

TRAKYA BÖLGESİNDE ÜRETİLEN ÇEŞİTLİ SÜT ÜRÜNLERİNİN NİTRAT VE NİTRİT DÜZEYLERİNE GÖRE KEMOMETRİK YÖNTEMLERLE SINIFLANDIRILMASI

Harun Dıraman¹, Durmuş Özdemir², H. Hüsnü Gündüz³, Mehmet Demirci⁴

¹ Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Bornova, İzmir

² İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Urla, İzmir

³ İstanbul Aydın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul

⁴ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ

Geliş tarihi / Received: 18.08.2008

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 05.11.2008

Kabul tarihi / Accepted: 06.12.2008

Özet

Bu araştırma ile Türkiye süt ürünleri üretiminde önemli bir yeri olan Trakya Bölgesinde iki üretim yılı süresince üretilen beyaz peynir (28 adet), kaşar (19 adet), eritme peyniri (1 adet), yoğurt (16 adet), çiğ süt (5 adet) ve pastörize-steril (7 adet) sütlerdeki nitrat ve nitrit miktarları tespit edilmiş ve bulunan sonuçlar kemometrik yöntemler (Temel Bileşenler [PCA] ve Kümeleme [HCA] Analizleri) yardımıyla yörelere göre sınıflandırılmıştır. Gıdalarda bulunan nitrat ve nitrit düzeyleri, çevresel kirliliğin önemli bir parametresi olarak kabul edilmektedir. Beyaz peynirlerin (% 11.11)'i nitrat, (% 51.85)'i nitrit, kaşarların (% 21.05)'i nitrat ve (%31.58)'i nitrit, yoğurtların (%18.75)'i nitrat ve (%6.25)'i nitrit ve süt örneklerinin de (%25)'i nitrat ve tamamının ise nitrit içermediği görülmüştür. Trakya Bölgesi orijinli süt ürünlerinin tamamına ilişkin birleştirilmiş temel bileşenler analizi (PCA) sonuçlarına göre, PC1'in %83,04 oranında ve PC2'nin de %16.96 oranında toplam varyansı açıkladığı gözlemlenmiştir. Kemometrik analizlerden Kümeleme (HCA) analizi sonuçları temelinde, süt ürünleri (beyaz peynir, kaşar, yoğurt ve süt) örnekleri orijinlerine göre üçer ana gruba ayrılmış ve sınıflanmıştır.

Anahtar kelimeler: Trakya, peynir, yoğurt, süt, nitrat, nitrit, kemometri, coğrafi orijin

CLASSIFICATION OF VARIOUS MILK PRODUCTS MANUFACTURED IN THRACE REGION OF TURKEY BASED ON THEIR NITRATE AND NITRITE CONTENTS USING CHEMOMETRIC METHODS

Abstract

In this study the amounts of nitrate and nitrite in white cheese (n=28), kashar cheese (n=19), produced cheese (n=1), yoghurt (n=16), raw milk (n= 5) and pasteurized-sterilized milk (n=7) manufactured in Thrace region, which has an important region in production of milk products of Turkey, were determined. The results were used to classify the samples according to the geographical origin using chemometric methods, namely Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA). The levels of nitrates and nitrites in food are accepted as an important parameter of environmental pollution. It was observed that 11.11% of white cheese, 21.05% of kashar cheese, 18.75% of yoghurt and 25% of drinking milk samples did not contain nitrates. On the other hand, no significant amount of nitrites were found in 51.85% of white cheese, 31.58% of kashar cheese, 6.25% of yoghurt and all of the drinking milk samples. In addition, PCA results showed that the first principal component (PC1) and the second principal component (PC2) explained 83.04% and 16.96% of the total variance, respectively for the entire milk product samples originated from Thrace region. Based on the HCA results, the milk product samples were separated and classified into three main groups according to their geographical origins.

Keywords: Thrace, cheese, yoghurt, milk, nitrates, nitrites, chemometry, geographic origin

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author ;

✉ harundraman1@hotmail.com , ☎ (+90) 232 462 7073 / 144, 📠 (+90) 232 435 7042

GİRİŞ

Bünyesinde içerdiği esansiyel aminoasit ve yağ asitleri, mineraller (kalsiyum ve fosfor) ve (B grubu ve tokoferol gibi) vitaminlerden dolayı oldukça yüksek bir gıda değerliğine sahip olan süt ve onun türevleri (peynir, yoğurt); insan beslenmesinde önem arz ettiği gibi, Türk insanının da günlük beslenme rejiminde severek tükettiği bir gıda grubudur. Ülkemizde yöresel özellikte üretilen pek çok peynir çeşidi olmasına karşın, beyaz peynir ve kaşar tüketimi en yaygın olanlardandır. Bunların yanında, orijinal bir Türk fermente süt ürünü olan yoğurt da günlük gıda tüketiminde belki de diğer süt ürünlerine göre en önde gelen yiyecek olarak önemini korumaktadır. Doğanın önemli azotlu bileşiklerinden olan nitrat ve nitrit, bazı peynirlerin üretiminde olgunlaşma esnasında *Clostridium tyrobutiricum* ve *Clostridium butyricum*'un yol açtığı geç şişme olayını önlemek için antibakteriyel madde olarak kullanılmaktadır (1-4). Ayrıca süt veren hayvanların içtiği su, yemler ve peynir yapımında kullanılan su ve tuz nitrat ve nitrit kaynaklarıdır. Nitratlar, süt ürünlerinin olgunlaşmaları esnasında kendisinden on kat daha toksik olan nitritlere dönüşebilmektedir. Nitritlerin de ortamdaki aminlerle birleşerek, kanserojen, mutajen etkileri olan nitrozaminleri oluşturduğu bilinmektedir (5, 6). Nitrat ve nitritlerin bu bakımdan insan sağlığı açısından taşıdığı riskleri de mevcuttur. Süt çocuklarında vücut ağırlıklarının her bir kg'na 5 mg nitrit alınması halinde methemoglobinia (Cyanose) oluşması söz konusudur (7). Türk Gıda Kodeksinde sadece peynirlerde 10 ppm ve otlu peynirde 40 ppm nitrat bulunmasına izin verilmekte olup, nitrite ilişkin bir hüküm yoktur (8).

