



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KEÇİ DERİSİ VE BİDONDA OLGUNLAŞTIRILAN KOYUN (KARAMAN)
TULUM PEYNİRLERİNDE BİYOKİMYASAL VE DUYUSAL
NİTELİKLER**

ALİ TEKİN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

KASIM-2016



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KEÇİ DERİSİ VE BİDONDA OLGUNLAŞTIRILAN KOYUN (KARAMAN)
TULUM PEYNİRLERİNDE BİYOKİMYASAL VE DUYUSAL NİTELİKER**

ALİ TEKİN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
KASIM-2016**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KEÇİ DERİSİ VE BİDONDA OLGUNLAŞTIRILAN KOYUN (KARAMAN)
TULUM PEYNİRLERİNDE BİYOKİMYASAL VE DUYUSAL NİTELİKLER**

Ali TEKİN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Zehra GÜLER danışmanlığında hazırlanan bu tez 22/11/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Zehra GÜLER
Başkan


Yrd. Doç. Dr. Zafer ERBAY
Üye


Yrd. Doç. Dr. M. Tuğrul MASATCIOĞLU
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Okan ŞENER

Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 8641

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

22.11.2016

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Ali TEKİN

ÖZET

KEÇİ DERİSİ ve BİDONDA OLGUNLAŞTIRILAN KOYUN (KARAMAN) TULUM PEYNİRLERİNDE BİYOKİMYASAL ve DUYUSAL NİTELİKLER

Çalışmada, tulum peyniri üretimi starter kültür kullanılmadan Akkaraman çığ koyun sütü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tulum peynirleri 270 gün boyunca keçi derisi ve bidon ambalajlarda olgunlaştırılmıştır. Olgunlaşma süresi ve ambalaj materyalinin tulum peynirlerinin genel kimyasal kompozisyonu, organik asitler, serbest yağ asitleri, serbest amino asitler, uçucu bileşenler ve duysal nitelikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Serbest yağ asitleri (SYA) ve uçucu bileşenler gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GK-KS); organik asitler ve serbest amino asitler (SAA) ise yüksek performanslı sıvı kromatografisi (YPSK) kullanılarak belirlenmiştir. Olgunlaşma süresi ve ambalaj materyalinin çoğu analiz parametresi üzerine etkisi önemli olmuştur. Toplam kuru madde, yağ, protein, tuz ve kül bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinde daha yüksek tespit edilmiştir. Peynirlerde laktik asit başlıca organik asit olarak belirlenmiş olup; bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinde daha hızlı yükselmiştir. Ambalaj materyali, peynirlerin toplam serbest yağ asitleri üzerine önemli bir etki yaratmamıştır. Ancak toplam serbest amino asit konsantrasyonları ise deri tulum peynirine kıyasla bidon tulum peynirinde daha yüksek belirlenmiştir. Valin, prolin, metiyonin, triptofan, lösin, fenilalanin, tirozin, glutamik asit ve lisin peynirlerde başlıca serbest amino asitler olarak belirlenmiş olup; toplam serbest amino asit konsantrasyonunun %78'ini oluşturmışlardır. Uçucu bileşen kompozisyonu her iki tulum peynirinde de benzer olmakla birlikte; oranları arasında farklılıklar görülmüştür. Asit ve keton uçucu bileşenleri deri tulum peynirinde en fazla orandabelirlenen uçucu bileşenler olurken; bidon tulum peynirinde alkol ve ester uçucu bileşenleri en yüksek oranda belirlenmiştir. Peynirlerin duysal nitelikleri üzerine ambalaj materyali ve olgunlaşma süresinin etkileri önemli olmuştur. Olgunlaşma sırasında genel kabul edilebilirlik yönünden bidon tulum peynirlerine kıyasla deri tulum peynirleri daha yüksek puan almıştır. Toplam esterler, etil asetat ($P<0,05$) ve 2-bütanon ($P<0,05$) genel kabul edilebilirlikle negatif korelasyon göstermiş olup; bu bileşenler bidon tulum peynirlerinde daha yüksek oranlarda belirlenmişlerdir.

2016, 127 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tulum peyniri, ambalaj materyali, olgunlaşma, biyokimyasal kompozisyon, duysal değerlendirme

ABSTRACT

BIOCHEMICAL and SENSORY PROPERTIES of EWE'S (KARAMAN) MILK TULUM CHEESES RIPENED in GOAT'S SKIN BAG and PLASTIC BARRELS

In this study, cheeses were manufactured using Akkaraman raw ewe milk without using starter culture. Cheeses were ripened in goat's skin bag (Tulum) and plastic container up to 270 day. The effects of ripening period and packaging materials on the basic chemical composition, organic acids, free fatty acids, free amino acids, volatile compounds and sensory attributes of Karaman Tulum cheeses were investigated. The free fatty acids and volatile compounds, and free amino acids, organic acids and carbohydrates were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and high performance liquid chromatography (HPLC), respectively. Packaging material and ripening period were considerably affected the most parameters analyzed. Cheeses ripened in skin bag had higher contents of total solid, protein, fat and ash than those in plastic container. Lactic acid was determined in cheeses as major organic acid, which was slightly high in cheeses in goat skin bag compared to that in plastic container. The packaging material had not a significant effect of total free fatty acid content of the cheeses whereas cheese ripened in plastic container had higher total free amino acid content than that in goat skin bag. Valin, proline, methionine, tryptophane, leucine, phenylalanine, tyrosine, glutamic acid and lysine were the principle free amino acids identified in the cheeses, which accounted for 78% of total amino acids. Although the both Tulum cheeses had a similar the volatile compound profile, their concentrations were different. While cheese in goat skin had acids and ketones as major volatile compounds, cheese in plastic container had alcohols and esters. The packaging material and ripening had significant influences on the sensory characteristics of the cheeses. During ripening period, cheeses ripened in goat skin bag had higher overall acceptability scores than cheeses in plastic container. Total esters, ethyl acetate ($P < 0.05$) and 2-butanone ($P < 0.05$) were negatively correlated with overall acceptability, which were high in cheese ripened plastic container.

2016, 127 pages

Key Words: Tulum cheese, packaging materials, ripening, biochemical composition, sensory evaluation

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın belirlenmesinde değerli fikir ve katkılarıyla araştırmamın her aşamasında birikimleri ile beni yönlendiren ve çalışmamın yürütülmesinde her türlü desteği sağlayan tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zehra GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Ahmet DURSUN ve Arş. Gör. Yunus Emre ŞEKERLİ'ye gerek laboratuvar çalışmalarımda gerekse günlük hayatımda maddi manevi destekleri ve dostlukları için; ev arkadaşım Öğr. Gör. Çağrı ÜNAL'a her konuda desteği ve dostluğu için; yüksek lisans arkadaşım Ebru GÜL'e laboratuvar çalışmalarımındaki yardımı ve desteği için teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana güvenip destek ve ilgilerini esirgemediğim yanımda olan annem, babam ve ablama; tez çalışmam süresince her zaman desteğiyle yanımda olan değerli dostum Serkan ÇETİNKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali TEKİN

Kasım-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal	14
3.2. Yöntem	14
3.2.1. Peynir Üretimi	14
3.2.2. Peynirlerin Depolanması	17
3.2.3. Fizikokimyasal Nitelikler	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Peynir Üretiminde Kullanılan Koyun Çiğ Sütlerinde Genel Nitelikler	35
4.2. Peynir Üretiminde Kullanılan Koyun Çiğ Sütlerinde Organik Asitler, Serbest Yağ Asitleri (SYA) ve Serbest Amino Asitler (SAA).....	35
4.3. Peynir Üretiminde Kullanılan Koyun Çiğ Sütlerinde Uçucu Bileşenler	38
4.2. Peynirlere Ait Analiz Sonuçları	41
4.2.1. Genel Kimyasal Nitelikler.....	41
4.2.2. Karbonhidratlar ve Organik Asitler	45
4.2.2.1. Karbonhidratlar	45
4.2.2.2. Organik Asitler.....	48
4.2.3. Asetik Asit, Serbest Yağ Asitleri ve Benzoik Asit	58
4.2.4. Serbest Amino Asitler	68
4.2.5. Uçucu Bileşenler	74
4.2.5.1. Alkoller	75
4.2.5.2. Asitler.....	80
4.2.5.3. Esterler	83
4.2.5.4. Ketonlar	88
4.2.5.5. Terpenler	91
4.2.5.6. Fenil ve Fenoller	93
4.2.5.7. Alkanlar ve Alkenler	95
4.2.5.8. Peynir Örneklerinde Diğer Bileşenler	97
4.2.6. Renk Analizleri	100
4.2.7. Duyusal Nitelikler	105
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	107

KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	121
EKLER.....	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Süt sağımının yapıldığı koyunlar	14
Şekil 3.2.	Peynir üretimi	15
Şekil 3.3.	Peynir üretim şeması	16
Şekil 3.4.	Peynirlerin depolanması	17
Şekil 3.5.	Süt ve peynir örneklerinde kuru madde tayini	18
Şekil 3.6.	Süt ve peynir örneklerinde yağ tayini	18
Şekil 3.7.	Süt ve peynir örneklerinde protein tayini	19
Şekil 3.8.	Süt ve peynir örneklerinde kül tayini	19
Şekil 3.9.	Peynir örneklerinde titrasyon asitliği tayini	20
Şekil 3.10.	Peynir örneklerinde tuz tayini	20
Şekil 3.11.	Süt ve peynir örneklerinde organik asit tayini	22
Şekil 3.12.	Organik asit analiz şeması	23
Şekil 3.13.	Süt ve peynir örneklerinde uçucu bileşen analizi	26
Şekil 3.14.	Süt ve peynir örneklerinde serbest yağ asitleri tayini	27
Şekil 3.15.	Süt ve peynir örneklerinde serbest yağ asitleri analiz şeması	28
Şekil 3.16.	Süt ve peynir örneklerinde serbest aminoasit tayini	30
Şekil 3.17.	Süt ve peynir örneklerinde serbest aminoasit analiz şeması	31
Şekil 4.1.	Koyun çiğ sütünde kısa-,orta- ve uzun- karbon zincirli serbest yağ asitlerinin dağılımı	37
Şekil 4.2.	Koyun çiğ sütünde kimyasal gruplarına göre uçucu bileşen sınıfları	39
Şekil 4.3.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında laktoz konsantrasyonları	45
Şekil 4.4.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında glikoz konsantrasyonları	46
Şekil 4.5.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında galaktoz konsantrasyonları	46
Şekil 4.6.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında laktik asit konsantrasyonları	49
Şekil 4.7.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında propiyonik asit konsantrasyonları	50
Şekil 4.8.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit konsantrasyonları	51
Şekil 4.9.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında bütanoik asit konsantrasyonları	51
Şekil 4.10.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında formik asit konsantrasyonları	52
Şekil 4.11.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında süksinik asit konsantrasyonları	53
Şekil 4.12.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında sitrik asit konsantrasyonları	54
Şekil 4.13.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında pürivik asit konsantrasyonları	55
Şekil 4.14.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında toplam serbest yağ asitleri	60
Şekil 4.15.	Deri tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest yağ asitleri	64

Şekil 4.16. Bidon tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest yağ asitleri	65
Şekil 4.17. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında benzoik asit konsantrasyonları	67
Şekil 4.18. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında toplam serbest amino asit konsantrasyonları	70
Şekil 4.19. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında L* (parlaklık) değerleri.....	101
Şekil 4.20. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında a* (kırmızı-yeşil) değerleri.....	102
Şekil 4.21. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında b* (sarı-mavi) değerleri.....	102
Şekil 4.22. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında WI (beyazlık indeksi) değerleri.....	103
Şekil 4.23. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında C (kroma) değerleri.....	103
Şekil 4.24. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında Hue (renk doygunluğu) değerleri	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Organik asitlerin analizinde kalibrasyon kurvesi için kullanılan standart bileşenler ve miktarları	24
Çizelge 3.2.	Organik asitlerin ve karbonhidratların kalibrasyon kurveleri için regresyon katsayıları ve doğru denklemleri	24
Çizelge 3.3.	Serbest amino asitlerin analizinde kalibrasyon kurvesi için kullanılan standart bileşenler ve miktarları	32
Çizelge 3.4.	Serbest amino asitlerin kalibrasyon kurveleri için regresyon katsayıları ve doğru denklemleri	33
Çizelge 4.1.	Koyun çiğ sütlerinin genel nitelikleri	35
Çizelge 4.2.	Koyun çiğ sütlerinin organik asit, serbest yağ asitleri ve serbest amino asit konsantrasyonları	38
Çizelge 4.3.	Koyun çiğ sütlerinde uçucu bileşenler	40
Çizelge 4.4.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında genel kimyasal nitelikler	43
Çizelge 4.4.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında genel kimyasal nitelikler	44
Çizelge 4.5.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında karbonhidratlar	47
Çizelge 4.6.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında organik asitler	56
Çizelge 4.6.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında organik asitler	57
Çizelge 4.7.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri	61
Çizelge 4.7.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri	61
Çizelge 4.7.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri	62
Çizelge 4.8.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri sınıfları	66
Çizelge 4.9.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest amino asitler	71
Çizelge 4.9.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest amino asitler	71
Çizelge 4.9.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest amino asitler	73
Çizelge 4.10.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında uçucu bileşenler	74
Çizelge 4.11.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkoller	77
Çizelge 4.11.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkoller	78
Çizelge 4.11.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkoller	79
Çizelge 4.12.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asitler	81
Çizelge 4.12.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asitler	82

Çizelge 4.13.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında esterler	85
Çizelge 4.13.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında esterler	86
Çizelge 4.13.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında esterler	87
Çizelge 4.14.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında ketonlar	89
Çizelge 4.14.	(Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında ketonlar	90
Çizelge 4.15.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında terpenler	92
Çizelge 4.16.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında fenil ve fenoller	94
Çizelge 4.17.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkan ve alkenler	96
Çizelge 4.18.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında diğer bileşenler	98
Çizelge 4.18.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında diğer bileşenler	99
Çizelge 4.19.	Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında renk analizleri	101
Çizelge 4.20.	Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında duyuşal nitelikler	106

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

µL	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
µmol	: Mikromol
a*	: Kırmızılık/Yeşillik İndisi
b*	: Sarılık/Mavilik İndisi
°C	: Sıcaklık (Santigrat Derece)
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
L*	: Parlaklık İndisi
m	: Metre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mM	: Milimolar
mmol	: Milimol
N	: Normalite
nm	: Nanometre
P	: Güven Aralığı
r	: Korelasyon Katsayısı
R	: Belirleme Katsayısı
%	: Yüzde

KISALTMALAR

C	: Kroma
CAR	: Karboksen
EDE	: Eş Zamanlı DistilasyonEkstraksiyon
eV	: Elektrovolt
GK	: Gaz Kromatografisi
KFME	: Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
KS	: Kütle Spektrometresi
maks	: Maksimum
min	: Minimum
ODTB	: Otomatik Dinamik Tepe Boşluğu
PDMS	: Polidimetilsilioksan
PET	: Poli Etilen Teraftalat
PITC	: Fenilizotyosiyonat
PVDF	: Polivinildiflorid
RI	: Alıkonma İndeksi
RSD	: Alan Tekrarlanabilirliği
rpm	: Dakikadaki Devir Hızı
RT	: Alıkonma süresi
RID	: Refraktif İndeks Dedektör

SAA	: Serbest Amino Asitler
SPSS	: Sosyal Bilimler İstatistik Programı
SYA	: Serbest Yağ Asitleri
TEA	: Trietanolamin
UV-VIS	: Ultra Viyole - Görünür
WI	: Beyazlık İndeksi
YPSK	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

1. GİRİŞ

Dünya’da koyun sütü üretimi son 10 yılda % 31 oranında artarak 10 137 749 ton’a ulaşmıştır. Türkiye ise koyun sütü üretiminde Çin’den sonra 1 101 013 ton ile dünyada ikinci ve Akdeniz ülkeleri arasında birinci sıradadır (FAO, 2013). Anılan miktar dünya koyun sütü üretiminin yaklaşık %10’unu karşılamaktadır. Koyun sütü diğer tür sütlerle karşılaştırıldığında yüksek yağ (%7,9) ve yağsız kuru madde (%12,0) içeriğinden, kazein misellerinin büyüklüğü, kazeinlere bağlı daha fazla kalsiyum içermesinden dolayı çoğunlukla peynir üretiminde kullanılmaktadır (Ramos ve Juarez, 2003; Park ve ark., 2007). Ülkemizde de 2015 yılında bir önceki yıla kıyasla koyun peyniri üretimi % 25,92 oranında artarak 1 917 ton’ a ulaşmıştır (TÜİK, 2016).

Diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de çoğu geleneksel peynirler çiftçiler ya da göçerler tarafından çiğ süttten üretilmektedir. Bazı tüketiciler çiğ süttten üretilen peynirlerin pastörize süttten üretilenlere kıyasla mikrobiyal açıdan güvenli olmadığına inanmaktadırlar. Ancak çiğ koyun sütünden yapılan ve 60 gün olgunlaştıran peynirlerde gıda kaynaklı patojenlere (*E. coli*, *Clostridium*, *Salmonella spp.* ya da *L. monocytogenes*) rastlanmadığı bazı araştırmacılar (Gil ve ark., 2007; Ryser, 2007; Little ve ark., 2008) tarafından ifade edilmiştir.

Çiğ süttten üretilen peynirlerde, sütte bulunan lipaz ve proteaz gibi doğal enzimler ve süttün doğal mikroflorası yüzünden yoğun bir proteoliz ve lipoliz gözlemlenmektedir (Buffa ve ark., 2001; Centeno ve ark., 2004; Mc Sweeney, 2004). Bu biyokimyasal değişimler ise daha fazla oranda organik asitler, serbest yağ asitleri ve amino asitlere neden olduklarından çiğ süt peyniri, pastörize süttten üretilenlere kıyasla daha yoğun ve kuvvetli tat-koku niteliği göstermektedir (Centeno ve ark., 2004; Fernandez-Garcia ve ark., 2002, 2006). Bunun yanı sıra peynirin olgunlaşması sırasında çoğu laktik asit bakterileri bakteriosinleri üreterek kontamine olan gıda kaynaklı patojenlerin gelişimini önlemekte veya onlara karşı antimikrobiyal aktivite göstermektedirler (Masoud ve ark., 2012).

Tulum peyniri Türkiye’de üretilen en popüler peynir çeşitlerinden biridir. “Tulum” kelimesi peynir üretiminde kullanılan ambalaj materyalinden gelmektedir. Söz konusu peynir, geleneksel olarak çoğunlukla çiğ koyun sütünden üretilen, olgunlaştırılmak üzere keçi derisine basılan, maya tip bir peynir çeşididir. Ancak ülkemizde Tulum peynirleri, ErzincanŞavak, KaramanDivle mağara, Çimi, Selçuklu ve Kargı tulum peynirleri gibi

üretildikleri bölgelerin isimleri ile anılmaktadır. Günümüzde ise ambalaj materyali olarak keçi derisine (Tulum) kıyasla taşıma ve depolama kolaylığından, ucuz olmasından ve derisi için keçi ya da oğlak kesilmemesi istendiğinden çoğunlukla plastik bidonlar Tulum peynirleri üretiminde kullanılmaktadır.

Tulum peynirleri üzerine özellikle son yıllarda çalışmalar yoğunlaşmıştır. Hayaloglu ve ark. (2007a) ambalaj materyali olarak plastik bidon ve keçi derisi ve ev-yapımı peynir mayası kullanılarak üretilen Tulum peynirlerini 150 gün olgunlaştırıp; mikrobiyal, uçucu bileşenler ve serbest amino asitler açısından değişimleri gözlemlemişlerdir. Ozturkoglu-Budak ve ark. (2016) ise yarım yağlı koyun sütü kullanılarak üretilen Divle mağara Tulum peynirinde 120 gün olgunlaşma sırasındaki mikrobiyal ve uçucu bileşenlerdeki değişimleri incelemişlerdir. Çiğ koyun sütünden üretilen Erzincan Tulum (Şavak) peynirinin olgunlaşması sırasında kimyasal kompozisyonu, proteoliz, duyuşal nitelikler ve uçucu bileşenler üzerine çörek otu ilavesinin etkisini araştıran Cakir ve ark. (2016) çalışmalarında hammadde olarak Akkaraman koyun sütü ve ambalaj materyali olarak da plastik bidon kullanmışlardır. Ancak anılan çalışmalarda peynirlerin organik asitleri ve serbest yağ asitleri değerlendirilmediği gibi standart bir üretim protokolü izlenmemiş, peynirler genellikle üreticilerden temin edilmiş olup; olgunlaşma süresi ise 180 günle sınırlı kalmıştır. Tulum peynirlerinin serbest yağ asitlerini duyuşal niteliklerle ilişkilendiren bir çalışmada (Güler ve Uraz, 2003) da yalnızca piyasadan toplanan, orijinleri ve üretim yöntemleri bilinmeyen Tulum peynirleri kullanılmıştır.

Çalışmaya başlamadan yerel halkla yaptığımız sözlü görüşmeler sırasında Karaman Tulum (Tuluk) peynirinin üretimden sonra en az 90 gün yaklaşık 4-12 °C’de ve %75-85 nispi rutubetli ortamlarda (mağara veya soğuk hava depoları) olgunlaştırıldığını ve bundan sonra benzer koşullarda depolandığında 9 aya kadar tüketilebildiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle çalışmamızda orijine bağlı kalmak için Karaman Yazılı köyünde Akkaraman koyun sürüsü olan bir çiftçi ile peynir üretim parametreleri nispeten kontrol edilerek geleneksel Tulum peynirleri üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada hem standart bir Tulum peynir üretim protokolü oluşturulması hem de farklı ambalaj materyallerinin (plastik bidon ve keçi derisi) ve olgunlaşma süresinin Karaman Tulum peynirinin biyokimyasal değişimleri (serbest yağ asitleri, organik asitler, serbest amino asitler ve uçucu bileşenler), rutin kimyasal kompozisyonu ve duyuşal

nitelikleri üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Dolayısıyla çalışmamız nispeten kontrollü koşullarda geleneksel yöntemle üretilen Karaman Tulum peynirinin 9. aya kadar olgunlaştırma sırasında ambalaj materyalinin biyokimyasal kompozisyona ve tüketilebilme niteliklerine ayrıca beslenme fizyolojisi açısından önemli olan yağ asit profillerine etkilerini ortaya koymak bakımından önemli olmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde mevsim, pıhtılaştırıcı enzim, olgunlaşma süresi gibi faktörlerin çiğ koyun sütünden yapılan peynirlerde uçucu bileşenlere, organik asitlere, serbest amino asitlere, serbest yağ asitlerine ve mikrobiyal içeriğine etkisi konusunda çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Ancak konumuzla ilgili olanlar ve koyun sütü üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar bu bölümde yer almaktadır.

Albenzio ve ark. (2001) çalışmalarında farklı 2 üretici tarafından geleneksel yöntemle çiğ ve pastörize süttten ve pıhtısı ısıtılarak üretilen Canestrato Pugliese peynirinin mikrobiyal ve biyokimyasal niteliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar depolamanın 1., 9., 28., 37., 50. ve 63. günlerinde peynir analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada peynirlerin yağ, protein ve nem içeriklerisıraıyla %30, %26,5 ve %37,25 olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra her iki üreticiden alınan peynirlerde pH değerinin depolamanın 37. gününe kadar azaldığı ve daha sonra yavaş yavaş yükseldiği tespit edilmiştir. Araştırmacılar depolamanın sonunda çiğ süttten üretilen koyun peynirlerinde toplam serbest amino asit miktarını 37,4-40,05 mg/g olarak belirlemişlerdir. Peynirlerde glutamik asit, prolin, valin, aspartik asit, alanin, serin, izolösin ve lisin amino asitlerini başlıca amino asitler olarak tespit etmişlerdir.

Merinos koyunu çiğ sütünden süt pıhtılaştırıcı olarak *Cynaracardunculus* ekstraktı kullanılarak üretilen yumuşak ile yarı-yumuşak bir çeşit olan İspanyol La Serena peynirinde uçucu bileşen kompozisyonlarının mevsimlere göre değişimini inceleyen Carbonell ve ark. (2002), alkoller ve esterleri başlıca uçucu bileşenler olarak belirlemişlerdir. Çalışmada aldehitler ilkbahar ve yaz mevsiminde üretilen peynirlerde en yüksek seviyeye ulaşırken; etanol ve etil esterler ilkbahar ve sonbahar mevsiminde üretilen peynirlerde en bol bulunmuştur. Bunun yanı sıra dallı zincirli alkoller ve alkil esterler de yaz peynirlerinde en bol olarak tespit edilmiştir. Kış mevsiminde üretilen peynirlerde ise dimetil sülfid ve çoğu uçucu bileşenler diğer mevsimlere kıyasla daha düşük oranlarda belirlenmiştir. İlkbahar mevsiminde üretilen peynirler koku ve aroma kalitesi açısından en yüksek puanları alırken kışın üretilen peynirler en düşük duyuşsal puanları almıştır. Duyusal nitelikler bakımından en yüksek puanları alan peynirlerde, yüksek miktarlarda 2,3-bütandion, orta düzeyde terpen ve alkoller, düşük konsantrasyonlarda metil ketonlar (özellikle 2-bütanon), çok düşük konsantrasyonlarda

2-bütanol ve yine çok düşük seviyelerde dallı zincirli asitlerin propil ve etil esterleri tespit edilmiştir.

Gomez-Ruis ve ark. (2002), İspanya'nın La Mancha bölgesi koyunlarının çiğ ve pastörize sütlerinden üretilen Manchego (Peynir 1-3,5 kg arasında olup orijini korunmuş peynirlerdendir. Çiğ koyun sütü kullanılarak üretilen peynir pıhtı kesimini takiben baskılama aşaması sonrasında tuzlanarak ve en az 2 ay olgunlaştırıldıktan sonra tüketime sunulmaktadır.) peynirlerinde uçucu bileşenlerin peynirin aromasına olan etkilerini incelemiştir. Araştırmacılar Manchego peynirlerinde uçucu bileşenleri eşzamanlı distilasyon ekstraksiyon (EDE) ve otomatik dinamik tepe boşluğu (ODTB) olmak üzere iki farklı yöntemle depolamanın 2., 4., 6. ve 12. aylarında belirlemiştir. Çalışmada EDE yönteminde toplam 79, ODTB yönteminde ise toplam 44 uçucu bileşen tespit edilmiştir. En fazla oranda belirlenen uçucu bileşenler serbest yağ asitleri olup; onları ketonlar, esterler ve alkoller izlemiştir. On iki ay olgunlaşmanın sonucunda meyvemsi tat ve kokudan sorumlu olan esterler çiğ süt peynirlerinde pastörize süt peynirlerine kıyasla daha fazla belirlenmesine rağmen anılan peynirlerde meyvemsi tat koku algılanmamıştır. Araştırmacılar bu peynirlerde serbest yağ asitleri miktarının yüksek olmasından dolayı meyvemsi kokuyu baskıladığını ifade etmişlerdir.

Nudda ve ark. (2002) ise günde 1 kez ve günde 2 kez sağılan Sarda, İvesi ve Melilo koyun sütlerinde sırasıyla yağ içeriğini %6,69-6,44, proteini %5,99-5,41 ve laktozu ise %4,88-4,74 olarak tespit etmişlerdir.

Bustamante ve ark. (2003) buzağı ve kuzu renneti kullanarak çiğ koyun sütünden ürettikleri Idiazabal peynirinde proteoliz ve proteolizin duyuşal niteliklerle ilişkisini incelemiştir. Araştırmacılar her iki tip peynirde de olgunlaşmanın 90. gününe kadar serbest amino asitlerin arttığını belirtmişlerdir. Doksanıncı günün sonunda toplam serbest amino asit içeriği $99,45 \pm 4,45$ ve $150,90 \pm 4,89$ $\mu\text{mol/g}$ peynir arasında değişim göstermiştir. Olgunlaşmadan 90 gün sonra başlıca amino asit olarak peynirlerde glutamik ($14,22$ $\mu\text{mol/g}$ peynir), valin ($11,16$ $\mu\text{mol/g}$ peynir) ve lösin $13,22$ ($\mu\text{mol/g}$ peynir) belirlenmiştir. Çalışmada peynirlerde kısa zincirli serbest yağ asitleri ($\text{C}_{4:0}$ - $\text{C}_{12:0}$) ve pektitA1 yüzdesi keskin koku, dili ısırma ve acımsı tatla pozitif korrelasyon göstermiştir. Araştırmacılar mevsime bağlı olarak süt kompozisyonundaki farklılıkların peynirin olgunlaşması sırasında serbest amino asit içeriğini etkilediğini ifade etmişlerdir. Çalışmada ilkbaharın ilk aylarında üretilen peynirlerde toplam serbest aminoasit seviyesi

180. güne kadar artış göstermesine rağmen ilkbaharın son aylarındaki sütlerden üretilen peynirlerde olgunlaşmanın 90. gününden 180. gününe kadar toplam serbest amino asit içerikleri önemli bir değişim göstermemiştir.

Di Cagno ve ark. (2003) orijini korunmuş çiğ koyun sütünden üretilen Pecorino Romana, Fiore Sardo ve Canestrato Pugliese olmak üzere 3 İtalyan peynirinde biyokimyasal ve duyusal karakteristikleri incelemişlerdir. Araştırmacılar starter kültür kullanılmadan buzağı renneti ile ürettikleri Fiore Sardo peynirini 12 ay olgunlaştırmışlardır. Olgunlaşma sonucunda toplam amino asit miktarı $86,9 \pm 11,8$ mg/kg peynir olarak belirlenmiştir. Peynirde lösin (9mg/kg peynir), glutamik+glutamin ($8,5 \pm 0,6$ mg/kg peynir), lisin ($6,5 \pm 0,2$ mg/kg peynir), fenilalanin ($7,1 \pm 0,7$ mg/kg peynir), serin ($6,5 \pm 0,5$ mg/kg peynir), valin ($6,3 \pm 0,6$ mg/kg peynir), izölösün (6 mg/kg peynir), sistein ($5,6 \pm 1,3$ mg/kg peynir), histidin ($5,2 \pm 0,7$ mg/kg peynir) ve tirozin ($4,9 \pm 0,9$ mg/kg peynir) başlıca amino asitler olarak tespit edilmiştir. Uçucu bileşenlerden ise ketonlar toplam uçucuların %25'ini oluşturarak en bol uçucu sınıfı olarak yer almıştır. Alkoller (%23) ise ikinci en önemli uçucu bileşenler olmuştur. Alkollerden 2-pentanol, 1-hekzenol, 2-heptanol ve 1-oktanol en fazla belirlenmiştir. Çalışmada 30 serbest yağ asidi tespit edilmiş olup; toplam uçucu serbest yağ asitleri $149,78$ µg/kg olarak belirlenmiştir. Dekanoik asit en fazla belirlenen serbest yağ asidi olup; onu oktanoik, hekzanoik ve bütanoik asit izlemiştir. Araştırma sonucunda kültür kullanılmadan üretilen Fiore Sardo peyniri yüksek konsantrasyonda keton ve düşük seviyede ester içeriğiyle diğer tip peynirlerden ayrılmıştır. Anılan peynirin duyusal özellikleri ise orta seviyede tuzlu, yağlımsı ve tereyağı tadı olarak nitelendirilmiştir.

Fernandez-Garcia ve ark. (2004a), dört farklı mevsimde üç farklı üretici tarafından çiğ koyun sütünden üretilen orijini korunmuş Zamorano peynirinin mevsimlere göre uçucu bileşen kompozisyonundaki değişimlerini gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile incelemişlerdir. Araştırmacılar olgunlaşmanın 4. ve 8. aylarında uçucu bileşen analizlerini gerçekleştirmişler ve toplam 90 uçucu bileşen tespit etmişlerdir. Olgunlaşma sırasında aldehit düzeylerinde artma; 2-propenal ve 3-metil-1-bütanal en önemli aldehitler olarak tespit edilmiştir. Dalı zincirli aldehitlerin ilkbahar ve kış mevsimlerinde üretilen peynirlere kıyasla sonbahar peynirlerinde düşük olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada 2-bütanon, 2,3-bütandion (diasetil), 2-pentanon ve 2-heptanon en bol belirlenen ketonlar olmuştur. Sonbahar peynirlerinde diasetil ve 2,3-pentandionun yüksek

olduğu ancak diğer diketonların ise düşük olduğu gözlemlenmiştir. Araştırmacılar Zamorano peynirlerinde alkollerin önemli bir kimyasal grup olduğunu belirtmişlerdir. Etanol, propanol, 2-propanol, 2-propenol, 2-bütanol ve 2-pentanol en baskın alkoller olarak tespit edilmiştir. 1-metoksi-2-propanol, 2-bütoksi-etanol ve yüksek molekül ağırlıklı alkollerin olgunlaşma ile birlikte arttığı, düşük molekül ağırlıklı 1-alkanoller, 2-alkanoller ve 2-alkenollerin azaldığı ve dallı zincirli alkollerle 2-bütanol'ün ise değişmediği gözlemlenmiştir. Mevsimlere göre incelendiğinde ise sonbahar peynirlerinde alkollerin genellikle düşük olduğu, etanol ve 2-propenolün ise yaz peynirlerinde daha düşük olduğu görülmüştür. Çalışmada toplam 25 ester tespit edilmiş olup; bunlar içerisinde etil ve propil esterlerin en fazla belirlenen esterler olduğu gözlemlenmiştir. Toplam ester miktarının olgunlaşma sırasında arttığı; ancak metil, bütıl ve 2-bütıl esterin sonbahar mevsiminde üretilen peynirlerde, etil esterin ise sonbahar ve yaz peynirlerinde düşük olduğu çalışmada tespit edilmiştir.

Barron ve ark. (2005), orijini korunmuş ve çiğ koyun sütünden üretilen İspanya peynirlerinden Idiazabal, Manchego, Roncal ve Zamorano'nun olgunlaşmanın 6. ayında kimyasal bileşimini, uçucu bileşenlerini ve duyuşal niteliklerini incelemiştir. Idiazabal, Bask bölgesinde kuzu renneti; Manchego, La Mancha bölgesinde buzağı renneti; Roncal, Kuzey İspanya'nın Roncal köyünde buzağı renneti ve Zamorano, Batı İspanya'nın Zamora bölgesinde sıvı kuzu renneti ve her biri starter olarak homofermantatif mezofilik laktik asit bakterileri kullanılarak üretilmiş yöresel peynirlerdir. Peynirlerde kuru madde içeriğı %65,9-70,3, kuru maddede toplam yağ %51,3-56,6, kuru maddede toplam protein %24,4-26,6 ve toplam klor %1,4-2,0 arasında değişim göstermiştir. Anılan bu 4 peynirde uçucu profili önemli bir şekilde farklılık göstermiştir. Toplam 76 uçucu bileşen belirlenmiş olup; Idiazabal, Roncal ve Zamorano peynirlerinde asitler ve Manchego peynirinde ise 2-bütanol'ün yüksek oranı ile alkoller başlıca uçucu bileşenleri oluşturmuştur. Asitlerden bütanoik asit Zamorano peyniri hariç (asetik asit en bol asit) diğer 3 peynirde en bol bulunan yağ asidi olmuştur. Aldehit, keton ve ester gibi bileşen grupları ise tüm peynirlerde minimum düzeyde belirlenmiş; terpen ve doymamış hidrokarbonlar ise sadece Manchego peynirinde tespit edilmiştir. Duyusal nitelik açısından ise keskin, salamura ve rennet kokuları, acı tat ve kokular için en yüksek puanlar Idiazabal ve Zamorano peynirlerine verilirken sütümsü ve tereyağımsı koku puanları Idiazabal peynirine kıyasla Manchego, Roncal ve Zamorano peynirlerinde daha

yüksek olmuştur. Araştırmacılar keskin, ransit, rennet ve salamura kokularından bütanoik asidin ve dallı zincirli asitlerin sorumlu olduğunu ifade etmişlerdir. Diğer yandan asetik asit, metil ketonlar ve bunların indirgenme ürünü uçucu bileşenlerin de tereyağımsı ve tost kokusuna sebep olduğunu vurgulamışlardır.

Fernandez-Garcia ve ark. (2006), orijini korunmuş, geleneksel yöntemlerle 4 farklı mevsimde çiğ süttten üretilen 3 farklı (Manchego, Zamorano ve La Serena) İspanyol peynirinin serbest yağ asitleri profillerini incelemişlerdir. Araştırmacılar olgunlaşmanın 3. ve 6. aylarında Manchego, 4. ve 8. aylarında Zamorano ve 2. ve 4. aylarında ise La Serena peynirlerinin analizlerini yapmışlardır. Araştırmacılar yapılan analizler sonucunda orta zincirli serbest yağ asitleri ($C_{10:0}$ - $C_{14:0}$) dışında serbest yağ asitleri konsantrasyonları bakımından peynir çeşitleri arasında önemli farklılıklar tespit etmişlerdir. Palmitik ($C_{16:0}$) ve oleik ($C_{18:1}$) asitler peynirlerde en fazla belirlenen serbest yağ asitleri olmuştur. La Serena peynirlerinde oleik asitin palmitik asitten fazla olduğu, Manchego ve Zamorano peynirlerinde ise anılan asitlerin benzer düzeylerde olduğu tespit edilmiştir. Olgunlaşma ile birlikte her üç peynirde de her bir yağ asidindeki artış istatistiki olarak önemli ($P < 0,001$) bulunmuştur. Çalışmada sonbaharda üretilen yarı olgun Manchego peynirlerinde kısa ve orta zincirli serbest yağ asitlerinin yüksek olduğu, bununla birlikte ilkbaharda üretilen olgun Manchego peynirlerinde ise çoğu serbest yağ asidinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İlkbaharda üretilen Zamorano peynirlerinde diğer mevsimlerde üretilenlere kıyasla bütün serbest yağ asitlerinin, yazın üretilen peynirlerde ise bazı serbest yağ asitlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. La Serena peynirlerinde ise sonbahar ve ilkbaharda üretilen yarı olgun ve ilkbaharda üretilen olgun peynirlerin serbest yağ asitlerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Araştırmacılar kısa zincirli serbest yağ asitlerinin toplam serbest yağ asitlerine oranının peynir çeşitleri arasında bir farklılık göstermediğini ancak peynir üretim sezonları arasında farklılıklar olduğunu bildirmişlerdir. Orta zincirli serbest yağ asitlerinin toplam serbest yağ asitlerine oranının ise Zamorano ve Manchego peynirlerine kıyasla La Serena peynirlerinde yüksek olmuştur. Mevsimlere göre bakıldığında ise 3 peynir çeşidinde de bu oranın yaz peynirlerinde daha düşük olduğu bildirilmiştir. Diğer iki peynir çeşidi ile karşılaştırıldığında La Serena peynirlerinde, mevsimsel olarak bakıldığında yaz peynirlerinde, uzun zincirli serbest yağ asitlerinin toplam serbest yağ asitlerine oranının en yüksek olduğu görülmüştür.

Hayaloglu ve ark. (2007a), çiğ koyun sütünden farklı 2 mandırada üretilen, keçi derisi ve plastik bidonda 150 gün olgunlaştırılan Tulum peynirlerinde mikrobiyal ve biyokimyasal nitelikleri incelemiştir. Çalışmada, keçi derisinde olgunlaştırılan peynirlerdebidonda olgunlaştırılanlara kıyasla nem içeriğinin önemli bir şekilde düşük olduğu gözlemlenmiştir. Araştırmacılar keçi derisinin gözenekli yapısından dolayı böyle bir etkiyi yaratabileceğini ifade etmişlerdir. Mikrobiyal açıdan ise toplam mezofilik bakteri, koliform, maya ve küf içerikleri bidon peynirlerinde deri peynirlerine kıyasla daha yüksek olmuştur. Diğer yandan ambalaj materyali serbest amino asitler üzerine önemli bir etki yaratmamasına karşın toplam serbest amino asit içeriği olgunlaşma sırasında önemli bir şekilde artmıştır. Glutamik asit, alanin, valin, lösin ve fenilalanin peynirlerde en fazla bulunan serbest amino asitler olmuştur. Çalışmada, depolamanın 90. gününde katı faz mikro ekstraksiyon (KFME) tekniği ile gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GK-KS) kullanılarak peynirlerde uçucu bileşen analizi yapılmıştır. Sonuçta 11 asit, 16 ester, 12 metil keton, 7 aldehit, 22 alkol, 7 azotlu bileşen, 6 terpen ve 19 diğer bileşenler olmak üzere toplam 100 uçucu bileşen tespit edilmiştir. Kısa zincirli asetik, propiyonik, 2-metil propiyonik, bütanoik, 2-metil bütanoik, 3-metil bütanoik ve hekzanoik asitler peynirlerde en fazla oranda tespit edilmiştir. Ancak 2-metil propiyonik, 2-metil bütanoik ve 3-metil bütanoik asitler farklı bir üreticiden alınan tulum peynirinde önemli düzeyde düşük belirlenmiştir. Anılan asitlerin düşük olduğu tulum peynirinde ise esterler en yüksek oranda tespit edilmiştir. Metil keton oranları ise bir üreticiden alınan plastik ambalajlı peynirlerde yüksek oranda belirlenirken diğer bir üreticiden alınan peynirlerde ise deri ambalajına kıyasla daha düşük tespit edilmiştir. Alkoller ise bir mandırada üretilen deri ve bidon peynirlerinde benzer oranlarda bulunmasına karşın diğer mandırada üretilen plastik ambalajlı peynirlerde deri ambalajlı peynirlere kıyasla çok daha yüksek oranda belirlenmiştir. Terpen bileşenleri üzerine ise gerek ambalaj materyalinin gerekse farklı üretim mandıralarının etkisi olmamıştır.

Koyun sütleri üzerine 1973'ten 2005 yılına kadar yapılan çalışmalardan 86 referans değerleri incelendiğinde koyun sütünün toplam kuru madde içeriğinin %14,4-20,7; yağın %3,60-9,97; proteinin %4,75-7,20 ve laktozun %4,11-5,51 arasında değişim gösterdiği gözlemlenmiştir (Raynal-Ljutovac ve ark., 2008). Araştırmacılar koyun sütünde ve koyun sütünden üretilen Ossau-Iratye peynirinde en bol yağ asitleri olarak C_{10:0} ile C_{16:0} yağ asitlerini tespit etmişlerdir. Bu yağ asitlerini C_{18:1} ve C_{4:0}-C_{8:0} yağ asitleri izlemiştir.

