

PEYİNİR ÜRETİMİNDE KALSİYUM VE FOSFAT İÇERİĞİNİN ÖNEMİ

Ahmet AYAR*

Güldane YILMAZ**

ÖZET

Süt tuzlarının içeriğindeki kalsiyum ve fosfat, sütün rennet koagülasyonunda, peynirdeki tampon sistemi ve yapısında önemli bir role sahiptir. Kalsiyum ilavesi sütün peynir mayası ile pıhtılaşma süresini kısaltır. Bu kazein üzerine olumsuz bir şekilde yüklenmiş olan kalıntıların nötralizasyonundan dolayıdır. Nötralizasyon mayalanmış misellerin kümeleşmesini artırır. Kalsiyumun düşük konsantrasyonlarda ilavesi jeli sağlamlaştırır. Üretilen asit miktarı ve süzme sırasında peyniraltı suyunun pH'sı peynirin mineral içeriğini belirleyen önemli faktörlerdir. Hem pH hem de erimeyen süt tuzlarının miktarı peynir tekstürü üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Sütün ve peynirin asidifikasyon esnasında tamponlanmasında kolloidal kalsiyum fosfatın önemli bir rolü vardır.

Anahtar Kelimeler: Peynir, kalsiyum, fosfat, peynir üretimi

IMPORTANCE OF CALCIUM AND PHOSPHATE IN CHEESE MANUFACTURE

ABSTRACT

The milk salts, calcium and phosphate have an important role in the rennet coagulation of milk and in the structure and buffering of cheese. Addition of calcium reduces the rennet coagulation time of milk that is due to the neutralization of negatively charged residues on casein. Addition of low concentrations of calcium also increases gel firmness. The rate of acid production and the pH of the whey at draining are the critical factors that determine the mineral content of cheese. Both pH and the proportion of dissolved milk salts have important effects on cheese texture. An important role is suggested for colloidal calcium phosphate in buffering during the acidification of milk and cheese.

Key Words: Cheese, calcium, phosphate, produce of cheese .

GİRİŞ

Süt tuzlarının kompozisyonu, hayvanın türü, hayvanın şahsiyeti, laktasyon aşaması, beslenme, mastitis enfeksiyonu ve yılın mevsimleri gibi faktörlerden etkilenir. Süt tuzları gerek beslenme, gerekse sütün ürünlere işlenmesi bakımından büyük önem taşır. Süt tuzları içerisinde de en önemli olanları kalsiyum ve fosfordur (Macheboeuf ve ark. 1993; Coulon ve ark. 1998).

Kalsiyum sütte bağlı ve iyonize formda bulunur. Kalsiyumun yaklaşık % 20'si kalsiyum-kazeinat- fosfat kompleksi formunda kazeine bağlıdır. Kalsiyumun % 50'si kolloidal anorganik kalsiyum ve % 30'u organik kalsiyum olarak çözeltide iyonize formda bulunur. Temel olarak kolloidal haldeki tuzu kalsiyum fosfat oluşturur. Bu toplam kalsiyumun % 67'sini, toplam fosfatın ise % 57'sini meydana getirir. Kolloidal inorganik tuzlar bu nedenle sık sık kolloidal kalsiyum fosfat olarak ifade edilir. Kolloidal kalsiyum

* Yrd. Doç. Dr., Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, KONYA
** Gıda Mühendisi, Şekersüt A.Ş., KONYA

fosfat çözültiden ayrılmaz ve kazein tarafından çökmesi engellenir (Fox ve McSweeney 1998).

Kalsiyumun sütün besin değerinde, organizmanın fonksiyonunda oynadığı önemli rolü yanında, süt teknolojisinde, özellikle peynir gibi süt proteinlerinin pıhtılaşması suretiyle işlenen süt ürünlerinin üretiminde önemi bulunmaktadır. Peynir mayasının sütü pıhtılaştırabilmesi, yani kazeinatın parçalanması ile oluşan parakazeinin pıhtı haline geçmesi için ortamda yeter miktarda çözünür kalsiyum tuzlarının bulunması gereklidir (Oysun 1987).

Sütün peynir mayası enzimi ile pıhtılaştırılmasında, pıhtı kalitesini iyileştirmek ve pıhtı işleme süresini kısaltmak amacıyla kalsiyum fosfattan yararlanılabilir. Kalsiyum fosfattan katılabilecek olan miktar 100 litre süte en çok 20 g kadardır (Üçüncü 1992). Doğal olarak peynir olgunlaşırken keskin bir tat oluşur. Ancak sütte eğer bakteriyofaj varsa, bunlar olgunlaşmayı sağlayan bakterileri inhibe edebilirler. Bakteriyofaj gelişmek için kalsiyuma ihtiyaç duyar. Disodyum fosfat ve dipotasyum fosfat, üründeki kalsiyumun çökmesini sağlamakta, böylece ortamdaki starter kültür gelişmesini olumsuz yönde etkilemeden bakteriyofaj gelişimini inhibe edebilmektedir (Çakmakçı 1994).

Peynir üretimi, sütteki yağ ve kazeinin yaklaşık olarak 10 kat konsantre olduğu bir dehidrasyon işlemi olarak düşünülebilir. Sütün pıhtıya dönüşümü, koagülasyon, asidifikasyon, sineresis ve dehidrasyon, şekil verme, presleme ve tuzlamadan başka daha değişik işlemleri de içerir. Özellikle sütteki kalsiyum ve fosfat tuzları, peynir yapımının bütün bu safhalarında etkili olmaktadır.

