

Organik Asitlerin Önemi ve Peynirin Kalitesi Üzerine Etkileri

Yazan : E. Tschager — Çeviren : Doç. Dr. Lâtif ÖZTEK

19 Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi — SAMSUN

GİRİŞ

Organik asitler gıdalarımızda büyük bir rol oynarlar. Yağlar ve proteinler organik asitlerden meydana gelirler. Yağlar, yağ asitlerinden, proteinler de amino asitlerinden oluşurlar. Karbonhidratlar gerçi organik asitlerden meydana gelmezler, fakat bunlarda fermentasyonla organik asitlere parçalanırlar. Substrat olarak süt şekerinin süt asidine fermente olması süt-çülükte cereyan eden bütün asitlendirme olayları için şarttır.

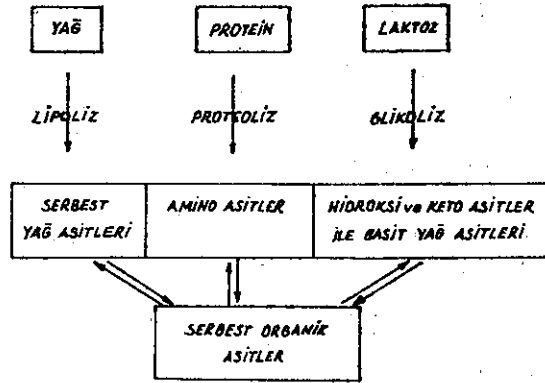
Bu yazıda, süt yağındaki yağ asitleri gibi kimyasal olarak bağlanmış organik asitler ele alınmayıp sadece peynirde serbest formda bulunan organik asitler incelenmiştir. Ayrıca, yazıda sütte ve peynir dışındaki diğer süt ürünlerinden bulunan organik asitlerde yer verilmemiştir.

SERBEST ORGANİK ASİTLERİN KAYNAĞI

Süt ve ürünlerinin üç esas bileşeninin hepsi de yani; yağ, protein ve süt şekeri, serbest organik asitlerin oluşmasında kaynak teşkil ederler. Şekil 1'de basitleştirilmiş olarak gösterildiği gibi, lipolizle, proteolizle ve glikolizle serbest organik asitler oluşurlar. Lipolizle yağdan serbest yağ asitleri meydana gelirken, proteolizle proteinden serbest amino asitleri ve glikolizle de laktozdan tipine göre hidroksi-, keto- ve basit yağ asitleri meydana gelirler.

Lipoliz, proteoliz ve glikoliz organik asitlerin oluşmasında şüphesiz ilk adımdır. Daha sonra cereyan eden sekonder ve tersiyer reaksiyonlarla (oksidasyon, transaminasyon/dekarboksilasyon v.s. gibi biokimyasal parçalanma ve dönüşüm reaksiyonları) primer ürünlerden çok değişik yapıdaki diğer serbest organik asitler meydana gelirler. Şekil 2'de kazeinden pirüvik asitin meydana gelme yolu örnek olarak gösterilmiştir. Proteolizde diğer amino asitlerin yanında meydana gelen aspartik asit ok-

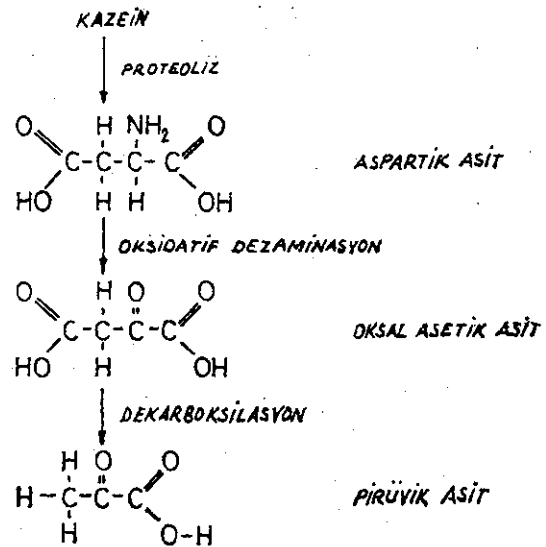
sidatif dezaminasyonla oksalasetik asite dönüşür. Daha sonra bundan bir molekül CO₂'in ayrılması ile pirüvik asit meydana gelir.



