

KALSİYUM İYONU İÇEREN BİLEŞİKLERİN HIYAR TURŞULARINDA ORTAYA ÇIKAN YUMUŞAMAYI ÖNLEMEDE KULLANILMASI

THE USAGE OF CALCIUM ION CONTAINING COMPOUNDS TO PREVENT CUCUMBER PICKLES SOFTENING

Erhan İÇ¹, Filiz ÖZÇELİK²

¹Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, ANTHAM, Gıda İşinlama ve Sterilizasyon Bölümü, ANKARA

²Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, ANKARA

ÖZET: Hıyar turşusu üretiminde, Ca⁺⁺ içeren kalsiyum klorür ve kalsiyum asetat gibi bileşikler yumuşama zararını önlemek amacıyla yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak kullanım düzeyleri konusunda değişik uygulamalar bulunmakta, ayrıca bu bileşiklerin etki mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Bu makalede konuya ilişkin bilgiler özetlenerek, konunun daha iyi anlaşılmasına çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hıyar turşusu, yumuşama, CaCl₂, Egg box

ABSTRACT: Ca⁺⁺ containing compounds (calcium chloride, calcium acetat etc) have been used extensively in cucumber pickle production to prevent softening. But there are some different applications about using of their level. Also, effect mechanisms of these compounds haven't been explained clearly. In this paper, knowledge on this matter was tried to summarize and clarify.

Key Words: Cucumber pickle, softening, CaCl₂, Egg box

1. GİRİŞ

Hıyar turşusu üretiminde karşılaşılan en önemli soruların başında yumuşama zararı gelmektedir. Uzun ve masraflı bir turşu üretim yöntemi olan fermentasyonla üretimde karşılaşılan bu sorun, önemli ekonomik kayıplara neden olabilmektedir. Hıyar turşularında karşılaşılan bu problemin nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Pektolitik ve selüloolitik enzim aktivitesi,
2. Salamuranın tuz konsantrasyonu,
3. Salamuranın asit konsantrasyonu,
4. Mekanik zararlanma,
5. Depolama sıcaklığı,
6. Depolama süresi,
7. Salamuradan CO₂' in uzaklaştırılmasında kullanılan havanın etkisi.

Ticari turşu üreticileri bu sorunun azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması amacıyla uzun yıllar yüksek tuz konsantrasyonlarında fermentasyon ve depolama yapma yolunu seçmişlerdir. Bu gün bile hıyar turşusu üretiminde fermentasyon için %5-8, depolama aşamasında %8-16 tuz içeren salamuralar kullanılmakta, tüketiciye sunulmadan önce ise yüksek tuz içeriğine sahip tuz-stok hıyar turşularındaki fazla tuz çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır (FLEMING ve ark. 1987, FLEMING ve ark. 1996). Ancak, hıyar turşularının fermentasyonu ve depolanması için fazla miktarlarda tuz kullanılmakta ve genellikle bütün yıl boyunca çalışan turşu fabrikaları uyguladıkları işlemlerin doğal sonucu olarak yüksek tuz konsantrasyonuna sahip büyük miktarlarda atık su üretmektedirler. Hıyar turşusu üreten fabrikalar, yüksek konsantrasyonda tuz içeren atık sularını akar sulara veya kanalizasyon sistemlerine vermektedirler (FULLER ve DULL 1983).

Örneğin, ABD'de 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 ve ark. 1992).

