T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIKTA ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ İÇME SÜTLERİNDE SÜT TOZU İLE YAPILAN TAĞŞİŞİN BELİRLENMESİ

TUĞBA TARAKCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi UFUK BAĞCI

EDİRNE - 2023

TUĞBA TARAKCI'nın hazırladığı "**YÜKSEK SICAKLIKTA ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ İÇME SÜTLERİNDE SÜT TOZU İLE YAPILAN TAĞŞİŞİN BELİRLENMESİ** " başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Gıda Mühendisliği** Anabilim Dalında bir **Yüksek Lisans tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad): İmza

Prof. Dr. Hasan Murat VELİOĞLU .....

Prof. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ .....

Dr. Öğretim Üyesi Ufuk BAĞCI .....

Tez Savunma Tarihi: 03/08/2023

Bu tezin **Yüksek Lisans** tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Dr. Öğretim Üyesi Ufuk BAĞCI
Tez Danışmanı .....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....
Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

03 / 08 / 2023
Tuğba TARAKCI
İmza

Yüksek Lisans Tezi

Yüksek Sıcaklıkta Isıl İşlem Görmüş İçme Sütlerinde Süt Tozu ile Yapılan Tağşişin Belirlenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZET

İçerdiği protein, yağ, çeşitli vitamin ve mineraller ile günlük diyetin önemli bir unsuru olan süt ve süt ürünleri, en çok hile yapılan gıdalar arasında yer almaktadır. Son yıllarda özellikle gelişmekte olan ülkelerde UHT süt üretimi ve tüketiminde gerçekleşen artış süt pazarındaki rekabetin artmasına neden olmuştur. Bu rekabet bazı üreticileri çeşitli hilelere başvurmaya yönlendirmiştir. Süte su eklenilmesi en yaygın tağşişlerden biridir ve su eklenilmesi nedeniyle düşen protein, kuru madde ve mineral miktarını artırmak amacıyla süt tozu su ile birlikte süte eklenebilir. Bu çalışmada Türkiye'deki marketlerde satışa sunulan UHT sütlerde DSC ile donma noktası tayini ile su eklenmesi, laktuloz ve furosin miktarının HPLC ile tespit edilmesiyle UHT sütlere süt tozu eklenmesi belirlenmesi amaçlanmıştır. DSC ile yapılan analizlerde çiğ süte eklenen su miktarı arttıkça sütün donma noktasının suyun donma noktasına yaklaştığı sonucuna varılmıştır. Süt tozuna distile su eklenerek % 10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanan rekonstitüye sütün % 10, % 20 ve % 30 oranında süte eklenmiştir. Süte eklenen rekonstitüye süt oranı arttıkça Laktuloz ve Furosin miktarlarının arttığı tespit edilmiştir.

Yıl : 2023

Sayfa Sayısı : 71

Anahtar Kelimeler : UHT Süt, Tağşiş, Furosin, Laktuloz, Donma noktası

Master of Science Thesis
Determination of Adulteration by Milk Powder in High Temperature Heat Treated Drinking Milk
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Food Engineering

ABSTRACT

Due to the protein, fat, and other vitamins and minerals they contain, milk and dairy products, which are an essential part of the daily diet, are among the most fraudulently produced foods. In recent years, the production and consumption of UHT milk have increased, particularly in nations that are developing. This competition has led some manufacturers to applicate various tricks. One of the most frequent adulterations is adding water to milk. Milk powder can be added to milk along with water in order to increase the amount of protein, dry matter, and minerals that are lost since water is added to milk. In this study, it was aimed to determine the addition of water by freezing point determination with DSC and the addition of milk powder to UHT milk by determining the amount of lactulose and furosin by HPLC in UHT milk sold in the markets in Turkey. According to the results of the DSC analyses, it was concluded that as the amount of water added to the raw milk increases, the freezing point of the milk approaches the freezing point of the water. Reconstituted milk with 10% dry matter was prepared by mixing distilled water with milk powder, and then 10%, 20%, and 30% reconstituded milk were added to milk. It was determined that the amount of Lactulose and Furosin increased as the ratio of reconstituted milk added to milk increased.

Year : 2023

Number of Pages : 71

Keywords : UHT milk, Adulteration, Furosine, Lactulose, Freezing Point

ÖNSÖZ

2019 yılında başladığım yüksek lisans eğitiminin 2. Yarıyılında tüm dünyayı geri dönülemez şekilde etkileyen korona salgını başladı. Dünyanın sarsılmasının yanında bende de büyük sarsılmalar, yıkılmalar ve nihai olarak değişimler meydana geldi. Bu süreçte yanımda olan ailem ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Her zaman yanımda olduklarını bildiğim, özellikle son dört yılda iletişimimizin bambaşka şekilde geliştiği kardeşlerim Sibel ALEMİN, Tülay TARAKCI ve Yusuf TARAKCI'ya çok teşekkür ediyorum, iyi ki varsınız. Üniversiteden beri varlıklarıyla beni değerli hissettiren, herhangi bir konuda yargılanmayacağımı bilerek rahatlıkla konuşabileceğim arkadaşlarım Nur GÜLMEZ ve Merve ÇOLAK'a çok teşekkür ederim, iyi ki hayatımdasınız. Yüksek lisans sayesinde tanıştığım, tüm süreçte ve özellikle tez yazım aşamasında verdiği desteklerle hep yanımda olan Figen İDRİSOĞLU'na çok teşekkür ederim. Bugünlerde yeni bir hayata başlayan arkadaşım Banu YAVAŞ'a ve tez yazım aşamasında planlara katılamama anlayış gösteren ve yanımda olduğunu hissettiren arkadaşım Elif ALTUNKAYA'ya, en zor günlerimde desteğini hep hissettiren arkadaşım Merve GÜZEL'e, iş arkadaşlığının dostluğa, kardeşliğe dönüşebileceğini gösterdiği ve her duygu durumumu rahatlıkla paylaşabildiğim arkadaşım Zeynep KUNDAKÇI'ya, son altı ayda yaşadığımız zorlu olaylara ve zamansızlığa rağmen istenilince iki kişi arasında inanılmaz bir arkadaşlığın kısa süre içinde de gelişebileceğini gösteren arkadaşım Merve DUDAK'a çok teşekkür ederim, iyi ki varsınız.

Yüksek lisans eğitimi boyunca verilen derslerde bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Zeynep HİÇŞAŞMAZ KATNAŞ'a, Prof Dr. Sami BULUT'a, Prof. Dr. Pelin ONSEKİZOĞLU BAĞCI'ya, Dr. Öğretim Üyesi Abdullah AKGÜN'e ve Prof. Dr. Hacı Ali GÜLEÇ'e,

Tez çalışması sırasında yardımlarını esirgemeyen Edirne Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü müdür ve çalışanlarına, özellikle tez aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Efe BAKLA'ya, hem tez ile ilgili hem de herhangi bir konuda sorduğum tüm sorulara tarafsız ve objektif cevaplar veren çalışma arkadaşım Türker PEKTAŞ'a, laboratuvarımız Fiziksel Analiz Biriminde çalışmaktayken tecrübelerinden faydalandığım, geçtiğimiz aylarda trafik kazasında kaybettiğimiz sevgili arkadaşım Esra SUSMAZ'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, insan ilişkilerini yönetme kabiliyeti ve çalışkanlığı ile örnek aldığım, süreç boyunca gösterdiği sabır, anlayış ve yardımları için sevgili danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ufuk BAĞCI'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
ÖNSÖZ ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **viii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **x**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xiii**
BÖLÜM 1 ..... **1**
GİRİŞ **1**
BÖLÜM 2 ..... **5**
GENEL BİLGİLER **5**
2.1. Gıda Hilesi 5
2.2. Süt Ürünlerinde Yapılan Hileler 12
2.2.1. Süte Su Eklenmesi 13
2.2.2. Süte Süt Tozu Eklenmesi 14
BÖLÜM 3 ..... **19**
MATERYAL - METOT **19**
3.1. Laktuloz ve Furosin Miktarının Belirlenmesi 19
3.1.1. Süt Örneklerinin Temini ve Tağşişli Sütlerin Hazırlanması 19
3.1.2. Laktuloz Miktarının Belirlenmesi 19
3.1.3. Furosin Miktarının Belirlenmesi 20
3.2. Protein, Yağ ve Yağsız Kuru Madde Miktarlarının Belirlenmesi 21
3.3. Donma Noktasının Belirlenmesi 22
3.4. İstatiksel Değerlendirme 23
BÖLÜM 4 ..... **24**
DENEYSEL SONUÇLAR **24**

4.1. Protein, Yağ ve Kuru Madde Miktarları 24
4.2. Laktuloz Miktarı 25
4.3. Furosin Miktarı 30
4.4. Laktuloz/Furosin 36
4.5. DSC Analizleri Sonuçları 40
BÖLÜM 5 47
TARTIŞMA 47
KAYNAKLAR 51
ÖZGEÇMİŞ 58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BRC	İngiliz Perakendecilik Konsorsiyumu Standardı
CEN	Avrupa Standartlar Komitesi
CENELEC	Avrupa Elektro-Teknik Standardizasyon Komitesi
CWA	CEN (Avrupa Standartlar Komitesi) / CENELEC (Avrupa Elektro-Teknik Standardizasyon Komitesi) Çalıştay Anlaşması
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EMA	Ekonomik Olarak Motive Edilmiş Tağşiş
EMA	Ekonomik Olarak Motive Edilmiş Tağşiş
EUROJUST	Avrupa Birliği Adli İşbirliği Birimi
EUROPOL	Avrupa Birliği Polis Teşkilatı
FAIM1	Gıda Özgünlüğü – Sorunlar ve Metodolojiler 1994-1998
FDA	Amerika Gıda ve İlaç Dairesi
FSA	Gıda Standartları Ajansı
GAO	ABD Hükümeti Sorumluluk Ofisi
GFSF	Küresel Gıda Güvenliği Girişimi
GMA	Süpermarket İmalatçıları Birliği
HACCP	Tehlike Analizi ve Kritik Kontrol Noktaları
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IDF	Uluslararası Süt Federasyonu

ISO 22000	ISO Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi Standartları
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
TGK	Türk Gıda Kodeksi
UHT	Ultra Yüksek Sıcaklık
USP	Amerika Birleşik Devletleri Farmakopesi

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1. UHT Süt Örneklerinin Yağ, Protein ve Yağsız Kuru Madde Analiz Sonuçları 24

Çizelge 4. 2. UHT Süt Örneklerinde Tespit Edilen Laktuloz Değerleri (mg/L)..... 26

Çizelge 4. 3. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Tespit Edilen Laktuloz Değerleri (mg/L) 29

Çizelge 4. 4. Furosin Standart Çözeltilerinin HPLC Alan ve Alıkonma Süreleri 30

Çizelge 4. 5. UHT Süt Örneklerinde Tespit Edilen Furosin Değerleri 33

Çizelge 4. 6. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Tespit Edilen Furosin Değerleri 35

Çizelge 4. 7. UHT Süt Örneklerinde Hesaplanan Laktuloz (mg/L)/Furosin mg/L) Oranları 37

Çizelge 4. 8. UHT Süt Örneklerinde Hesaplanan Laktuloz (mg/L)/Furosin mg/100g protein) Oranları 38

Çizelge 4. 9. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Hesaplanan Laktuloz (mg/L)/ Furosin (mg/L) Oranı 39

Çizelge 4. 10. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Tespit Edilen Donma Noktası (°C) ve Entalpi ΔH (J/g) Değerleri 41

Çizelge 4. 11. UHT Süt Örneklerinde Tespit Edilen Donma Noktası (°C) ve Entalpi ΔH (J/g) Değerleri 42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Laktoz ve Laktulozun Kimyasal Yapısı (Silveira vd., 2015) 16

Şekil 2. 2. Furosinin Kimyasal Yapısı 17

Şekil 3. 1. Elma dilimlerinin donma noktasını belirlemek için tipik DSC termogramı . 23

Şekil 4. 1. Laktoz, Laktuloz, Glukoz ve Galaktozun Alıkonma Süreleri 26

Şekil 4. 2. Standart 1'in HPLC Kromatogramı 31

Şekil 4. 3. Standart 1/5 'in HPLC Kromatogramı 31

Şekil 4. 4. Standart 1/10 'in HPLC Kromatogramı 32

Şekil 4. 5. Standart 1/50 'in HPLC Kromatogramı 32

Şekil 4. 6. Furosin Standart Çözelti Kalibrasyon Eğrisi 33

Şekil 4. 7. Çiğ Sütün Donma Noktasını Belirlemek İçin Kullanılan DSC Termogram Örneği 41

Şekil 4. 8. % 10, % 20 ve % 30 Su İçeren Tağşişli Sütlere Ait DSC Erime Termogramları 44

Şekil 4. 9. % 10, % 20 ve % 30 Rekonstitüye Süt İçeren Tağşişlere Ait DSC Erime Termogramı 45

Şekil 4. 10. UHT Süt Örneklerine Ait DSC Erime Termogramı 46

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İçerdiği protein, yağ, karbonhidrat, vitamin ve mineraller ile süt günlük diyetin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Yağ molekülünün üzerinde absorbe olan protein ve fosfolipitlerle stabilize edilmiş bir suda yağ emülsiyonu içeren kompleks bir karışım olarak tanımlanan süt (Rusoff, 1970); genellikle inek, koyun ve keçi gibi hayvanlardan elde edilir. Çiğ süt ısıl işlemlerden geçerek pastörize ve UHT (Ultra Yüksek Sıcaklık) süt olarak tüketilebileceği gibi çeşitli işlemlerden geçerek üretilen peynir, yoğurt, ayran, kefir gibi süt ürünleri şeklinde de tüketilebilmektedir.

IDF (Uluslararası Süt Federasyonu) tarafından her yıl düzenli olarak yayınlanan "Dünya Süt Ürünleri Durumu" ("The World Dairy Situation") adlı raporda bölgeler, ülkeler ve dünya geneline ilişkin üretim verilerine göre dünya genelinde 2010 yılında 730 milyon ton olan süt üretimi 2020 yılında 910 milyon tona ulaşmıştır. Avrupa (170,1 milyon ton) ve Amerika (101,3 milyon ton) gibi gelişmiş ülkelerle birlikte Hindistan (104,5 milyon ton), Brezilya (36,7 milyon ton), Çin (34,4 milyon ton) gibi gelişmekte olan ülkelerin dünya süt üretiminde başlıca sıralarda yer aldığı görülmektedir. Türkiye 21,7 milyon ton süt (manda ve inek) üretimi ile dünyada 8. sırada yer almaktadır (Ulusal Süt Konseyi, 2021).

İçerdiği yüksek besin maddeleri nedeniyle mikrobiyal ya da kimyasal bozunmaya kolayca uğrayabilen çiğ sütün ömrünü artırmak amacıyla yapılan proseslerden biri ısıl işlemdir. UHT (Ultra High Temperature) işlemi aseptik koşullarda yapılır ve sütte bulunan tüm mikroorganizmaların ve sporların yok edilmesini hedefler. Avrupa Birliği mevzuatıyla uyumlu olan TGK (Türk Gıda Kodeksi) İçme Sütleri Tebliğine göre UHT süt üretimi sırasında en az 135 °C'de sütün sürekli akışıyla yapılan kısa süreli ısıl işlemle canlı mikroorganizma veya gelişim kabiliyetine sahip sporların olmaması

sağlanır, aseptik koşullarda ambalajlanan ürün son haliyle oda sıcaklığında muhafaza edilebilmelidir (Resmi Gazete, 2019). Ülkemizde çiğ süte pastörizasyon, sterilizasyon, UHT gibi ısıl işlemler uygulanmasıyla üretilen 1,5 milyon ton içme sütünün % 91' lik oranla 1,46 milyonunu UHT süt oluşturur (Ulusal Süt Konseyi, 2021).

Gıda hilesi/sahtekarlığı (food fraud), gıdalardaki bileşenlerin değiştirilmesi, ikame edilmesi, gıdanın doğasında bulunmayan bir bileşenin ürüne eklenmesi veya gıda ürünlerinin etiketlerinde yapılan yanlış beyanları kapsayan toplu bir terimdir (Spink ve Moyer, 2011) ve Türk Gıda Kodeksinde taklit ve tağşiş terimleri ile yer alır. Çoğunlukla ekonomik sebeplerle ve karı artırmak amacıyla yapılan gıda hilesi kasıtlı olarak insan sağlığını etkilemeyi amaçlamasa da sonuç olarak gıda güvenliği ve halk sağlığı riski oluşturur. 2007'de Çin'deki melamin skandalı ve 2013'te Avrupa Birliği'nde at eti skandalı gibi tüketicileri olumsuz etkileyen gıda krizlerinin ardından resmi araştırma komiteleri ve gıda endüstrisi tarafından gıda sahtekarlığı ve gıda otantikliği (gerçekliği) kavramlarına bir araştırma alanı olarak odaklanılmaya başlanılmıştır (Morin ve Lees, 2018). Hem üreticileri hem de devlet otoritelerini ilgilendiren gıda hilesi ile mücadele etmek amacıyla yapılan hilelerin raporları yayınlanmakta, gıda hilesi yapan işletmelere yasal işlem uygulanmakta ve bazı ülkelerde hapis cezası verilmektedir. Avrupa'da her ay dünya üzerinde yer alan gıda hilelerini listeleyen gıda hilesi raporu yayınlanmaktadır. Ülkemizde belli aralıklarla Tarım ve Orman Bakanlığı'nın sitesinde ülke içinde laboratuvar sonucuyla taklit veya tağşiş yapıldığı kesinleşen gıda ve yemi üreten/ithal eden firmanın adı, ürün adı, markası, parti ve/veya seri numarası kamuoyuna açıklanmaktadır. Ayrıca gıda hilesi yapan işletme ve işletme yöneticilerine sadece idari para cezası uygulanmasını öngören 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu'nda 4 Kasım 2020 tarihinde yapılan değişiklikle 1 yıldan 5 yıla hapis cezası verilebileceği belirtilmiştir (Resmi Gazete, 2020).

Mevcut gıda güvenliği sistemleri olan HACCP (Tehlike Analizi ve Kritik Kontrol Noktaları), ISO 22000 (Uluslararası Standartlar Teşkilatı Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi Standartları) ve BRC (İngiliz Perakendecilik Konsorsiyumu Standardı) olası tehlikelere odaklanarak gıdaya bulaşabilecek fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik tehlikeleri göz önüne alır ve bilinen tehlikelerle mücadele eder. Gıda hilesinde kullanılan madde sayısının tahmin edilemeyecek kadar fazla olması ve bu maddelerin gıdada kullanılmasının öngörülme ihtimalinin oldukça düşük olması gıda hilesiyle

mücadeleyi zorlaştırır. Plastik üretiminde kullanılan melaminin, süt ve bebek maması gibi süt ürünlerinde protein oranını artırma amacıyla kullanılması bu duruma en uygun örnektir. 2008 yılında Süt ve süt ürünlerine eklenen melamin Çin'deki 294.000 bebeğe ve küçük çocuğa idrar yolu taşı, akut böbrek yetmezliği teşhisi konulmasına, 50.000' den fazla bebeğin hastaneye yatırılmasına ve altı bebeğin ölümüne neden olmuştur (Roth, Tsay, Pullman, & Gray, 2008). Gıda güvenliği kadar halk sağlığı riski de oluşturan gıda hilelerinin tespit edilmesi amacıyla çalışmalar yapılması ve ülke mevzuatında hile ile mücadele amaçlı son gelişmelere yer verecek şekilde güncelleme yapılması önemlidir.

Dünya genelinde son yıllarda görülen ekonomik dalgalanmalar diğer birçok sektörü etkilediği gibi süt sektörünü de etkilemiştir. Ülkemizde 2018 yılı itibariyle Dolar ve Euronun Türk Lirası karşısında değer kazanması ile birlikte yem, mazot, ambalaj malzemesi, üretimde kullanılan alet ve ekipman ham maddeleri, elektrik gibi ithalata bağımlı madde ve malzemelerdeki artış süt sektörünü olumsuz yönde etkilemeye devam etmektedir. Ekonomik motivasyonlu tağşişe en savunmasız olan yedi gıdadan biri olan sütte tağşiş; tipik olarak hacmi arttırarak, düşük kaliteyi maskeleyerek veya sütteki doğal maddeleri ekonomik kazanç için ucuz, düşük kaliteli ve bazen tehlikeli ürünler ile değiştirerek yapılabilmektedir (Moore, Spink & Lipp, 2012). Süte olan talebi karşılamak, ham madde ve malzemede meydana gelen maliyet artışını düşürmek ve daha fazla kar etmek amacıyla üreticiler süt üretiminde çeşitli hilelere başvurabilir. Ayrıca resmi makamlarca yapılan denetim mekanizmalarının yetersizliği üreticilerin hilelere başvurmasında önemli rol oynar.