Nitratlı gübre kullanımının yeraltı ve yerüstü su kaynaklarında kirliliğe, sularda ve gıda/yemlerde nitrat birikmesine neden olarak çevresel etkisinin de bulunduğu bilinmektedir (5). Trakya Bölgesi'ndeki yoğun tarımsal faaliyete bağlı yüksek bir düzeyde NPK (Azot, Fosfor, Potasyum)'lı gübre tüketiminin de olduğu bilinen bir gerçektir. Türkiye'nin süt ürünleri bakımından en önemli bölgelerinden biri de Trakya Bölgesi olup, 2000 yılı itibarıyla Edirne ilinde 48, Tekirdağ ilinde 45, Kırklareli ilinde de 94 adet süt ve süt ürünleri işleyen işletme bulunmaktadır. Trakya Bölgesinin beyaz peynirde 25595 ton, kaşarda 7370 ton, süt için 17362 ton, yoğurt da 51098 ton civarında yıllık kapasiteye sahip olduğu bildirilmektedir (9).

Bu hususa bağlı olarak, Türkiye genelindeki gıda maddeleri -süt ürünleri de dâhil- üzerinde nitrat ve nitrit düzey araştırması yapılmasını gerekli kılmaktadır. Bu çalışmaların sağlıklı beslenme ve gıda teknolojisinin geliştirilmesi ve ihracat imkânlarının artırılması açısından önemli olduğu bir gerçektir.

Farklı coğrafi bölgelerden gelen ürünlerin tanımlanmasında çoklu değişkenli verilerin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesinde ve gıda maddelerinin yöresel bazı özel-

liklerin karakterizasyonunda Kemometrik (Temel Bileşen Analizleri-PCA- ve Aşamalı Öbekleme Analizleri-Hierarchical Cluster) analiz yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Cheddar peynirindeki olgunlaşmaya ilişkin bazı sınıflandırma çalışmaları (10,11) süt örneklerinin beslenme niteliklerine dair FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi sonuçları (12), Em-mantel peynirinin coğrafi karakterizasyonunda MAS NMR (Magic-Angle Spinning Nükleer Magnetik Resonance) sonuçları (13), peynirlerde belirlenen iz metallerin coğrafi orijin karakterizasyonunda kullanılmaları (14,15) kemometrinin süt teknolojisine ilişkin bazı uygulamaları olarak gösterilebilir.

Bu çalışmada, Türkiye süt ürünleri üretiminde önemli bir yeri olan Trakya bölgesindeki farklı coğrafi lokasyonlardan iki üretim yılı boyunca alınan süt ürünleri (beyaz peynir, kaşar, yoğurt ve süt) örnekleri, nitrat ve nitrit düzeylerine bağlı olarak yörelerine göre PCA ve HCA yöntemi yardımıyla sınıflandırılarak tanımlanmaya çalışılmıştır. Böylece bu ürünlerin insan sağlığı yönünden tüketim düzeylerinin değerlendirilmesi yapılmış, ekolojik tarımın geliştirilmesi açısından önem taşıyan nitrat ve nitrit ile ilgili araştırmalara katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Trakya Bölgesindeki Kırklareli (Merkez, Lüleburgaz) ve Tekirdağ (Merkez [Osmanlı, Karacakılavuz, Yeniköy], Şarköy, Malkara [Çimendere, Balabancık, Gölçük, Çavuşköy, Yayalagöne], Hayrabolu [Aydınlar], Çorlu [Ulaş, Türkgücü, Velimeşe], Çerkezköy [Veliköy, Bahçeağıl]) illerindeki adı geçen yerleşim yerlerinde faaliyet gösteren süt ve peynir işletmelerinden iki üretim yılı boyunca beyaz (28 adet), kaşar (19 adet) ve eritme (1 adet) peynirleri, yoğurt (16 adet), içme sütü (5 adet), pastörize-steril süt (7 adet) örnekleri toplanmış olup, bu örneklerin nitrat ve nitrit analizleri yapılmıştır. Örneklerin yıl ve lokasyonlara göre dağılımı ve kodları Çizelge 1'de verilmiştir.

Yöntem

Nitrit tayini

İçerdiği yağı potasyum heksasiyanoferrat trihidrat ($K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$) ve proteini de çinko asetat dihidrat ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) çözeltileri ile 45-50 °C'deki sıcak suda çöktürülen belirli miktarlardaki süt ürünleri (süt ve peynir/yoğurt) örnekleri süzülerek elde edilen ana filt-rattan alınan seyreltilmiş örneğe sülfanilamit klorit ve n (1 naphtyl) etilendiamin klörür ilave edilmiştir. Burada oluşan kırmızı-pembe bileşen, 538 nm'de spektrofotometrede (Biokrom LKB, Novaspeck 4049, İngiltere) ölçülmüştür (16).