Konunun öneminin anlaşılmasından sonra atık tuz miktarının azaltılması amacıyla alternatif yöntemlerin üzerinde durulmaya başlanmış olup, bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

1. Salamuradan tuzun evaporasyonla ve daha sonra tuz içerisindeki organik maddelerin 649 oC'de en az dakika süreyle yakılarak ayrılması (DURKEE ve LOWE 11973) ve elde edilen bu tür bir tuzun hıyar turşusu fermentasyonlarında kullanılması (DURKEE ve LOWE 1974),
2. 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),
3. Fermentasyonunu bitirmiş olan salamuranın, enzim aktivitesini ortadan kaldırmaya yönelik olarak bir ön işlem yapılarak veya yapılmaksızın yeniden kullanılması (GUILLOU ve FLOROS 1993),
4. Kontrollü Fermentasyon uygulaması (ETCHELLS ve ark. 1973b),
5. Tuz içermeyen salamuralarda fermentasyon ve depolama (SHOUP ve ark. 1975, ETCHELLS ve ark. 1976, FLEMING ve ark. 1995) vb.

Ancak salamuralardaki tuz miktarının azaltılması, fermentasyon ve depolama aşamalarında salamuralanmış hıyarların tekstürel özelliklerinin korunması için daha az tuz kullanılması konusundaki en ciddi ve yoğun çalışmalar istenilen sertliği sağlamak için düşük konsantrasyonda tuz ile kalsiyum iyonu içeren bileşiklerin birlikte kullanılması şeklinde olmuştur. Bu noktadan hareketle yapılan bazı çalışmalarda kalsiyum iyonu içeren bileşiklerin salamuraya katılmasıyla fermentasyon ve depolama sırasında ortaya çıkan enzimatik ve enzimatik olmayan sertlik kaybının önemli oranda azaltılabileceği ve geleneksel olarak kullanılanlardan çok daha az tuz kullanılarak, istenilen sertlik ve gevreklikte hıyar turşuları elde edilebileceğine ilişkin veriler elde edilmiştir.

2. KALSİYUM İYONLARININ DOKU SERTLİĞİNE ETKİSİ

Metal iyonlarının meyve ve sebzelerin tekstürü üzerindeki etkileri yaklaşık olarak 50 yıldır araştırılmaktadır. Bu çalışmalarda çift değerlikli iyonların özellikle de kalsiyum iyonunun ya yumuşamayı önlediği 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 kalsiyum 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 kalsiyum iyonlarının bağlanma ve sertlik üzerindeki etki mekanizması araştırılırken, genelde GRANT ve arkadaşları tarafından geliştirilen Egg box modelinden yararlanılarak açıklama getirilmeye çalışılmıştır (MCFEETERS 1989).

2.1. 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^{++} 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 ünitesi arasında Ca^{++} eşit olarak dağılımı ile oluşan kalsiyum 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).

2.2. Egg Box Modelinin Geçerliliği Nedir?

Bu güne 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^{++} içeriğindeki değişkenlik oldukça önemlidir. Hıyar dokularında belirlenen sertlik değerleri, hıyar meyvesinin doğal Ca^{++} konsantrasyonunu nedeniyle salamurada bulunan Ca^{++} 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^{++} ile interaksyona girip kalsiyum iyonlarının bu noktalara bağlanması ve sertiği koruması düşük bir olasılıktır.
3. Asitlendirilmiş salamuralarda düşük pH değerlerinde serbest $-COO^-$ gruplarının protonlanarak yüksüz hale gelmesi nedeniyle, bu noktalara kalsiyum 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 polisakaritinin enzimatik olmayan yıkımı spesifik olarak kalsiyum iyonu veya kalsiyum iyonu analogları tarafından engellenebilir.
2. Bir hücre duvarı bileşenine etki edebilen ısı işleme dayanıklı bir enzim, kalsiyum iyonu tarafından inhibe edilebilir.
3. Kalsiyum iyonunun bitki hücresinde bulunan yapısal bir proteinle interaksyonlarıyla ilgili olabilir.