Hernandez ve ark. (2009) lipaz ilavesi ile çiğ koyun sütünden yapılan Idiazabal peynirinde lipoliz, proteoliz ve duyusal nitelikleri incelemişlerdir. Çalışma sonucunda lipaz ilave edilmemiş kontrol peynirinde olgunlaşmanın 180. gününde toplam serbest yağ asitlerini 8,72 $\mu\text{mol/g}$ peynir olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar en bol yağ asidi olarak C_{4:0} (1,77 $\mu\text{mol/g}$), C_{18:1} (1,61 $\mu\text{mol/g}$), C_{16:0} (1,35 $\mu\text{mol/g}$) ve C_{10:0} (1,20 $\mu\text{mol/g}$) yağ asitlerini tespit etmişlerdir. Çalışmada toplam kısa zincirli yağ asitleri, orta zincirli yağ asitleri ve uzun zincirli yağ asitleri sırasıyla 4,02, 1,1 ve 3,60 $\mu\text{mol/g}$ peynir olarak belirlenmiştir. Toplam serbest amino asitler ise olgunlaşmanın 90. gününde 38 $\mu\text{mol/g}$ peynir olarak belirlenirken 180. günde 69 $\mu\text{mol/g}$ peynire yükselmiştir. Olgunlaşmanın sonunda glutamik asit, lösin, valin, sistein, lisin, fenilalanin ve aspartik asit en bol serbest amino asitler olarak belirlenmiştir.

Laktasyon süresinin koyun sütü kompozisyonu üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada (Novatna ve ark., 2009) ise organik koyun sütü örneklerinde mayıstan eylül ayına kadar laktasyon sırasında toplam kuru maddenin %18,18'den %25,46'ya, yağın %7,02'den %11,08'e, proteinin %5,29'dan %8,56'ya yükseldiği laktozun ise %4,71'den %4,03'e düştüğü gözlemlenmiştir. Söz konusu çalışmada temmuz ayında sütler en düşük toplam kuru madde (%18,15) ve yağ (%6,52) değerlerine, mayıs ayında protein (%5,29), eylül ayında ise laktoz (%4,03) değerlerine sahip olmuşlardır.

Verzera ve ark. (2010)'da yaptıkları bir çalışmada dört farklı üretici tarafından ilkbahar ve kış olmak üzere iki farklı dönemde üretilen orijini korunmuş "Vastedda della vale del Belice" Sicilya makarna peynirinin uçucu bileşen kompozisyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar peynirde yağ asitleri, etil esterler, ketonlar, aldehitler ve alkoller, aromatik bileşenler, hidrokarbonlar, monoterpenler ve laktonlar olmak üzere toplam 44 uçucu bileşen tespit etmişlerdir. Uçucu bileşenlerden serbest yağ asitleri, bunlardan da bütanoik, hekzanoik, oktanoik ve dekanoik asitler başlıca uçucu bileşenleri oluşturmuştur. Çalışmada toplam serbest yağ asitleri 1273,7-1918,0 mg/kg aralığında belirlenmiştir. Araştırmacılar uçucu serbest yağ asitlerinin peynir aromasının oluşmasında önemli etki yarattığı ve bunların metil ketonlar, alkoller, aldehitler ve esterler gibi peynir aromasına katkıda bulunan uçucu bileşenlerin öncüsü olduğunu bildirmişlerdir. Esterlerden etil oktanoatın yüksek seviyelere ulaştığı, nonanalın ise belirlenen tek aldehit olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada 2 ve 13 karbonlu 2-metil ketonlar belirlenmiş ve bunlardan 2-pentanon, 2-heptanon ve 2-nonanon en fazla

belirlenen metil ketonları oluşturmıştır. Alkollerden 1-pentanol, 1-hekzanol ve 1-heptanol diğer alkollere göre daha fazla tespit edilmiştir. Fenol gruplarından fenol ve etil fenol, laktonlardan ise delta-oktalakton, delta-dekalakton ve delta-dodekalakton düşük miktarlarda belirlenmiştir.

Urgeghe ve ark. (2012) geleneksel Fiero Sardo peynirinde katı faz mikro ekstraksiyon (divinil benzen/karboksen/polidimetil siloksan, 50/30 µm fiber) gaz kromatografisi-kütle spektrometresi yöntemini kullanarak uçucu bileşenleri belirlemişlerdir. Sonuçta araştırmacılar Fiero Sardo peynirinde toplam uçucu bileşenlerin %68'ini karboksilik asitlerin (C_{2:0}-C_{10:0}), %14'ünü esterlerin, %9'unu ketonların ve %8'ini alkollerin oluşturduğunu tespit etmişlerdir.

Tofalo ve ark. (2015) yaptıkları bir çalışmada, buzağı, oğlak ve domuz renneti kullanarak çiğ koyun sütünden ürettikleri ve kuru tuzlama uyguladıkları geleneksel bir İtalyan peyniri olan Pecorino Difarindola peynirlerini olgunlaşmanın 270. gününe kadar proteoliz, organik asit ve mikrobiyal açıdan karşılaştırmışlardır. Çalışmada olgunlaşmanın 90. gününden sonuna (270. gün) kadar genellikle laktik, propiyonik, asetik ve izovalerik asitlerde doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Sitrik asit ise tüm peynirlerde depolamanın başlangıcında ortalama 3240 mg/kg peynir olarak belirlenmesine karşın olgunlaşma süresince hızlıca azalarak 90. günde tespit edilmemiştir. Benzer bir şekilde süksinik asit oğlak rennetinden üretilen peynirlerde olgunlaşmanın 90. gününe kadar hızlı bir şekilde azalarak iz miktarda bulunmasına karşın depolamanın sonuna doğru hafif bir artış göstermiştir. Ancak buzağı rennetinden üretilen peynirde ise süksinik asit depolamanın 60. gününe kadar bir azalma eğilimi göstermiş bundan sonra 90. güne kadar artmış ve olgunlaşmanın sonuna doğru tekrar azalmıştır. Araştırmacılar 270 günlük olgunlaşma süresince peynirlerde tespit edilen başlıca asidin laktik asit (25,49±2,47 mg/g) olduğunu bildirmişlerdir. Olgunlaşmanın sonunda en yüksek laktik asit içeriği 30,73±2,57 mg/g olarak buzağı rennetiyle üretilen peynirde görülmüş ve onu 25,0±2,37 mg/g ve 20,76±2,46 mg/g ile sırasıyla oğlak ve domuz rennetiyle üretilen peynirler takip etmiştir. Propiyonik ve izovalerik asit miktarları artarken sitrik ve süksinik asitlerin her üç uygulamada da olgunlaşma boyunca benzer şekilde azaldığını gözlemlemişlerdir.

Cakir ve ark. (2016) Akkaraman koyun çiğ sütünden üretilen Erzincan Tulum (Şavak) peynirinin olgunlaşması sırasında kimyasal kompozisyonu, proteoliz, duyuşal nitelikler ve uçucu bileşenler üzerine çörek otu ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Bu

amaçla araştırmacılar çörek otu ilavesiz kontrol peyniri de üretmişlerdir. Araştırmacılar olgunlaşmanın 90. gününde peynirlerin temel kimyasal kompozisyonunu ve duyusal özelliklerini analizlemişlerdir. Bunun yanı sıra olgunlaşmanın 1., 30., 60., 90. ve 180. günlerinde ise uçucu bileşenleri peynirlerde tespit etmişlerdir. Sonuçta kontrol örneğinin rutubet, kuru maddede yağ, toplam protein, kül, tuz, pH ve asitlik değerleri sırasıyla %37,87; %54,94; %21,14; %4,08; %3,11; 4,69 ve %1,05 (laktik asit cinsinden) olarak tespit edilmiştir. Kontrol peynirinin genel kabul edilebilirliği ise 9 üzerinden 7,49 puan almıştır. Çalışmada alkoller (14), aldehytler (7), sülfür bileşenleri(2), metil ketonlar (8), esterler (31), terpenler (12), karboksilik asitler (10) ve diğer bileşenler (10) olmak üzere toplam 94 uçucu bileşen peynirlerde belirlenmiştir. Esterler, alkoller ve terpen kimyasal sınıfına bağlı uçucular peynirlerde en bol bileşenler olarak tespit edilmiştir. Uçucu bileşenler açısından olgunlaşmanın 1. gününe kıyasla 90. gününde toplam alkoller değişmemiş, aldehytler, sülfürlü bileşenler, ketonlar ve asitler azalmış, ester bileşenleri ve terpenler artmıştır. Olgunlaşmanın 180. gününde ise 90. güne kıyasla alkoller, aldehytler, esterler ve terpenler azalmış, ketonlar ve özellikle asitler 8 kat artmıştır. Araştırmacılar başlıca uçucu bileşen olarak 3-metil 1-bütanol, dimetil disülfid, etil bütanoat, 3-metil 1-bütanol asetat, etil kapronat, etil oktanoat, asetik asit, propiyonik asit, 2-metil propiyonik asit, bütanoik asit, pentanoik asit, hekzanoik asit, oktanoik asit, 2-pentanon ve 2-heptanonu kontrol peynirinde tespit etmişlerdir.

Ozturkoglu-Budak ve ark. (2016),Karaman’da peynir üretimi yapan 3 farklı üreticiden alınan, buzağı renneti kullanılarak yarım yağlı çiğ koyun sütünden geleneksel yöntemle üretilerek keçi derisine basılan ve Divle mağaralarında olgunlaştırılan Divle Mağara peynirlerinin uçucu bileşen ve genel kimyasal kompozisyonu üzerine çalışma yapmışlardır.Araştırmacılar olgunlaşmanın 1., 30., 60., 90. ve 120. günlerinde peynir analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile katı faz mikro ekstraksiyon tekniği kullanılarak 13 asit, 18 alkol, 12 keton, 15 ester, 12 terpen, 7 aldehyt, 18 hidrokarbon ve 15 diğer bileşenler olmak üzere 110 uçucu bileşen tespit edilmiştir. Uçucu bileşen analizlerine göre karboksilik asitlerin olgunlaşmanın 90. gününe kadar bütün peynirlerde arttığı ve olgunlaşmanın sonunda en bol bulunan uçucu bileşen grubu olduğu görülmüştür. Alkollerin ise olgunlaşmanın başlarında (1. üreticiden alınan peynirlerde depolamanın 30. gününde, 2. ve 3. üreticilerden alınan peynirlerde ise depolamanın 60. gününde artma eğiliminde olduğu ancak olgunlaşmanın sonuna kadar

azaldığı tespit edilmiştir. Ketonlar olgunlaşmanın 90. gününe kadar yavaş yavaş artmış, olgunlaşmanın son 30 gününde ise kısmen azalmıştır. Esterler olgunlaşmanın 90. gününe kadar zamanla artış göstermiş, 1. ve 3. üreticilerin peynirlerinde bu süreç son 30 günde de devam etmiştir. Araştırmacılar hidrokarbonlar ve diğer bileşen gruplarının çok sık değişim gösterdiğini ancak olgunlaşmanın sonunda 3 peynir grubunda da artan bir eğilimde olduğunu belirtmişlerdir. Olgunlaşma sırasında aldehitlerin arttığı, terpenlerin ise çiğ süt ve telemede yüksek olduğu ancak olgunlaşmanın 1. gününde azaldığı ve tekrar olgunlaşmanın sonuna kadar arttığı tespit edilmiştir.

Rafiq ve ark. (2016) farklı hayvan türlerinden (bufalo, inek, koyun, keçi ve deve) elde edilen sütlerin kimyasal kompozisyonu, azot fraksiyonları ve amino asit profillerinin karşılaştırılması üzerine bir araştırma yapmışlardır. Koyun sütü üzerinde gerçekleştirilen en son çalışmalardan biri olan bu çalışmada sütün pH, titrasyon asitliği, kül, yağ, toplam protein ve toplam kuru madde değerleri sırasıyla 6,64, %0,14, %0,85, %6,82, %5,15 ve %18,05 olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar koyun sütü kazeinlerinde en bol amino asit olarak glutamik, lösin, aspartik, prolin, serin, tirozin, lisin, fenilalanin, valin, izolösin ve treonini tespit etmişlerdir.

Zabaleta ve ark. (2016) çiğ koyun sütünden üretilen ticari peynirlerde koku aktif bileşenlerin tanımlamasını yapmışlar ve bunları duyuusal kusurlarla ilişkilendirmişlerdir. Araştırmacılar tüm peynir örneklerinde kısa zincirli serbest yağ asitlerinin en baskın uçucu bileşenler olduğunu belirlemişler; bu asitler arasında miktar bakımından belirgin farklılığı peynirlerde asit ve ransit tat ve kusuruyla ilişkilendirmişlerdir. Bunun yanı sıra minör bileşenler olarak belirlenen 4-metil fenol ve 3-metil 1-bütanolü de fekal tat ve koku kusuruna neden olarak göstermişlerdir.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyal

Çalışmada materyal olarak; peynir üretiminde mayıs ayı içinde ikinci laktasyon döneminde Karaman'ın Yazılı Köyü meralarında beslenen 200 adet Akkaraman Karaman koyunu'ndan sağılan süt, 1/15000 kuvvetinde Mandra marka (Öksüz Kimya Ereğli/Konya) sıvı peynir mayası ve tuz; ambalaj materyali olarak da yerel üreticiden temin edilen keçi derisi ve polietilen teraftalat (PET) bidon kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Süt sağımının yapıldığı koyunlar

3.2.Yöntem

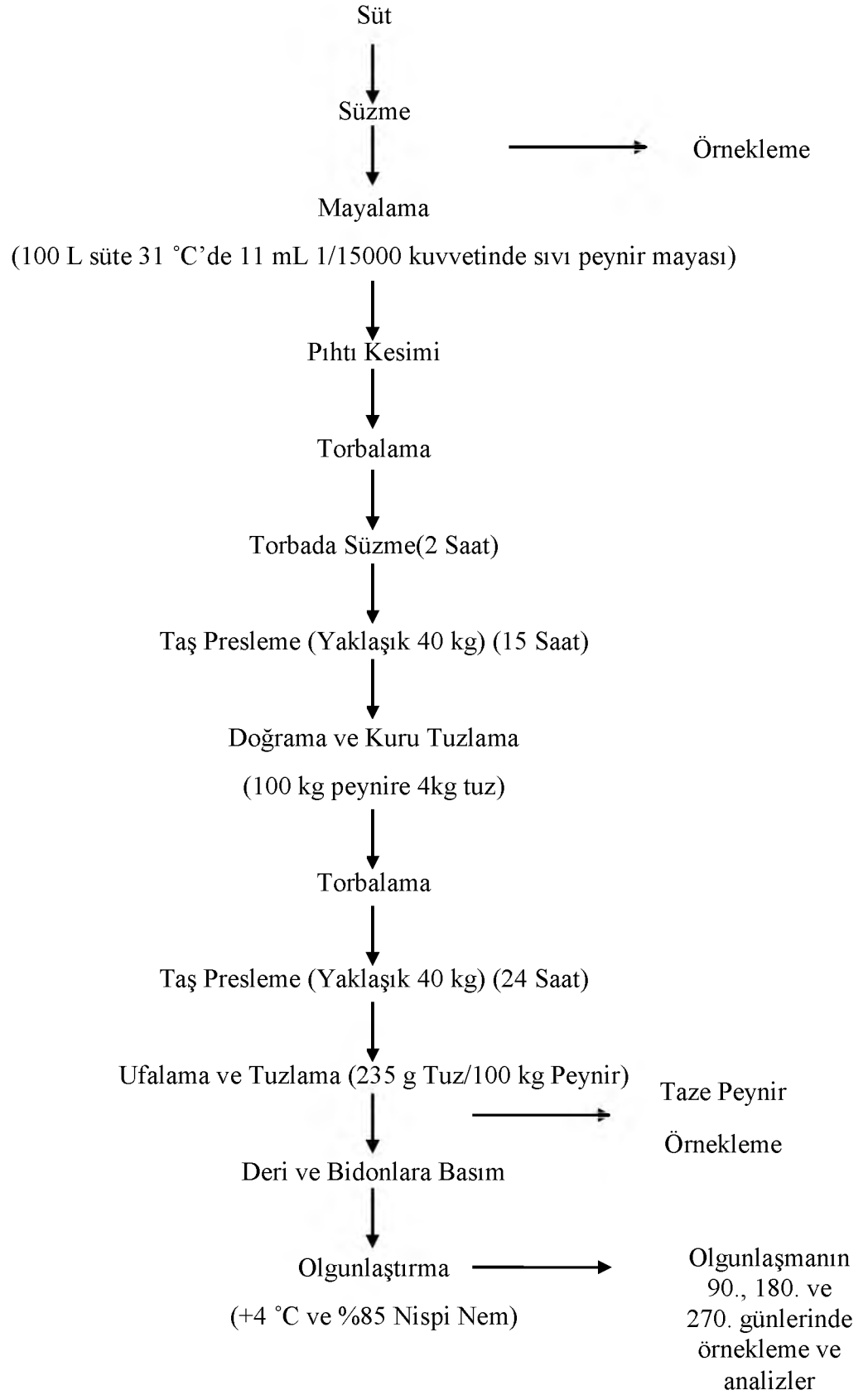
3.2.1. Peynir Üretimi

Peynir üretimi mayıs ayının son haftasında Yazılı köyünde (Karaman) koyun sürüsü olan ve sürekli peynir üreten bir çiftçi ile birlikte parametreler kontrol edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için sağılan sütler süzildükten sonra mayalamaya hazır hale getirilmiş ve 100L süte 31 °C'de 1/15000 kuvvetinde sıvı peynir mayasından 11 mL eklenerek karıştırılmıştır. Mayalamadan 3 saat sonra pıhtı yaklaşık 10 mm çap ve 1 m uzunluğunda tahta çubuk yardımıyla rastgele kesilip torbalara alınmıştır. Torbalarda 2 saat kendi halinde süzmeye bırakıldıktan sonra üzerine taş (yaklaşık 40 kg) konularak 15 saat baskı yapılarak peyniraltı suyu ayrılmıştır. Preslenmiş peynirler bıçak yardımıyla rastgele küçük parçalara doğranarak kuru tuzlama (100 kg peynire 4 kg tuz) yapılmıştır. Tuzlanan peynirler tekrar torbalara konularak peyniraltı suyunun ayrılması için 24 saat preslemeye (yaklaşık 40 kg) bırakılmıştır. Preslemeden sonra peynirler ufalanıp parçalanarak bir miktar (235 g tuz/100 kg peynir) daha tuz serpilerek karıştırılmıştır. Daha

sonra da peynirler deri ve bidonlara basıldıktan sonra ağız kısımları tuzlanıp deri bağlanarak ve bidon kapatılarak yaklaşık 4 °C ve %85 nispi rutubetli soğuk hava deposuna olgunlaşmak üzere bırakılmıştır. Peynir üretimi mayıs ayının ilk üç haftasında 3 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Peynir üretim aşamaları Şekil 3.2’de ve akım şeması Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Peynir üretimi



Şekil 3.3. Peynir üretim şeması

3.2.2. Peynirlerin Depolanması

Peynirler, 4 °C sıcaklık ve %85 nispi rutubetli soğuk hava deposunda (Taç Soğuk Hava Deposu Merkez/Karaman) olgunlaştırılmıştır (Şekil 3.4). Olgunlaşmanın 90., 180. ve 270. günlerinde peynir analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Peynirlerin depolanması

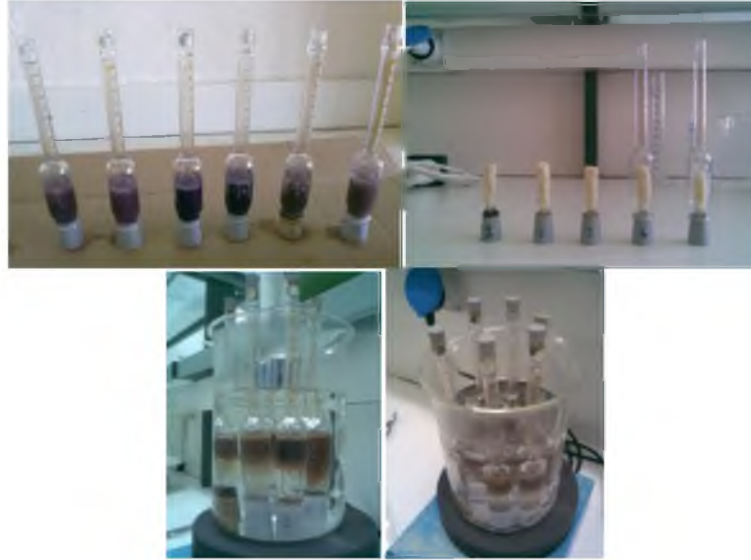
3.2.3.Fizikokimyasal Nitelikler

a)Kuru madde: Süt örneklerinde kuru madde infrared kurutucuda (MB35 Halogen-Ohaus, İsviçre) belirlenmiştir. Sonuçların doğruluğu ise gravimetrik yöntemle kontrol edilmiştir (AOAC, 2003). Benzer şekilde peynirlerde de kurumadde homojen dağılım sağlamak için kum kullanılarak gravimetrik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Örnekler, 102 °C’de etüv (FD53, Binder, Tuttlingen, Almanya) içerisinde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve % kuru madde miktarları hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Süt ve peynir örneklerinde kuru madde tayini

b)Yağ: Gerber metoduyla belirlenmiştir (TSE, 1995). Sütler için 1,82 g/mL’lik ve peynirler için de 1,522 g/mL’lik sülfirik asit kullanılmıştır. Gerber butirometre skalasından direkt olarak % yağ oranı okunmuştur.



Şekil 3.6. Süt ve peynir örneklerinde yağ tayini

c)Protein: Mikro-Kjeldahl metotla (IDF,1993) Gerhardt yaş yakma ünitesi (KB 40S) ve Vapodestdestilasyon sistemi (C. Gerhardt, Bonn, Germany) kullanılarak belirlenen azot miktarı 6.38 faktörü ile çarpılarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.7. Süt ve peynir örneklerinde protein tayini

d)Kül tayini: Porselen krozelere 0,5 gram tartılan örneğin önce etüv içerisinde (FD53, Binder, Tuttlingen, Almanya) 105 °C’de nemi alınıp daha sonra 600 °C’de 24 saat kül fırınında bekletilip sabit tartıma getirilerek örneklerin % kül oranı saptanmıştır.



Şekil 3.8. Süt ve peynir örneklerinde kül tayini

e)Titrasyon asitliği: Titrasyon asitliği titrimetrik yöntemle belirlenmiştir. Sütlerde 10 mL örnek alınarak, peynirlerde 10 g örnek üzerine 40 °C ’deki saf sudan 105 mL eklenerek bagetle iyice ezilmesinden sonra süzüntüden 10 mL alınarak % 1’lik fenolftalein

indikatörü eşliğinde N/10'luk NaOH çözeltisi ile titre edilerek asitlik % laktik asit cinsinden hesaplanmış ve Soxhlet Henkel (SH) cinsinden ifade edilmiştir (AOAC, 1995).



Şekil 3.9. Peynir örneklerinde titrasyon asitliği tayini

f)pH: Süt örneklerinde direkt alınan süt örneği, peynir örneklerinde ise 10 g peynir 10 mL saf su ile karıştırılıp iyice ezildikten sonra dijital pH-metre (Orion, Thermo, Austin, TX, USA) ile belirlenmiştir.

g)Tuz tayini: Potansiyometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir (TSE, 2001). Peynir örneğinin sıcak su (60°C) ile ezilmesi sonucu içerisinde bulunan tuzun suya geçmesi ve klorür iyonun, nötr ortamda potasyum kromat indikatörü eşliğinde 0,1 N gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilmiş ve %'de tuz içeriği hesaplanmıştır.



Şekil 3.10. Peynir örneklerinde tuz tayini

h)Organik Asit ve Karbonhidratların Belirlenmesi: Organik asit ve karbonhidratlar Güler (2014)'e göre bazı modifikasyonlar yapılarak tespit edilmiştir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (YPSK) (Shimadzu, Kyoto, Japonya) ile iyon değiştirici kolon (Aminex HPX-87 H, 300 × 7.8 mm, BIO-RAD, Hercules, CA, USA) kullanılarak organik asitler Ultraviyole-görünür(UV-Vis; SPD-20 AV, Shimadzu, Kyoto, Japan), karbonhidratlar ise refraktif indeks (RID-10A, Shimadzu, Kyoto, Japan) dedektör ile tespit edilmiştir. Taşıyıcı faz olarak 0.6 mL/dk akış hızında 10 mM'lık H₂SO₄ kullanılmıştır.

Sütlerde Organik Asit Örneklerinin Hazırlanması: Santrifüj tüplerine (Nalgene, Amerika) 10 mL süt üzerine ekstraksiyon için 10 mM'lık H₂SO₄ çözeltisinden 40 mL eklenmiştir. Örnek ve taşıyıcı elle iyice çalkalandıktan sonra oda sıcaklığında 1 saat karanlıkta beklemeye bırakılmıştır. Karanlık ortamdan alınan örnekler 4 °C'de 7000 rpm'de 7 dakika santrifüj (Universal 32-R, Hettich, Almanya) edilmiştir. Santrifüjün ardından faz ayrımı gerçekleşen örneklerin berrak kısımları Whatman 1 filtre kağıdı ile süzölmüştür. Süzme işlemi bittikten sonra berrak süzöntüden şırınga ile alınan örnek 0,45 µm gözenek çaplı PVDF (polivinil diflorid) dolgu malzemeli şırınga ucu filtreden (Millex PVDF Millipore, Billerica, MA, Amerika) süzölerek 2 mL'likviallere doldurulup viallerin ağızları kapatılmıştır. Örnekler -20 °C'de depolamaya alınmıştır.

Peynirlerde Organik Asit Örneklerinin Hazırlanması: Sütlerde uygulanan yöntemden farklı olarak peynir örneklerinden 50 mL'lik beherlere 7 g tartılarak 30 mL 10 mM'lık H₂SO₄çözeltisinden eklenmiştir. Peynir ve çözelti karışımı (Ultra-Turrax T18, IKA, Almanya) 12000 rpm'de 5 dakika homojenize edildikten sonra santrifüj tüplerine (Nalgene, Amerika) konularak karanlık ortama alınmıştır. Diğer örnek hazırlama aşamaları sütte olduğu gibi yapılmıştır.

Organik Asit ve Karbonhidrat Örneklerinin Analizi: Analiz öncesi donmuş örnekler gece boyunca 4°C'de çözündürüldükten sonra otomatik örnekleyiciye yerleştirilmiştir. Örnekler herhangi bir işleme tabi tutulmadan direkt enjeksiyon yapılmıştır.

Organik asit ve karbonhidratların belirlenmesinde sıvı kromatografisinin çalışma koşulları:

- Enjeksiyon hacmi: 20 µL
- Taşıyıcı: 10 mM H₂SO₄
- Akış: 0,6 mL/dk

- Kolon: İyon değişim kolonu (Aminex HPX-87 H, 300 x 7,8 mm, BIO-RAD, Hercules, CA, Amerika)
- Dedektör: UV/VIS dedektör 210 nm (SPD-20 AV, Shimadzu, Kyoto, Japonya), Refraktif indeks dedektör (RID-10 A, Shimadzu, Kyoto, Japonya)
- Pompa: İzokritik pompa (LC-20 AD, Shimadzu, Kyoto, Japonya)
- Kolon fırını: 60 °C (CTO-20 AC, Shimadzu, Kyoto, Japonya)
- Çoklu otomatik örnekleyici: (SIL-HTC, Shimadzu, Kyoto, Japonya)

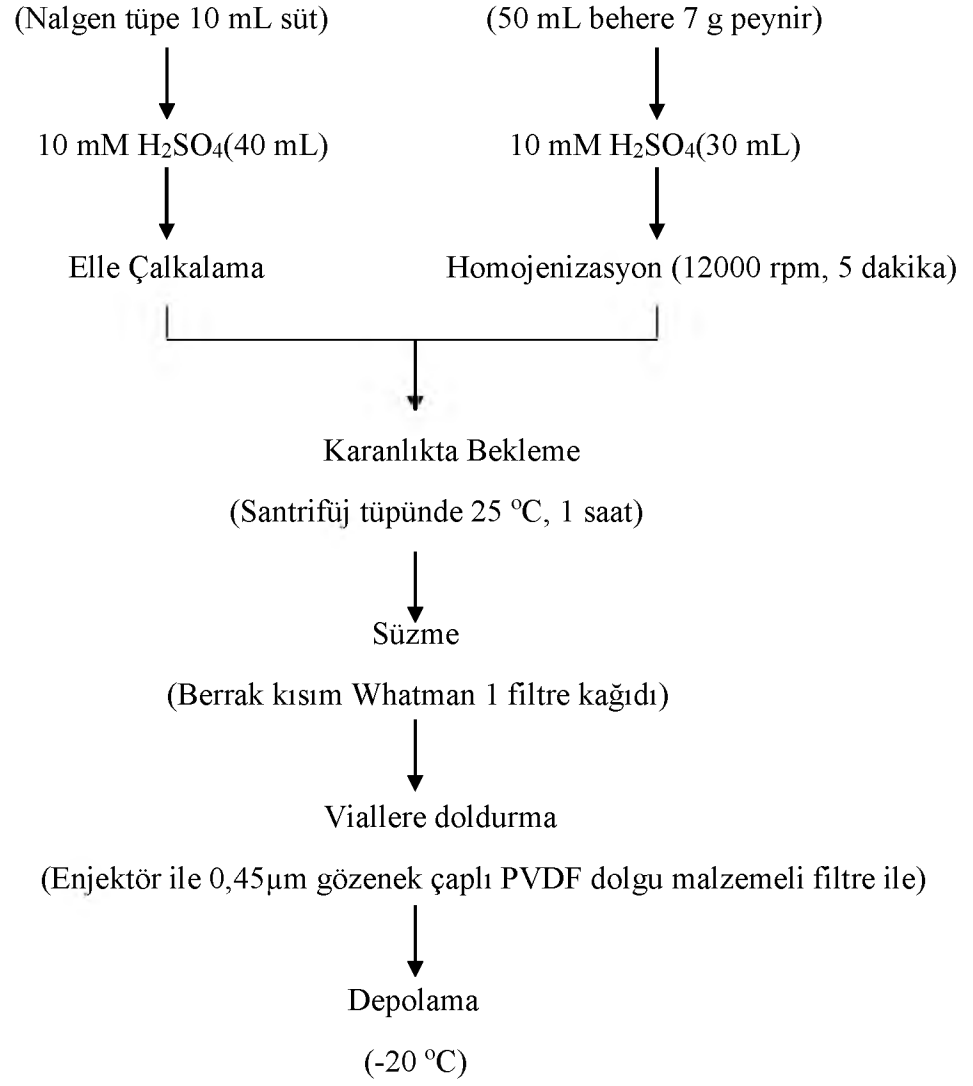
Hesaplamalar için sitrik asit, laktik asit, bütanoik asit, süksinik asit, glikoz, galaktoz (Sigma-Aldrich, WI, Amerika), ürik asit, asetik asit, propiyonik asit (Fluka, St. Gallen, İsviçre), pirüvik asit (SAFC, Missouri, Amerika), formik asit (Merck, Darmstad, Almanya), hippürik asit (Chem Service, PA, Amerika), laktoz (Supelco, PA, Amerika) standartlarından aşağıda belirtilen miktarlarda 10 mL'lik balonjojelere tartılıp çözündüröldükten sonra ultra saf su ile seviye tamamlanmıştır ve 0,45 µm gözenek çapına sahip şiringa ucu filtre ile süzölmüştür (Çizelge 3.1). Filtre edilen stok çözeltilerden altı farklı konsantrasyonlarda çalışma çözeltisi hazırlanmış ve kalibrasyon kurveleri çizilmiştir (Çizelge 3.2).



şekil 3.11. Süt ve peynir örneklerinde organik asit tayini

Örnek Tartımı

Örnek Tartımı



Şekil3.12. Organik asit analiz şeması

Çizelge 3.1. Organik asit ve karbonhidratların analizinde kalibrasyon kurvesi için kullanılan standart bileşenler ve miktarları

Bileşen Standardı	R.T.	Maks./Min. Miktar (mg/kg)
Sitrik asit	8,20	2000- 40,63
Pirüvik asit	9,71	1010-63,13
Süksinik asit	10,62	620-116,5
Ürik asit	11,48	90-1,125
Laktik asit	12,23	20140-251,75
Formik asit	13,07	6290-78,625
Asetik asit	14,38	1080-13,5
Propiyonik asit	17,44	560-7
Bütanoik asit	22,45	6060-75,75
Hippürik asit	29,28	190-2,38
Laktoz	7,58	25054-50,06
Glikoz	8,69	12500-25,03
Galaktoz	9,34	10580-26,45

Çizelge 3.2. Organik asitler ve karbonhidratların kalibrasyon kurveleri için regresyon katsayıları ve doğru denklilikleri

Kalibrasyon Kurvesi	$y = ax + b$	R^2	R	%RSD
Sitrik asit	$y = 4,975 \cdot 10^{-5}x + 9,908$	0,9999	1	2,85
Pirüvik asit	$y = 6,457 \cdot 10^{-5}x + 4,548$	1	1	2,43
Süksinik asit	$y = 86,913 \cdot 10^{-5}x - 8,808$	0,9991	0,9995	6,07
Ürik asit	$y = 1,116 \cdot 10^{-5}x + 0,629$	0,9999	0,9999	3,08
Laktik asit	$y = 104,377 \cdot 10^{-5}x + 157,52$	0,9973	0,9986	3,11
Formik asit	$y = 33,587 \cdot 10^{-5}x + 46,116$	0,9974	0,9987	3,50
Asetik asit	$y = 77,328 \cdot 10^{-5}x + 20,468$	0,9964	0,9982	9,13
Propiyonik asit	$y = 89,172 \cdot 10^{-5}x + 5,723$	0,9994	0,9997	3,86
Bütanoik asit	$y = 94,298 \cdot 10^{-5}x + 44,782$	0,9999	1	3,05
Hippürik asit	$y = 2,386 \cdot 10^{-5}x - 0,9245$	0,9994	0,9997	3,04
Laktoz	$y = 34,985 \cdot 10^{-4}x - 82,144$	1	1	3,90
Glikoz	$y = 38,05 \cdot 10^{-4}x - 36,907$	1	1	3,79
Galaktoz	$y = 34,29 \cdot 10^{-4}x - 35,486$	1	1	3,76

ı)Uçucu Bileşen Analizi: Uçucu bileşenler katı faz mikro ekstraksiyon tekniği kullanılarak (KFME) Frank ve ark. (2004)'na göre yapılmıştır.

Çalışmamızda uçucu bileşenlerin tespitinde kullandığımız KFME tekniği fiber üzerine uçucu ve yarı uçucu maddelerin adsorbsiyonu ve bu maddeleri gaz kromatografisi (GK) veya GK-KSenjeksiyon portuna yerleştirilen KFME fiberden termal olarak GK kolonuna enjeksiyonu prensibine dayanmaktadır. KFME, örnek hazırlama, ekstraksiyon ve yoğunlaştırma aşamalarını herhangi bir çözgen içermeden tek bir aşamada birleştirmiştir. Bu yöntemle işlem süresi ve maliyetlerde önemli fayda sağlanırken,

bileşenlerin ayırımı daha iyi gerçekleşmekte ve hassasiyet limitleri daha iyi olmaktadır (Beaulie ve Lea, 2006).

Uçucu bileşen örneklerinin hazırlanması: Sütlerde 2,5 g NaCl içeren 20 mL'lik vial (Agilent, CA, Amerika) 10 g örnek, peynirlerde ise boş viallere 7 g örnek tartılmıştır. Viallerin ağzı Politetrafluoroetilen (PTFE)/Silikon septa (Agilent, CA, Amerika) ile kapatılıp kısa süre içerisinde -20 °C'de depolamaya alınmıştır.

KFME ile Uçucu Bileşen Örneklerinin Analizi: Analiz öncesi donmuş örnekler gece boyunca 4 °C'de çözündürüldükten sonra vialler çalkalayıcılı su banyosunda 60 °C'deki saf su içerisine yerleştirilmiş ve sütlerde 20, peynirlerde ise 30 dakika fiber batırılmadan karıştırılarak bekletilmiştir. Bileşenlerin bir kısmı uçucu hale geldikten sonra KFME enjektörü vial içerisine daldırılmış ve fiber 60°C'de 40 dakika boyunca tepe boşluğuna bırakılmıştır. Uygulanan işlemler sonucunda 75 µm CAR (Karboksen)/PDMS (Polidimetilsiloksan) fiber (Supelco, Bellefonte PA, Amerika) üzerine uçucu bileşenleri adsorbe etmiş ve enjektör içerisine geri çekilip vialden ayrılmıştır. Desorpsiyon işlemi için KFME enjektörü GK enjeksiyon portuna yerleştirilmiştir. Enjeksiyon portunda tam olarak desorpsiyonun gerçekleşip uçucu bileşenlerin kolon içerisine hareketinin başlaması için 4 dakika port içerisinde tutulan fiber geri enjektör içerisine çekilerek porttan ayrılmıştır.

GK/KS Çalışma Koşulları:

- Kolon: HP-Innowax kapiler kolon (60 m x 0,25 mm id x 0,25 µm film kalınlığı) (Agilent, CA, Amerika).
- Fırın sıcaklık programı: 50°C'de 5 dakika, 5°C/dk'lık artışla 100°C'ye ulaşma ve bu sıcaklıkta 10 dakika, 10°C/dk'lık artışla 240°C'ye ulaşma ve bu sıcaklıkta 8 dakika tutulacak şekilde programlanmıştır. Bir örneğin analiz süresi 47 dakika olmuştur.
- Enjeksiyon bloğu: 250°C
- Transfer hattı sıcaklığı: 240°C
- Elektron enerjisi: 70 eV
- Taşıyıcı gaz: Helyum 1mL/dk
- Kütle aralığı: 20-450 m/z

Uçucu bileşenler, öncelikle farklı kütle/iyon oranlarından parçalanarak her bir bileşenin oluşturduğu spektrallerin GK/KS'de Nist0.2 L/Wiley7n.1 veri tabanları ile

eşleştirilmeleri yapılarak tanımlanmıştır. Daha sonra belirlenen toplam uçucu bileşen alanından her bir bileşenin relatif oranı (%) hesaplanmıştır.



Şekil 3.13. Süt ve peynir örneklerinde uçucu bileşen analizi

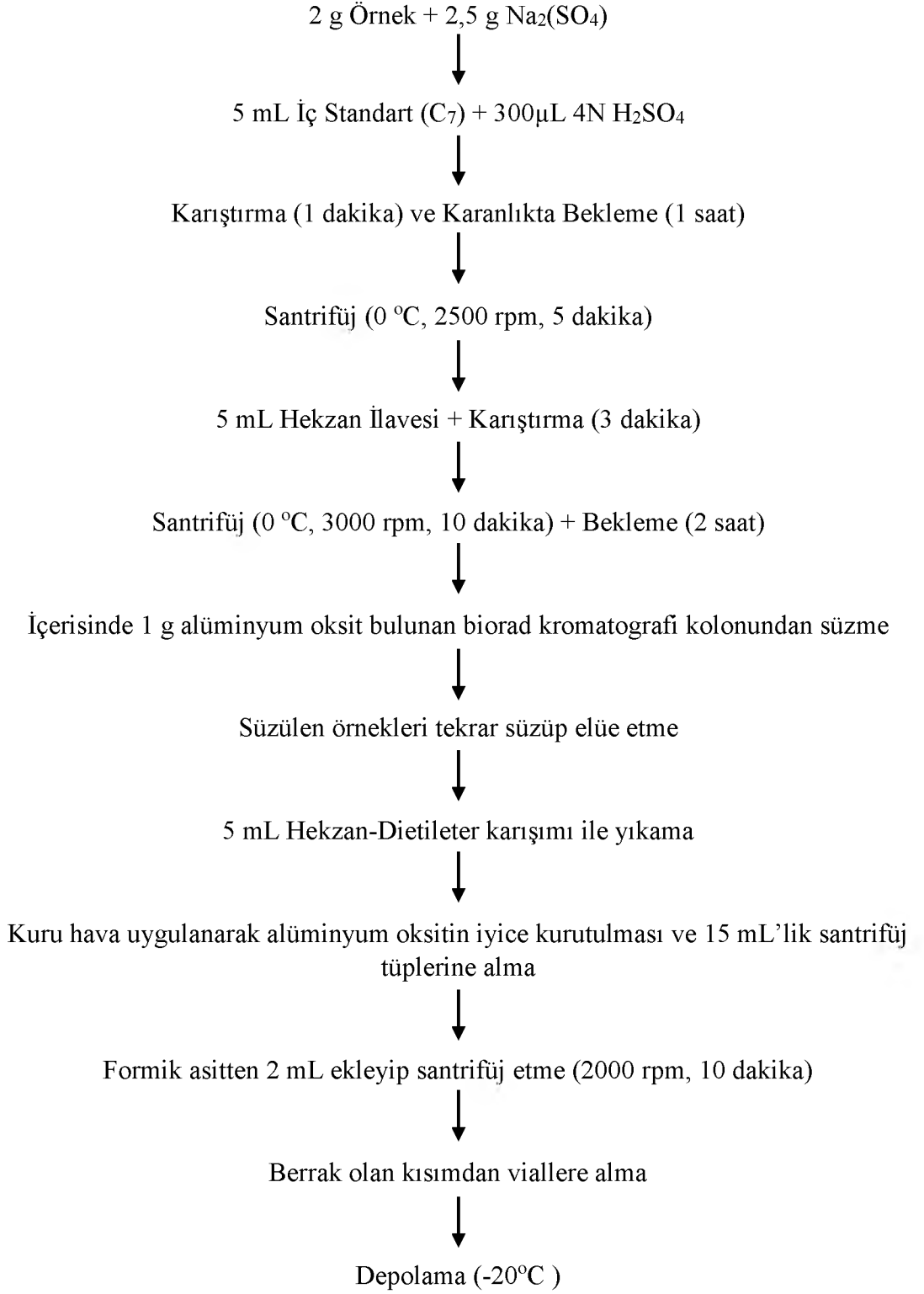
i)Serbest Yağ Asitlerinin Belirlenmesi: Serbest yağ asitlerinin ekstraksiyonu ve miktarı Deeth ve ark. (1983) ve Güler (2005, 2007)’e göre gerçekleştirilmiştir. Serbest yağ asitleri DB-FFAP kolon (30m*0,25mm i.d.*0,25µm film kalınlığı) kullanılarak gaz kromatografisi (Agilent 6890 model) ve kütle spektrometresinde (Agilent 5973N model, Palo Alto, CA, Amerika) analizlenmiştir.