Şekil 1. Organik asitlerin oluşumu

Pirüvik asit yahut asetik asit gibi bazı asitler sadece bir primer kaynaktan değil, üç kaynağına hepsinden de yani, yağdan proteinden ve süt şekerinden meydana gelebilirler.

Parçalanma ve dönüşüm reaksiyonlarının geriye dönüş yolu da mümkündür. Öyleki sonuçtaki serbest organik asitlerin bir çoğu yağ, protein ve şekere irtibatlıdır.



Şekil 2. Kazeinden pirüvik asit oluşması

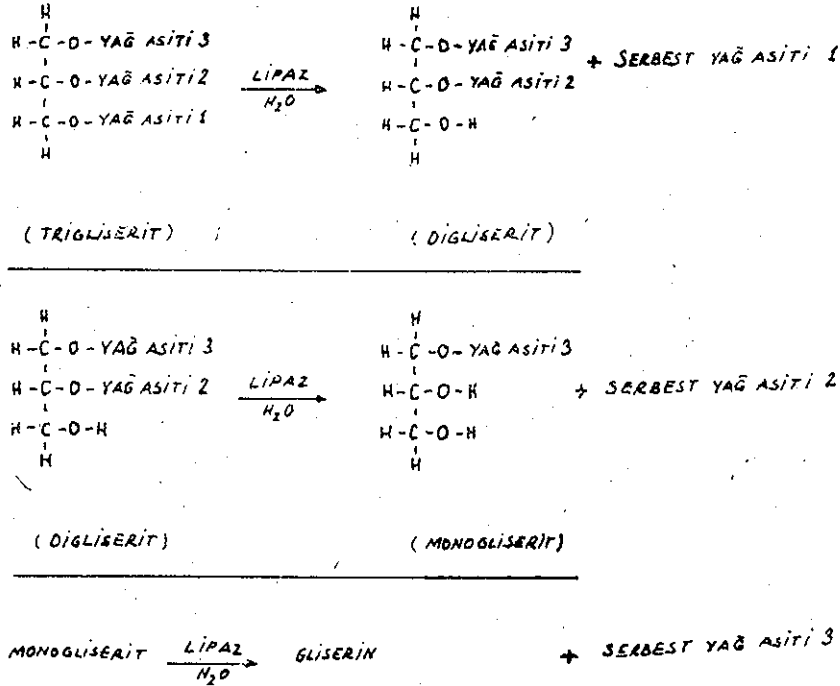
ORGANİK ASİTLERİN ÖNEMİ

Genel olarak sütçülükte, özellikle peynircilikde organik asitlerin önemi çok çeşitlidir. Aşağıda bütün hususlar tetkik edilmeyecek, sadece bazı hususlar açıklanacaktır.

1. Koku ve Tad Bileşeni Olarak Organik Asitlerin Önemi

Her ne kadar bir veya bir kaç bileşik fazlaca bulunursa da süt ve ürünlerinin aroması tek bir bileşikle asla tasvir edilemez. Aroma komponentlerine şu bileşikler dahildir: Alkol-ler, aldehitler, ketonlar, aminler, esterler, laktozlar, tiobileşikleri, peptidler v.s. ve çoğunlukla da serbest organik asitler.

Tad oluşturan asitlerin meydana gelmesinde ilk adım lipolizdir. Şekil 3'de de gösterildiği gibi, lipazın etkisiyle yağ molekülünde bir parçalanma meydana gelir. Parçalanma olayının birinci kademesinde lipazın etkisiyle trigliseritten yağ asitinin birisi ayrılır ve bir serbest yağ asiti ile bir digliserit teşekkül eder. Devam eden lipolizde digliseritten ikinci bir yağ asiti ayrılıp serbest hale geçer ve monogliserit meydana gelir. Nihayet sonuncu yağ asiti de monogliseritten ayrılıp serbest hale geçer ve üçüncü bir serbest yağ asiti ile gliserin meydana gelir.