SÜTTEKİ KALSİYUM VE FOSFAT MİKTARI VE ÖZELLİKLERİ

Sütteki kalsiyum ve fosfat miktarları yaklaşık olarak sırasıyla 117 ve 203 mg/100 g'dır. pH 6.6 da bunların sırasıyla % 68 ve % 47'si erimemiş formdadır. Süt organik fosfat da içerir. Bu fosfat fosfoserin kökleri şeklinde peptit zincirlerine kovalent bağ ile bağlı olarak kazein misellerinde bulunur. Kazein misellerinin içerdiği kolloidal kalsiyum fosfat: $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaH$, sitrat: $Ca_9(PO_4)_6$ veya $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ asidik ve amorfür. Kolloidal kalsiyum fosfat muhtemelen yapı miselleri ile birlikte alt miselleri tutucu, yapıştırıcı bir amil olarak hareket eder (Holt ve ark. 1989).

Sütteki kolloidal kalsiyum fosfat pH'nın azalmasıyla çözünür ve pH 5.6'nın altında önemli artış gösterir (Lucey 1992; Van Hooydonk ve ark. 1986). pH 5.3'de (yani üretimin sonunda pek çok peynir çeşidinin sahip olduğu pH) sütteki fosfatın yaklaşık olarak tamamı çözünür (Dalglish ve Law 1989). Bunun yanında, yaklaşık olarak kalsiyumun % 14'ü hala misellerde bulunmaktadır. Ancak, peynir üretimi esnasında aynı oranda kolloidal kalsiyum fosfatın çözünüp çözünmediği bilinmemektedir. Fosfat gruplarının kalsiyum köprüleri yüksek bir yüzey konsantrasyonu sağlar. Bunlar ara yüzeylerde daha özlü bir görüntüye neden olurlar. Kazein matriksi içerisindeki proteinle kaplanmış taneciklerin tutulmasında fosfat grupları önemli rol oynar (Everett 1995).

Sütteki kazeinin önemli bir bölümü fazlaca hidrate olmuş 20 ile 600 nm çapındaki kolloidal agregatlardan meydana gelir. Genel olarak bunlar kazein miselleri olarak bilinir. Kazein miselleri % 6.6 oranında inorganik maddeler içerir. Bu inorganik maddelerin esas bileşeni kalsiyum fosfattır. Kazein ile birleşmiş olan kalsiyum fosfat misel kalsiyum fosfat veya kolloidal kalsiyum fosfat olarak isimlendirilir. Misel kalsiyum fosfat kazein

misellerinin yapısını korumada önemli rol oynar. Çünkü kazein miselleri misel kalsiyum fosfat uzaklaştığı zaman alt misellere agregatlaşamaz. Bazı kazein misellerinin model yapılarında misel kalsiyum fosfat bağlantı miseli olarak görev yapar. Cheddar peyniri üretiminde sütteki proteinlerin miktarı arttıkça kalsiyum ve fosforun miktarı da önemli derecede artış göstermiştir (Guinee ve ark. 1996). Emmental peynirine % 0.01 oranında $CaCl_2$ ilavesi kontrol peynirine oranla peynir verimini 38 g/100 kg arttırmıştır. Pıhtı parçacıklarının büyüklüğünde bir azalma, pıhtı parçacıklarının oranında ise bir artış meydana gelmiştir (Wolfschoon-Pombo 1997).

SÜTÜN PEYNİR MAYASI İLE PIHTILAŞMASI ÜZERİNE KALSİYUM VE FOSFATIN ETKİSİ

Sütün peynir mayası ile pıhtılaşması temel olarak enzimatik hidroliz, agregasyon, sinersis ve yeniden yapısal düzenleme aşamalarında gerçekleşir. Birinci aşamada, k-kazein belirgin farklı özelliklere sahip iki peptit meydana getirmek üzere rennet (kimosin) tarafından Phe105-Met106 zincirinden parçalanır. Makropeptit kısmı (106 dan 169 a kadar) hidrofildir ve çözünür. Hidrolizden sonra miselden ayrılarak uzaklaşır. Oysa para-k-kazein kısmı (1 den 105'e kadar olan kökler) güçlü bir hidrofobik özelliğe sahiptir. Bu nedenle misellere bağlı kalır. İlk aşama süresince k-kazeinin sürekli artan hidrolizi misellerin özelliklerini değiştirir. Böylece onlar reaksiyonun ikinci aşaması olan agregasyona karşı hassaslaşırlar. Kimosin tarafından k-kazeinin makropeptitlerinin parçalanması yaklaşık % 40 civarında kazein misellerinin yüzey yükünü azaltır (Walstra ve Jenne 1984; Walstra 1990). Bu nedenle kazein miselleri arasındaki itme azalır, maya ile değişime uğramış misellerin birbirine daha fazla yaklaşması sağlanır ve agregasyon gerçekleşir. Rennet pıhtılaşmasının üçüncü aşaması suyun çıkışı ile birlikte jelin pıhtılaşmasını ve jel ağının yapısal düzenlenmesini kapsar (Dalgleish 1987).

Koagülasyonun enzimatik aşamasında kalsiyum serbest hale gelmektedir. Kalsiyumun ilavesi H^+ iyonları bakımından Ca^{+2} iyonunun konsantrasyonunu değiştirmesi ile sütün pH'sını etkiler. Bu dolaylı olarak enzimatik reaksiyonun hızını artırır (Grufferty ve Fox 1988).

