salamurada, en az 1.6×10^3 adet/mL ile 9 no'lu salamurada; 4 aylık

örneklerde en fazla 3.3×10^4 adet/mL ile 2 no'lu salamurada, en az <10 adet/mL ile 1, 4 ve 6 no'lu salamuralarda olduğu belirlenirken, 6. aylık depolama sonunda mezofil aerob bakteri sayısının tüm salamura örneklerinde <10 adet/mL düzeyinde bulunduğu izlenmiştir (çizelge 4.12.).

Depolama süresince 2., 4. ve 6. aylarda açılan kavanozlardaki mezofil aerob bakteri sayılarının, 2. ay sonunda açılan 27 adet kavanozun ortalaması 3.9×10^4 adet/mL, 4. ayda 7.9×10^3 adet/mL ve 6. ay sonunda ise ortalama <10 adet/mL olarak belirlenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, mezofil aerob bakteri sayısı ile ilgili herhangi bir bilgiye rastlanmadığı için elde edilen bulgular tartışılamamıştır.

Maya sayısı 2 aylık örneklerde en fazla 3.4×10^1 adet/mL ile 5 no'lu salamurada, en az 3.6×10^3 adet/mL ile 1 no'lu salamurada; 4 aylık örneklerde en fazla 6.1×10^3 adet/mL ile 5 no'lu salamurada, en az <10 adet/mL ile 3.4 ve 9 no'lu salamuralarda saptanırken, 6. ay sonunda ise bütün salamura örneklerindeki maya sayısı <10 adet/mL olarak belirlenmiştir (çizelge 4.12.).

Depolama süresince 2., 4. ve 6. aylarda açılan kavanozlardaki maya sayılarının 2. ay sonunda açılan 27 adet kavanozun ortalaması 1.25×10^1 adet/mL, 4. ayda 2.1×10^3 adet/mL ve 6. ay sonunda <10 adet/mL olarak belirlenmiştir. Maya popülasyonundaki bu azalma salamuralarda kullanılabilir formda şeker kalmamasına bağlanabilir. Ayrıca, 6 aylık örneklerde maya sayısının <10 adet/mL düzeyinde belirlenmesi salamuralarda oksidatif maya gelişmesi olmaması şeklinde de yorumlanabilir. Bu da kapların hava temasına izin vermemesinden kaynaklanıyor olabilir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar Guillou ve Floros (1993)'ün sonuçları ile uyumsuz bulunurken; Etchells et al. (1952) ve Guillou et al. (1992)'in verileriyle benzerlik görülmüş ve maya gelişiminin fermentasyondan sonra da devam ettiği saptanmıştır.

Tüm depolama örneklerindeki küf sayısının <10 adet/mL düzeyinde kaldığı görülmüştür (çizelge 4.12.). Böylece bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile Guillou et al. (1992)'in sonuçları arasında önemli bir fark ortaya çıkmıştır. Bu fark, çalışmada fermentasyon ve depolama işleminin, aynı kapalı kavanozlarda gerçekleştirilmesi, buna karşın sözü edilen diğer

araştırmacılar tarafından yapılan çalışmada fermentasyon ve depolama için açık tankların kullanılması ile açıklanabilir.

4.5. Birinci ve İkinci Araştırma Yıllarında Fermentasyon ve Depolama Denemeleri Sonunda Elde Edilen Sertlik ve Kalsiyum Değerlerine İlişkin Bulgular

Birinci ve ikinci araştırma yıllarında gerçekleştirilen fermentasyon denemelerinde, fermentasyonu tamamlayan hıyar turşularında sertlik ve Ca^{++} tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bununla salamuraya katılan $CaCl_2$ 'ün fermentasyon süresince hıyar turşularının doku sertliğinin korunması üzerine olan etkisini, Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri ile sertlik arasındaki ilişkiyi ve fermentasyon süresince ortaya çıkan sertlik değişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Depolama denemelerinde de benzer şekilde, salamuraya katılan $CaCl_2$ 'ün depolama süresince hıyar turşularının sertliğinin korunması üzerine olan etkisi, hıyar turşularının depolanması sırasında hammaddeye göre depolama sırasında ortaya çıkan sertlik değişiminin gözlenmesi, hıyar turşularının sertliğinin muhafazası için en uygun $CaCl_2$ ve tuz kombinasyonlarının belirlenmesi ve Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri ile sertlik arasındaki ilişkinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu denemeler sırasında kavanozlardaki salamuralarda kimyasal analizler ve mikrobiyolojik sayımlar gerçekleştirildikten sonra, hıyar turşularında Ca^{++} ve sertlik tayinleri yapılmıştır. Fermentasyon denemelerinde her kavanozdan tesadüfi olarak alınan 20 adet, depolama denemelerinde ise 10 adet hıyar turşusu örneğinin 3 değişik bölgesinde sertlik ölçümü yapılmış ve sonuçlar kg olarak verilmiştir. Ca^{++} tayinleri ise sertlik tayini yapılmış hıyar turşularının tek düze olarak karıştırılmasıyla elde edilen örneklerde gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. $CaCl_2$ 'ün hıyar turşularının doku sertliğinin korunması üzerine olan etkisi

4.5.1.1. Fermentasyon denemelerinde, $CaCl_2$ 'ün hıyar turşularının doku sertliğinin korunması üzerine olan etkisi

Birinci araştırma yılında, fermentasyon denemeleri sonunda $CaCl_2$ içermeyen örnekler, başlangıç sertlik değerine göre (araştırma materyali

hıyarların ortalama sertliği 7.56 kg, standart sapma 1.14), %71.16 – 82.54 arasında değişen oranlarda orjinal sertliklerini korudukları belirlenmiştir. Buna karşın, CaCl_2 içeren örneklerde hıyar turşularının orjinal sertliklerini %77.65 (2 no'lu salamura) - %97.09 (9 no'lu salamura) oranlarında korudukları, en yüksek sertlik değerinin %10 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamurada (7.34kg, sertlik değişimi -%2.91), en düşük ise %6 tuz + 0.4 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (5.87 kg, sertlik değişimi -%22.35) olduğu gözlenmiştir (çizelge 4.13.).

Çizelge 4.13. Birinci araştırma yılı denemelerine ait fermentasyon sonu turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları

Sal. no	Katılan Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (%)	Sertlik değeri (kg)*	Standart sapma	Sertlik değişimi (%)
1	—	—	—	5.38	0.76	-28.84
2	72.05	64.20	89.10	5.87	0.44	-22.35
3	144.1	122.59	85.07	6.03	0.59	-20.24
4	—	—	—	6.24	0.50	-17.46
5	72.05	58.34	80.97	6.84	0.61	-9.39
6	144.1	93.67	65.00	7.15	0.58	-5.42
7	—	—	—	6.23	0.65	-17.72
8	72.05	55.28	76.72	7.15	0.52	-5.42
9	144.1	116.18	80.62	7.34	0.47	-2.91

* 60 adet ölçüm ortalamasıdır

İkinci araştırma yılında fermentasyon sonunda CaCl_2 içermeyen örneklerde başlangıç sertlik değerine göre (araştırma materyali hıyarların ort. sertliği 6.93 kg, standart sapma 1.36), %73.45 – 78.45 arasında değişen oranlarda orjinal sertliklerini korudukları belirlenmiştir. Buna karşın, CaCl_2 içeren örneklerde hıyar turşularının orijinal sertliklerini %75.76 (2 no'lu salamura) - %93.80 (6 no'lu salamura) oranlarında korudukları, enyüksek sertlik değerinin %8 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 6 no'lu salamurada (6.50 kg, sertlik değişimi -%6.20), en düşük ise %6 tuz + 0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (5.25 kg, sertlik değişimi -%24.24) olduğu saptanmıştır (çizelge 4.14.).

Çizelge 4.14. İkinci araştırma yılı denemelerine ait fermentasyon sonu turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları

Sal. no	Katılan Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (%)	Sertlik değeri (kg)*	Standart sapma	Sertlik değişimi (%)
1	—	—	—	5.09	0.80	-26.55
2	36.025	22.82	63.34	5.25	0.68	-24.24
3	72.05	52.76	73.23	5.59	0.41	-19.34
4	—	—	—	5.28	0.55	-23.81
5	36.025	27.49	76.31	5.76	0.49	-16.88
6	72.05	62.32	86.50	6.50	0.46	-6.20
7	—	—	—	5.44	0.77	-21.55
8	36.025	28.87	80.14	5.61	0.64	-19.05
9	72.05	60.13	83.46	6.21	0.73	-10.38

* 60 adet ölçüm ortalamasıdır.