Şekil 3. Lipoliz

Hangi yağ asitinin ilk olarak, hangisinin sonuncu yahut orta yerde ayrıldığı, kısa zincirli yağ asitlerinin mi yoksa uzun zincirli yağ asitlerinin mi önce ayrıldığı hal ve şartlara göre etkili olan spesifik lipaza bağlıdır. Genellikle lipolizle elde edilen serbest yağ asitlerinin bileşimi yağın ortalama bileşimi ile aynı değildir. Eğer öncelikle kısa ve orta zincir uzunluğunda olan yağ asitleri serbest hale gelirse, zayıf bir lipoliz bile tad etkilenmesine

yani, belirgin bir tad oluşumuna sebep olabilir. Diğer taraftan eğer öncelikle tadca zayıf daha doğrusu tadca nötral olan yüksek moleküllü yağ asitleri serbest hale gelirse, tadın etkilenmesi kuvvetli bir lipoliz cereyan etmiş olsa dahi az olabilir.

Lipolizle meydana gelen bütirik asit, kaproik asit, kaprilik asit ve kaprik asit gibi kısa ve orta zincir uzunluğundaki serbest yağ

asitleri çok keskin, ransid tadın ve arzu edilmeyen kokunun ortaya çıkmasına sebep olurlar. Bu tip koku ve tadın ortaya çıkması da süt, tereyağı ve diğer süt ürünlerinde kalitenin düşmesine sebep olur.

Sütte ve süt ürünlerinin bir çoğunda serbest yağ asitlerinin oluşumu arzu edilmediği halde, diğer bileşenlerle birlikte karakteristik peynir aromasını meydana getirdiklerinden belirli bazı peynir çeşitlerinde bu asitlerin oluşumu arzu edilir. Peynirde bulunan lipolizin ölçüsü farklıdır. Süt asiti bakterileri tek başlarına çok zayıf bir yağ parçalanmasına sebep olurlar. Serbest yağ asitlerinin oluşumu özellikle *Brevibacterium linens* ve mayalar tarafından dış yüzeyi kaplanmış olan peynirlerde (Tilsiter, Limburger, Romadur) önemlidir. Serbest yağ asitlerinin oluşumu **Camembert** ve **Brie** tipi küflü peynirlerde dah kuvvetlidir. Roquefort, Edelpilzkaese ve Gorgonzola gibi mavi damarlı peynirlerde yağ parçalanması en kuvvetlidir (1). Lipazın ilâvesiyle peynir imalinde aroma oluşumunun ilerletilmesi ve hızlandırılması, bu suretle de olgunlaşma süresinin kısaltılması denemeleri de günümüzde yapılmaktadır. Şunu hemen belirtmek gerekirken, peynir aroması konusu bir bütün olarak ele alınmalıdır. Sadece serbest yağ asitlerinin tek yönlü olarak yükseltilmesi de bahsedilen peynirlerde saf olmayan tada ve ransid tada sebebiyet verir. Eğer kazan sütü psikrofilik bakterilerle kuvvetli kontamine olmuşsa, bu bakterilerin yaptığı mikrobiyel lipazlar tarafından da olgunlaşma esnasında kazan sütünde çok fazla miktarda serbest yağ asitleri meydana getirilir ki, bu da, peynirde saf olmayan tad ve ransid tad gibi tad hatalarının ortaya çıkmasına sebep olur.