Sütte en yaygın ve basit uygulanabilen tağşiş çeşidi olan su eklenmesi, sütün sağım aşamasından ürün haline gelene kadar olan tüm aşamalarda kolay bir şekilde uygulanabilir. Süt toplama merkezlerinden ya da çiftliklerden süt alınırken yapılan sözleşmeler ile süt işletmeleri; sütün kalitesine göre ödeme yaptıkları için süte su katılmasını titizlikle kontrol etmektedirler. Ancak sütün işletmeye alındıktan sonraki aşamalarında süte su veya yasal olmayan herhangi bir madde ilavesi tamamen işletmecinin elindedir. İşletmeye gelen çiğ sütün protein, yağ, kuru madde gibi değerleri değişken olabileceği için standart bir ürün elde etmek amacıyla mevzuatta belirtilen değerlere uygun olacak şekilde işletmelerin süte su katabileceği düşünülmektedir. Ancak eklenen su ayarlanamadığı zaman bu kez mevzuat değerlerini sağlamak amacıyla

su ile birlikte süt bileşenlerini içeren toz ürünlerin de (süt tozu, permeat tozu, peynir altı suyu tozu vb) süte eklenebileceği öngörülmektedir. Çiğ sütün, ucuz süt tozu/peynir altı suyu tozu içeren yeniden yapılandırılmış/sentetik/rekonstitüye süt ile karıştırılması da sık rastlanılan ve son yıllarda üzerine odaklanılan bir durumdur. Sütün süt tozu ile karıştırılması, toplam katı madde (protein, kalsiyum, laktoz ve diğer bileşenler) içeriğini arttırmak için yapılır (Morin ve Lees, 2018; De La Fuente ve Juárez, 2005). Peynir altı suyu /peynir altı suyu tozu sıvı sütün içine eklendiğinde yağsız sütü andıran bir yapı ve aroma sağlamasının yanında hacmi ve protein içeriğini arttıran çok ucuz peynir üretim yan ürünüdür. Süte peynir altı suyu tozu ilavesi, sütte doğal olarak bulunmayan proteinleri barındıracağından alerjen riski taşıyabilir. Ayrıca süte su, süt tozu ve peynir altı suyu gibi bileşenlerin eklenmesi en basit haliyle tüketiciyi yanıltmak olarak nitelendirilebilir. Üreticiler ürün etiketinde beyan edilen özelliklere sahip ürün üretmekle yükümlüdür. Tüketiciler içme sütü olduğu etiketinde beyan edilen bir ürün satın aldıklarında, belirtilen ürün için fiyat ödemektedirler. İçme sütü olduğu beyan edilen üründe su ve/veya süt tozu, peynir altı suyu tozunun su ile birlikte ürüne ilavesi ile hile yapılmış ürün satın aldığında tüketici yanıltılmış olur. Tağşişli süt tüketiciyi ekonomik olarak zarara uğratmanın yanında tüketicinin sağlığını etkileyecek riskler barındırır.

Bu çalışmanın amacı UHT süte su ve süt tozu eklenerek yapılan tağşişi tespit etmektir. Bu amaçla laboratuvar ortamında çiğ süte belirli oranlarda su ve süt tozu eklenmesi ardından ısıl işlem uygulanması ile tağşişli süt üretilecek, aynı zamanda marketlerden Türkiye'de üretilmiş UHT sütler satın alınacaktır. Referans yöntemler kullanılarak, süte su katılıp katılmadığını tespit etmek için donma noktası tayini, süt tozunu tespit etmek amacıyla kaktuloz ve furosin miktarı analizleri yapılacaktır. Marketlerde satışa sunulan UHT sütlerden elde edilen sonuçlar ile laboratuvar ortamında üretilen tağşişli sütlerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak UHT sütlerde tağşiş yapılıp yapılmadığının tespit edilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca, marketlerden satın alınan UHT sütlerin mevzuat şartlarını sağlayıp sağlamadığı kontrol edilecektir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Gıda Hilesi

Avrupa'da "Food Fraud" olarak isimlendirilen gıda hilesi TGK'da taklit ve tağşiş olmak üzere iki başlık altında tanımlanmıştır. Tağşiş; gıdalara temel özelliğini veren öğelerin ve besin değerlerinin tamamının/bir bölümünün mevzuata aykırı olarak çıkarılması/miktarının değiştirilmesi veya aynı değeri taşımayan başka bir maddenin, o madde yerine aynı maddeymiş gibi katılması olarak tanımlanırken taklit; ürünlerin şekil, bileşim ve nitelikleri itibarıyla yapısında bulunmayan özelliklere sahip gibi veya başka bir ürünün aynısıymış gibi gösterilmesi olarak tanımlanmıştır (Anonim, 2010).

Günümüzde önemi giderek artan bir araştırma konusu olan gıda hilesi kavramı gıdaların ekonomik kazanç sağlamak amacıyla pazarlanmasıyla birlikte ilerleyen bir tarihe sahiptir. Üzerinde Roma mührü bulunan testilerin içinde çeşitli yöntemlerde orijinal halinden farklı hale getirilip tağşişe uğratılmış şarap ve zeytinyağı bulunması gıda hileciliğin en eski kanıtlarından kabul edilmektedir (Armstrong 2009; Spink ve Moyer, 2011). Gıdalara su, boya maddesi, tatlandırıcı eklenmesiyle yapılan basit hileler eski çağlarda sadece bir bölge ya da şehre hasken, gelişen teknoloji ve ulaşım ağları ile yapılan hileler tüm ülkeye ya da dünyaya yayılabilmiştir. Yakın tarihe bakıldığında 2008 yılında Çin'de görülen melamin skandalı dikkati çekmektedir. Plastik üretiminde kullanılan melamin, Çin'de süt ve bebek maması gibi süt ürünlerinde protein oranını artırmak amacıyla kullanılmıştır (Roth, Tsay, Pullman, & Gray, 2008). Kasım 2008 verilerine göre süt ve süt ürünlerine eklenen melamin 294.000 bebeğe ve çocuğa idrar yolu taşı, akut böbrek yetmezliği teşhisi konulmasına, 50.000'den fazla bebeğin

hastaneye yatırılmasına ve altı bebeğin ölümüne neden olmuştur (EFSA, 2008). Melamin skandalından sonra 2013 yılında Avrupa'da gerçekleşen at eti skandalı ile gıda hilesi tekrar dünya çapında gündeme gelmiştir. İrlanda Gıda Güvenliği Otoritesi tarafından alınan 27 dana burger ürünün 10 tanesinde at eti, 23 tanesinde ise domuz eti tespit edilmiş, izlenebilirlik denetimi ile at eti içeren burgerlerin İrlanda ve İngiltere'de üretildiği belirlenmiştir. Gıda Standartları Ajansı (FSA) tarafından yapılan araştırmada, at DNA'sı içeren burger örneklerinin, atlarda yaygın olarak kullanılan ve insan sağlığını tehdit edilebilecek bir ilaç olan fenilbutazon içermediği bulunmuştur. İnsan sağlığını tehdit eden bir durum oluşturmasa da bu olay tüketicilerin güvenilir gıdaya ulaşmalarında bir tehdit oluşturmuştur.

2007 yılında Çin'de gerçekleşen melamin skandalı ile 2013 yılında Avrupa'da gerçekleşen at eti skandalı gibi tüketicileri olumsuz etkileyen ve medyada oldukça yer alan gıda krizlerinin ardından resmi gıda komiteleri, araştırmacılar ve gıda endüstrisi tarafından gıda sahtekarlığı (food fraud) ve gıda gerçekliği/özgünlüğü (food authenticity) kavramlarına bir araştırma alanı olarak odaklanılmaya başlanmıştır (Morin ve Lees, 2018). Yapılan bir dizi araştırma, izleme ve toplantı sonrası gıda sahtekârlığının tanımlanması, hangi başlıklar altında incelenmesi gerektiği, gıda güvenliğinin hangi aşamasında tehlike olarak nitelendirilebileceği, çoğu ülkede hukuksal olarak "suç" kavramı altında gerçekleşen gıda hileleri ile nasıl mücadele edilebileceği gibi konu ve kavramlar detaylı olarak incelenmiş ve raporlar yayımlanmıştır.

GAO (ABD Hükümeti Sorumluluk Ofisi) Şubat 2009'da deniz ürünlerinde yapılan hilelerle ilgili yayınladığı raporda, deniz ürünlerinin yanlış etiketlenmesiyle alerjen riski nedeniyle halk sağlığı sorunu yaratabileceği, aynı zamanda haksız ekonomik kazanç sağlanabileceği belirtilmiştir. Ayrıca raporda bu tip ürünlerin üretilmesi, ithal edilmesi ve dağıtılması gibi aşamalarda yetkin olan kurum ve kuruluşlarla hileleri tanımak, önlemek ve yeni stratejiler geliştirmek amacıyla veriler paylaşılmıştır (GMO Report, 2009; Spink ve Moyer, 2011). FDA (Amerika Gıda ve İlaç Dairesi) 2009 Mayıs ayında gıda (diyet takviyeleri ve hayvan yemi dahil), ilaç, tıbbi cihaz ve kozmetik üreticilerini, tüketicilerini, araştırmacıları, düzenleyici kurum ve kuruluşları, EMA'yı (Ekonomik Olarak Motive Edilmiş Tağşiş) daha iyi tahmin edip önleyebileceği yollar hakkında bir tartışmayı teşvik etmek amacıyla kamuya açık bir

toplantı düzenlemiştir. Bu toplantı sonrasında EMA "Ekonomik kazanç sağlamak amacıyla ürünün görünen değerini artırmak veya maliyeti düşürerek üründeki bir maddenin kasıtlı olarak çıkarılması ya da ikame edilmesi şeklinde gerçekleşen hile" olarak tanımlanmıştır (Manning ve Soon, 2016; Lutter 2009; Spink vd, 2019). Süpermarket İmalatçıları Birliği (GMA) 2010 yılında yayınladığı raporda dünya çapında ticari olarak satışa sunulan gıdaların yaklaşık % 10'unu etkilediği tahmin edilen gıda hilelerinin yıllık 10 ila 15 milyon dolar arasında ekonomik kayba neden olduğu açıklamıştır (Johnson, 2014). 2009 yılında Amerika'da 9 kişinin ölümü ve 700 kişinin hastalanmasına neden olan yer fıstığı ve yer fıstığı kullanılan toplam 3912 çeşit ürünün geri çağrılması ile sonuçlanan Salmonella salgını ile ilgili yapılan soruşturmada gıda hilesi ile ilgili suçlamalar yer almıştır (Johnson, 2014). Michigan Eyalet Üniversitesi ve Minnesota Üniversitesinde gıda hileleri ile ilgili kapsamlı çalışmalar yapılmış, kar amacı gütmeyen bilimsel bir kuruluş olan Amerika Birleşik Devletleri Farmakopesi (USP) araştırmacıları ile Michigan Üniversitesindeki araştırmacılar tarafından 'gıda hilesi' veri tabanı oluşturulmuştur. Bu veri tabanı 1980 ila 2010 yılları arasında bilimsel makalelerin yanı sıra medyada kamuya açık şekilde yer alan makaleler ile işletme raporlarını incelemiş, hilelere açık gıda bileşenlerini tespit etmek ve tanımlamak amacıyla kullanılan analitik yöntemleri halka açık bir şekilde kataloglamıştır (Moore, Spink & Lipp, 2012).

Avrupa Birliği tarafından finanse edilen Karma Eylem FAIM1 (Gıda Özgünlüğü – Sorunlar ve Metodolojiler 1994-1998) isimli projede gıda araştırma enstitüleri, endüstri, gıda otoriteleri ile özel laboratuvarlardan bilim insanları bir araya gelmiş; gıda özgünlüğü ve sahtekarlığı ile ilgili sorunları ve bu sorunları tespit etmekte kullanılabilecek analitik yöntemleri araştırmış ve 1998 yılında bir el kitabı hazırlanmıştır. Daha sonra yine AB tarafından finanse edilen Food Integrity (2014-2018) isimli projede, yapılan hileler gıda gruplarına göre çeşitlendirilmiş, hileleri tespit etmek için kullanılan yöntemler detaylandırılmıştır. 2012 yılında, gıda dolandırıcılığı sorunlarını araştırmak için bir kamu-özel girişimi olan Küresel Gıda Güvenliği Girişimi'nin (GFSI) desteğiyle bir "Gıda Sahtekarlığı Düşünce Kuruluşu" kurulmuştur. Gıda sahtekarlığının azaltılmasına ilişkin, farklı türlerdeki dolandırıcılıkların bazı tanımlarını içeren bir belge yayınlanmıştır (Morin ve Lees, 2018). Authent-Net adlı başka bir Avrupa araştırma projesi ile özgünlük ve gıda sahtekarlığına ilişkin ilk fikir

birliğine dayalı terminolojiyi oluşturmak amacıyla bilim insanlarından, endüstri kuruluşlarından ve devam etmekte olan Food Integrity gibi projelerden girdi alarak GFSI tanımlamalarını genişletmiştir. Bu çalışmanın, gelecekteki uluslararası standartlaştırılmış tanımların temelini oluşturması beklenmektedir.

2013 yılında Avrupa Parlamentosu Çevre, Halk Sağlığı ve Gıda Güvenliği Komitesi dana burgerde at eti tespit edilmesi, organik olmayan yumurtaların organik etiketiyle satışa sunulması şeklinde tespit edilen gıda hilelerinin gıda ürünlerine olan güvenirliği olumsuz etkilemesi nedeniyle gıda sahtekarlığı tanımı, kapsamı, oluşumuna neden olabilecek faktörler ve olası çözümlere ulaşmak amacıyla toplanmış ve bir rapor yayınlamıştır (Europian Parliament, 2013). Gıda hilelerinin kapsamlı bir tanımının yapılması, resmi makamlarca büyük ölçüde gıda güvenliğine odaklanılarak yapılan denetimlerin gıda hilelerini de içerecek şekilde yapılması, üye devletlerin sınır ötesi soruşturmalarda gerekli koordinasyonu sağlaması, gıda hileleri ile mücadele etmeyi amaçlayan özel kuruluşların desteklenmesi ve gıda hilesi yapan işletmelere uygulanan yaptırımların artırılması ve işletmelerin ifşa edilmesi kararları alınmıştır. Avrupa Birliği ülkelerinin yanı sıra İsviçre, Norveç ve İzlanda'yı kapsayan sınır ötesi nitelikteki tarım-gıda zincirinin ihlalleri ile karşılaşılan konularda bilgi alışverişinde bulunmak, işbirliği yapmak, Resmi Kontrol Mevzuatında yer alan hususların tüm üye ülkelerde aynı şekilde uygulanmasını sağlamak amacıyla EUROPOL (Avrupa Birliği Polis Teşkilatı) ve EUROJUST (Avrupa Birliği Adli İşbirliği Birimi) kurumlarının katılımıyla Avrupa Birliği Gıda Hileciliği Ağı (European Union Food Fraud Network) kurulmuştur. Giderek yaygınlaşan gıda hilelerini tespit etmek amacıyla aylık ve yıllık numune alma kontrol planları oluşturulmakta, yeni analiz yöntemleri ile yapılan hilelerin tespitinin hızlandırılması planlanmaktadır. Avrupa Birliği DG Sante sayfasında Avrupa ülkelerinin yanı sıra diğer ülkelerde yapılan resmi otorite açıklamaları, bilimsel araştırma ve kamuya açık yayınlanan makaleler ile gıdalarda yapılan hilelerin yer aldığı aylık raporlar yayınlamaktadır (Spink, Hegarty, Fortin, Elliott & Moyer, 2019). 2018 yılında Kodeks Alimentarus Komisyonu, İran İslam Cumhuriyeti'nin başkanlık Kanada ve Avrupa Birliğinin eş başkanlık ettiği elektronik çalışma grubu; gıda bütünlüğü, gıda özgünlüğü, gıda dolandırıcılığı ve ekonomik olarak motive edilmiş tağşiş (EMA) tanımlarının yapıldığı ve bu kavramların altında yatan unsurları içeren bir rapor yayınlamıştır (Codex Alimentarius, 2018).

Gıda koruma kavramı, gıda kalitesi, gıda güvenliği, gıda sahtekârlığı ve gıda savunmasını içerir. Gıda sahtekârlığının gıda koruma kavramları arasındaki yerini anlamak için sorulması gereken ilk soru eylemin kasıtlı yapılıp yapılmadığıdır. Eylem kasıtsız olarak yapılıyorsa bir gıda güvenliği ve gıda kalitesi sorunu alanına girer, sonucunda insan sağlığını tehlikeye atabilir. Ancak eylem kasıtlı olduğunda, davranış suç olarak kabul edilebilir. Suçlunun motivasyonu insanlara zarar vermek olduğunda, eylem türü "Gıda savunması" alanına girer. Eğer yapılan eylem bilerek ve isteyerek kamuya zarar verme, tüketiciyi tehdit etme niyeti taşıyorsa ve gıdaya erişimi olmayan teröristlerde de dahil gıda zincirinin dışındaki bir kişi tarafından gerçekleştiriliyorsa bir gıda savunması olayıdır. Gıda sahtekârlığını gıda savunmasından ayıran temel ilke insan sağlığına zarar vermek amacı taşımaması, sadece ekonomik çıkar sağlamak amacıyla yapılmış olması ve genellikle gıda ürününe düzenli erişimi olan gıda zincirinde yer alan kişiler tarafından gerçekleştirilmesidir. Süt ve süt ürünlerine melamin eklenmesi olayında temel amaç ekonomik kazanç sağlamaktır, ancak uzun süreçte bir halk sağlığı sorunu haline gelmiştir. Kasıtlı olarak yapıldığı için bir suç unsuru taşır ve hukuk alanına giren bir olay haline gelir (Spink, 2019).

Özgünlük ve gıda sahtekârlığına ilişkin ilk fikir birliğine dayalı terminolojiyi oluşturmak için CWA (CEN (Avrupa Standartlar Komitesi) / CENELEC (Avrupa Elektro-Teknik Standardizasyon Komitesi Çalıştay Anlaşması) çerçevesinde başlatılan standartizasyon girişimi ile daha önce yapılan çalışmalar ve GFSI tanımları genişletilmiş ve gıda hilesi, tağşişi ve otantikliğine dair kavramların güncel son tanımını almasını sağlamıştır. Bu anlaşmaya göre gıda hilesi, “yanlış olduğu bilinen beyanlarda kasıtlı olarak bulunarak veya yapılması gereken beyanlarda bulunmayı ihmal ederek beyan edilen gıda ürünü ile gerçek gıda ürünü özellikleri arasında kasıtlı olarak uyumsuzluğa neden olma" olarak tanımlanmaktadır. Belirli özellikleri taşıdığı beyan edilen ürün gerçekten o özelliklere sahip olduğunda gıdanın otantikliğinden (özgünlüğünden) bahsedilebileceği belirtilmiştir (Morin ve Lees, 2018). Tağşiş (adulteration) ise bir gıdanın içerdiği değerli bir bileşeni gıdanın doğasında bulunmayan daha az değerli veya etkisiz bileşenlerle kasıtlı olarak değiştirilmesi şeklinde ifade edilmiştir. Kodeks komisyonunda belirtildiği gibi bu anlaşmada da EMA tağşişin bir alt kategorisi olarak değerlendirilmiştir.