Koagülasyonun enzimatik olmayan aşaması Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. α ve β -kazeinlerin negatif olarak yüklenen karboksilik asit grupları veya fosforin kalıntılarına Ca^{+2} veya benzer katyonik materyallerin ilavesiyle para kazein misellerinin zeta potansiyeli daha ileriye indirgenir. Bu da mayalanmış misellerin agregasyonunun önemli ölçüde artmasına neden olur (Bringe ve Kinsella 1986; Dalgleish 1983).

Kalsiyum ilavesi mayalanmış süt jellerinin sertlik oranını artırır. Daha fazla ilave edilen kalsiyum, ya direkt olarak kazeinin negatif yük kalıntılarına veya kolloidal kalsiyum fosfat olarak kazeine bağlanır. Ancak, kalsiyumun çok yüksek konsantrasyonlarda ilavesi ($>1M$) belirgin bir şekilde mayalanmış süt jellerinin sertliğinde azalmaya neden olur (Hooydonk ve ark. 1986). Muhtemelen bu aşırı kalsiyum bağlanması

uygun jel oluşumunu engelleyebilmesinden veya k-kazeinin çözünürlüğünün azalmasından dolayıdır. Kalsiyum tutucu maddelerin varlığında sütün asidifikasyonu veya doğal sütün aksine sonradan meydana gelen ayrılma sabit bir Ca^{+2} iyonu aktivitesini korur. Fakat kolloidal kalsiyum fosfatın konsantrasyonu azalır ve maya ile pıhtılaşma engellenir ki bu

kolloidal kalsiyum fosfatın yaklaşık % 30'unun çözünebildiği pH 6.2'nin altında gerçekleşmez (McMahon ve ark. 1984; Patel ve Reuter 1986).

Kaymağı alınmış süttezinun rekonstitute edilmesi ile elde edilen sütün maya ile pıhtılaşması üzerine 10-100mg/100 ml kalsiyum ilavesinin etkili olduğu belirlenmiştir. 80 mg/100 ml kalsiyum ilavesi ve ısıt işlem uygulanmamış kazein miseli kombinasyonu ile güçlendirilmesiyle pH 6.2 ve 6.6 da süttezundan elde edilen rekonstitute sütün maya ile pıhtılaşması önemli ölçüde iyileşmiştir (Okashi ve ark. 1988). Giannoukou ve ark. (1989) CaCl₂ ün miktarı artıktıca pıhtılaşma süresinin kısalacağını tespit etmişlerdir.

Pyne (1955) jel kuvveti üzerine kalsiyumun sadece önemsiz bir etkide bulunduğunu iddia etmesinc rağmen, diğer araştırmacılar kalsiyumun 10mM'a kadar ilavesinin jel kuvvetini arttırdığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte ilave edilen kalsiyumun yüksek miktarları (>10 mM) jel kuvvetini azaltır. Sütün asidifikasyonu yaklaşık olarak pH 6.0'da jel gücünü maksimum dercede artırır. Daha düşük bir pH'da muhtemelen kolloidal kalsiyum fosfatın kritik bir konsantrasyonunun çözünlüğünden dolayı jel gücü azalır (Marshall ve ark. 1982; Storry ve Ford 1982; Üçüncü 1984).

PEYNİRİN MİNERAL MADDE İÇERİĞİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Birçok araştırmacı peynir üretimi esnasında peynir altı suyu pH'sının düşmesiyle, kalsiyumun fosfata göre daha hızlı peyniraltı suyuna geçtiğini belirlemiştir. Bunun sonucunda, peynir üretiminin başından sonuna kadar mineral madde içeriğinin azalmasıyla kalsiyumun fosfata oranı da azalır. Cheddar peynirinin üretiminde yaklaşık olarak kalsiyumun % 60'ı, fosfatın ise % 55'i imal edilmiş olan peynirde kalır. Cheddar peynirinin üretimi esnasında sütteki kaybolan kalsiyumun % 85'i, fosfatın ise % 90'ı süzme işlemi esnasında peynir altı suyu ile uzaklaşır. Farklı peynir çeşitlerinin üretiminde farklı üretim teknikleri kullanıldığı için bunların mineral içerikleri de farklılıklar gösterir (Lucey 1990; Kindstedt ve Kosikowski 1988).