4.5.1.2. Depolama sonuçlarına göre CaCl_2 'ün hıyar turşularının doku sertliğinin korunması üzerine olan etkisi

Depolama denemelerinde aynı kap içinde fermente ettirilerek depolanan araştırma materyalinin sertliklerinde ortaya çıkan değişimler araştırılmıştır. Birinci araştırma yılında gerçekleştirilen depolama denemeleri sırasında, hıyarların 6 ay süreli depolamaları sonunda bütün depolama örnekleri göz önüne alındığı zaman, CaCl_2 ilave edilmemiş örneklerde başlangıç sertlik değerine göre %55.95 – 85.71 arasında değişen oranlarda orijinal sertliklerini korudukları belirlenmiştir (çizelge 4.15.).

Diğer taraftan CaCl_2 içeren örneklerde ise hıyarların 2 aylık depolaması sonunda en yüksek sertlik değerinin %10 tuz+%0.8 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamura (6.94 kg, sertlik değişimi -%8.20), en düşük %6 tuz + 0.8 CaCl_2 içeren 3 no'lu salamura (6.11 kg, sertlik değişimi -%19.18), 4 aylık depolamalar içinde en yüksek sertlik değerinin %10 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamura (6.91 kg, sertlik değişimi -%8.60), en düşük %6 tuz + 0.4 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamura (6.27 kg, sertlik değişimi -%17.06), 6 aylık depolamalar içinde en yüksek sertlik değerinin %10 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamura (6.40 kg, sertlik değişimi

Çizelge 4.15. Birici araştırma yılı depolama denemelerine ait turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları

Dep. süresi (ay)	Sal. no	Katılan Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (%)	Sertlik değeri (kg)*	Stardart sapma	Sertlik değ. (%)
2	1	—	—	—	6.08	0.54	-19.58
	2	72.05	61.78	85.75	6.12	0.40	-19.05
	3	144.1	105.07	72.91	6.11	0.63	-19.18
	4	—	—	—	6.19	0.95	-18.12
	5	72.05	63.27	87.81	6.88	1.05	-8.99
	6	144.1	110.82	76.90	6.56	0.81	-13.22
	7	—	—	—	6.48	0.63	-14.29
	8	72.05	59.25	82.23	6.62	0.54	-12.43
	9	144.1	106.52	73.92	6.94	0.77	-8.20
4	1	—	—	—	5.86	0.54	-22.49
	2	72.05	55.84	77.50	6.27	1.08	-17.06
	3	144.1	100.16	69.51	6.33	0.97	-16.27
	4	—	—	—	6.25	0.69	-17.33
	5	72.05	62.88	87.27	6.67	0.57	-11.77
	6	144.1	106.65	74.01	6.66	0.44	-11.90
	7	—	—	—	6.39	0.73	-15.48
	8	72.05	58.40	81.05	6.85	0.52	-9.39
	9	144.1	107.56	74.64	6.91	1.05	-8.60
6	1	—	—	—	5.33	0.46	-29.50
	2	72.05	55.24	76.66	6.03	0.44	-20.24
	3	144.1	89.11	61.84	6.23	1.05	-17.59
	4	—	—	—	5.41	1.11	-28.44
	5	72.05	60.98	84.64	6.07	0.53	-19.71
	6	144.1	105.52	73.23	6.16	0.92	-18.52
	7	—	—	—	4.23	0.56	-44.05
	8	72.05	61.65	85.57	6.22	1.07	-17.72
	9	144.1	108.57	75.34	6.40	0.75	-15.34

* 30 adet ölçüm ortalamasıdır.

-%15.34), en düşük %6 tuz + 0.4 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (6.03 kg. sertlik değişimi -%20.24) olduğu belirlenmiştir (çizelge 4.15.).

Bütün depolama süreci göz önüne alındığında, CaCl_2 içeren örnekler arasında en yüksek sertlik değerinin 2 aylık depolamalar sonunda %10 tuz

+ %0.8 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamurada (6.94 kg, sertlik değişimi -%8.20), en düşük sertlik değerinin 6 aylık depolamalar sonunda %6 tuz + 0.4 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (6.03 kg, sertlik değişimi -%20.24) olduğu ve CaCl_2 içeren örneklerin orijinal sertliklerini %79.76 (6 aylık depolama, 2 no'lu salamura) - %91.01 (2 aylık depolama, 5 no'lu salamura) arasında değişen oranlarda korudukları belirlenmiştir.

İkinci araştırma yılında gerçekleştirilen depolama denemeleri sırasında, bütün depolama örnekleri göz önüne alındığı zaman, salamuralara CaCl_2 ilave edilmemiş örneklerde başlangıç sertlik değerine göre %56.73 - %75.69 arasında değişen oranlarda orijinal sertliklerini korudukları belirlenmiştir (çizelge 4.16.). Diğer taraftan CaCl_2 içeren örneklerde ise, hıyarların 2 aylık depolama sonunda en yüksek sertlik değerinin %10 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamurada (6.06 kg, sertlik değişimi -%12.30), en düşük %6 tuz + 0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (5.11 kg, sertlik değişimi -%26.05), 4 aylık depolama içinde en yüksek sertlik değerinin %10 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamurada (5.72 kg, sertlik değişimi -%17.22), en düşük %6 tuz + 0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (4.93 kg, sertlik değişimi -%28.65), 6 aylık depolama içinde en yüksek sertlik değerinin %10 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamurada (5.26 kg, sertlik değişimi -%23.88), en düşük %6 tuz + 0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (4.60 kg, sertlik değişimi -%33.43) olduğu belirlenmiştir (çizelge 4.16.).

Tüm depolama süreçleri göz önüne alındığında ise, en yüksek sertlik değerinin 2 aylık depolama sonunda %10 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamurada (6.06 kg, sertlik değişimi -%12.30), en düşük sertlik değerinin 6 aylık depolama içinde %6 tuz + 0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (4.60 kg, sertlik değişimi -%33.43) olduğu ve CaCl_2 içeren örneklerin orijinal sertliklerini %66.57 (6 aylık depolama, 2 no'lu salamura) - %87.70 (2 aylık depolama, 9 no'lu salamura) arasında değişen oranlarda korudukları belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçların ışığında fermentasyon ve depolama denemeleri sonunda salamuraya katılan CaCl_2 'ün hıyar turşularının sertliklerinin korunmasına yardım ettiği, CaCl_2 içermeyen turşularda ise yumuşama ortaya çıktığı, genel olarak salamuralarda tuz ve CaCl_2 miktarları artıkça sertlik değerlerinin de oransal olarak arttığı belirlenmiş olup; bu sonuçların Buescher et al. (1979), Etchells et al. (1977), Fleming et al. (1978),

Çizelge 4.16. İkinci araştırma yılı depolama denemelerine ait turşu örneklerinin sertlik ve Ca^{++} analizi sonuçları

Dep. süresi (ay)	Sal. no	Katılan Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (mg/100g)	Bağlı Ca^{++} miktarı (%)	Sertlik değeri (kg)*	Stardart sapma	Sertlik değ (%)
2	1	—	—	—	4.49	0.62	-35.02
	2	36.025	25.13	69.76	5.11	1.07	-26.05
	3	72.05	55.68	77.28	5.48	0.52	-20.70
	4	—	—	—	4.56	0.57	-34.01
	5	36.025	28.55	79.25	5.36	0.45	-22.43
	6	72.05	56.24	78.06	5.45	0.47	-21.13
	7	—	—	—	5.23	0.55	-24.31
	8	36.025	25.69	71.31	5.88	0.58	-14.91
	9	72.05	57.73	80.12	6.06	0.72	-12.30
4	1	—	—	—	4.09	0.55	-40.81
	2	36.025	24.47	67.93	4.93	0.57	-28.65
	3	72.05	52.41	72.74	5.11	0.77	-26.05
	4	—	—	—	4.52	1.03	-35.59
	5	36.025	28.98	80.44	5.28	0.64	-23.59
	6	72.0	54.48	75.61	5.39	0.61	-22.00
	7	—	—	—	5.11	0.52	-26.05
	8	36.025	24.30	67.45	5.55	0.60	-19.68
	9	72.05	55.81	77.46	5.72	0.43	-17.22
6	1	—	—	—	3.92	1.22	-43.27
	2	36.025	22.74	63.12	4.60	0.57	-33.43
	3	72.05	50.58	70.20	4.62	0.59	-33.14
	4	—	—	—	4.39	0.89	-36.47
	5	36.025	27.63	76.70	4.73	0.91	-31.55
	6	72.05	50.19	69.66	5.07	0.72	-26.63
	7	—	—	—	5.09	0.87	-26.34
	8	36.025	25.85	71.76	5.12	0.63	-25.90
	9	72.05	54.61	75.79	5.26	0.56	-23.88

* 30 adet ölçüm ortalamasıdır.