Nitrat tayini

Nitrit tayini için hazırlanan proteinleri çöktürülmüş süt ürünü örneğinin ana filtratından alınmış ve seyreltilmiş örnek, kolon rezervuarına konulmuş ve üzerine amonyak buffer çözeltisi ilave edilmiştir. Bu çözelti metalik kadmiyum sülfat kolonundan geçirilerek içindeki nitratın nitrite indirgenmesi sağlanmıştır. Kolondan alınan filtrata, nitrit ölçümü için yapılan renk değiştirici işlem aynen uygulanıp; kırmızı-pembe bileşen oluşturulan örneklerin nitrit düzeyleri 538 nm'de spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (16). Spektrofotometrede ölçülen nitrit ve nitrat değerlerinin hesaplanması, standart nitrit çözeltilerinden hazırlanan kurve değeri yardımı ile yapılmıştır. Deneylere ilişkin nitrat ve nitrit miktarlarının geri kazanım düzeylerinin (recovery) %97-104 arasında olduğu bulunmuştur. Her bir örnek için iki paralel olarak yapılan bu çalışmaların tamamında nitrat ve nitrit içermeyen bidistile su, kâğıt ve kimyasallar kullanılmıştır.

Temel Bileşenler ve Hiyerarşik Öbekleme Analizi

Kümeleme ve sınıflandırma amaçlı metodların tamamı çok değişkenli bir veri analiz yöntemi olan temel bileşenler analizine (Principal Component Analysis, PCA) dayalıdır. PCA, incelenen çok sayıdaki değişkeni, değişkenler arası korelasyonu engelleyerek onların doğrusal kombinasyonlarından oluşan daha az sayıda bileşenlere indirgeyen bir metottur. PCA temelli metodlar, verilen bir örnek sistemi üzerinde çok sayıda değişken değerinden yola çıkarak söz konusu örnekleri çeşitli gruplara kümeleyerek sınıflandırabilir.

Kemometrik çalışmalarda sınıflandırmaya dayalı yöntemler gıda teknolojisinde ayrı bir öneme sahiptir. Son yıllarda süt ve süt ürünlerine yönelik kemometriye dayalı bir çok çalışma yapılmıştır (10-12). PCA modeli, n sayıda örnek (gözlem) ve p sayıda değişkenin ölçüldüğü bir A veri matrisinin ($A_{n \times p}$) eşitlik 1 de verildiği gibi temel bileşenlerine ayrıştırılması ile kurulur.

Çizelge 1. Trakya Bölgesinde iki yıl süresince üretilen çeşitli süt ürünlerinde nitrat ve nitrit miktarları (mg /kg taze örnek)

1997 yılı Trakya Bölgesi Süt Ürünlerinde Nitrat ve Nitrit Miktarları (ppm)											
Beyaz Peynir			Kaşar Peyniri			Yoğurt			Süt		
Kod	Nitrat	Nitrit	Kod	Nitrat	Nitrit	Kod	Nitrat	Nitrit	Kod	Nitrat	Nitrit
K1	2.026	0.17	K1	8.55	0.33	Ta	9.90	1.00	-		
K2	3.173	0.17	K2	0.00	0.00	Tb	14.18	1.17	-		
K3	0.00	0.00	T1	0.00	0.00	Tc	6.30	0.33	-		
K4	3.173	0.17	EP	5.21	1.67	Td	25.44	1.17	-		
K5	0.00	0.00									
T1	5.400	1.00									
T2	8.330	0.50									
T3	11.250	0.00									
1998 yılı Trakya Bölgesi Süt Ürünlerinde Nitrat ve Nitrit Miktarları (ppm)											
M1	2.25	0.00	M1	16.10	0.58	T1	0.00	0.58	İS T1	5.18	2.00
M2	4.50	0.00	M2	16.09	0.58	T2	0.00	0.58	İS T2	10.17	0.08
M3	22.51	0.00	M3	0.00	0.00	T3	2.81	0.42	İS T3	8.33	0.50
B1	0.00	0.00	M4	0.00	0.00	T4	0.00	0.67	İS T4	2.25	2.51
B2	1.013	0.08	B1	9.91	0.17	Os	4.62	0.79	İS T5	8.67	1.97
Cm	3.38	0.00	Yg	6.73	0.00	Bh	10.13	0.84	PS C1	0.00	0.00
Ab	4.50	0.00	Cv	7.88	0.00	H1	11.26	0.00	PS C2	7.88	0.00
Gk	4.50	0.33	Gk	39.40	4.18	H2	9.16	1.23	PS C3	1.13	0.00
Sk	60.68	9.01	Kk	40.00	4.18	M1	14.12	1.71	PS C4	0.00	0.00
Yk	3.38	0.00	Yk	21.05	3.81	Us	10.14	0.84	PS C5	1.13	0.00
V1	20.26	1.67	V1	10.13	0.84	V1	7.61	0.32	PS C6	0.00	0.00
V2	20.26	0.84	V2	7.43	0.84	Vm	7.62	0.32	PS C7	1.13	0.00
Vm	11.26	0.00	Vm	10.13	0.84						
Ck	2.32	0.13	Os	7.43	1.23						
H1	2.29	0.00	H1	20.02	3.81						
H2	10.13	0.84	Cr	8.54	0.31						
H3	3.24	0.42									
Ay	2.25	0.00									
Tr	4.06	0.34									
Cr	2.413	0.00									

Kısaltmalar:

K (Kırklareli), T (Tekirdağ), EP (Eritme peyniri), M (Malkara), B (Balabancık), Cm (Çimendere), Ab (Alaybey), Gk (Gölcük), Sk (Şarköy), Yk (Yeniköy), V (Veliköy), Vm (Velimeşe), Ck (Çerkezköy), H (Hayrabolu), Ay (Aydınlar), Tr (Türkgücü), Cr (Çorlu), Yg (Yaylagöne), Cv (Çavuşköy), Kk (Karacakılavuz), Os (Osmanlı), Bh (Bahçeçayıllı), Us (Ulaş), İS (İçme sütü), PS (Pastörize - Steril süt).