Hıyar turşularının fermentasyon ve depolama sırasında salamurada $CaCl_2$ bulunduğu zaman orta lamel-hücre duvarı materyaline bağlanan Ca^{++} miktarı artarken, bağlanan Mg^{++} , N^+ ve K^+ miktarlarının azaldığı bildirilmiştir (BUESCHER ve HUDSON 1986). $CaCl_2$ 'ün salamuraya katılması geciktirildiğinde ise daha fazla Ca^{++} bağlanırken, diğer iyonlar etkilenmemiştir. Bununla birlikte salamuradaki tuz konsantrasyonunun artışıyla bağlanan Ca^{++} , Mg^{++} ve K^+ miktarları da giderek azalmış, ancak bağlı Na^+ miktarı artmıştır. %2.5 tuz konsantrasyonunda bağlanan Ca^{++} miktarının en fazla olduğu görülürken, %10 tuz konsantrasyonunda en az miktarda Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ bağlanmıştır. Tuz konsantrasyonunun %15'e çıkarılması ise bağlanan Ca^{++} miktarını çok az veya hiç etkilememiştir. Diğer taraftan, orta lamel-hücre duvarı materyalinin afinitesinin Ca^{++} için Na^+ 'un daha yüksek olduğu, orta lamel-hücre duvarına Ca^{++} ve Na^+ 'un, salamuraya koymanın ilk 2 günü içinde önemli ölçüde bağlandıkları ve daha sonraki günlerde önemli bir bağlanma artışının görülmediği belirlenmiştir.

2.3. Hıyar Turşularının Sertliklerinin Korunması ve Kalsiyum İyonu İçeren 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^{++} sertleştirici bir ajan olarak kullanılmaya başlanmış ve buna bağlı olarak da yıllarca süren ticari denemeler yapılmıştır (MCFEETERS 1986).

Hıyar turşularında $CaCl_2$ kullanımı konusunda rastlanılan ilk çalışmada ETCHELLS ve ark. (1977) tarafından taze dolmuş dilimlenmiş hıyar turşusu üretiminde asetik asit, alüminyum 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 $Alum^{++}$ içermemesine rağmen, oda sıcaklığında 10-12 aylık depolama süresi sonunda en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Başka bir çalışmada ise (FLEMING ve ark. 1978), dilimlenmiş hıyarlar $77^{\circ}C$ 'de 3.5 dakika süreyle ısıtılmış, ardından soğutulmuş 0-%6.5 tuz ve 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. HUDSON ve BUESCHER (1980) ise, dilimlenmiş olarak tüketilen büyük boyutlu (5.1-5.7 cm çapındaki) hıyarların denge noktasında

%4.4 tuz, 0.1M (%1.11) CaCl_2 ve %0.1 K-sorbat içeren salamurada, kontrollü fermentasyon koşullarında (24°C) fermentasyonu ve 1-4 ay süresince aynı sıcaklıkta depolanması sonucunda iç dokularındaki yumuşamanın önlenildiğini bildirmişlerdir.

Hıyar turşularında doku yumuşamasına neden olan poligalakturonazın salamuraya katılan CaCl_2 yardımıyla inhibe edilmesinin araştırıldığı bir çalışma sonucunda elde edilen bilgiler, Ca^{++} 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 salamurada kontrollü fermentasyon ve depolama sonucunda CaCl_2 'ün düşük ve 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 ve ark. 1979). Depolama koşullarının salamuralanmış hıyarların sertliği üzerine olan etkilerinin incelendiği bir çalışmada (THOMPSON ve ark. 1979) en sert dokulu hıyar turşuları pH 3.8, tuz %11.4, depolama sıcaklığı ise 4.4-15.5°C olduğunda elde edilmiştir. Salamuraya %0.1 CaCl_2 ilavesi özellikle pH 3.3'te en iyi etkiyi yapmıştır. Ayrıca 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 bildirilmiştir. BUESCHER ve HUDSON (1984) ise, %4.4 tuz ve 0.1M (%1.11) CaCl_2 içeren salamurada hıyarların fermentasyonu ve depolama işlemi sırasında Cx-selülaz içeren örneklerin, 4 aylık sürede sertliğini koruduğunu bu sürenin sonunda selülazdan kaynaklanan bir yumuşama olduğunu, salamurada CaCl_2 bulunduğu zaman hıyar turşularının sertliklerinin, selülaza rağmen, 12 aylık depolama sırasında iyi bulunduğunu belirlemişlerdir.