Thompson et al. (1979), Hudson ve Buescher (1980), Tang ve McFeeters (1983), Buescher ve Hudson (1984), Walter et al. (1985), Fleming et al. (1987), Buescher ve Burgin (1988), Fleming et al. (1988), Yücel vd (1991), Guillou et al. (1992), Guillou ve Floros (1993).

Fleming et al. (1995) ve Fleming et al. (1996) tarafından bildirilen verilerle uyumlu oldukları görülmüştür.

4.5.2. Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri üzerine CaCl_2 'ün etkisi

4.5.2.1. Fermentasyon denemesinde salamuraya katılan Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri

Birinci ve ikinci araştırma yıllarında gerçekleştirilen denemelerdeki örneklerle ait, elde edilen sertlik ve Ca^{++} analiz sonuçları çizelge 4.15. ve 4.16.'da görülmektedir. Birinci araştırma yılında gerçekleştirilen denemelerde salamuralar denge noktasında 0, %0.2 ve %0.4 oranlarında CaCl_2 içerecek şekilde hazırlanmalarına rağmen, Ca^{++} iyonlarının hıyar dokusuna en fazla %6 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada %89.10 oranında, en düşük ise %8 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 6 no'lu salamurada %65.00 oranında bağlandı. Saptanmıştır. Oysa ikinci araştırma yılında salamuralara katılan CaCl_2 oranları yarıya düşürülmüş (denge noktasında 0, %0.1, %0.2) olmasına karşın, en fazla Ca^{++} iyonunun %8 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 6 no'lu salamurada %86.50 oranında, en düşük ise %6 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada %63.34 oranında hıyar dokusuna bağlandığı belirlenmiştir.

4.5.2.2. Depolama denemeleri sırasında Ca^{++} iyonlarının hıyar dokularına bağlanma potansiyelleri

Birinci araştırma yılında gerçekleştirilen depolama denemeleri sırasında, 2 aylık depolamalar içinde hıyar dokusuna en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı %8 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 5 no'lu salamurada (%87.81), en düşük bağlanma oranı %6 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 3 no'lu salamurada (%72.91). 4 aylık depolamalar içinde en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı %8 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 5 no'lu salamurada (%87.27), en düşük %6 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 3 no'lu salamurada (%69.51), 6 aylık depolamalar içinde en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı %10 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 8 no'lu salamurada (%85.57), en düşük %6 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 3 no'lu salamurada (%61.84) belirlenmiştir (çizelge 4.15.). Bütün depolama süreçleri göz önüne alındığında ise, en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı 2 aylık depolama içinde %8 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 5 no'lu salamurada (%87.81), en düşük 6

aylık depolama içinde %6 tuz + %0.8 CaCl_2 içeren 3 no'lu salamurada (%61.84) belirlenmiştir.

İkinci araştırma yılında gerçekleştirilen depolama denemeleri sırasında 2 aylık depolamalar içinde hıyar dokusuna en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı %10 tuz + %0.4 CaCl_2 içeren 9 no'lu salamurada (%80.12), en düşük bağlanma oranı %6 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (%69.76), 4 aylık depolamalar içinde en yüksek %8 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 5 no'lu salamurada (%80.44), en düşük %10 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 8 no'lu salamurada (%67.45), 6 aylık depolamalar içinde en yüksek %8 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 5 no'lu salamurada (%76.70), en düşük %6 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (%63.12) belirlenmiştir (çizelge 4.16.). Tüm depolama süreçleri göz önüne alındığında ise, en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı 4 aylık depolama içinde %8 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 5 no'lu salamurada (%80.44), en düşük 6 aylık depolama içinde %6 tuz + %0.2 CaCl_2 içeren 2 no'lu salamurada (%63.12) belirlenmiştir.

4.5.3. Salamuraya katılan CaCl_2 'ün tuzun dengeye ulaşması üzerine etkisi

Gerçekleştirilen denemeler sırasında salamuralarda bulunan tuzun meyveye geçişinin CaCl_2 tarafından, az da olsa, engellendiği gözlenmiştir. Birinci araştırma yılında hammadde olarak kullanılan hıyarların su içeriğinin ortalama %95.10 ve kuru madde miktarlarının ortalama %4.90, ikinci araştırma yılında ise hıyarların ortalama su içeriğinin %95.31 ve kuru madde miktarlarının ortalama %4.69 olduğu göz önüne alındığı zaman, salamuralara katılan tuzun fermentasyon ve depolamalar sırasında ortaya çıkan madde alış verişinden sonra yaklaşık olarak yarıya inmesi beklenmiştir. Buna karşın çizelge 4.17., 4.18., 4.19. ve 4.20.'de de görülebileceği gibi her iki yılda da 2, 3, 5, 6, 8 ve 9 no'lu salamuralarda bulunan tuz, CaCl_2 'ün etkisi ile oransal olarak farklı miktarlarda hıyar dokusuna bağlanabilmiş ve gerçekleşen fermentasyonlar sonunda, Birinci araştırma yılında %0.29-0.49, ikinci araştırma yılında %0.08-0.41; depolama denemelerinde ise birinci araştırma yılında %0.16-0.54, ikinci araştırma yılında %0.06-0.42 oranındaki tuzun hıyar bünyesine bağlanamadan salamuralarda kaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. Birinci araştırma yılı fermentasyon sonu salamuralardaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları

Sal. no	Başlangıç tuz (%)	Salamuradaki tuz (%)	Hıyardaki tuz (%)	Arta kalan tuz (%)*
1	6.00	3.16	2.84	—
2	6.00	3.45	2.55	0.29
3	6.00	3.65	2.35	0.49
4	8.00	4.33	3.67	—
5	8.00	4.74	3.26	0.41
6	8.00	4.80	3.20	0.47
7	10.00	5.53	4.47	—
8	10.00	5.88	4.12	0.35
9	10.00	5.96	4.04	0.43

* CaCl_2 içermeyen salamuralar esas alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.18. İkinci araştırma yılı fermentasyon sonu salamuralardaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları

Sal. no	Başlangıç tuz (%)	Salamuradaki tuz (%)	Hıyardaki tuz (%)	Arta kalan tuz (%)*
1	6.00	3.28	2.72	—
2	6.00	3.51	2.49	0.23
3	6.00	3.69	2.31	0.41
4	8.00	4.42	3.58	—
5	8.00	4.50	3.50	0.08
6	8.00	4.65	3.35	0.23
7	10.00	5.56	4.44	—
8	10.00	5.71	4.29	0.15
9	10.00	5.97	4.03	0.41

* CaCl_2 içermeyen salamuralar esas alınarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.19. Birinci araştırma yılı depolama denemelerinde
salamuradaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları**