GFSI, CWA tanımlarını da içerecek şekilde gıda tağşişi ile ilgili en genel tanımların yer çalışmada ikame (substitution), seyreltme (diution), mevzuata aykırı zenginleştirme (unapproved enhancement), gizleme-maskeleme (concealment), grey market (gri piyasa), taklit (conterfeit) ve yanlış etiketleme (mislabelling) olmak üzere 7 adet alt başlıkta gıda tağşişleri sınıflandırılmıştır (Spink, 2019). İkame, "bir besin maddesini, bir bileşenini veya bir gıdanın bir kısmını (genellikle yüksek değerli olanı) başka bir besin maddesi, içerik maddesi veya gıdanın bir kısmı (genellikle daha düşük değerli) ile değiştirme işlemidir". Fileto, balık turtaları gibi işlenmiş balık ürünlerinde değerli balık türlerinin düşük değerli balık türlerinin ikame edilmesi, süt proteininin hidrolize deri proteini ile ve ayçiçek yağınının mineral yağlar ile ikame edilmesi örnek verilebilir. Ülkemizde büyükbaş hayvan etinden yapılan işlenmiş et ürünlerine (sucuk, sosis vb) kanatlı eti eklenmesi ve yoğurt, peynir gibi süt ürünlerindeki süt yağının alınarak yerine bitkisel yağ eklenmesi ikame başlığına örnek olarak verilebilir. Seyreltme, “yüksek değerli sıvı bir bileşenin (çözünen) daha düşük değerli bir sıvıyla karıştırılması işlemidir”. Konsentre olmayan meyve suyuna su ilavesi, içme sütüne su, permeat ya da peyniraltı suyu eklenmesi seyreltmeye örnek olarak verilebilir. Mevzuata aykırı zenginleştirme, "kalite özelliklerini geliştirmek için gıda ürünlerine bilinmeyen ve beyan edilmemiş bileşiklerin eklenmesi işlemidir". Seyreltilmiş sütteki nitrojen içeriğini arttırmak amacıyla süt ile süt ürünlerinde melamin eklenmesi ve baharatlarda Sudan boyaları gibi izinsiz katkı maddelerinin kullanılması bu kategoriye girer. Gizleme (maskeleme), “düşük kaliteli gıda bileşenlerini veya ürünlerini maskeleme işlemidir”. Kümes hayvanlarına hastalığı gizlemek için hormon enjekte etmek ve eti karbonmonoksit ile işlemek buna örnektir. Ülkemizde son tüketim tarihi geçmiş krema, tereyağı, krem peynir ve kaşar peyniri gibi ürünlerin eritme tuzları olarak bilinen emülsifiye edici ajanlarla yüksek sıcaklık ve basınç altında işleme tabi tutularak yeni bir ürün halinde eritme peyniri olarak satışa sunulması maskelemeye çok uygun bir örnek oluşturur. Gri piyasa terimi; belirlenmiş kotada üretilmesi gereken ürünün kotayı aşacak şekilde izinsiz üretilmesi, coğrafi işarete sahip olan bir ürünün o coğrafi alan dışında bir bölgede üretilmesi, bir ürünün yasadışı bir şekilde farklı ülkelere geçirilmesi ve satılmasını kapsar. Taklit; Fikri Mülkiyet Hakları (Intellectual Property Rights) ihlalinin söz konusu olduğu bir durumdur. Ekonomik kazanç sağlamak amacıyla bir ürünün marka adını, ambalaj konseptini, işleme yöntemi veya bu unsurların birkaçının/hepsinin

kopyalanması işlemidir. Ülkemizde en sık karşılaşılan örnekleri bal, şarap ve rakı gibi ürünlerde görülür. Glukoz şurubu, renk maddeleri ve çeşitli koyulaştırıcı ajanlar kullanılarak yapılan sahte ballar, gerçek bal beyanıyla satışa sunulmaktadır. Şarap ve rakı ürünlerinde ise genellikle var olan etiket, şişe, bandrol taklit edilerek daha düşük kaliteli şarap ve rakı ürünleri kaliteli olanın yerine geçirilmektedir. Yanlış etiketleme, ekonomik kazanç için ambalaj üzerinde yanlış beyanlarda bulunma süreciyle ilgilidir ve diğer tağşiş unsurlarını da içerebilir. Çiftlik somonunu deniz somonu olarak satmak, organik olmayan ürünlerin organik olarak beyan edilmesi, son tüketim tarihi ile ilgili sonradan yapılan müdahaleler gibi örneklerde görüleceği üzere yanlış etiketleme ifadesi etikette verilen bilgilerin çarpıtıldığını belirtmek amacıyla kullanılmaktadır.

Küreselleşen dünyada bir gıda maddesinin üretilmesi, dağıtılması, satışa sunulması ve tüketiciye ulaşması aşamaları birçok karmaşık yapıyı da beraberinde getirir. Bu karmaşık yapıyı denetlemek için resmi otoriteler görevlidir ancak bir gıdanın tarladan çatala olan tüm aşamalarını denetim ile tamamen kontrol etmek neredeyse imkânsızdır. Ayrıca mevcut gıda güvenlik politikaları gıdaları olası tehlikelere karşı korumayı hedefler. Oysa gıdaların herhangi bir aşamasında yapılabilecek hile sayısı tahmin edilemeyecek kadar çok ve karmaşık bir tehlike unsurudur. Tağşiş mekanizmasının doğası gereği işletmeler resmi otoritelerden ve araştırmacılardan her zaman bir adım önde yer almaktadır. Örneğin ülkemizde özellikle yoğurt, ayran ve taze peynir gibi süt ürünlerinde ürünün ömrünü artırmak amacıyla natamisin isimli antibiyotiğin işletmeler tarafından kullanıldığı resmi otoritelerce yapılan denetimlerde tespit edilmesinin ardından bakanlık laboratuvarlarında bir dizi çalışma yapılmıştır. Sonrasında ulusal gıda kontrol planları kapsamında yaklaşık on yıldır bu ürünlerde natamisin aranması analizleri yapılmaktadır. Kontrol planları dâhilinde bu analizlerin sürekli olarak yapıldığını gören işletmeciler bu kez farklı bir koruyucu madde arayışına girmişler, sorbik ve benzoik asit türevlerini süt ve süt ürünlerinde kullanmaya başlamışlardır. Bunun üzerine bakanlık kontrol planlarında natamisin aranmasını azaltılarak bunun yerine sorbik ve benzoik asit aranmasına öncelik verilmiştir. Resmi denetimlerde sorbik ve benzoik asit tayini amacıyla numune alındığını gören işletmecilerin ürün ömrünü uzatmak amacıyla başka katkı maddeleri arayışına girdiği öngörülebilir. Bu nedenle gıda dolandırıcılığı ile ilgili yapılan çalışmaların üniversiteleri, resmi ve özel araştırma kurumlarını, tüketici hakları ve sağlığını koruma

amacıyla kurulan kurum, kuruluş ve derneklerini, işletmeleri ve laboratuvarları içerecek şekilde planlanması, bu alana yatırım yapılması ve araştırma sonuçlarının halka açık bir şekilde düzenli olarak raporlanması büyük önem taşımaktadır.

2.2. Süt Ürünlerinde Yapılan Hileler

1980 ile 2012 yılları arasında gıda hileleri ile ilgili yayınlanan bilimsel çalışmalar, kamuya açık makaleler ve medyada yer alan haberleri kaynak alarak yapılan araştırmada; süt ürünlerinin, ekonomik motivasyonlu tağşişe en savunmasız gıdalar arasında zeytinyağından sonra gelerek ikinci sırada yer aldığı görülmektedir (Moore, Spink & Lipp, 2012). Toplumun büyük kısmı tarafından tüketilmesi nedeniyle süte olan talebin yüksek olması, değerli besin ögeleri barındırması, sütün sağılması ile son ürün haline gelmesi arasında birçok aşamadan geçmesi fırsatçı üretici ya da işletmecileri hileye yönlendirebilir. Değerli olan süt bileşenlerinin (yağ ve protein) yerini daha ucuz bileşenlerle (bitkisel/hayvansal yağ ve bitkisel protein) değiştirmek, değerli olan süt türü (koyun ve keçi sütü) ile inek sütünün karıştırılması, ucuz ve kolay ulaşılması nedeniyle süt tozu ve peynir altı suyunun süt ve süt ürünlerine eklenmesi, belli bir bölgede üretilmiş sütün geleneksel yöntemlerle üretilerek sağladığı coğrafi işaret etiketinin başka coğrafyada üretilmiş ürünler için kullanılması süt ürünlerinde en sık yapılan hilelerdir (De La Fuente ve Juárez, 2005). Ayrıca sütteki toplam bakteri yükü ve somatik hücre nedeniyle oluşan düşük kaliteyi maskelemek ve sütün ömrünü artımak amacıyla hidrojen peroksit, formaldehit, sodyum hidroksit ve sodyum hipoklorit gibi koruyucu maddelerin süte eklenmesi de bir tağşiş durumudur. Süte su eklenilmesi ise sütün sağımından son ürün haline gelene kadar her aşamada yapılabilen tarihi en eski tağşiştir.

Tarım ve Orman Bakanlığının yayınladığı taklit ve tağşiş listelerine göre süt ürünleri kategorisinde en sık olarak yapılan analizler; jelatin aranması, nişasta aranması, bitkisel yağ aranması, süt yağı harici yağ aranması ve tür tayinidir. Yoğurt ve peynirde istenilen tekstür ve yapıyı sağlamak, kuru madde oranını yükseltmek amacıyla emülsifiye edici tuzlar kullanılmaktadır. Ayrıca süt ürünlerinde natamisin, sorbik ve benzoik asit gibi koruyucular kullanıldığı da bilinmektedir. Bazı peynir çeşitlerinde beyaz renk elde etmek amacıyla klorofil kullanılması, terayağı ve bazı peynir

çeşitlerinde sarı renk elde etmek amacıyla betakaroten kullanılması da sık rastlanan hileler arasında yer almaktadır.

2.2.1. Süte Su Eklenmesi

Sütte en yaygın ve basit uygulanabilen tağşiş çeşidi süte su eklemektir. Sütün üreticiler tarafından süt toplama merkezlerine taşınmasından başlayabilen su ilavesi durumu sütün taşınması ve üretici işletmeye ulaşması ve işletmede üretim aşamalarında devam edebilen bir tehlikedir. Süt toplama merkezlerinden ya da çiftliklerden süt alınırken yapılan sözleşmeler ile süt işletmeleri sütün kalitesine para verdiklerini göz önünde bulundurarak süte süt katılmasını titizlikle kontrol etmektedirler. Ancak sütün işletmeye alındıktan sonraki aşamalarında süte su veya yasal olmayan herhangi bir madde ilavesi tamamen işletmecinin elindedir.

Süte su eklenmesi GFSI tağşiş sınıflandırmasında "yüksek değerli sıvı bir bileşenin (çözünen) daha düşük değerli bir sıvıyla karıştırılması işlemidir" şeklinde tanımlanan 'seyreltme' alt başlığında yer almaktadır. Su ilavesi sadece sütün besin değerini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda kullanılan sudan gelebilecek tehlikeler nedeniyle tüketici için bir sağlık riski oluşturur (Poonia vd., 2017). İnsanlarda, kontamine su ile karıştırılmış süt tüketimi yaşlılarda mide rahatsızlıklarına ve temel diyeti süt olan bebeklerde ve çocuklarda ciddi sağlık tehlikelerine neden olabilir. Süte su eklenmesinde bir diğer unsur, tüketicilerin etikette beyan edilen süt yerine su ile karıştırılmış süt satın alması şeklinde kandırılmasıdır. Daha önce de belirtildiği üzere üreticiler etikette beyan edilen özelliklere sahip ürün üretmekle yükümlüdür. Etiket beyanını karşılamayan ürün; üretici tarafından gıda hilesi yapıldığını gösterir ve tüketici için risk oluşturur.

Hindistan, Pakistan, Çin ve Brezilya gibi nüfus yoğunluğu fazla ve gelişmekte olan ülkelerde resmi makamlarca yapılan denetim mekanizmalarının yetersizliği, süte olan talebi karşılamak ve daha fazla kar etmek amacı güden üreticileri başta süte su katmak olmak üzere çeşitli tağşişlere itmiştir. Hindistan Gıda Güvenliği ve Standartları Kurumu (FSSAI 2012) tarafından sütte yapılan tağşişler üzerine 2011 yılında yapılan ulusal araştırma süt örneklerinin yaklaşık % 70'ine su ilave edildiği sonucuna varmıştır. Bu sonucun 2009 yılında yapılan ve analize alınan süt örneklerinin tamamında % 2 ile % 20 arasında su ilave edildiğini gösteren başka bir araştırma sonucu ile uyumlu olduğu

görülmüştür (Handford, Campbell & Elliot, 2016). Pakistan'da Mirpurkhas kentinden analiz edilen 100 süt örneğinden 73'üne su ilave edildiği, kullanılan suya viskoziteyi artırmak amacıyla çamur eklenildiği ve halk sağlığını tehdit ettiği bildirilmiştir (Handfor vd., 2016).

Süte su eklendiğinde donma noktası artar; bu nedenle sütün donma noktasının belirlenmesi, eklenen suyun varlığını tespit etmek için en önemli yöntemdir. Süte eklenen yabancı suyun oranı, ISO 5764 | IDF 108: 2009 standardına göre sütün donma noktasını belirlemek için kriyoskopi ile tahmin edilebilir. Bu standart, ham sığır sütünün ısıl işlem görmüş tam yağlı, az yağlı ve yağsız büyükbaş sütünün yanı sıra çiğ küçükbaş ve keçi sütünün donma noktasının belirlenmesi için bir termistör kriyoskopu kullanarak bir referans yöntemi belirtir (ISO 5764, 2009).

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kimyada ve fizikte farklı bileşiklerin faz geçişlerini analiz etmek amacıyla kullanılır. DSC tekniğinin kullanılmasıyla, gıda gibi biyolojik bir sistemde suyun hallerinin analiz edilerek kristalizasyon (sistemden salınan enerjinin ölçümü), erime veya suyun buharlaşması (ısıtma sırasında emilen enerjinin ölçümü) gibi faz geçişleri araştırılabilir (Tomaszewska-Gras, 2012). Çeşitli gıdaların donma noktasının belirlenmesi amacıyla DSC ile oluşturulan soğutma eğrileri kullanılmıştır (Chen, Chen & Free, 1996; Rahman, Kasapis, Guizani & Al-Amri, 2003). Ayrıca DSC tekniği son yıllarda gıda bileşenlerini araştırmak ve tağşişi tespit etmek amacıyla kullanılmaktadır (Herman-Lara vd., 2017; Farah, Silva, Cruz & Calado, 2018). Aynı anda hem donma noktasını elde etme hem de süte eklenen tağşiş maddelerinin sütün faz geçişlerinde meydana getirebileceği değişiklikleri görmeyi sağlaması nedeniyle DCS tekniği sütlerin donma noktasını tayin etmek amacıyla kullanılacaktır.

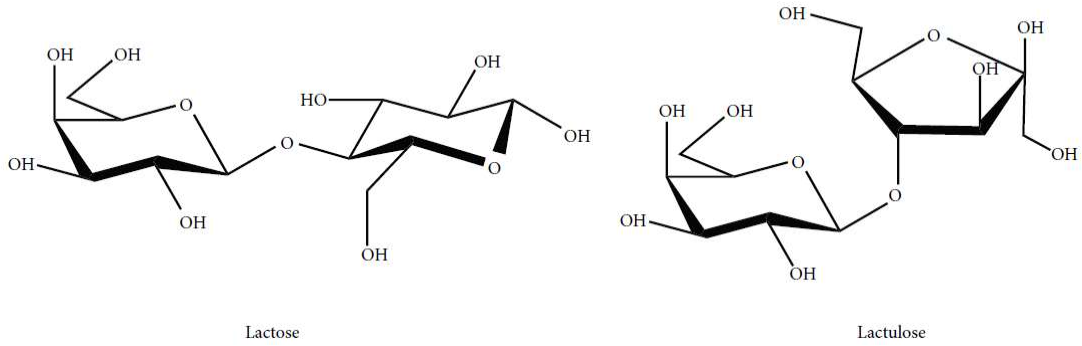
2.2.2. Süte Süt Tozu Eklenmesi

Taze sütün, süte göre daha ucuz olan süt tozu/peynir altı suyu tozu içeren yeniden yapılandırılmış/sentetik/rekonstitüye süt ile karıştırılması sık rastlanılan ve son yıllarda üzerine odaklanılan bir durumdur. Yağsız süt tozu düşük yağ içeriği (0,8 g/100 g), yüksek laktoz içeriği (52 g/100 g), yüksek besin değeri ve yüksek kaliteli hayvansal protein kaynağı (36 g/100 g) ile karakterizedir. Sütün süt tozu ile karıştırılması, toplam katı madde (protein, kalsiyum, laktoz ve diğer bileşenler) içeriğini arttırmak için yapılır

(Morin ve Lees, 2018; De La Fuente ve Juárez, 2005). Ancak süt tozu bu amaçlarla direkt olarak süte eklenmez, süte su karıştırılmasından kaynaklanan toplam katı madde içeriği düşüklüğünü maskelemek amacıyla kullanılır.

Çiğ sütün mikrobiyal ya da kimyasal bozunmaya uğramasını engellemek ve ömrünü artırmak amacıyla yapılan ısıl işlemlerden biri olan UHT işlemi sırasında uygulanan yüksek sıcaklıktan ötürü sütte geri dönüşü olmayan bir takım biyokimyasal değişiklikler olabilir ve bu değişiklikler uygulanan ısıl işlemin değerlendirilmesi hakkında fikir verebilir. Isıl işlem, hijyenik güvenlik ve uzun raf ömrü gibi istenen sonuçları karşılamalı ancak besin değerinin azalması (yüksek ısıl işlem sebebiyle) gibi istenmeyen sonuçlara neden olmamalıdır. Süte uygulanan ısıl işlemi değerlendirmek amacıyla whey proteinleri ve enzimler gibi ısıya duyarlı bileşenlerin bozunması, denatürasyonu ve inaktivasyonu (tip 1 göstergeleri) kullanılabileceği gibi laktuloz ve Mailard reaksiyon ürünleri gibi yeni maddelerin oluşumu (tip 2 göstergeleri) kullanılabilir (Mortier, Braekman, Cartuyvels, Van Renterghem & De Block, 2000). Tip 1 göstergeleri düşük ısının değerlendirilmesi için uygun araçlar iken tip 2 göstergeleri UHT ve sterilizasyon gibi daha yüksek ısıl işlemlerin değerlendirilmesi için uygundur (Boitz ve Mayer, 2017).

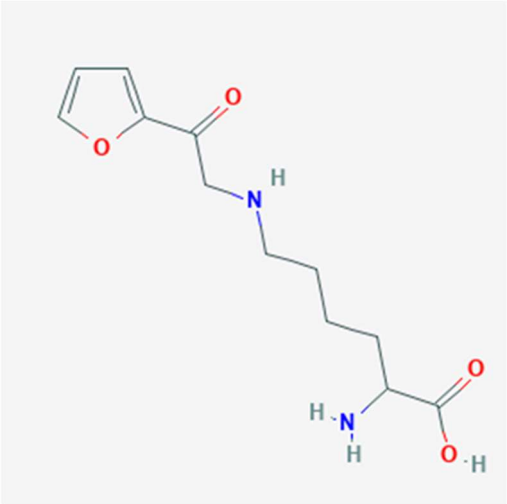
Sütün ana bileşenlerinden biri olan laktoz; süt ya da süt ürünlerinin ısıtılması sırasında Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein reaksiyonu ile izomerizasyona uğrar ve laktuloz (4-0-B-D-galaktopiranosil-D-fruktofuranoz) meydana gelir (Elliot, Dhakal, Datta & Deeth, 2003). Bu reaksiyonun kazeinin serbest amino grupları tarafından katalize edildiği düşünülmektedir (Elliot vd, 2003) ancak karbonhidratlar ve tuzların varlığı da izomerizasyonun ilerlemesini etkileyebilmektedir (Manzi ve Pizzoferrato, 2013). Laktoz ve laktulozun kimyasal yapısı Şekil 2. 1.'de gösterilmiştir (Şekil 1. 1. , Silveira vd., 2015).



Şekil 2. 1. Laktoz ve Laktulozun Kimyasal Yapısı (Silveira vd., 2015)

Laktuloz, çiğ sütte bulunmaz ve ısıl işlem sonucu laktozun epimerizasyonu ile oluşur. İzomerizasyonun derecesi zaman ve sıcaklık ile ilişkilidir ve bu nedenle ısıl işlemin şiddetini değerlendirmek için kullanılabilir. Termizasyon, pastörizasyon veya mikrofiltrasyon gibi hafif ısıl işlemler laktoz izomerizasyonunu artırmaz (De Block, Merchiers, Van Renterghem & Moermans, 1996; Mortier vd., 2000). Uluslararası Süt Ürünleri Federasyonu tarafından laktuloz miktarı UHT süt için geçerli bir ısı göstergesi olarak önerilmiştir (IDF, 1998). Bilimsel literatürde UHT ve şişe içi sterilize süt, süt tozu ve püskürtülerek kurutulmuş sütte, işlemin şiddetiyle doğru orantılı bir miktarda laktuloz bulunduğu bildirilmektedir (Manzi ve Pizzoferrato, 2013; Mortier vd., 2000; Rao, Singh, Sharma & Arora, 2021).