Serbest yağ asitleri örneklerinin hazırlanması: Havanda ezilerek hazırlanmış peynir örneklerinden 50 mL’lik santrifüj tüplerine (Isolab, Wertheim, Germany) 2 g tartılıp üzerine 2,5 g Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Daha sonra dietil eterde hazırlanan 5 mL iç standart (C₇) eklenip üzerine 300 µL 4 N H₂SO₄ ilave edilerek kapatılıp karıştırıcı (Multi Reax 545-10000-00, Heidolph, Schwabach, Almanya) ile 1 dakika karıştırılmıştır. Karıştırılan örnekler 1 saat karanlıkta bekletildikten sonra 0 °C 2500 rpm’de 5 dakika santrifüj (Universal 32-R, Hettich, Almanya) edilmiştir. Santrifüj edilen örneklere 5 mL hekzan ilavesi yapılarak 3 dakika karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra 0 °C 3000 rpm’de 10 dakika santrifüj edilip sıkıca kapatılarak 2 saat beklemeye bırakılmıştır. Örneklerin beklemesi sırasında biorad kromatografi kolonuna 1 g alüminyum oksit tartılarak üzerine 5 mL hekzan/dietileter (1/1) karışımından eklenerek şartlandırılmıştır. Daha sonra örneklerin üst fazı alüminyum oksit içeren biorad kolonlardan 15 mL’lik santrifüj tüplerine (Isolab, Wertheim, Germany) süzölmüştür; bu süzöntü tekrar alüminyum oksitten geçirilerek süzöntü bu kez elüe edilmiştir. Daha sonra 5 mL hekzan/dietileter karışımı iki kez yağ

asitlerini içeren alüminyum oksitten geçirilmiştir. Süzme işleminden sonra alüminyum oksit iyice kurutularak 15 mL'lik santrifüj tüplerine alınmıştır. Üzerine diizopropilde hazırlanan formik asitten 2 mL eklenerek 2000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda berrak olan kısımdan 1,5 mL'lik viallere pastör pipet yardımıyla alınarak -20 °C'de depolamaya bırakılmıştır (Şekil 3.15).



Şekil 3.14. Süt ve peynir örneklerinde serbest yağ asitleri tayini



Şekil 3.15. Süt ve peynir örneklerinde serbest yağ asitleri analiz şeması

j)Serbest Amino Asitlerin Belirlenmesi: Serbest aminoasit içeriğiŞekerli (2013)'de belirtildiği gibi bazı modifikasyonlar yapılarak ön kolon türevlendirme yöntemi ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılarak belirlenmiştir.

Serbest aminoasit örneklerinin hazırlanması: Peynir örneklerinden santrifüj tüplerine (Nalgene, Amerika) 5 g tartılarak üzerine 10 mL 0,1 N HCl (Merck, Darmstad, Almanya) çözeltisi eklenmiştir. Peynir ve çözelti karışımı (Ultra-Turrax T18, IKA, Almanya) 12000 rpm'de 5 °C'de 8 dakika homojenize edilip; 2 °C'de 9000 rpm'de 20 dakika santrifüj(Universal 32-R, Hettich, Almanya)edilmiştir. Faz ayrımı gözlenen örneklerin berrak olan kısmı şırınga yardımı ile alınıp 15 mL'lik santrifüj tüpüne (Isolab, Wertheim, Germany) 0,45 µm gözenek çaplı şırınga ucu filtre (Millex PVDF Millipore, Billerica, MA, Amerika) yardımı ile süzölmüştür. Örnekten 500 µL alınıp 1000 µL asetonitril ile ependorf tüpte karıştırılarak 4 °C sıcaklıkta 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Bekletilen örnekler 2 °C 18000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Karışımdan 750 µL alınarak 100 µL saf su ilave edilip tekrar karıştırılmıştır. Türevlendirme işlemi için örnek/su karışımından 200 µL alınıp üzerine 100 µL trietanolamin (1,39 mL TEA 10 mL'ye asetonitril ile tamamlanır) ve 100 µL fenil izotiyosiyanat (0,12 mL PITC 10 mL'ye asetonitril ile tamamlanır) eklenmiştir. Karıştırıcı (Multi Reax 545-10000-00, Heidolph, Schwabach, Almanya) yardımıyla 3 dakika karıştırılan örnek türevlendirilmek üzere 40 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 30 dakika bekletilip 300 µL 0,1 N HCl eklenerek 3 dakika daha karıştırılmıştır. Örneklerle 1,5 mL seviyesine kadar hekzan ilave edilerek 3 dakika daha tekrar karıştırıldıktan sonra üst faz atılıp alt faz 2 mL'lik viallere alınmıştır (Şekil 3.17).

Serbest aminoasitlerin belirlenmesinde sıvı kromatografisinin çalışma koşulları:

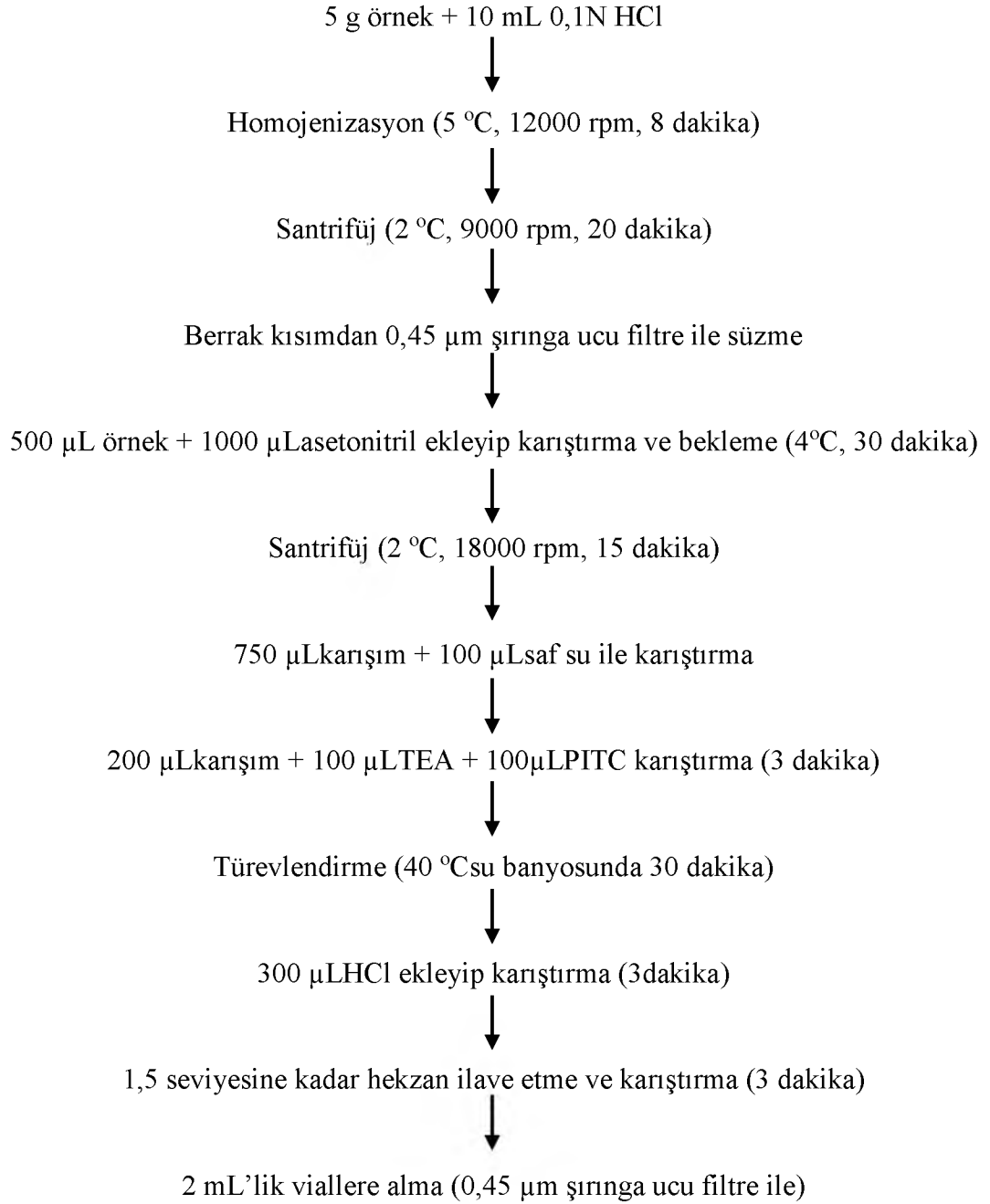
- Enjeksiyon hacmi: 20 µL
- Taşıyıcı Faz A: 10 mM, 7 pH Tampon (1,3609 g KH₂PO₄ + K₂HPO₄ 1000 mL ultra saf su ile tamamlandı)
- Taşıyıcı Faz B: Asetonitril
- Akış Programı: Gradyent akış
- Kolon: Ultra hızlı ters faz kolonu (Shim-pack XR-ODS 10cm x 3.0, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)
- Dedektör: UV/VIS dedektör 254 nm (SPD-20 AV, Shimadzu, Kyoto, Japonya)
- Kolon Fırını: 40 °C (CTO20 AC, Shimadzu, Kyoto, Japonya)

- Çoklu Örnekleyici: (SIL-HTC, Shimadzu, Kyoto, Japonya)

Hesaplamalar için aspartik asit, glutamik asit, asparajin, serin, glutamin, histidin, arjinin, treonin, prolin, tirozin, valin, metiyonin, sistein, izolösin, lösin, fenilalanin, triptofan, lisin (Sigma-Aldrich, WI, Amerika), glisin ve alanin (Fluka, St. Gallen, İsviçre) standartlarından aşağıda belirtilen (Çizelge 3.3) miktarlarda 25 mL'lik balon jojelere tartılıp ultra saf su ile çözündürüldükten sonra seviye ultra saf su ile tamamlanıp 0,45 µm gözenek çaplı şırınga ucu filtre ile süzölmüştür. Stok çözeltiden belirli oranlarda çalışma çözeltileri hazırlanarak aşağıda eşitlileri verilen kalibrasyon kurveleri çizilmiştir (Çizelge 3.4).



Şekil 3.16. Süt ve peynir örneklerinde serbest aminoasit tayini



Şekil 3.17. Süt ve peynir örneklerinde serbest aminoasit analiz şeması

Çizelge 3.3. Serbest amino asitlerin analizinde kalibrasyon kurvesi için kullanılan standart bileşenler ve miktarları

Bileşen Standardı	R.T.	Maks./Min. Miktar (mmol)
Aspartik asit	2,72	0,7243-0,0579
Glutamik asit	2,80	0,5163-0,0413
Asparajin	8,60	0,4848-0,0388
Serin	8,84	0,6464-0,0517
Glisin	9,11	0,5851-0,0468
Glutamin	9,35	0,5205-0,0417
Histidin	9,48	0,4381-0,0351
Arjinin	9,85	0,4587-0,0367
Treonin	10,36	0,4362-0,0349
Alanin	10,51	0,8072-0,0646
Prolin	10,78	0,5208-0,0417
Tirozin	11,25	0,5298-0,0424
Valin	11,71	0,4778-0,0383
Metiyonin	12,50	0,4021-0,0322
Sistein	12,83	0,3962-0,0634
İzolösin	13,15	0,4878-0,039
Lösin	13,59	0,5488-0,0439
Fenilalanin	14,23	0,4843-0,0388
Triptofan	14,48	0,4305-0,0345
Lisin	14,87	1,3151-0,1052

Çizelge 3.4. Serbest amino asitlerin kalibrasyon kurveleri için regresyon katsayıları ve doğru denklilikleri

Kalibrasyon Kurvesi	$Y = ax + b$	R^2	R	%RSD
Aspartik asit	$y = 2,162 \cdot 10^{-7}x + 0,0075$	0,9995	0,9998	3,3232
Glutamik asit	$y = 2,095 \cdot 10^{-7}x + 0,0086$	0,9997	0,9999	5,3688
Asparjin	$y = 1,512 \cdot 10^{-7}x - 0,0417$	0,9992	0,9996	2,9061
Serin	$y = 2,050 \cdot 10^{-7}x + 0,0011$	0,9999	1	2,9565
Glisin	$y = 1,666 \cdot 10^{-7}x + 0,0117$	0,999	0,9995	5,535
Glutamin	$y = 1,621 \cdot 10^{-7}x - 0,0026$	1	1	4,2819
Histidin	$y = 1,473 \cdot 10^{-7}x - 6,155$	0,9997	0,9998	6,1678
Arjinin	$y = 1,599 \cdot 10^{-7}x + 9,265 \cdot 10^{-6}$	0,9992	0,9996	9,0021
Treonin	$y = 1,829 \cdot 10^{-7}x - 0,0095$	1	1	9,6392
Alanin	$y = 1,557 \cdot 10^{-7}x + 0,0061$	0,9997	0,9998	3,7223
Prolin	$y = 2,127 \cdot 10^{-7}x - 0,003$	0,9997	0,9999	7,9206
Tirozin	$y = 1,377 \cdot 10^{-7}x - 0,0121$	0,9994	0,9997	12,1201
Valin	$y = 1,517 \cdot 10^{-7}x - 0,0402$	0,9992	0,9996	2,7356
Metiyonin	$y = 2,665 \cdot 10^{-7}x + ,0072$	0,9982	0,9991	7,0191
Sistein	$y = 1,673 \cdot 10^{-7}x - 0,0533$	0,9991	0,9996	2,2879
İzolösin	$y = 1,340 \cdot 10^{-7}x - 0,0044$	0,9989	0,9994	13,5773
Lösin	$y = 1,665 \cdot 10^{-7}x + 0,0088$	0,9983	0,9991	8,2423
Fenilalanin	$y = 1,351 \cdot 10^{-7}x + 0,0053$	0,9999	0,9999	5,0556
Triptofan	$y = 1,299 \cdot 10^{-7}x + 0,0011$	0,9998	0,9999	3,4592
Lisin	$y = 9,024 \cdot 10^{-7}x + 0,0394$	0,9991	0,9996	8,9568

k)Renk Analizi: Peynir ve süt örneklerinin $L^*a^*b^*$ değerlerinin ölçümü Hunter (Colorflex-EZ, HunterLab, Virginia, Amerika) ile yapılmıştır. Cihaz siyah ve beyaz seramik kalibrasyonlevhalarıyla kalibre edilmiştir. Ölçüm haznesi peynir örneğiyle kaplanmış ve ölçüm her örnek için 3 defa tekrarlanmıştır. Örneklerin beyazlık indeksi (WI), kroma (C) ve Hue değerleri aşağıda belirtilen formüller ile hesaplanmıştır.

- $WI = 100 - ((100-L)^2 + a^2 + b^2)^{0.5}$
- $C = (a^2 + b^2)^{0.5}$
- $Hue = \arctan b/a$
- WI: Beyazlık indeksi
- C: Kroma
- L^* : Parlaklık
- a^* : Kırmızı ve yeşillik
- b^* : Sarı ve mavilik

l)Duyusal Analizler: Olgunlaşmanın 90., 180. ve 270. günlerinde 12 kişilik panelist grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Duyusal değerlendirmeler Bodyfelt ve ark. (1988)'da peynirler için belirtilen duyusal değerlendirme formu modifiye edilerek Ek.5'te verilen duyusal değerlendirme formuna göre gerçekleştirilmiştir.

m)İstatistiksel Analizler: Olgunlaşma süresinin peynirlerin biyokimyasal, fiziksel ve duyusal niteliklerine etkisini belirlemek için SPSS programı (Version17.0) kullanılarak General Linear Model ve farklılıkların düzeyini belirlemek için Duncan's testi; farklı ambalaj materyalinin anılan parametreler üzerine etkisi için deT-testi uygulanmıştır. Biyokimyasal ve duyusal nitelikler arasında yine aynı istatistik programı kullanılarak korrelasyon analizi de yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Peynir Üretiminde Kullanılan Koyun Çiğ Sütlerinde Genel Nitelikler

Üç tekerrür halinde düzenlenen araştırmada materyal olarak kullanılan çiğ koyun sütlerinin kuru madde, yağ, protein, karbonhidrat, kül, titrasyon asitliği ve pH değerlerine ait ortalama değerler standart hatalarıyla birlikte Çizelge 4.1’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü üzere süt örneklerine ait genel nitelikler daha önceki çalışmalarda belirlenen değerler arasında yer almıştır.

Çizelge 4.1. Koyun çiğ sütlerinin genel nitelikleri (g/100 mL)

Bileşenler	Süt	Önceki Çalışmalar
Kuru Madde (%)	18,65±0,06	14,17 ¹ - 25,46 ²
Yağ (%)	7,25±0,22	4,95 ³ - 7,90 ⁴
Protein (%)	5,56±0,22	4,77-5,90 ⁵
Glikoz (%)	0,24±0,01	
Galaktoz (%)	0,02±0,001	
Laktoz (%)	4,78±0,24	4,11 ⁶ -5,90 ^{5,7}
Toplam Karbonhidrat (%)	5,05±0,20	4,57-5,01 ⁸
Kül (%)	0,85±0,07	0,85 ⁹
Asitlik (°SH)	8,44±0,21	8 ¹ -9,78-11,11 ¹⁰
pH	6,46±0,10	6,35 ¹¹ -6,85 ¹⁰

¹: Stelios ve ark. (2007); ²:Novatna ve ark. (2009); ³:Gürsoy Balcı (2008);⁴:Anifantakis ve ark. (1980); ⁵:Leitner ve ark. (2003);⁶:Raynal-Ljutovac ve ark. (2008); ⁷:Cruz-Rojo ve ark. (2012); ⁸: Zhang ve ark. (2006); ⁹:Rafiq ve ark. (2016); ¹⁰: Park ve ark. (2007); ¹¹:Albenzio ve ark. (2001).

4.2. Peynir Üretiminde Kullanılan Koyun Çiğ Sütlerinde Organik Asitler, Serbest Yağ Asitleri (SYA) ve Serbest Amino Asitler (SAA)

Organik asitler, doğal koruyucular olarak bozulma yapan ve patojenik mikroorganizmaların gelişimini önlemek ve süt ürünlerinin duyu niteliklerini geliştirmek gibi iki fonksiyonel özellik gösterirler (Güler, 2014). Temin edebildiğimiz organik asit standartları nispetinde sütte Çizelge 4.2’de belirtildiği gibi 9 organik asit tespit edilmiştir. Beklendiği gibi vücut metabolizmasının yani trikarboksilik asit sirkülasyonunun bir ürünü olan sitrik asit sütte belirlenen toplam organik asitlerin %40’ını oluşturarak en fazla (2020,43 mg/L) belirlenen organik asit olmuştur. Sitrik asit

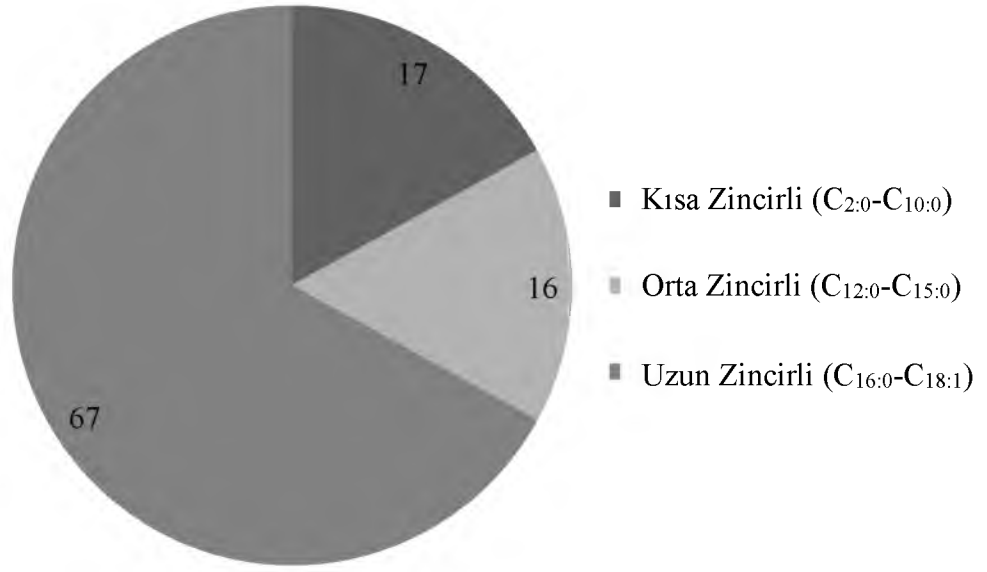
konsantrasyonu Carcoba ve ark. (2000)'nın tespit ettiği değerle (2011 mg/L) uyum içerisindedir. Sitrik asit sirkülasyonunun bir diğer ürünü olan süksinik asit ve bakteriyel metabolizma sonucu başlıca laktozdan oluşan laktik asit ikinci en bol organik asitler olmuşlardır. Azot içeren bir organik asit olan ürik asit ise diğer organik asitlere kıyasla en düşük düzeyde (7,14 mg/L) tespit edilmiştir.

Serbest yağ asitleri sütün doğal minör bileşenleri olabileceği gibi sütte doğal olarak bulunan lipoprotein lipazının aktivitesiyle yağın hidrolizi sonucunda da oluşabilmektedir (Walstra ve ark., 2006). Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere çiğ koyun sütünde asetik asit, kısa zincirli (C_{2:0}-C_{10:0}), orta zincirli (C_{12:0}-C_{15:0}) ve uzun zincirli (C_{16:0}-C_{18:1}) olmak üzere toplam 11 serbest yağ asidi tespit edilmiştir. Toplam serbest yağ asitleri miktarının %67'sini uzun zincirli (C_{16:0}, C_{18:0} ve *cis*-9-C_{18:1}), %17'sini asetik asit ve kısa zincirli (C_{2:0}, C_{4:0}, C_{6:0}, C_{8:0}veC_{10:0}) ve %16'sını ise orta zincirli yağ asitleri (C_{12:0}, C_{14:0}ve C_{15:0}) oluşturmuştur (Şekil 4.1).

Daha önceki çalışmalarda da (Zhang ve ark., 2006; Park ve ark., 2007; Güler, 2007; Gürsoy Balcı, 2008) belirtildiği gibi palmitik asit (C_{16:0}; %38) sütte en fazla belirlenen serbest yağ asidi olup; onu stearik asit (C_{18:0}; %18), miristik asit (C_{14:0}; %11) ve oleik asit (*cis*-9-C_{18:1}; %11) izlemiştir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde asetik ve bütanoik asit hem organik asit olarak sıvı kromatografisinde hem de yağ asidi olarak gaz kromatografisinde tespit edilmiştir. Ancak sıvı kromatografisinde belirlenen değerler gaz kromatografisinde yani yağ fazında belirlenen değerlerden belirgin bir şekilde yüksek tespit edilmiştir. Bu sonuç asetik ve bütanoik asidin yağ fazına kıyasla çözünabilir fazda daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Karaman (Akkaraman) koyun sütünde Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi 19 serbest amino asit (SAA) belirlenmiştir. Başlıca amino asitler glutamik asit, metiyonin, lizin, aspartik asit, prolin ve lösin olup; toplam serbest amino asit konsantrasyonunun %65,7'sini oluşturmuşlardır. Koyun sütünde en fazla oranda belirlenen amino asitler, Gerchev ve ark. (2005) ve Rafiq ve ark. (2016)'nın elde ettiği sonuçlarla uyum içerisindedir. Ancak bu araştırmacılar serbest amino asit miktarlarının (prolin, histidin, glisin, arjinin) türlere göre önemli düzeyde farklılık gösterdiklerini de ifade etmişlerdir.



Şekil 4.1. Koyun çiğ sütünde kısa-,orta- ve uzun- karbon zincirli serbest yağ asitlerinin dağılımı (% toplam serbest yağ asidi)

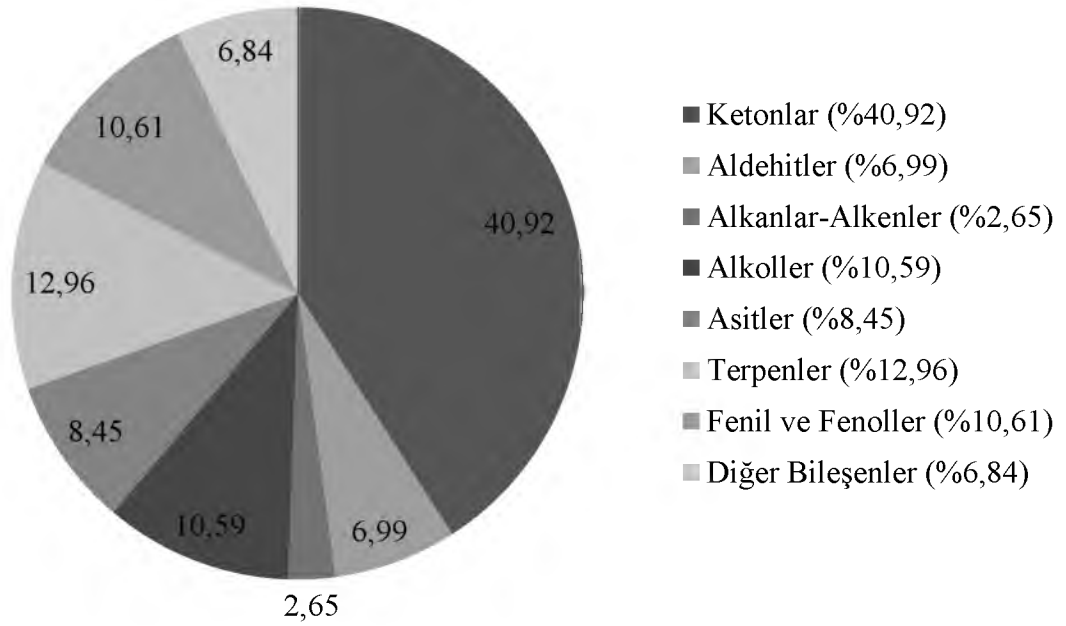
Çizelge 4.2. Koyun çiğ sütlerinin organik asit, serbest yağ asitleri ve serbest amino asit konsantrasyonları (mg/L) (ort±sd)

Bileşenler	Miktar	Bileşenler	Miktar
Organik Asitler (mg/L)		Serbest Amino Asitler (mg/100 mL)	
Sitrik asit	2020,43±155,22	Aspartik asit	15,8±1,8
Pürivik asit	38,48±1,85	Glutamik asit	28,2±4,3
Süksinik asit	929,61±38,42	Serin	1,9±0,1
Ürik asit	7,14±0,67	Glisin	3,4±0,7
Laktik asit	952,24±41,91	Glutamin	5,1±0,8
Formik asit	379,4±32,41	Histidin	5,4±0,9
Asetik asit	117,20±3,74	Arjinin	4,9±1,1
Propiyonik asit	128,49±5,81	Treonin	0,9±0,2
Butanoik asit	315,04±8,01	Alanin	5,5±0,5
Toplam	4888,03	Prolin	15,8±1,5
Serbest Yağ Asitleri (mg/L)		Tirozin	5,7±0,9
Asetik asit	8,86±0,58	Valin	3,9±0,6
Butanoik asit	3,46±0,17	Metiyonin	23,0±1,6
Kaproik asit	5,34±0,27	Sistein	1,7±0,8
Kaprilik asit	2,98±0,26	İzolösin	5,9±1,3
Kaprik asit	7,30±0,51	Lösin	10,4±1,5
Laurik asit	4,76±0,44	Fenilalanin	6,2±1,5
Miristik asit	18,01±1,29	Triptofan	6,6±2,0
Pentadekanoik asit	2,49±0,25	Lisin	15,9±1,7
Palmitik asit	61,33±4,40	Toplam	166,15
Stearik asit	29,30±2,24		
Oleik asit	17,20±2,12		
Toplam	161,03		

4.3. Peynir Üretiminde Kullanılan Koyun Çiğ Sütlerinde Uçucu Bileşenler

Statik tepe boşluğu (STB) – katı faz mikro ekstraksiyon (KFME) tekniği ile sütte toplam 31 uçucu bileşen tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Bileşenler kimyasal gruplarına göre ketonlar, aldehitler, alkanlar-alkenler, alkoller, asitler, terpenler, fenil ve fenoller ve diğer bileşenler olarak sınıflandırılmıştır. Toplam uçucu bileşen miktarının %40,92'sini en fazla oranda ketonlar oluşturmuştur (Şekil 4.2). Ketonları oran bakımından terpenler (%12,96), fenil ve fenoller (%10,61) ve alkoller (%10,59) izlemiştir. Uçucu bileşenler içerisinde aseton (%31,47) en fazla tespit edilmiştir. Asetonun bu kadar yüksek olmasının koyunların yedikleri yemlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Çünkü Basette ve

ark. (1966) ve Gordon ve Morgan (1972), çiğ sütte tespit edilen aseton ve 2-bütanonun hayvanın yediği yemlerle ilişkili olduğunu ve sütlerde doğal olarak bulunabileceğini ifade etmişlerdir. Vasta ve ark. (2012) İtalyan koyunlarında sonbahar döneminde yaptıkları çalışmada da benzer şekilde ketonları en baskın uçucu bileşen grubu olarak tespit etmişler ancak terpenler ve alkollerin ise düşük olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 4.2. Koyun çiğ sütünde kimyasal gruplarına göre uçucu bileşen sınıfları (% toplam uçucu bileşen)

Çizelge 4.3. Koyun çiğ sütlerinde uçucu bileşenler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Süt
Ketonlar			
Aseton	850	5,33	31,47±0,63
2-Pentanon	1005	7,21	6,18±0,57
8-Nonen-2-on	1488	17,43	1,75±0,09
p-Menta-1-en-3-on, semikarbozon	1527	18,04	0,59±0,07
2-Andekanon	1647	19,76	0,93±0,10
Aldehitler			
Pentanal	1018	7,44	5,68±0,40
Heptanal	1220	12,09	1,31±0,06
Alkanlar-Alkenler			
Andekan	1133	9,82	1,52±0,09
Pentadeken	1533	18,13	0,60±0,08
1-Heptadeken	1793	21,59	0,53±0,05
Alkoller			
3-Metil-1-bütanol	1236	12,45	0,57±0,06
1-Pentanol	1280	13,46	6,55±0,57
2-Heptanol	1344	14,8	0,21±0,02
1,3-Bütandiol	1579	18,82	3,26±0,34
Asitler			
Asetik asit	1497	17,59	5,52±0,56
Bütanoik asit	1676	20,14	0,56±0,05
Hekzanoik asit	1901	22,82	1,05±0,10
Oktanoikasit	2077	25,12	0,76±0,07
Dekanoik asit	2285	27,7	0,56±0,04
Terpenler			
<i>alfa</i> -Pinen	1065	8,3	3,03±0,48
<i>delta</i> -Karen	1167	10,73	5,87±0,73
<i>m</i> -Simen	1319	14,31	0,78±0,08
<i>alfa</i> -Kapoen	1550	18,38	2,55±0,29
<i>trans</i> -Karyofilen	1670	20,06	0,73±0,07
Fenil ve Fenoller			
Toluen	1084	8,64	6,02±0,61
Oksime, metoksifenil	1775	21,38	0,76±0,06
Benzenol	2058	24,74	1,18±0,07
<i>p</i> -Kresol	2115	25,59	1,01±0,08
<i>m</i> -Kresol	2124	25,7	1,64±0,12
Diğer Bileşenler			
16-Oksosalutaridin	1340	14,73	6,29±0,64
Dimetil sülfon	2001	23,85	0,55±0,07

4.2. Peynirlere Ait Analiz Sonuçları

4.2.1. Genel Kimyasal Nitelikler

Taze peynirde ve olgunlaşma sırasında deri ve bidon tulum peynirlerinde kuru madde, yağ, protein, tuz, kül, titrasyon asitliği ve pH değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Taze peynirlerde 60,88 g/100g olan kuru madde deri tulum peynirlerinde depolama sırasında önemli bir şekilde ($P<0,001$) artarak 270. günde 70,19 g/100g’a ulaşmıştır. Bu durum Hayaloglu (2007a)’nın da belirttiği gibi derinin gözenekli yapısından dolayı peynirin su kaybetmesinden kaynaklanabilir. Bidon tulum peynirlerinde ise taze peynire kıyasla depolama sırasında istatistiksel olarak önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Deri tulum peynirlerinde belirlenen ortalama kuru madde içeriğinin (%67,68) koyun çiğ sütünden üretilip hayvan derisinde olgunlaştırılan Hayaloglu ve ark. (2007a) ve Tudor-Kalid ve ark. (2009) çalışmalarındaki değerlerden (sırasıyla %62,33 ve %66,52) yüksek olduğu görülmüştür. Bidon tulum peynirlerindeki ortalama kuru madde içeriğinin (%60,32) ise koyun çiğ sütünden üretilip plastik bidonda olgunlaştırılan Hayaloglu ve ark. (2007a) çalışmasındaki değerden (%51,33) yüksek, Cakir ve ark. (2016) ve Di Cagno ve ark. (2003) çalışmalarındaki değerlerden (sırasıyla %62,13 ve %66,5) ise düşük tespit edilmiştir. Kuru madde artışına paralel olarak deri tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında taze peynire kıyasla yağ (%36,89), protein (%25,71), tuz (%2,77) ve kül (%3,2) değerlerinde de artışlar gözlemlenmiştir. Oysa anılan nitelikler (%33,89, %23, %1,97 ve %2,38) bidon tulum peynirlerinde önemli değişimler göstermemişlerdir. Tudor-Kalid ve ark. (2009)’nın çiğ koyun sütünden üretilen ve keçi derisinde olgunlaştırılan peynirlerde bulunduğu yağ (%36,3) ve protein (%24,92) değerlerinin deri tulum peynirlerinden düşük, bidon tulum peynirlerinden ise yüksek olduğu görülmüştür. Anılan çalışmadaki tuz değeri ise (%4,29) deri ve bidon tulum peynirlerinden daha yüksektir. Di Cagno ve ark. (2003)’nın belirlediği yağ değerinin (%29,6) her iki tulum peynirindeki değerlerden düşük, protein (%26,6) ve tuz (%2,9) değerlerinin ise her iki tulum peynirindeki değerlerden yüksek olduğu görülmüştür. Tulum peynirlerinde belirlenen kül değerlerinin ise Cakir ve ark. (2016)’nın belirlediği değerden (%4,08) düşük olduğu tespit edilmiştir. Peynirlerin titrasyon asitliğidepolama sırasında taze peynire kıyasla olgunlaşmanın 180. gününe kadar her 2 tulum peynirinde de artmış ve olgunlaşmanın 270. gününde ise çok az düşmüştür (Çizelge 4.4). Bu sonuçların peynirlerdeki laktik asit konsantrasyonlarıyla uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ortalama titrasyon asitliği değerlerinin deri

(89,78) ve bidon (88,89) tulum peynirlerinde aynı olduğu ve bu değerlerin Güler ve Uraz (2003)'ın belirlediği en düşük değerle (92-148) benzerlik gösterdiği, Ozturkoglu-Budak ve ark. (2016)'nın tespit ettiği ortalama değerden (100,42) ise düşük olduğu görülmüştür. Titrasyon asitliğinin aksine peynirlerin pH değerleri ise gerek depolama sürecinden gerekse farklı ambalaj materyalinden önemli bir şekilde etkilenmemiş; taze peynire göre hafif bir artış göstermiştir. Bu durum amonyak gibi proteoliz ürünlerinin artması yüzünden olabilir.

Çizelge 4.4. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında genel kimyasal nitelikler (g/100 g)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Kuru Madde (%)	60,88±0,76 ^A	Deri	66,09±2,24 ^{a,B}	66,76±1,91 ^{a,B}	70,19±2,96 ^{a,C}	67,68±2,82	Ö.D.	Ö.D.
		Bidon	59,30±0,55 ^{a,A}	60,52±1,87 ^{a,A}	61,14±1,03 ^{a,A}	60,32±1,37	Ö.D.	
		¹ P	**	*	**	***		
Yağ (%)	34,17±0,76 ^A	Deri	34,67±0,29 ^{a,A}	37,25±1,75 ^{b,B}	38,75±0,66 ^{b,B}	36,89±2,02	**	*
		Bidon	33,83±0,58 ^{a,A}	33,75±1,09 ^{a,A}	34,08±0,52 ^{a,A}	33,89±0,69	Ö.D.	
		¹ P	Ö.D.	*	***	***		
Kuru Maddede Yağ (%)	56,04±0,81	Deri	52,35±0,29	55,86±1,70	57,35±0,75	55,19±1,85	*	*
		Bidon	57,17±0,65	55,69±1,18	55,89±0,55	56,25±2,75	*	
		¹ P	*	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.		
Protein (%)	24,20±1,87 ^{AB}	Deri	24,63±0,84 ^{a,AB}	25,51±0,48 ^{a,AB}	26,99±3,49 ^{a,B}	25,71±2,02	Ö.D.	Ö.D.
		Bidon	23,73±2,53 ^{a,AB}	22,73±1,97 ^{a,A}	22,54±0,78 ^{a,A}	23±1,74	Ö.D.	
		¹ P	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.	**		
Tuz (%)	2,34±0,12 ^{BC}	Deri	2,63±0,45 ^{a,CD}	2,76±0,12 ^{a,D}	2,92±0,06 ^{a,D}	2,77±0,27	Ö.D.	Ö.D.
		Bidon	2,00±0,17 ^{a,AB}	1,95±0,12 ^{a,A}	1,95±0,09 ^{a,A}	1,97±0,12	Ö.D.	
		¹ P	Ö.D.	***	***	***		
Kuru Maddede Tuz (%)	3,84±0,15	Deri	3,97±0,40	4,14±0,13	4,32±0,09	4,14±0,32	*	*
		Bidon	3,38±0,20	3,21±0,14	3,2±0,11	3,26±0,35	Ö.D.	
		¹ P	*	**	***	**		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.4. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında genel kimyasal nitelikler (g/100 g)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Kül (%)	2,63±0,62 ^{AB}	Deri	3,33±0,79 ^{a,B}	2,82±0,24 ^{a,AB}	3,46±0,04 ^{a,B}	3,2±0,51	Ö.D.	Ö.D.
		Bidon	2,28±0,52 ^{a,A}	2,54±0,32 ^{a,AB}	2,33±0,44 ^{a,A}	2,38±0,39	Ö.D.	Ö.D.
		<i>P</i>	Ö.D.	Ö.D.	*	***		
Toplam Karbonhidrat (%)	1,09±0,09 ^D	Deri	0,78±0,07 ^{c,C}	0,65±0,04 ^{b,B}	0,54±0,02 ^{a,A}	0,66±0,04	**	Ö.D.
		Bidon	0,79±0,06 ^{c,C}	0,64±0,04 ^{b,B}	0,54±0,03 ^{a,A}	0,66±0,04	**	Ö.D.
		<i>P</i>	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.			
Asitlik (°SH)	70,22±0,4 ^A	Deri	79,11±0,2 ^{a,B}	96±0,6 ^{c,E}	94,22±0,8 ^{b,D}	89,78±0,44	**	Ö.D.
		Bidon	81,78±0,13 ^{a,B}	93,33±0,12 ^{c,D}	90,67±0,5 ^{b,C}	88,89±0,19	**	Ö.D.
		<i>P</i>	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.		
pH	4,53±0,12 ^A	Deri	4,73±0,26 ^{a,A}	4,48±0,28 ^{a,A}	4,76±0,25 ^{a,A}	4,66±0,27	Ö.D.	Ö.D.
		Bidon	4,79±0,21 ^{a,A}	4,68±0,10 ^{a,A}	4,90±0,44 ^{a,A}	4,79±0,27	Ö.D.	Ö.D.
		<i>P</i>	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

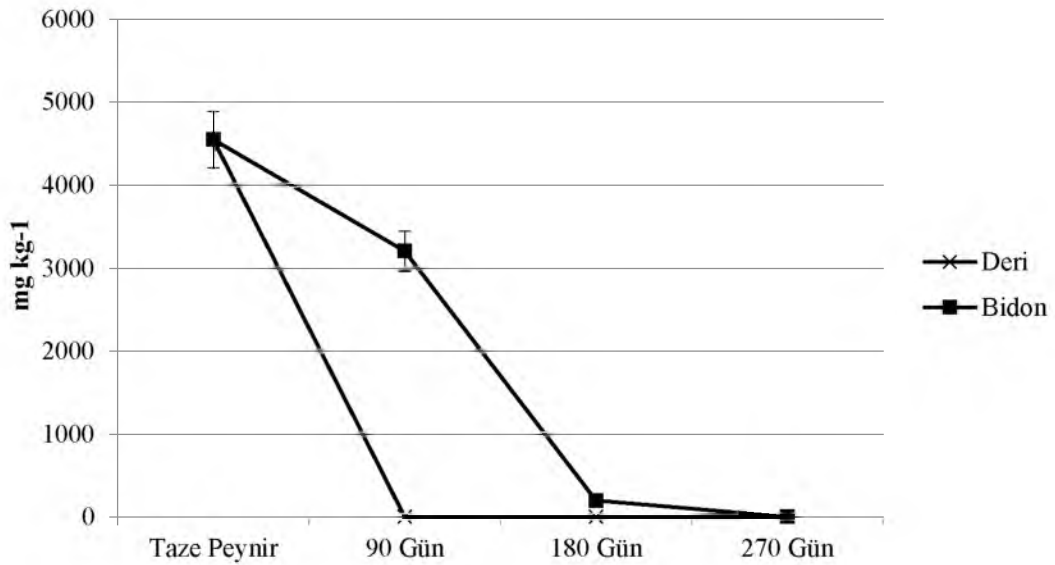
¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.2. Karbonhidratlar ve Organik Asitler