Peynir serumundaki kalsiyum ve fosfatın konsantrasyonları peynir suyu gibi bir baskı kullanılarak peynirden uzaklaştırılan serum fazında tespit edilebilir. Morris ve ark. (1988) toplam kalsiyumun % 43 ve fosfatın % 12'sinin ve Na, K, Cl ve laktatın hemen hemen tamamının 1 ay olgunlaşmış Cheddar peynirinin serum fazında bulunduğunu belirlemişler. Kalsiyum ve fosfatın önemli miktarının peynirde para-kazein ile bağlı veya kalsiyumfosfat kristalleri formunda bulunduğu tespit edilmiştir. Peynirde kalan kalsiyum, ya protein zincirine bağlı kolloidal kalsiyum fosfat ya da kalsiyumlaktat ve kalsiyumfosfatın çözünebilir kristalleri halinde bulunur (Lucey 1990; 1992). Peynir sütünün ön asidifikasyonu kalsiyum ve fosfatı çözünmez kolloidal formdan çözünür forma dönüştürür ve bunlar peynir altı suyunun süzülmesi esnasında pıhtı partiküllerinden uzaklaşabilir. Süzme esnasında pıhtı demineralizasyonunu etkileyen peynir suyunun pH'sı peynir suyu süzülmeden önce asit üretildiği zaman daha yüksektir (Camembert ve Cheddar peyniri gibi). Genel olarak peynir suyunun az bir miktarı süzülmenin başlangıcından sonra uzaklaştırıldığı için asit baskıdan sonra üretilir (Gouda ve Emmental peyniri gibi). Pıhtıdan süzülen peynir altı suyunun pH'sındaki düşüş, pıhtıdan mineral madde kaybını artırır (Tablo 1) (Fox ve ark. 1990). Örneğin, normalde pH 6.1'de süzülen Cheddar peyniri, pH 6.5'de süzülen Emmental peynirine göre daha düşük mineral madde içeriğine sahiptir. Peynir üretimi esnasında temel olarak üretilen laktik asidin miktarı ve üretim aşaması peynir çeşidi için karakteristiktir (Lucey 1990; Fox ve ark. 1990).

Tablo 1. Peynir altı sularındaki kalsiyum ve fosfor konsantrasyonu üzerine pH'nın etkisi

Peyniraltı Suyu	PH	mg/100g		Ağ/Ağ	
		Ca	P	PO ₄	Ca/PO ₄
Süzüntü Peyniraltı Suyu 1	6.3	45.3	46.0	135.7	0.33
Süzüntü Peyniraltı Suyu 2	6.1	48.0	47.0	138.8	0.34
Cheddarlanan Peyniraltı Suyu 1	5.3	62.9	54.6	162.1	0.38
Cheddarlanan Peyniraltı Suyu 2	5.1	153.5	103.8	313.0	0.49
Preslenen Peyniraltı Suyu 1	5.3	156.4	107.1	307.3	0.50
Preslenen Peyniraltı Suyu 2	4.9	229.1	152.6	446.8	0.51

Pişirme sıcaklığı da pıhtı demineralizasyonunda önemlidir. Pıhtı partikülleri hızlı yüksek sıcaklığa ısıtıldığında; Örneğin, 52°C ye ısıtılan Emmental peynirinde partiküller hızlı bir şekilde bütülür, sıvı faz ve kalsiyum ve fosfatın çözünebilir formları ayrılır. Bununla birlikte, pıhtı partiküllerinin düşük sıcaklıkta ısıtılmasıyla pıhtılaşma daha uzun bir sürede gerçekleşir. pH azaldığı için peynir altı suyundaki çözünebilir minerallerin ayrılışı kolaylaşır.

İnek, koyun ve keçi sütleri pH 6.1'e ulaşıncaya kadar CO₂ gazı ile muamele edilmiş ve mineral madde dengesindeki değişim belirlenmiştir. Asidifikasyon esnasında çözünen kalsiyum ve fosforun miktarları % 3' tür. Sütte de aynı bulunmuştur. CO₂ ile asitlendirilen sütlerde, laktik asit veya HCl asit ile asitlendirmedekine benzer konsantrasyonlarda fosfor ve magnezyum çözülmüştür. Ancak, çözünebilir kalsiyum ve iyon haldeki kalsiyumun değeri CO₂ muamelesi ile daha yüksek olmuştur. İyon haldeki kalsiyumun artması nedeniyle, böyle bir işleme maruz kalan süt pıhtılaşmaya karşı daha elverişli bulunmuştur (de La Fuente ve ark. 1998).

Sitrik asit ile pH 5.8'e ön asitlendirme, asetik asit ile pH 5.8'e asitlendirilmiş olan peynirdekenden daha fazla kalsiyum azalmasına neden olmuştur. Ön asidifikasyon, peynirde tutulan kalsiyum ve protein miktarını düşürmüştür. Sitrik asit ile pH'nın 5.8'e düşürülmesi peynir randımanını azaltmıştır (Metzger ve ark. 2000). Ön asitlendirilerek yapılan Mozzarella peynirlerinde toplam kalsiyum miktarı ve suda çözünebilir kalsiyum değeri normal peynirdekenden daha düşük olmuştur. En yüksek kalsiyum azalması, eritme sonrası çiğnenebilirlik ve ağarabilirlikte değişim sitrik asit ilave edilmiş peynir örneklerinde pH 5.8'de meydana gelmiştir. Suda çözünebilir kalsiyum düşük yağlı Mozzarella peynirinin eritme sonrası yapısal ve duyuşsal özelliklerini etkilemiştir (Metzger ve ark. 2001).

PEYNİRİN YAPISI VE TEKSTÜRÜ ÜZERİNE KALSİYUM VE FOSFATIN ETKİSİ

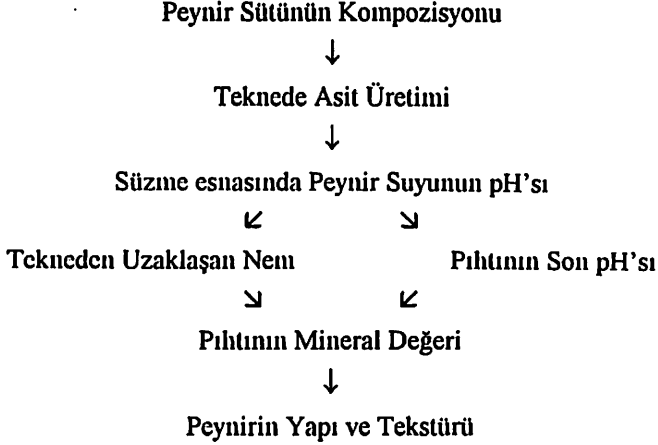
Bir peynirin mineral değeri o peynirin yapısını belirleyen faktörlerdendir. Bu değer, belli şartlar altında peynirin yapısında bulunan proteinlerin parçalanma oranı üzerine etkilidir. (Lawrence ve ark 1983). Fox (1970) kalsiyumun çözeltideki kazeinin agregatlaşmasını arttırdığını bu nedenle de proteolizi engellediğini belirtmiştir.