TANG ve MCFEETERS (1983)'in yaptıkları bir çalışmada ise denge noktasında %7.4 tuz ile 0, 20 ve 40 mM CaCl_2 içeren salamurada turşuluk hıyarların kontrollü fermentasyonu süresince (1 ay) hıyar turşularının sertliklerinde CaCl_2 ilavesinden bağımsız olarak bir artış görülmüş, ancak fermentasyonun sonunda bütün örneklerde yumuşama ortaya çıkmıştır. 11 aylık depolama sonunda ise 20 mM, özellikle 40 mM CaCl_2 içeren örnekler sertlik bakımından oldukça iyi bulunmuştur. CaCl_2 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 CaCl_2 ilavesinin fermentasyonun başında yapılmasının sonradan ilavesine göre çok daha etkili olduğudur.

WALTER ve ark. (1985) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 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 bırakılmış hıyarlar 2 ay sonra tanktan boşaltılarak +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. Gerçekleştirilen başka bir çalışmada (FLEMING ve ark. 1987) değişik konsantrasyonlarda tuz (%0, 2.6, 4.2, 5.8) ve %0.2 CaCl_2 içeren salamuralarda hıyarlar 1 ay süreyle kontrollü fermentasyon koşullarında fermentasyona bırakılmış, ardından tuz miktarı %11.9'a çıkarılarak 12 ay süreyle depolanmıştır. Salamurada tuz olmadığı zaman hıyar turşuları fermentasyondan sonra sert olarak bulunmuş, ancak depolama sırasında bütün haldeki hıyarların sertliğinde %69 azalma olduğu görülmüştür. Salamurasında tuz içeren hıyar turşularında ise sertlik kaybı önlenmiş, depolama sırasında tuz miktarının %11.9'a çıkarılması ise doku sertliğinde önemli bir gelişme sağlamamıştır.

Ülkemizde ise, YÜCEL ve ark. (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 sertliklerinin korunması, fermentasyon ve tuz alma işlemleri üzerine CaCl_2 ve Alum^{++} iyonunun etkilerinin incelendiği bir çalışmada (BUESCHER ve BURGİN 1988), Ca^{++} (fermentasyonda CaCl_2 olarak %0.7 /tuz alma işleminde % 0.3) ve Alum^{++} (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 ilavesi, pH, titrasyon asitliği, optik dansite gibi fermentasyon özelliklerinin, 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 Alum^{++} ve özellikle Ca^{++} içeren bu bileşiklerin kullanılması hıyar turşularının sertliğinin korunması bakımından ek bir koruma sağlayarak yumuşamayı önlemiş, bu koşullarda maksimum sertlik elde edilmiştir.