Süt, yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında amin grupları ile laktozun reaksiyonu nedeniyle furosin ve hidroksimetilfurfural gibi Mailard reaksiyon bileşikleri oluşur. Mailard reaksiyonu sırasında ısıl işlemin etkisiyle lisinin ε-amino asit grubu ile laktoz etkileşime girerek lactulozlisin (ε-N-(deoksi-1-D-laktulosil)-L-lisin) oluşturur. Laktulozlisinin asit hidrolizi ile ikincil aminoasit olan furozin (ε-N-2-furometil-L-lisin) açığa çıkar (Erbersdobler, Dehn, Nangpal & Reuter, 1987; Resmini, Pellegrino & Battelli, 1990). Furozin, lizinin ε-amino gruplarının sırasıyla glikoz, laktoz ve maltoz ile reaksiyonuyla üretilen Amadori bileşiği fruktosil-lizin, laktulosillisin ve maltulosil-lisinin asit hidrolizi sırasında oluşan bir amino asittir. Furosinin kimyasal yapısı Şekil 2. 2.'de gösterilmiştir. Sütte oluşan furosin miktarı uygulanan ısıl işlemin termal yoğunluğuyla (özellikle 120 °C'nin üstünde) orantılı olarak artar (Boitz ve Mayer, 2015). Yüksek pastörize sütte tespit edilen furosin içeriğinin pastörize sütte tespit edilenden 7 kat fazla olduğu görülmüştür (Lan, Wang, Shen, Zheng & Sun, 2010).



Şekil 2. 2. Furosinin Kimyasal Yapısı

Gerçekleşen Maillard reaksiyonunun uygulanan ısıl işlem süre ve sıcaklığına bağlı olmasının yanında ürününün nem içeriğine ve bileşimine de bağlı olması nedeniyle yapılan çalışmalarda yağsız süt tozunda tespit edilen furosin miktarının UHT sütlerde tespit edilen furosin miktarından yüksek olduğu görülmüştür (Resmini ve Pellegrino 1994; Renterghem ve De Block, 1996). Laktozun izomerizasyonu, sütün ısıl işlemi sırasında baskın olan reaksiyondur ancak Maillard reaksiyonu yeniden yapılandırılmış/rekonstitüye sütün saklanması sırasında laktoz izomerizasyonundan daha belirgindir (Resmini ve Pellegrino, 1994; Hong ve Kim, 2012). UHT sütün laktuloz miktarının yağsız süt tozuna göre oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu nedenlerle süt tozunun Laktuloz/Furosin oranı içme sütlerine (pastörize, UHT vs) göre oldukça düşüktür. Çiğ süte ısıl işlem uygulanarak elde edilen UHT süt ile çiğ süte su ve süt tozu eklenerek üretilen tağşiş yapılmış UHT süt arasında laktuloz ve furosin miktarlarının farklı olduğu tespit edilmiştir. Laktuloz/Furosin oranının, sütün ısıl işleminin değerlendirilmesinde kullanılan termal endeks olarak kullanılabileceğinin yanında süte eklenen rekonstitüye süt varlığını (süt tozunun su ile seyreltilmesi ile elde edilen ürün) tanımlamak için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Cho, Hong & Kim, 2012; Mortier vd., 2010; Pellegrino, De Noni & Resmini, 1995). Literatürde sadece furosin miktarları değerlendirilerek sütte rekonstitüye süt varlığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak UHT işleminde değişen zaman ve sıcaklık limitleri ile oluşan furozin miktarı çok geniş bir aralığı kapsadığı için bunun yerine ısıl işlem sırasında Arrhenius kinetiğini takip ederek oluşan laktuloz ve furosinin eş zamanlı tayini ile

aralarındaki kolerasyondan faydalınarak UHT sütte rekonstitüye süt varlığının daha iyi tespit edilebileceği düşünülmüştür (Montilla, Calvo, Santa-María, Corzo & Olano, 1995).

Çiğ süte, süt tozu ve diğer tağşiş maddeleri eklenerek oluşturulabilen sentetik süt varlığını belirlemek amacıyla HPLC ile Furosin miktarını ölçmek literatürde kullanılan yöntemlerden biridir. Ayrıca hidroksimetilfurfuralın Kolorimetry, RP (ters faz) HPLC/UV (Ultraviyole-Görünür Spektroskopi) ile tayini de süt tozu varlığı için kullanılabilir (Gheisari, Mazkour, Shekarforoush & Keshavarzi, 2018). HPLC-UV ayrıca Çin Tarım Bakanlığı (Çin standardı NY / T 939-2016) tarafından pastörize veya UHT sütüne sulandırılmış süt ilave edilmesini tespit etmek için kullanılan furosin ve laktulozun saptanması için önerilen tekniktir (Liu vd., 2020). Furosinin tespit edilmesi amacıyla Kılcal Elektroforez (Tirelli, 1998), Ön-Yüz (Front-Face) Floresans Spektroskopisi (Kulmyrzaev and Dufour, 2002), Tandem Kütle Spektroskopisi (Troise, Fiore, Wiltafsky & Fogliano, 2015) ve UHPLC (Schmidt, Boitz & Mayer, 2017) kullanılmıştır. Bununla birlikte, en yerleşik yöntem, süt numunesinin HCI ile hidrolizini takiben bir katı faz ekstraksiyonu ve son olarak, 280 nm'de UV saptaması kullanılarak bir iyon çifti HPLC sistemi ile tespitini içerir (ISO 18329, 2004). Kızılötesi Fourier Transform Spektroskopisi (Pappas, Sakkas, Moschopoulou & Moatsou, 2015), Kapiler Zon Elekroforezi (Oliveira Neves & Oliveira, 2020), LC-MS/MS (Liu vd., 2020) laktuloz miktarını tespit etmek amacıyla kullanılmıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC-UV) ile ultra-ısıl işlemle (UHT) sterilize edilen sütü pastörize edilmiş sütten ayırmak için ısıl işlem görmüş sütte laktuloz miktarını tespit etmek amacıyla ISO 11868 | IDF 108: 2009 standardı gereği kullanılmaktadır (ISO 11868, 2007). Daha önce belirtildiği gibi Çin Tarım Bakanlığı da UHT sütüne eklenmiş süt tozunu tespit etmek amacıyla laktuloz ve furosin miktarlarını HPLC-UV cihazının kullanılmasını önermektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL - METOT

3.1. Laktuloz ve Furosin Miktarının Belirlenmesi

3.1.1. Süt Örneklerinin Temini ve Tağşişli Sütlerin Hazırlanması

Protein oranı % 35 (m/m) olan ve yerel bir işletmeden temin edilen süt tozuna distile su eklenerek % 10 kuru madde içerecek şekilde bir rekonstitüye süt (R) hazırlanmıştır. Edirne'de faaliyet gösteren yerel bir işletmeden alınan çiğ süte % 10, % 20 ve % 30 oranında rekonstitüye süt eklenerek tağşişli sütler elde edilmiştir. Tağşişli sütler içerdikleri çiğ süt (ÇS) ve rekonstitüye süt (R) oranı ile isimlendirilmiştir. % 90 ÇS % 10 R olarak isimlendirilen tağşişli süt; % 90 çiğ süt, %10 rekonstitüye süt içermektedir. Çiğ süt ve tağşişli süt örnekleri 121°C'de 1 dakika ısıl işleme tabi tutulmuştur. Farklı şehirlerde üretilen ve farklı markalara sahip 15 adet UHT süt Edirne'de bulunan çeşitli marketlerden temin edilmiştir.

3.1.2. Laktuloz Miktarının Belirlenmesi

Süt örneklerinin laktuloz içeriği Manzi ve Pizzoferrato (2013) tarafından önerilen yönteme göre belirlenmiştir. 3,6 g potasyum hekzesiyanoferrat 100 ml ultra saf suda çözündürülerek karez 1 çözeltisi; 7,2 g çinko asetat (Merck, Almanya) 100 ml ultra saf suda çözündürülerek karez 2 çözeltisi hazırlanmıştır. 2.5 g süt örneği 50 mL'lik falkon santrifüj tüplerinde tartılıp 15 mL sıcak su (40 °C) içinde çözdürülmüştür. Sırasıyla 2,5 ml Karez 1 ve 2,5 mL Karez 2 çözeltisi ilave edilmesinin ardından karıştılan ekstrakt distile su ile 25 mL'e tamamlanmıştır. 15 dakika 45 °C ultrasonik su banyosunda bekletildikten sonra yağ ve proteinin çökelmesini sağlamak amacıyla 5000 RPM 10

dakika santrifüj işlemi uygulanan ekstrakt, kaba filtre kağıdından süzülmüştür. Süzüntü daha sonra 0.45 um'lik bir filtreden geçirilmiş ve elde edilen berrak süzüntü HPLC sistemine verilmek üzere viale alınmıştır. HPLC çalışma koşulları aşağıda belirtilmiştir.

• Enjeksiyon hacmi: 20 µl

• Kolon: MetaCarb Ca Plus Column 300*7,8 mm (Agilent Technologies)

• Dedektör: Refraktif İndeks

•Akış Hızı: 0,5 mL/min

• Kolon sıcaklığı: 50 °C

• Mobil faz: Ultra Saf Su

Laktuloz stok çözeltisi 100 mg/mL laktuloz standartının ultra saf su içinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Daha sonra stok çözeltisinin ultra saf su ile seyreltilmesi ile sırasıyla 0,1, 1, 2,5, 5 ve 10 mg/mL laktuloz içeren standart çözeltiler kalibrasyon eğrisinde kullanılmak amacıyla hazırlanmıştır.

Süt örneklerindeki laktuloz miktarları, laktuloz standardı hazırlanarak oluşturulan standart kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak hesaplanmıştır. LOD (Limit of Detection; Tespit Limiti) değeri altında olan değerler analiz sonuçlarının yer aldığı çizelgelerde "<LOD" şeklinde ifade edilmiştir.

3.1.3. Furosin Miktarının Belirlenmesi

Süt örneklerinde furosin içeriği IDF 193 standardı ve Chen vd (2020) tarafından önerilen yönteme göre belirlenmiştir. Hidroklorik asit (% 37, Merck) ile distile su aşağıda belirtilen oranlarda karıştırılıp HCl I ve HCl II çözeltileri hazırlanmıştır.

• HCl I çözeltisi (10,6 mol/L) : 8 hacim HCl ile 1 hacim distile su

• HCl II çözeltisi (3,0 mol/L) : 1 hacim HCl ile 3 hacim distile su

Vida kapaklı vial içine 2 mL süt ve 6 mL HCl I çözeltisi eklendikten sonra karıştırılıp 2 dakika boyunca azot ile muamele edilmiştir. Ağızları sıkıca kapatılan vialler 110 °C'e ayarlanmış etüvde yaklaşık 20 saat hidrolize edilmiştir. Soğutulan hidrolizat kaba filtreden geçirilmiştir. 1 mL süzüntü 5 mL amonyum asetat (6 g/L) ile

seyreltilerek 0.22 µm filtreden geçirilerek HPLC sistemine verilmek üzere viale alınmıştır. HPLC çalışma koşulları aşağıda belirtilmiştir.

• Kolon: SCX Polymer-Box, 50*3ml tubes, 60 mg Zorbax Eclipse Plus C18 4,6*100 mm, 3,5 µm

• Dedektör: UV dedektör

• Dalga Boyu: 280 nm

• Enjeksiyon hacmi: 2,0 µL

• Akış hızı: 0.40 mL/min

• Kolon sıcaklığı: 40 °C

• Mobil faz: Trifloroasetik Asit (%1)

Furosin stok çözeltisi (0,2 mg/mL) furosin standartının (Biosynth, Slovakya) HCl II çözeltisi içinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Daha sonra stok çözeltisinin HCl II çözeltisi ile seyreltilmesi ile sırasıyla 0,00004, 0,002, 0,004 ve 0,02 mg/mL furosin içeren standart çözeltiler kalibrasyon eğrisinde kullanılmak amacıyla hazırlanmıştır.

Süt örneklerindeki furosin miktarları, furosin standartı hazırlanarak oluşturulan standart kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak hesaplanmıştır (mg/L). Furosin miktarını mg/100 g protein cinsinden hesaplamak amacıyla daha önce belirlenen protein oranları kullanılmıştır. LOD (Limit of Detection; Tespit Limiti) değeri altında olan değerler analiz sonuçlarının yer aldığı çizelgelerde "<LOD" şeklinde ifade edilmiştir.

3.2. Protein, Yağ ve Yağsız Kuru Madde Miktarlarının Belirlenmesi

Çiğ süt, Edirne'de faaliyet gösteren yerel bir işletmeden alınmıştır. Farklı şehirlerde üretilen ve farklı markalara sahip 15 adet UHT süt Edirne'de bulunan çeşitli marketlerden temin edilmiştir. Sütler 1'den 15'e kadar numaralandırılmıştır.

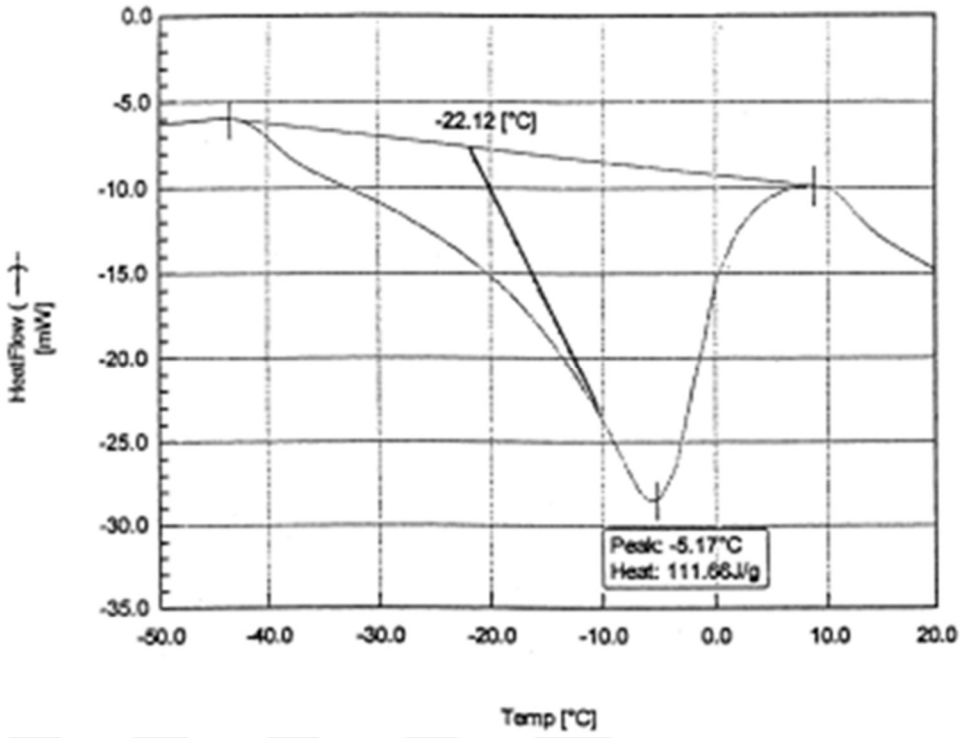
Süt örneklerindeki protein oranı, (g/100 mL süt) yaklaşık 150 mg tartılan süt örneğinin protein cihazında (Gerhardt, Dumatherm 7720) analiziyle elde edilmiştir. Cihaz numunelerin saf oksijenle yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 900 °C) yakılması ile açığa çıkan azotun termal kondüktivite yardımı ile ölçülmesi ve protein faktörü ile çarpılarak % protein olarak ifade edilmesi prensibi ile sonuç vermektedir.

Süt örneklerindeki yağ miktarı (g/100 mL süt) Gerber yöntemi ile tespit edilmiştir. Sülfirik asitle proteinin parçalanmasından sonra yağın ayrılarak berraklaştırılması ve yağ miktarının bütirometre çizgilerinden doğrudan okunması ile yağ miktarı belirlenmiştir.

Yağsız kuru madde 3,5-4 g süt örneğinin belirli bir sıcaklıktaki etüvde (107 °C) 1 saat kurutulmasının ardından ölçülen kütlesinin kurutulmadan önce ölçülen kütlesine oranlanması ve yağ miktarının bu değerden çıkarılması ile elde edilmiştir.

3.3. Donma Noktasının Belirlenmesi

Donma noktası ve entalpi değerleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile ölçülmüştür (Mettler Toledo DSC 1, Mettler-Toledo International Inc., Zurih, İsviçre). Yaklaşık 20 mg örnek alüminyum krozelere tartılarak hermetetik olarak kapatılmış ve üzerine delik açılarak cihaza yerleştirilmiştir. Referans olarak özdeş boş bir alüminyum kroze, taşıyıcı gaz olarak 20 mL/dak akış hızında azot kullanılmıştır. Cihaz İndiyum kullanılarak kalibre edilmiştir (Tm=156,60 °C, ΔH=28,45 J/g). Numunelerin 10 °C/dak hızda -40 °C'e soğutulduktan sonra 10 dakika sabit sıcaklıkta dengeye gelmesi sağlanmış ve ardından numuneler 20 °C'e ısıtılmıştır. DSC yazılımında erime endotermi aracılığıyla Bai, Rahman, Perera, Smith ve Melton (2001) tarafından tarif edildiği üzere pik başlangıç ve bitiş noktaları, teğet ve taban çizgisinin erime pikinin sol tarafına kesişmesiyle elde edilen erime başlangıcını (donma noktası) belirlemek için kullanılmıştır (Bai, Rahman, Perera, Smith & Melton, 2001). Bahsedilen çalışmada elma dilimlerinin donma noktasının belirlendiği DSC termogramı Şekil 3. 1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 1. Elma dilimlerinin donma noktasını belirlemek için tipik DSC termogramı

3.4. İstatiksel Değerlendirme

Tez çalışmasında analizi yapılan tüm örnekler üç tekrarlı olarak çalışılmıştır. Üç tekrarlı ölçümün ortalama değerleri ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Elde edilen veriler SPSS paket programı kullanılarak istatiksel olarak değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Protein, Yağ ve Kuru Madde Miktarları

Belirlenen yöntemlerle on beş farklı markada UHT süt numunesinden elde edilen protein, yağ ve kuru madde sonuçları ile ürünlerin etiketlerinde beyan edilen değerler çizelge 4. 1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1. UHT Süt Örneklerinin Yağ, Protein ve Yağsız Kuru Madde Analiz Sonuçları

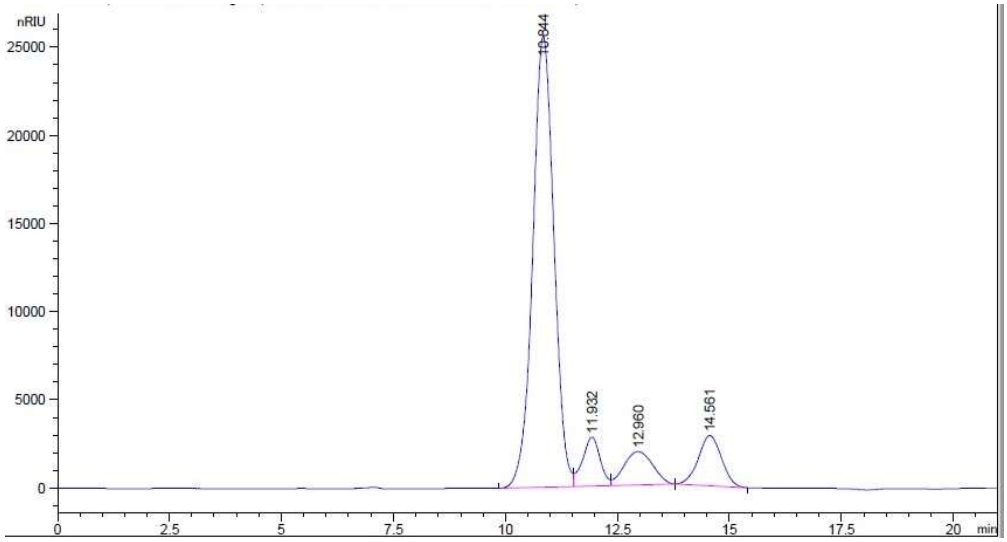
UHT süt	Yağ (bulunan) (g/100 mL süt)	Yağ (etiket) (g/100 mL süt)	Protein (bulunan) (g/100 mL süt)	Protein (etiket) (g/100 mL süt)	Yağsız kuru madde (%g/100 g süt)
1	2,6±0,10	2,5	3,4±0,05	3	7,8±0,09
2	3,2±0,09	3,5	3,4±0,06	3,1	8,4±0,11
3	3±0,08	3,1	3,4±0,05	3	8,1±0,12
4	1,5±0,09	1,5	3,6±0,04	3	8,8±0,11
5	1,5±0,08	1,5	3,7±0,05	3	9,0±0,13
6	3,3±0,12	3,3	3,4±0,07	3	8,5±0,10
7	3,2±0,10	2,5	3,3±0,03	3	8,1±0,10
8	3±0,11	3,1	3,4±0,05	3	8,5±0,12
9	3±0,08	3,3	3,3±0,04	2,9	8,2±0,10
10	1,4±0,07	1,5	3,3±0,04	2,9	8,2±0,12
11	2,8±0,11	3	3,3±0,06	2,9	8,4±0,13
12	3±0,13	3	3,3±0,05	3	8,0±0,11
13	1,5±0,10	1,5	3,2±0,05	3	8,2±0,09
14	3±0,09	3,1	3,3±0,04	3	8,5±0,12
15	2,9±0,10	3	3,6±0,03	3	8,7±0,10

TGK İçme Sütleri Tebliğine göre % protein (g/100 mL süt) en az 2,9, % yağsız kuru madde (m/m) ise en az 8,0 olmalıdır. Yağ oranı ile ilgili bir sınırlama yer almamakla birlikte etikette beyan edilen değeri karşılama zorunluluğu bulunmaktadır. 2, 3, 8, 9, 10, 11, 14 ve 15 numaralı sütlerde bulunan yağ sonuçlarının etiketteki değerden az olduğu görülmektedir. 7 numaralı örneğin yağ oranı ise etikette beyan edilenden yüksektir. Tüm süt örnekleri etiketteki değerin üstünde protein içermektedir. 1 numaralı örnek hariç diğer sütler yağsız kuru madde bakımından tebliğe uygundur.