2 — pH Belirleyen Madde Olarak Organik Asitlerin Önemi

Süt ve süt ürünlerinde aktüel asitlik olarak bilinen pH değerini serbest ve aktif hidrojen iyonu ile dengede bulunan toplam maddeler meydana getirirler. Böyle maddeler: serbest bazik bileşikler, serbest nötral puffer maddeleri, proteinin bağlı asit ve bazik grupları ile serbest organik asitler olabilirler. Eğer serbest organik asitler metabolik olaylarda nö-

tral bileşiklerden meydana gelirlerse, bir pH düşmesine sebep olurlar ki bu, onların pH belirleyen maddeler olarak etkili olduklarını göstermektedir. Yok eğer serbest organik asitler metabolik olaylarda tekrar nötral bileşiklere dönüşürlerse, böylece de bir pH yükselmesine iştirak edeceklerinden yine pH belirleyen maddelerdirler. pH değeri kaliteye etkili olan peynirin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir serisi üzerinde ve aynı zamanda mikrobiyolojik olgunlaşma olayları üzerinde kesin şekilde etkilidir.

Peynirin olgunlaşmasında ilk adım süt asiti fermentasyonudur. Bunun yanında nötral süt şekerinden serbest süt asiti meydana gelir. Bu durum serbest, etkin hidrojen konsantrasyonunu artırır. Bunun anlamı pH değerinin düşmesidir. pH'nin düşmesiyle mikroorganizmaların gelişmesi için ve daha sonra da peynirin olgunlaşması için optimal şartlar sağlanmış olur. Eğer oluşan süt asitinin miktarı çok az ve bunun sonucunda da pH değeri çok yüksekse, o zaman proteinin parçalanması çok hızlı olur. Bu durum, yani proteinin çok çabuk parçalanması, çok sayıda arzu edilmeyen metabolik aktivite ürünlerinin meydana gelmesine sebep olur. Bu ürünler de kalite ve dayanıklılığı tehlikeye sokarlar (3). Olgunlaşmanın başlangıcında çok yüksek miktardaki süt asiti ve bunun sonucu olarak çok düşük pH değerinden dolayı bir çok parçalanma olayı yavaş olarak ters yönde cereyan eder. Eğer olgunlaşmanın başında süt asiti miktarı çok yüksek ise, o takdirde olgun peynirde de genellikle çok yüksek miktarda süt asiti bulunur. Bunun sonucunda pH değeri anormal derecede düşer ki, bunun da kalite üzerinde müsbet etkisi olur. Böyle çok düşük bir pH değeri olgun peynirde kazeine bağlı kalsiyumun az olmasına sebep olur. Bunun sonucu olarak kazeinin ağ yapma derecesi çok azalır, elastik olmayan peynir hamuru elde edilir (asit Glaesler durumu).

Süt asiti taze peynirde hakim pH belirleyen organik asit olmasına rağmen olgun peynirde mutlaka diğer serbest organik asitlerde pH değerine belirli oranda iştirak ederler ve böylece de indirekt olarak kalite üzerine etkili olurlar. Emmental peynirindeki asetik asit ve

propiyonik asit bu duruma örnek gösterilebilir. Olgun peynirdeki bu asitler hem asit şiddetine (süt asiti pKs = 3.86; asetik asit pKs = 4.75; propiyonik asit pKs = 4.78) hem de bulunan asitin konsantrasyonuna bağlı olarak pH değerini belirlerler.

3. Toplam Metabolik Olayların Belirtici Olarak Organik Asitlerin Önemi

Serbest organik asitler hemen hemen bütün mikrobiyolojik metabolik reaksiyonlara iştirak ederler. Bunlar ya substrat olarak önemli fermentasyon reaksiyonlarında başlangıç maddesini teşkil ederler yahut da enzimlerin katalize ettiği metabolik olaylarda çok sayıda meydana gelebilirler. Eğer organik asitlerin daha sonraki parçalanma ve dönüşümü çok hızlı olursa, o zaman bunlar ara ürünler de olabilirler ve sadece geçici bir süre için ve az miktarda ortaya çıkabilirler.

Fermentasyonlar genellikle parçalanma sonucunda meydana gelen karakteristik asitlere göre adlandırılırlar, süt asiti fermentasyonu,



Bu formül fermentasyonun sadece başlangıç maddesi ile nihai ürününü göstermektedir. Gerçekte reaksiyonun oluşumu önemli derecede komplekstir ve bu sadeleştirilmiş olarak şekil 4'de gösterilmiştir.