SISTRUNK ve KOZUP (1982) hıyarlara ısıtma işlemi uygulanmasının turşuların sertliğini artırdığını ve uygulamalar arasında 70 C'de 5 dakika, %0.2 CaCl_2 içeren suda ısıtma işlemi tabii tutulup daha sonra starter kültür ilavesi ile fermente ettirilen turşuların en sert dokulu turşular olarak saptandığını bildirilmişlerdir. Depolamalar sırasında ise 1. aydaki sertlik değerlerinin 6. aydakilere göre daha yüksek olduğu, ısıtma işlemi sırasında su içinde Ca^{++} içerenlerde depolama sırasında oluşan laktik asit nedeniyle ortaya çıkan yumuşamanın engellendiği saptanmıştır. Kapalı fermentasyon tankları için basitleştirilmiş bir kontrollü fermentasyon uygulamasının denendiği bir çalışmada (FLEMING ve ark. 1988) ise denge noktasında %2.7-4.6 tuz, 0.018M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'ten 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 ısıtma işlemi tabii tutulduktan sonra 12 ay süreyle oda sıcaklığında depolanmış, ısıtma işlemi uygulanmış olan hıyar turşularının sertliklerini korurlarken diğerlerinin sertlik bakımından iyi durumda olmadıkları bildirilmiştir. Isıtma işlemi uygulamasının sertlik üzerine olan etkisinin araştırıldığı bir çalışmada ise (FLEMING ve ark. 1995) salamuraya koymadan önce hıyarlar 3 dakika süreyle 77°C'de ısıtma işlemi tabii tutularak, Ca-asetat tamponu (denge noktasında 0.018M Ca^{++}) içeren salamurada fermentasyona bırakılmış ve salamura tuz içermemesine rağmen turşuluk hıyarlar başarılı olarak fermente ettirilmiştir. 1 ay süren fermentasyon sonunda salamurasında tuz içermeyen hıyar turşularının sertliğinin, %4 tuz+Ca-asetat tamponu içeren ve ısıtma işlemi uygulanmamış hıyar turşularının sertliği ile aynı olduğu saptanmıştır. Ancak 12 ay süren depolama sonunda, tuz içermeyen salamuralarda depolanan hıyar turşularının daha yumuşak oldukları gözlemlenmiştir.

MCFEETERS ve ark. (1995) tarafından yapılan bir çalışmada ise %2 tuz konsantrasyonunda fermente ettirilen hıyar dokularının tekstürel stabilitesi üzerine pH (2.6 - 3.8), Ca^{++} konsantrasyonu (0 - 72 mM) ve sıcaklığın (25 - 65 C) etkileri incelenmiştir. Fermente olmuş dokulardaki yumuşama oranlarının yüksek CaCl_2 konsantrasyonu, düşük sıcaklık ve 2.6-3.8 aralığında artan pH nedeniyle azaldığı, yumuşama oranının ölçüm periyodu süresince ortamda olan Ca^{++} konsantrasyonuna bağlı olduğu, hıyar dokusunun önceden maruz kaldığı Ca^{++} miktarıyla ilgili olmadığı bildirilmiştir. FLEMING ve ark. (1996) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada depolama sonunda (12 ay) mikrobiyel stabilite ve salamura-stok hıyarların sertliklerinin korunması için optimum tuz oranının %4, optimum pH değerinin ise pH 3.5 olduğu; salamurada tuz bulunmadığı zaman ise mikrobiyel stabilite için pH 3.0 değerinin gerektiği, ancak bu durumda ise önemli oranda yumuşama görüldüğü bildirilmiştir. MCFEETERS ve FLEMING (1991) kalsiyum iyonunun pH değeri 5'ten fazla olduğu zaman yumuşama üzerine olan etkisinin az olduğunu, pH değeri 5'in altında olduğu zaman ise pH değeri azalırken kalsiyum iyonunun yumuşama üzerine olan etkisinin oransal olarak arttığını bildirilmişlerdir.

Hıyar turşularının doku sertliğinin korunması için CaCl_2 ve K-sorbatın birlikte kullanılması halinde doğal fermentasyon ve depolama için geleneksel olarak kullanılanlardan daha az tuz kullanılabileceğinin bildirildiği bir çalışmada (GUILLOU ve ark. 1992), 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 salamuralarda fermente ettirilmiş ve depolanmış turşular oldukları bildirilmiştir. GUILLOU ve FLOROS (1993) ise yaptıkları bir çalışmada hıyar turşularının fermentasyonu ve depolanması konusunda önceki yıllarda yapılan çalışmaların sonuçlarını istatistik 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 edilebileceği belirtmişlerdir.