$$A = T \times B + E_A \quad (1)$$

Burada T nxq skor matrisi ve B qxp yükleme matrisi olup q sayısı A matrisinin PCA çözümü için gerekli minimum temel bileşen sayısına eşittir. T matrisinin her bir sütun vektörü ile B matrisinin her bir satır vektörü A matrisinin bir temel bileşeni olarak adlandırılır. Eşitlik 1'den de anlaşılacağı gibi, PCA'nın temel prensibi, A matrisini kendisinden daha küçük iki matrisle dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlem tekil değerli ayrışmaya dayalı olarak yapılmaktadır. Genellikle birinci ve ikinci temel bileşenler toplam varyansın büyük bir bölümünü kapsadığından; ilk iki temel bileşen birbirine karşı grafiğe geçirilmesiyle, iki boyutlu düzlemde bütün değişkenlerin etkisi dâhilinde örneklerin kümelendirilmesi mümkün olmaktadır. Eğer örneklere göre bir kümeleme yapmak istenirse, T matrisinin ilk iki sütun vektörü birbirine karşı grafiğe geçirilir. Diğer taraftan, sistemdeki değişkenlerin dağılımına göre bir gruplandırma istendiğinde B matrisinin ilk iki satır vektörü birbirine karşı grafiğe geçirilir. Öte yandan HCA metodu PCA'dan elde edilen skor vektörlerini kullanarak birbirine en çok benzerlik gösteren örneklerden başlayarak Euclidian mesafe hesaplamaları ile hiyerarşik öbekleme işlemini gerçekleştirir. Bu çalışmada, Matlab Programlama dili kullanılarak yazılan PCA ve HCA metodları ile kemometrik analizler gerçekleştirilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Araştırmada kullanılan süt ürünleri örneklerinde iki yıl süresince belirlenen nitrat ve nitrit miktarları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'de görüleceği üzere beyaz peynirlerde (28 adet) iki yıl süresince nitrat ve nitrit düzeyleri sırasıyla 2.026 (Kırklareli -1; K1)-60.68 (Şarköy; Sk) mg / kg taze örnek ve 0.0835 (Balabancık-2; B2)-9.01 (Şarköy; Sk) mg / kg

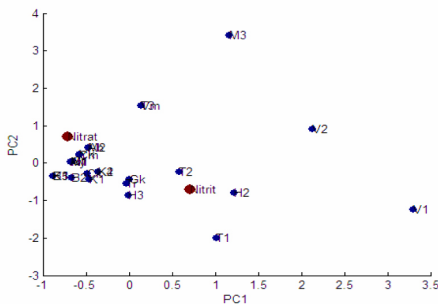
taze örnek değişmiştir. Örneklerin 3 adedinde (%11.11) nitrat, 14 adedinde (%51.85) de nitrit belirlenmemiştir (Çizelge 1).

Beyaz peynir örneklerinin nitrat ve nitrit miktarlarına göre sınıflandırılmasında öncelikle kemometrik analizlerden Temel Bileşen Analizi (PCA) yapılmış olup (Şekil 1), buna dayalı olarak düzenlenen Hiyerarşik Cluster (HCA) sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Bu değerlendirmede Şarköy örneği içerdiği çok yüksek düzeydeki nitrat (60.68 mg/kg taze peynir) miktarından dolayı değerlendirme dışı bırakılmıştır. Trakya Bölgesi orijinli beyaz peynir örneklerinin (PCA) sonuçlarına göre 1. temel bileşen (PC 1) varyansın %77.08'ni, 2. temel bileşen (PC 2) ise varyansın %22.92'sini açıklamaktadır.

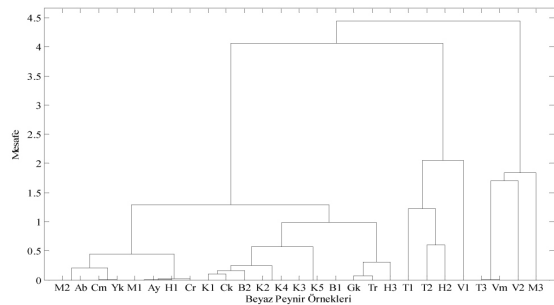
Şekil 1'de görüleceği üzere beyaz peynir örnekleri üç ana gruba ayrılmıştır:

1. grup beyaz peynir örnekleri (19 adet) :Malkara-2, Alaybey, Çimendere, Yeniköy (Keşan-Edirne), Malkara-1, Aydınlar, Hayrabolu-1, Çorlu, Kırklareli-1, Çerçeköy, Balabancık-2, Kırklareli-2, Kırklareli-4, Kırklareli-3, Balabancık-1.
2. grup beyaz peynir örnekleri (4 adet): Tekirdağ-1, Tekirdağ-2, Hayrabolu-2, Veliköy-1.
3. grup beyaz peynir örnekleri (4 adet): Tekirdağ-3, Veli-meşe, Veliköy-2, Malkara-3.

Kaşar peyniri örnekleri (19 adet) iki yıl süresince 1.125 (Veliköy 2; V2)-39.40 (Gölcük; Gk) mg /kg taze peynir arasında nitrat içermiştir. Söz konusu örneklerde aynı dönem içinde nitrit miktarı (mg /kg taze peynir olarak) değişimi ise 0.167 (Balabancık; B1)-4.175 (Gölcük ve Karacaklavuz; Gk-Kk) olmuştur (Çizelge 1) Örneklerin 4 adedinde (%21.05) nitrat ve 6 adedin de (%31.58) nitrit tespit edilememiştir. Yapımında son üretim tarihi geçmiş kaşar ve beyaz peynirlerin bazı fosfatlı tuzlar eşliğinde ıslık işlem sonucu eritilmesi ile üretilen eritme peynir örneğinin de (1 adet) 52.21 mg /kg nitrat ve 1.67 mg/kg nitrit belirlenmiştir (Çizelge 1). Trakya Bölgesi orijinli kaşar



Şekil 1. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış beyaz peynir örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin birinci (PC1) ve ikinci (PC2) temel bileşenler dağılımı (Şarköy değeri hariç) (Solda)



Şekil 2. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış beyaz peynir örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin yapılan HCA sonuçları (Şarköy değeri hariç) (Sağda)

peyniri örneklerinin (PCA) sonuçlarına göre 1. temel bileşen (PC 1), varyansın %86.55'ini, 2. temel bileşen (PC 2) ise varyansın %13.45'ini açıklamaktadır.