Tağşişli süt elde etmek amacıyla yerel bir çiftlikten alınan çiğ sütün protein, yağ ve yağsız kuru madde değerleri sırasıyla 3,9, 4 ve 8 olarak hesaplanmıştır. Çiğ süte ısıl işlem uygulandığında ise kuru madde değeri 8,2'e yükselmiş, protein değeri 3,6'a düşmüştür. Ürün spesifikasyon belgesinde nem içeriği % 4, yağ içeriği en fazla 0,3 ve yağsız kuru maddede protein içeriği en az % 34 olduğu beyan edilen süt tozuna distile su eklenerek % 10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanan rekonstitüye sütün (R) protein değeri 3,6; yağsız kuru madde değeri 7,4 ve yağ değeri % 0,3 olarak bulunmuştur.

4.2. Laktuloz Miktarı

Yapılan çalışmada örneklerdeki laktuloz, laktoz, glukoz ve galaktoz miktarları HPLC ile belirlenmiştir. Şekil 4. 1.'de görüleceği gibi alıkonma süresine göre sırayla laktoz (10,844 dak), laktuloz (11,932 dak), glukoz (12,960 dak) ve galaktoz (14,561 dak) piki görülmüştür.



Şekil 4. 1. Laktoz, Laktuloz, Glukoz ve Galaktozun Alıkonma Süreleri

On beş farklı marka UHT süt numunesine ait laktuloz sonuçları (mg/L) cinsinden çizelge 4. 2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2. UHT Süt Örneklerinde Tespit Edilen Laktuloz Değerleri (mg/L)

Örnek	Laktuloz (mg/L)
1	836 ± 15,76
2	1026±16,45
3	329±16,32
4	1112±15,86
5	766±13,02
6	587±16,12
7	408±15,49
8	718±15,85
9	975±15,62
10	1050±16,40
11	637±16,28
12	1106±17,37
13	1284±12,83
14	865±13,59
15	702±17,79

Süte uygulanan ısıl işlemin göstergesi olan laktuloz miktarı, Uluslararası Süt Ürünleri Federasyonu (IDF) ve Avrupa Birliği tarafından UHT süt ile sterilize süt arasında ayrım yapabilen bir parametre olarak önerilmiştir (AB Komisyonu, 1992; IDF,

1992, 1993). UHT sütte bulunabilecek laktulozun üst limiti 600 mg/L olarak önerilmiştir. Çizelge 4. 2.'de belirtildiği üzere 15 adet UHT süt örneğinde bulunan değerler ortalama 827 mg/L olmak üzere 329-1284 mg/L arasında değişmektedir. Örneklerden sadece üçünün önerilen değer olan 600 mg/L'den düşüktür. Marconi vd. (2003) yaptığı çalışmada UHT süt için bulunan değerlerin direkt UHT için 126-233 mg/L arasında değişirken; indirekt UHT süt için 275-421 mg/L arasında değiştiği görülmüştür. Aynı çalışmada sterilize süt için bulunan laktuloz değerleri 493-1147 mg/L arasında değişmektedir. İncelenen on beş UHT süt örneğindeki laktuloz sonuçlarının sterilize sütte bulunan sonuçlarla benzerlik gösterdiği görülmektedir. Corzo, Delgado, Troyano ve Olano (1994) piyasadan alınan 11 farklı markada direkt UHT sütün laktuloz değerlerini 154-427 mg/L arasında belirlerken 20 farklı markada indirekt UHT sütün değerlerini 226-1065 mg/L olarak belirlemişlerdir. İtalya'da piyasaya sunulan on farklı UHT sütteki laktuloz değerleri 102-905 mg/kg arasında bulunmuştur (Manzi ve Pizzoferrato, 2013). Avusturya'da yapılan çalışmada 2012 yılında analiz edilen 8 adet UHT sütün laktuloz içeriği ortalama 401 mg/L bulunurken, 2015 yılından analiz edilen 13 adet UHT sütün ortalama laktuloz miktarı 317 mg/L bulunmuştur (Boitz ve Mayer, 2017). 2000 yılında Belçika'da yürütülen çalışmada UHT süt örneklerinin yaklaşık % 60'nın önerilen limit olan 600 mg/L'den daha yüksek miktarda laktuloz içerdiği bildirilmiştir (Mortier vd., 2000).

Yapılan çalışmada UHT sütlerde tespit edilen yüksek laktuloz miktarının iki nedeni olduğu düşünülmektedir. Birincisi laktuloz oluşumunun sadece ısıl işlem sırasında değil, depolama esnasında da devam etmesidir. Eliot, Datta, Amenu ve Deeth (2005) direkt UHT sütlerde ilk hafta 125 mg/L olan laktuloz değerinin oda sıcaklığında depolandığı 12. haftada 192 mg/L'ye, 24. Haftada 244 mg/L'e; direkt UHT sütlerde ilk hafta 466 mg/L olan laktuloz değerinin 12. Haftada 477 mg/L'e, 24. Haftada ise 531 mg/L'e yükseldiği sonucunu bulmuşlardır. Çalışmada bulunan laktuloz değerlerinin yüksek olmasının ikinci nedeni ise ısıl işlemin birkaç kez art arda uygulanması ya da istenenden fazla sıcaklık/süreye maruz bırakılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İndirekt UHT işlemi (143 °C/5 s) sırasında sistemden bir kez geçen sütte laktuloz miktarı 360 mg/L olarak bulunurken, sistemde % 60 devridaim yapılan sütte bu değerin 552'e çıktığı, süre sıcaklık değiştiğinde (148 °C/20 s) ise 725 mg/L'e yükseldiği görülmüştür (Cattaneo, Masotti ve Pellegrino, 2008). Yine aynı çalışmada ilk ısıl

işlemde 725 mg/L olan laktuloz değerinin ikinci ısıl işlemde 1390 mg/L, üçüncü ısıl işlemde ise 1918 mg/L'e yükseldiği tespit edilmiştir.

Hazırlanan tağşişli süt örneklerindeki laktuloz miktarları çizelgede verilmiştir. Çiğ sütte (ÇS) laktuloz tespit edilemezken, ısıl işlem uygulanmış (121 °C/60 s) sütte 1791 mg/L olarak tespit edilmiştir. Süte uygulanan ısıl işlemin etkisiyle laktozun izomerizasyonu ile meydana gelen laktuloz oluşumu, uygulanan sıcaklık/süre kombinasyonuna bağlı olarak değişir. Çiğ süte 121°C'de 60 s uygulanan ısıl işlem ile laktuloz oluştuğu tespit edilmiştir ancak literatürde aynı sıcaklık/süre kombinasyonunun uygulandığı örnek yer almadığı için karşılaştırılma yapılamamıştır.

Çizelge 4. 3. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Tespit Edilen Laktuloz Değerleri (mg/L)

Örnek	Laktuloz (mg/L)
ÇS*	<LOD
R**	282±5,92
%90Çs* %10R**	<LOD
%80Çs*%20R**	<LOD
%70Çs*%30R**	<LOD
ÇS*+Isıl İşlem***	1791±16,65
R+Isıl İşlem*****	1496±17,38
%90Çs* %10R+Isıl İşlem*****	1678±15,81
%80Çs*%20R+ Isıl İşlem*****	1754±16,92
%70Çs*%30R+Isıl İşlem*****	1895±17,08

*ÇS: Çiğ Süt; **R: Rekonstitüye süt (Süt tozuna distile su eklenerek %10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanmıştır).
***+Isıl işlem: 121 °C/60 s ısıl işlem uygulanmış
****n=3
*****<LOD: Tespit limitinden küçük (LOD=50 mg/L)

Literatürde, çiğ süte süt tozunun suda çözünmesiyle elde edilen rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz miktarının arttığı bildirilmiştir (Cho vd, 2012). Hazırlanılan tağşişli süt örneklerinde çiğ süte % 10, % 20 ve % 30 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz tespit edilememiş ancak tağşişli sütlere ısıl işlem uygulandığında rekonstitüye süt miktarı arttıkça bulunan laktuloz değerinin de arttığı görülmüştür. Cho Hong ve Kim (2012) tarafından yapılan çalışmada çiğ sütte 1,52 mg/100 mL olan laktulozun çiğ süte % 10 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde 7,21 mg/100 mL, % 20 rekonstitüye süt eklenildiğinde 10,35 mg/100 mL, % 30 rekonstitüye süt eklenildiğinde 10,57 mg/100 mL'e yükseldiği görülmüştür (Cho vd., 2012). Lan, Wang, Shen, Zheng ve Sun (2010) tarafından yapılan çalışmada, çiğ süte ve çiğ süte hacimce % 25 oranında rekonstitüye süt eklenerek elde edilen tağşişli süte farklı sıcaklıklarda (65, 75, 85, 95, 105 ve 115 °C) ısıl işlem uygulanmış ve çiğ süte rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz miktarının iki katına çıktığı (çiğ süt 4,6 mg/L; tağşişli süt 10 mg/L), ısıl işlem uygulandığında ise aradaki farkın düşük sıcaklıklarda artar iken yüksek sıcaklıklarda giderek azaldığı sonucuna varmıştır (Lan vd., 2010). Çiğ süte 115 °C ısıl işlem uygulandığında laktuloz 40,7 mg/L bulunurken tağşişli sütte bu değer 45 mg/L bulunmuştur. Kütlece % 10 süt tozu içerecek şekilde, süt tozunun su ile seyreltilmesi ile elde edilen rekonstitüye sütte laklulоz miktarı sıfıra yakınken, 110

°C'de 10 dakika ısıl işlem uygulandıktan sonra değerin 50'e yaklaştığı görülmüş ve UHT süte % 10 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz miktarı 200 mg/L, % 25 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz miktarı yaklaşık 400 mg/L olarak bulunmuş ve uygulanan ısıl işlemle bu değerlerde anlamlı bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir (Pellegrino, De Noni & Resmini, 1995).

Hazırlanılan tağşişli süt örneklerinde çiğ süte % 10, % 20 ve % 30 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz tespit edilememiş ancak tağşişli sütlere ısıl işlem uygulandığında rekonstitüye süt miktarı arttıkça bulunan laktuloz değerinin de arttığı görülmüştür. Yapılan çalışmada çiğ süte % 10, % 20 ve % 30 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde literatürün aksine Laktuloz LOD değerinin altında kaldığı için tespit edilememiştir.

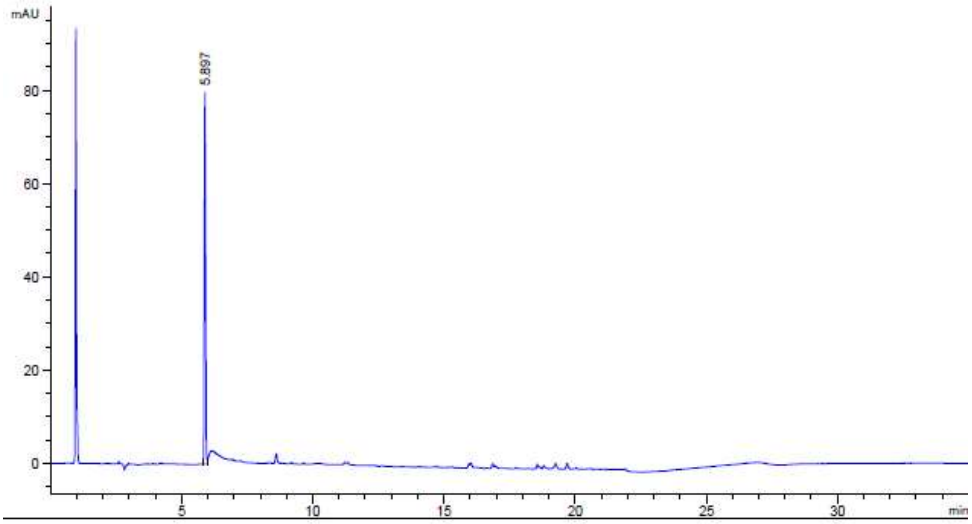
4.3. Furosin Miktarı

Furosin standart çözeltileri için elde edilen furosin alıkonma süreleri ve pik alanının sayısal değerleri Çizelge 4. 4.'te gösterilmektedir.

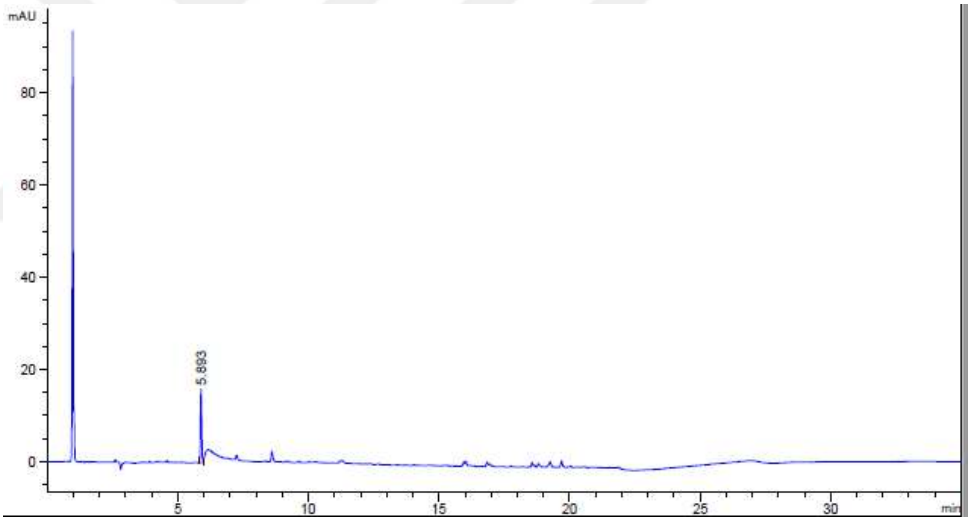
Çizelge 4. 4. Furosin Standart Çözeltilerinin HPLC Alan ve Alıkonma Süreleri

Standart	Konsantrasyon (mg/mL)	Alan	Alıkonma Süresi
1/50 std 1	0,0004	6,443±0,05	5,898
1/10 std 1	0,002	28,076±0,92	5,899
1/5 std 1	0,004	56,748±0,19	5,893
Std 1	0,02	283,611±1,02	5,897
Std 0	0,2	2977,474±35,43	5,904

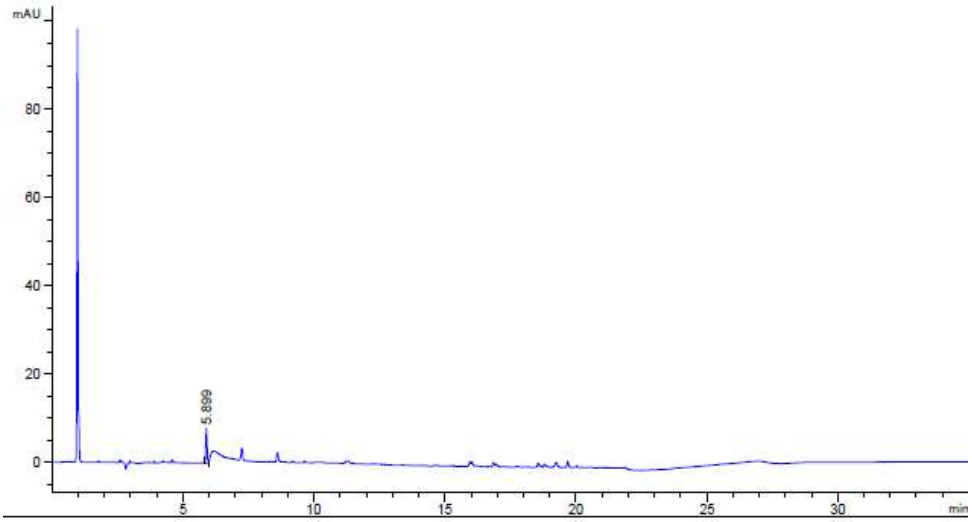
Kalibrasyon eğrisini hazırlamak için kullanılan standart çözeltilerin HPLC kromatogramı Şekil 4. 2, 4. 3. , 4. 4. ve 4. 5.'te gösterilmiştir.



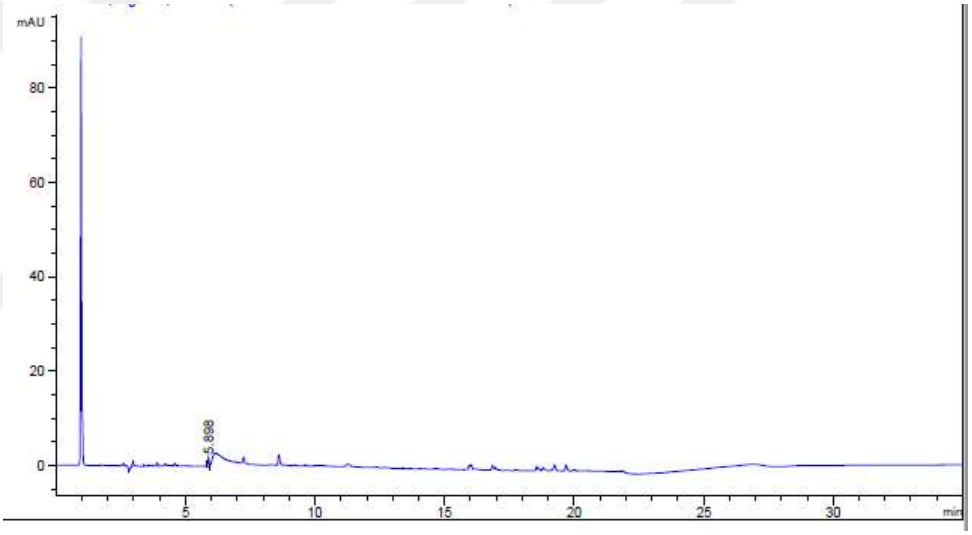
Şekil 4. 2. Standart 1'in HPLC Kromatogramı



Şekil 4. 3. Standart 1/5 'in HPLC Kromatogramı

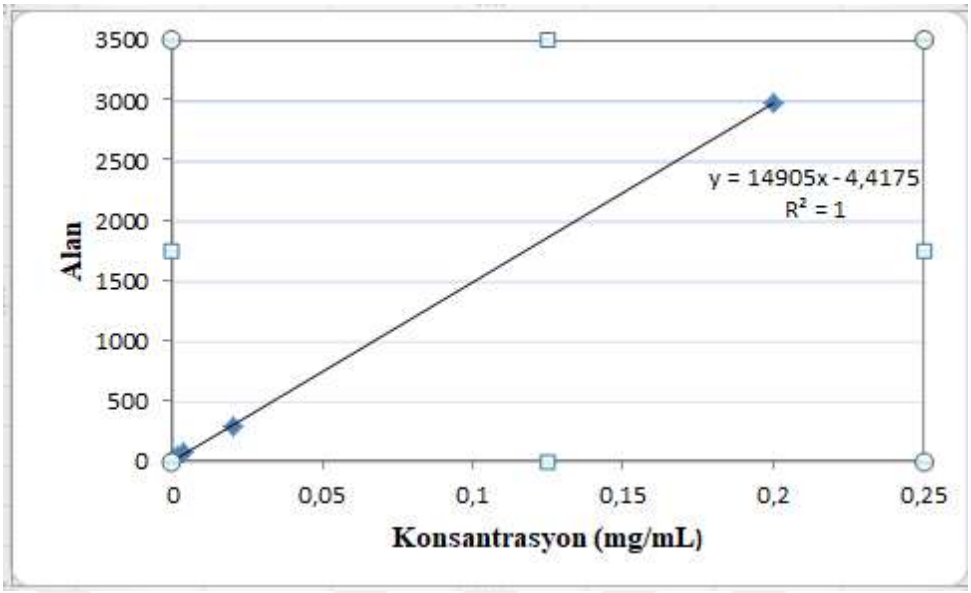


Şekil 4. 4. Standart 1/10 ’in HPLC Kromatogramı



Şekil 4. 5. Standart 1/50 ’in HPLC Kromatogramı

Standart solüsyon sonuçlarına göre hazırlanılan kalibrasyon eğrisi aşağıda Şekil 4. 6.'da verilmiştir.