3. SONUÇ

1. Salamuraya CaCl_2 ilave edildiği zaman düşük tuz konsantrasyonlarında bile fermentasyon ve depolama yapılabileceği ve salamuradaki CaCl_2 'ün sertlik üzerine büyük oranda etkili olarak sertlik kaybını önlediği bildirilmiştir.
2. Salamurada tuz olmadığı zaman hıyar turşuları fermentasyondan sonra sertliklerini korumakta, ancak depolama sırasında bütün haldeki hıyarların sertliğinde azalma görülmektedir.
3. Bütün tuz konsantrasyonlarında, CaCl_2 konsantrasyonu arttıkça doku sertliklerinde de bir artış olduğu bildirilmiştir.
4. Dışarıdan poligalakturnaz enzimi eklendiğinde bile salamuraya katılan CaCl_2 nedeniyle, hıyar turşularının sertliklerini koruyabildiği ifade edilmiştir.
5. Salamuraya CaCl_2 ilavesinin fermentasyonun başında yapılması sonradan ilavesine göre çok daha etkili olmaktadır.
6. Salamuraya koymadan önce hıyarların ısı işleme tabi tutularak Ca-asetat tamponu içeren salamurada fermentasyona bırakılması durumunda, salamura tuz içermemesine rağmen, turşuluk hıyarlar başarılı bir biçimde fermente ettirilebilir.
7. Salamuraya CaCl_2 ilavesi pH, titrasyon asitliği, optik dansite gibi fermentasyon özelliklerinin, tuzun dengeye ulaşması ve tuz alma işleminin etkinlikle yapılması üzerine olumsuz bir etkisi olmadığı bildirilmiştir.
8. Yumuşama oranının ölçüm periyodu süresince ortamda olan Ca^{++} konsantrasyonuna bağlı olduğu, hıyar dokusunun önceden maruz kaldığı Ca^{++} miktarıyla ilgili olmadığı bildirilmiştir.

KAYNAKLAR

- 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 BURGİN, C. 1988. Effect of Calcium Chloride and Alum on Fermentation Desalting and Firmness Retention of Cucumber Pickles. *J. Food Sci.*, 53(1);296-297.
- 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 Recyled Salt in Fermentation of Cucumber Salt - Stock. *J. Food Sci.*, 39;1032-1033.
- ETCHELLS, J.L., BELL, T.A., FLEMING, H.P., KELLING, R.E. and THOMPSON, R.L. 1973. Suggested Procedure for the Controlled Fermentation of Commercially Brined Pickling Cucumbers - The Use of Starter Cultures and Reduction of Carbon Dioxide Accumulation. *Pickle Pack Science*, 3;4-14.
- ETCHELLS, J.L., FLEMING, H.P., BELL, T.A. and THOMPSON, R.L. 1976. The Controlled Fermentation Process 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.*, p.1-6, Illinois. USA.
- 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., 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., 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.

- 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.
- 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);1364-1368.
- 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.
- 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.
- KAYS, S.J. 1991. Postharvest Physiology of Perishable Plant Products. Avi Book Comp. 532 p., N.Y.
- MCFEETERS, R.F. 1986. Pectin Methylation Changes and Calcium Ion Effects on the Texture of Fresh, Fermented and Acidified Cucumber. American Chemical Society, 217-229.
- 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. American Chemical Society Chap.11, P.125-139. Washington, DC.
- 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., 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.
- PALNITKAR, M.P. and MCFEETERS, R.F. 1975. Recycling Spent Brines in Cucumber Fermentations. *J. Food Sci.*, 40;1311-1315.
- 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.
- 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.
- TUCKER, G.A. 1993. Texture Changes. In: G.B. Seymour, J.E. Taylor, G.A. Tucker (Editors), Biochemistry of Fruit Ripening. Chapter I. Introduction, First Edition, Chapman & Hall, 454p., 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 CaCl₂ ile Korunması Üzerine Bir Araştırma. *E.Ü. Müh. Fak. Dergisi, Seri B. Gıda Müh.* 9(2);135 -145.