Serbest organik asitler pek çok metabolik olaylara iştirak ederler. Onların kalitatif ve kantitatif olarak belirtilmesi toplam mikrobiyolojik olgunlaşma olaylarının hem tipi hem de intensitesi için çok önemli bir indikatördür. Organik asitlerin belirtilmesi arzu edilen ve peynirin kalitesi için gerekli olan fermentasyonların ölçüsü hakkında önemli bilgiler verir. Organik asitlerin belirtilmesi arzu edilen olgunlaşma olaylarından sapmaların bilinmesini de mümkün kılar.

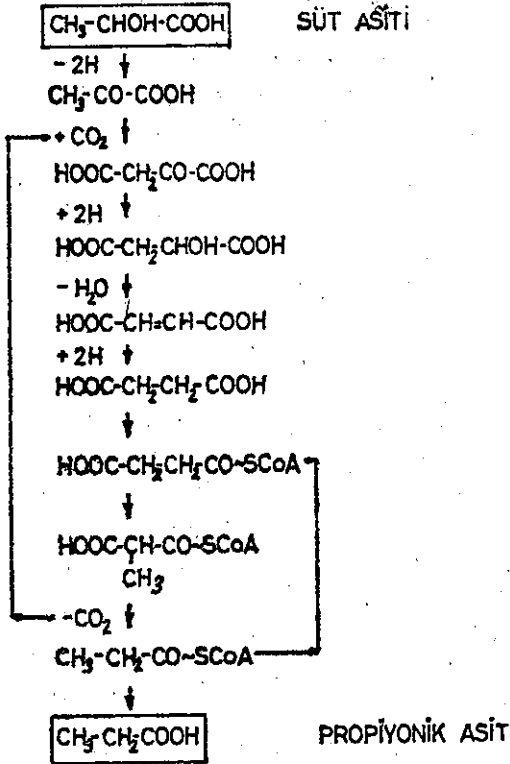
Çok basit bir örnekle bu önem açıklanabilir. Emmental peyniri için önemli olan propiyonik asit fermentasyonunun kontrolunda hem propiyonik asit fermentasyonunda subst-

propiyonik asit fermentasyonu ve bütirik asit fermentasyonu gibi. Bu gün metabolik olaylardada sadece bir veya iki asitin değil, organik asitleri içeren uzun bir eserin meydana geldiği bilinmektedir. Buna trikarboksilik asitler devri (sitrik asit devri) örnek gösterilebilir. Bu döngüde 9 çok fonksiyonel organik asitin dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları zincirleme cereyan eder. Sitrik asit devri olarak bilinen trikarboksilik asitler devri lipoliz, proteoliz ve glikoliz sonucunda ortaya çıkar. Dikarbonlu asitler devri ve glioksi asitler devri de böyle sikluslardır. Bunlarda, şartlara göre değişmek üzere, altı çok fonksiyonlu organik asitin içerildiği bir seri reaksiyonlarla meydana gelirler.

Genellikle basit reaksiyon formülleriyle gösterilen metabolik olaylar da ekseriya her bir üyesi organik asitleri gösteren çok sayıda reaksiyon kademelerinin bir serisinden meydana gelirler. Propiyonik asit fermentasyonunun mutad gösterilmesi

ratı oluşturan süt asiti, hem de bu fermentasyonda meydana gelen propiyonik asit ve asetik asit belirtilir. Özellikle bahsedilen fermentasyon arızasız veya yan ürünsüz cereyan ettikçe, bu üç asitten her biri tek başına propiyonik asit fermentasyonunun kantitatif ölçüsü olarak dikkate alınabilir. Fakat, ilâve metabolik olaylar cereyan ettiğinde bu asitlerden sadece birini belirtme yanlış sonuca götürür. Çünkü düşük bir süt asiti miktarı süt asiti fermentasyonunun yavaş olmasından ileri gelebileceği gibi, yüksek bir asetik asit değerinde sebep de diğer metabolik olaylar olabilirler. Propiyonik asit fermentasyonundaki bu gibi arzu edilmeyen arızalar fermentasyona iştirak eden asitlerin üçünün de belirtilmesiyle anlaşılabilir.