Yapılan bir araştırmada, ilave edilen fosfat miktarı ile orantılı olarak tat yoğunluğunda önemli bir azalma meydana gelmiştir. Bu tat azalması meydana gelen asit tadından kaynaklanmaktadır. Fosfatın pH üzerine önemli bir etkisi olmamasına rağmen, asit bir tadın gelişmesini sağlamaktadır. Cheddar peynirinin tekstürü ilave edilen fosfattan daha göre daha fazla etkilenmiştir. İlave edilen fosfat miktarı arttıkça, peynir daha sert bir yapı

Peynir Üretiminde Kalsiyum ve Fosfat İçeriğinin Önemi

almış ve daha fazla tanelenmiş ve parçalanmış yapı göstermiştir. fakat yapı daha az esnek ve yapışkan olmuştur (Green 1986).

Asit üretimi, pH ve mineral içerik arasında yakın bir ilişki mevcuttur. Bu faktörler peynirin yapı ve tekstürü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Şekil 1).



Şekil 1. Taze peynirin yapı ve tekstürünü belirleyen temel faktörler (Lawrence ve ark. 1984; Lawrence ve ark. 1987).

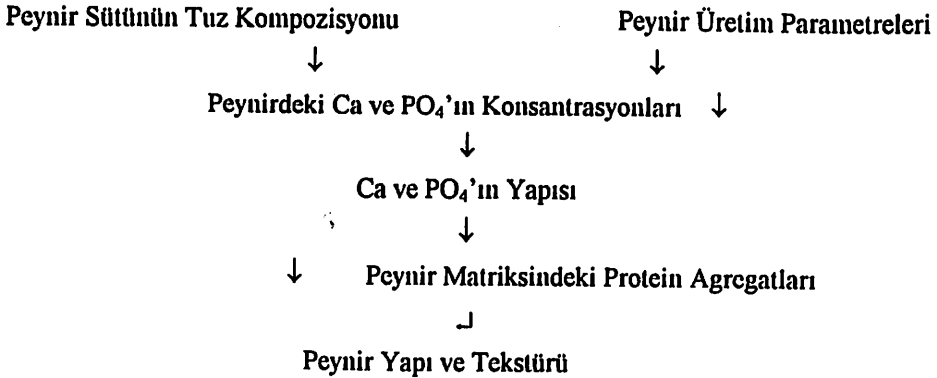
Peynirinin olgunlaşması esnasında, özellikle ilk birkaç hafta içerisinde peynirin tekstüründe önemli değişimlere neden olan proteoliz meydana gelir. Peynirlerin mikro yapısı muhtemelen önemli derecede α -kazein açısından ibarettir. Proteoliz, glikoliz ve lipoliz gibi biyokimyasal olaylar olgunlaşma esnasında peynire lastiksi, yumuşak bir yapı ve karakteristik tat, tekstür ve aroma kazandırır. Bu şekilde peynir olgunlaşmış olur.

Peynirin toplam kalsiyum değeri pıhtıdan uzaklaştırılmış peynir suyunun miktarına bağlıdır. Uzaklaştırılan peynir altı suyu peynirde kalan kimosin ve plazmin oranını da belirler. Bundan dolayı peynirin toplam kalsiyum içeriği ile olgunlaşma sırasındaki kazein parçalanması arasında bir ilişki olduğu söylenmektedir.

Genellikle nem, tuz ve kalsiyum değerleri gibi benzer bileşimsel faktörler tarafından pH'nın etkisi artırılabilirdiğinden peynirlerin tekstür tipleri arasında kısmi benzerlikler görülebilir. Kazein misellerinin özellikleri pH 5.4 ile 5.2 arasında büyük ölçüde değişime uğrar: Tortu oluşturabilen kazeinlerin hacimsel büyüyebilirliği maksimuma ulaşır, kazeinlerde bir ayrışma ve hidrodinamik çapta bir azalma meydana gelir. Alt misellerin özellikleri ve hacimlerindeki bu değişimler onların su tutabilme kabiliyetlerini önemli ölçüde artırır. Mayalanmış sütteki kazein alt misellerinin şişmesi, sodyum klorür varlığı halinde önemli ölçüde artmış, ancak tuzlu suyun kalsiyum iyonu ihtiva etmesi şişmeyi dikkate değer biçimde engellemiştir. Kazein agregatlarının geniş bir aralığı mevcut olup sodyum ve kalsiyum iyonu konsantrasyonlarının farkları alt misellerin şişme oranlarını önemli ölçüde etkilediği için pH'nın 5.3 ile 5.1 arasında bulunduğu değerlerde tekstürün değişik tiplerini elde etmek mümkündür (Donnelly ve Barry 1983).