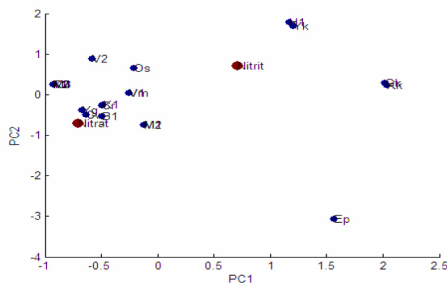
Kaşar peyniri örneklerinde de yapılan (PCA) analizlerine (Şekil 3) dayalı oluşan (HCA) sonuçları Şekil 2'de verildiği gibi, kaşar peyniri örnekleri nitrat ve nitrit seviyelerine göre 3 ana gruba ayrılmışlardır.

1. grup kaşar peyniri örnekleri (15 adet): Veliköy-1, Velişe, Kırklareli-1, Çorlu, Balabancık, Yaylagöne, Çavuşköy, Malkara-1, Malkara-2, Kırklareli-2, Tekirdağ-1, Malkara-3, Malkara-4, Veliköy-2, Osmanlı.
2. grup: Bu grupta sadece eritme peyniri (1 adet, Çorlu-Tekirdağ) bulunmaktadır.
3. grup kaşar peyniri örnekleri (4 adet): Gölcük, Karacaklavuz, Yeniköy (Keşan-Edirne), Hayrabolu-1.

Ülkemizde günlük beslenme rejimi içinde severek tüketilen ve laktik asit fermentasyonu ürünü olan yoğurt örneklerinde (16 adet), iki yıl süresince tespit edilen nitrat ve nitrit değişimi sırasıyla Çizelge 1'de görüleceği üzere; 2.814 (Tekirdağ-3; T3)-25.44 (Tekirdağ-4; T4) ve 0.317 (Veliköy, V1)-1.713 (Malkara; M1) mg/kg taze yoğurt olmuştur (Çizelge 1). Yoğurt örneklerinin 3 adedinde (%18.75) nitrat ve bir adedinde (%6.25) nitrit belirlenmiştir. Trakya Bölgesi'nin farklı lokasyonlarından alınan yoğurt örneklerinin (PCA) sonuçlarına göre 1. temel bileşen (PC 1) varyansın %74.24'ünü, 2. temel bileşen (PC 2) ise varyansın %25.76'sını açıkladığı görülmüştür.

Trakya Bölgesinin farklı yerlerinden toplanılan yoğurt örneklerindeki nitrat ve nitrit düzeylerine ilişkin yapılan PCA sonuçları Şekil 5'de, HCA sonuçları da Şekil 6'da verilmiştir.

1. grup yoğurt örnekleri (5 adet): Tekirdağ-1, Tekirdağ-2, Tekirdağ-4, Tekirdağ-3, Osmanlı.
2. grup yoğurt örnekleri (4 adet): Tekirdağ-c, Veliköy, Velişe, Hayrabolu-1
3. grup yoğurt örnekleri (6 adet): Tekirdağ-a, Bahçeagılı, Tekirdağ-b, Hayrabolu-2, Malkara-1, Tekirdağ-d.



Şekil 3. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış kaşar peyniri örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin birinci (PC1) ve ikinci (PC2) temel bileşenler dağılımı (Solda)

Şekil 4. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış kaşar peyniri örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin yapılan HCA sonuçları (Sağda)

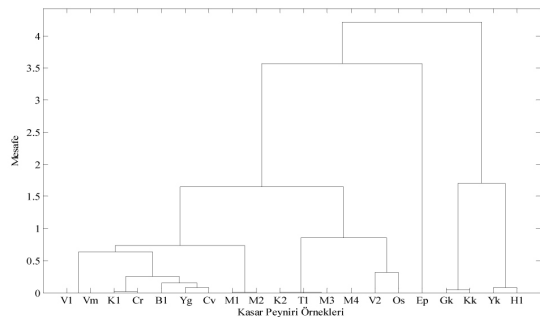
İçme sütü örneklerinde nitrat ve nitrit düzeyleri Çizelge 1 'de görüldüğü gibi sadece bir yıl için yapılmış olup, söz konusu değerler sırasıyla 2.251 (İçme sütü-4, Tekirdağ T4)-10.17 (İçme sütü 2, Tekirdağ T2) mg/lt. taze süt ve 0.084 (İçme sütü 2, Tekirdağ T2)-2.505 (İçme sütü-4, Tekirdağ; T4) mg /lt. taze süt olmuştur. Çiğ ve pastörize-steril özellikteki içme sütü örneklerinin tamamında nitrat ve nitrit belirlenmiştir. Pastörize-steril sütte ise nitrat miktarı 1.125 (Çorlu-3,5,7)-7.879 (Çorlu-2) mg /lt süt olmuştur. (Çizelge 1). Pastörize ve steril süt örneklerinin üç adedinde (%42.86) nitrat ve tamamında (%100) nitrit belirlenmemiştir (Çizelge 1). Süt örnekleri için ise yapılan (PCA) sonuçlarına göre 1. temel bileşen PC1 %63.06 ve ikinci bileşen PC2 %36.90 civarındaki varyansları kapsamaktadır.