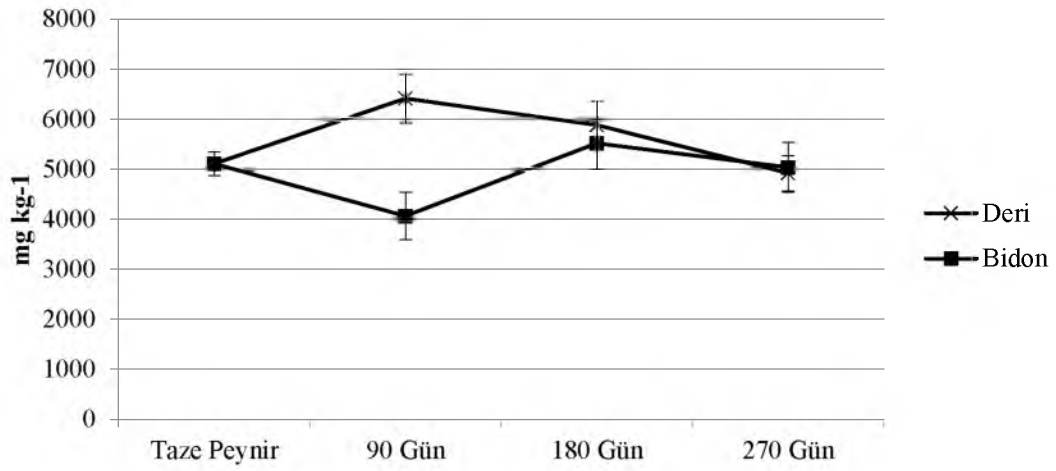
4.2.2.1. Karbonhidratlar

Peynir örneklerinin depolama sırasındaki karbonhidrat içerikleri Çizelge 4.5’de verilmektedir. Sütte yüksek miktarda bulunan laktozun (47802,67 mg/L) peynir üretimi sırasında kuru madde artmasına rağmen peynir altı suyunun uzaklaşmasıyla süte kıyasla yaklaşık 1/10 oranında azaldığı (4546,20 mg/kg) gözlemlenmiştir. Deri tulum peynirlerinde olgunlaşmanın 90. gününde, bidon tulum peynirlerinde ise olgunlaşmanın 270. gününde laktoz tespit edilmemiştir (Şekil 4.3). Deri ve bidon tulum peynirlerinin laktoz miktarları arasındaki bu fark istatistiki olarak önemli ($P<0,01$) bulunmuştur. Bu nedenle de olgunlaşmanın 90. gününde laktik asit, glukoz ($P<0,01$) ve galaktoz ($P<0,05$) bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinde önemli şekilde yüksek belirlenmiştir (Çizelge 4.5-4.6). Bilindiği gibi laktoz metabolizması peynir üretimi ve olgunlaşması sırasında önemli bir biyokimyasal olaydır. Laktoz, laktik asit bakterileriyle kendini oluşturan monosakkaritlere ve suda çözünebilir organik asitlere dönüşebilmektedir. Ancak deri tulum peynirinde bidon peynirine kıyasla 90. günde laktozuntamamen tükenmesi derinin gözenekli yapısından dolayı oksijen geçirgenliğinin fazla olmasından; muhtemelen deride bulunan mikrofloradan dolayı laktozun hızlı bir şekilde tükenmesinden ve/veya laktozun peynir suyuyla beraber ortamdan uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

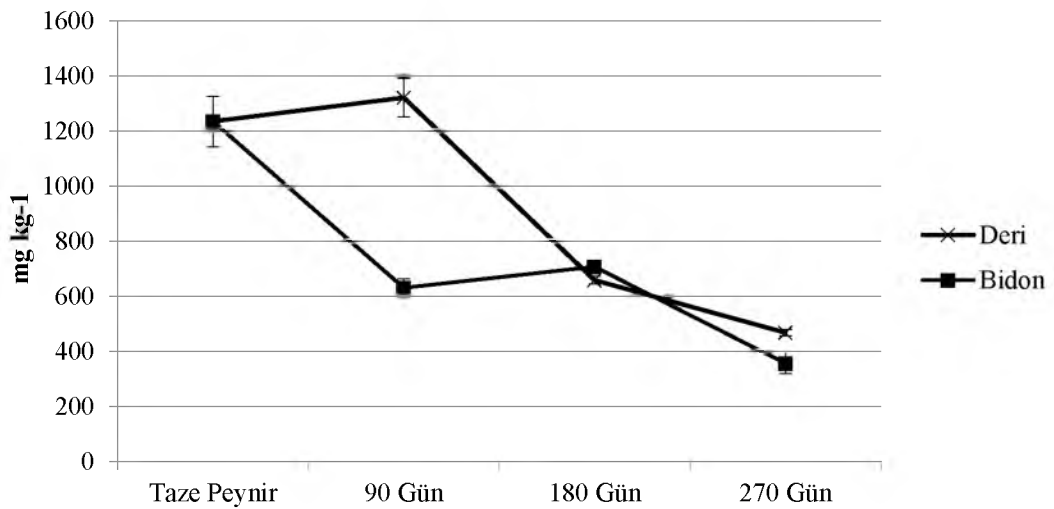


Şekil 4.3. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında laktoz konsantrasyonları

Monosakkaritler glukoz ve galaktoz deri tulum peynirinde depolama sırasında önemli bir şekilde azalmışlardır (Şekil 4.4-4.5). Bidon tulum peynirinde ise laktozun taze peynire kıyasla en belirgin azalma gösterdiği 180. günde glukoz, galaktoz ve laktik asit artış göstermiştir. Depolama sırasında ortalama olarak glukoz ve galaktoz bidon tulum peynirinde deri tulum peynirine kıyasla düşük, laktoz ise yüksek tespit edilmiştir. Peynirlerde glukoz içeriğinin galaktoza kıyasla yüksek olması ise başlangıçta yani sütteki galaktoza kıyasla glikozun yaklaşık 10 kat yüksek olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.4. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında glikoz konsantrasyonları



Şekil 4.5. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında galaktoz konsantrasyonları

Çizelge 4.5. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında karbonhidratlar (mg/kg) (ort±sd)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Laktoz	4546,20±341,29 ^C	Deri	-	-	-	-		
		Bidon	3202,83±244,31 ^{b,B}	199,07±15,95 ^{a,A}	-	1133,96±356,73	***	***
		¹ P	***	***		**		
Glikoz	5108,74±230,88 ^{BC}	Deri	6409,96±489,82 ^{a,E}	5877,63±475,05 ^{a,D}	4921,03±350,78 ^{b,B}	5736,21±178,72	***	
		Bidon	4061,63±475,06 ^{a,A}	5515,35±517,91 ^{b,CD}	5037,35±499,92 ^{b,BC}	4871,44±183,53	***	***
		¹ P	***	Ö.D.	Ö.D.	**		
Galaktoz	1235,01±91,67 ^E	Deri	1320,63±69,73 ^{c,F}	657,21±13,72 ^{b,CD}	467,20±11,27 ^{a,B}	815,01±89,21	***	
		Bidon	629,87±33,98 ^{b,C}	706,53±6,79 ^{c,D}	355,43±36,92 ^{a,A}	563,94±37,12	***	***
		¹ P	***	***	***	*		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

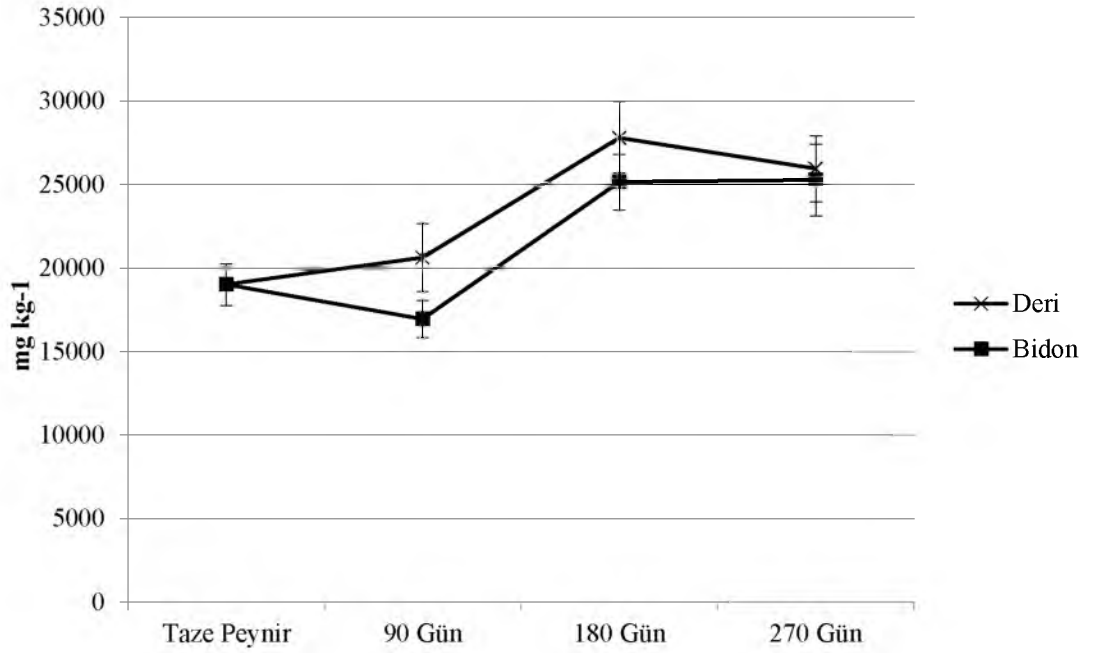
¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.2.2. Organik Asitler

Peynir, yoğurt gibi süt ürünlerinde organik asitler patojen mikroorganizmaların gelişimini önleyici, süt ürününü koruyucu ve tat-aromasına katkı sağlayıcı özelliklere sahiptir (McSweeney, 2004; Güler, 2014). Kısa zincirli ve suda çözünabilir organik asitler, lipoliz sırasında süt yağının hidrolizi (asetik ve bütanoik asitler), normal koyun biyokimyasal metabolizması (sitrik, süksinik ve ürik asitler) ya da bakteriyel metabolizmanın (laktik, asetik, pürivik, propiyonik, formik ve bütanoik) bir sonucu olarak koyun süt peynirlerinde bulunabilir (Tofalo ve ark., 2015). Bundan dolayı organik asitkonsantrasyonu bakteriyel gelişim ve metabolizmanın seyri açısından önemli olabilir. Peynirlerde tespit edilen organik asitler Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

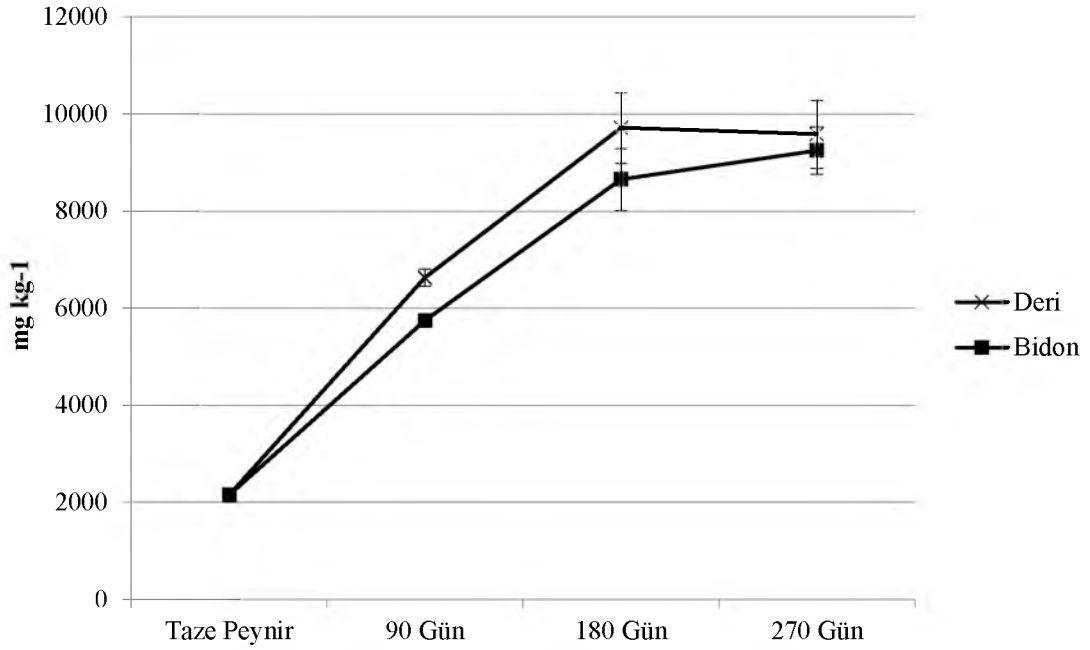
Laktik asit bakterileri ile şeker fermentasyonunun başlıca ürünü olan laktik asit taze ve tulum peynirlerinde tespit edilen en fazla konsantrasyonda organik asit olmuştur. Taze peynire kıyasla Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi laktik asit tulum peynirlerinde depolamanın 180. gününe kadar önemli bir artış göstermiş daha sonra depolamanın 270. gününde hafif bir şekilde azalmıştır. Benzer bir değişim buzağı ve kuzu renneti kullanılarak çiğ koyun sütünden üretilen Pecarino Di Farindola peynirinde de gözlemlenmiştir (Tofalo ve ark., 2015). Laktik asidin ortalama konsantrasyonu deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirlerine kıyasla biraz daha yüksek tespit edilmiştir. Peynirlerin ortalama laktik asit konsantrasyonları çiğ koyun sütünden üretilen Roncal (36153 mg/kg kuru madde) peynirinden düşük (Izco ve ark., 2002) ancak benzer olgunlaşma süreci geçiren Pecarino Di Farindola peynirlerinde (Tofalo ve ark., 2015) bulunan değerlere benzer belirlenmiştir. Taze koyun peynirinin laktik asit içeriği ise Serra peyniri (700 mg/kg kuru madde), 32 °C'de çiftlikte üretilen taze peynir (22176 mg/kg kuru madde) ve Arjantin koyun peynirlerinden (8055-13874 mg/kg) (Macedo ve Malcata, 1997; Izco ve ark., 2002; Bergamini ve ark., 2010) yüksek; taze Manchego peynirinden (40718 mg/kg kuru madde) (Garde ve ark., 2012) düşük tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında laktik asit konsantrasyonları

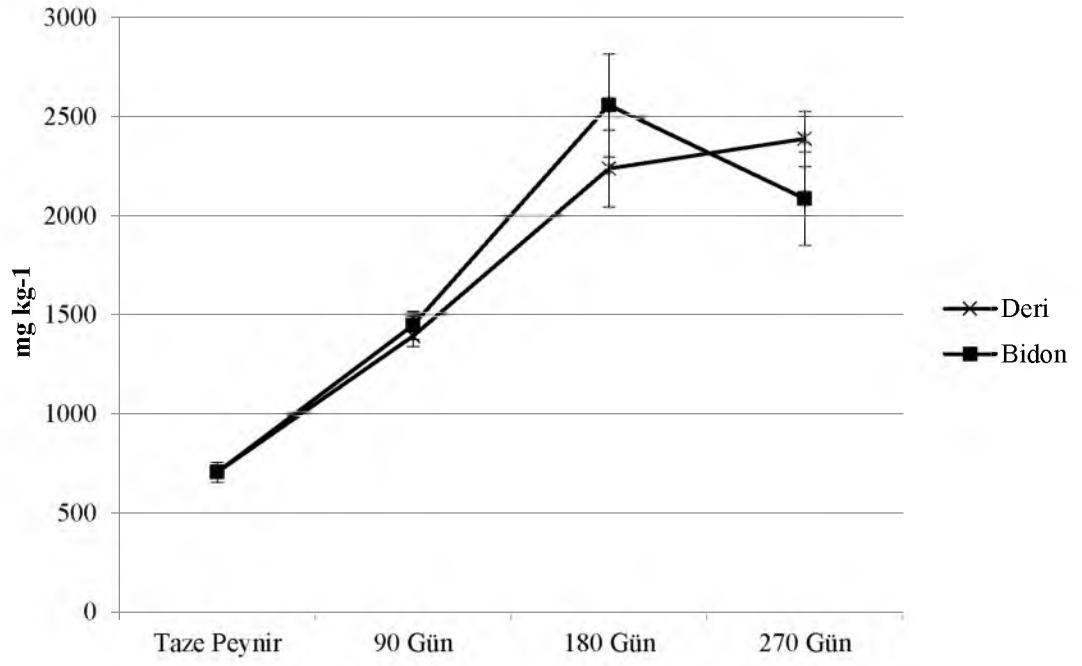
Propiyonik asit peynirlerde ikinci en fazla bulunan organik asit olmuştur. Onun konsantrasyonu taze peynirde 2146 mg/kg iken tulum peynirlerinde 5740 mg/kg ile 9711 mg/kg arasında belirlenmiştir (Şekil 4.7). Her iki tulum peynirinde de propiyonik asit depolamanın 180. gününe kadar önemli bir şekilde artmış ve depolamanın 270. gününde ise deri tulum peynirlerinde değişmezken bidon tulum peynirlerinde artmıştır. Bidon tulum peynirlerinde görülen bu eğilim Tofalo ve ark. (2015)'nın Pecarino Di Farindola peynirlerine benzerlik göstermektedir. Ancak 270. günde belirlenen maksimum propiyonik asit konsantrasyonu Pecarino Di Farindola peynirinde tespit edilen değerden (yaklaşık 7000 mg/kg) yüksek olmuştur. Taze peynirde belirlenen propiyonik asit konsantrasyonu ise Manchego peynirinde tespit edilen değerden (1079 mg/kg kuru madde) (Garde ve ark., 2012) yüksek olmuştur. Propiyonik asit oluşturan propiyonik asit bakterileri aslında 10^5 CFU/mL seviyelerinde çiğ sütte de bulunabilir ve peynir olgunlaşması sırasında gelişebilirler (Thierry ve ark., 2005; Tofalo ve ark., 2015). Araştırmacılar (Chamba ve Perreart, 2002) propiyonik asit bakterilerinin laktik asit veya starter olmayan laktik asit bakterilerine kıyasla daha yüksek bir lipolitik aktivite gösterdiğini tripropiyone etki ederek başlıca propiyonik asit oluşturduğunu ifade

etmişlerdir. Propiyonik asit bakterileri Emmental gibi peynirlerde sadece göz oluşturmazlar aynı zamanda tatlımsı tat ve kokuya da katkıda bulunurlar.

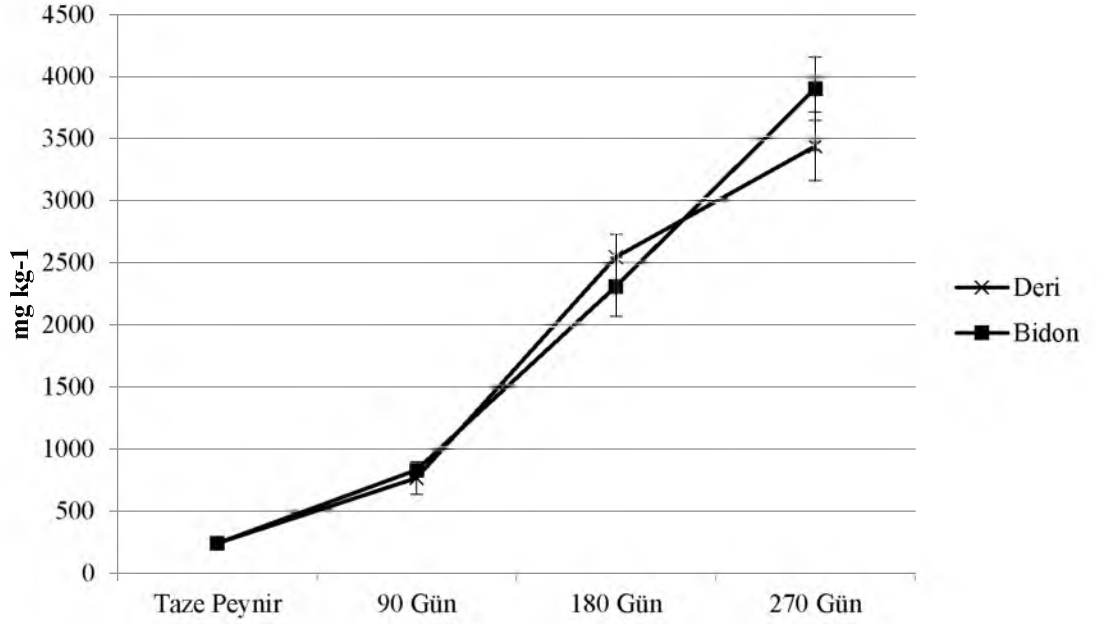


Şekil 4.7. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında propiyonik asit konsantrasyonları

Asetik asit ise ortalama değer olarak peynirlerde tespit edilen üçüncü en yüksek organik asittir. Asetik asit olgunlaşmanın 90. gününde taze peynire kıyasla yaklaşık 2 kat bir artış göstermiş olup; depolamanın 180. gününde bidon tulum peynirinde 270. gününde ise deri tulum peynirinde en yüksek seviyelere ulaşmıştır (Çizelge 4.6; Şekil 4.8). Ortalama asetik asit konsantrasyonları Roncal peynirinden (2397 mg/kg kuru madde) (Izco ve ark., 2002) biraz daha yüksek tespit edilmiştir. Asetik asit, heterofermantatif laktik asit bakterileriyle laktozun fermentasyonundan (Di Cagno ve ark., 2003), laktik asit bakterileriyle alanin, glisin, aspartik ve serin amino asitlerinin parçalanmasından ya da sitrat metabolizmasını kapsayan (Urbach, 1995; McSweeney ve Sousa, 2000) farklı biyokimyasal yollardan üretilmektedir. Bu araştırmacılar asetik asidin bazı peynirlerde dili ısıracı ve ekşimsi bir tada sebep olduğunu da ifade etmişlerdir. Asetik asit gibi bütanoik asit de depolama sırasında tulum peynirlerinde taze peynire kıyasla önemli ($P < 0,001$) artışlar göstermiştir (Şekil 4.9).

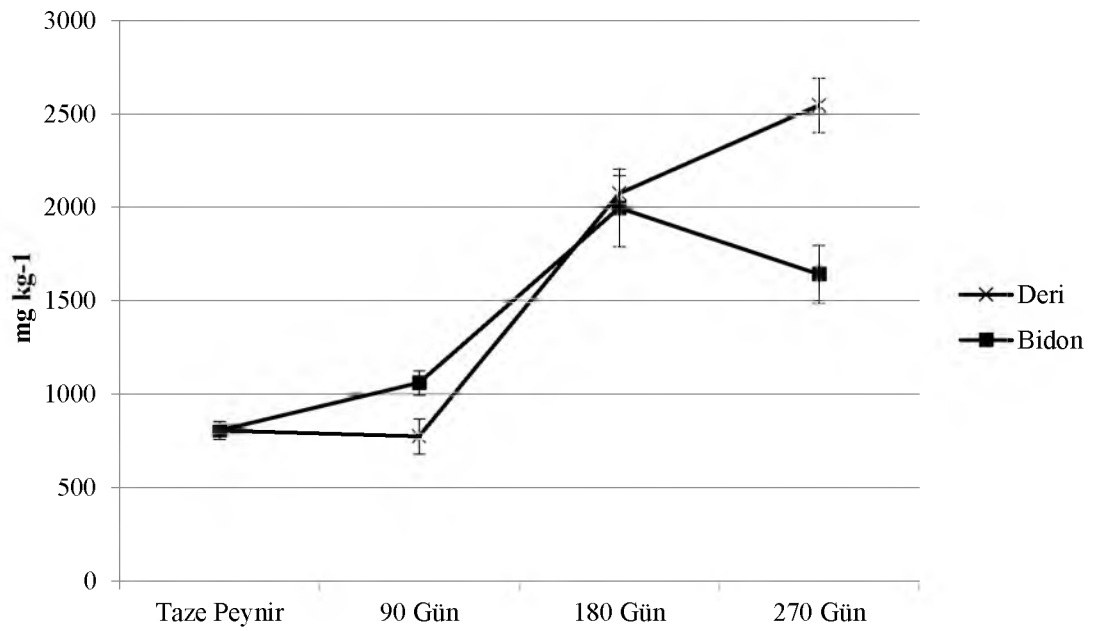


Şekil 4.8. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit konsantrasyonları



Şekil 4.9. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında bütanoik asit konsantrasyonları

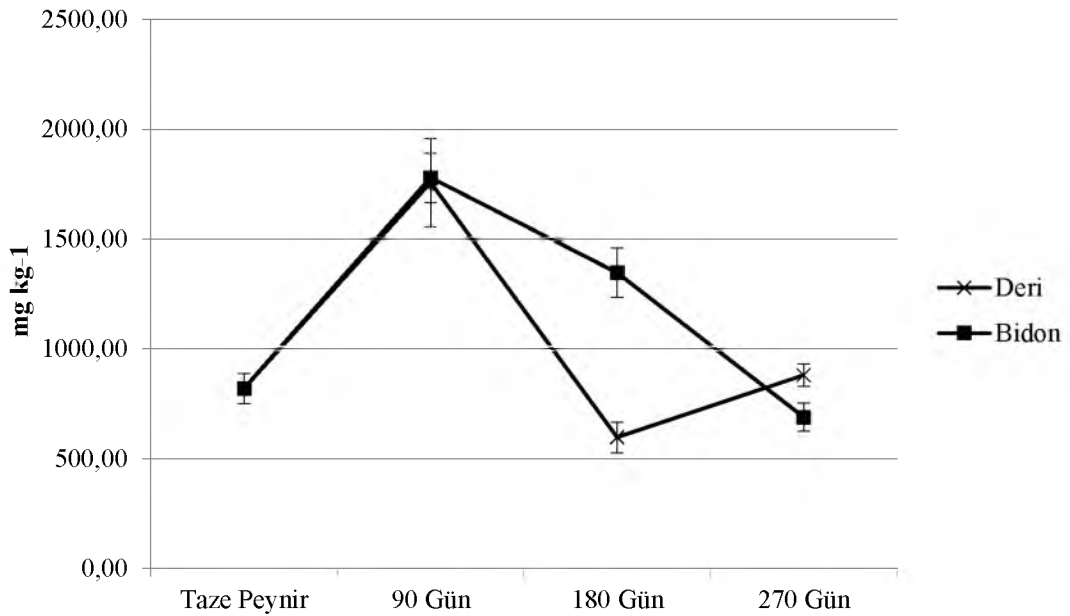
Peynirlerde yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen ve olgunlaşma sırasında artan bir diğer organik asit ise formik asittir. Formik asit deri tulum peynirlerinde 273 mg/kg'dan depolamanın sonunda 2545 mg/kg'a yükselmiştir. Oysa bidon tulum peynirlerinde en yüksek formik asit konsantrasyonuna depolamanın 180. gününde rastlanmış, depolama sonunda ise tekrar azalmıştır (Çizelge 4.6). Ancak deri ve bidon tulum peynirlerinin ortalama formik asit konsantrasyonları birbirlerine benzerlik göstermektedir (Şekil 4.10). Aslında tulum peynirlerinin formik ve asetik asit konsantrasyonları hemen hemen benzer düzeylerde tespit edilmiştir. Bu da asetik ve formik asidin 3 karbonlu olan laktik asit metabolizması sonucunda üretildiğinin bir göstergesi olabilir. Deri tulum peynirlerinde formik asidin biraz daha yüksek tespit edilmesi deride bulunan mikrobiyal faaliyetin bir katkısı sonucu olabilir. Diğer yandan formik asit serin amino asidinin parçalanması sonucunda da oluşabilmektedir. Bu sonuç deri tulum peynirlerinde yüksek seviyede bulunan serin amino asidi ile de uyum içersindedir.



Şekil 4.10. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında formik asit konsantrasyonları

Laktik, formik, asetik, propiyonik ve bütanoik asitler depolama sırasında artmasına rağmen sitrik, süksinik ve pürivik asitler azalmıştır. Süksinik asit

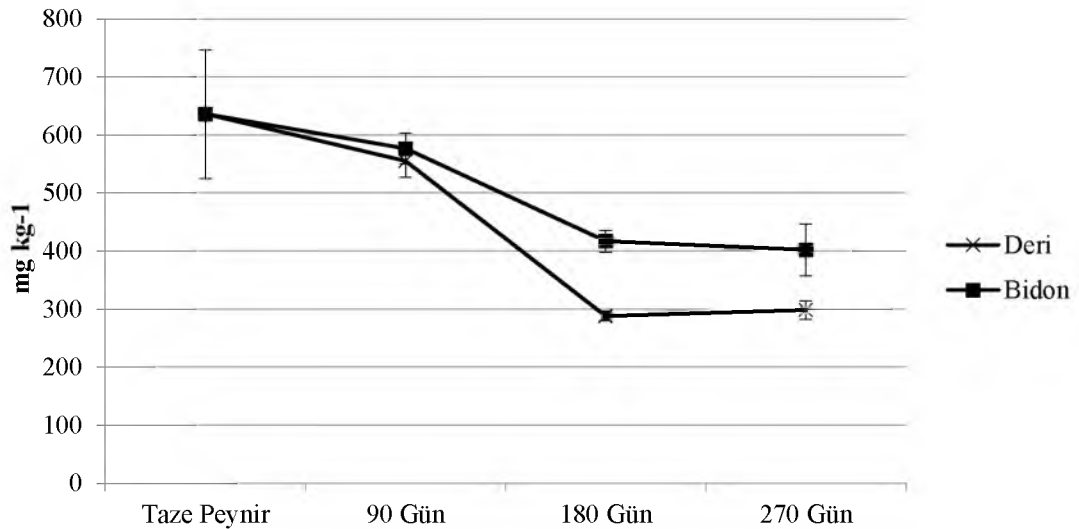
olgunlaşmanın 90. gününde her iki tulum peynirinde de taze peynire kıyasla 2 kat artmıştır (Şekil 4.11). Benzer bir eğilim starter kültür kullanılarak pastörize koyun sütünden üretilen Arjantin koyun peynirlerinde (Bergamini ve ark., 2010) gözlemlenmiştir. Olgunlaşmanın 90. gününden sonra ise süksinik asit deri tulum peynirinde önemli bir şekilde azalmış ve en düşük konsantrasyon (596 mg/kg) göstermiş olup; 270. günde tekrar artmıştır. Bidon tulum peynirinde ise süksinik asit olgunlaşmanın 90. gününden 270. gününe kadar düzenli bir azalma eğilimi göstermiştir. Süksinik asit peynirlerde laktik asit, pürivik asit, sitrik asit, izo sitrik asit ve serin amino asidinin parçalanmasından oluşabilmektedir (Dudley ve Steele, 2005; Skeie ve ark., 2008). Bu araştırmacılar *Lactobacillus plantarum* ilave edilmiş sütlerden üretilen peynirlerde *Lactobacillus paracasei* ilave edilenlere kıyasla süksinik asit miktarının önemli bir şekilde arttığını belirtmişlerdir. Bu nedenle peynirin depolanması sırasında süksinik asit miktarındaki değişim peynir toplam mikroflorasına bağlı olabilir.



Şekil 4.11. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında süksinik asit konsantrasyonları

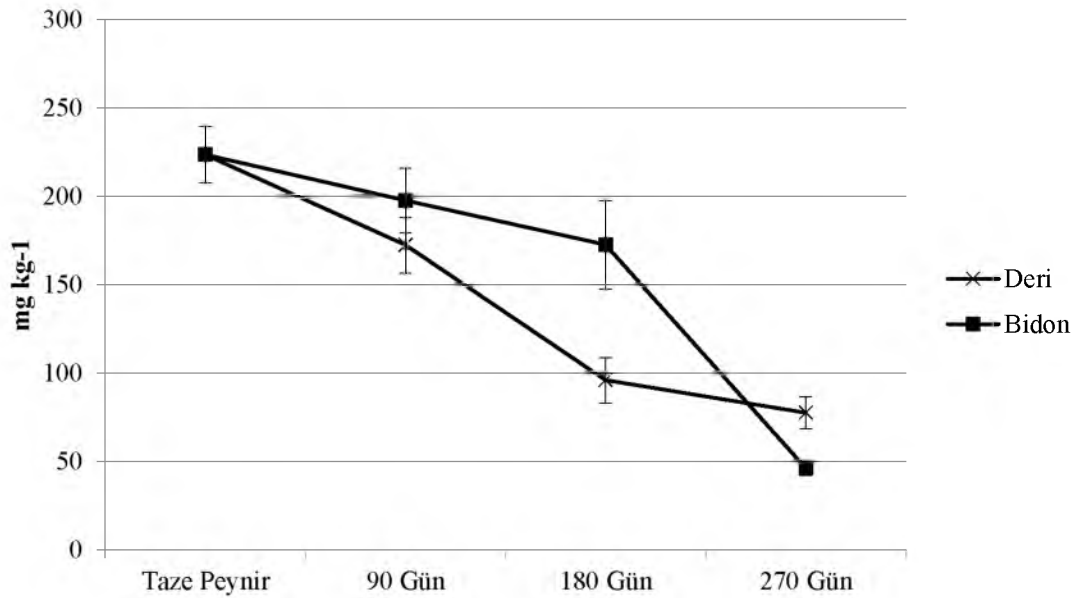
Sitrik asit içeriği ise süte kıyasla taze peynirde, taze peynire kıyasla da tulum peynirlerinde önemli düzeyde azalmıştır (Çizelge 4.6). Sitrik asit düzeylerinde azalma peynirlerin depolanması sırasında da devam etmiş; en düşük sitrik asit konsantrasyonları deri tulum peynirlerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.12). McSweeney ve Sousa (2000)'nın

da belirttiği gibi sitrik asit miktarındaki bu azalma, sitrik asidin laktik asit bakterileri tarafından uçucu bileşenlere (asetik asit, asetoin ve 2,3 bütandiol) parçalanmasından kaynaklanabilir. Çalışmamızda asetik asidin, asetoinin ve 2,3-bütandiol'ün deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirine göre nispeten yüksek belirlenmesi anılan yorumu doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra deri tulum peynirlerinde sitrik asidin daha fazla kullanılması keçi derisinin mikrobiyal florasından da kaynaklanabilir. Çünkü *Laktobacillus plantarum* ilave edilmiş peynirin *Lactobacillus ssp. paracasei* starter ilave edilen ve starter ilave edilmeyen peynirlere kıyasla peynirlerde sitrik asit içeriğindeki azalmanın daha belirgin olduğu Skeie ve ark. (2008) tarafından gözlemlenmiştir. Isıl işlem uygulanmış süttten yapılan peynirlerde depolama sırasında sitrik asitte önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir (Bergamini ve ark., 2010). Ancak Tofalo ve ark. (2015) çiğ koyun sütünden üretilen peynirlerde depolama sırasında sitrik asidin önemli bir şekilde azaldığını belirtmiştir. Izco ve ark. (2002)'da bir koyun peyniri olan Roncal'da sitrik asidi belirleyememişlerdir. Dolayısıyla da sitrik asitteki değişimler peynir üretim tekniğine ve peynir toplam mikroflorasına bağlı olabilir. Taze peynirin sitrik asit içeriği ise Garde ve ark. (2012)'nın belirlediği değerden (1200 mg/kg kuru madde) biraz, Tofalo ve ark. (2015)'nın belirlediği değerden (3000 mg/kg) ise önemli bir şekilde düşük belirlenmiştir. Bu durum ise daha önce de belirtildiği gibi hem peynirin üretim tekniğinden hem de çiğ sütün sitrik asit içeriğinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.12. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında sitrik asit konsantrasyonları

Laktoz ve bunun yanı sıra sitrik asit orijinli organik asitler arasında pürivik asit peynirlerde en düşük konsantrasyonda belirlenen organik asit olmuştur (Çizelge 4.6) (Şekil 4.13). Çünkü pürivik asit laktoz, sitrat ve amino asitlerin kullanımından ortaya çıkan bir ara metabolit olmakta; çoğu biyokimyasal reaksiyonlar pürivik asit üzerinden gerçekleşmektedir (Molimard ve Spinnler., 1996; McSweeney ve Souza, 2000). Peynirlerin ortalama pürivik asit içerikleri deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirine kıyasla daha düşük belirlenmiştir. Bu sonuç anılan peynirin yüksek laktik asit, asetik asit ve formik asit içeriğiyle uyumlu olmaktadır. Tofalo ve ark. (2015) çiğ koyun sütünden üretilen Pecarino Di Farindola peynirinde pürivik asidi çok düşük konsantrasyonda tespit etmelerine rağmen Izco ve ark. (2002) Roncal peynirinde pürivik asidi bulmamışlardır.



Şekil 4.13. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında pürivik asit konsantrasyonları

Azot içeren organik asitlerden hüppirik ve ürik asit de peynirlerde tespit edilmiştir. Ancak hüppirik asit taze peynirde ve olgunlaşmanın 90. gününde tespit edilemezken 180. günde ortaya çıkmaya başlamış ve 270. günde ise artmıştır. Muhtemelen peynir mikrobiyal florası hüppirik asit sentezine neden olmuş olabilir. Depolamanın sonunda bidon tulum peynirlerinde hüppirik asit içeriği deri tulum peynirine kıyasla önemli bir şekilde yüksek belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Ürik asit içeriği

Çizelge 4.6. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında organik asitler (mg/kg) (ort±sd)

Organik Asitler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Sitrik	635,92±110,99 ^D	Deri	554,76±27,42 ^{b,C}	288,03±8,52 ^{a,A}	298,18±15,99 ^{a,A}	380,32±30,23	***	***
		Bidon	576,16±26,52 ^{b,C}	416,61±18,44 ^{a,B}	401,98±44,86 ^{a,B}	464,92±20,40	***	
		¹ P	Ö.D.	***	***	*		
Pürivik	223,69±15,86 ^F	Deri	172,53±15,81 ^{c,D}	96,08±12,80 ^{b,C}	77,60±8,97 ^{a,B}	115,40±10,37	***	***
		Bidon	197,68±18,25 ^{c,E}	172,70±25,01 ^{b,D}	46,33±4,00 ^{a,A}	138,9±16,56	***	
		^P	*	***	***	Ö.D.		
Süksinik	819,70±68,41 ^B	Deri	1756,86±202,32 ^{c,D}	596,26±70,72 ^{a,A}	879,87±51,42 ^{b,B}	1077,66±123,09	***	***
		Bidon	1779,47±112,78 ^{c,D}	1346,32±112,39 ^{b,C}	688,36±64,71 ^{a,A}	1271,38±110,99	***	
		^P	Ö.D.	***	***	Ö.D.		
Ürik	7,10±0,80 ^B	Deri	13,10±0,92 ^{b,D}	4,95±0,10 ^{a,A}	5,01±0,86 ^{a,A}	7,69±0,94	***	***
		Bidon	10,74±1,80 ^{b,C}	10,58±1,26 ^{b,C}	4,01±0,15 ^{a,A}	8,44±0,81	***	
		^P	**	***	*	Ö.D.		
Laktik	19010,56±1247,47 ^B	Deri	20623,83±2024,64 ^{a,B}	27804,824±2110,16 ^{b,D}	25953,27±1965,15 ^{b,CD}	26376,57±905,39	***	Ö.D.
		Bidon	16942,24±1108,74 ^{a,A}	25153,26±1670,83 ^{b,C}	25273,76±2139,93 ^{b,C}	23889,81±1073,68	***	
		^P	**	*	Ö.D.	Ö.D.		
Formik	804,95±49,13 ^A	Deri	773,17±94,72 ^{a,A}	2073,46±95,57 ^{b,D}	2545,28±147,26 ^{c,E}	1797,30±183,52	***	***
		Bidon	1059,12±64,69 ^{a,B}	1995,98±207,13 ^{c,D}	1641,16±155,09 ^{b,C}	1565,42±99,68	***	
		^P	***	Ö.D.	***	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.6. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında organik asitler (mg/kg) (ort±sd)

Organik Asitler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Asetik	705,91±50,57 ^A	Deri	1393,12±52,29 ^{a,B}	2237,99±193,79 ^{b,CD}	2387,40±140,03 ^{b,DE}	2006,17±110,69	***	***
		Bidon	1447,70±70,84 ^{a,B}	2557,32±260,30 ^{c,E}	2085,94±236,54 ^{b,C}	2030,32±119,44	***	
		<i>P</i>	Ö.D.	*	*	Ö.D.		
Propiyonik	2146,69±138,49 ^A	Deri	6626,44±177,49 ^{a,C}	9710,93±728,16 ^{b,E}	9580,10±700,10 ^{b,E}	8639,16±369,46	***	Ö.D.
		Bidon	5740,24±130,97 ^{a,B}	8651,00±639,21 ^{b,D}	9245,53±492,37 ^{c,E}	7878,92±385,89	***	
		<i>P</i>	***	*	Ö.D.	Ö.D.		
Butanoik	236,57±29,71 ^A	Deri	762,32±131,66 ^{a,B}	2544,00±185,71 ^{b,D}	3436,49±277,02 ^{c,E}	2247,60±273,48	***	***
		Bidon	828,45±35,53 ^{a,B}	2305,87±237,90 ^{b,C}	3902,17±254,28 ^{c,F}	2345,50±307,69	***	
		<i>P</i>	Ö.D.	Ö.D.	*	Ö.D.		
Hüppirik	-	Deri	-	36,95±5,20 ^{a,B}	47,86±4,77 ^{b,C}	28,27±5,05	***	***
		Bidon	-	28,01±0,76 ^{a,A}	85,37±5,48 ^{b,D}	37,80±8,65	***	
		<i>P</i>		Ö.D.	*	Ö.D.		
Toplam	24591,22	Deri	32676,13	45393,47	45211,07	41093,56		
		Bidon	28581,8	42637,65	43374,61	38198,02		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

ise taze peynire kıyasla olgunlaşmanın 90. gününde önemli bir şekilde artarken olgunlaşmanın 180. gününde deri tulum peynirinde, 270. gününde ise bidon tulum peynirinde önemli bir şekilde azalmıştır (Çizelge 4.6). Izco ve ark. (2002) ise Roncal peynirinde ürik asit tespit edememişlerdir.