Şekil 4. 6. Furosin Standart Çözelti Kalibrasyon Eğrisi

On beş farklı UHT süt örneğinde önerilen yöntem ile hesaplanan furosin sonuçları Çizelge 4. 5. ’te verilmiştir.

Çizelge 4. 5. UHT Süt Örneklerinde Tespit Edilen Furosin Değerleri

Örnek	Furosin (mg/L)	Furosin (mg/100 g protein)
1	62±1,91	180±6,33
2	94±2,03	277±6,48
3	32±1,85	95±5,96
4	84±2,45	231±7,68
5	69±2,12	185±6,56
6	44±1,95	128±6,45
7	37±1,52	112±5,68
8	58±1,93	170±7,02
9	35±1,98	104±6,84
10	72±2,08	217±7,02
11	56±1,86	169±5,73
12	76±2,52	228±5,47
13	60±2,41	186±7,21
14	70±2,18	212±6,34
15	58±1,89	160±5,84

Sütte ısıl işlemin etkisiyle oluşan ve bir Mailard reaksiyon bileşeni olan furosin değerleri literatürdeki değerlerle karşılaştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla hem mg/L

hem de mg/100 g protein cinsinden hesaplanmıştır. Değerler 100 g protein cinsinden hesaplanırken daha önce tespit edilen ve "4.1. Protein, Yağ ve Kuru Madde Miktarları" başlığı altında yer alan protein değerleri kullanılmıştır. Literatürde mg/L olarak hesaplanan furosin değerlerine sahip sütlerin içerdiği protein oranına dair veri yer almadığından mg/L olarak hesaplanan değerler mg/100 g biriminde hesaplanamamıştır. Aynı sebeple literatürde mg/100 g protein cinsinden hesaplanmış değerlere ait sütlerin protein verileri yer almadığından furosin miktarları mg/L'e çevrilememiştir. Çalışma sonucunda ulaşılan sonuçların literatürde yer alan değerlerle karşılaştırılmasının daha kolay olacağı düşünülerek her iki birimde de sonuçlar hesaplanmıştır. Piyasada satışa sunulan on beş farklı UHT sütte yapılan analizlerde furosin değerlerinin en düşük 32 mg/L, en yüksek 94 mg/L olmak üzere ortalama 60 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Corzo vd (1994) piyasadan alınan 11 farklı markada direkt UHT sütün furosin değerlerini 18-50 mg/L arasında belirlerken 20 farklı markada indirekt UHT sütün furosin değerlerini 18-85 mg/L olarak belirlemişlerdir. İspanya'da satışa sunulan 15 farklı UHT süt örneğinda furosin değerleri 15-93 mg/L ve 50-310 mg/100 g protein olarak bulunmuştur (Ferrer, Alegrıa, Courtois & Farré, 2000). Belçika'da yürütülen çalışmada furosin değeri direkt UHT sütlerde ortalama 100, indirekt UHT sütlerde ortalama 175 ve sterilize sütlerde ortalama 325 mg/100 g protein olarak bulunmuştur (Mortier vd, 2000). Avusturya'da yapılan çalışmada 2012 yılında analiz edilen 8 adet UHT sütün furosin içeriği ortalama 148 mg/100 g protein olarak bulunurken, 2015 yılından analiz edilen 13 adet UHT sütün ortalama furosin miktarı 133 mg/100 g protein olarak bulunmuştur (Boitz ve Mayer, 2017). Çalışmada bulunan sonuçlar ile literatürde yer alan çalışmalarda bulunan değerler birbirini desteklemektedir.

Hazırlanan tağşişli süt örneklerinden furosin miktarı çizelge 4. 6.'da verilmiştir. Çiğ sütte furosin tespit edilemezken çiğ süte ısıl işlem (121 °C, 60 s) uygulandığında furosin miktarı 502 mg/100 g protein olarak bulunmuştur. Laktuloz oluşumunda olduğu gibi sütün ısıtılması sırasında uygulanan ısıl işlemin süre ve sıcaklığının yanında ısıl işlemin tekrarlanıp tekrarlanmaması da oluşan furosin miktarını etkiler. Tağşişli süte laboratuvar ortamında yapılan ısıl işlemin birebir aynısı ile literatürde karşılaşılmamasıyla birlikte 150 °C, 4 s yapılan indirekt UHT işlemi sonucu oluşan furosin 61 mg/100 g protein bulunurken ısıl işlem süresi 15 saniyeye çıkarıldığında değer 206'a yükseldiği tespit edilmiştir. Ayrıca, % 60 devridaim yapan sütte (143 °C/5

s) 194 olarak tespit edilen değer, indirekt UHT (148 °C/20 s) tek ısıl işlemde 213, üçüncü ısıl işlemde 438 mg/100 g furosin olarak bulunmuştur (Cattaneo vd., 2008). Çiğ süte laboratuvar ortamında uygulanan ısıl işlemin süresinin uzun olması nedeniyle yüksek sıcaklık/kısa süre kombinasyonu uygulanan sütlere göre daha yüksek furosin değerine sahip olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 4. 6. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Tespit Edilen Furosin Değerleri

Örnek	Furosin (mg/L)	Furosin (mg/100 g protein)
ÇS*	<LOD	<LOD
R**	215±4,25	612±12,08
%90Çs* %10R**	28±1,92	77±5,62
%80Çs*%20R**	49±2,03	135±6,42
%70Çs*%30R**	73±2,12	203±7,25
Çs*+ Isıl İşlem***	182±3,28	502±10,21
R+ Isıl İşlem*****	233±3,91	661±13,04
%90Çs* %10R+ Isıl İşlem*****	176±3,55	487±12,44
%80Çs*%20R+ Isıl İşlem*****	181±3,89	502±13,01
%70Çs*%30R+ Isıl İşlem*****	193±4,37	538±15,27

*Çs: Çiğ Süt; R**: Rekonstitüye süt (Süt tozuna distile su eklenerek %10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanmıştır.)
***+Isıl işlem: 121 °C/60 s ısıl işlem uygulanmış
****n=3
*****<LOD: Tespit limitinden küçük (LOD=2 mg/L)

Çiğ süte süt tozunun suda çözünmesiyle elde edilen rekonstitüye süt eklenildiğinde furosin miktarının arttığı bildirilmiştir. Cho vd (2012) çiğ sütte 0,35 mg/100 mL olan furosinin çiğ süte % 10 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde 4,05 mg/100 mL, % 20 rekonstitüye süt eklenildiğinde 6,14 mg/100 mL, % 30 rekonstitüye süt eklenildiğinde 8,33 mg/100 mL'e yükseldiğini tespit etmişlerdir (Cho, 2012).

Lan vd (2010), çiğ süte ve çiğ süte hacimce % 25 oranında rekonstitüye süt eklenerek elde edilen tağşişli süte farklı sıcaklıklarda (65, 75, 85, 95, 105 ve 115 °C) ısıl işlem uygulamışlar ve çiğ süte rekonstitüye süt eklenildiğinde furosin miktarının yaklaşık beş katına çıktığı (çiğ süt 4,5 mg/100 g protein; tağşişli süt 26 mg/100 g protein), uygulanan ısıl işlemle sıcaklığa paralel olarak furosin miktarının arttığını tespit etmişlerdir (Lan vd., 2010). Kütlece % 10 süt tozu içerecek şekilde, süt tozunun su ile

seyreltilmesi ile elde edilen rekonstitüye sütte furosin miktarı yaklaşık 240 mg/100 g protein iken, 110 °C'de 10 dakika ısıl işlem uygulandıktan sonra değerin 2,5 katına çıktığı görülmüştür. UHT süte % 10 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde furosin miktarı 80 mg/100 g protein, % 25 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde furosin miktarı 180 mg/100 g protein olarak bulunmuş ve uygulanan ısıl işlemle bu değerlerin önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır (Pellegrino, De Noni & Resmini,1995). Liu vd (2020) tarafından yapılan çalışmada rekonstitüye süt olduğu etikette beyan edilmiş sütte furosin oranını 190 mg/100 g protein olarak bildirmiştir (Liu vd., 2020).

Hazırlanılan tağşişli süt örneklerinde % 10, % 20 ve % 30 oranında rekonstitüye süt kullanıldığında sırasıyla 77, 135 ve 203 mg/100 g protein olarak bulunan furosin değerlerinin; tağşişli sütler ısıl işlem uygulandığında yaklaşık üç katına çıktığı sonucuna varılmıştır. Çiğ süte rekonstitüye süt eklenildiği oranda furosin miktarının arttığı literatürle paralel olarak yaptığımız çalışmada da tespit edilmiştir.

4.4. Laktuloz/Furosin

Daha önce ifade edildiği üzere furosin değerlerinin literatürdeki değerlerle karşılaştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla hem mg/L hem de mg/100 g protein cinsinden hesaplanması nedeniyle Laktuloz/Furosin değerleri de aynı amaçla; hem (mg/L)/mg/L hem de (mg/L)/mg/100 g protein cinsinden hesaplanmıştır. Corzo vd (1994) piyasadan alınan 11 farklı markada direkt UHT sütün laktuloze/furosin değerlerini 6,8-13,7 arasında belirlerken 20 farklı markada indirekt UHT sütün laktuloz/furosin değerlerini 6,4-13,8 (iki değer de mg/L birimine sahip) olarak belirlemiştir. Aynı çalışmada 11 farklı yağsız süt tozunda laktuloz 23-78 mg/L, furosin 54-110 mg/L ve laktuloz/furosin oranı 0,23-1,1 arasında tespit edilmiştir. Laktuloz/Furosin UHT ve sterilize sütlerde yüksek iken yağsız süt tozunda oldukça düşüktür. Laktuloz ve furosin miktarlarını oranlarken iki değer için de mg/L birimi kullanıldığında Çizelge 4. 7.'de de görüleceği üzere çalışmada bulunan değerler ile Corzo vd (1994) tarafından bulunan değerler örtüşmektedir.

Çizelge 4. 7. UHT Süt Örneklerinde Hesaplanan Laktuloz (mg/L)/Furosin mg/L) Oranları

Örnek	Laktuloz (mg/L)	Furosin (mg/L)	Laktuloz(mg/L)/Furosin(mg/L)
1	836 ± 15,76	62±1,91	13,6
2	1026±16,45	94±2,03	10,9
3	329±16,32	32±1,85	10,2
4	1112±15,86	84±2,45	13,2
5	766±13,02	69±2,12	11,1
6	587±16,12	44±1,95	13,4
7	408±15,49	37±1,52	10,9
8	718±15,85	58±1,93	12,5
9	975±15,62	35±1,98	28,2
10	1050±16,40	72±2,08	14,7
11	637±16,28	56±1,86	11,3
12	1106±17,37	76±2,52	14,6
13	1284±12,83	60±2,41	21,3
14	865±13,59	70±2,18	12,3
15	702±17,79	58±1,89	12,1

Çiğ süte rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz ve furosin oluşumunun arttığı, furosinin artış hızının laktulozun artış hızından çok daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Çiğ süte son hacimde % 10 olacak şekilde rekonstitüye süt eklenildiğinde laktuloz içeriği beş kat artarken furosin içeriğinin on kat arttığı tespit edilmiştir (Cho, 2012). Aynı çalışmada uygulanan ısıl işlemin süresi arttığında Laktuloz/Furosin oranın azaldığı, süte eklenen rekonstitüye süt oranı arttıkça Laktuloz/Furosin oranın giderek azaldığı tespit edilmiştir.

Laktuloz/Furosin oranı ile ilgili literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırma yapmak amacıyla furosinin mg/100 g protein cinsinden yer aldığı sonuçlar aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Pellegrino ve Resmini tarafından yapılan çalışmada UHT süte % 10 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde Laktuloz/Furosin (mg/L/mg/100 g protein) oranı 2,5; % 25 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde 2,2 olarak bulunmuştur (Pellegrino, De Noni & Resmini,1995). Lan vd (2010) çalışmalarında, çiğ süte ve çiğ süte hacimce % 25 oranında rekonstitüye süt eklenerek elde edilen tağşişli sütte Laktuloz/ Furosin oranını 1 ve 0,4 olarak tespit etmişlerdir (Lan vd., 2010).

Çizelge 4. 8. UHT Süt Örneklerinde Hesaplanan Laktuloz (mg/L)/Furosin mg/100g protein) Oranları

Örnek	Laktuloz (mg/L)	Furosin (mg/100 g protein)	Laktuloz/Furosin (mg/L)/mg/100g protein
1	836 ± 15,76	180±6,33	4,6
2	1026±16,45	277±6,48	3,7
3	329±16,32	95±5,96	3,4
4	1112±15,86	231±7,68	4,8
5	766±13,02	185±6,56	4,1
6	587±16,12	128±6,45	4,6
7	408±15,49	112±5,68	3,6
8	718±15,85	170±7,02	4,2
9	975±15,62	104±6,84	9,4
10	1050±16,40	217±7,02	4,8
11	637±16,28	169±5,73	3,8
12	1106±17,37	228±5,47	4,9
13	1284±12,83	186±7,21	6,9
14	865±13,59	212±6,34	4,1
15	702±17,79	160±5,84	4,4

Çiğ süte, süt tozunun su ile seyreltilmesiyle elde edilen rekonstitüye süt katılıp katılmadığının tespiti için Çin Tarım Bakanlığı tarafından 2005 yılında yayınlanan "Pastörize ve UHT Sütte Sulandırılmış/Rekonstitüye Sütün Belirlenmesi" standardına göre furosin miktarı ile laktuloz ve furosin arasındaki ilişkiden yararlanılabileceği bildirilmiştir. Bu standarta göre pastörize sütte bulunan furosin değeri, 12 mg/100 g protein'den fazla çıkarsa o sütte rekonstitüye süt olduğu kabul edilir. UHT sütte ise iki durum söz konusudur. Lakluloz miktarı 600 mg/L'nin üzerinde ve Furosin miktarı 190 mg/100 g protein değerinin üstünde ise o sütte rekonstitüye süt olduğu kabul edilirken; furosin 140 ile 190 arasında ve Laktuloz/Furosin <1,8 ise o sütte rekonstitüye süt olduğu kabul edilir (Liu vd., 2020). Tez çalışmasında incelenen 15 UHT süt örneğinden 5 tanesinde (2, 4, 10, 12 ve 14 numaralı örnekler) furosin oranı 190 mg/100 g protein değerinden büyük, 12 tanesinin de laktuloz değerinin 600 mg/L'den büyük olduğu görülmektedir. Çin Tarım Bakanlığının yayınladığı standarta göre değerlendirilme yapıldığında furosin miktarı 190'dan büyük olan bu 5 sütün aynı zamanda laktuloz değerleri de 600'ün üstünde olduğu için rekonstitüye süt içerdiği sonucuna varılabilir.

Geriye kalan ve furosin miktarı 190 mg/100 g protein olan 10 adet UHT süt örneğinin laktuloz/furosin oranı 2'den büyük olduğu için bu sütlerin aynı standarta göre rekonstitüye süt içermediği sonucuna varılabilir.

Çizelge 4. 9. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Hesaplanan Laktuloz (mg/L)/ Furosin (mg/L) Oranı

Örnek	Laktuloz (mg/L)	Furosin (mg/L)	Laktuloz/Furosin
ÇS*	<LOD	<LOD	<LOD
R**	282±5,92	215±4,25	1,3
%90Çs* %10Su	<LOD	<LOD	<LOD
%80Çs*%20Su	<LOD	<LOD	<LOD
%70Çs*%30Su	<LOD	<LOD	<LOD
%90Çs* %10R**	<LOD	28±1,92	<LOD
%80Çs*%20R**	<LOD	49±2,03	<LOD
%70Çs*%30R**	<LOD	73±2,12	<LOD
Çs*+Isıl İşlem***	1791±16,65	182±3,28	9,8
R+Isıl İşlem*****	1496±17,38	233±3,91	6,4
%90Çs* %10Su+Isıl İşlem***	1549±16,54	130±3,01	11,9
%80Çs*%20Su+ Isıl İşlem***	1496±16,85	127±2,99	11,8
%70Çs*%30Su+ Isıl İşlem***	1355±15,21	121±3,22	11,2
%90Çs* %10R+ Isıl İşlem*****	1678±15,81	176±3,55	9,5
%80Çs*%20R+ Isıl İşlem*****	1754±16,92	181±3,89	9,7
%70Çs*%30R+ Isıl İşlem*****	1895±17,08	193±4,37	9,8

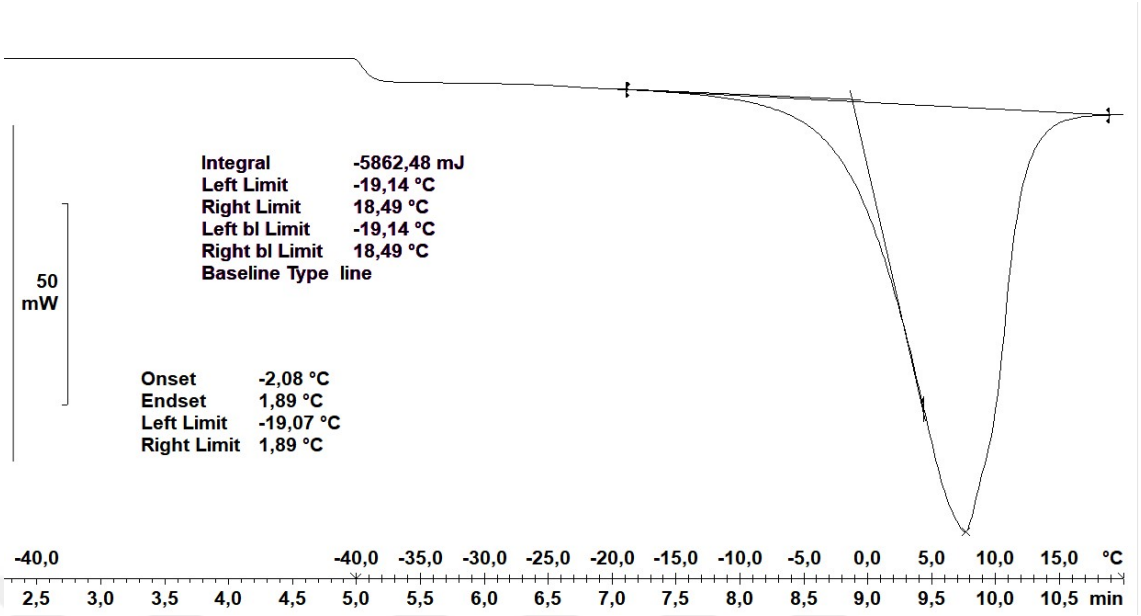
*Çs: Çiğ Süt; R**: Rekonstitüye süt (Süt tozuna distile su eklenerek %10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanmıştır).
***+Isıl işlem: 121 °C/60 s ısıl işlem uygulanmış
****n=3
*****<LOD: Tespit limitinden küçük

% 10 süt tozu içerecek şekilde süt tozunun suda çözünmesi ile elde edilen rekonstitüye süt örneğinde Laktuloz/Furosin 1,3 iken, örneğe ısıl işlem uygulandığında bu değerin 6,4'e yükseldiği ancak çiğ süte ısıl işlem uygulandığında elde edilen 6,4 değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Çiğ süte % 10, % 20 ve % 30 oranında su eklenerek elde edilen tağşişli süt örneklerinde Laktuloz/Furosin oranı sırasıyla 11,9, 11,8 ve 11,2 olarak bulunmuş ve oranın eklenen su ile birlikte azaldığı görülmüştür. Çiğ süte % 10, % 20 ve % 30 rekonsitüye süt eklenildiğinde Laktuloz/Furosin oranının giderek arttığı ancak değer olarak su ile yapılan tağşişli örneklerden elde edilen orandan küçük olduğu görülmüştür. Rekonstitüye süt ile elde edilen tağşişli sütlerde süt

tozundan gelen laktuloz ve furosin bileşenleri nedeniyle rekonsitüye süt oranı artıkça laktuloz ve furosin miktarının artacağı, su ile yapılan tağşişli sütlerde ise miktarların azalacağı varsayıldığı üzere elde edilen sonuçlarda da görülmektedir. Laktuloz/Furosin oranındaki değişimin iki çeşit tağşişi birbirinden ayırabilmek için diğer ek analizlerin (donma noktası vb) yapılması gerekmektedir. Ancak çiğ süte ısıl işlem yapıldığında bulunan Laktuloz/Furosin değeri ile çiğ süte % 30 oranında rekonstitüye süt eklenildiğinde bulunan değer birbiriyle aynıdır. Daha önce de belirtildiği üzere çiğ süte laboratuvar ortamında otoklav ile yüksek sıcaklık ve sürede ısıl işlem uygulanması elde edilen laktuloz ve furosin değerlerinin yüksek olmasına neden olduğu sonucuna varılabilir. Bu tip çalışmaların ısıl işlemin süre/sıcaklık ve basınç kontrollerinin daha rahat yapılabildiği UHT pilot sistemlerinde yapılması; ardından işletmelerde test edilmesi sonrasında ısıl işlemle meydana gelen furosin ve laktuloz bileşenlerinin tespit edilmesi gerekmektedir.