Suyun kazeine olan oranı arttıkça alt misellerin şişme oranının artması teorik olarak mümkündür. Herhangi bir pH değerinde nem miktarı arttıkça tekstürde o kadar yumuşak olur. Sert ve yarı sert peynir, olgunlaşma esnasında yüksek nemli peynirle aynı şekilde yumuşamaz. Ancak beklendiği gibi yapıda aynı değişiklikler meydana gelir. Çünkü αs_1 -kazeinin αs_1 -I kazeine dönüşme hızının, peynirlerin su oranları % 40'dan % 60'a kadar değişen geniş bir aralığı için aynı olduğu tespit edilmiştir. Normal olarak Cheddar ve Gouda tipi peynirlerde kazein parçalanma derecesi, pH ve nemin kazeine oranları yeteri kadar yüksek ise kısmen parçalanmış pıhtılarda yumuşama meydana gelecektir (Lawrence ve ark 1987).

Peniraltı suyunun süzülmesi esnasındaki pH, peynirin mineral içeriğini belirleyen önemli bir faktördür. Mineral içerik de peynirin temel yapı ve tekstürünü etkiler (Şekil 2). Genelde düşük pH'lı pıhtılar kolayca ufalanmaya eğilimlidir. Oysa yüksek pH'lı pıhtılar daha elastiki bir yapıya sahiptir. Peynirlerde protein agregasyonu çeşitler için karakteristiktir. Swiss ve Gouda peynirinde agregatlar yüksek pH ve yüksek kalsiyum değerinde globular (15 nm çaplı) bir şekle sahiptir. Bu normal sütte bulunan alt misellere benzerdir. Düşük pH ve düşük kalsiyum değerine sahip olan Cheshire gibi peynirlerde ise protein agregatları daha küçük ve daha düzensizdirler. İpimsi ve zincirimsi yapılar oluştururlar. Yani orijinal alt misel kimliklerini tamamen kaybetmiş gibi görünürler (Hill ve ark. 1985; Lawrence ve ark. 1984).



Şekil 2. Peynirin tekstürü ve yapısı üzerine Ca ve PO₄'ın etkisi (Lawrence ve ark. 1984)

pH'nun azalmasıyla kazein misellerinden koloidal kalsiyum fosfat ayrılmaya başlar ve pH<5.5 olduğu zaman altmisellerin ilerleyen ayrılmasıyla daha küçük kazein agregatları meydana gelir. Pıhtı pH'sının kazeinin izoelektrik noktasına yaklaşmasıyla, protein gittikçe artan yoğun sıkı şekiller gösterir ve peynirin tekstürü daha bozuk olur (Lawrence ve ark. 1984).

Kazein misellerinin özellikleri büyük oranda pH 5.4 ve 5.2 arasında değişir: çökebilir kazeinler arasında hacim olarak, kazeinlerin maksimum bir ayrışması ve hidrodinamik çapta bir azalma meydana gelir. Kazein agregatlarının geniş bir miktarı pH 5.3 ile 5.1 aralığında meydana gelebilir. Sodyum ve kalsiyumun konsantrasyonlarındaki farklılıklar misellerin şişme derecesine belirgin bir şekilde etki eder. Bu etki salamura ile tuzlanmış peynirlerin kabuğunda aşırı yumuşama veya 'kabuk çürütmesi' olarak isimlendirilen kusura benzer. Bu kusura düşük tuz ve kalsiyum içeren salamura neden olur

Yani, peynirde çözünebilir kalsiyum ve NaCl konsantrasyonlarının da peynir tekstürü üzerinde önemli bir etkisi söz konusudur (Luyten ve ark. 1991).

PEYNİRİN TAMPON OLUŞTURMASINDA KALSİYUM VE FOSFAT TUZLARININ ROLÜ

Peynir pıhtısının pH'sı hem laktik asit bakterileri tarafından üretilen laktik asidin miktarı tarafından, hem de pıhtının tamponlama kapasitesi tarafından belirlenir. Taze Cheddar peyniri pH 4.5 ile 5.5'te yüksek tamponlama kapasitesine sahiptir (Luckey 1992). pH<5.5'te pıhtının yüksek tamponlama özelliğinden dolayı, tuzlamadan sonra aşırı asit üretimi peynirin son pH'sı üzerinde sadece küçük bir etkiye sahiptir. Daha fazla su içeren pıhtıda mevcut laktik asit ve laktozun konsantrasyonu daha yüksektir. Çözünebilir süt tuzları süzülerek peynirden uzaklaşabilir ve tamponlama indirgenebilir. Ancak, yıkamada peynir altı suyunun yerine yıkama suyunun geçmesi daha yüksek pH'ya ve laktoz ile laktik asidin uzaklaşması ile de pıhtının pH'sı da artmaya eğilim gösterebilir.

Peynirdeki kalsiyum ve fosfatın önemli bir oranı süttekine benzer şekilde çözünmez ve kolloidal formda kalır. Peynirin tamponlama özelliği çözünmeyen kalsiyum fosfat, kazein ve laktatın konsantrasyonları tarafından belirlenir. Üretilen asit miktarı ve süzülen peynir altı suyunun pH'sı kolloidal kalsiyum fosfatın çözünebilirliğini belirler.