Dep. Süresi (ay)	Sal. no	Başlangıç tuz (%)	Salamuradaki tuz (%)	Hıyardaki tuz (%)	Arta kalan tuz (%)*
2	1		3.16	2.84	—
	2	6.00	3.41	2.59	0.25
	3		3.63	2.37	0.47
	4		4.23	3.77	—
	5	8.00	4.45	3.55	0.22
	6		4.82	3.18	0.59
	7		5.34	4.66	—
	8	10.00	5.52	4.48	0.18
	9		5.81	4.19	0.47
4	1		3.22	2.78	—
	2	6.00	3.47	2.53	0.25
	3		3.70	2.30	0.48
	4		4.21	3.79	—
	5	8.00	4.45	3.55	0.24
	6		4.64	3.36	0.43
	7		5.23	4.77	—
	8	10.00	5.48	4.52	0.25
	9		5.71	4.29	0.48
6	1		3.24	2.76	—
	2	6.00	3.49	2.51	0.25
	3		3.69	2.31	0.45
	4		4.23	3.77	—
	5	8.00	4.39	3.61	0.16
	6		4.60	3.40	0.37
	7		5.23	4.77	—
	8	10.00	5.40	4.60	0.17
	9		5.77	4.23	0.54

* CaCl_2 içermeyen salamuralar esas alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.20. İkinci araştırma yılı depolama denemelerinde salamuradaki tuzun hıyar bünyesine geçme oranları

Dep. süresi (ay)	Sal. no	Başlangıç miktarı (%)	Salamuradaki tuz (%)	Hıyardaki tuz (%)	Arta kalan tuz (%)*
2	1		3.22	2.78	—
	2	6.00	3.32	2.68	0.10
	3		3.51	2.49	0.29
	4		4.29	3.71	—
	5	8.00	4.35	3.65	0.06
	6		4.47	3.53	0.18
	7		5.28	4.72	—
	8	10.00	5.40	4.60	0.12
	9		5.54	4.46	0.26
4	1		3.31	2.69	-
	2	6.00	3.37	2.63	0.06
	3		3.52	2.48	0.21
	4		4.31	3.69	—
	5	8.00	4.43	3.57	0.12
	6		4.49	3.51	0.18
	7		5.26	4.74	—
	8	10.00	5.51	4.49	0.25
	9		5.63	4.37	0.37
6	1		3.21	2.79	—
	2	6.00	3.36	2.64	0.15
	3		3.41	2.59	0.20
	4		4.28	3.72	—
	5	8.00	4.39	3.61	0.11
	6		4.47	3.53	0.19
	7		5.26	4.74	—
	8	10.00	5.47	4.53	0.21
	9		5.68	4.32	0.42

* CaCl_2 içermeyen salamuralar esas alınarak hesaplanmıştır.

Buescher et al. (1979) tarafından yapılan çalışmada %1.11 CaCl_2 + %4.5-9 tuz içeren salamurada gerçekleştirilen fermentasyon sonunda arta kalan tuz miktarının, CaCl_2 'ün etkisi ile, 1.5-2 °Sal (%0.396-0.528) yüksek belirlendiği bildirilmiştir. Buescher ve Burgin (1988) ise fermentasyon salamurasında bulunan CaCl_2 'ün salamurada bulunan tuzun dengeye ulaşması üzerine herhangi bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Bu çalışma sırasında fermentasyon denemelerinde %0.08-0.49 arasında tuzun salamurada kaldığına ilişkin bulgular Buescher et al. (1979)'ın bulgularıyla benzer bulunurken, Buescher ve Burgin (1988)'nin sonuçlarıyla uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte Buescher ve Hudson (1984) tarafından yapılan bir çalışmada, 0.1M CaCl_2 + %4.4 tuz içeren salamurada fermentasyonu izleyen 12 aylık depolama sonunda, kontrol örneklerinde tuz miktarı 12 ± 0.5 °Sal iken, CaCl_2 bulunan örneklerde 14.1 ± 0.5 °Sal olduğu ve salamuradaki CaCl_2 nedeniyle 2.1 °Sal (%0.554) hıyar dokusuna geçmeden salamurada kalan tuz olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar tarafından elde edilen sonuç, bu çalışmada depolama örneklerinde %0.06-0.54 düzeyinde tuzun salamurada kaldığına ilişkin bulgularla benzerlik göstermektedir.

4.5.4. CaCl_2 'ün fermentasyon üzerine etkisi

Denemeler sırasında salamuralarda bulunan CaCl_2 'ün, fermentasyonda ortaya çıkan mikrobiyel gelişmenin yanı sıra laktik asit bakterilerinin gelişimi, laktik asit oluşumu ve pH üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (çizelge 4.21.).

Çizelge 4.21. Birinci ve ikinci araştırma yılları fermentasyon denemeleri 8. gün sonuçlarına göre farklı CaCl_2 düzeylerindeki laktik asit bak. sayısı, titrasyon asitliği, pH değerleri

Araştırma yılı	Sal. no	CaCl_2 miktarı (%)	Laktik asit bak. sayısı (adet/mL.)	Titrasyon asitliği (%)*	pH
1	1	0	1.28×10^8	0.87	3.55
1	3	0.4	1.52×10^8	0.89	3.36
2	1	0	8×10^7	0.90	3.44
2	3	0.2	2.68×10^8	0.98	3.38

* Laktik asit olarak verilmiştir.

Aynı şekilde Buescher ve Burgin (1988) fermentasyon salamurasında bulunan CaCl_2 'ün pH, titrasyon asitliği ve mikrobiyel gelişme üzerine önemli bir etkisinin ($P>0.05$) görülmediğini bildirmişlerdir. Elde edilen bu veriler Buescher ve Burgin (1988)'in verileriyle uyumludur.

4.5.5. Hıyar turşularının yumuşaması ve dokuya bağlanan Ca^{++} iyonu miktarı üzerine etkili faktörler

Gerçekleştirilen araştırma sırasında salamuraların asit ve pH değerleri, denemelere alınan hıyarların pektin metilasyon dereceleri, CaCl_2 'ün dokuya bağlanırken ortaya çıkaracağı doku sertliği, CaCl_2 'ün hıyara bağlanırken CaCl_2 konsantrasyonundan etkilenebileceği, enzim kaynaklı yumuşama, fermentasyon ve depolama kaplarının ölçüleri gibi etkenler ikinci planda tutulmuşsa da; hıyar turşularında ortaya çıkan doku sertliklerindeki değişim ve dokulara bağlanan Ca^{++} iyonlarında görülen farklılıkların büyük olasılıkla aşağıdaki faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir:

1. Hıyar dokularında ortaya çıkan pektin metilasyonu ve demetilasyonunun etkisi: Gerçekleştirilen denemeler sırasında salamuralara katılan CaCl_2 içindeki Ca^{++} iyonlarının tamamının hıyar dokularına bağlanamayacağı düşünülmüşse de, ikinci araştırma yılında salamuralara katılan CaCl_2 oranlarının yarıya düşürülmesi (%0.2, %0.4) sonucu bağlanan Ca^{++} iyonunun daha fazla olması beklenmiştir. Çünkü belirli bir pektin molekülünde metilasyona uğramamış bölge sayısının sabit olduğu varsayılırsa, artan CaCl_2 konsantrasyonu ile bağlanan Ca^{++} iyonu miktarı artmayacak, aksine bağlanmadan kalan Ca^{++} iyonu miktarı artacaktır. Ancak, çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan araştırmalar sonunda pektin metilasyonu ile doku sertliği arasındaki ilişki konusunda çelişkili sonuçlar elde edilmiştir.

Demain ve Phaff (1957)'a göre pektin molekülünün yaklaşık olarak her 4 galakturonik asit biriminden 3'ü metilasyona uğramıştır. Hıyar dokusundaki pektinde bulunan $-\text{CH}_3$ gruplarının tesadüfi olarak dağıldığı düşünülürse, yüksek metilasyon derecelerinde geriye kalan serbest $-\text{COO}$ gruplarının Ca^{++} iyonları ile etkileşime girip, Ca^{++} iyonlarının bu noktalara bağlanması ve sertliği koruması düşük bir olasılıktır (McFeeters 1989). Bununla birlikte, Tang ve McFeeters (1983) fermentasyon sırasında pektin metilasyon derecesinin hızla azaldığını, McFeeters ve Armstrong (1984) da

benzer sonuçlara ulaşarak, taze hıyarlarda metilasyon derecesinin %54 iken, fermente olmuş hıyarlarda bu oranın %16.3 olduğunu, McFeeters et al. (1995) ise taze hıyarlarda %55.1 olan metilasyon derecesinin fermentasyondan sonra %15.1 olarak belirlendiğini bildirmişlerdir.