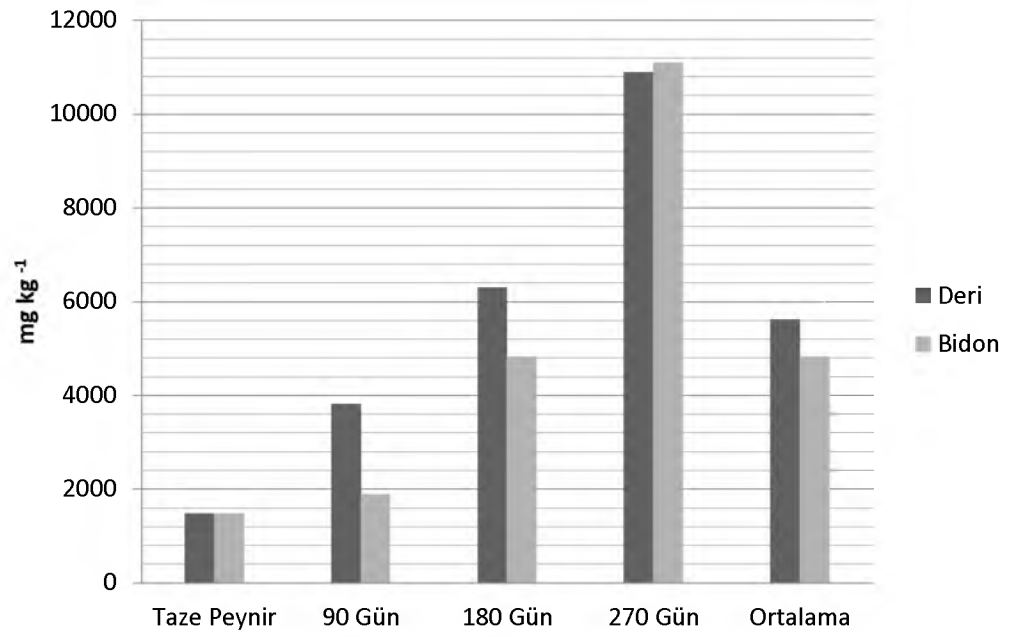
4.2.3. Asetik Asit, Serbest Yağ Asitleri ve Benzoik Asit

Peynirde serbest yağ asitlerinin çoğu (4-20 karbon arası) lipoliz sonucu oluşmaktadır. Lipoliz, trigliseritlerin gliserol ile yağ asitleri arasındaki ester bağlarının sütte doğal olarak bulunan enzimler, peynir mayası ve peynirin doğal mikroflorasında bulunan starter ve starter olmayan laktik asit bakterileri tarafından sentezlenen enzimlerle parçalanmasıdır (Verger, 1997; McSweeney, 2004). Serbest yağ asitlerinin daha düşük bir oranı genellikle 2 ile 6 karbonlu olanlar laktoz ve amino asitlerin parçalanmasından da oluşmaktadır. Bunun yanı sıra çok az bir oranda serbest yağ asidi ise keton, ester ve aldehitlerin oksidasyonundan oluşabilmektedir. Lipoliz sonucu oluşan serbest yağ asitleri peynir aromasına direkt katkıda bulunduğu gibi, özellikle kısa ve orta zincirli serbest yağ asitleri peynirde ketonlar, laktonlar, alkoller, esterler ve aldehitler gibi uçucu aroma bileşenlerinin öncüsüdür. Bu bileşenler düşük aroma eşik değeri nedeniyle de peynir aromasına katkı sağlayan en önemli bileşenlerdendir. Ancak aşırı lipoliz ise istenmeyen ve ransit aroma kusurlarına neden olabilir (Molimard ve Spinnler, 1996; Collins ve ark., 2003; McSweeney, 2004).

Çalışmamızda peynirlerde asetik asit dahil kısa zincirli ($C_{2:0}$ - $C_{10:1}$), orta zincirli ($C_{12:0}$ - $C_{15:0}$) ve uzun zincirli ($C_{16:0}$ - $C_{20:0}$) olmak üzere toplam 21 serbest yağ asidi belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Hem taze peynirde hem de tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında en fazla belirlenen serbest yağ asitleri palmitik asit ($C_{16:0}$) ve oleik asit ($C_{18:1}$) olmuştur. Bu sonuç tulum peynirinde (Güler ve Uraz, 2003), çiğ koyun sütünden üretilen Zamorano, Manchego ve La Serena peynirlerinde (Fernandez Garcia ve ark., 2006), Idiazabal peynirinde (Hernandez ve ark., 2009), kuzu derisine basılan çiğ süttten üretilen koyun peynirinde (Lesic ve ark., 2016) ve dağlık bölgede otlatılan koyunların çiğ sütünden üretilen peynirde (Valdivielso ve ark., 2016) serbest yağ asitleri dağılımıyla uyum içerisinde. Stearik ($C_{18:0}$) ve miristik ($C_{14:0}$) peynirlerde ikinci en bol asitler olarak tespit edilmiştir. Benzer bir eğilim koyun sütünden üretilen Reggi Anito Arjantin peynirinde gözlemlenmiştir (Wolf ve ark., 2010). Asetik asit hariç her bir yağ asidi depolama sırasında her iki peynirde de önemli bir şekilde artmıştır (Şekil 4.15-16).

Çalışmamızda daha önce belirtilen çalışmaların aksine dekenoik asit (*cis*-9-C_{10:1}), tetradekenoik asit (*cis*-7-C_{14:1}), pentadekanoik asit (C_{15:0}), hegzadekenoik asitler (*cis*-9-C_{16:1}, *cis*-7-C_{16:1}), heptadekanoik asit (C_{17:0}), elaidik asit (*trans*-9-C_{18:1}), linolenik asit (*cis*-9,12,15-C_{18:3}) ve eikosanoik asitler de (C_{20:0}) tespit edilmiştir. Ameros ve ark.(2013)'da çiğ koyun sütünden üretilen 2 ve 3 ay olgunlaştırılan Chilosabal ve Patagonia peynirlerinde çok sayıda yağ asidi tespit etmelerine rağmen nonanoik (C_{9:0}), *cis*-9-dekenoik (*cis*-9-C_{10:1}), *cis*-7-tetradekenoik (*cis*-7-C_{14:1}), *cis*-7-hegzadekenoik (*cis*-7-C_{16:1}) ve elaidik (*trans*-9-C_{18:1}) asitleri tespit edememişlerdir. Bu yağ asitlerinin çoğu (Çizelge 4.7) taze peynire kıyasla tulum peynirlerinde tespit edilmiştir. Dolayısıyla olgunlaşma sırasındaki mikroflora yağ asitlerinin doymamışlığında bir artışa sebebiyet vermiş olabilir. Anılan asitler ve diğer yağ asitlerinin çoğu depolamanın 90. ve 180. günlerinde ambalaj materyalinden önemli bir şekilde etkilenecek şekilde bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinde yüksek tespit edilmiştir. Bu fark keçi derisinin doğal mikroflorasında bulunan bakteriyel türlerin lipaz ve esteraz aktivitesinden ve deri tulum peynirlerinin yüksek toplam kuru madde içeriğinden kaynaklanabilir. Tudor-Kalid ve ark. (2010) da hayvan derisinde olgunlaştırılan peynirlerde yoğun bir lipolizin olduğunu ve serbest yağ asitlerinin önemli bir düzeyde arttığını belirtmişlerdir. Kayalvizhi ve ark. (2008) da keçi derisinin yüksek lipolitik aktiviteli bazı laktobasillus türlerini içerdiğini ifade etmiştir. Depolamanın sonunda toplam yağ asitleri içeriği bidon tulum peynirlerinde çok yüksek bir artış göstermiş olup deri tulum peynirine benzer tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Bu durum deri tulum peynirinin yüksek kuru madde içeriğinden dolayı lipolitik aktivitenin bidon tulum peynirlerine göre yavaşlamasına ve muhtemelen bidon tulum peynirlerinde toplam mikrobiyal floranın yüksek lipolitik aktiviteli suşların lehine dönüşmesinden kaynaklanabilir. Diğer yandan *trans* yağ asidi (*trans*-9-C_{18:1}; elaidik asit) bidon tulum peynirleri ile kıyaslandığında depolama sırasında deri tulum peynirlerinde önemli bir şekilde yüksek tespit edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi ambalaj materyali burada önemli bir rol oynamış olabilir. Çünkü linoleik (C_{18:2}) veya linolenik (C_{18:3}) yağ asitlerinin yüksek konsantrasyonlarda olduğu durumlarda keçi derisinde bulunan mikroorganizmalar daha fazla *trans* yağ asidi oluşturabilirler (Mosley ve ark., 2002). Deri tulum peynirinde bidon tulum peynirine kıyasla elaidik asidin yüksekliği kalp damar sistemine zararlı etkisinden dolayı olumsuz olarak değerlendirilebilir, ancak diğer

doymamış yağ asitlerini bidon tulum peynirine göre daha fazla konsantrasyonda içermesi sağlık için olumlu niteliğinin daha ön plana çıkmasına neden olabilir.



Şekil 4.14. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında toplam serbest yağ asitleri

Çizelge 4.7. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri (mg/kg) (ort±sd)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Asetik asit	66,64±3,59 ^A	Deri	104,38±8,47 ^{b,C}	121,81±10,81 ^{c,D}	75,42±5,76 ^{a,A}	100,54±5,02	***	***
		Bidon	115,01±6,27 ^{b,D}	174,08±10,10 ^{c,E}	93,76±5,30 ^{a,B}	127,62±8,41	***	
		<i>¹P</i>	*	***	***	**		
Bütanoik asit	17,37±1,46 ^A	Deri	56,00±4,84 ^{a,C}	81,80±7,33 ^{b,D}	152,63±10,86 ^{c,E}	96,81±10,07	***	***
		Bidon	43,45±2,77 ^{a,B}	84,92±4,99 ^{b,D}	173,07±10,40 ^{c,F}	100,48±13,20	***	
		<i>^P</i>	***	Ö.D.	**	Ö.D.		
Kaproik asit	25,82±2,50 ^A	Deri	60,71±5,89 ^{a,C}	87,21±7,71 ^{b,E}	158,65±7,61 ^{c,G}	102,19±10,15	***	***
		Bidon	43,49±2,66 ^{a,B}	77,81±5,80 ^{b,D}	108,82±6,21 ^{c,F}	76,71±6,51	***	
		<i>^P</i>	***	*	***	*		
Kaprilik asit	26,84±2,56 ^A	Deri	74,85±6,56 ^{a,C}	121,88±7,65 ^{b,E}	199,59±8,62 ^{c,G}	132,11±12,59	***	Ö.D.
		Bidon	51,23±4,53 ^{a,B}	101,03±8,82 ^{b,D}	169,28±10,79 ^{c,F}	107,18±11,88	***	
		<i>^P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Nonanoik asit	-	Deri	-	5,65±0,48 ^{a,B}	10,47±0,64 ^{b,C}	5,38±1,04	***	***
		Bidon	-	4,32±0,22 ^{a,A}	16,28±1,45 ^{b,D}	6,87±1,68	***	
		<i>^P</i>		***	***	Ö.D.		
Kaprik asit	70,90±6,02 ^A	Deri	180,23±15,86 ^{a,C}	291,17±19,52 ^{b,E}	489,30±15,51 ^{c,F}	320,23±31,24	***	***
		Bidon	107,72±9,59 ^{a,B}	232,75±8,12 ^{b,D}	488,81±21,65 ^{c,F}	276,43±38,60	***	
		<i>^P</i>	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
<i>cis</i> -9-Dekenoik asit	-	Deri	6,26±0,60 ^{a,B}	12,96±1,15 ^{b,D}	24,30±2,20 ^{c,F}	14,51±1,83	***	Ö.D.
		Bidon	3,29±0,22 ^{a,A}	10,90±0,85 ^{b,C}	21,49±1,69 ^{c,C}	11,89±1,83	***	
		<i>^P</i>	***	**	*	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.7. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri (mg/kg) (ort±sd)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Laurik asit	45,02±3,80 ^A	Deri	114,95±8,99 ^{a,B}	203,60±13,74 ^{b,D}	321,25±24,65 ^{c,E}	213,27±20,84	***	***
		Bidon	57,73±4,91 ^{a,A}	152,95±10,07 ^{b,C}	389,85±17,97 ^{c,F}	200,18±33,97	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Miristik asit	148,05±10,71 ^A	Deri	347,99±28,23 ^{a,B}	578,43±24,09 ^{b,D}	978,86±36,64 ^{c,E}	635,09±63,57	***	***
		Bidon	174,82±14,94 ^{a,A}	428,11±16,49 ^{a,C}	1082,36±43,42 ^{a,F}	561,76±92,95	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
<i>cis</i> -7-Tetradekenoik asit	-	Deri	6,44±0,53 ^{a,A}	16,14±1,33 ^{b,C}	34,99±1,73 ^{c,D}	19,19±2,89	***	***
		Bidon	-	12,09±1,07 ^{a,B}	42,74±3,28 ^{b,E}	18,28±4,39	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Pentadekanoik asit	26,55±2,30 ^A	Deri	80,63±6,11 ^{a,B}	159,61±8,61 ^{b,D}	220,37±20,75 ^{c,E}	153,54±14,19	***	***
		Bidon	38,15±3,27 ^{a,A}	112,03±6,09 ^{b,C}	299,55±22,65 ^{c,F}	149,91±26,86	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Palmitik asit	450,58±34,01 ^A	Deri	984,89±73,09 ^{a,B}	1464,94±56,63 ^{b,D}	2420,30±116,31 ^{c,E}	1623,38±145,94	***	***
		Bidon	511,58±41,00 ^{a,A}	1111,34±23,78 ^{b,C}	2566,39±84,52 ^{c,F}	1396,44±209,62	***	
		<i>P</i>	***	***	*	Ö.D.		
<i>cis</i> -9-Hekzadekenoik asit	30,25±2,88 ^A	Deri	33,78±2,91 ^{a,B}	61,71±1,99 ^{b,D}	119,60±4,76 ^{c,E}	71,70±8,70	***	***
		Bidon	16,39±1,39 ^{a,A}	44,67±1,29 ^{b,C}	122,46±5,63 ^{c,E}	61,18±10,90	***	
		<i>P</i>	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
<i>cis</i> -7-Hekzadekenoik asit	-	Deri	76,43±6,56 ^{a,B}	148,23±6,69 ^{b,D}	251,28±16,25 ^{c,E}	158,65±17,57	***	***
		Bidon	28,65±2,26 ^{a,A}	108,79±6,70 ^{b,C}	250,94±14,69 ^{c,E}	129,46±95	***	
		<i>P</i>	***	***	Ö.D.	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.7. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri (mg/kg) (ort±sd)

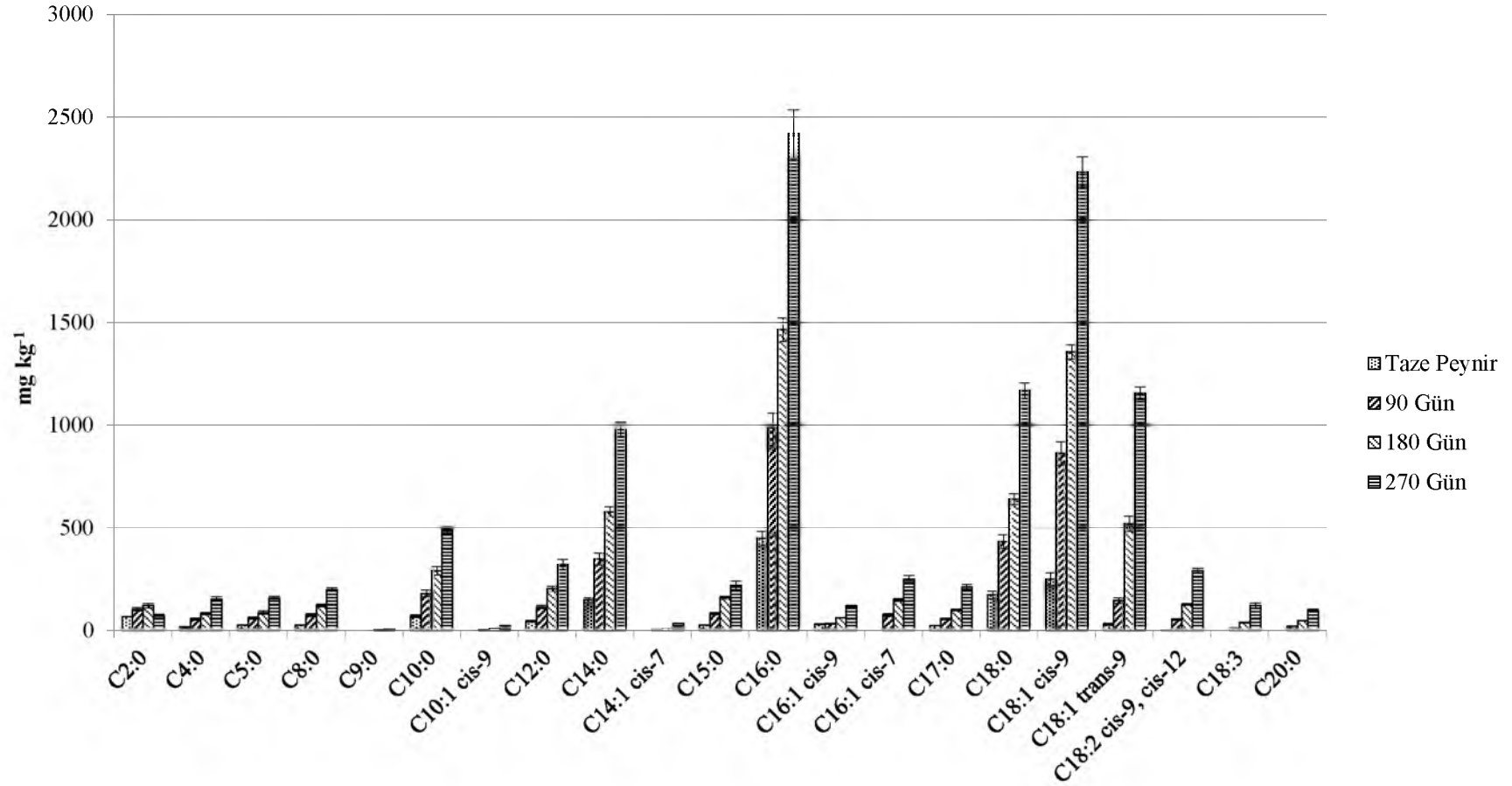
Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Heptadekanoik asit	24,15±2,32 ^A	Deri	55,69±4,29 ^{a,B}	101,30±3,74 ^{b,D}	213,07±11,48 ^{c,E}	123,35±16,12	***	***
		Bidon	26,11±2,27 ^{a,A}	67,76±2,95 ^{b,C}	220,27±13,32 ^{c,E}	104,71±20,32	***	
		<i>P</i>	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
Stearik asit	172,95±17,72 ^A	Deri	433,81±34,22 ^{a,B}	638,95±25,70 ^{b,D}	1168,12±36,85 ^{c,F}	746,96±75,38	***	***
		Bidon	190,62±20,67 ^{a,A}	482,39±7,61 ^{b,C}	1099,12±23,92 ^{c,E}	590,71±91,95	***	
		<i>P</i>	***	***	**	Ö.D.		
Oleik asit	250,87±30,52 ^A	Deri	862,16±56,13 ^{a,C}	1356,45±34,6 ^{b,E}	2233,10±73,39 ^{c,G}	1483,90±138,07	***	***
		Bidon	344,65±41,69 ^{a,B}	1182,86±41,16 ^{b,D}	2895,76±98,00 ^{c,F}	1474,42±257,91	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Elaidik asit	30,15±4,79 ^A	Deri	145,69±13,38 ^{a,B}	520,09±37,98 ^{b,E}	1154,86±32,25 ^{c,F}	606,88±101,24	***	***
		Bidon	45,14±4,64 ^{a,A}	179,74±5,87 ^{b,C}	404,20±40,84 ^{c,D}	209,70±36,31	***	
		<i>P</i>	***	***	***	***		
Linoleik asit	8,87±0,62 ^A	Deri	54,68±4,54 ^{a,B}	126,17±5,22 ^{b,D}	292,37±12,35 ^{c,E}	157,74±24,22	***	***
		Bidon	15,09±1,44 ^{a,A}	89,76±8,63 ^{b,C}	291,17±14,71 ^{c,E}	132,01±28,36	***	
		<i>P</i>	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
Linolenik asit	-	Deri	13,49±1,15 ^{a,B}	38,12±2,83 ^{b,D}	121,52±11,76 ^{c,E}	57,71±11,32	***	Ö.D.
		Bidon	5,07±0,48 ^{a,A}	26,46±5,17 ^{b,C}	120,80±10,57 ^{c,E}	50,78±12,29	***	
		<i>P</i>	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
Araşidik asit	-	Deri	21,68±0,88 ^{a,B}	48,99±2,03 ^{b,D}	99,37±5,86 ^{c,F}	56,68±7,85	***	Ö.D.
		Bidon	5,81±0,51 ^{a,A}	34,42±3,15 ^{b,C}	78,04±6,05 ^{c,E}	39,42±7,26	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Toplam	1478,68	Deri	3804,7	6304,68	10878,55	7002,29		
		Bidon	1886,45	4820,89	11098,95	5935,43		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

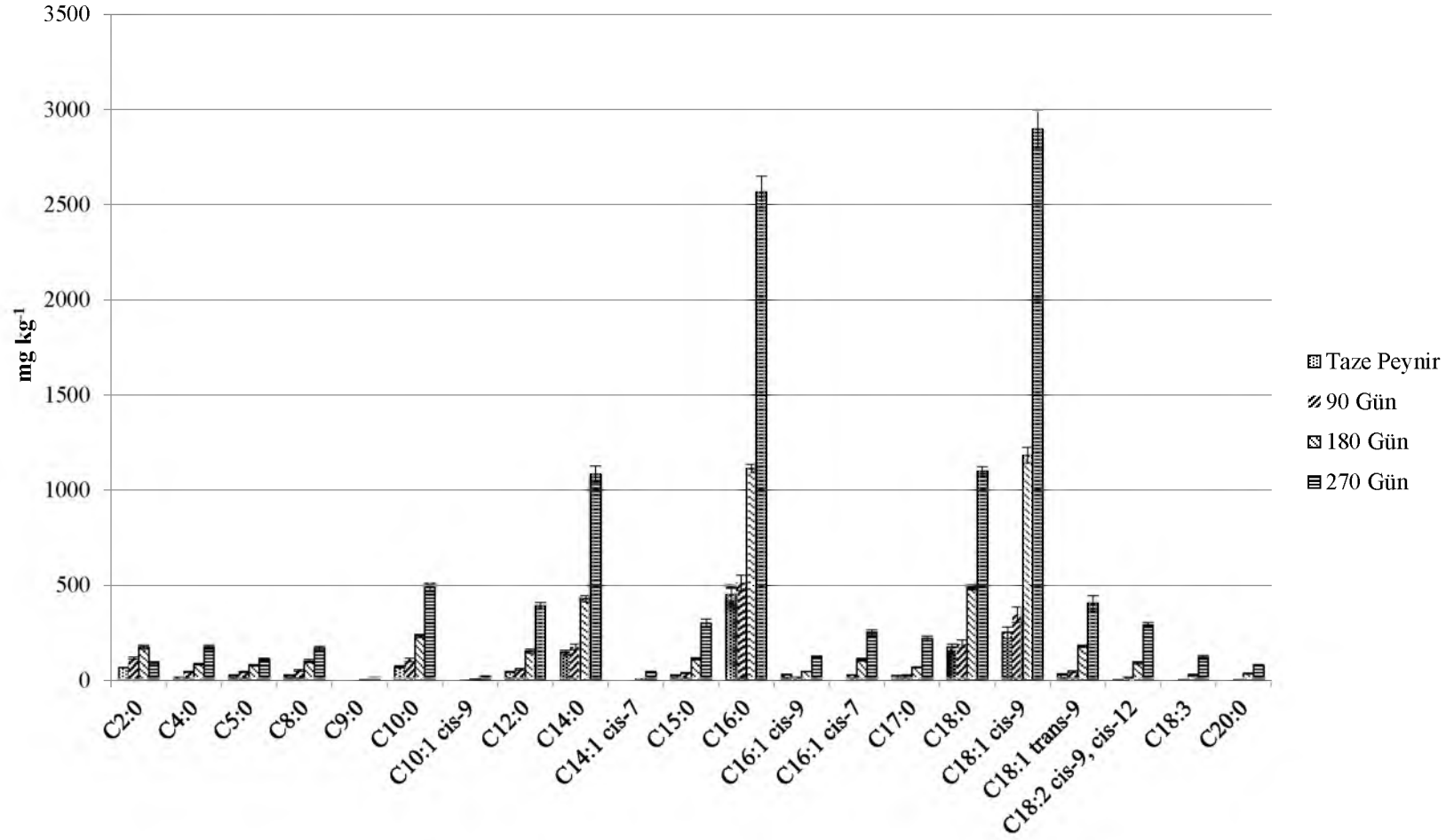
A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.



Şekil 4.15. Deri tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest yağ asitleri



Şekil 4.16. Bidon tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest yağ asitleri

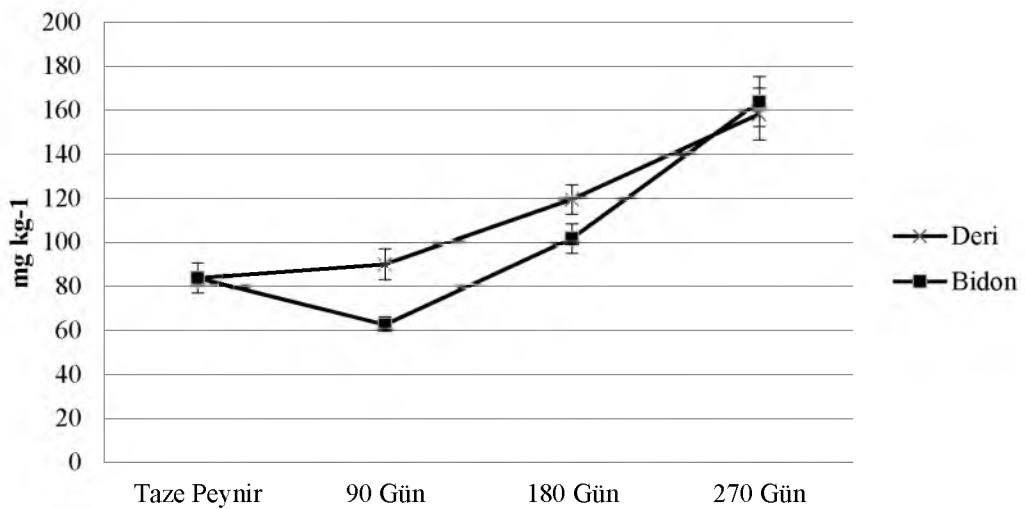
Peynirlerde karakteristik tat ve koku gelişiminden sorumlu olan kısa ve orta zincirli yağ asitleri (de la Fuente ve ark., 1993) uzun zincirli yağ asitlerine kıyasla toplam serbest yağ asitleri içerisinde daha düşük oranlarda tespit edilmiştir (Çizelge 4.8). Ambalaj materyali peynirlerde kısa zincirli yağ asitlerinden asetik asit ve kaproik asitleri önemli düzeyde etkilemiş olup; asetik asit bidon tulum peynirlerinde kaproik asit ise deri tulum peynirlerinde daha yüksek tespit edilmiştir. Benzer şekilde kısa zincirli kaprilik yağ asidi de deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirine kıyasla biraz daha yüksek çıkmıştır. Araştırmacılar kısa ve orta zincirli yağ asitlerinin önemli bir şekilde düşük algılanma eşik değerleri yüzünden her birinin peynire karakteristik bir tat ve koku kazandırdığını ifade etmişlerdir (Molimard ve Spinnler, 1996; Colins ve ark., 2003). Her iki peynirde de olgunlaşma sırasında ortalama olarak toplam serbest yağ asitleri içerisinde uzun ($C_{16:0}$ - $C_{20:0}$) zincirli yağ asitlerinin oranı (%71,59) en yüksek belirlenirken bunu orta ($C_{12:0}$ - $C_{15:0}$) zincirli (%15,19) ve kısa ($C_{2:0}$ - $C_{10:1}$) zincirli (%13,22) yağ asitleri izlemiştir. Araştırmacılar (Ameros ve ark., 2013) kısa zincirli yağ asitleri oranının toplam yağ asitleri içerisinde % 50'den yüksek olması durumunu rennete lipaz ilavesiyle ilişkilendirmişlerdir. Lipaz kullanılmayan ticari rennetlerde ise kısa zincirli serbest yağ asitleri oranının uzun zincirliye kıyasla daha düşük olduğunu ifade etmişlerdir. Bu nedenle çalışmamızda kullanılan ticari rennetin lipaz içermediğini veya lipaz aktivitesinin yüksek olmadığını belirtebiliriz.

Genel olarak olgunlaşma sırasında lipoliz düzeyinin bir göstergesi olan toplam serbest yağ asitleri miktarı olgunlaşma sırasında artmış olup; deri tulum peynirlerinde biraz daha yüksek belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asetik asit ve serbest yağ asitleri sınıfları (% toplam serbest yağ asidi)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama
	Taze	Tulum	90	180	270	
Kısa Zincirli ($C_{2:0}$ - $C_{10:1}$)	14,88	Deri	12,99	11,68	10,34	11,67
		Bidon	19,97	14,53	9,80	14,77
Orta Zincirli ($C_{12:0}$ - $C_{15:0}$)	15,74	Deri	14,81	15,49	14,48	14,93
		Bidon	14,84	14,94	16,59	15,46
Uzun Zincirli ($C_{16:0}$ - $C_{20:0}$)	69,38	Deri	72,21	72,83	75,18	73,41
		Bidon	65,19	70,52	73,61	69,77

Çalışmamızda serbest yağ asitleri tespiti için uyguladığımız yöntemde peynirin yağ fazında benzoik asit de çok belirgin bir şekilde tespit edilmiştir (Şekil 4.17). Benzoik asit antimikrobiyal etkisi nedeniyle gıda endüstrisinde koruyucu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Chiple, 1993). Özellikle yoğurt ve peynir gibi fermente süt ürünlerinde doğal olarak bulunan benzoik asidin laktik asit bakterileri vasıtasıyla hüppirik asitten oluştuğu; benzen aldehit ve fenilalanin parçalanmasının otooksidasyonu ile de benzoik asidin oluşabileceği ifade edilmiştir (Sieber ve ark., 1995). İlaveten bazı laktobasillerin, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas flourescens* süt ve ürünlerinde benzoik asit sentezledikleri vurgulanmıştır (Garmiene ve ark., 2010). Taze peynirde 83,65 mg/kg düzeyinde bulunan benzoik asit depolamanın sonunda deri tulum peynirinde 158,12 mg/kg peynir ve bidon tulum peynirinde 163,79 mg/kg peynire ulaşmıştır (Şekil 4.17). Ambalaj materyali olgunlaşma sırasında benzoik asit içeriği üzerine önemli bir etki yaratmamış ve tulum peynirlerinde ortalama benzoik asit içeriği 115,91 mg/kg peynir olarak belirlenmiştir. Benzoik asit miktarı daha önce yapılan çalışmalarda (Sieber ve ark., 1995; Iammarino ve ark., 2011) tespit edilen değerlerden (0-96,8 mg/kg) taze peynir hariç tulum peynirlerinde yüksek çıkmıştır. Ancak çalışmalarda peynirlerin olgunlaşma süresi ve kullanılan süt türü belirtilmemiştir. Avrupa birliği yasalarında süt ve ürünlerinde 300 mg/kg'a kadar benzoik aside izin verilmiştir (Iammarino ve ark., 2011). Dolayısıyla peynirlerde olgunlaşma sırasında belirlediğimiz maksimum benzoik asit içerikleri anılan değerden düşük tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında benzoik asit konsantrasyonları

4.2.4. Serbest Amino Asitler

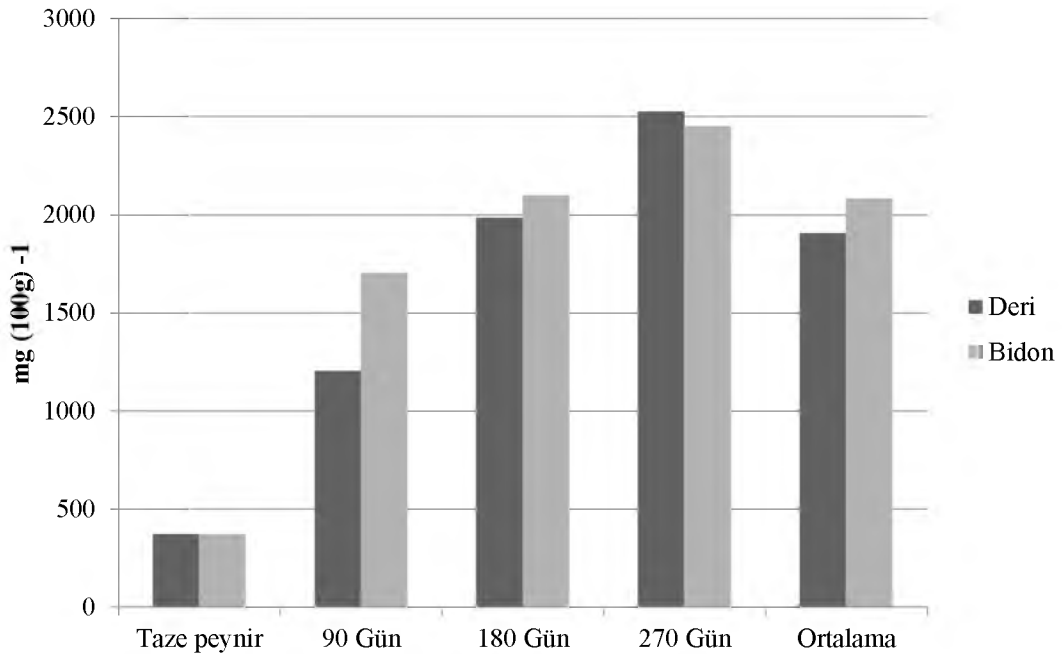
Proteoliz peynirin olgunlaşması sırasında meydana gelen en karmaşık ve en önemli biyokimyasal olaylardan biridir (McSweeney, 2004). Proteolizin son ürünü olan serbest amino asitler peynir tat ve kokusuna direkt olarak katkıda bulundukları gibi peynir mikrobiyotası tarafından katabolize edilerek yine peynirlerin karakteristik tat ve kokusunun oluşmasında rol oynayan çeşitli bileşenlerin öncüsü durumundadırlar (Marilley ve Casey, 2004). Peynirlerde serbest amino asitlerin konsantrasyonu kullanılan sütün türüne, peynir üretim yöntemine, kullanılan enzime, olgunlaşma koşullarına ve olgunlaşma süresine bağlı olarak değişebilir (Poveda ve ark., 2004).

Taze peynirde düşük konsantrasyonlarda belirlenen serbest amino asitler olgunlaşma sırasında her iki tulum peynirinde de önemli artışlar göstermişlerdir. Çizelge 4.9'da da görüldüğü gibi peynirlerde 20 serbest amino asit belirlenmiştir. Fenilalanin, prolin, lisin, valin, metiyonin, lösin ve tirozin diğer amino asitlere kıyasla taze peynirde daha yüksek değerde tespit edilmişlerdir. Koyun sütünde glutamik asit ve aspartik asit de yüksek oranda tespit edilen amino asitler arasında olmasına rağmen (Çizelge 4.2) taze peynirde bu amino asitlerin miktarında bir azalma gözlemlenmiştir. Muhtemelen bu amino asitler peyniraltı suyuyla beraber ortamdan uzaklaşmış olabilirler. Ancak olgunlaşma sırasında özellikle glutamik asit önemli bir artış göstermiş, deri tulum peynirinde 144 mg/100 g peynire, bidon tulum peynirinde ise 165 mg/100 g peynire ulaşmıştır. Peynir olgunlaşması sırasında ise ortalama olarak deri ve bidon tulum peynirlerinde valin (357,2 mg/100g - 232,2 mg/100 g) ve prolin (287,1 mg/100g - 279,4 mg/100 g) amino asidi en fazla belirlenen amino asitler olmuştur. Bu serbest amino asitleri her iki tulum peynirinde de metiyonin (deri tulum 168,5 mg/100 g; bidon tulum 215 mg/100 g), triptofan (150,9 mg/100 g; 178,1 mg/100 g), lösin (113,7 mg/100 g; 175,9 mg/100 g), fenilalanin (96,3 mg/100 g; 166,5 mg/100 g), tirozin (142,5 mg/100 g; 100,6 mg/100 g) ve glutamik asit (83,7 mg/100 g; 127,3 mg/100 g) izlemiştir. Poveda ve ark. (2004) Manchego peynirinden izole edip belirli bir starter suşu kullanarak ürettikleri Manchego peynirinde (çiğ koyun sütü peyniri) azalan sıraya göre glutamik asit, lösin, valin, fenilalanin, lisin gibi amino asitleri depolamanın 150. gününde yüksek düzeylerde belirlerken ticari kültür kullanarak ürettikleri Manchego peynirinde ise lösin, valin, glutamik asit, fenilalanin, lisin, tirozin, prolin ve serin amino asitlerini başlıca amino asitler olarak tespit etmişlerdir. Dolayısıyla peynirin mikrobiyal florasına bağlı olarak

amino asit oranlarında bir değişimin olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun yanı sıra araştırmacılar olgunlaşmanın başlangıcında peynirlerde fenilalanin, valin, lösin, sistein ve tirozin gibi amino asitlerin çok düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen olgunlaşmanın ilerlemesiyle beraber önemli artışlar gösterdiklerini belirtmişlerdir. Vicente ve ark. (2001) da farklı starter kültür ve farklı rennet kullanarak ürettikleri Idiazabal peynirlerinde lösin, glutamik asit, valin ve fenilalanini başlıca serbest amino asitler olarak belirlemişlerdir. Benzer şekilde Munoz ve ark. (2003) da çiğ koyun sütünden ürettikleri Roncal peynirinin serbest amino asit içeriği üzerine mevsimin ve peynir üretim işletmesinin etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar glutamik asit, lösin, valin, lisin, fenilalanin, prolin ve izolösin gibi amino asitlerin toplam serbest amino asitlerin yaklaşık %69'unu oluşturduğunu belirtmişlerdir. Hayaloglu ve ark. (2007a) hem bidon hem de deri tulum peynirlerinde olgunlaşmanın 120. gününde azalan sıraya göre lösin, valin, alanin ve fenilalanin amino asitlerini yüksek belirlerken; deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirlerine kıyasla prolini çok yüksek, lisin ve glutamik asidi ise çok düşük belirlemişlerdir. Bergamini ve ark. (2009) yarı sert bir peynir olup koyun sütünden *Lactobacillus paracasei* kullanılarak üretilen Arjantin peynirinde olgunlaşmanın 60. gününde en bol serbest amino asit olarak prolin, arjinin ve lisini tespit ederlerken; karışık kültür kullanarak ürettikleri peynirde ise aynı olgunlaşma döneminde lösin, fenilalanin, arjinin, prolin ve lisini başlıca amino asitler olarak tespit etmişlerdir. Dolayısıyla çalışmamızda da olgunlaşma sırasında toplam serbest amino asitlerin %78kadarını oluşturan amino asitler (prolin, valin, metiyonin, triptofan, lösin, fenilalanin, tirozin, glutamik asit ve lisin) daha önceki yapılan çalışmalara benzerlik göstermiştir (Poveda ve ark., 2004; Bergamini ve ark., 2009). Araştırmacılarakoyun sütünden üretilen peynirlerde başlıca bulunan amino asit ya da amino asitlerin peynir mikroflorasından önemli düzeyde etkilendiği ifade edilmiştir (Poveda ve ark., 2004; Bergamini ve ark., 2009).

Glutamik asit, asparajin, serin, histidin, valin, metiyonin, lösin, fenilalanin ve lisin ambalaj materyalinden önemli şekilde etkilenen amino asitler olmuşlardır (Çizelge 4.9). Ortalama glutamik asit, metiyonin, lösin ve lisin amino asitleri bidon tulum peynirinde deri tulum peynirine kıyasla daha yüksek belirlenmiştir. Dolayısıyla da keçi derisinin gözenekli yapısı ve mikrobiyal florası amino asitlerin konsantrasyonunu etkilemiş olabilir (Poveda ve ark., 2004).

Toplam serbest amino asit içerikleri ise taze peynirde 370,4 mg/100 g iken depolamanın sonunda bidon tulum peynirinde 2449 mg/100 g, deri tulum peynirinde ise 2525 mg/100 g olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.18). Bu değerler olgunlaşmanın 150. gününde Manchego peynirinde (Poveda ve ark., 2004) tespit edilen değerlere (20356-23939 mg/kg) benzerlik göstermektedir. Depolamanın 90. gününde her iki tulum peynirinde tespit edilen toplam serbest amino asitler Roncal peynirinde (Munoz ve ark., 2003) olgunlaşmanın 120. gününde belirlenen (24248 mg/kg kuru madde) değerden düşük (1452 mg/100 g) olurken, depolamanın 180. gününde ise yüksek (2040 mg/100g) olmuştur. Hem taze peynirde hem de tulum peynirlerinde belirlenen serbest amino asitler çiğ koyun sütünden üretilen Canestrato Pugliese peynirlerinde olgunlaşmanın 63. gününde bulunan değerden (4050 mg/100 g) önemli düzeyde düşük tespit edilmiştir. Görüldüğü üzere söz konusu peynirlerin hepsi çiğ koyun sütünden üretilmesine rağmen toplam serbest amino asit konsantrasyonları peynirden peynire büyük bir varyasyon göstermektedir.