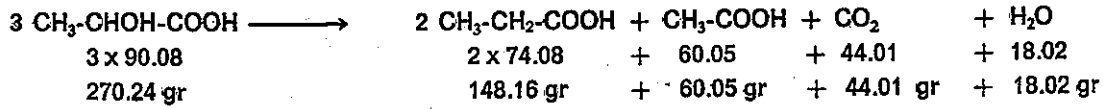
Yalnız bir asiti değil, peynirde bulunan asitlerin tamamını veren belirtme metodu vardır. Meselâ HPLC (Yüksek Performanslı Likit Kromatografisi).



Şekil 4. Propiyonik asit oluşumu

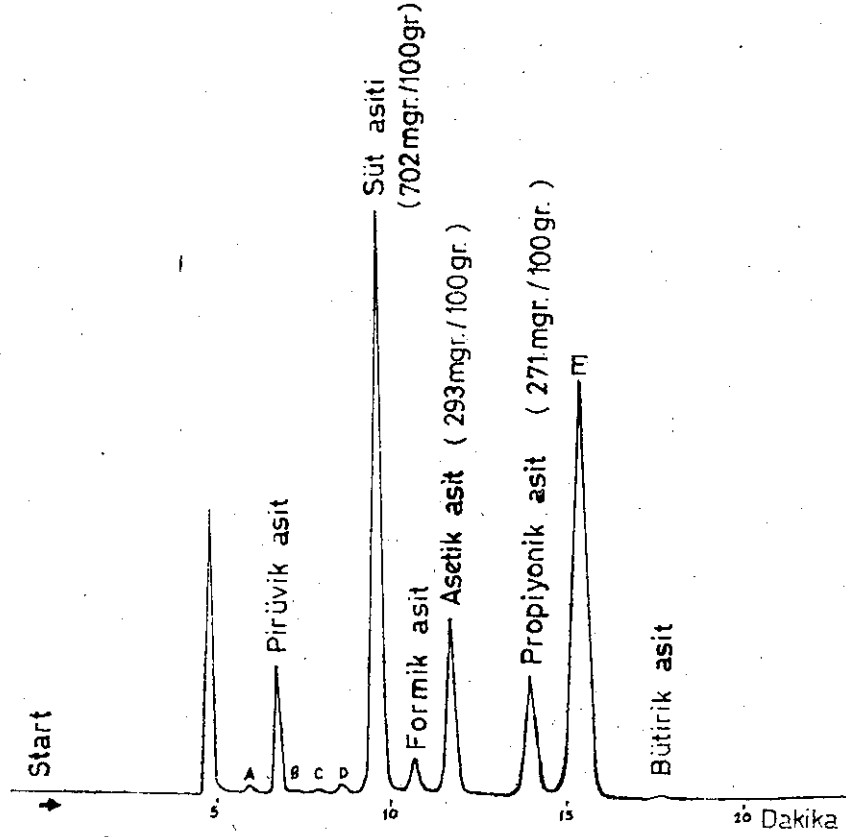
Şekil 5'de dört aylık Emmental peynirinin HPLC kromatoğramı gösterilmiştir. Tek bir analizle elde edilen kromatoğram propiyonik asit fermentasyonuna iştirak eden asitlerin her üçünü de vermektedir.