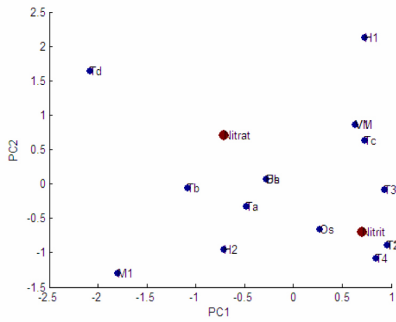
Süt örneklerinde yapılan kemometrik analizler (PCA ve HCA) sonuçlarına göre (Şekil 7 ve 8), Trakya Bölgesindeki farklı yerlerden alınan çiğ içme ve pastörize-steril süt örnekleri diğerlerinde olduğu gibi üç ana gruba ayrılmıştır (Şekil 8).

1. grup süt örnekleri (6 adet): Çorlu-5, Çorlu-7, Çorlu-3, Çorlu-1, Çorlu-4, Çorlu-6 (pastörize –steril süt örnekleri)
2. grup süt örnekleri (3 örnek): Tekirdağ-2, Tekirdağ-3 (çiğ süt örnekleri) , Çorlu-2.
3. grup süt örnekleri (3 adet): Tekirdağ-1, Tekirdağ-5, Tekirdağ-4 (çiğ süt örnekleri).

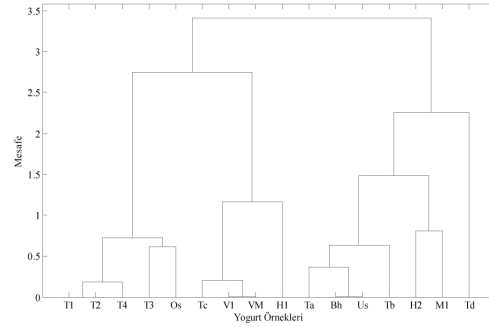
Öte yandan örneklerin tamamı (beyaz peynir, kaşar, yoğurt ve süt) birleştirilerek yapılan temel bileşenler analizi (PCA) sonuçlarına göre ise, birinci temel bileşen PC1 %83.04 oranında ve ikinci bileşen PC2'nin de %16.96 oranında toplam varyansı açıkladığı gözlemlenmiştir.

Araştırma sonuçları Çizelge 2'de verilen ve süt ve süt ürünlerinde (süt ve peynirler) nitrat ve nitrit miktarlarına ilişkin son 10 yılda yapılan araştırmaların bir özeti de sayılabilecek olan literatür bulguları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışma ile materyal olarak kullandığımız bazı süt ürünlerinde tespit ettiğimiz nitrat değerleri, genel

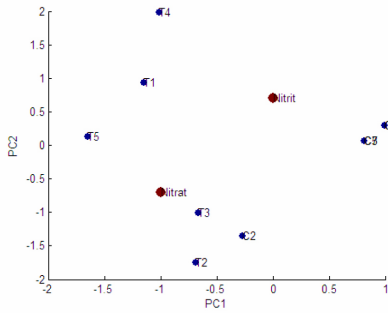




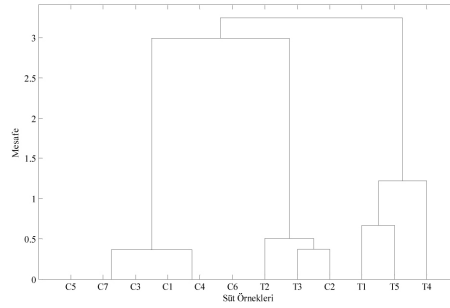
Şekil 5. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış yoğurt örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin birinci (PC1) ve ikinci (PC2) temel bileşenler dağılımı (Solda)



Şekil 6. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış yoğurt örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin yapılan HCA sonuçları (Sağda)



Şekil 7. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış içme ve pastörize-steril süt örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin birinci (PC1) ve ikinci (PC2) temel bileşenler dağılımı (Solda)



Şekil 8. Trakya Bölgesinden iki yıl süresince toplanmış içme ve pastörize-steril süt örneklerinde nitrat ve nitrit değerlerine ilişkin yapılan HCA sonuçları (Sağda)

olarak verilen literatür bulguları arasına girmekle beraber (Çizelge 5), literatürdeki bazı değerlerin sonuçlarımızdan yüksek olduğu görülmüştür. Türk Gıda Kodeksine (8) göre sadece peynire verilen en çok 10 ppm nitrat miktarı açısından peynir örneklerinin 7 adet beyaz (%25.92), 1 eritme, 6 adet kaşar (%36.84) peynirinin bu kriteri sağlamadığı görülmüştür. Literatür sonuçlarından otlı peynir (17), Brezilya peynirleri (6), Türk peynirleri (18, 19) ve işlenmiş peynirdeki (20) maksimum değerler hariç, Trakya Bölgesinde üretilen beyaz ve kaşar peynirlerindeki nitrat sonuçları literatür değerleri ile benzer ve uyumlu bulunmuştur (3-5, 21-24). Yoğurt örneklerinin nitrat değerleri de Korenokova ve ark. (25) sütte ilave ettikleri yüksek deneme sonuçları hariç, Anonymous (19) sonuçlarına benzer bulunmuştur (Çizelge 5). Türk Gıda Kodeksinde yoğurt ve içme sütünde nitrate ilişkin herhangi bir hüküm yoktur (8) Süt örneklerinde bulunan nitrat değerleri Anonymous (18, 19) tarafından verilen en üst sonuçlar hariç genelde (5, 23, 24, 26, 27) benzer ve uyumlu olmuştur. Peynir, yoğurt ve süt örneklerinin nitrit değerleri otlı peynir değeri Bakırcı ve ark. (17)

ve Dıraman (2), Korenokova ve ark (25), Seraphim ve ark (6) en üst değeri hariç ilgili literatür (3-5, 18-24, 26, 28, 29) sonuçları ile benzer ve uyumlu olduğu görülmüştür.