Buna karşın McFeeters et al. (1985), doku sertliği ile pektin metilasyon oranı arasında açık bir ilişkinin saptanamadığını, salamuraya Ca^{++} iyonu katılmasının pektin demetilasyonunu çok az etkilediğini; McFeeters ve Lowdal (1987) ise pektin metilasyon oranı ve Ca^{++} iyonu konsantrasyonu ile doku sertliği arasında önemli bir ilişki bulunmadığını bildirmişlerdir. Buna karşın, $CaCl_2$ 'ün pektin metilasyonunun azalmasına neden olduğu, pektin metilasyon derecesi 12.3 ± 0.2 veya daha fazla olduğunda en yüksek sertlik değerine ulaşıldığı, bu değer altında ise doku yumuşaması ortaya çıktığı bildirilmiştir (Hudson ve Buescher 1986). Aynı şekilde, Howard ve Buescher (1990) metilasyon derecesinin Ca^{++} iyonun bağlanma potansiyelini açık olarak etkilediğini, örneklerle $CaCl_2$ eklendiği zaman, bağlı Ca^{++} iyonu miktarının metilasyon derecesi tarafından sınırlandırıldığını, pastörize olmamış turşularda pektin metilasyon derecesinin salamurada bulunan $CaCl_2$ tarafından azaltıldığını, Ca^{++} iyonunun pektik maddelerde neden olduğu çapraz bağların dokunun sertliğini artırarak demetilasyonu engelleyen bir yapı oluşturduğunu ve doku sertliğinin hücre duvarına bağlanan Ca^{++} iyonu miktarı ile ilişkili olduğunu bildirmişlerdir.

2. Fermente olmuş ve depolanmış salamuralarda pH'nın etkisi: Hıyar turşularının fermentasyonu ve depolamasında salamuraların içerdiği Ca^{++} iyonunun doku sertliği üzerine etkisinin pH tarafıncan da sınırlandırılabilirdiğine ilişkin veriler bulunmaktadır. McFeeters ve Armstrong (1984) pH değeri 5'in üzerinde iken Ca^{++} iyonunun yumuşama üzerine olan etkisinin az olduğunu, alkali koşullarda salamuraya $CaCl_2$ eklense de eklenmese de doku sertliğinde çok büyük bir azalma gözlemlendiğini, pH değeri 5'in altında olduğu zaman pH değeri azalırken Ca^{++} iyonunun yumuşama üzerine olan etkisinin oransal olarak arttığını; McFeeters et al. (1995) pH 2.6-3.8 aralığında artan pH nedeniyle doku yumuşamasının azaldığını bildirirlerken, Thompson et al. (1979) ise depolama sırasında salamuraya $CaCl_2$ katılmasının pH 3.3'de en iyi etkiyi yaptığını bildirmişlerdir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada da çizelge 4.22.'de de görüldüğü gibi fermentasyonlar sonunda (29. gün) ölçülen pH ve deneme örneklerinde ölçülen sertlik değerleri arasında herhangi bir ilişki belirlenememiştir. Örneğin birinci araştırma yılı fermentasyon denemesi 2 no'lu salamurada belirlenen pH değeri 3.34 ve sertlik değeri 5.87 kg iken, 9 no'lu salamurada pH değeri 3.35 ve sertlik değeri 7.34 kg olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.22. Birinci ve ikinci araştırma yılları denemelerine ait fermentasyon sonu turşu örneklerinin sertlik değerleri ile pH ve titrasyon asitliği arasındaki ilişki

Sal. no	Birinci araştırma yılı			İkinci araştırma yılı		
	pH	Tit. asitliği (%)*	Sertlik (kg)**	pH	Tit. asitliği (%)*	Sertlik (kg)**
2	3.34	0.92	5.87	3.36	1.02	5.25
3	3.31	0.90	6.03	3.36	1.01	5.59
5	3.85	0.55	6.84	3.42	0.87	5.76
6	3.42	0.78	7.15	3.34	1.03	6.50
8	3.32	0.85	7.15	3.30	0.98	5.61
9	3.35	0.80	7.34	3.35	0.96	6.21

* Laktik asit olarak verilmiştir.

** 60 adet ölçüm ortalamasıdır.

3. Fermentasyon sırasında oluşan laktik asitin etkisi: Bell et al. (1972) tarafından yapılan bir çalışmada, %0.2-0.4 laktik asit içeren pastörize hıyar turşularının 3 aylık depolaması sonucunda yumuşama görülmezken, %1 laktik asit içeren örneklerde yumuşamanın ortaya çıktığı, buna karşın %2-4 asetik asit içeren örneklerde ise yumuşama görülmediği bildirilmiştir. Ancak, bu sonuç, fermente ürünlerin laktik asit fermentasyonu sırasında oluşan laktik asit ve salamuraya katılan tuz yardımıyla korunmasına ilişkin temel görüşe ters düşmektedir. Zaten bu durumun, fermente hıyar turşularında görüldüğüne ilişkin bir literatüre de rastlanamamıştır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada da bu bilgiyi doğrulayacak verilere ulaşılmış ve salamuralardaki laktik asitin örneklerde ölçülen sertlik değerlerinin azalmasına neden olduğu saptanamamıştır. Örneğin ikinci araştırma yılı fermentasyon denemesi 6 no'lu salamurada belirlenen titrasyon asitliği değeri %1.03, sertlik değeri 6.50 kg iken, 2 no'lu

salamurada titrasyon asitliği %1.02 ve sertlik değeri 5.25 kg olarak belirlenmiştir (izelge 4.22.).

4. Salamuralarda bulunan tuzun bağlanan Ca^{++} miktarı üzerine etkisi: Buescher ve Hudson (1986) tarafından yapılan bir çalışmada fermentasyon ve depolama sırasında salamurada CaCl_2 bulunduğu zaman orta lamel-hücre duvarı materyalinin afinitesinin Ca^{++} iyonu için Na^+ iyonundan daha yüksek olduğu, orta lamel-hücre duvarı materyaline bağlanan Ca^{++} miktarı artarken, bağlanan Na^+ iyonlarının miktarlarının azaldığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, salamuradaki tuz konsantrasyonunun artışıyla bağlanan Ca^{++} iyonlarının miktarları da giderek azalmış, ancak bağlı Na^+ iyonu miktarı artmıştır. %2.5 tuz konsantrasyonunda bağlanan Ca^{++} iyonu miktarının en fazla olduğu görülürken, %10 tuz konsantrasyonunda en az miktarda Ca^{++} iyonu bağlanmıştır.

5. SONUÇ

Bu araştırmanın sonuçları ve bu sonuçlardan çıkarılabilecek öneriler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Sertlik değişimleri göz önüne alındığında, fermentasyon denemelerinde her iki yıldaki (özellikle birinci araştırma yılı) artan tuz ve CaCl_2 konsantrasyonları ile sertliğin de arttığı belirlenirken, ikinci araştırma yılındaki denemede bazı örneklerde bu durumun tersine, artan tuz ve CaCl_2 konsantrasyonlarında bile yumuşama ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bütün bunlara karşın CaCl_2 içeren örneklerde, hıyar turşularının orijinal sertliklerini birinci araştırma yılı, fermentasyon denemesinde %77.65 - %97.09; ikinci araştırma yılı, fermentasyon denemesinde ise %77.76 - %93.80 arasında değişen oranlarda korudukları belirlenmiştir. Sadece tuz içeren salamuralarda ise, bu oran birinci araştırma yılında %71.16- 82.54, ikinci araştırma yılında ise %73.45 – 78.45 arasında belirlenmiştir.

Bu sonuçlar göz önüne alındığında, yaklaşık 1 aylık doğal fermentasyon için en uygun kombinasyonun, denge noktasında, %4 tuz + %0.2 CaCl_2 + %0.2 asetik asit şeklinde olması halinde, kabul edilebilir düzeyde bir doku sertliği elde edilebileceği ve bu koşullarda turşuların 1 ay süreyle korunabileceği önerilmektedir.