Asidifikasyon esnasında kolloidal kalsiyum fosfatın çözünebilirliği pH 5'te en yüksek tamponlamayı sağlamaktadır. Baz ilavesiyle pH'nun 6.3'e çıkmasıyla Ca-fosfatın çökmesi yüksek bir tamponlama sağlar. Bu tamponlama pikleri kolloidal kalsiyum fosfat içermeyen sütlerden elde edilemez. Kolloidal kalsiyum fosfatın kompozisyonundaki bir değişmeden dolayı yaklaşık olarak pH 5.0'de uygulanan ısıtma işlemi tamponlama pikinde bir artışa neden olur. Sütteki kolloidal kalsiyum fosfatın yaklaşık Cheddar peynirinde % 81'i, da Emmental peynirinde % 90'ı kalmaktadır.

Ultrafiltrasyon sütün kolloidal fazının konsantrasyonundan meydana gelir (kazein, peyniraltısu proteinleri, yağ ve kolloidal tuzlar). Bununla birlikte, yüksek bir tamponlama kapasitesine sahip yüksek konsantre olmuş retantatların kullanımı peynir yapımı sırasında istenen pH'nun elde edilmesini zorlaştırır. Bu retantatların tamponlama kapasitesini indirmek için genelde kullanılan metot ön asidifikasyondur. Bu durumda pH 5 civarındadır. Asidifikasyon kolloidal kalsiyum fosfatın çözünebilirliğini sağlar ve tamponlamada belirginleşmiş bir indirgenmeye neden olur (Fox ve ark. 1990).

SONUÇ

Sütteki kalsiyum ve fosfat içeriği peynir yapımının hemen hemen bütün aşamalarında etkilidir. Hem kolloidal kalsiyum fosfat hem de kalsiyum iyonu sütün peynir mayası ile pıhtılaşmasına, özellikle agregasyon reaksiyonuna büyük oranda etki eder. Süte CaCl₂ ilavesi mayanın pıhtılaştırma süresini kısaltmakta ve düşük konsantrasyonda jel gücünü biraz artırmaktadır. Ön asidifikasyon ve süzme de peynir altı suyunun pH'sı peynirin mineral içeriğine, bundan dolayı da tekstüre önemli derecede etki eder. Peynirlerin sınıflandırılmasında proteinin her gramındaki kalsiyum ve fosfatın konsantrasyonu, peynirdeki Ca:PO₄ oranı veya çözünmemiş bir durumdaki kalsiyum ve fosfatın yüzdesi esas alınabilir. Bu indeksler peynirin nasıl üretileceği hakkında daha fazla bilgi verir. Peynir serumunda kalsiyum ve fosfatın konsantrasyonları, peynire yüksek basınç uygulanması ile artabilir. Peynirin asit-alkali tamponlama kurvesi, peynirde kalsiyum ve fosfatın önemli bir

oranının süttekine benzer şekilde çözünmediğini, kolloidal şekilde bulunduğunu ve çözünmez kalsiyum ve fosfatın peynirin tamponlama özelliğine önemli etkide bulunduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Bringe, N.A. ve Kinsella, J.E. 1986. Use of platelet aggregometer to monitor the chymosin-initiated coagulation of casein micelles. *J. Dairy Res.* 53,359.
- Coulon, J.B., Verdier, I., Pradel, P. ve Almena, M. 1998. Effect of lactation stage on the cheese making properties of milk and the quality of saint nectavie type cheese. *J. Dairy Res.* 65, 295-305
- Çakmakçı, S. 1994 Gıda katkı maddesi olarak fosfatlar. *Gıda* 19, 63-71
- Dalgleish, D.G. 1983. Coagulation of renneted bovine casein micelles: dependence on temperature, calcium ion concentration and ionic strength. *J. Dairy Res.* 50, 331-335.
- Dalgleish, D.G. 1987. The enzymatic coagulation of milk. Elsevier Appl. Sci. Publ., London, England.
- Dalgleish, D.G. ve Law, A.J.R. 1989. pH induced dissociation of bovine casein micelles/mineral solubilization and its relation to casein release. *J. Dairy Res.* 56, 727-730.
- De La Fuente, M.A., Olano, A., Requena, T. ve Juarez, M. 1998. Salt balance and rennet clotting properties of Cow's, ewe's and goat's milks preserved with carbon dioxide. *J. Food Prot.* 61, 66-72.
- Donnelly, W.J. ve J.G. Barry. 1983. Casein compositional studies III. Changes In Irish milk for manufacturing and role of milk proteinase. *J. Dairy Res.* 50, 433-438.
- Everett, D.W. 1995. Interactions between the casein protein matrix in cheddar cheese and fat globules stabilized with modified membranes. *DAI-B* 56/12, 6482
- Fox, P.F. 1970. Influence of aggregation on the susceptibility of casein to proteolysis. *J. Dairy Res.* 37, 73-180
- Fox, P.F., Lucey, J.A. ve Cogan, T.M. 1990. Glycolysis and related reactions during cheese manufacture and ripening. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 29, 237-241.
- Fox, P.F. ve McSweeney, P.L.H. 1998. *Dairy Chemistry and Biochemistry*. Blackie Academic & Professional. An imprint of Thomson Science, London, UK.
- Giannoukou, M., Kehagias, H., ve Katsipes, A. 1989. Effect of various factors on the characteristics and yield of cheese coagulum and strained yoghurt manufactured from various types of milk. *Episteme kai Tehnologia Galaktos* 6, 5-28
- Green, M.L. 1986. Effect of replacing part of the sodium chloride in Cheddar cheese by sodium or potassium phosphates on ripening, flavour and texture. *J. Dairy Res.* 53, 329-332
- Grufferty, M.B. ve Fox, P.F. 1988. Milk alkaline proteinase. *J. Dairy Res.* 55, 609-611.