Örneklerin nitrat ve nitrit değerleri arasındaki farklılıklara, peynir yapımında doğrudan ilave edilen anti bakteriyel madde miktarı etkili olabileceği gibi, sütteki başlangıç nitrat-nitrit düzeyi, peynir imalinde kullanılan su ve tuz, ürünlerin mikroflorası, peynirlerin olgunluk düzeyinin de yol açması kuvvetle muhtemeldir.

SONUÇ

Yapılan kemometrik analizlerin ışığında, tek başına nitrat ve nitrit miktarlarına göre süt ürünlerinin coğrafi orijinlerinin tespitinin kısmen mümkün olabileceği; ancak karakterizasyon daha sağlıklı ve adına doğru yapılması, daha sağlam veri tabanlarının oluşturulması ve süt ürünleri teknolojisinin geliştirilmesi açısından nitrat ve nitrit değerleri ile birlikte süt ürünlerindeki bazı temel kalite analizleri (yağ, protein, olgunluk indeksi, kül

Çizelge 2. Süt ve bazı süt ürünlerinde nitrat ve nitrit miktarlarına ilişkin yapılan çalışmalar.

Ürün	Nitrat mg /kg taze ağırlık	Nitrit mg /kg taze ağırlık	Araştırmacı, Yılı ve Ülkesi
Süt	8.0	-	Walters (1991) Hollanda
Edam Peyniri	3.1-20	0.4-0.7	Walters (1991) İngiltere
Peynir	22-48	-	Walters (1991) Hollanda
İşlenmiş peynir	-	6.3	
Sert peynir	-	1.1	
Yarı-yumuşak peynir	-	0.7	Hou ve ark.(1992) Taiwan
Yumuşak peynir	-	6.2	
Kaşar, beyaz, eritme	-	0.189-191.643	Diraman (1993) Türkiye
Beyaz peynir	0.00-84.50	0.00-2.38	
Süt	0.14-2.32	0.00-0.12	Anonymous (1996)Türkiye
Sert ve yarı sert peynirler	5.20-13.10	0.5-1.7	Kyriakidis ve ark. (1997) Yunanistan
Yoğurt	1.13-84.30	0.00-69.02	Korenokova ve ark (1997) Slovakya
Peynir	5.2 - 51.0	0.4 - 2.6	
İşlenmiş peynir	14.4 - 70.7	0.5 - 2.2	Balcerska ve ark (1997) Polonya
Van Otlu peyniri	27.25-155.62	48.79-329.05	Bakırcı ve ark.(1998) Türkiye
Beyaz peynir	2.71	0.135	Doğan ve Ok (1998) Türkiye
Taze Kaşar peyniri	-	0.77-2.9	Diraman ve Demirci (1999) Türkiye
Çiğ Süt	0.9	0.2	
Pastörize Süt	0.9	0.1	Korenekova ve ark (2000) Slovakya
Emmental peyniri	11.3	0.4	
Peynir	26.0-533.43 **	39.0 *	Seraphim ve ark (2000) Brezilya
Kutu Sütü	0.00-82	0.00-2.66	
Açık Süt	0.00-152	0.00-3.03	
Yoğurt	0.00-56	0.00-2.48	Anonymous (2002) Türkiye
Beyaz peynir	0.00-84	0.00-3.90	
Kaşar	0.00-270	0.00-4.17	
Süt	2.21- 7.51	0.16 -1.69	Gapper ve ark (2004) Y.Zelanda
Süt (organik)	7.08	1.61	
Süt (konvansiyonel)	6.36	1.87	Santos ve ark. (2005) Brezilya
Eesti peyniri	45	<5.0	Elias ve ark (2005) Norveç
Pühajärve peyniri	59.80	<5.0	
Peynir	0.23-3.23	0.72-1.06	
Süt	0.77-4.46	-	Reis Lima ve ark.(2006) Portekiz
Beyaz peynir	0.92-22.40	0.00-3.06	
Taze kaşar peyniri	0.68-17.19	0.00-2.55	Topçu ve ark. (2006) Türkiye
Olgun kaşar peyniri	1.76-13.33	0.00-2.55	

** (beş örnekte), * (bir örnekte)

gibi), mineraller (kalsiyum, fosfor, magnezyum, potasyum), ağır metaller (demir, bakır, arsenik, kadmiyum vs) ve fosfat tuzlarının da ayırıcı parametreler olarak kullanılması ve bunlara peynir üretiminde kullanılan süt, su ve tuzların da dahil edilmesinin büyük faydalar sağlama- cağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Glaeser H.1989. Use of nitrate in cheese production. *Dairy Industries Int.*54 (11), 19-23.
2. Diraman H. 1993. Trakya Bölgesinde Üretilen Çeşitli Tıp Peynirlerde Nitrit Aranması Üzerine Bir Araştırma. *Gıda*, 18 (5), 293 – 295.

3. Topçu AA, Saldamlı İ, Yurttagül M. 2006. Determination of nitrate and nitrite content of Turkish cheeses. *Afr J Biotech*, 5 (15),1411 – 1414.

4. Elias A, Elias P, Kiis A. 2005. The content of nitrates, nitrites and important groups of microorganisms in Edam-type cheeses. *Agraarteadus*, 16 (1), 3-15. www.eau.ee/~aps/pdf/20051/elias_ik.pdf (Accessed 20.11.2007).