Depolamalar sırasında ise, birinci araştırma yılındaki denemelerde salamuralarda bulunan CaCl_2 'ün sertlik üzerine daha etkin olduğu, ikinci araştırma yılındaki denemelerde CaCl_2 konsantrasyonlarının yarıya düşürülmesi sonucu salamuralardaki tuzun sertlik üzerine daha etkili rol oynadığı, depolama süreçlerinin her biri kendi içinde incelendiğinde salamuralardaki tuz miktarı arttıkça sertlik değerinin de arttığı ve birinci araştırma yılındaki depolama denemelerinde %79.76-%91.80, ikinci araştırma yılındaki denemelerde ise %66.57-%87.70 arasında değişen oranlarda hıyar turşularının orijinal sertliklerini korudukları belirlenmiştir. Sadece tuz içeren örneklerde bu değerler birinci araştırma yılında %55.95-85.71, ikinci araştırma yılında ise %56.73-75.69 arasında belirlenmiştir.

Bu bulgular ışığında, aynı kap içinde fermente ettirilen ve depolanan hıyar turşularının sertliklerinin kabul edilebilir bir düzeyde tutularak depolanmaları için, denge noktasında, %5 tuz + %0.2 CaCl_2 + %0.2 asetik asit konsantrasyonlarının yeterli olduğu ancak, tuz oranı olarak %4 tercih

edilirse, bu kombinasyonun, denge noktasında, %4 tuz + %0.4 CaCl_2 + %0.2 asetik asit şeklinde olabileceği ve bu koşullarda turşuların 6 ay süreyle korunabileceği önerilmektedir.

2. Bu çalışmalar sırasında, her iki yılda da gerçekleştirilen denemeler sonunda, hıyar dokusu sertliği ile hıyar bünyesine bağlanan Ca^{++} iyonu arasında herhangi bir ilişki olmadığı gözlenmiştir. Örneğin birinci araştırma yılı fermentasyon denemesinde, en yüksek sertlik değerinin 9 no'lu salamurada (%10 tuz + %0.8 CaCl_2) belirlenen 7.34 kg hıyar dokusu sertliğine karşılık, en yüksek Ca^{++} bağlanma oranının da teorik olarak aynı salamurada belirlenmesi gerekirken, en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı %89.10 ile 2 no'lu salamurada (%6 tuz + %0.4 CaCl_2) saptanmıştır (çizelge 5.1.).

Çizelge 5.1. Denemeler sonunda, en yüksek sertlik ve en yüksek Ca^{++} bağlanma oranı elde edilen bazı uygulamaların karşılaştırılması

Deneme	Salamura no	Sertlik* (kg)	Salamura no	Ca^{++} bağlanma Oranı (%)**
1 Yıl Ferm.	9	7.34	2	89.10
2 Yıl Ferm.	6	6.50	6	86.50
1 Yıl Depolama	9 (2 ay dep.)	6.94	5 (2 ay dep.)	87.81
2 Yıl Depolama	9 (2 ay dep.)	6.06	5 (4 ay dep.)	80.44

* En yüksek sertlik içindir.

** En yüksek Ca^{++} bağlanma oranı içindir.

3. Salamuraya katılan CaCl_2 'ün fermentasyon ve depolamalar sırasında mikrobiyel aktivite, asit oluşumu, pH üzerine herhangi bir etkisi görülmemiştir. Buna karşın CaCl_2 içeren salamuralarda, madde alışverişinin hızlandığı belirlenmiştir. Ayrıca, hıyar dokularına bağlanan Ca^{++} iyonlarının etkisi ile dokular sert bir yapı kazanmış ve sertleşen dokular salamura ile hıyar arasında beklenen tuz alışverişinin istenen oranda ve sürede gerçekleşmesini geciktirmiş ve bir miktar tuz da salamuralarda artı kalmıştır.

4. Salamuraya başlangıçta %0.4 oranında katılan asetik asitin laktik asit bakterilerinin gelişmesi için uygun bir ortam sağlamasının yanı sıra, doku sertliğinin korunmasına da yardım ettiği düşünülmektedir.

5. Her iki araştırma yılında gerçekleştirilen fermentasyon denemelerinde laktik asit bakterisi sayısı fermentasyonlar sırasında en yüksek 10^8 adet/mL düzeyine, mezofil aerob bakteri sayısı 10^8 - 10^9 adet/mL düzeyine ulaşmış ve fermentasyon sonunda her iki popülasyonunun sayısı yaklaşık 10^5 adet/mL düzeyine inmiştir. Salamuralardaki maya sayısı fermentasyon başında (2.-8. günler) <10 adet/mL düzeyindeyken, fermentasyonlar tamamlandığı zaman 10^5 adet/mL düzeyine çıkmıştır.

Depolama denemelerinde, laktik asit fermentasyonu sonunda beklenilenin aksine yüksek bir mikrobiyel aktivite gözlenmiştir. Depolama periyotları süresince, birinci araştırma yılında, laktik asit bakterisi ve mezofil aerob bakteri sayısı 10^4 - 10^5 adet/mL arasında değişirken, salamuralardaki maya sayısı <10 - 10^4 adet/mL arasında belirlenmiş; ikinci araştırma yılında, laktik asit bakterisi, mezofil aerob bakteri ve maya sayısının <10 - 10^4 adet/mL arasında değiştiği saptanmıştır. Diğer taraftan birinci araştırma yılında 6 aylık depolama örneklerinin tamamında maya sayısı <10 adet/mL olarak belirlenirken, ikinci araştırma yılında 6 aylık depolama örneklerinin tamamında laktik asit bakterisi, mezofil aerob bakteri ve maya sayısının <10 adet/mL düzeyinde olduğu saptanmıştır.

6. Denemeler sırasında salamuralarda küf gelişmesi görülmemesinin, denemelerin kapalı kaplarda gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

7. Her iki araştırma yılında da gerçekleştirilen fermentasyonlarda laktik asit bakterisi gelişimine bağlı olarak kuvvetli bir asit oluşumu ortaya çıkmış ve fermentasyonlar genel olarak ilk yıl 11.-14. günlerde, ikinci yıl ise 8.-11. günlerde tamamlanmıştır. Fermentasyonlar sonunda ise, ilk yıl titrasyon asitliği laktik asit olarak %0.78-0.92 arasında değişirken, ikinci yıl titrasyon asitliği %0.87-1.13 düzeyinde gerçekleşmiştir.

Depolama denemeleri dikkate alındığında, birinci araştırma yılında depolamalar sırasında titrasyon asitliği değerleri laktik asit olarak %0.69-0.83 arasında, ikinci araştırma yılında ise %0.87-0.97 arasında değişmiştir. Diğer taraftan her iki yılda da, gerçekleştirilen denemeler sırasında

kuramsal olarak 2., 4. ve 6. aya ait depolama örneklerinin titrasyon asitliği değerlerinin bir sıralama (6. aya kadar artan veya azalan bir titrasyon asitliği değeri) takip etmesi beklenmiştir. Ancak kavanozlardaki mikrobiyel popülasyonların tamamen tesadüfi olarak dağılmasından dolayı, titrasyon asitliği değerleri arasında bir orantı belirlenmemiştir.