Şekil 4.18. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında toplam serbest amino asit konsantrasyonları

Çizelge 4.9. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest amino asitler (mg/100g) (ort±sd)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
Aspartik asit	9,6±1,0 ^A	Deri	12,9±2,1 ^{ab,BC}	14,3±2,7 ^{b,CD}	10,9±0,6 ^{a,AB}	12,7±0,6	*	*
		Bidon	12,4±1,0 ^{a,BC}	16,0±2,4 ^{b,C}	14,4±1,5 ^{ab,CD}	14,2±0,5	**	
		¹ P	Ö.D.	Ö.D.	***	Ö.D.		
Glutamik asit	17,9±1,9 ^A	Deri	55,6±8,1 ^{a,B}	51,6±7,5 ^{a,B}	144,0±11,3 ^{b,D}	83,7±10,5	***	***
		Bidon	66,3±2,8 ^{a,C}	150,2±6,9 ^{b,D}	165,4±15,7 ^{c,E}	127,3±10,8	***	
		¹ P	*	***	*	**		
Asparajin	12,2±0,11 ^A	Deri	11,4±0,5 ^{a,A}	41,1±6,5 ^{b,C}	11,2±0,7 ^{a,A}	21,2±3,5	***	***
		Bidon	9,3±1,6 ^{a,A}	16,9±1,6 ^{b,B}	11,9±3,5 ^{a,A}	12,7±0,9	***	
		¹ P	**	***	Ö.D.	*		
Serin	1,7±0,5 ^A	Deri	9,2±1,6 ^{a,B}	60,7±7,6 ^{b,E}	66,1±4,1 ^{b,F}	45,3±6,3	***	***
		Bidon	14,0±1,2 ^{a,C}	16,0±0,6 ^{a,C}	41,9±5,6 ^{b,D}	24,0±3,2	***	
		¹ P	***	***	***	**		
Glisin	2,5±0,4 ^A	Deri	2,7±0,4 ^{a,A}	8,8±1,3 ^{b,B}	19,6±1,0 ^{c,C}	10,4±1,7	***	***
		Bidon	3,0±0,3 ^{a,A}	4,2±0,5 ^{a,A}	35,2±0,52 ^{b,D}	14,1±3,7	***	
		¹ P	Ö.D.	***	***	Ö.D.		
Glutamin	6,7±1,8 ^A	Deri	19,0±0,8 ^{a,C}	37,2±5,3 ^{c,E}	30,5±2,4 ^{b,D}	28,9±2,0	***	***
		Bidon	36,3±4,0 ^{b,E}	79,2±8,8 ^{c,F}	13,0±3,3 ^{a,B}	42,8±6,8	***	
		¹ P	***	***	***	Ö.D.		
Histidin	3,9±1,6 ^A	Deri	11,4±4,2 ^{a,B}	39,7±4,5 ^{b,D}	47,3±5,8 ^{c,E}	32,8±3,9	***	***
		Bidon	21,7±5,5 ^{a,C}	46,0±5,1 ^{b,DE}	80,0±9,7 ^{c,F}	49,2±6,0	***	
		¹ P	**	*	***	*		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.9. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest amino asitler (mg/100g) (ort±sd)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90 Gün	180 Gün	270 Gün			
Arjinin	4,3±0,4 ^A	Deri	7,3±1,0 ^{a,AB}	53,4±11,5 ^{b,D}	47,4±5,6 ^{b,D}	36,0±5,2	***	***
		Bidon	12,3±2,2 ^{a,B}	31,7±0,3 ^{b,C}	112,4±9,0 ^{c,E}	52,1±10,6	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Treonin	5,7±1,5 ^A	Deri	2,3±0,9 ^{a,A}	67,7±7,4 ^{b,B}	64,4±7,5 ^{b,B}	44,8±7,4	***	***
		Bidon	8,7±1,7 ^{a,A}	92,3±8,4 ^{b,C}	108,2±9,4 ^{c,D}	69,7±10,7	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Alanin	3,3±0,1 ^A	Deri	6,2±1,2 ^{a,AB}	79,6±2,1 ^{c,E}	52,5±7,2 ^{b,C}	46,1±7,4	***	***
		Bidon	10,7±1,1 ^{a,B}	64,4±7,7 ^{b,D}	86,1±9,4 ^{c,F}	53,7±7,8	***	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Prolin	49,2±4,5 ^A	Deri	196,6±12,4 ^{b,B}	178,7±8,3 ^{a,B}	485,9±8,6 ^{c,E}	287,1±34,2	***	***
		Bidon	279,2±22,5 ^{CD}	268,2±18,5 ^C	290,8±33,5 ^D	279,4±6,1	Ö.D.	
		<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		
Tirozin	23,9±1,1 ^A	Deri	42,2±6,7 ^{a,B}	49,3±8,3 ^{a,BC}	336,2±16,5 ^{b,E}	142,5±33,3	***	***
		Bidon	57,5±10,4 ^{a,C}	50,4±4,6 ^{a,BC}	193,9±13,0 ^{b,D}	100,6±16,2	***	
		<i>P</i>	*	Ö.D.	***	Ö.D.		
Valin	43,5±2,7 ^A	Deri	295,1±47,0 ^{a,D}	471,5±50,8 ^{b,E}	305,0±40,8 ^{a,D}	357,2±22,2	***	***
		Bidon	274,8±14,3 ^{c,D}	231,9±23,3 ^{b,C}	189,9±5,7 ^{a,B}	232,2±9,1	***	
		<i>P</i>	Ö.D.	***	***	***		
Metiyonin	31,7±1,4 ^A	Deri	85,0±11,0 ^{a,B}	185,7±22,2 ^{b,C}	234,9±16,2 ^{c,D}	168,5±15,6	***	***
		Bidon	185,9±28,1 ^{a,C}	227,8±19,2 ^{b,D}	231,5±17,3 ^{b,D}	215,0±7,0	**	
		<i>P</i>	***	**	Ö.D.	**		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.9. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında serbest amino asitler (mg/100g) (ort±sd)

Bileşenler	Peynir		Olgunlaşma Süresi			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90 Gün	180 Gün	270 Gün			
Sistein	4,6±0,4 ^A	Deri	35,2±4,2 ^{a,B}	32,4±5,2 ^{a,B}	108,1±7,8 ^{b,E}	58,6±8,6	***	***
		Bidon	71,8±5,6 ^{b,D}	44,9±2,8 ^{a,C}	129,4±9,5 ^{c,F}	82,±8,7	***	
		<i>P</i>	***	***	**	Ö.D.		
İzolösin	10,6±1,9 ^A	Deri	20,2±5,0 ^{a,B}	147,9±8,0 ^{c,F}	72,0±8,6 ^{b,D}	80,1±12,8	***	***
		Bidon	31,3±5,1 ^{a,C}	75,0±6,5 ^{b,D}	84,2±6,6 ^{c,E}	63,5±5,8	***	
		<i>P</i>	**	***	*	Ö.D.		
Lösin	27,4±3,2 ^A	Deri	149,5±14,2 ^{c,D}	76,4±8,0 ^{a,B}	115,1±6,9 ^{b,C}	113,7±7,6	***	***
		Bidon	247,2±21,4 ^{c,F}	101,8±10,4 ^{a,C}	178,6±8,4 ^{b,E}	175,9±14,8	***	
		<i>P</i>	***	***	***	***		
Fenilalanin	53,0±6,4 ^A	Deri	61,0±5,1 ^{a,A}	90,7±8,3 ^{b,B}	137,3±9,5 ^{c,C}	96,3±7,8	***	***
		Bidon	95,5±4,4 ^{a,B}	222,4±20,4 ^{c,E}	181,7±10,2 ^{b,D}	166,5±13,2	***	
		<i>P</i>	***	***	***	***		
Triptofan	9,4±2,2 ^A	Deri	50,6±9,7 ^{a,B}	212,6±10,1 ^{c,D}	189,3±23,8 ^{b,C}	150,9±17,7	***	Ö.D.
		Bidon	68,4±22,6 ^{a,C}	246,0±14,5 ^{c,E}	219,8±20,6 ^{b,D}	178,1±19,5	***	
		<i>P</i>	Ö.D.	***	*	Ö.D.		
Lisin	49,6±5,2 ^A	Deri	130,7±9,7 ^{c,D}	83,4±11,9 ^{b,B}	47,6±3,8 ^{a,A}	87,2±8,5	***	**
		Bidon	195,4±23,2 ^{c,E}	112,5±9,5 ^{b,C}	81,5±5,0 ^{a,B}	129,8±12,1	***	
		<i>P</i>	***	***	***	**		
Toplam	370,4	Deri	1204,1	1982,7	2525,3	1904		
		Bidon	1701,7	2097,8	2449,8	2083		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.5. Uçucu Bileşenler

Hem taze hem de tulum peynirlerinde kimyasal gruplarına göre 16 alkol (Çizelge 4.11), 10 asit (Çizelge 4.12), 17 ester (Çizelge 4.13), 12 keton (Çizelge 4.14), 8 terpen (Çizelge 4.15), 6 fenil ve fenol (Çizelge 4.16), 9 alkan-alken (Çizelge 4.17) ve 10 diğer bileşen (Çizelge 4.18) olmak üzere toplam 88 uçucu bileşen belirlenmiştir. Asit uçucu bileşenler taze peynirde toplam uçucuların en yüksek oranını (%26,03) göstermiş olup deri tulum peynirinde olgunlaşmanın 180. gününe kadar asitler, 270. gününde ise ketonlar en yüksek oranda belirlenen uçucu sınıflarıdır (Çizelge 4.10). Aksine bidon tulum peynirlerinde olgunlaşmanın 180. gününe kadaren yüksek oranda belirlenen bileşenler alkoller olup; 270. gününde ise ester uçucu bileşenleri oluşturmuştur. Dolayısıyla ambalaj materyali ve olgunlaşma süresine bağlı olarak uçucu bileşenlerin dağılımları peynirler arasında farklılık göstermiştir. Peynirlerde tespit edilen uçucu bileşenler oranlarına ve kimyasal gruplarına göre aşağıda belirtildiği gibi ayrı ayrı incelenmiştir.

Çizelge 4.10. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında uçucu bileşenler (% toplam uçucu bileşen)

Sınıflar	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama
	Taze	Tulum	90	180	270	
Alkanlar-Alkenler	3,72	Deri	3,25	2,30	1,53	2,36
		Bidon	2,24	2,29	1,33	1,95
Alkoller	19,26	Deri	25,26	20,82	18,91	21,66
		Bidon	36,05	27,83	21,06	28,31
Asitler	26,03	Deri	34,35	39,26	13,11	28,91
		Bidon	22,45	26,29	16,04	21,59
Esterler	10,60	Deri	15,41	13,00	20,03	16,15
		Bidon	18,26	21,10	28,92	22,76
Ketonlar	21,96	Deri	9,50	14,21	36,94	20,22
		Bidon	11,06	13,14	25,07	16,42
Terpenler	8,14	Deri	2,18	1,60	2,30	2,03
		Bidon	1,57	1,31	1,75	1,54
Fenil ve Fenoller	6,53	Deri	6,99	6,35	5,26	6,20
		Bidon	5,67	5,83	4,14	5,21
Diğer Bileşenler	3,75	Deri	3,07	2,47	1,88	2,47
		Bidon	2,68	2,21	1,70	2,20

4.2.5.1. Alkoller

Peynirde alkollerin oluşumunda farklı metabolik yollar bulunmaktadır (Curioni ve Bosset, 2002). Çizelge 4.11’de gösterildiği gibi etanol taze peynirde ve olgunlaşmanın 180. gününe kadar tulum peynirinde en fazla belirlenen alkol olmuştur. Etanol lökonostoklar ve laktobasiller vasıtasıyla asetaldehitin indirgenmesinden (Cogan ve Jordan, 1994) oluşabileceği gibi mayalar vasıtasıyla laktattan da oluşabilir (McSweeney ve Sousa, 2000). Muhtemelen peynirde olgunlaşmanın 180. gününe kadar lökonostokların ya da mayaların yüksek olması; peynirin düşük redoks potansiyeli, aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesini kolaylaştırmaktadır (Carbonell ve ark., 2002; Fernandez-Garcia ve ark., 2004a). Benzer sonuçlar çığ koyun sütünden üretilen Castellano (Fernandez-Garcia ve ark., 2004b), Manchego (Fernandez-Garcia ve ark., 2002), La Serena (Carbonell ve ark., 2002) ve tulum peynirlerinde (Hayaloglu ve ark., 2007a) gözlemlenmiştir. Etanol peynirlerin aromasında sınırlı bir role sahip olmasına rağmen ester bileşenlerinin oluşumunda önemli rol oynar. Olgunlaşmanın 270. gününde ise etanolün aksine 2-bütanol taze peynirde bulunmazken deri ve bidon tulum peynirlerinde en bol alkol olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde Urghe ve ark. (2012) çığ koyun sütünden üretilen Fiero Sardo peynirinde en yüksek alkol olarak 2-bütanolü olgunlaşmanın 180. gününde tespit etmişlerdir. Carbonell ve ark. (2002) da yaz ve sonbaharda üretilen La Serena peynirlerinde 2-bütanol’ün arttığını gözlemlemişlerdir. Çığ koyun sütünden üretilen Idiazabal, Manchego, Roncal ve Zamorano peynirleri arasında ise Manchego’nun yüksek seviyede 2-bütanole sahip olduğu gözlemlenmiştir (Barron ve ark., 2005). Etanolün aksine 2-bütanol peynirde özellikle starter olmayan laktik asit bakterileri tarafından 2-bütanondan oluşmaktadır. 2-Bütanon ve 2-bütanol’ün öncül bileşenleri olan diasetil ve asetoin peynir olgunlaşması sırasında çok az düzeyde bulunurken 2-bütanon ve 2-bütanolde artışlar gözlemlenmiştir (Urbach, 1995; Carbonell ve ark., 2002). Araştırmacılar pastörize süt peynirlerine kıyasla çığ süt peynirlerinde 2-bütanol’ün daha fazla olduğunu belirtmişlerdir (Ortigosa ve ark., 2001). Her iki tulum peynirinde olgunlaşmanın 270. gününde ise 3-metil-1-bütanol hemen hemen ikinci en bol alkol olmuştur. Bu alkol ise Strechker parçalanmasıyla lösin amino asidinden oluşan dallı zincirli bir aldehit olan 3-metil-1-bütanal’ın indirgenmesiyle oluşmaktadır (Urbach, 1995; Molimard ve Spinnler, 1996). Bazı araştırmacılar da 3-metil-1-bütanol’ün çığ süttten üretilen peynirlerde yüksek konsantrasyonlarda bulunabileceğini ifade etmişlerdir

(Fernandez-Garcia ve ark., 2002). Ambalaj materyali 3-metil-1-bütanol üzerine önemli bir etki yaratmazken etanol, 2-bütanol, 2-propenol, 2-pentanol ve 1-pentanolü önemli düzeyde etkilemiştir (Çizelge 4.11). Hem etanol hem de 2-bütanol bidon tulum peynirlerinde daha yüksek belirlenmiştir. Bu sonuç peynirlerin 2-bütanon içeriği ile de uyum içerisinde. Deri tulum peynirine kıyasla bidon tulum peynirinde biyokimyasal reaksiyonun yönü daha fazla 2-bütanon ve 2-bütanol lehine olmuştur. Bu da mikrobiyal çeşitlikten veya yoğunluktan kaynaklanabilir. Diğer yandan bidon tulum peynirlerinin rutubet içeriğinin deri tulum peynirine kıyasla daha yüksek olması starter olmayan laktik asit bakterilerinin aktivitesinin artmasına neden olabilir. Çünkü 2-bütanol çoğunlukla anılan bakteriler tarafından oluşturulmaktadır (Urbach, 1995). 2-Bütanol yüksekliği peynirlerin kabul edilebilirliğini olumsuz şekilde etkilemektedir (Carbonell ve ark., 2002; Fernandez-Garcia ve ark., 2004a). Alkollerden 2-pentanol ise olgunlaşmanın 180. gününe kadar bidon tulum peynirlerinde tespit edilmezken 270. günde belirlenmiş olup; ancak aynı depolama gününde deri tulum peynirinde daha yüksek tespit edilmiştir. Bu sonuç peynirlerin 2-pentanon içeriği ile uyum içerisinde. Urghe ve ark. (2012) 'nın da belirttikleri gibi 2-pentanol muhtemelen 2-pentanonun indirgenmesi ile oluşabilmektedir.

Çizelge 4.11. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkoller (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Etanol	933	6,09	12,12±0,48 ^D	Deri	17,25±0,37 ^{c,E}	11,52±0,32 ^{b,C}	3,07±0,36 ^{a,B}	10,62±1,14	***	***
				Bidon	26,96±0,37 ^{c,G}	18,29±0,64 ^{b,F}	2,66±0,34 ^{a,A}	15,97±1,97	***	
				¹ P	***	***	*	*		
2-Bütanol	1043	7,9	-	Deri	1,62±0,15 ^{a,A}	3,08±0,26 ^{b,C}	4,35±0,39 ^{c,E}	3,02±0,23	***	***
				Bidon	2,63±0,15 ^{a,B}	3,75±0,29 ^{b,D}	8,89±0,34 ^{c,F}	5,09±0,54	***	
				¹ P	***	***	***	***		
1-Propanol	1052	8,05	-	Deri	0,31±0,06 ^{a,A}	1,53±0,13 ^{b,C}	1,61±0,18 ^{b,C}	1,15±0,12	***	***
				Bidon	0,30±0,04 ^{a,A}	1,58±0,10 ^{c,C}	1,28±0,13 ^{b,B}	1,05±0,12	***	
				¹ P	Ö.D.	Ö.D.	***	Ö.D.		
Siklobütanol	1090	8,75	0,38±0,05 ^D	Deri	0,07±0,01 ^{a,AB}	0,09±0,02 ^{b,BC}	-	0,55±0,01	***	*
				Bidon	0,06±0,01 ^{a,A}	0,10±0,02 ^{b,C}	-	0,53±0,01	***	
				¹ P	*	Ö.D.		Ö.D.		
2-Metil-1-propanol	1127	9,65	0,28±0,02 ^C	Deri	0,20±0,02 ^{b,B}	0,13±0,02 ^{a,A}	0,37±0,04 ^{c,D}	0,23±0,02	***	Ö.D.
				Bidon	0,18±0,02 ^{b,B}	0,12±0,02 ^{a,A}	0,35±0,04 ^{c,D}	0,22±0,02	***	
				¹ P	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.		
2-Propenol	1138	9,96	-	Deri	0,24±0,02 ^{a,A}	0,31±0,05 ^{b,B}	-	0,19±0,03	***	***
				Bidon	0,50±0,04 ^{b,D}	0,39±0,04 ^{a,C}	-	0,30±0,04	***	
				¹ P	***	**		*		
2-Pentanol	1143	10,08	-	Deri	0,28±0,04 ^{a,A}	0,86±0,06 ^{b,B}	2,20±0,23 ^{c,D}	1,11±0,16	***	***
				Bidon			0,99±0,06 ^c	0,33±0,09	***	
				¹ P	***	***	***	***		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.11. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkoller (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Depo
			Taze	Tulum	90	180	270			
3-Metil-1-bütanol	1231	12,33	1,93±0,34 ^C	Deri	0,79±0,07 ^{b,B}	0,41±0,03 ^{a,A}	3,67±0,36 ^{c,E}	1,62±0,29	***	***
				Bidon	0,87±0,07 ^{b,B}	0,65±0,04 ^{a,B}	2,58±0,28 ^{c,D}	1,37±0,17	***	
				<i>P</i>	*	***	***	Ö.D.		
1-Pentanol	1275	13,36	0,35±0,04 ^D	Deri	0,25±0,03 ^{b,B}	0,11±0,02 ^{a,A}	1,15±0,10 ^{c,E}	0,51±0,09	***	***
				Bidon	0,22±0,02 ^{b,B}	0,08±0,01 ^{a,A}	0,31±0,03 ^{c,C}	0,20±0,02	***	
				<i>P</i>	*	***	***	**		
2-Heptanol	1347	14,87	-	Deri	0,16±0,02 ^{a,B}	0,33±0,05 ^{b,C}	0,94±0,08 ^{c,D}	0,47±0,07	***	***
				Bidon	0,12±0,02 ^{b,B}	0,05±0,01 ^{a,A}	0,99±0,09 ^{c,E}	0,39±0,08	***	
				<i>P</i>	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
2-Nonanol	1552	18,41	-	Deri	0,19±0,03 ^{b,C}	0,12±0,02 ^{a,B}	0,19±0,02 ^{b,C}	0,17±0,01	***	***
				Bidon	0,18±0,02 ^{b,C}	0,07±0,02 ^{a,A}	0,40±0,04 ^{c,D}	0,22±0,03	***	
				<i>P</i>	Ö.D.	***	***	Ö		
1,3-Bütandiol	1581	18,85	0,55±0,07 ^B	Deri	0,99±0,05 ^{b,D}	0,36±0,04 ^{a,A}	0,39±0,04 ^{a,A}	0,58±0,06	***	***
				Bidon	1,51±0,10 ^{c,F}	0,62±0,06 ^{a,C}	1,05±0,08 ^{b,E}	1,06±0,07	***	
				<i>P</i>	***	***	***	***		
2,3-Bütandiol	1617	19,35	0,94±0,10 ^F	Deri	0,70±0,07 ^{c,D}	0,38±0,05 ^{b,C}	0,27±0,03 ^{a,B}	0,45±0,04	***	***
				Bidon	0,78±0,05 ^{c,E}	0,27±0,03 ^{b,B}	0,18±0,02 ^{a,A}	0,41±0,05	***	
				<i>P</i>	**	***	***	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.11. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkoller (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Depo
			Taze	Tulum	90	180	270			
1-Nonanol	1699	20,45	0,34±0,02 ^F	Deri	0,31±0,02 ^{b,E}	0,19±0,02 ^{a,BC}	0,20±0,02 ^{a,CD}	0,23±0,01	***	***
				Bidon	0,22±0,02 ^{c,D}	0,17±0,02 ^{b,B}	0,10±0,02 ^{a,A}	0,16±0,01	***	
				<i>P</i>	***	Ö.D.	***	***		
Metionol	1779	21,42	0,84±0,09 ^C	Deri	1,15±0,09 ^{c,F}	0,66±0,05 ^{b,B}	0,33±0,04 ^{a,A}	0,71±0,07	***	***
				Bidon	0,97±0,05 ^{a,D}	1,31±0,07 ^{c,G}	1,08±0,07 ^{b,E}	1,12±0,03	***	
				<i>P</i>	***	***	***	***		
Fenil etil alkol	1995	23,78	1,54±0,06 ^F	Deri	0,75±0,05 ^{b,E}	0,73±0,07 ^{b,E}	0,16±0,02 ^{a,A}	0,55±0,05	***	***
				Bidon	0,54±0,04 ^{c,D}	0,38±0,04 ^{b,C}	0,21±0,03 ^{a,B}	0,38±0,03	***	
				<i>P</i>	***	***	**	***		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.5.2. Asitler

Daha önce de belirtildiği gibi hem taze peynirde hem de depolamanın 180. gününe kadar deri tulum peynirinde en fazla oranda belirlenen uçucu bileşenler olan asitler (Çizelge 4.12); direkt olarak tat ve kokuyu etkiledikleri gibi metil keton, alkol, lakton ve esterlerin oluşumunda da öncül bileşenler olabilmektedirler (Curioni ve Bosset, 2002). Olgunlaşma sırasında tulum peynirlerinde bütanoik, hekzanoik ve oktanoik asitler en bol yağ asitleri olarak tespit edilmiştir. Bu asitlere kıyasla asetik ve dekanoik asitler biraz daha düşük oranlarda belirlenmiştir. Benzer şekilde Urghe ve ark. (2012)'da olgunlaşmanın 180. gününde Fiero Sardo peynirinde, Barron ve ark. (2005) Roncal peynirinde, Barron ve ark. (2007) olgunlaşmanın 90. ve 180. günlerinde Idiazabal peynirinde, Wolf ve ark. (2010) Reggiano Arjantin peynirinde ve Verzera ve ark. (2010) Vastedda della valle del Belice peynirinde asitleri özellikle de asetik asit ve lipoliz sonucu oluşan yağ asitlerini oransal olarak en çok uçucu bileşenler olarak tespit etmişlerdir. Proteolitik enzimler vasıtasıyla valin, lösin ve izolösin gibi amino asitlerin parçalanmasından oluşan dallı zincirli yağ asitleri (Molimar ve Spinnler, 1996) 2-metil-propionik (izobütirik) ve 3-metil-bütanoik asitler (izovalerik) diğer yağ asitlerine kıyasla çok düşük düzeylerde tespit edilmiştir. Valdivielso ve ark. (2016) dağlık kesimde merada beslenen koyun sütünden üretilen peynirlerde kapalı (entansif) olarak beslenen koyun sütünden üretilen peynirlere kıyasla anılan bu dallı zincirli yağ asitlerinin daha düşük olduğunu ifade etmişlerdir. Dolayısıyla da koyunların merada organik olarak beslenmesi anılan yağ asitlerinin özellikle yağ orijinli yağ asitlerine kıyasla daha düşük olmasında etkili olabilir.

Deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirlerine kıyasla asitlerin oranının yüksek olması ise yağ içeriğinin yüksek olmasından ve keçi derisinin muhtemelen lipolitik aktiviteyi artırıcı yönde etki yaratmasından kaynaklanabilir.

Çizelge 4.12. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asitler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Asetik asit	1494	17,54	2,27±0,24 ^B	Deri	4,14±0,44 ^{c,D}	2,37±0,24 ^{b,B}	0,61±0,05 ^{a,A}	2,38±0,29	***	***
				Bidon	2,43±0,27 ^{b,B}	3,08±0,20 ^{c,C}	0,55±0,03 ^{a,A}	2,02±0,21	***	
				¹ P	***	***	**	Ö.D.		
2-Metil-propanoik asit	1610	19,26	0,12±0,02 ^C	Deri	0,18±0,02 ^{b,D}	0,10±0,02 ^{a,B}	0,09±0,01 ^{a,B}	0,12±0,01	***	***
				Bidon	0,25±0,03 ^{c,E}	0,07±0,02 ^{a,A}	0,14±0,02 ^{b,C}	0,15±0,02	***	
				P	***	*	***	Ö.D.		
Bütanoik asit	1676	20,14	0,98±0,10 ^A	Deri	7,40±0,47 ^{b,E}	8,49±0,29 ^{c,F}	2,76±0,32 ^{a,B}	6,22±0,49	***	***
				Bidon	3,78±0,26 ^{b,C}	5,10±0,31 ^{c,D}	2,85±0,32 ^{a,B}	3,91±0,19	***	
				P	***	***	Ö.D.	***		
3-Metil-bütanoik asit	1716	20,66	0,30±0,02 ^B	Deri	0,53±0,07 ^{c,D}	0,36±0,05 ^{b,C}	0,28±0,03 ^{a,AB}	0,39±0,02	***	***
				Bidon	0,53±0,04 ^{b,D}	0,24±0,02 ^{a,A}	0,51±0,04 ^{b,D}	0,43±0,03	***	
				P	Ö.D.	***	***	Ö.D.		
Hekzanoik asit	1898	22,79	4,17±0,47 ^A	Deri	7,51±0,41 ^{b,D}	8,58±0,54 ^{c,E}	5,77±0,44 ^{a,B}	7,29±0,24	***	***
				Bidon	4,02±0,52 ^{a,A}	5,60±0,44 ^{b,B}	6,80±0,25 ^{c,C}	5,47±0,24	***	
				P	***	***	***	***		
Heptanoik asit	2008	23,95	0,24±0,02 ^E	Deri	0,13±0,02 ^{b,C}	0,18±0,02 ^{c,D}	0,06±0,01 ^{a,A}	0,12±0,01	***	***
				Bidon	0,15±0,02 ^{c,C}	0,09±0,02 ^{b,B}	0,04±0,01 ^{a,A}	0,09±0,01	***	
				P	Ö.D.	***	Ö.D.	*		
Oktanoik asit	2080	25,09	3,72±0,41 ^B	Deri	5,03±0,38 ^{b,D}	7,01±0,41 ^{c,E}	2,71±0,30 ^{a,A}	4,92±0,35	***	***
				Bidon	3,86±0,39 ^{a,BC}	4,18±0,45 ^{b,C}	3,79±0,26 ^{a,B}	3,94±0,08	**	
				P	***	***	***	**		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.12. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında asitler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Dekanoik asit	2283	27,67	2,79±0,32 ^C	Deri	4,14±0,44 ^{b,D}	6,85±0,48 ^{c,E}	0,62±0,06 ^{a,A}	3,87±0,51	***	***
				Bidon	2,64±0,34 ^{b,C}	4,07±0,37 ^{c,D}	1,07±0,10 ^{a,B}	2,59±0,25	***	
				<i>P</i>	***	***	***	*		
Benzoik asit	-	30,87	3,31±0,33 ^E	Deri	1,60±0,17 ^{a,C}	1,99±0,28 ^{b,D}	-	1,20±0,17	***	***
				Bidon	0,72±0,06 ^{a,A}	0,91±0,06 ^{b,B}	-	0,54±0,08	***	
				<i>P</i>	***	***		***		
Dodekanoik asit	-	31,24	0,68±0,07 ^C	Deri	0,67±0,06 ^{a,C}	0,91±0,06 ^{b,D}	-	0,53±0,08	***	***
				Bidon	0,55±0,05 ^{b,B}	0,58±0,05 ^{b,B}	0,09±0,01 ^{a,A}	0,40±0,04	***	
				<i>P</i>	***	***	***	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.5.3. Esterler

Taze peynirlerde 12, tulum peynirlerinde ise 16 ester uçucu bileşeni tespit edilmiştir (Çizelge 4.13). Olgunlaşmanın sonunda (270. gün) esterler bidon tulum peynirinde toplam uçucu bileşenlerin %29'unu oluşturarak en bol, deri tulum peynirlerinde ise %20 ile ikinci en bol bileşenler olarak yer almaktadırlar (Çizelge 4.10). Dolayısıyla depolamanın sonuna doğru ester bileşenlerinde önemli artışlar gözlemlenmiştir. Benzer bir eğilim Zamorano peynirinde (Fernandez-Garcia ve ark., 2004a), La Serena peynirinde (Carbonell ve ark., 2002), hem pastörize hem çiğ koyun sütünden üretilmiş Idiazabal peynirinde (Barron ve ark., 2007) ve Castellano peynirinde (Fernandez-Garcia ve ark., 2004b) de tespit edilmiştir. Bu artış depolamanın sonunda peynirlerdeki maya içeriğindeki artıştan kaynaklanabilir. Çünkü Hayaloglu ve ark. (2007a) olgunlaşmanın 120. gününde hem deri hem de bidon tulum peynirlerinde maya ve küf içeriğinin olgunlaşmanın 30. gününe kıyasla azaldığını ancak olgunlaşmanın sonunda (150. gün) belirgin bir artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Ester oluşumunda başlıca mayalar sorumlu olmakla birlikte (Molimard ve Spinnler., 1996) bazı laktik asit bakterileri ve mikrokoklar kimyasal reaksiyonlarla beraber ester oluşumuna neden olabilirler (Gripon ve ark., 1991). Esterler, alkoller ile kısa veya orta zincirli yağ asitlerinin kimyasal veya enzimatik reaksiyonu sonucu oluşmaktadırlar. Esterlerin bidon tulum peynirinde deri tulum peynirine kıyasla yüksekliği anılan peynirin yüksek alkol içeriğiyle de uyumludur. Özellikle etanol ester oluşumunda kilit bir rol oynamaktadır. Alkollerin tat ve kokuya katkısı peynirlerde sınırlı olmakla birlikte onların yağ asitleriyle oluşturdukları esterler öncül alkollerinden 10 kat daha düşük algılanma eşik değeri gösterdiklerinden Parmesan gibi peynirlerde başlıca aroma bileşenleri olmaktadır (Barbieri ve ark., 1994). Ancak esterlerin miktarının çok fazla artması ise Cheddar peyniri gibi peynirlerde bir aroma kusuru olarak gözlemlenmiştir (Bills ve ark., 1965).

Esterlerden etil asetat hem taze hem de tulum peynirlerinde en fazla bulunan ester bileşenidir. Etil asetat bidon tulum peynirinde olgunlaşmanın sonunda bir azalma eğilimi gösterirken deri tulum peynirinde 90. güne kıyasla 180. günde azalma ve 270. günde tekrar artma eğilimi göstermiştir. Etil asetatın sonra etil bütanoat ve etil hekzanoat en fazla belirlenen esterler olmuşlardır. Bu esterlerle birlikte bütirik asit 2-metil propanoat, hekzanoik asit 2-metil propanoat, etil oktanoat bidon tulum peynirlerinde özellikle 270. günde önemli artışlar göstermiştir. Esterlerde olgunlaşma sırasındaki bu önemli artışların

yağ asitlerindeki azalmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ambalaj materyali başlıca esterlerden etil asetat ve etil bütanoatı önemli düzeyde ($P<0,001$) etkilemiştir (Çizelge 4.13). Bu esterler hem tulum peynirlerinde (Hayaloglu ve ark., 2007a; Ozturkoglu-Budak ve ark., 2016) hem de diğer koyun peynirlerinde (Carbonell ve ark., 2002a; Di Cagno ve ark., 2003; Fernandez-Garcia ve ark., 2004a; Fernandez-Garcia ve ark., 2004b; Barron ve ark., 2007; Urgeghe ve ark., 2012) gözlemlenmiştir. Esterlerin çoğu özellikle etil esterler tatlı, meyvemsi ve aromatik gibi tat ve koku niteliklerine sahip oldukları, bazılarının çok düşük algılanma eşik değeri gösterdikleri (Curioni ve Bosset, 2002) ve yağ asitlerinden kaynaklanan keskin tat ve aminlerden kaynaklanan acı tadı baskıladıkları ifade edilmiştir (Bontinis ve ark., 2012).

Çizelge 4.13. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında esterler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Etil asetat	889	5,53	3,16±0,18 ^A	Deri	6,71±0,49 ^{c,C}	2,98±0,29 ^{a,A}	6,10±0,31 ^{b,B}	5,26±0,33	***	***
				Bidon	9,05±0,33 ^{b,D}	8,97±0,55 ^{b,D}	5,76±0,36 ^{a,B}	7,93±0,31	***	
				¹ P	***	***	*	***		
Asetik asit, 1-metil propanoat	1008	7,26	1,97±0,27 ^B	Deri	-	-	1,87±0,18 ^B	0,62±0,17	***	***
				Bidon	-	-	1,05±0,12 ^A	0,35±0,10	***	
				P			***	Ö.D.		
Etil bütirat	1056	8,13	0,41±0,03 ^A	Deri	1,20±0,09 ^{a,B}	1,16±0,08 ^{a,B}	3,66±0,18 ^{b,D}	2,01±0,23	***	***
				Bidon	1,76±0,25 ^{a,C}	3,83±0,32 ^{b,D}	5,05±0,37 ^{c,E}	3,55±0,27	***	
				P	***	***	***	***		
Bütirik asit, 2-metil propanoat	1151	10,31	-	Deri	-	-	0,15±0,02 ^A	0,05±0,01	***	***
				Bidon	-	-	2,46±0,26 ^b	0,82±0,23	***	
				P			***	**		
Etil hekzanoat	1265	13,12	0,27±0,04 ^A	Deri	1,63±0,08 ^{a,B}	2,32±0,25 ^{b,D}	5,15±0,41 ^{c,E}	3,03±0,30	***	**
				Bidon	1,41±0,13 ^{a,B}	1,87±0,18 ^{b,C}	5,35±0,37 ^{c,E}	2,88±0,35	***	
				P	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
Bütirik asit pentanoat	1293	13,77	-	Deri	-	-	0,16±0,02 ^A	0,05±0,01	***	***
				Bidon	-	-	0,25±0,03 ^B	0,08±0,02	***	
				P			***	Ö.D.		
Hekzanoik asit, 2-metil propanoat	1352	14,97	-	Deri	0,07±0,01 ^{a,A}	-	0,20±0,03 ^{b,B}	0,09±0,01	***	***
				Bidon	0,06±0,02 ^{a,A}	0,05±0,01 ^{a,A}	2,68±0,18 ^{b,C}	0,93±0,24	***	
				P	Ö.D.	***	***	***		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil

Çizelge 4.13. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında esterler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Etil laktat	1382	15,56	0,18±0,03 ^{AB}	Deri	0,30±0,02 ^{b,C}	0,17±0,04 ^{a,A}	0,28±0,02 ^{b,C}	0,25±0,01	***	***
				Bidon	0,18±0,02 ^{a,AB}	0,20±0,04 ^{a,B}	0,17±0,02 ^{a,A}	0,19±0,01	***	
				<i>P</i>	***	*	***	***		
Heptil asetat	1409	16,07	-	Deri	-	-	0,14±0,02 ^B	0,05±0,01	***	***
				Bidon	-	-	0,08±0,01 ^A	0,02±0,01	***	
				<i>P</i>			***	Ö.D.		
Etil oktanoat	1473	17,18	0,24±0,03 ^A	Deri	1,12±0,04 ^{a,C}	1,44±0,07 ^{b,E}	1,10±0,09 ^{a,C}	1,22±0,03	***	***
				Bidon	0,87±0,02 ^{a,B}	1,26±0,09 ^{b,D}	3,22±0,17 ^{c,F}	1,78±0,20	***	
				<i>P</i>	***	***	***	**		
Izobütil kaprilat	1560	18,54	0,14±0,02 ^B	Deri	0,15±0,02 ^{b,B}	0,13±0,02 ^{a,B}		0,09±0,01	***	***
				Bidon	0,09±0,02 ^{a,A}	0,09±0,02 ^{a,A}	1,07±0,10 ^{b,C}	0,42±0,09	***	
				<i>P</i>	***	***	***	***		
Etil dekanat	1683	20,24	0,28±0,04 ^A	Deri	1,88±0,24 ^{b,E}	2,61±0,21 ^{c,G}	0,87±0,06 ^{a,B}	1,79±0,14	***	***
				Bidon	1,57±0,28 ^{b,D}	2,25±0,09 ^{c,F}	1,04±0,16 ^{a,C}	1,62±0,10	***	
				<i>P</i>	*	***	**	Ö.D.		
Etil benzoat	1736	20,9	0,44±0,05 ^E	Deri	0,28±0,02 ^{b,CD}	0,30±0,03 ^{b,D}	0,11±0,02 ^{a,A}	0,23±0,02	***	Ö.D.
				Bidon	0,22±0,03 ^{b,B}	0,26±0,03 ^{a,C}	0,10±0,02 ^{c,A}	0,19±0,01	***	
				<i>P</i>	**	*	Ö.D.	Ö.D.		
Fenetil asetat	1892	22,72	0,95±0,10 ^C	Deri	1,68±0,08 ^{a,E}	1,22±0,03 ^{b,D}	0,16±0,02 ^{a,A}	1,02±0,12	***	***
				Bidon	2,65±0,31 ^{c,G}	1,90±0,15 ^{b,F}	0,45±0,03 ^{a,B}	1,67±0,18	***	
				<i>P</i>	***	***	***	***		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.13. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında esterler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Bütil bütirat	1950	23,32	-	Deri	0,09±0,02 ^{a,A}	0,12±0,02 ^{b,B}	0,07±0,01 ^{a,A}	0,09±0,01	***	***
				Bidon	0,07±0,02 ^{a,A}	0,08±0,02 ^{a,A}	0,18±0,02 ^{b,C}	0,11±0,01	***	
				<i>P</i>	Ö.D.	***	***	Ö.D.		
Etil tetradekanoat	2071	24,95	0,36±0,04 ^C	Deri	0,28±0,03 ^{a,A}	0,55±0,04 ^{b,D}	-	0,28±0,04	***	***
				Bidon	0,33±0,02 ^{a,B}	0,35±0,05 ^{a,BC}	-	0,23±0,03	***	
				<i>P</i>	**	***		Ö.D.		
Amonyum benzoat	30,92	2,21±0,28		Deri	-	-	-	-		***
				Bidon	-	-	-	-		
				<i>P</i>						

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.5.4. Ketonlar

Ketonlar çoğu süt ürününde ortak bir uçucu bileşen olmaktadırlar. Olgunlaşma sırasında ketonlar tulum peynirinde önemli bir şekilde artarak olgunlaşmanın sonunda (270. gün) deri tulum peynirinde en bol (%37), bidon tulum peynirinde ise ikinci en bol (%25) uçucu bileşen sınıfı olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.10). Metil ketonlar başlıca, yağ asitlerinin enzimatik oksidatif dekarboksilasyonu ile peynirde oluşmaktadır (McSweeney ve Sousa, 2000). Aslında peynirdeki indirgeyici şartlar metil ketonların ikincil alkollere enzimatik olarak redüksiyonunu da kolaylaştırır. Bu bakımdan metil ketonlar ikincil alkol için öncül bileşenler durumundadır. Ancak peynirlerde 2-bütanon ve 2-heptanon en bol keton bileşeni olarak tespit edilmesine karşılık 2-propanon, 2-pentanon ve 2-nonanon depolamanın sonunda her iki tulum peynirinde de önemli düzeyde artmıştır (Çizelge 4.14). Bu ketonları ambalaj materyali de önemli düzeyde etkilemiş olup; 2-propanon, 2-pentanon, 2-heptanon ve 2-nonanon deri tulum peynirinde bidona kıyasla önemli düzeyde yüksek tespit edilmiştir. Söz konusu ketonlarda depolamanın sonunda deri tulum peynirindeki önemli artışlar bu ketonların oluştuğu yağ asitlerindeki önemli azalmalarla uyum içerisinde. Örneğin 3, 5, 7 ve 9 karbonlu ketonlar 4, 6, 8 ve 10 karbonlu yağ asitlerinden oluşabilmektedir. Ketonların oluşumunda yağ asitlerinin yanı sıra örneğin 2-bütanon, asetoinin (3-hidroksi 2-bütanon) 2,3-bütandiole indirgenmesi ve daha sonra da onun okside olarak 2-bütanona dönüşmesiyle oluşmaktadır. Özellikle çiğ süttten üretilen peynirlerde sütte bulunan mikroorganizmaların faaliyetiyle pastörize süttten elde edilen peynirlere kıyasla 2-bütanon ve 2-bütanolün yüksek olduğu belirtilmiştir (Ortigosa ve ark., 2001). Çünkü özellikle 2,3-bütandiolün 2-bütanona ve daha sonra 2-bütanole dönüşmesinde starter olmayan laktik asit bakterilerinin etkili olduğu ifade edilmektedir (Velez ve ark., 2010). Bu tespitlerin aksine pastörize koyun sütünden yapılan Idiazabal peynirinde çiğ süttten yapılan peynire kıyasla 2-bütanon'un daha yüksek konsantrasyonu tespit edilmiştir (Barron ve ark., 2007). Bunun yanı sıra 2-bütanon ve 2-bütanolün öncül maddesi asetoin, laktik asit bakterileriyle pruvattan, laktoz veya sitrattan da sentezlenebilmektedir (Di Cagno ve ark., 2003). Dolayısıyla asetoin farklı kaynaklardan oluştuğu için taze peynirlerde de 2-bütanonla birlikte en yüksek bulunan ketonlar olmuşlardır. Çalışmamızda olduğu gibi çiğ koyun sütünden üretilen La Serena (Carbonell ve ark., 2002), Zamorano (Fernandez-Garcia ve ark., 2004a), Torta del Casar

Çizelge 4.14. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında ketonlar (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
2-Propanon	808	5,11	3,22±0,27 ^C	Deri	-	1,99±0,22 ^{a,B}	5,89±0,39 ^{b,E}	2,63±0,48	***	***
				Bidon	-	0,39±0,04 ^{a,A}	3,81±0,29 ^{b,D}	1,40±0,34	***	
				¹ P		***	***	*		
2-Bütanon	913	5,79	7,79±0,24 ^D	Deri	5,75±0,41 ^{c,C}	2,68±0,31 ^{a,A}	4,90±0,37 ^{b,B}	4,44±0,26	***	***
				Bidon	8,02±0,37 ^{a,DE}	10,79±0,59 ^{b,F}	8,21±0,49 ^{a,E}	9,01±0,26	***	
				¹ P	***	***	***	***		
2-Pentanon	1000	7,11	1,29±0,19 ^B	Deri	0,78±0,04 ^{a,A}	3,51±0,25 ^{b,D}	5,65±0,63 ^{c,E}	3,31±0,40	***	***
				Bidon	0,69±0,03 ^{b,A}	0,55±0,05 ^{a,A}	2,47±0,21 ^{c,C}	1,24±0,17	***	
				¹ P	***	***	***	***		
2-Heptanon	1215	11,97	-	Deri	0,39±0,04 ^{a,B}	2,23±0,25 ^{b,C}	12,89±0,64 ^{c,E}	5,17±1,08	***	***
				Bidon	0,38±0,04 ^{b,B}	0,08±0,01 ^{a,A}	5,57±0,29 ^{c,D}	2,01±0,49	***	
				¹ P	Ö.D.	***	***	**		
2-Oktanon	1322	14,36	-	Deri	-	0,09±0,01 ^{a,B}	0,18±0,01 ^{b,C}	0,09±0,01	***	***
				Bidon	-	0,04±0,01 ^{a,A}	0,18±0,01 ^{b,C}	0,07±0,01	***	
				¹ P		***	Ö.D.	Ö.D.		
Asetoin	1328	14,48	6,57±0,68 ^C	Deri	0,59±0,06 ^{c,B}	0,18±0,02 ^{a,A}	0,54±0,05 ^{b,B}	0,44±0,04	***	***
				Bidon	0,61±0,04 ^{c,B}	0,22±0,02 ^{b,A}	0,16±0,02 ^{a,A}	0,33±0,04	***	
				¹ P	Ö.D.	***	***	Ö.D.		
2-Nonanon	1431	16,45	0,65±0,08 ^C	Deri	0,41±0,03 ^{a,BC}	2,31±0,36 ^{b,D}	5,39±0,51 ^{c,F}	2,70±0,41	***	***
				Bidon	0,34±0,04 ^{b,AB}	0,11±0,02 ^{a,A}	3,58±0,30 ^{c,E}	1,34±0,31	***	
				¹ P	***	***	***	**		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.14. (Devam) Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında ketonlar (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
8-Nonen-2-on	1488	17,43	0,29±0,04 ^E	Deri	0,17±0,02 ^{a,C}	0,24±0,03 ^{b,D}	0,46±0,06 ^{c,F}	0,29±0,02	***	***
				Bidon	0,13±0,02 ^{b,B}	0,09±0,01 ^{a,A}	0,23±0,03 ^{c,D}	0,15±0,01	***	
				<i>P</i>	**	***	***	***		
p-Menta-1-en-3-on, semikarbozon	1526	18,02	0,77±0,04 ^D	Deri	0,26±0,02 ^{c,C}	0,19±0,02 ^{b,B}	0,16±0,02 ^{a,A}	0,20±0,01	***	***
				Bidon	0,18±0,02 ^{b,AB}	0,18±0,02 ^{b,AB}	0,15±0,02 ^{a,A}	0,17±0,00	***	
				<i>P</i>	***	Ö.D.	Ö.D.	**		
10 Etil-8-fenil, 9H-pirol (3,4:3,4) pirol (2,1-a) fitalazin-9,11(10H)-dion	1568	18,66	0,77±0,04 ^D	Deri	0,26±0,02 ^{c,C}	0,19±0,02 ^{b,B}	0,16±0,02 ^{a,A}	0,20±0,01	***	***
				Bidon	0,18±0,02 ^{b,AB}	0,18±0,02 ^{b,AB}	0,15±0,02 ^{a,A}	0,17±0,00	***	
				<i>P</i>	***	Ö.D.	Ö.D.	***		
3,5-Oktadien-2-on	1574	18,75	0,09±0,01 ^B	Deri	0,16±0,02 ^{b,D}	0,05±0,01 ^{a,A}	-	0,07±0,01	***	*
				Bidon	0,14±0,02 ^{b,C}	0,04±0,01 ^{a,A}	-	0,06±0,01	***	
				<i>P</i>	*	Ö.D.		Ö.D.		
2-Undekanon	1647	19,76	0,41±0,06 ^C	Deri	0,48±0,05 ^{b,D}	0,40±0,15 ^{b,BC}	0,20±0,03 ^{a,A}	0,36±0,03	***	***
				Bidon	0,24±0,03 ^{b,A}	0,34±0,04 ^{c,B}	0,17±0,03 ^{a,A}	0,25±0,01	***	
				<i>P</i>	***	Ö.D.	*	***		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

(Delgado ve ark., 2010), Divle Mağara (Ozturkoglu-Budak ve ark., 2016), bidon ve deri tulum (Hayaloglu ve ark., 2007a) peynirlerinde 2-bütanon ve 2-heptanon primer keton olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar (Delgado ve ark., 2010) 2-bütanon ve 2-heptanon'un sırasıyla ot ve tereyağı gibi spesifik kokulara sahip olduğu belirtmişlerdir.