5. Walters CL,1991. Nitrate and nitrite in foods. In: *Nitrates and Nitrites in Food and Water*. Hill M (Eds), pp 93-108. Ellis Harwood Limited, Bodwin, Cornwall.

6. Seraphim KR, Siqueira MEPB. 2000. Nitratos e nitritos em queijos caseiros e industrializados comercializados na região sul de Minas Gerais, Brasil. *Archivos*

Latinoamericanos de Nutrición (ALAN) vol. 50 no.1. http://www.alanrevista.org/ediciones/2000-1/nitratos_nitritos_queijos_caseiros_industrializados_brasil.asp (Accessed 20.11.2007).

7. Borneff J. 1971. *Hygiene*. Georg Thieme Verlag. Stuttgart

8. Anon 1997. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği. T.C. Resmi Gazete 16 Kasım 1997 tarihli 23172 sayılı mükerrer. Ankara.

9. Anon 2002. Gıda Sanayi Envanteri 1994-1996-1998-2000. TC.Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Ankara.

10. Pripp AH, Rehman S, McSweeney PLH., Fox PF.1999. Multivariate statistical analysis of peptide profiles and free amino acids to evaluate effects of single-strain starters on proteolysis in miniature Cheddar-type cheeses. *Int Dairy J* 9, 473-479.

11. Hannon JA , Wilkinson MG, Delahunty CM, Wallace JM, Morrissey PA, Beresford TP. 2005. Application of descriptive sensory analysis and key chemical indices to assess the impact of elevated ripening temperatures on the acceleration of Cheddar cheese ripening. *Int Dairy J* 15, 263-273

12. Iñón, FA, Garrigues S, Guardia M. 2004. Nutritional parameters of commercially available milk samples by FTIR and chemometric techniques. *Anal Chim Acta*. 513, 401-412.

13. Shintu L, Caldarelli S. 2006 Toward the Determination of the Geographical Origin of Emmental(er) Cheese via High Resolution MAS NMR: A Preliminary Investigation. *J Agri Food Chem* 54 (12), 4148 -4154.

14. Del Signore A, Di Diacomo F, Giaccio M. G.2004. Determinating the regional origin of cheeses with trace metal analysis using statistical classifiers. *J Commodity Sci*. 43 (3): 133-144.

15. Koreňovská, M, Suhaj M. 2007. Identification of Slovakian, Polish, and Romanian bryndza cheeses origin by factor analysis of some elemental data *Eur Food Res Tech* 225 (5-6), 707-713.

16. Anon 1985. Peynir-Nitrat ve Nitrit Tayini-Kadmiyum İndirgeme ve Fotometri Metodu. TS 4489. Türk Standartları Enstitüsü. Bakanlıklar-Ankara.

17. Bakırcı İ, Türel İ , Aksoy A, Coşkun H. 1998. Changes in nitrate and nitrite contents of herby cheese with different herb concentrations during ripening. *Bull Pure Appl Sci* 17 C (1), 1-7

18. Anonymous 1996. *Gıdalarda Katkı-Bulaşanların İzlenmesi* (Koordinatörler: N Işık, Konca R, Gümüş Y.) Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. 196 sayfa. Bursa.

19. Anon 2002. *Gıdalarda Katkı-Bulaşanların İzlenmesi II*. (Koordinatörler: Tepe Ş, Tan E, Gümüş Y.) Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. 100 sayfa. Bursa.

20. Balcerska I, Wedzisz A, Kopczynska J. 1997. Nitrate and nitrite content of rennet and processed cheeses. *Bromatol Chem Toxicol* 30 (3), 273-276.

21. Kyriakidis BK, Georgiou, KT, Batzaka NT.1997. Nitrate and nitrite content of Greek cheeses. *J Food Compos Anal* 10, 343-349.

22. Doğan O, Ok T. 1998. *Isparta-Burdur Yöresinde Üretilen Beyaz Peynirlerin Nitrat ve Nitrit Yönünden Araştırılması*. Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Yayın No: 53. Ankara.

23. Korenekova B; Kottferova J; Korenek-M., 2000.The fate of added nitrate used in the manufacture of Emmental cheese. *Food Addit Contam* 17 (5), 373-377.

24. Reis Lima, MJ, Fernandes Silvia MV, Rangel Antonio OSS. 2006. Determination of nitrate and nitrite in dairy samples by sequential injection using an in-line cadmium-reducing column. *Int Dairy J* 16, 1442-1447

25. Koronekova B, Kottferova J, Koronek M.1997. Observation of the effects of nitrites and nitrates on yogurt culture. *Food Res Int* 30, 55-58.

26. Gapper LW, Fong BY, Otter DE, Indyk HE, Woollard DC. 2004. Determination of nitrite and nitrate in dairy products by ion exchange LC with spectrophotometric detection *Int Dairy J* 14: 881-887

27. Santos JS, Beck L, Walter M, Sobczak M, Olivo, CJ, Costabeber IJ, Emanuelli T. 2005. Nitrate e nitrito em leite produzido em sistemas convencional e orgânico. *Ciênc. Technol. Aliment.* 25 no.2 Campinas Apr. / June 2005. http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612005000200021&script=sci_arttext (Accessed 20.11.2007).

28. Hou PS, Chih-Hua T, Chin-Wen L. 1992. A survey of the composition of commercial cheese products. *J Chinese Soc Anim Sci*. 21 (3), 317-325.

29. Dıraman H, Demirci M. 1999.Vakum Paketli Taze Kaşar Peynirleri Üzerine Araştırmalar. I. Gıda Değeri ve Katkı- Kalıntı (Nitrit) Düzeyi. *Ekonomik ve Teknik Dergi Standard* 449, 64-67. Ankara.