4.5. DSC Analizleri Sonuçları

Donma noktası genellikle donma ekzoterminden ziyade DSC erime endoterminden alınır. DSC'de yapılan analizler ile elde edilen termogramda endotermik eğrileri ile erime başlangıçları analiz edilmiştir. Donma noktası aynı zamanda erime başlangıcı olan, teğet ve taban çizgisinin erime pikinin sol tarafına kesiştiği nokta olarak kabul edilerek tespit edilmiştir (Bai vd, 2001). Şekil 4. 7.'de çiğ süte ait termogram örneği gösterilmektedir.



Şekil 4. 7. Çiğ Sütün Donma Noktasını Belirlemek İçin Kullanılan DSC Termogram Örneği

Teğet kesişim noktaları kullanılarak saf suyun donma noktası -0,41 °C olarak tespit edilmiştir. Çiğ sütün erime başlangıç noktası -2,08 °C, kütlece % 10 katı madde içerecek şekilde suda çözünen süt tozunun ise (rekonstitüye süt, R) -2,47 °C olarak tespit edilmiştir. Çiğ süte % 10, % 20 ve % 30 oranlarda su eklenmesiyle elde edilen tağşişli sütlerin değerleri ve çiğ süte aynı oranlarda rekonstitüye süt eklenmesi ile edilen tağşişli sütlerin değerleri Çizelge 4. 10.'da belirtilmiştir. UHT sütlerde yapılan analiz sonuçları da Çizelge 4. 11.'de yer almaktadır.

Çizelge 4. 10. Çiğ Süt, Rekonstitüye Süt (R) ve Tağşişli Süt Örneklerinde Tespit Edilen Donma Noktası (°C) ve Entalpi ΔH (J/g) Değerleri

Örnek	Donma Noktası (°C)	ΔH (J/g)
ÇS*	-2,08±0,03	248,69±1,85
%10Su%90Çs*	-2,00±0,02	254,60±2,04
%20Su%80Çs*	-1,71±0,02	258,80±2,11
%30Su%70Çs*	-1,59±0,03	260,16±2,00
%10R%90Çs***	-2,23±0,04	228,08±1,78
%20R%80Çs***	-2,25±0,03	230,17±1,84
%30R%70Çs***	-2,30±0,05	248,09±2,25
R**	-2,47±0,03	241,12±1,83

*Çs: Çiğ Süt; R**: Rekonstitüye süt (Süt tozuna distile su eklenerek %10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanmıştır).
***n=3

Çizelge 4. 11. UHT Süt Örneklerinde Tespit Edilen Donma Noktası (°C) ve Entalpi ΔH (J/g) Değerleri

Örnek	Donma Noktası (°C)	ΔH (J/g)
1	-1,85±0,02	227,26±1,78
2	-1,77±0,02	234,20±1,92
3	-1,73±0,03	215,68±1,64
4	-2,10±0,06	238,35±1,76
5	-2,14±0,04	247,82±2,21
6	-2,32±0,03	240,55±2,37
7	-2,12±0,05	214,56±1,71
8	-2,07±0,03	231,21±1,69
9	-2,15±0,06	252,90±2,30
10	-2,08±0,04	249,23±2,17
11	-2,23±0,06	246,12±2,09
12	-1,52±0,03	219,21±1,82
13	-2,00±0,05	236,14±1,91
14	-1,93±0,03	239,72±1,98
15	-2,28±0,04	249,70±2,52

Saf suyun donma noktası 0 °C olarak kabul edilirken sütün yapısında bulunan laktoz, klorürler, mineraller, laktat, sitrat ve fosfat ile yağ, kazein ve whey proteinleri gibi çözünmüş maddeler nedeniyle sütün donma noktası saf su ile karşılaştırıldığında düşer ve –0,522 °C olarak kabul edilir. Sütün ana bileşenlerinden olan laktoz; kloridlerle birlikte donma noktası düşmesinin yaklaşık % 75'ine neden olurken; kalsiyum, magnezyum, laktatlar, fosfatlar, sitratlar, üre gibi diğer süt bileşenleri kalan % 25'lik kısmını oluşturur (Fox ve Mcsweeney, 1998). Sütte bulunan yağ ve proteinlerin donma noktası düşmesine neden olması ihmal edilebilir düzeydedir. Sütün asitliğinin artması, sütteki düşük kaliteyi maskelemek ve sütün ömrünü artımak amacıyla hidrojen peroksit, formaldehit, sodyum hidroksit ve sodyum hipoklorit gibi koruyucu maddelerin süte eklenmesi ile donma noktası değişebilmektedir.

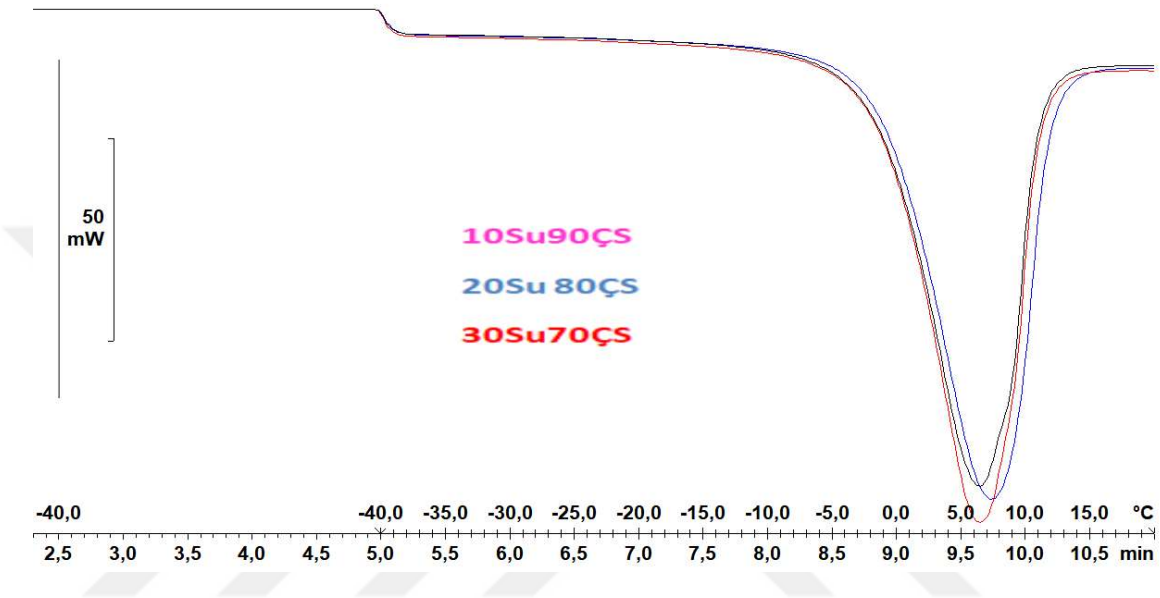
Temel olarak sütte çözünmüş kuru madde ile donma noktası düşmesi/yükselmesi arasında bir bağlantı kurulabileceği açıktır. Kullanılan çiğ sütün yağsız kuru madde değeri daha önce de belirtildiği üzere % 8 olarak hesaplanmıştır. Rekonstitüye süt elde etmek amacıyla kullanılan süt tozunun nem içeriği % 4, laktoz içeriği ise % 54 olarak beyan edilmiş, daha önce de belirtildiği üzere yapılan analizlerde yağsız kuru madde

oranı 7,4 olarak tespit edilmiştir. Çiğ süte su eklendiğinde, sütün içerdiği çözünmüş madde miktarı azalacağından donma noktasının da saf su donma noktasına yaklaşması, yani yükselmesi beklenir. Çizelge 4. 10.'da değerlerde görüleceği üzere sütün çiğ sütün donma noktası -2,08 °C iken, % 10 su eklenildiğinde -2,0 °C, % 20 su eklenildiğinde -1,71 ve son olarak % 30 su eklenildiğinde -1,59 olarak tespit edilmiş ve süte eklenilen su miktarı arttıkça donma noktasının da arttığı görülmüştür. Suda süt tozunun çözülmesiyle elde edilen rekonstitüye sütün (R) donma noktası -2,47 °C iken elde edilen tağşişli sütlerde %10 R'de -2,23 °C, % 20 R'de -2,25 °C ve % 30 R'de -2,30 °C olarak tespit edilmiştir. Süte eklenen rekonstitüye süt arttıkça donma noktasında düşme meydana gelmiştir ve süte eklenen R oranı arttıkça donma noktası çiğ sütün donma noktası olarak bulunan –2,08 °C'den; R'nin donma noktası olan –2,47 °C'e yaklaşmıştır. Bu düşmenin sebebi olarak rekonstitüye sütü hazırlarken kullanılan süt tozunda bulunan ve donma noktasını önemli ölçüde etkileyen laktoz ve minerallerin çiğ sütte bulunanlarla karşılaştırıldığında daha fazla olması gösterilebilir. Elde edilen verilerle süte su eklenerek yapılan tağşiş donma noktası yükselmesi yani donma noktası değerinin saf suyun donma noktası değerine yaklaşması ile tespit edilebilir sonucu çıkarılabilmektedir. Ancak çiğ süte süt tozu ve su eklenerek yapılan tağşişi belirlemede donma noktası verilerinde değerlerinde fark edilebilir bir düşüş görülmekle beraber bu düşüşün sadece süt tozu eklenmesinden kaynaklanabileceği sonucuna tam olarak varılamaz. Çünkü daha önce de değinildiği üzere, sütte asitliğin gelişmesini, sütte bozulmayı önlemek ve sütün ömrünü artırmak amacıyla kullanılan çeşitli koruyucu maddelerin eklenmesi sütün donma noktası değerini belirgin bir şekilde düşürebilir.

Piyasadan satın alınan UHT sütte DSC ile tespit edilen donma noktası değerlerinin -1,52 ile –2,15 °C arasında değiştiği görülmüştür. UHT süt örneklerinden 7 tanesi çiğ sütün donma noktasından daha yüksek değerlere sahipken, 7 tanesi daha düşük değere sahip ve son olarak 1 tanesi çiğ sütün donma noktası olarak bulunan –2,08 °C ile aynı değerde bulunmuştur. UHT sütlerin donma noktası ile yağsız kuru madde değerleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmamakla beraber donma noktası 0 °C'e yakın olan sütlerdeki bu sıcaklık düşüşü su eklenmiş olduğuna işaret edebilmektedir.

Literatürde belirtilen ve referans metot olarak gösterilen kriyoskopi yöntemi ile sütün donma noktası -0,552 °C olarak tespit edilmişken tez çalışmasında Bai vd (2001) tarafından önerilen DSC yöntemiyle yapılan analizle çiğ sütün donma noktası -2,08 °C

olarak bulunmuştur. Çalışmamızda aynı yöntemle saf suyun donma noktası 0 °C değil, -0,41 °C olarak tespit edilmiştir. Farah, Silva, Cruz ve Colado (2018), süte formaldehit, üre, nişasta ve peynir altı suyu eklenerek yapılan tağşişi DSC ile tespit etmeye yönelik yaptıkları çalışmada kontrol olarak kullanılan çiğ sütün erime başlangıç ve pik sıcaklıklarının yanında erime entalpisi –225.83 J/g olarak tespit etmişlerdir.

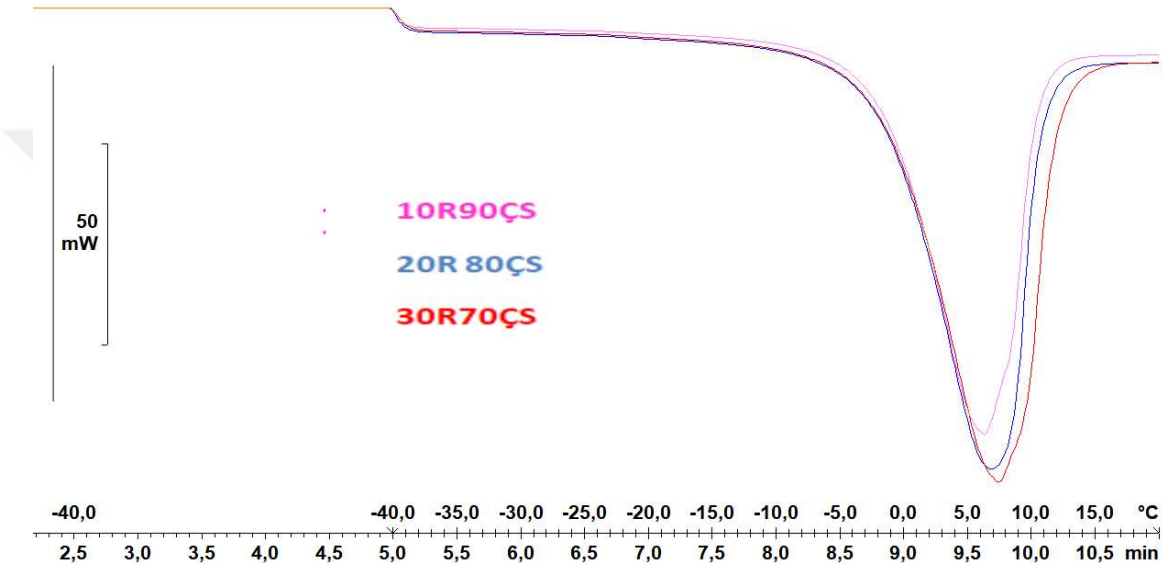


Şekil 4. 8. % 10, % 20 ve % 30 Su İçeren Tağşişli Sütlere Ait DSC Erime Termogramları

*Çs: Çiğ Süt

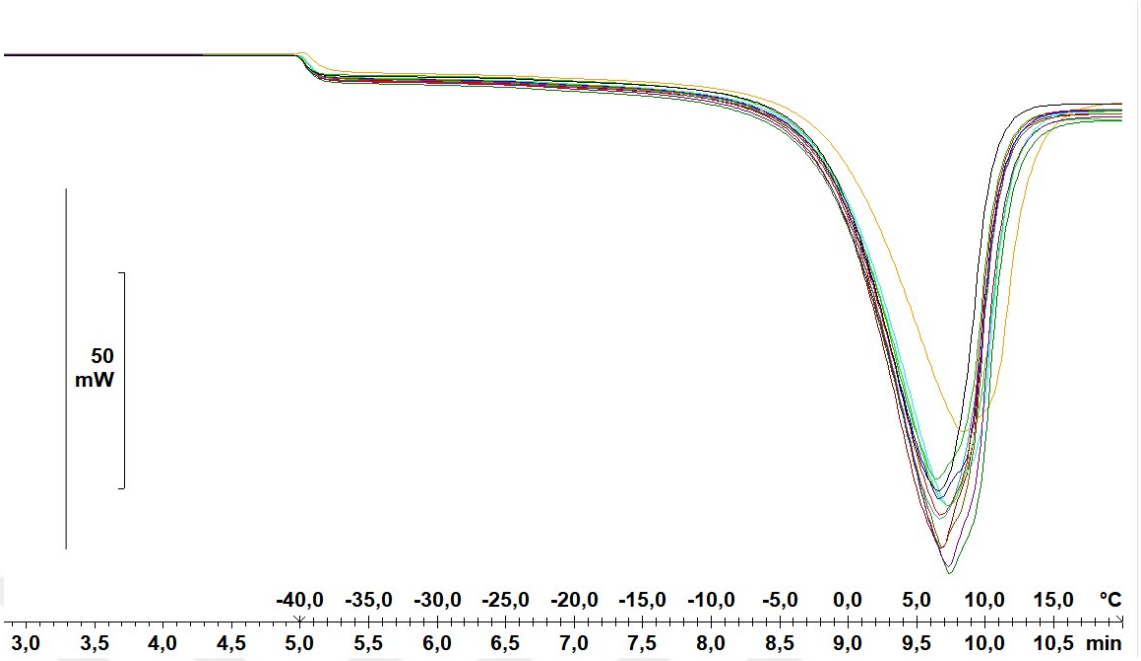
Erime endoterminde görülen pikler keskinleştikçe gıdanın içerdiği su oranının arttığı söylenebilir. Numunenin içerdiği serbest su arttıkça, saf suya benzer şekilde erimede keskin bir endotermik tepe noktası gösterir. Entalpi değerleri ile gıdanın içinde bulunan su arasında doğru orantı olduğu yani entalpi değerleri arttıkça; bu aynı zamanda erime endoterm pikinde bir genişlemeye ve pik zirvesinin küçülmesine de yol açar; gıdanın içerdiği su oranının da arttığı bulunmuştur (Tomaszewska-Gras, 2011). Çiğ sütün erime entalpisi 248,69 J/g, saf suyun 276,9 J/kg olarak bulunmuş ve Çizelge 4. 10. ’da belirtildiği üzere süte eklenen su miktarı arttıkça entalpi değerleri de artmıştır. Şekil 4. 8.’de süte % 10, % 20 ve % 30 su eklenerek elde edilen tağşişli sütlerin DSC erime termogramları bir arada gösterilmektedir. Süte eklenen su miktarı arttıkça erime zirvesinin arttığı ve fark edilir oranda genişleme olduğu görülmüştür. Aynı zamanda süt

tozuna su eklenmesiyle elde edilen rekontstitüye süt miktarı arttıkça da entalpi değerleri artmış ancak değerler çiğ sütün entalpi değerleri ile karşılaştırıldığında çiğ sütün erime entalpisinden daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Şekil 4. 9.'da süte % 10, % 20 ve % 30 oranında rekonstitüye süt eklenerek elde edilen tağşişli sütlerin DSC erime termogramları bir arada gösterilmektedir. Süte eklenen rekonstitüye miktarı arttıkça erime pikinde sağa doğru farkedilir şekilde bir kayma görülürken pik büyüklüklerindeki değişiklik süte su eklenerek yapılan tağşişli süt örneklerindeki kadar belirgin değildir.



Şekil 4. 9. % 10, % 20 ve % 30 Rekonstitüye Süt İçeren Tağşişlere Ait DSC Erime Termogramı

*Çs: Çiğ Süt; R: Rekonstitüye süt (Süt tozuna distile su eklenerek %10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanmıştır.)



Şekil 4. 10. UHT Süt Örneklerine Ait DSC Erime Termogramı

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

Tez çalışmasında UHT sütlerde, çiğ süte su ve süt tozuna distile su eklenerek % 10 kuru madde içerecek şekilde hazırlanan rekonstitüye süt (R) ile yapılan tağşişi tespit etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle DSC ile belirlenen donma noktası ve entalpi verileri tespit edilerek bu verilerin süte yapılan tağşişi belirlemek amacıyla kullanılabilirliği incelenmiş ve donma noktasının çiğ süte eklenen su oranı arttıkça giderek suyun donma noktasına yaklaştığı ancak süte eklenen rekonstitüye süt oranı arttıkça tespit edilen donma noktası değerinin suyun donma noktasından uzaklaştığı, değerin giderek düştüğü görülmüştür. Donma noktasındaki bu düşüşle rekonstitüye sütte bulunan süt tozundan gelen ve donma noktası düşüşünde etkili olan çözünmüş laktoz, kloridler, kalsiyum, magnezyum, laktat, fosfat ve sitratlar gibi bileşen miktarlarının çiğ süte oranla daha fazla olabileceği düşünülmekle birlikte süte süt tozu eklenip eklenilmediğini sadece donma noktası ile tespit edilemeyeceği ancak süte su eklenilmesinin donma noktası değerleri ile tespit edilebileceği sonucuna varılabilir. Ancak sütte asitliğin gelişmesini ve bozulmayı önlemek ile sütün ömrünü artırmak amacıyla kullanılan hidrojen peroksit, formaldehit, sodyum hidroksit ve sodyum hipoklorit gibi çeşitli koruyucu maddelerin eklenmesi sütün donma noktası değerini belirgin şekilde etkileyeceği göz önünde bulundurulmalı ve süte su eklenerek yapılan tağşişi belirlerken donma noktasının yanında bahsedilen koruyucu maddelerin de tayini yapılması gerekmektedir.