- Guinee, T.P., O'Callaghan, D.J., Mulholland, E.O., ve Harrington, D. 1996. Milk protein standardisation by ultrafiltration for cheddar cheese manufacture. *J. Dairy Res.* *63*, 281-293.
- Hill, A.R., Bullock, D.H. ve Irvine, D.M. 1985. Composition of cheese whey. Effect of pH and temperature at dipping. *J. Can. Inst. Food Sci. Tech.* *18*:53.
- Holt, C., Kemenade, M.J.J.M., Nelson, L.S., Sawyer, L., Harries, J.E., Bailey, R.T. ve Hukins, D.W.L. 1989. Composition and structure of micellar calcium phosphate. *J. Dairy Res.* *56*, 411-414.
- Kindstedt, P.S. ve Kosikowski, F.V. 1988. Calcium, phosphorus and sodium concentrations in Cheddar cheese. *J. Dairy Sci.* *71*, 285-288.
- Lawrence, R.C., Creamer, L.K. ve Gilles, J. 1983. The relationship between cheese texture and flavour. *NZ.J. Dairy Sci. Tech.* *18*, 175.
- Lawrence, R.C., Hcap, H.A. ve Gilles, J. 1984. A controlled approach to cheese technology. *J. Dairy Sci.* *67*, 1632-1636.
- Lawrence, R.C., Creamer, L.K., Gilles, J. 1987. Texture Development During Cheese Ripening, Symposium: Cheese Ripening Technology. *J. Dairy Sci.* *70*, 1748-1760.
- Lucey, J.A. 1990. Physico-chemical aspects of Cheddar cheese. 2nd Moorepark Cheese Symp. Fermoy, Ireland.
- Lucey, J.A. 1992. Acid-base buffering and rennet coagulation properties of milk systems. Thesis. University College Cork, Irish Republic.
- Luyten, H., Vliet, T.V. ve Walstra, P. 1991. Characterization of the consistency of Gouda cheese; rheological properties. *Neth. Milk Dairy J.* *45*, 33.
- Macheboeuf, D., Coulon, J.B. ve D'hour, P. 1993. Effect of breed, protein genetic variants and feeding on cows' milk coagulation properties. *J. Dairy Res.* *60*, 43-54.
- Marshall, R.J., Hatfield, D.S. ve Green, M.L. 1982. Assessment of two instruments for continuous measurement of the curd firming of renneted milk. *J. Dairy Res.* *49*, 127-131.
- McMahon, D.J., Brown, R.J., Richardson, G.H. ve Enstrom, C.A. 1984. Effects of calcium, phosphate and bulk culture media on milk coagulation properties. *J. Dairy Sci.* *67*, 930-935.
- Metzger, L.E., Barbano, D.M. ve Kindstedt, P.S. 2000. Effect of milk preacidification on low fat mozzarella cheese: I. Composition and yield. *J. Dairy Sci.* *83*, 648-658.
- Metzger, L.E., Barbano, D.M. ve Kindstedt, P.S. 2001. Effect of milk preacidification on low fat mozzarella cheese: III. Post-melt chewiness and whiteness. *J. Dairy Sci.* *84*, 1357-1366.
- Morris, H.A., Holt, C., Brooker, B.E., Banks, J.M. ve Manson, W. 1988. Inorganic constituents of cheese: analysis of juice from one month old Cheddar cheese and the use of light and electron microscopy to characterise the crystalline phases. *J. Dairy Res.* *55*, 255-259.

- Okashi, T., Nagai, S., Yamauchi, K., Haga, S., Fukuda, H., Fujino, H. 1988. Effects of reconstituted milk prepared from high-temperature heated dried skim milk. *Japanese J. Dairy and Food Sci.* 37, 143-150.
- Oysun, G. 1987. *Süt Kimyası ve Biyokimyası*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi yayınları Yayın No:18., Samsun
- Patel, R.S. ve Reuter, H. 1986. Effect of sodium, calcium and phosphate on properties of rennet coagulated milk. *Lebensm. Wiss. Tech.* 19, 288-295.
- Pyne, G.T. 1955. The chemistry of casein: a review of the literature. *Dairy Sci. Abs.* 17, 531-534.
- Storry, J.E. ve Ford, G.D. 1982. Some factors affecting the post clotted development of coagulum strength in renneted milk. *J. Dairy Res.* 48, 467-472.
- Üçüncü, M. 1984. *Beyaz Peynir Yapımında Kullanılan Yardımcı Maddeler*. İstanbul Ticaret Odası Yayın No:14, İstanbul
- Üçüncü, M. 1992. *Süt Teknolojisi II*. E.Ü. Müh. Fak. Yayın No: 88, İzmir.
- Van Hooydonk, A.C.M., Hagedoom, H.G. ve Boerrigter, H. 1986. pH induced physico chemical changes of casein micelles in milk and their effect on renneting. I. Effects of acidification on physico chemical properties. *Neth. Milk Dairy J.* 40, 369.
- Walstra, P. 1990. On the stability of casein micelles. *J. Dairy Sci.* 73, 1965-1969
- Walstra, P. ve Jenness, R. 1984. *Dairy Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, New York, NY.
- Wolfschoon-Pombo, A.F., 1997. Influence of calcium chloride addition to milk on the cheese yield. *Int. Dairy J.* 7, 249-254