Bunun yanı sıra, araştırma sırasında bazı salamuralarda asit miktarının yükselmesine karşın pH değerinin düşmemesinin, bazı örneklerde ise bir miktar yükselmesinin, salamurada bulunan asitin etkisiyle bazı bileşiklerdeki $-OH$ iyonlarının açığa çıkmasından ve hıyar dokusundan salamuraya geçen bazı tampon özellik gösteren bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Aktan, N., Yücel, U., Arıcı, Ö. ve Gönül, Ş.A. 1994. Enine dilimli olarak piyasaya sunulan büyük boy hıyar turşularında iç boşalmasının önlenmesi üzerine bir araştırma. *Gıda*,(5);345-349.
- Anonymous, 1984. *Difco Manual*, Tenth Edition, Difco Laboratories, Detroit, USA.
- Anonymous, 1990. *Oxoid Manual*, Unipath LTD., Basingstone, Hampshire, England.
- Anonymous, 1993. Hıyar turşusu standardı. TS 11112. TSE. Ankara.
- Anonymous, 1999a. Seçilmiş imalat sanayi maddelerinin yıllık üretim ve satış bilgileri. DİE Yayını, Ankara.
- Anonymous, 1999b. Dış ticaret istatistikleri, DİE Yayını, Ankara.
- Anonymous, 1999c. Tarım istatistikleri özeti 1998. DİE Yayını, s.1-60, Ankara.
- Bell, T. A., Etchells, J. L. and Jones, I. D. 1951. Pectinesterase in the cucumber. *Arch. Biochem. Biophys.* 31:431-441. Alınmıştır. U.S. Food Fermentation Laboratory Publications' Abstracts.
- Bell, T.A., Etchells, J. L. and Costilow, R. N. 1958. Softening enzyme activity of cucumber flowers from northern production areas. *Food Res.* 23:198-204. Alınmıştır. U.S. Food Fermentation Laboratory Publications' Abstracts.
- Bell, T. A. and Etchells, J. L. 1961. Influence of salt (NaCl) on pectinolytic softening of cucumbers. *J Food Sci.*,26;84-90.
- Bell, T. A., Turney, L. J. and Etchells, J. L. 1972. Influence of different organic acids on the firmness of fresh-pack pickles. *J Food Sci.*, 37;446-449.
- Binsted, R., Devey, J. D. and Dakin, J. C. 1962. *Pickle and sauce making*. Food Trade Press Ltd., 274 p., London.
- Buescher, R. W., Hudson, J. M. and Adams, J. R. 1979. Inhibition of polygalacturonase softening of cucumber pickles by calcium. *J Food Sci.*, 44: 1786-1787.
- Buescher, R. W. and Hudson, J. M. 1984. Softening of cucumber pickles by cx-cellulase and its inhibition by calcium. *J Food Sci.*, 49;954-955.
- Buescher, R. W. and Hudson, J. M. 1986. Bound cations in cucumber pickle mesocarp tissue as affected by brining and CaCl_2 . *J Food Sci.*, 51(1);135 -137.

- Buescher, R. W. and Burgin, C. 1988. Effect of calcium chloride and alum on fermentation desalting and firmness retention of cucumber pickles. *J Food Sci.*, 53(1);296-297.
- Daeschel, M. A. and Fleming, H. P. 1984. Selection of lactic acid bacteria for use in vegetable fermentations. *Food Microbiol.*, 1(4);303-313.
- Daeschel, M. A., Anderson, R. E. and Fleming, H. P. 1987. Microbial ecology of fermenting plant materials. *FEMS Microbiology Reviews*, 46;357-367.
- Demain, A. L. and Phaff, H. J. 1957. Softening of cucumbers during curing. *Agric. Food Chem.*, 5(1);60-64.
- Durkee, E. L. and Lowe, E. 1973. Field tests of salt recovery system for spent pickle brine. *J Food Sci.*, 38;507-511.
- Durkee, E. L. and Lowe, E. 1974. Use of recycled salt in fermentation of cucumber salt - stock. *J Food Sci.*, 39;1032-1033.
- Etchells, J. L. and Bell, T. A. 1950. Film yeasts on commercial cucumber brines. *Food Technol.*, 4; 77 - 83. Alınmıştır. U.S. Food Fermentation Laboratory Publications' Abstracts.
- Etchells, J. L. and Costilow, R. N. and Bell, T. A. 1952. Identification of yeasts from commercial cucumber fermentations in northern brining areas. *Farlowia*, 4; 249 - 264. Alınmıştır. U.S. Food Fermentation Laboratory Publications' Abstracts.
- Etchells, J. L., Bell, T. A., Costilow, R. N., Hood, C. E. and Anderson, T. E. 1973a. Influence of temperature and humidity on microbial, enzymatic and physical changes of stored pickling cucumbers. *Appl. Microbiol.*, 26(6);943-950.
- Etchells, J. L., Bell, T. A., Fleming, H. P., Kelling, R. E. and Thompson, R. L. 1973b. Suggested procedure for the controlled fermentation of commercially brined pickling cucumbers - the use of starter cultures and reduction of carbon dioxide accumulation. *Pickle Pack Sci.*, 3;4-14.
- Etchells, J. L., Fleming, H. P. and Bell, T. A. 1975a. Factors influencing the growth of lactic acid bacteria during brine fermentation of cucumbers. In: J.G., Carr, C.V., Cutting, and G.C. Whiting (Editors). *Lactic Acid Bacteria in Beverages and Food.*, Academic Press, p.281-305, New York.
- Etchells, J. L., Fleming, H. P., Hontz, L. H., Bell, T. A. and Monroe, R. J. 1975b. Factors influencing bloater formation in brined cucumbers during controlled fermentation. *J Food Sci.*, 40; 569-575.

- Etchells, J. L., Fleming, H. P., Bell, T. A. and Thompson, R. L. 1976. The controlled fermentation proces compared with a salt - free method for preservation and storage of pickling cucumbers. Advisory Statements, Pickle Pack Int. Inc., p.1-7, Illinois, USA.
- Etchells, J. L., Bell, T. A. and Fleming, H. P. 1977. Use of calcium chloride to improve the texture of pickles. Advisory Statements, Pickle Pack Int. Inc.,6 p., Illinois, USA.
- Evren, İ. ve Şahin, İ. 1993. Turşudan laktik asit bakterilerinin izolasyonu ve bunlardan starter kültür üretiminin araştırılması. Doğa, 17;881-890.
- Fellers, P. J. and Pflug, I. J. 1967. Storage of pickling cucumbers. Food Technol., 21; 74-78.
- Fishman, M. L. 1992. Pectic substances. In:Y.H.Hui (Editor), Encyclopedia of Food Science and Technology.Vol.3., John Wiley & Sons Inc., p. 2039-2043, NewYork.
- Fleming, H. P., Thompson, R. L., Etchells, J. L., Kelling, R. E. and Bell, T. A. 1973a. Bloater formation in brined cucumbers fermented by *Lactobacillus plantarum*. J Food Sci., 38;499-503.
- Fleming, H. P., Thompson, R. L., Etchells, J. L., Kelling, R. E. and Bell, T. A. 1973b. Carbon dioxide production in the fermentation of brined cucumbers. J Food Sci., 38;504-506.
- Fleming, H. P.,Thompson, R. L., Bell, T. A. and Hontz, L. H. 1978. Controlled fermentation of sliced cucumbers. J Food Sci., 43; 888-891.
- Fleming, H. P. 1982. Fermented vegetables. In: A. H. Rose (Editor), Economic Microbiology - Fermented Foods, Academic Press. 7, p. 228 – 258, London, NewYork, Paris.
- Fleming, H. P., McFeeters, R. F. and Thompson, R. L. 1987. Effects of sodium chloride concentration on firmness retention of cucumbers fermented and stored with calcium chloride. J Food Sci., 52(3);653-657.
- Fleming, H. P., McFeeters, R. F., Daeschel, M. A., Humphries, E. G. and Thompson, R. L. 1988. Fermentation of cucumbers in anaerobic tanks. J Food Sci., 53(1);127-133.
- Fleming, H. P., Daeschel, M. A., McFeeters, R. F. and Pierson, M. D. 1989. Butyric acid spoilage of fermented cucumbers. J Food Sci., 54(3);636-639.