4.2.5.5. Terpenler

Terpenler bitkilerin sekonder metabolik ürünleri olup; lipofilik alifatik bileşen grubundandır (Mariaca ve ark., 1997; Pare ve Tumlinson, 1999). Süt ürünlerinde ise terpenler çoğunlukla üretilen sütün terpen içeriğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Dolayısıyla terpenlerin bitkiden süte süten de ürünlere geçişi söz konusu olabilmektedir (Valdivielso ve ark., 2016). Diğer yandan bazı mikroorganizmalar (mayalar, mantar, vb.) vasıtasıyla da terpenler sentezlenmektedir (Larsen, 1998). Ancak peynirin olgunlaşması sırasında terpenlerin metabolize olarak diğer hidrokarbon türevlerinin oluşumuna katkı sağladığı ve azaldığı belirtilmektedir (Valdivielso ve ark., 2016). Toplam uçucu bileşenler içerisinde terpenlerin oranları süten (%12) taze peynire (%8,14); taze peynirden de tulum peynirlerine doğru bir azalma eğilimi göstermiştir. Süte terpen içeriğinin yüksekliği koyunların merada doğal olarak beslenmesinden; peynir yapımı ve olgunlaşma sırasında ise azalması mikroorganizmalar tarafından metabolize edilmesinden kaynaklanabilir. Ancak iz miktarda da olsa *delta*-karen yalnızca olgunlaşmanın 270. gününde ortaya çıkmıştır. Anılan terpen muhtemelen mikrobiyal faaliyetin bir indikatörü olarak değerlendirilebilir. Taze peynirde *alfa*-kopaen primer terpen olup onu *m*-simen ve *trans*-karyofilen izlemiştir (Çizelge 4.15). Olgunlaşmayla beraber ise taze peynirlerde gözlemlenen terpenlerin hepsi tulum peynirlerinde bir azalma eğilimi göstermiştir. Deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirlerine kıyasla terpenlerin oranının biraz yüksek olması anılan peynirin yağ içeriğinin yüksekliğinden kaynaklanabilir.

Çizelge 4.15. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında terpenler (%toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
<i>delta</i> -Karen	1184	11,18	-	Deri	-	-	0,08±0,01 ^B	0,03±0,01	***	***
				Bidon	-	-	0,06±0,01 ^A	0,02±0,01	***	
				¹ P			***	Ö.D.		
<i>m</i> -Simen	1309	14,11	1,08±0,08 ^E	Deri	0,21±0,03 ^{b,B}	0,10±0,03 ^{a,A}	0,55±0,05 ^{c,D}	0,29±0,04	***	***
				Bidon	0,11±0,02 ^{a,A}	0,12±0,02 ^{a,A}	0,35±0,02 ^{b,C}	0,19±0,02	***	
				P	***	Ö.D.	***	*		
<i>alfa</i> -Kubeben	1507	17,74	0,60±0,08 ^E	Deri	0,36±0,02 ^{c,D}	0,33±0,04 ^{b,D}	0,21±0,02 ^{a,BC}	0,30±0,01	***	Ö.D.
				Bidon	0,23±0,02 ^{c,C}	0,19±0,02 ^{b,B}	0,09±0,01 ^{a,A}	0,17±0,01	***	
				P	***	***	***	***		
Pristan	1540	18,23	0,12±0,02 ^C	Deri	0,10±0,02 ^{b,B}	0,08±0,02 ^{a,A}	0,26±0,02 ^{c,E}	0,15±0,02	***	Ö.D.
				Bidon	0,08±0,02 ^{a,A}	0,07±0,02 ^{a,A}	0,23±0,02 ^{b,D}	0,13±0,01	***	
				P	*	Ö.D.	*	Ö.D.		
<i>alfa</i> -Kopaen	1548	18,35	4,19±0,47 ^D	Deri	0,83±0,07 ^{c,C}	0,52±0,04 ^{a,AB}	0,69±0,07 ^{b,BC}	0,68±0,03	***	**
				Bidon	0,62±0,03 ^{b,BC}	0,41±0,04 ^{a,A}	0,58±0,06 ^{b,AB}	0,54±0,02	***	
				P	***	***	**	***		
Germakren-D	1593	19,03	0,61±0,06 ^C	Deri	0,26±0,03 ^{b,B}	0,19±0,02 ^{a,A}	0,21±0,02 ^{a,A}	0,22±0,01	***	*
				Bidon	0,20±0,04 ^{b,A}	0,18±0,02 ^{a,A}	0,18±0,02 ^{ab,A}	0,19±0,00	**	
				P	**	Ö.D.	*	**		
<i>trans</i> -Karyofilen	1668	20,04	1,04±0,07 ^D	Deri	0,17±0,02 ^{a,A}	0,16±0,02 ^{a,A}	0,26±0,03 ^{b,C}	0,19±0,01	***	*
				Bidon	0,14±0,02 ^{a,A}	0,15±0,03 ^{a,A}	0,21±0,01 ^{b,B}	0,17±0,01	***	
				P	*	Ö.D.	***	*		
<i>delta</i> -Kadinen	1832	22,04	0,50±0,05 ^E	Deri	0,25±0,04 ^{c,D}	0,21±0,02 ^{b,C}	0,04±0,01 ^{a,A}	0,17±0,02	***	*
				Bidon	0,20±0,02 ^{b,BC}	0,18±0,02 ^{b,B}	0,04±0,01 ^{a,A}	0,14±0,01	***	
				P	**	**	Ö.D.	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.5.6. Fenil ve Fenoller

Strecker parçalanmasıyla fenilalanin ve tirozin gibi amino asitlerden üretilebilen fenil türevleri (McSweeney ve Sousa, 2000), peynirde keskin, tıbbi, tatlımsı, kömürleşmiş, karamel ve ahır kokusu gibi tat ve kokulara neden olabilirler. Fenolik bileşenlerin belirli konsantrasyona kadar peynir aromasına olumlu katkı sağladıkları fakat artan konsantrasyonlarda aroma açısından arzu edilmeyen etki gösterdikleri belirtilmiştir (Cuironi ve Bosset, 2002). Daha önce koyun sütünden üretilen peynirlerde yapılan çalışmalarda da (Carbonell ve ark., 2002a; Gomez-Ruis ve ark., 2002; Fernandez- Garcia ve ark., 2004a; Senteno ve ark., 2004; Barron ve ark., 2005; Hayaloglu ve ark., 2007a; Irigoyen ve ark., 2007) yüksek bulunan ve peynirdeki en önemli fenil bileşenlerinden olduğu belirtilen toluen, taze peynir (%2,36), deri tulum (%2,24) ve bidon tulum (%1,97) peynirlerinde en yüksek oranda belirlenen fenil olmuştur (Çizelge 4.16). Bunun yanı sıra Carbonell ve ark. (2002a) koyun sütünden ilkbaharda üretilen peynirlerin toluen içeriğinin diğer mevsimlerde üretilen peynirlere kıyasla daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda da çiğ koyun sütünde toluen oranı peynirlere kıyasla belirgin bir şekilde yüksek (%6) tespit edilmiştir. Bundan dolayı toluen miktarı süt ve ürünlerinde hayvanın beslenme şekline, mevsime ve peynir üretim yöntemine bağlı olabilir. Bazı araştırmacılar da (McSweeney ve Sousa, 2000; Irigoyen ve ark., 2007) toluenin sütte bir terpen olan karotenin parçalanmasından oluşabileceğini belirtmişlerdir. Peynirlerde ikinci en bol bulunan fenil bileşeni ise oksime-metoksi-fenildir. Bu bileşen deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirlerine kıyasla daha yüksek tespit edilmiştir. Muhtemelen derinin oksijen geçirgenliği oksime-metoksi-fenil bileşenlerinin oluşumunu artırabilmektedir. *m*-Kresol ise peynirlerde en bol bulunan fenolik bileşendir. Kresol ve fenol genellikle peynirlerde ilaç tat ve kokusu benzeri bir tada sebep olmaktadır (Molimard ve Spinnler, 1996). Bazı araştırmacılar da fenollerin peynirde olgunlaşmayla arttığını (Delgado ve ark., 2010) tat ve kokusu daha yoğunlaşmış peynirlerde fenil ve fenollerin daha fazla belirlendiğini (Urgeghe ve ark., 2012) ve bazı peynirlerde de fenollerin duman kokusuna sebep olduğunu (Zabaleta ve ark., 2016) belirtmişlerdir. Çalışmamızda tespit edilen fenolik bileşenleri olgunlaşma süresi önemli bir şekilde etkilemesine rağmen ambalaj materyali etkilememiştir.

Çizelge 4.16. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında fenil ve fenoller (%toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Toluen	1071	8,4	2,36±0,27 ^C	Deri	1,81±0,22 ^{a,B}	2,24±0,30 ^{b,C}	2,67±0,15 ^{c,D}	2,24±0,08	***	***
				Bidon	1,59±0,14 ^{a,A}	2,79±0,24 ^{b,D}	1,53±0,16 ^{a,A}	1,97±0,12	***	
				¹ P	*	***	***	Ö.D.		
Oksime, metoksi, fenil	1774	21,36	2,19±0,20 ^D	Deri	2,29±0,24 ^{c,D}	0,74±0,06 ^{a,A}	1,89±0,19 ^{b,C}	1,64±0,13	***	***
				Bidon	1,52±0,14 ^{b,B}	0,72±0,07 ^{a,A}	1,68±0,26 ^{b,B}	1,31±0,09	***	
				P	***	Ö.D.	Ö.D.	*		
Fenol	2057	24,73	0,24±0,04 ^B	Deri	0,22±0,03 ^{b,B}	0,30±0,04 ^{c,C}	0,04±0,01 ^{a,A}	0,19±0,02	***	***
				Bidon	0,28±0,03 ^{c,C}	0,21±0,03 ^{b,B}	0,05±0,02 ^{a,A}	0,18±0,02	***	
				P	***	***	Ö.D.	Ö.D.		
<i>p</i> -Kresol	2114	25,57	0,39±0,06 ^C	Deri	0,83±0,05 ^{b,F}	0,97±0,05 ^{c,G}	0,19±0,02 ^{a,A}	0,66±0,07	***	***
				Bidon	0,71±0,07 ^{c,E}	0,66±0,04 ^{b,D}	0,31±0,04 ^{a,B}	0,56±0,04	***	
				P	***	***	***	Ö.D.		
<i>m</i> -Kresol	2120	25,65	0,93±0,10 ^C	Deri	1,31±0,10 ^{b,E}	1,75±0,21 ^{c,F}	0,41±0,05 ^{a,A}	1,16±0,11	***	***
				Bidon	1,16±0,07 ^{b,D}	1,21±0,05 ^{b,DE}	0,52±0,02 ^{a,B}	0,97±0,06	***	
				P	**	***	***	Ö.D.		
Timol	2201	26,65	0,42±0,06 ^D	Deri	0,53±0,05 ^{c,E}	0,37±0,04 ^{b,C}	0,06±0,01 ^{a,A}	0,32±0,04	***	***
				Bidon	0,40±0,04 ^{c,CD}	0,25±0,03 ^{b,B}	0,05±0,01 ^{a,A}	0,23±0,03	***	
				P	***	***	**	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.5.7. Alkanlar ve Alkenler

Çizelge 4.17’de gösterildiği gibi peynirlerde 9 alkan ve alken bileşeni belirlenmiş olup bunlar taze peynirde (%3,7) tulum peynirine (deri %2,36; bidon %1,95) kıyasla nispeten daha yüksek tespit edilmiştir. Taze peynirde tespit edilen alkan ve alken oranı çığ koyun sütünden üretilen Roncal peynirinde (Barron ve ark., 2005) belirlenen değere (%3,4) benzer çıkmıştır. Ancak bazı araştırmacılar da (Munoz ve ark., 2003) mevsimin peynirlerin alken içeriğini etkilediğini ve kışın üretilen peynirlerin yaz ve ilkbaharda üretilen peynirlere kıyasla daha yüksek alken bileşeni içerdiğini belirtmişlerdir. Bir hidrokarbon olan alkan ve alkenler lipid oksidasyonunun ikincil ürünleri olup (Barbieri ve ark., 1994) aromaya önemli bir katkıları bulunmamaktadır, ancak diğer aroma bileşenlerinin oluşumunda öncül bileşenlerdir (Arora ve ark., 1995). Çalışmamızda hem taze peynirde hem de tulum peynirlerinde en fazla bulunan alken bileşeni heptadeken olmuştur. Daha önce tulum peynirlerinde tespit edilen alkan ve alkenlere kıyasla (Hayaloglu ve ark.,2007a; Cakir ve ark., 2016) çalışmamızda daha uzun karbon zincirli alkenler tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında alkan ve alkenler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
6-Aza-5,7,12,14-tetrtiapentasen	1165	10,68	0,56±0,05 ^D	Deri	0,12±0,02 ^{a,A}	0,18±0,02 ^{b,B}	0,36±0,04 ^{c,C}	0,22±0,02	***	**
				Bidon	0,13±0,02 ^{a,A}	0,12±0,02 ^{a,A}	0,36±0,03 ^{b,C}	0,20±0,02	***	
				¹ P	Ö.D.	***	Ö.D.	Ö.D.		
Dodekan	1206	11,77	-	Deri	-	-	0,28±0,02 ^B	0,09±0,03	***	***
				Bidon	-	-	0,07±0,01 ^A	0,02±0,01	***	
				¹ P			***	*		
Hekzadeken	1469	17,11	0,30±0,04 ^E	Deri	0,08±0,02 ^{a,D}	0,07±0,03 ^{b,CD}	0,02±0,01 ^{b,A}	0,06±0,01	***	***
				Bidon	0,05±0,01 ^{a,BC}	0,06±0,01 ^{b,CD}	0,04±0,01 ^{a,B}	0,05±0,00	***	
				¹ P	**	Ö.D.	***	Ö.D.		
Pentadeken	1533	18,13	0,56±0,07 ^E	Deri	0,37±0,03 ^{b,C}	0,29±0,03 ^{a,B}	0,43±0,04 ^{c,D}	0,36±0,01	***	**
				Bidon	0,28±0,03 ^{b,B}	0,24±0,03 ^{a,A}	0,32±0,03 ^{c,B}	0,28±0,01	***	
				¹ P				***		
8-Heptadeken	1763	21,23	0,41±0,05 ^E	Deri	0,29±0,03 ^{c,D}	0,22±0,02 ^{b,C}	0,02±0,00 ^{a,A}	0,18±0,02	***	***
				Bidon	0,22±0,03 ^{b,C}	0,21±0,03 ^{b,C}	0,09±0,01 ^{a,B}	0,17±0,01	***	
				¹ P	***	Ö.D.	***	Ö.D.		
1-Heptadeken	1787	21,52	1,11±0,09 ^E	Deri	0,94±0,06 ^{c,D}	0,77±0,10 ^{b,C}	0,15±0,01 ^{a,A}	0,62±0,07	***	***
				Bidon	0,70±0,04 ^{b,B}	0,71±0,06 ^{b,BC}	0,15±0,02 ^{a,A}	0,52±0,05	***	
				¹ P	***	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.		
3-Heptadeken-z	1801	21,69	-	Deri	0,20±0,02 ^B	-	-	0,07±0,02	***	***
				Bidon	0,12±0,02 ^A	-	-	0,04±0,02	***	
				¹ P	***			Ö.D.		
Oktadeken	1836	22,09	0,37±0,04 ^{CD}	Deri	0,71±0,04 ^{c,F}	0,34±0,02 ^{b,C}	0,14±0,02 ^{a,A}	0,40±0,05	***	***
				Bidon	0,40±0,03 ^{b,D}	0,57±0,06 ^{c,E}	0,17±0,01 ^{a,B}	0,38±0,03	***	
				¹ P	***	***	***	Ö.D.		
3,7,11,15 tetrametil 2-hekzadeken	1912	22,93	0,41±0,06 ^C	Deri	0,53±0,02 ^{c,D}	0,42±0,04 ^{b,C}	0,12±0,02 ^{a,A}	0,36±0,03	***	***
				Bidon	0,35±0,04 ^{b,B}	0,36±0,05 ^{b,B}	0,13±0,02 ^{a,A}	0,28±0,02	***	
				¹ P	***	*	Ö.D.	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.5.8. Peynir Örneklerinde Diğer Bileşenler

Peynirlerde 3 sülfürlü bileşen (disülfid dimetil, trisülfid dimetil, alil metil sülfid), 2 indol (indol, 6-metil 2-fenil indol), 2 dioksan (1,3-dioksalan, *cis*-5-hidroksi-2-metil 1,3 dioksan), 1 aldehit (benzaldehit), 1 alkaloid (16-oksosalutaridin) ve 1 lakton (delta-dekalakton) olmak üzere toplam 10 bileşen iz miktarda tespit edilmiştir (Çizelge 4.18). Bunlardan da sülfürlü bileşenlerin toplam oranı diğerlerine kıyasla biraz yüksek tespit edilmiştir. Dimetil disülfid uçucu bileşeni diğer tulum peynirlerinde de (Hayaloglu ve ark., 2007a; Cakir ve ark., 2016; Ozturkoglu-Budak ve ark., 2016) ortak sülfür bileşeni olarak tespit edilmiştir. Sülfürlü bileşenler ve benzenaldehit oranları olgunlaşma periyodu ve ambalaj materyalinden önemli düzeyde etkilenmişlerdir. Alil metil sülfid depolamanın 270. gününde tespit edilmemiştir. Benzer şekilde 16-oksosalutaridin de 270. günde ve indol taze peynirde bulunamamıştır. Dimetil disülfid ve dimetil trisülfid, metiyonin amino asidinin parçalanması sonucu oluşan metantioil'den oksidatif reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır (Engels ve ark., 1997). Yani dimetil disülfid metiyonin parçalanmasının son ürünüdür (Barbieri ve ark., 1994). Sülfürlü bileşenlerin peynirlerde güçlü sarımsak kokusu, pişmiş beyaz lahana, brokoli ve karnabahar kokusuna sebep olduğu belirtilmiştir (Buttery ve ark., 1976; Molimard ve Spinler, 1996).

İndol uçucu bileşeni de depolamanın 270. gününde önemli düzeyde artma göstermiştir. Araştırmacılar Camambert ve Limburger gibi peynirlerde indollerin hoş olmayan, çürümüş, fekal ve kadavra gibi kötü kokulara neden olduğunu bildirmişlerdir (Sable ve Cottencau, 1999). Triptofan amino asidinin parçalanması sonucu oluşan indoller (Kemmer ve ark., 1997; Carbonell ve ark., 2002; Curioni ve Bosset., 2002) peynir örneklerinde iz miktarda belirlenmiştir (Çizelge 4.18).

Laktonlar, molekül içi esterleşmeyi takiben hidroksi asitlerden oluşan siklik esterlerdir (McSweeney, 2004). Genel olarak belirgin kayısı, şeftali ve hindistan cevizi kokusuna benzer etki gösterirler. Camambert ve Emmental gibi peynirlerin ise temel koku bileşenlerinden olan *delta*-dekalakton (Curioni ve Bosset, 2002), peynirlerde en yaygın bulunan lakton olup; çalışmamızda tespit edilen tek lakton olmuştur (Çizelge 4.18). Anılan lakton genellikle çiğ koyun sütünden üretilen peynirlerde laktonlar içerisinde en fazla belirlenen ortak bileşendir (Barron ve ark., 2005; Delgado ve ark., 2010; Verzera ve ark., 2010).

Çizelge 4.18. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında diğer bileşenler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
Benzaldehit	1591	18,99	0,29±0,02 ^F	Deri	0,38±0,01 ^{c,G}	0,18±0,03 ^{a,C}	0,22±0,04 ^{b,D}	0,26±0,02	***	***
				Bidon	0,26±0,02 ^{c,E}	0,15±0,02 ^{b,B}	0,10±0,01 ^{a,A}	0,17±0,01	***	
				¹ P	***	*	***	***		
Disülfid, dimetil	1117	9,4	0,55±0,06 ^E	Deri	0,25±0,01 ^{a,B}	0,29±0,02 ^{b,C}	0,49±0,04 ^{c,D}	0,34±0,02	***	***
				Bidon	0,15±0,02 ^{a,A}	0,27±0,02 ^{b,BC}	0,26±0,03 ^{b,B}	0,23±0,01	***	
				¹ P	***	*	***	***		
Trisülfid, dimetil	1435	16,52	0,38±0,04 ^C	Deri	0,16±0,02 ^{b,B}	0,08±0,02 ^{a,A}	0,37±0,03 ^{c,C}	0,20±0,02	***	***
				Bidon	0,09±0,01 ^{a,A}	0,10±0,04 ^{a,A}	0,18±0,02 ^{b,B}	0,12±0,01	***	
				¹ P	***	Ö.D.	***	**		
Alil, metil, sülfid	1691	20,34	0,13±0,02 ^A	Deri	0,38±0,05 ^{b,C}	0,16±0,02 ^{a,B}		0,18±0,03	***	***
				Bidon	0,54±0,05 ^{c,E}	0,36±0,03 ^{a,C}	0,44±0,03 ^{b,D}	0,44±0,02	***	
				¹ P	**	***	***	***		
İndol	1334	14,6	-	Deri	0,05±0,01 ^{a,A}	0,06±0,01 ^{a,A}	0,18±0,03 ^{b,C}	0,10±0,01	***	***
				Bidon	0,04±0,01 ^{a,A}	0,04±0,01 ^{a,A}	0,13±0,01 ^{b,B}	0,07±0,01	***	
				¹ P	Ö.D.	*	***	Ö.D.		
6-Metil, 2-fenil indol	1640	19,66	0,57±	Deri	0,61±	0,31±	0,41±	0,07±0,01	***	*
				Bidon	0,39±	0,26±	0,40±	0,05±0,00	**	
				¹ P	**	Ö.D.	*	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

Çizelge 4.18. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında diğer bileşenler (% toplam uçucu bileşen)

Bileşenler	R.I.	R.T.	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Ortalama	Olgunlaşma	Amb*Olg
			Taze	Tulum	90	180	270			
16-Oksosalutaridin	1339	14,7	0,81±0,08 ^B	Deri	0,27±0,02 ^{a,C}	0,34±0,03 ^{b,D}	-	0,20±0,03	***	***
				Bidon	0,18±0,03 ^{a,A}	0,23±0,02 ^{b,B}	-	0,14±0,02	***	
				<i>P</i>	***	***		Ö.D.		
1,3-Dioksalan	1932	23,14	0,29±0,04 ^C	Deri	0,19±0,02 ^{b,B}	0,27±0,04 ^{c,C}	0,11±0,03 ^{a,A}	0,19±0,01	***	***
				Bidon	0,19±0,02 ^{b,B}	0,20±0,03 ^{b,B}	0,11±0,03 ^{a,A}	0,16±0,01	***	
				<i>P</i>	Ö.D.	***	Ö.D.	Ö.D.		
<i>cis</i> -5-Hidroksi-2-metil 1,3 dioksan	2050	24,62	0,30±0,03 ^C	Deri	0,22±0,02 ^{b,B}	0,24±0,10 ^{b,B}	0,04±0,01 ^{a,A}	0,16±0,02	***	**
				Bidon	0,32±0,04 ^{c,C}	0,23±0,05 ^{b,B}	0,04±0,01 ^{a,A}	0,20±0,02	***	
				<i>P</i>	***	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.		
<i>delta</i> -Dekalakton	2255	27,32	0,43±0,04 ^C	Deri	0,56±0,05 ^{b,D}	0,54±0,05 ^{b,D}	0,06±0,01 ^{a,A}	0,39±0,05	***	***
				Bidon	0,52±0,05 ^{c,D}	0,38±0,04 ^{b,B}	0,05±0,01 ^{a,A}	0,31±0,04	***	
				<i>P</i>	Ö.D.	***	Ö.D.	Ö.D.		

^{a,b,c} : Olgunlaşmanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

¹P: Ambalajın olgunlaşma üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.

4.2.6. Renk Analizleri

Peynirlerde L^* (parlaklık), a^* (kırmızı-yeşil; pozitif yönde değişim kırmızı renge, negatif yönde değişim ise yeşil renge doğru artışın göstergesidir) ve b^* (sarı-mavi; pozitif yönde değişim sarı renge, negatif yönde değişim ise mavi renge doğru artışın göstergesidir) değerleri incelendiğinde L^* ve a^* değerlerinin olgunlaşma ile birlikte taze peynire kıyasla tulum peynirlerinde azaldığı, olgunlaşmanın 180. gününde arttığı ve olgunlaşmanın 270. gününde ise tekrar azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.19-20). L^* ve a^* değerlerinde depolama sırasındaki bu değişim istatistiki olarak önemli ($P<0,001$) bulunmuştur. Ambalaj materyalinin L^* değerleri üzerine etkisi önemli ($P<0,05$) olurken, a^* değerleri üzerine etkisi ise önemsiz olmuştur. Sarı renk (b^* değerleri) deri tulum peynirinde taze peynire kıyasla olgunlaşmanın 90. gününde artma, 180. gününde azalma ve 270. gününde ise çok az artma gösterirken; bidon tulum peynirinde olgunlaşmanın 180. gününe kadar azalma, olgunlaşmanın 270. gününde ise çok küçük bir artma göstermiştir (Şekil 4.21). Dolayısıyla sarılaşma bidon tulum peynirine kıyasla deri tulumunda daha fazla olmaktadır. Buda derinin gözenekli yapısından dolayı oksidasyonun artmasından kaynaklanabilir. Sarılık üzerine depolama ($P<0,01$) ve ambalaj materyalinin ($P<0,001$) etkisi istatistiki olarak önemli olmuştur (Çizelge 4.19).

WI (beyazlık indeksi) değerleri deri tulum peynirine kıyasla bidon tulum peynirinde yüksek iken (Şekil 4.22); renk yoğunluğunun bir göstergesi olan C (kroma) değerleri ise deri tulum peynirinde yüksek olmuştur (Şekil 4.23). Hue (renk doygunluğu) değerlerinin ise ambalaj materyali ve olgunlaşma süresinden etkilenmediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre deri tulum peynirinin renginin bidon tulum peynirine kıyasla daha sarı olduğu, bidon tulum peynirinin ise beyaza daha yakın ve parlak olduğu söylenebilir.

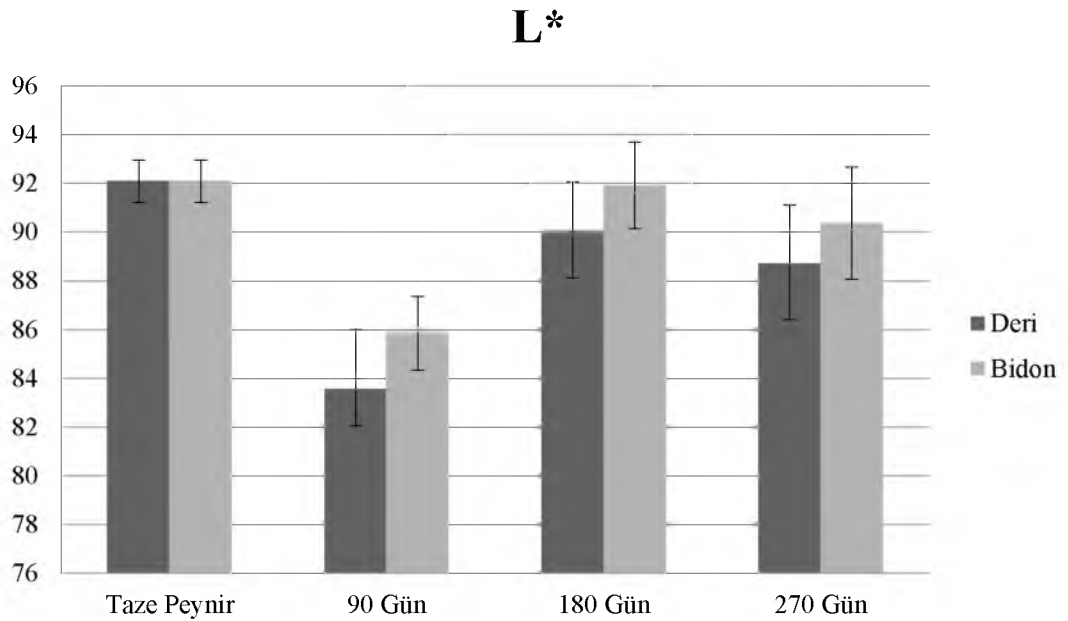
Çizelge 4.19. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında renk analizleri

	Peynir		Olgunlaşma Süresi (Gün)			Olgunlaşma	Amb	Amb*Olg
	Taze	Tulum	90	180	270			
L*	92,09±0,87 ^{c,D}	Deri	83,55±2,50 ^{a,A}	89,90±2,18 ^{b,C}	88,72±2,40 ^{b,C}	***	*	Ö.D.
		Bidon	85,84±1,51 ^{a,B}	91,93±1,78 ^{b,C}	90,37±2,30 ^{b,CD}	***		
a*	-2,07±0,06 ^{a,A}	Deri	-2,58±0,22 ^{b,C}	-1,98±0,23 ^{a,AB}	-2,12±0,13 ^{a,B}	***	Ö.D.	Ö.D.
		Bidon	-2,70±0,26 ^{c,C}	-1,87±0,15 ^{a,A}	-2±0,11 ^{ab,AB}	***		
b*	18,49±0,25 ^{a,B}	Deri	20,44±1,45 ^{b,C}	19,54±0,87 ^{ab,BC}	19,82±1,44 ^{b,BC}	**	***	Ö.D.
		Bidon	18,39±1,07 ^{b,B}	15,30±2,83 ^{a,A}	15,38±3,09 ^{a,A}	**		
WI	79,78±0,78 ^C	Deri	73,64±0,85 ^{a,A}	77,91±0,95 ^{b,C}	77,10±1,03 ^{b,C}	**	**	Ö.D.
		Bidon	76,64±0,97 ^{a,B}	82,60±0,78 ^{b,D}	81,74±0,82 ^{b,D}	***		
C	18,61±0,18 ^B	Deri	20,60±0,32 ^{b,C}	19,64±0,45 ^{a,B}	19,93±0,57 ^{a,B}	*	***	Ö.D.
		Bidon	18,59±0,35 ^{b,B}	15,41±0,41 ^{a,A}	15,51±0,37 ^{a,A}	**		
Hue	-1,46±0,05	Deri	-1,45±0,05	-1,47±0,15	-1,46±0,09	Ö.D.	Ö.D.	Ö.D.
		Bidon	-1,43±0,14	-1,45±0,15	-1,44±0,09	Ö.D.		

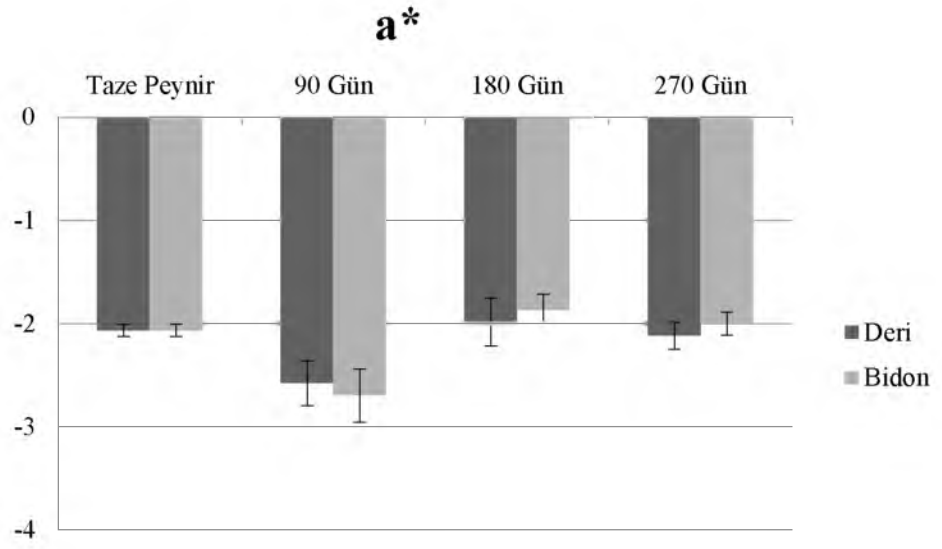
^{a,b,c} : Depolamanın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

A, B, C, D, E, F, G : Ambalajın ortalamalar üzerinde oluşturduğu farklılıkları göstermektedir.

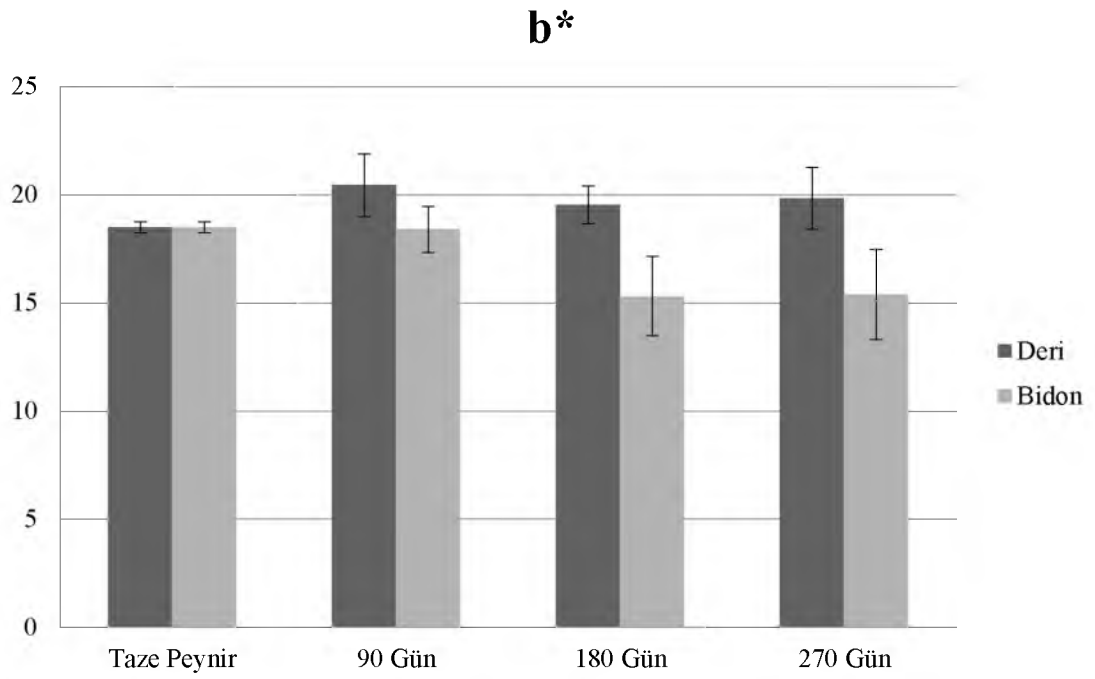
*P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, Ö.D. : Önemli değil.