Kantitatif değerlendirilmede aşağıdaki değerler elde edilmiştir: 100 gramda 702 mgr süt asiti, 293 mgr asetik asit ve 271 mgr propiyonik asit. Teorik propiyonik asit fermentasyonuna göre aşağıdaki dönüşümler beklenebilir:



270.24 gr süt asitinden 148.16 gr propiyonik asit ve 60.05 gr asetik asit oluşur. Bu eşitliğe göre; 100 gr da bulunan 293 mg'lık asetik asit miktarından süt asitinin başlangıçtaki miktarı 2021 mg olarak hesaplanır. Bu miktar çok yüksektir ve emniyetle kabul edilmeyebilir. Eğer süt asitinin başlangıç miktarı bulunan propiyonik asit miktarından hesaplanırsa, o takdirde 100 gr'da 1196 mgr süt asiti gibi bir değer he-

saplanırsa, belki biraz düşük olan bu değer normal değerler arasında bulunur. Eğer son olarak verilen eşitliğe göre propiyonik asit miktarından asetik asit miktarı hesap edilirse, o takdirde 100 gr'da 110 mgr'lık bir değer elde edilir. Fakat, eğer 100 gr'da 293 mgr bulunursa, bu demektir ki, asetik asitin yarısından fazlası propiyonik asit fermentasyonu ile değil ilave metabolik olaylarla oluşmuştur.



Şekil 5. 4. Aylık Emmental peynirinin kromatogramı

Peynirde bulunan organik asitlerin tipi ve miktarı da büyük ölçüde hem peynir çeşidine hem de özellikle olgunlaşma süresine bağlıdır. Şekil 5, dört aylık Emmental peynirinde bulunan bazı organik asitleri göstermektedir. Bunlar pirüvik asit, süt asiti, formik asit, asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asitlerdir. Fakat bunlar mevcut asitlerin genellikle bilinen bir kısmıdır. Emmental peynirindeki asitlerin sayısının 20-30 arasında bulunduğu HPLC kromatografisi yardımıyla gösterilmiştir. Bunun yanında henüz açıkça tanımlanmış olan bir çok organik asitler de vardır. Bunlar şekil 5'de A, B, C, D ve E harfleri ile gösterilmişlerdir. Asitlerin çok çeşitli olmasından ve ayrıca kısmen depolanabilir olmasından dolayı HPLC yardımıyla belirtme için asitlerin karışımı önce fraksiyonlara ayrılmıştır. Şekil 5'de gösterilen asitler birinci fraksiyonda bulunanlardır. İkinci fraksiyonda, bilinmeyen asitlerin bir serisinin yanında elma asiti ile süksinik asit ve üçüncü fraksiyonda da gene bilinmeyen asitlerin bir serisinin ya-

nında sitrik asit, α -keto glutarik asit, oksalasetik asit ve fumarik asit belirtilmiştir.

4. Mikrobiyolojik Değerlendirmede Ölçü Olarak Organik Asitlerin Önemi

Bazı organik asitler sadece primer kaynaktan meydana gelmezler, pek çok metabolik olaylarda az yahut çok miktarda oluşurlar. Buna pirüvik asit veya onun tuzu olan pirüvat örnek gösterilebilir. Pirüvik asit mikrobiyolojik metabolizmada merkezi yerde bulunur ve hem yağın hem proteinin hem de süt şekerinin parçalanmasından meydana gelir. Bu sebeplerden dolayı sütün mikrobiyolojik değerlendirilmesinde pirüvik asit ölçü olarak ele alınır. Onun belirtilmesi analitik yönden basittir, numuneler depolanabilir, deneme otomatize edilebilir ve masrafı uygun olarak kabul edilir.

Metabolik olaylarda diğer bir merkezi asit olarak süksinik asit ve onun tuzu olan süksinat zikredilebilir. Bunların analitik olarak belirtilmesi pirüvik asite göre pratik bakımından çok daha zordur.

5. Peynirin Depolanma Kabiliyetinde Kriter Olarak Organik Asitlerin Önemi

C. Steffan ve B. Nick (4)'e göre, çok iyi bir Emmental peyniri ile mukayese edildiğinde sonradan fermentasyona meyilli olan Emmental peynirinde daha önceki bir safhada bile nisbeten fazla miktarda asetik asit bulunur. Bu, peynirde henüz hiç propiyonik asitin bulunmadığı ilk 20 gün için geçerlidir. Benzer temayülü süksinik asit de gösterir. Asetik asit ve süksinik asitin bulunan miktarından peynirin beklenen depolanma kabiliyeti hakkında önceden bir tahmin yapma mümkün olabilir.