- Fleming, H. P. 1991. Mixed cultures in vegetable fermentations. In: J. G. Zeikus and E.A. Johnson (Editors). *Mixed Cultures in Biotechnology*. Chap.4, McGraw-Hill. Inc., p.69-103, NewYork.
- Fleming, H. P., McDonald, L. C., McFeeters, R. F., Thompson, R. L. and Humphries, E. G. 1995. Fermentation of cucumbers without sodium chloride. *J Food Sci.*, 60(2);312-315.
- Fleming, H. P., Thompson, R. L. and McFeeters, R. F. 1996. Assuring microbial and textural stability of fermented cucumbers by pH adjustment and sodium benzoate addition. *J Food Sci.*, 61(1);832-836.
- Forouchi, E. and Gunn, D. J. 1983. Some effects of metal ions on the estimation of reducing sugars in biological media. *Biotechnol. Bioeng.*, 25;1905-1911.
- Fuller, G. and Dull, G. G. 1983. Pickling processing of horticultural crops in the United States. In: I.A. Wolf (Editor). *CRC Handbook of Processing and Utilization in Agriculture*, CRC Press. Inc., 2. p.410-463. Boca Raton – Florida. USA.
- Gökalp, M., Çelengir, A., Tüfekçi, F., Aktan, N., Erol, A., Aksu, S., Tetik, D. ve Tunalıoğlu, R. 1990. Meyve-sebze işleme sanayi özel ihtisas komisyonu. Salamura Ürünler Alt Komisyonu Turşu Raporu. Devlet Planlama Teşkilatı, s. 41-56, Ankara.
- Goodwin, T. W. and Mercer, E. 1990. The plant cell wall. In : *Introduction to Plant Biochemistry*. Pergamon Press PLC. Second Edition. Chap. 4, Headigton Hill Hall, p.55-91, Oxford, England.
- Guillou, A. A., Floros, J. D. and Cousin, M. A. 1992. Calcium chloride and potassium sorbate reduce sodium chloride used during natural cucumber fermentation and storage. *J Food Sci.*, 57(6);1354-1368.
- Guillou, A. A. and Floros, J. D. 1993. Multiresponse optimization minimizes salt in natural cucumber fermentation and storage. *J Food Sci.*, 58(6);1381-1389.
- Gürgün, V. ve Halkman, A. K. 1988. Mikrobiyolojide sayım yöntemleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No:7, 146 s., Ankara.
- Howard, L. R. and Buescher, R. W. 1990. Cell wall characteristics and firmness of fresh pack cucumber pickles affected by pasteurization and calcium chloride. *J Biochem.*, 14;31-43.
- Hudson, J. M. and Buescher, R. W. 1980. Prevention of soft center development in large whole cucumber pickles by calcium. *J Food Sci.*, 45;1450-1451.

- Hudson, J. M. and Buescher, R. W. 1986. Relationship between degree of pectin methylation and tissue firmness of cucumber pickles. *J Food Sci.*, 51(1);138-149 .
- Jones, I. D., Etchells, J. L. and Monroe, R. J. 1954. Varietal differences in cucumbers for pickling. *Food Technol.*, 8(9);415-418.
- Kacar, B. 1972. Bitki ve toprağın kimyasal analizleri .1.Bitki Analizleri, A.Ü.Z.F. Yayın No:453, Uygulama Kılavuzu No:155, 646 s., Ankara.
- Kays, S. J. 1991. Postharvest physiology of perishable plant products. *Avi Book Comp.*, 532 p., NewYork.
- Lee, J. P., Uebersax, M. A. and Herner, R. C. 1982. Effect of postharvest holding conditions on the quality of salt-stock pickles. *J Food Sci.*, 47;449-454.
- McDonald, L. C., Fleming, H. P. and Daeschel, M. A. 1991. Acidification effects on microbial populations during initiation of cucumber fermentations. *J Food Sci.*, 56(5);1353-1359.
- McFeeters, R. F. and Armstrong, S. A. 1984. Measurement of pectin methylation in plant cell walls. *Analytic Biochem.*,139:212-217.
- McFeeters, R. F., Fleming, H. P. and Thompson, R. L. 1985. Pectinesterase activity, pectin methylation and texture changes during storage of blanched cucumber slices. *J Food Sci.*, 50:201-205.
- McFeeters, R. F. 1986. Pectin methylation changes and calcium ion effects on the texture of fresh, fermented and acidified cucumber. *Am Chem Soc.*, 217-229.
- McFeeters, R. F. and Lodwal, L. A. 1987. Sugar composition of cucumber cell walls during fruit development. *J Food Sci.*, 52(4);996-1001.
- McFeeters, R. F. 1989. Function of metal cations in regulating the texture of acidified vegetables. In: J.J.Jen (Editor), *Quality Factors of Fruits and Vegetables - Chemistry and Technology*. Am Chem Soc., Chap. 11, p.125-139, Washington,USA.
- McFeeters, R. F. and Fleming, H. P. 1991. pH effect on calcium inhibition of softening of cucumber mesocarp tissue. *J Food Sci.*,56,(3);730-732.
- McFeeters, R. F. 1992. Cell wall monosaccharide changes during softening of brined cucumber mesocarp tissue. *J Food Sci.*, 57(4);937-940.
- McFeeters, R. F., Balbuena, M. R. and Fleming, H. P. 1995. Softening rates of fermented cucumber tissue effects of pH, calcium and temperature. *J Food Sci.*, 60(4);786-788.

- Ogabi, F. ve Pamir, M. H. 1973a. Türk turşuları üzerinde araştırmalar. I. Çeşitli turşuların mikroflorasında bulunan laktik asit bakterileri. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yıllığı, 23;248-268.
- Ogabi, F. ve Pamir, M. H. 1973b. Türk turşuları üzerinde araştırmalar. II. Turşu kurma tekniklerinin ve turşu çeşitlerinin fermentasyonun gidişi ve bununla ilgili olarak laktik asit bakterilerinin çoğalmaları üzerine etkileri. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yıllığı, 23; 317-367.
- Palnitkar, M. P. and McFeeters, R. F. 1975. Recyling spent brines in cucumber fermentations. J Food Sci., 40;1311-1315.
- Pederson, C. S. and Albury, M. N. 1961. The effect of pure-culture inoculation of fermentation of cucumbers. Food Technol., 15; 351-354.
- Prescot, S. C. and Dunn, C. G. 1949. Industrial Microbiology, McGraw-Hill Book Company, Inc., 923 p., NewYork, Toronto, London.
- Rodrigo, M., Lazaro, M. J., Garcia, G., Conesa, F. and Safon, J. 1992. Pilot study of cucumber fermentation: Diffusing gases and bloater damage. J Food Sci., 57(1);155-160.
- Sistrunk, W. A. and Kozup, J. 1982. Influence of processing methodology on quality of cucumber pickles, J Food Sci., 47;949-953.
- Shoup, J. L., Gould, W. A., Geisman, J. R. and Crean, D. E. 1975. Salt free acidulant storage of pickling cucumbers. J Food Sci.,40; 689-691.
- Şahin, İ. 1978. Turşularda rastlanan mayalar üzerinde bir araştırma. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yıllığı, 28;389-402.
- Şahin, İ. 1982. Asit fermentasyonları, A.Ü. Ziraat Fakültesi Ders Notu, Teksir No:78, Ankara.
- Şahin, İ. 1985. Turşu. TAGEV Yayınları, No:11, 65 s., Yalova.
- Tang, H. C. L. and McFeeters, R. F. 1983. Relationships among cell wall constituents, calcium and texture during cucumber fermentation and storage. J Food Sci., 48;66-70.
- Thompson, R. L., Fleming, H. P. and Monroe, R. J. 1979. Effects of storage conditions on firmness of brined cucumbers. J Food Sci.,44;843-846.
- Titsler, R. P., Pederson, C. S., Snell, E. E., Hendlin, D. and Niven, C. F. 1952. Symposium on the lactic acid bacteria. Bacteriological Reviews, 16(4); 227- 259.

- Tucker, G. A. 1993. Texture changes. In:G. B. Seymour, J. E. Taylor, and G. A. Tucker (Editors), *Biochemistry of Fruit Ripening*, Chapter I. Introduction, First Edition, Chapman & Hall, 454 p., London.
- Walter, W. M., Fleming, H. P. and Trigiano, R. N. 1985. Comparison of the microstructure of firm and stem - end softened cucumber pickles preserved by brine fermentation. *Food Microstructure*, 4;165-172.
- Yücel, U., Aksel, M. M. ve Topaloğlu, F. 1991. Hıyar turşusunda doku sertliğinin CaCl_2 ile korunması üzerine bir araştırma. *E.Ü. Müh. Fak. Dergisi, Seri B, Gıda Müh.* 9(2);135-145.

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Nevşehir-Hacıbektaş'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 1986 yılında A.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü'ne girdi ve Haziran 1990 döneminde mezun oldu. Ekim 1990 döneminde A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve Eylül 1992'de tamamlayarak Ziraat Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. 01.10.1992-17.12.1998 tarihleri arasında A.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. Halen T.C. Başbakanlık Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Ankara Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi Gıda İşılama ve Sterilizasyon Bölümü'nde Ziraat Yüksek Mühendisi olarak görev yapmaktadır.

**T.C. FOSFÖR GÜBRE YATIRIM KURULU
DOĞRUKANISYON MERKEZİ**