DSC ile yapılan analizlerde erime endoterminden faydalanılarak erimenin gerçekleşmesi için gerekli olan entalpi değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerlere dayanılarak süte su eklenildiğinde literatürde yapılan araştırmaları da destekleyecek

şekilde eklenen su ile hesaplanan entalpi değerlerinin orantılı olarak arttığı, rekonstitüye süt ilavesi ile de entalpi değerlerinin arttığı ancak sadece su eklenerek yapılan tağşişli sütlerdeki entalpi değerlerinden farklı olduğu görülmüştür. Sütte su veya rekonstitüye süt eklenerek yapılan tağşişi belirlemek amacıyla DSC ile donma noktası, erime ve/veya kristalleşme eğrileri ve bunlara ait başlangıç-pik ve bitiş sıcaklıkları ile entalpilerin incelendiği bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Çalışma için gerekli numune miktarının az olması (gıdalarda en fazla 1 gram), herhangi bir ön işleme gerek duyulmaması, kısa sürede sonuç vermesi ve enerji tasarrufu sağlaması gibi olumlu özellikler nedeniyle gıdalarda fizikokimyasal özellikleri belirlemek için tercih edilen DSC'nin; yapılan tez çalışması ile çiğ süte su ve rekonstitüye süt eklenilerek yapılan tağşişin belirlenmesi amacıyla kullanılma potansiyeli olduğu sonucuna varılabilir.

Çalışmanın ikinci aşamasında çiğ süte uygulanan ısıl işlemle açığa çıkan laktuloz ve furosin değerleri HPLC ile tespit edilmiş ve literatürdeki değerlerle karşılatırılmasının yanı sıra aralarındaki oran yardımıyla UHT sütte tağşişi tespit edilip edilemeyeceği değerlendirilmiştir. Laktuloz ve furosin değerleri ayrı ayrı incelendiğinde genel olarak literatürdeki değerlerle örtüştüğü görülmektedir. Ancak Laktuloz/Furosin oranının UHT süte süt tozu eklenerek yapılan tağşişi kesin olarak tespit edebileceği sonucuna varılamamıştır. Bunun ilk sebebi olarak UHT süt üretiminde çiğ süte uygulanan ısıl işlemin süre ve sıcaklığının bu bileşenlerin açığa çıkmasında büyük rol oynaması ve piyasadaki UHT sütlere uygulanan ısıl işlemin derecesinin bilinmemesi gösterilebilir. UHT sütlerin depolanması esnasında laktuloz ve furosin oluşumunun devam etmesi, depolama koşulları ve süresinin her bir örnek için farklı olması da bu iki bileşenin oluşum hızları arasında kesin ve net bir bağlantı elde edilmesine engel olan ikinci sebep olarak gösterilebilir. Ayrıca sütün pH'nın değiştirilmesi de laktuloz ve furosin arasındaki oranı etkileyen bir faktördür. Ancak piyasadan toplanılan UHT sütlerin ısıl işlem öncesinde asitliğinin düzenlenip düzenlenmediğine ait bir veri elde edilmemiştir.

Avrupa mevzuatında uygulanan ısıl işlemin derecesi hakkında bilgi verdiği için furosin miktarının HPLC ile tespit edilmesi pastörize ve yüksek sıcaklıkta pastörize sütü ayırt etmek amacıyla kullanılan resmi yöntemdir. Yine süte uygulanan ısıl işlemin göstergesi olan laktuloz miktarının UHT sütlerde 600 mg/L'i geçmemesi gerektiği, bu değeri geçtiğinde sütün ya sterilize süt olduğu ya da birden fazla UHT işlemine tabi

tutulduğu sonucu çıkarılacağı kabul edilmektedir. Ancak Avrupa Birliği mevzuatında Laktuloz/Furosin oranının UHT sütte yapılan tağşişi tespit etmek amacıyla kullanılabileceğine dair bir bilgi yer almamaktadır. Gelişmekte olan ülkelerin birçoğunda olduğu gibi Çin'de gıda hilelerine sık rastlanılmaktadır ve bu nedenle Çin Tarım Bakanlığı tarafından "Pastörize ve UHT Sütte Sulandırılmış/Rekonstitüye Sütün Belirlenmesi" standardı geliştirilmiş ve bu standartta yer alan yöntemler ile ulaşılan Laktuloz, Furosin ve Laktuloz/Furosin sonuçlarına göre sütte tağşiş yapılıp yapılmadığına karar verilmektedir.

Bu iki değer arasındaki ilişkinin belirlenmesi ve sonrasında UHT süte süt tozu ya da permeat tozu gibi toz ürünlerinin eklenmesi ile yapılan tağşişi belirlemek amacıyla ülke çapında daha detaylı çalışmalar yapılması gereklidir. Kamu kurum ve kuruluşları, üniversiteler ve üreticilerin katılacağı büyük çaplı bir çalışmayla çiğ sütün toplanmasından paketlenmesi ve sonrasında tüketiciye ulaştığı market raflarına getirilmesi aşamalarının her birinde furosin, laktuloz, donma noktası gibi analizlerin yanından ph, kuru madde, yağ ve protein gibi kalite parametrelerinin de ölçülmesiyle elde edilen verilerin detaylı analizi ile ülke çapındaki sütlere dair bir veri tabanı oluşturmaya başlamak ilk adım olabilir. Daha sonra bu veri tabanı aracılığıyla çiğ ve UHT sütlere ait furosin, laktuloz ve donma noktası gibi değerler için mevzuatta bir limit oluşturulabilir. Sonraki aşama olarak Laktuloz/Furosin oranı tağşişi belirlemek amacıyla kullanılabilir.

Bir gıda hammaddeden başlayarak üretim ve dağıtımın her aşamasında taklit ve tağşişe açıktır ve bu durumların tespit edilmesinde en büyük görev kamu kurum ve kuruluşlarına düşmektedir. Üreticiler ya da işletmeciler tarafından yapılan ve yapılabilecek taklit ve tağşişlerle mücadele etmenin ilk adımı donanımlı personelle yeterli ve kapsamlı denetim yapılmasıdır. İşletmelerde fark edilen olağan dışı uygulamalar ve mevzuata uygun olmayan katkı/koruyucu maddeler ve kimyasal maddelerin kullanımı araştırılmalı ve ilgili kurumlara bildirilmelidir.

UHT süt; üretimi sırasında su, süt tozu gibi toz ürünlerin kolaylıkla eklenebileceği ancak tağşiş amaçlı eklenen bu maddelerin mevcut yöntemlerle ancak belli bir oranın üzerinde yapılan tağşişi belirlenebileceği görülmüştür. Bu nedenle daha düşük

miktarlarda yapılan tağşişi belirlemek amacıyla hem mevcut yöntemler modifiye edilmeli, hem de yeni yöntemler geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

Armstrong, M. (2009). *Armstrong's handbook of performance management: An evidence-based guide to delivering high performance*. Kogan Page Publishers.

Bai, Y., Rahman, M. S., Perera, C. O., Smith, B., & Melton, L. D. (2001). State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves. *Food Research International*, *34*(2-3), 89-95.

Boitz, L. I., & Mayer, H. K. (2015). Evaluation of furosine, lactulose and acid-soluble β-lactoglobulin as time temperature integrators for whipping cream samples at retail in Austria. *International Dairy Journal*, *50*, 24-31.

Boitz, L. I., & Mayer, H. K. (2017). Extended shelf life milk–One concept, different qualities: A comprehensive study on the heat load of differently processed liquid milk retailed in Austria in 2012 and 2015. *LWT-Food Science and Technology*, *79*, 384-393.

Cattaneo, S., Masotti, F., & Pellegrino, L. (2008). Effects of overprocessing on heat damage of UHT milk. *European food research and technology*, *226*, 1099-1106..

Chen, M., Chen, C., Wang, F., Wen, F., Li, M., Zheng, N., & Wang, J. (2020). A rapid UPLC method with optimized sample preparation procedures for determination of furosine in milk. Journal of Food Composition and Analysis, 92, 103571.

Chen, P., Chen, X. D., & Free, K. W. (1996). Measurement and data interpretation of the freezing point depression of milks. *Journal of Food Engineering*, *30*(1-2), 239-253.

Cho, Y. H., Hong, S. M., & Kim, C. H. (2012). Determination of lactulose and furosine formation in heated milk as a milk quality indicator. *Food Science of Animal Resources*, *32*(5), 540-544.

Codex Alimentarius (2018). – Discussion paper on food integrity and food authenticity - Joint FAO/WHO food standards programme. Codex committee on food import

and export inspection and certification systems. Twenty-Fourth Session. Brisbane, Australia, 22 - 26October 2018.

Corzo, N., Delgado, T., Troyano, E., & Olano, A. (1994). Ratio of lactulose to furosine as indicator of quality of commercial milks. *Journal of Food Protection*, *57*(8), 737-739.

De Block, J., Merchiers, M., Van Renterghem, R., & Moermans, R. (1996). Evaluation of two methods for the determination of lactulose in milk. *International Dairy Journal*, *6*(2), 217-222.

De La Fuente, M. A., & Juárez, M. (2005). Authenticity assessment of dairy products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *45*(7-8), 563-585

Efsa, G. (2008). Safety and nutritional assessment of GM plants and derived food and feed: the role of animal feeding trials. *Food and chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, *46*, S2.

Elliott, A. J., Datta, N., Amenu, B., & Deeth, H. C. (2005). Heat-induced and other chemical changes in commercial UHT milks. *Journal of Dairy Research*, *72*(4), 442-446.

Elliott, A. J., Dhakal, A., Datta, N., & Deeth, H. C. (2003). Heat-induced changes in UHT milks-Part 1. *Australian Journal of Dairy Technology*, *58*(1), 3-10.

Erbersdobler, H. F., Dehn, B., Nangpal, A., & Reuter, H. (1987). Determination of furosine in heated milk as a measure of heat intensity during processing. *Journal of Dairy Research*, *54*(1), 147-151.

European Commission (2014). - Analysis of the EU dairy sector. 16.06.2023 tarihinde https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2018/630345/EPRS_BRI(2018)630345_EN.pdf adresinden erişildi.

EU Commission, Dairy Chemist's Group Doc. VI/5726/92. (1992). Rev. 2. Proposal of the Commission.

Europian Commission https://knowledge4policy.ec.europa.eu/food-fraud-quality/monthly-food-fraud-summary-reports_en) erişim tarihi 16.06.2023

Europian Paliament (2013). 2013/2091(INI) Food crisis, fraud in the food chain and control thereof. 16.06.2023 tarihinde

https://oeil.secure.europarl.europa.eu/oeil/popups/ficheprocedure.do?lang=en&reference=2013/2091(INI) adresinden erişildi.

Farah, J. S., Silva, M. C., Cruz, A. G., & Calado, V. (2018). Differential calorimetry scanning: current background and application in authenticity of dairy products. *Current Opinion in Food Science*, *22*, 88-94.

Ferrer, E., Alegrıa, A., Courtois, G., & Farré, R. (2000). High-performance liquid chromatographic determination of Maillard compounds in store-brand and name-brand ultra-high-temperature-treated cows' milk. *Journal of Chromatography A*, *881*(1-2), 599-606

Fox, P. F., Mcsweeney, P. L., & Paul, L. H. (1998). Dairy chemistry and biochemistry.

Gheisari, H. R., Mazkour, S., Shekarforoush, S. S., & Keshavarzi, Z. (2018). Finding a rapid, simple and precise method for determination of skim milk powder adulteration in non reconstituted milk. *International Food Research Journal*, *25*(6), 2261-2267

Gıda, Tarım ve Orman Alanında Bazı Düzenlemeler Yapılması Hakkında Kanun. (2020, 4 Kasım). Resmi Gazete, Sayı : 31294

Handford, C. E., Campbell, K., & Elliott, C. T. (2016). Impacts of milk fraud on food safety and nutrition with special emphasis on developing countries. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *15*(1), 130-142.

Herman-Lara, E., Tejeda-Paz, M., Martínez-Sánchez, C. E., Rodríguez-Miranda, J., Ramírez-Rivera, E. J., Hernández-Santos, B., & Juárez-Barrientos, J. M. (2017). Differential scanning calorimetry coupled with chemometric tools for determining adulteration with vegetable fat in fresh cheeses. *LWT-Food Science and Technology*, *85*, 269-274

IDF. (1992). Influence of technologyon the qualityof heat treated milk and fluid milk products. (B-Doc. 222). Brussels: International Dairy Federation.

IDF. (1993). Influence of technologyon the qualityof heat treated milk and fluid milk products. (B-Doc. 235). Brussels: International Dairy Federation.

International Organization for Standardization/International Dairy Federation. (2009). - Standard ISO 5764|IDF 108:2009, Milk - Determination of Freezing Point - Thermistor Cryoscope Method (Reference Method).

International Organization for Standardization/International Dairy Federation. (2004). - Standard ISO 18329|IDF 193:2009, Milk and milk products — Determination of furosine

International Organization for Standardization/International Dairy Federation. (2017). - Standard ISO 11868|IDF

Iso 18329 IDF193 Milk and milk products Determination of furosine content Ion-pair reverse phase high-performance liquid chromatography method

Kodre, K. V., Attarde, S. R., Yendhe, P. R., Patil, R. Y., & Barge, V. U. (2014). Differential scanning calorimetry: A review. *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*, *3*(3), 11-22.

Kulmyrzaev, A., & Dufour, É. (2002). Determination of lactulose and furosine in milk using front-face fluorescence spectroscopy. *Le Lait*, *82*(6), 725-735.

Lan, X. Y., Wang, J. Q., Bu, D. P., Shen, J. S., Zheng, N., & Sun, P. (2010). Effects of heating temperatures and addition of reconstituted milk on the heat indicators in milk. *Journal*

Liu, H., Huang, R., Zeng, G., Xu, Z., Sun, Y., Lei, H., ... & Wei, X. (2020). Discrimination of reconstituted milk in China market using the content ratio of lactulose to furosine as a marker determined by LC-MS/MS. *Lwt*, *117*, 108648.

Manzi, P., & Pizzoferrato, L. (2013). HPLC determination of lactulose in heat treated milk. *Food and Bioprocess Technology*, *6*, 851-857.

Marconi, E., Messia, M. C., Amine, A., Moscone, D., Vernazza, F., Stocchi, F., & Palleschi, G. (2004). Heat-treated milk differentiation by a sensitive lactulose assay. *Food Chemistry*, *84*(3), 447-450.

Montilla, A., Calvo, M. M., Santa-María, G., Corzo, N., & Olano, A. (1996). Correlation between lactulose and furosine in UHT-heated milk. *Journal of food protection*, *59*(10), 1061-1064.

Moore, J. C., Spink, J., & Lipp, M. (2012). Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010. *Journal of food science*, *77*(4), R118-R126

Morin, J. F., & Lees, M. (2018). *Food Integrity Handbook: A Guide to Food Authenticity Issues and Analytical Solutions*. Eurofins Analytics France.

Mortier, L., Braekman, A., Cartuyvels, D., Van Renterghem, R., & De Block, J. (2000). Intrinsic indicators for monitoring heat damage of consumption milk. *BASE*.

Oliveira Neves, L. N., & Oliveira, M. A. L. (2020). Quantification of lactose and lactulose in hydrolysed-lactose UHT milk using capillary zone electrophoresis. *International Dairy Journal*, 104710.

Pappas, C. S., Sakkas, L., Moschopoulou, E., & Moatsou, G. (2015). Direct determination of lactulose in heat-treated milk using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and partial least squares regression. *International Journal of Dairy Technology*, *68*(3), 448-453.

Pellegrino, L., De Noni, I., & Resmini, P. (1995). Coupling of lactulose and furosine indices for quality evaluation of sterilized milk. *International Dairy Journal*, *5*(7), 647-659.

Poonia, A., Jha, A., Sharma, R., Singh, H. B., Rai, A. K., & Sharma, N. (2017). Detection of adulteration in milk: A review. *International journal of dairy technology*, *70*(1), 23-42.

Rahman, M. S. (2009). *Food properties handbook*. CRC press.

Rahman, M. S., Kasapis, S., Guizani, N., & Al-Amri, O. S. (2003). State diagram of tuna meat: freezing curve and glass transition. *Journal of Food Engineering*, *57*(4), 321-326.

Rao, P. S., Singh, P., Sharma, V., & Arora, S. (2021). Traditional analytical approaches for lactose residues determination in lactose hydrolysed milks: A review. *LWT*, *151*, 112069.

Resmini, P., & Pellegrino, L. (1994). HPLC of furosine for evaluating Maillard reaction damage in skimmilk powders during processing and storage. *Federation Internationale de Laiterie; International Dairy Federation*.

Resmini, P., Pellegrino, L., & Battelli, G. (1990). Accurate quantification of furosine in milk and dairy products by a direct HPLC method. *Italian Journal of Food Science*, *2*(3), 173-183.

Roth, A. V., Tsay, A. A., Pullman, M. E., & Gray, J. V. (2008). Unraveling the food supply chain: strategic insights from China and the 2007 recalls. *Journal of Supply Chain Management*, *44*(1), 22-39.

Rusoff, L. L. (1970). Milk: its nutritional value at a low cost for people of all ages. *Journal of dairy science*, *53*(9), 1296-1302.

Schmidt, A., Boitz, L. I., & Mayer, H. K. (2017). A new UHPLC method for the quantitation of furosine as heat load indicator in commercial liquid milk. *Journal of Food Composition and Analysis*, *56*, 104-109.

Silveira, M. F., Masson, L. M. P., Martins, J. F. P., Alvares, T. D. S., Paschoalin, V. M. F., Lazaro de la Torre, C., & Conte-Junior, C. A. (2015). Simultaneous determination of lactulose and lactose in conserved milk by HPLC-RID. *Journal of Chemistry*, *2015*.

Spink, J., Hegarty, P. V., Fortin, N. D., Elliott, C. T., & Moyer, D. C. (2019). The application of public policy theory to the emerging food fraud risk: Next steps. *Trends in Food Science & Technology*, *85*, 116-128.

Spink, J. W. (2019). The current state of food fraud prevention: overview and requirements to address 'How to Start?'and 'How Much is Enough?'. *Current Opinion in Food Science*, *27*, 130-138.

Spink, J., & Moyer, D. C. (2011). Defining the public health threat of food fraud. *Journal of food science*, *76*(9), R157-R163.

Tirelli, A. (1998). Improved method for the determination of furosine in food by capillary electrophoresis. *Journal of food protection*, *61*(10), 1400-1404.

Tomaszewska-Gras, J. (2012). Detection of butter adulteration with water using differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *108*(2), 433-438.

Tomaszewska-Gras, J. (2012). Detection of butter adulteration with water using differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *108*(2), 433-438.

Troise, A. D., Fiore, A., Wiltafsky, M., & Fogliano, V. (2015). Quantification of Nε-(2-Furoylmethyl)-l-lysine (furosine), Nε-(Carboxymethyl)-l-lysine (CML), Nε-(Carboxyethyl)-l-lysine (CEL) and total lysine through stable isotope dilution assay and tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, *188*, 357-364.

Türk Gıda Kodeksi İçme Sütleri Tebliği. (2019, 28 Şubat). Resmi Gazete, Sayı : 30699

Ulusal Süt Konseyi 2019 Süt Raporu Dünya ve Türkiye'de Süt Sektör İstatistikleri, Ulusal Süt Konseyi

Ulusal Süt Konseyi 2021 Süt Raporu Dünya ve Türkiye'de Süt Sektör İstatistikleri, Ulusal Süt Konseyi

Van Renterghem, R., & De Block, J. (1996). Furosine in consumption milk and milk powders. *International Dairy Journal*, *6*(4), 371-382

Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı Gıda ve Yem Kanunu. (2010, 6 Haziran). Resmi Gazete, Sayı : 27610

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Tuğba TARAKCI

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise: 2002-2016 Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi – Kartal/İSTANBUL

Lisans: 2006-2011 Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü- ANKARA

İş Deneyimi

2014-2019 Kırklareli İl Tarım ve Orman Müdürlüğü Gıda ve Yem Şube Müdürlüğü Gıda Kontrol Görevlisi (Süt ve Süt Ürünleri İşletmeleri)

2019-Devam Edirne Gıda Kontrol Laboratuvarı/Mineral Analiz Birimi