6. Peynir Hatalarının Bilinmesinde Organik Asitlerin Önemi

Peynir hatalarının bilinmesinde organik asitlerin önemi erken şişme örneği ile açıklanabilir.

Erken şişmenin önlenmesinde birinci şart onun sebebinin bilinmesidir. Peynirin erken şişmesinin nedeni mikroorganizmalardır. Bunlar süt şekerini gaz oluşturarak (Hidrojen, büyük miktarda da karbondioksit) fermente ederler. Bu mikroorganizmaların en önemli olanları şunlardır :

- Koliform bakteriler,
- Heterofermentatif süt asiti bakterileri,
- Bütirik asit bakterileri,
- Mayalar,

Erken şişmenin nedenleri bahsedilen mikroorganizmalar üzerinde mikrobiyolojik bir araştırma yapılarak anlaşılabilir. Erken şişmenin sebeplerinin belirlenmesi bu mikrobiyolojik araştırmanın yanında bahsedilen mikroorganizmalar tarafından yapılan organik asitlerin belirlenmesiyle de yapılabilir. Bu, mikrobiyolojik araştırmanın kontrolü yönünden de önemlidir.

Peynirdeki süt şekerini koliform bakteriler, süt asiti, asetik asit, formik asit, karbondioksit ve hidrojen oluşturarak, heterofermentatif süt asiti bakterileri süt asiti, asetik asit ve karbondioksit oluşturarak fermente edebildikleri gibi, bütirik asit bakterileride süt şekerini yahut süt asitini bütirik asit, asetik asit, karbondioksit ve hidrojen oluşturarak, mayalar ise peynirdeki süt şekerini karbondioksit oluşturarak fermente edebilirler. Meydana gelen asitlerin analiziyle erken şişmenin sebepleri anlaşılabilir.

Not : Burada sözü edilen fermentasyonlarda yalnız oluşan asitler ile delik ve göz oluşumu için etkili olan gazlar açıklanmış, fermentasyonlarda oluşan diğer maddelere yer verilmemiştir.

ÖZET

Serbest organik asitler pek çok metabolik olaylara iştirak ederler. Bunlar yağın lipolizinde, proteinin proteolizinde ve karbonhidratların glikolizinde meydana gelirler. Organik asitlerin önemi çok çeşitlidir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilirler: Organik asitler;

- Önemli koku ve tad bileşenleridir,
- pH belirleyen maddelerdir,
- Toplam fermentasyon olaylarının önemli belirteçleridir,
- Mikrobiyolojik değerlendirmede bir ölçüdürler,
- Peynirin depolanma kabiliyeti hakkında önceden tahmini bilgi verirler,
- Belirli peynir hatalarının bilinmesini mümkün kılarlar.

KAYNAKLAR

1. Schulz, M.E. und Mitarbeiter : Fragen und Antworten zur Milchwirtschaftlichen Chemie, Volkswirtschaftlicher Verlag GmbH, Kempten/Allgaeu (1971)
2. Suhren, G. : Freie Fettsaeuren - Ursache und Bedeutung für die Qualitaet von Milchprodukten, Die Molkerei - Zeitung Welt der Milch, 35, 933 - 936; 952 (1981)
3. Kiermeier, F. und Lechner, E. : Milch und Milcherzeugnisse, Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg (1973)
4. Steffen, C. und Nick, B. : Gaerungsverlauf in qualitativ guten und nachgaerenden Ementalern, Schweiz, Milchw. Forschung 10 (2) 32 - 35 (1981)
5. Erfahrungen aus der Kaesereiberatung der Eidg. Zentralstelle mKBD: Kaesereiprobleme, Schweiz, Milchzeitung. 100, 491; 505; 518 (1974).