Şekil 4.19. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında L* (parlaklık) değerleri

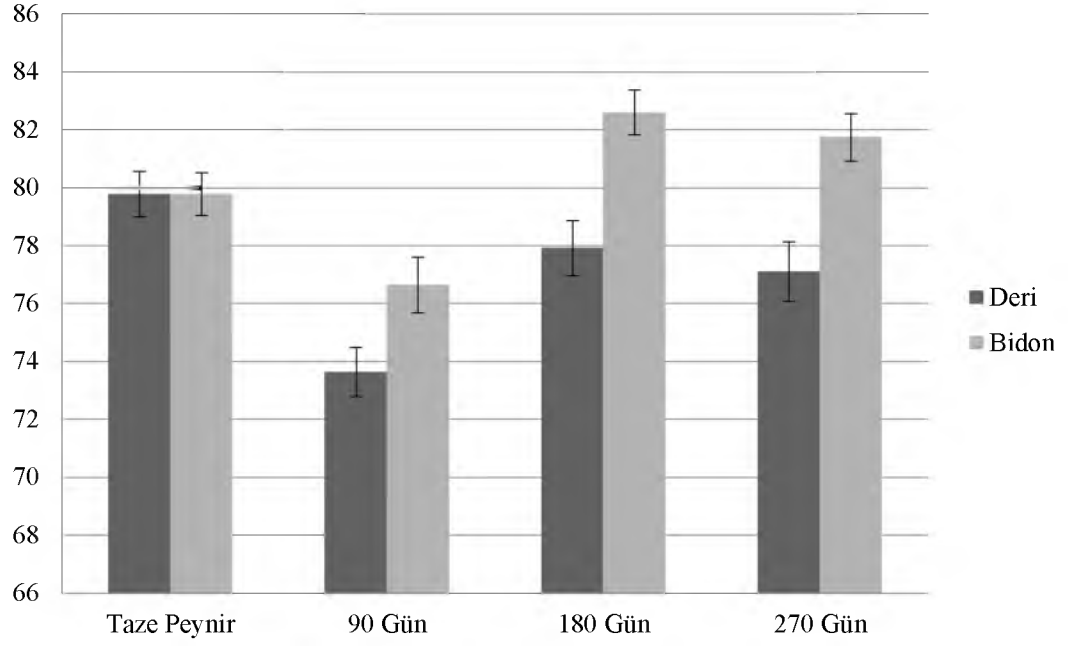


Şekil 4.20. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında a* (kırmızı-yeşil) değerleri



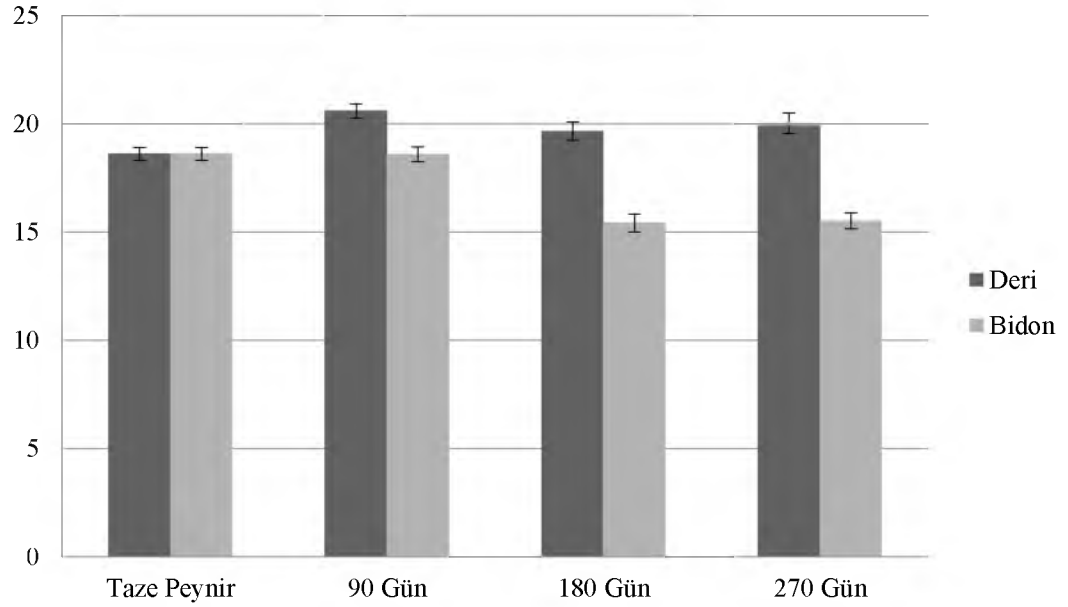
Şekil 4.21. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında b* (sarı-mavi) değerleri

WI

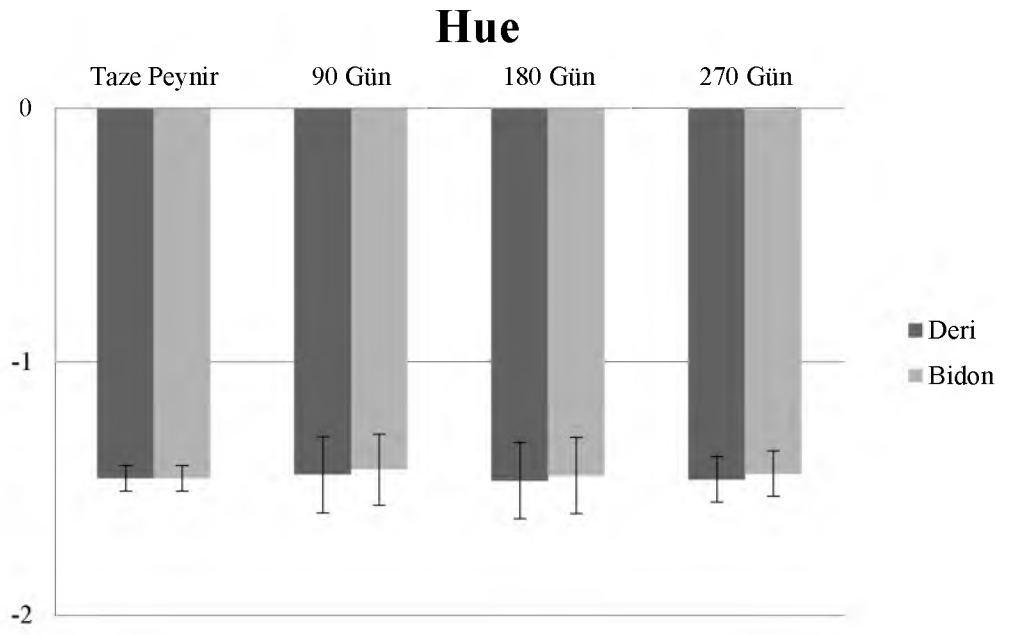


Şekil 4.22. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında WI (beyazlık indeksi) değerleri

C



Şekil 4.23. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında C (kroma) değerleri



Şekil 4.24. Taze ve Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında Hue (renk doygunluğu) değerleri

4.2.7. Duyusal Nitelikler

Tulum peynirlerinde duyusal değerlendirmeler olgunlaşmanın 90., 180. ve 270. günlerinde gerçekleştirilmiştir. On iki kişilik panelist grubu tarafından gerçekleştirilen duyusal değerlendirme sonuçlarına göre bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinin genel kabul edilebilirliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 4.20). Deri tulum peynirine kıyasla bidon tulum peynirinde daha fazla belirlenen toplam uçucu esterlerin ($r=-0,999$) ($P<0,05$) genel kabul edilebilirlikle negatif korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçların bidon tulum peynirlerinin puanlarının düşük olmasında en önemli etken olduğu düşünülmektedir. Olgunlaşmanın 180. gününde deri tulum peyniri genel kabul edilebilirlik yönünden en yüksek (9 üzerinden 7,53 puan) puanı almıştır. Kıvam ve tat-koku gibi genel nitelikler yönünden de anılan peynirin en çok beğenilen peynir olduğu tespit edilmiştir. Genel kabul edilebilirlikle negatif korelasyon gösteren etil asetat ($r=-0,999$) ($P<0,05$) ve 2-bütanon ($r=-0,998$) ($P<0,05$) uçucu bileşenlerinin anılan peynirde en düşük oranlara sahip olması bu peynirin beğenilmesinde önemli etkiye sahip olabilir. Glutamik ($r=0,999$), treonin ($r=0,998$) ve metiyonin ($r=0,999$) gibi bidon tulum peynirinde deri tulum peynirine kıyasla daha yüksek belirlenen serbest amino asitlerin acı tatla önemli düzeyde ($P<0,05$) pozitif korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar bidon tulum peynirinin acı tat puanının deriden yüksek olmasında etkili olmuş olabilir. Ayrıca yavan, mayamsı, süt yağı acılığı ve hoşla gitmeyen tat gibi tat ve koku nitelikleri de bidon tulum peynirinde deri tulum peynirinden yüksektir. Görünüm yönünden ise 180 günlük bidon tulum peynirinin en yüksek puanı (5 üzerinden 4,19) aldığı görülmüştür. Renk analizleri sonucunda anılan peynirin en yüksek L^* (parlaklık) ve a^* (kırmızı-yeşil) ve en düşük b^* (sarı-mavi) değerlerine sahip olduğu görülmüş olup; bu sonuçlar anılan peynirin görünüm yönünden yüksek puan almasıyla uyum içerisindedir. Bunun yanı sıra bidon tulum peynirine kıyasla özellikle 270 günlük deri tulum peynirinde yüksek olan kirli, lekeli, küflü ve sarı renk puanlarının bidon tulum peynirinin görünüm açısından daha çok beğenilmesinin göstergesi olabilir.

Çizelge 4.20. Tulum peynirlerinde olgunlaşma sırasında duyuusal nitelikler

		Peynir	Olgunlaşma Süresi (Gün)		
			90	180	270
Genel Nitelikler (0-5)	Görünüm	Deri	3,08±0,28 ^{a,A}	4,08±0,37 ^{c,D}	3,42±0,50 ^{b,B}
		Bidon	3,22±0,42 ^{a,AB}	4,19±0,47 ^{c,D}	3,75±0,44 ^{b,C}
	Kıvam	Deri	3,31±0,47 ^{a,A}	4,28±0,45 ^{b,C}	3,33±0,48 ^{a,A}
		Bidon	3,17±0,38 ^{a,A}	3,86±0,42 ^{c,B}	3,39±0,49 ^{b,A}
	Tat ve Koku	Deri	3,28±0,45 ^{a,BC}	4,06±0,47 ^{b,D}	3,39±0,49 ^{a,C}
		Bidon	3,14±0,35 ^{b,B}	3,17±0,38 ^{b,B}	2,64±0,49 ^{a,A}
Görünüm Nitelikleri (0-3)	Kırlı	Deri	0	0	0,92±0,28
		Bidon	0	0	0
	Donuk Renk	Deri	1,08±0,28 ^{a,B}	1,03±0,17 ^{a,AB}	1,08±0,28 ^{a,B}
		Bidon	1,03±0,17 ^{a,AB}	0,94±0,23 ^{a,A}	0,97±0,17 ^{a,AB}
	Sarı Renk	Deri	2,08±0,28 ^{c,C}	1,06±0,23 ^{a,A}	1,89±0,32 ^{b,B}
		Bidon	0,97±0,17 ^{a,A}	0	1,00±0,00 ^{a,A}
	Lekeli	Deri	0	0	1
		Bidon	0	0	0
	Küflü	Deri	0	0	1,03±0,17
		Bidon	0	0	0
	Kıllı	Deri	0	0	0
		Bidon	0	0	0
Kıvam (0-3)	Sertlik	Deri	2,06±0,23 ^{a,B}	1,97±0,17 ^{a,A}	1,97±0,17 ^{a,A}
		Bidon	1	1	1
	Ufalanabilirlik	Deri	2,10±0,21 ^{a,B}	2,21±0,22 ^{b,C}	2,35±0,23 ^{c,D}
		Bidon	0,90±0,09 ^A	1,01±0,1 ^A	1,05±0,1 ^A
Tat ve Koku (0-3)	Yavan	Deri	1,03±0,17 ^{a,AB}	0	0,97±0,17 ^{a,A}
		Bidon	1,00±0,00 ^{a,A}	0,94±0,23 ^{a,A}	1,11±0,32 ^{b,B}
	Pişmiş	Deri	0,97±0,17 ^{a,A}	0	1,00±0,00 ^{a,A}
		Bidon	0	0	0
	Yemimsi	Deri	0	0	0
		Bidon	0	0	0
	Mayamsı	Deri	0	0	0
		Bidon	1	1	1
	Meyvemsi	Deri	0	0	0
		Bidon	0	0	0
	Çok Ekşi (Yoğurt Eksiliği)	Deri	1,03±0,17 ^{b,AB}	0,92±0,28 ^{a,A}	1,06±0,23 ^{b,B}
		Bidon	1,03±0,17 ^{b,AB}	1,06±0,23 ^{b,B}	0,92±0,28 ^{a,A}
	Aşırı Tuzlu	Deri	1	1	0
		Bidon	0	0	0
	Acı Tat	Deri	0	0	0
		Bidon	0	0,97±0,17 ^{a,A}	1,08±0,28 ^{b,B}
	Süt Yağı Acılığı	Deri	0	0	1,00±0,00 ^A
		Bidon	0,97±0,17 ^{a,A}	0,94±0,23 ^{a,A}	1,11±0,32 ^{b,B}
	Hoşça Gitmeyen	Deri	0,97±0,17 ^{a,A}	0	1,00±0,00 ^{a,A}
		Bidon	1,03±0,17 ^{a,A}	0,94±0,23 ^{a,A}	1,92±0,28 ^{b,B}
Küfümsü	Deri	0	0	1,06±0,23	
	Bidon	0	0	0	
Genel Kabul Edilebilirlik (0-9)		Deri	6,03±0,61 ^{a,D}	7,53±0,51 ^{c,F}	6,36±0,49 ^{b,E}
		Bidon	5,67±0,48 ^{c,C}	5,19±0,47 ^{b,B}	4,11±0,32 ^{a,A}

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Araştırmada kullanılan çiğ koyun sütünün kuru madde (%18,65), yağ (%7,25), protein (%5,56), toplam karbonhidrat (%5,05), kül (%0,85), laktik asit (8,44) ve pH (6,46) değerlerinin daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sütlerde yüksek olan laktoz miktarının (47802,67 mg/L) peynir üretimi sırasında peynir suyuyla birlikte uzaklaşmasından ya da fermentasyondan dolayı 1/10 oranında azaldığı (4546,20 mg/kg) tespit edilmiştir. Monokarbonhidratlardan glikoz (2469 mg/L) ve galaktoz (273 mg/L) ise sütte laktoza kıyasla oldukça düşük belirlenmiştir. Sütün en önemli organik asidi olan sitrik asit toplam organik asit miktarının yaklaşık %40'ını oluşturarak koyun çiğ sütünde en fazla belirlenen (2020 mg/L) organik asit olmuştur. Sitrik asitten sonra sütte en yüksek oranda bulunan organik asitler süksinik asit ve laktik asittir. Koyun çiğ sütünde kısa (%13), orta (%7) ve uzun (%80) karbon zincirli olmak üzere toplam 11 serbest yağ asidi belirlenmiştir. Palmitik asit (C_{16:0}; %38) sütte en fazla belirlenen serbest yağ asidi olup; onu stearik asit (C_{18:0}; %18), miristik asit (C_{14:0}; %11) ve oleik asit (*cis*-9-C_{18:1}; %11) izlemiştir. Çiğ sütte başlıca amino asitler glutamik asit, metiyonin, lizin, aspartik asit, prolin ve lösin olup; toplam serbest amino asit konsantrasyonunun %65,7'sini oluşturmuşlardır. Sütte toplam uçucu bileşen miktarının %40,92'sini en fazla oranda ketonlar oluştururken, bunlardan da aseton (%31,47) en fazla belirlenen bileşen olarak tespit edilmiştir.

Taze peynirde 60,88 g/100g peynir olan kuru madde deri tulum peynirinde depolama sırasında önemli bir şekilde ($P<0,001$)artarak 270. günde 70,19 g/100g peynire ulaşmış olup; bidon tulum peynirinde ise önemli bir değişim belirlenmemiştir. Yağ ($P<0,001$), protein ($P<0,01$), tuz ($P<0,001$) ve kül ($P<0,001$) miktarlarının değişimleri olgunlaşma sırasında deri tulum peynirinde önemli olurken; anılan nitelikler bidon tulum peynirinde önemli bir değişim göstermemiştir. Tulum peynirlerinin titrasyon asitliği değerleri ise taze peynire kıyasla olgunlaşma sırasında artarken; pH değerlerinde önemli değişimler gözlemlenmemiştir.

Sütün başlıca karbonhidratı olan laktoz ise deri tulum peynirinde olgunlaşmanın 90. gününde, bidon tulum peynirinde ise olgunlaşmanın 270. gününde tespit edilmemiştir. Deri ve bidon tulum peynirlerinin laktoz miktarları arasındaki bu fark istatistiki olarak önemli ($P<0,01$) bulunmuştur.

Peynirin kendini koruyucu doğal mikroflorasının oluşmasında ve peynir tat ve kokusunun gelişmesinde önemli katkısı olan organik asitlerin toplam konsantrasyonu, peynirlerin depolanması boyunca önemli şekilde artmıştır (Taze, 24591mg/kg; tulum, 39645 mg/kg). Peynirlerde en fazla belirlenen organik asit laktik asit olmuştur. Taze peynire (19010 mg/kg) kıyasla tulum peynirlerinde (25132 mg/kg) yüksek belirlenen laktik asit konsantrasyonu olgunlaşmanın 180. gününe kadar önemli şekilde artmış, olgunlaşmanın 270. gününde ise hafif bir şekilde azalmıştır. Laktik asit üzerine depolama faktörü önemli ($P<0,001$) etki gösterirken ambalaj materyalinin etkisi ise önemsiz olmuştur. Laktik aside ek olarak propiyonik, asetik, bütanoik ve formik asitler olgunlaşma ile birlikte artarken; sitrik, pürivik ve süksinik asit konsantrasyonları ise olgunlaşma sonunda azalan organik asitler olmuştur.

Taze peynir ve tulum peynirlerinde depolama sırasında 21 serbest yağ asidi belirlenmiştir. Serbest yağ asitlerinden palmitik asit ($C_{16:0}$) ve oleik asit ($C_{18:1}$) hem taze hem de tulum peynirlerinde en fazla oranda tespit edilen yağ asitleri olmuştur. Asetik asit hariç her bir yağ asidi depolama sırasında her iki peynirde de önemli bir şekilde artmıştır. Dekenoik asit (*cis*-9- $C_{10:1}$), tetradekenoik asit (*cis*-7- $C_{14:1}$), hegzadekenoik asitler (*cis*-9- $C_{16:1}$, *cis*-7- $C_{16:1}$), elaidik asit (*trans*-9- $C_{18:1}$), linoleik asit (*cis*-9,12- $C_{18:2}$) ve linolenik asitler (*cis*-9,12,15- $C_{18:3}$) gibi doymamış serbest yağ asitleri de tulum peynirlerinde belirlenmiştir. Dolayısıyla olgunlaşma sırasındaki mikroflora yağ asitlerinin doymamışlığında bir artışa neden olmuştur. Anılan asitler ve diğer yağ asitlerinin çoğu depolamanın 90. ve 180. günlerinde ambalaj materyalinden önemli bir şekilde etkilenerek bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinde yüksek tespit edilmiştir. Depolamanın sonunda bidon tulum peynirinde toplam serbest yağ asitleri miktarı hızlı bir şekilde artmış ve deri tulum peyniriyle benzer tespit edilmiştir. *Trans* yağ asidi (*trans*-9- $C_{18:1}$; elaidik asit) bidon tulum peynirleri ile kıyaslandığında depolama sırasında deri tulum peynirlerinde önemli ($P<0,001$) bir şekilde yüksek tespit edilmiştir. Ambalaj materyali peynirlerde kısa zincirli yağ asitlerinden asetik asit ($P<0,01$) ve kaproik asitleri ($P<0,05$) önemli düzeyde etkilemiş olup; asetik asit bidon tulum peynirlerinde kaproik asit ise deri tulum peynirlerinde daha yüksek tespit edilmiştir. Benzer şekilde kısa zincirli kaprilik yağ asidi de deri tulum peynirinde bidon tulum peynirine kıyasla biraz daha yüksek çıkmıştır. Yağ asitleri ile birlikte peynirin yağ fazında benzoik asit de belirlenmiştir. Ambalaj materyali benzoik asit içeriği üzerinde önemli bir etki

yaratmazken olgunlaşmanın etkisi ise önemli ($P<0,001$) olup; benzoik asit olgunlaşma sırasında artmıştır.

Toplam serbest amino asit konsantrasyonu olgunlaşma sırasında taze peynire kıyasla tulum peynirlerinde önemli bir şekilde artmış, 370 mg/100g peynirden 1993 mg/100g peynire ulaşmıştır. Fenilalanin, prolin, lisin, valin, metiyonin, lösin ve tirozin diğer amino asitlere kıyasla taze peynirde daha yüksek değerde tespit edilmişlerdir. Prolin, valin, metiyonin, triptofan, lösin, fenilalanin, tirozin, glutamik asit ve lisin ise tulum peynirlerinde en fazla belirlenen serbest amino asitler olurken; toplam serbest amino asit konsantrasyonunun %78'ini oluşturmuşlardır. Peynir olgunlaşması sırasında ortalama olarak deri ve bidon tulum peynirlerinde valin (357,2 mg/100g peynir-232,2 mg/100 g peynir) ve prolin (287,1 mg/100 g peynir-279,4 mg/100 g peynir) amino asitleri en bol belirlenen serbest amino asitler olmuştur. Glutamik asit ($P<0,01$), asparajin ($P<0,05$), serin ($P<0,01$), histidin ($P<0,05$), valin ($P<0,001$), metiyonin (0,01), lösin ($P<0,001$), fenilalanin ($P<0,001$) ve lisin ($P<0,01$) ambalaj materyalinden önemli şekilde etkilenen amino asitleri oluşturmuşlardır. Ortalama glutamik asit, metiyonin, lösin ve lisin amino asitleri bidon tulum peynirinde deri tulum peynirine kıyasla daha yüksek belirlenmiştir.

Hem taze hem de tulum peynirlerinde kimyasal gruplarına göre 16 alkol, 10 asit, 17 ester, 12 keton, 8 terpen, 6 fenil ve fenol, 9 alkan-alken ve 10 diğer bileşen olmak üzere toplam 88 uçucu bileşen belirlenmiştir. Asit uçucu bileşenler taze peynirde toplam uçucuların en yüksek oranını (%26,03) göstermiş olup; deri tulum peynirinde olgunlaşmanın 180. gününe kadar asitler, 270. gününde ise ketonlar en yüksek oranda belirlenen uçucu sınıflardır. Aksine bidon tulum peynirlerinde olgunlaşmanın 180. gününe kadar en yüksek oranda belirlenen bileşenler alkoller olup; 270. gününde ise ester uçucu bileşenleri oluşturmuştur. Dolayısıyla ambalaj materyali ve depolama süresine bağlı olarak uçucu bileşenlerin bolluğu peynirler arasında farklılık göstermiştir. Etanol taze peynirde ve olgunlaşmanın 180. gününe kadar tulum peynirinde en fazla belirlenen alkol olmuştur. Etanol'ün aksine 2-bütanol taze peynirde bulunmazken olgunlaşmanın 270. gününde deri ve bidon tulum peynirlerinde en bol alkol olarak tespit edilmiştir. Aynı dönemde 3-metil-1-bütanol her iki peynirde ikinci en bol alkol olmuştur. Ambalaj materyali 3-metil-1-bütanol üzerine önemli bir etki yaratmazken etanol ($P<0,05$) ve 2-

bütanol ($P<0,001$) önemli düzeyde etkilemiştir. Hem etanol hem de 2-bütanol bidon tulum peynirlerinde daha yüksek belirlenmiştir.

Taze peynir ve deri tulum peynirlerinde olgunlaşmanın 180. gününe kadar asitler en bol belirlenen uçucu bileşen grubu olmuştur. Deri tulum peynirlerinde bidon tulum peynirlerine kıyasla asitlerin oranının yüksek olması yağ içeriğinin yüksek olmasından ve keçi derisinin muhtemelen lipolitik aktiviteyi artırıcı yönde etki yaratmasından kaynaklanabilir. Depolama sırasında tulum peynirlerinde en bol uçucu yağ asitleri olarak tespit edilen bütanoik ($P<0,001$), hekzanoik ($P<0,001$) ve oktanoik ($P<0,01$) asitler üzerine ambalaj materyalinin etkisi önemli olmuştur. Adı geçen asitler bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinde daha yüksek oranda belirlenmiştir. Olgunlaşma faktörü de bütün uçucu asitler üzerinde önemli ($P<0,001$) etki göstermiştir.

Esterler, bidon tulum peynirinde olgunlaşmanın sonunda (270. gün) toplam uçucu bileşenler içerisinde en bol (%29), deri tulum peynirinde ise ikinci en bol (%20) belirlenen uçucu bileşen grubu olmuştur. Dolayısıyla depolamanın sonuna doğru ester bileşenlerinde önemli artışlar gözlemlenmiştir. Bu artış depolamanın sonunda peynirlerdeki maya içeriğindeki artıştan kaynaklanabilir. Esterlerin bidon tulum peynirinde deri tulum peynirine kıyasla yüksekliği anılan peynirin yüksek alkol içeriğiyle de uyumludur. Özellikle etanol ester oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Etil asetat hem taze hem de tulum peynirlerinde en fazla bulunan ester bileşenidir. Etil asetatın sonra etil bütanoat ve etil hekzanoat en fazla belirlenen esterler olmuşlardır. Ambalaj materyali başlıca esterlerden etil asetat ve etil bütanoatı önemli düzeyde ($P<0,001$) etkilemiştir.

Olgunlaşma sırasında ketonlar tulum peynirinde önemli bir şekilde artarak olgunlaşmanın sonunda (270. gün) deri tulum peynirinde en bol (%37), bidon tulum peynirinde ise ikinci en bol (%25) uçucu bileşen sınıfı olarak tespit edilmiştir. Peynirlerde 2-bütanon ($P<0,001$) ve 2-heptanon ($P<0,01$) en bol keton bileşenleri olmuştur ve 2-propanon ($P<0,05$), 2-pentanon ($P<0,001$) ve 2-nonanon ($P<0,01$) da olgunlaşmanın sonunda her iki tulum peynirinde önemli düzeyde artmıştır. Bu ketonları ambalaj materyali önemli düzeyde etkilemiştir. Keton uçucu bileşenleri üzerine olgunlaşmanın etkisi de önemli ($P<0,001$) olmuştur. Asetoin ise taze peynirde yüksek oranda tespit edilmesine karşın depolama sırasında tulum peynirlerinde azalmıştır.

Toplam uçucu bileşenler içerisinde terpenlerin oranları süttten (%12) taze peynire (%8,14); taze peynirden de tulum peynirlerine doğru bir azalma eğilimi göstermiştir. Peynirdeki en önemli fenil bileşenlerinden olduğu belirtilen toluen, taze peynir (%2,36), deri tulum (%2,24) ve bidon tulum (%1,97) peynirlerinde en yüksek oranda belirlenen fenil olmuştur.

Peynirlerde 3 sülfürlü bileşen (disülfid dimetil, trisülfid dimetil, alil metil sülfid) iz oranlarda tespit edilmiştir. Bunlar olgunlaşma süresi ve ambalaj materyalinden önemli düzeyde etkilenmişlerdir.

Olgunlaşmanın 90., 180. ve 270. günlerinde 12 kişilik panelist grubu tarafından gerçekleştirilen duyusal değerlendirme sonuçlarına göre bidon tulum peynirine kıyasla deri tulum peynirinin genel kabul edilebilirliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Olgunlaşmanın 180. gününde deri tulum peyniri genel kabul edilebilirlik yönünden en yüksek (9 üzerinden 7,53 puan) puanı almış olup; anılan peynir kıvam ve tat-koku yönünden de en beğenilen peynir olmuştur. En düşük puanı (9 üzerinden 4,11 puan) alan peynir ise olgunlaşmanın 270. gününde bidon tulum peyniri olmuştur. Görünüm yönünden ise en beğenilen peynir (5 üzerinden 4,19) olgunlaşmanın 180. gününde bidon tulum peyniri olmuştur.

Sonuç olarak kontrollü koşullar altında geleneksel yöntemle çiğ koyun sütünden üretilen tulum peynirleri 270 gün boyunca keçi derisi ve bidon ambalajlarda olgunlaştırılmıştır. Olgunlaşma boyunca yapılan analizler sonucunda bidon tulum peynirine kıyasla toplam kuru madde, yağ, protein, tuz ve kül miktarlarının deri tulum peynirinde yüksek olduğu görülmüştür. Toplam ortalama serbest yağ asitleri her iki Tulum peynirinde istatistiksel olarak benzer olmasına rağmen trans yağ asidi elaidik asit ve kaproik asit deri tulum peynirinde bidon tulum peynirine kıyasla önemli düzeyde yüksek çıkmıştır. Toplam ortalama serbest amino asit konsantrasyonunun ise bidon tulum peynirinde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Uçucu bileşen analizleri sonucunda deri tulum peynirlerinde toplam uçucu asit ve keton oranlarının; bidon tulum peynirlerinde ise toplam uçucu alkol ve ester oranlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Duyusal değerlendirmeler sonucunda keçi derisinde olgunlaştırılan tulum peynirlerinin daha çok beğenildiği görülmüş olup; bidon ambalajda olgunlaştırılan peynirlerde ise görünümün daha yüksek puan aldığı tespit edilmiştir. Tulum peynirlerinin olgunlaşması sırasında keçi derisine alternatif bir ambalaj materyali olarak bidon ambalajın da kullanılabileceği

görülmüştür. Ancak uzun yıllardır süre gelen ve halen kullanılan deri ambalajda olgunlaştırılan tulum peynirlerinin genel kimyasal kompozisyon, uçucu bileşen dağılımı ve yüksek genel kabul edilebilirlik puanı açısından bidon tulum peynirine kıyasla üstün nitelikler göstermiştir. Fakat trans yağ asidi elaidik asitin deri tulum peynirinde yüksekliği beslenme fizyoloji açısından tek olumsuzluk olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Albenzio, M., Corbo, M. R., Rehman, S. U., Fox, P. F., De Angelis, M., Corsetti, A., Sevi, A., Gobbetti, 2001. Microbiological and biochemical characteristics of Canestrato Pugliese cheese made from raw milk, pasteurized milk or by heating the curd in hot whey. **International Journal of Food Microbiology**, 67: 35–48.
- Ameros, G., Valdivielso, I., Virto, M., Salazar, A., Vera, R., Aguilar, C., de Renobales, M., Barron, L. J. R., 2013. Lipid and volatile fractions of hard and semi-hard farmhouse sheep milk cheeses from Chile. **Dairy Science & Technology**, 93: 83-98.
- Anifantakis, E. M. ve Kandarakis, J. G., 1980. Contribution to the study of the composition of goats' milk. **Milchwissenschaft**, 35: 617-619.
- AOAC, 1995. **Official Methods of Analysis**, vol. II., 16th ed. AOAC International, Arlington, VA.
- AOAC, 2003. **Official Methods of Analysis**. AOAC International: Washington, DC.
- Arora, G., Cormier, F., Lee, B., 1995. Analysis of Odor-Active Volatiles in Cheddar Cheese Headspace by Multidimensional GC/MS/Sniffing. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 43: 748-752.
- Barbieri, G., Bolzoni, L., Careri, M., Mangia, A., Parolari, G., Spagnoli, S. ve Virgili, R., 1994. Study of the Volatile Fraction of Parmesan Cheese. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 42: 1170-1176.
- Barron, L. J. R., Redondo, Y., Aramburu, M., Gil, P., Perez-Elertondo, F. J., Albisu, M., Najera, A. I., de Renobales, M., Fernandez-Garcia, E., 2007. Volatile composition and sensory properties of industrially produced Idiazabal cheese. **International Dairy Journal**, 17: 1401–1414.
- Barron, L. J. R., Redondo, Y., Flanagan, C. E., Perez-Elortondo, F. J., Albisu, M., Najera, A. I., Renobales, M., Fernandez-Garcia, E., 2005. Comparison of the volatile composition and sensory characteristics of Spanish PDO cheeses manufactured from ewes' raw milk and animal rennet. **International Dairy Journal**, 15: 371–382.
- Bassette, R., Turner, M. E., Ward, G., 1966. Volatile Compounds in Blood, Milk, and Urine of Cows Fed Silage-Grain, Bromegrass Pasture, and Hay-Grain Test Meals. **Journal of Dairy Science**, 49: 811-815.
- Beaulieu, J. C. ve Lea, J. M., 2006. Characterization and semiquantitative analysis of volatiles in seedless watermelon varieties using solid-phase microextraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54: 7789–7793.
- Bergamini, C. V., Hynes, E. R., Palma, S. B., Sabbag, N. G., Zalazar, C. A., 2009. Proteolytic activity of three probiotic strains in semi-hard cheese as single and mixed cultures: *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus paracasei* and *Bifidobacterium lactis*. **International Dairy Journal**, 19: 467–475.
- Bergamini, C. V., Wolf, I. V., Perotti, M. C., Zalazar, C. A., 2010. Characterisation of biochemical changes during ripening in Argentinean sheep cheeses. **Small Ruminant Research**, 94: 79-89.

- Bills, D. D., Morgan, M. E., Libbey, L. M., Day, E. A., 1965. Identification of compounds responsible for fruity flavor defect of experimental Cheddar cheeses. **Journal of Dairy Science**, 48, 1168–1173.
- Bodyfelt, F. W., Tobias, J., Trout, G. M., 1988. **The Sensory Evaluation of Dairy Products**. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Bontinis, T. G., Mallatou, H., Pappa, E. C., Massouras, T., Alichanidis, E., 2012. Study of proteolysis, lipolysis and volatile profile of a traditional Greek goat cheese (Xinotyri) during ripening. **Small Ruminant Research**, 105: 193–201.
- Bustamante, M. A., Virto, M., Aramburu, M., Barron, L. J. R., Perez-Elertondo, F. J., Albisu, M., de Renobales, M., 2003. Lamb rennet paste in ovine cheese (Idiazabal) manufacture. Proteolysis and relationship between analytical and sensory parameters. **International Dairy Journal**, 13: 547–557.
- Buffa, M., Guamis, B., Pavlia, M., Trujillo, A. J., 2001. Lipolysis in cheese made from raw, pasteurized or high-pressure-treated goats' milk. **International Dairy Journal**, 11, 175–179.
- Buttery, R. G., Guadagni, D. G., Ling, L. C., Seifert, R. M., Lipton, W., 1976. Additional Volatile Components of Cabbage, Broccoli, and Cauliflower. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 24: 829–832.
- Cakir, Y., Cakmakci, S., Hayaloglu, A. A., 2016. The effect of addition of black cumin (*Nigella sativa* L.) and ripening period on proteolysis, sensory properties and volatile profiles of Erzincan Tulum (S, avak) cheese made from raw Akkaraman sheep's milk. **Small Ruminant Research**, 134: 65–73.
- Carbonell, M., Nunez, M., Fernandez-Garcia, E., 2002. Seasonal variation of volatile compounds in ewe raw milk La Serena cheese. **EDP Sciences**, 82: 699–711.
- Carcoba, R., Delgado, T., Rodriguez, A., 2000. Comparative performance of a mixed strain starter in cow's milk, ewe's milk and mixtures of these milks. **Eur Food Res Technol**, 211: 141–146.
- Centeno, C. A., Fernandez-Garcia, E., Gaya, P., Tomillo, J., Medina, M., Nunez, M., 2004. Volatile compounds in cheeses made from raw ewes' milk ripened with a lactic culture. **Journal of Dairy Research**, 71: 380–384.
- Chamba, J. F. ve Perreard, E., 2002. Contribution of propionibacteria to lipolysis of Emmental cheese. **Lait**, 82: 33–44.
- Chipley, J. R., (1993). Sodium benzoate and benzoic acid. In *Antimicrobials in Foods*, 2nd edition, ed. P. M. Davidson & A. L. Branen. Marcel Dekker, New York, NY, USA, pp. 1–48.
- Cogan T. M. ve Jordan K. N., 1994. Metabolism of *Leuconostoc* bacteria. **Journal of Dairy Science**, 77: 2704–2717.
- Collins, Y. F., McSweeney, P. L. H., Wilkinson, M. G., 2003. Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge. **International Dairy Journal**, 13: 841–866.
- Cruz-Rojas, M., A., Martinez-Valladares, M., Alvarez-Sanchez, M., A., Rojas-Vazquez, F., A., 2012. Effect of infection with *Teladorsagia circumcincta* on milk production and composition in Assaf dairy sheep. **Veterinary Parasitology**, 185: 194–200.

- Curioni, P. M. G. ve Bosset, J. O., 2002. Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry. **International Dairy Journal**, 12: 959-984.
- De la Fuente, M. A., Fontecha, J., Juarez, M., 1993. Fatty acid composition of the triglyceride and free fatty acid fractions in different cows, ewes and goats milk cheeses. **Z Lebensm Unters Forsch**, 196: 155-158.
- Deeth, H. C., Fitz-Gerald, C. H., Snow, A. J., 1983. A gas chromatographic method for the quantitative determination of free fatty acids in milk and milk products. New Zealand. **Journal Dairy Science and Techn.**, 18: 13-20.
- Delgado, F. J., Gonzalez-Crespo, J., Cava, R., Garcia-Parra, J., Ramirez, R., 2010. Characterisation by SPME-GC-MS of the volatile profile of a Spanish soft cheese P.D.O. Torta del Casar during ripening. **Food Chemistry**, 118: 182-189.
- Di Cagno, R., Banks, J., Sheehan, L., Fox, P. F., Brechany, E. Y., Corsetti, A., Gobbetti, B., 2003. Comparison of the microbiological, compositional, biochemical, volatile profile and sensory characteristics of three Italian PDO ewes' milk cheeses. **International Dairy Journal**, 13: 961-972.
- Dudley, E. G. ve Steele, J. L., 2005. Succinate production and citrate catabolism by Cheddar cheese nonstarter lactobacilli. **Journal of Applied Microbiology**, 98, 14-23.
- Engels, W. J. M., Dekker, R., Jong, C., Neeter, R., Visser, S., 1997. A Comparative Study of Volatile Compounds in the Water-soluble Fraction of Various Types of Ripened Cheese. **International Dairy Journal**, 7: 255-263.
- FAO, 2013. **Food and Agriculture Organization Statistical Database (FaoStat)**. URL: <http://faostat.fao.org/> Erişim tarihi: 08.11.2016.
- Fernandez-Garcia, E., Carbonell, M., Calzada, J., Nunez, M., 2006. Seasonal variation of the free fatty acids contents of Spanish ovine milk cheeses protected by a designation of origin: A comparative study. **International Dairy Journal**, 16: 252-261.
- Fernandez-Garcia, E., Carbonell, M., Nunez, M., 2002. Volatile fraction and sensory characteristics of Manchego cheese. 1. Comparison of raw and pasteurized milk cheese. **Journal of Dairy Research**, 69: 579-593.
- Fernandez-Garcia, E., Carbonell, M., Gaya, P., Nunez, M., 2004a. Evolution of the volatile components of ewes raw milk Zamorano cheese. Seasonal variation. **International Dairy Journal**, 14: 701-711.
- Fernandez-Garcia, E., Gaya, P., Medina, M., Nunez, M., 2004b. Evolution of the volatile components of raw ewes' milk Castellano cheese: seasonal variation. **International Dairy Journal**, 14: 39-46.
- Frank, D., Owen, C., Patterson, J., 2004. Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, 37: 139-154.
- Garde, S., Avila, M., Gaya, P., Arias, R., Nunez, M., 2012. Sugars and organic acids in raw and pasteurized milk Manchego cheeses with different degrees of late blowing defect. **International Dairy Journal**, 25: 87-91.

- Garmiene, G., Salomskiene, J., Jasutiene, I., Macioniene, I., Miliauskiene, I., 2010. Production of benzoic acid by lactic acidbacteria from *Lactobacillus*, *Lactococcus* and *Streptococcus* genera in milk. **Milchwissenschaft – Milk Science International**, 65: 295–298.
- Gerchev, G., Mihaylova, G., Tsochev, I., 2005. Amino acid composition of milk from Tsigai and Karakachanska sheep breeds reared in the central balkab mountains region. **Biotechnology in Animal Husbandry**, 21: 111-115.
- Gil, P. F., Conde, S., Albisu, M., Perez-Elortondo, F. J., Etayo, I., Virto, M., de Renobales, M., 2007. Hygienic quality of ewes' milk cheeses manufactured with artisan-produced lamb rennet pastes. **Journal of Dairy Research**, 74: 329-335.
- Gomez-Ruiz, J. A., Ballesteros, C., Gonzalez Vinas, M. A., Cabezas, L., Martinez-Castro, I., 2002. Relationships between volatile compounds and odour in Manchego cheese: comparison between artisanal and industrial cheeses at different ripening times. **EDP Sciences**, 82: 613-628.
- Gordon, D. T. ve Morgan, M. E., 1972. Principal Volatile Compounds in Feed Flavored Milk. **Journal of Dairy Science**, 55: 905-911.
- Gripon, J.C., Monnet, V., Lamberet, G., Desmazeaud, M. J. 1991. Microbial enzymes in cheese ripening. In P. F. Fox (Ed.), **Food enzymes**, 131–168. London: Elsevier Applied Science.
- Güler, Z. ve Uraz, T. 2003. Proteolytic and lipolytic composition of Tulum cheese. **Milchwissenschaft**, 58: 502-505.
- Güler, Z., 2005. Quantification of free fatty acids and flavor characteristics of kasar cheeses. **Journal of Food Lipids**, 12: 209-221.
- Güler, Z., 2007. Changes in salted yoghurt during storage. **International Journal of Food Science and Technology**, 42: 235-245.
- Güler, Z., 2014. Profiles of Organic Acid and Volatile Compounds in Acid-Type Cheeses Containing Herbs and Spices (Surk Cheese). **International Journal of Food Properties**, 17: 1379–1392.
- Gürsoy Balcı, A. C., 2008. **Farklı kültür kullanılarak koyun, keçi sütleri ve bunların karışımından üretilen yoğurtların depolama sırasında uçucu bileşenler ve serbest yağ asitlerinde meydana gelen değişimler**. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, 31 s, Hatay.
- Hayaloglu, A. A., Cakmakci, S., Brechany, E. Y., Deegan, K. C., McSweeney, P. L. H., 2007. Microbiology, Biochemistry, and Volatile Composition of Tulum Cheese Ripened in Goat's Skin or Plastic Bags. **Journal of Dairy Science**, 90: 1102-1121.
- Hayaloglu, A. A., Fox, P. F., Guven, M., Cakmakci, S., 2007. Cheeses of Turkey: 1. Varieties ripened in goat-skin bags. **Lait**, 87: 79–95.
- Hernandez, I., Barron, L. J. R., Virto, M., Perez-Elortondo, F. J., Flanagan, C., Rozas, U., Najera, A. I., Albisu, M., Vicente, M. S., de Renobales, M., 2009. Lipolysis, proteolysis and sensory properties of ewe's raw milk cheese (Idiazabal) made with lipase addition. **Food Chemistry**, 116: 158–166.

- Iammarino, M., Di Taranto, A., Palermo, C., Muscarella, M., 2011. Survey of benzoic acid in cheeses: contribution to the estimation of an admissible maximum limit. **Food Additives and Contaminants**, 4: 231-237.
- IDF, 1993. **Milk determination of nitrogen content**. Standard no. 20B. International Dairy Federation, Brussels, Belgium.
- Irigoyen, A., Ortigosa, M., Juansaras, I., Oneca, M., Torre, P., 2007. Influence of an adjunct culture of *Lactobacillus* on the free amino acids and volatile compounds in a Roncal-type ewe's milk cheese. **Food Chemistry**, 100: 71–80.
- Izco, J. M., Tormo, M., Jimenez-Flores, R., 2002. Rapid Simultaneous Determination of Organic Acids, Free Amino Acids, and Lactose in Cheese by Capillary Electrophoresis. **Journal of Dairy Science**, 85: 2122-2129.
- Kayalvizhi, N., Anthony, T., Gunasekaran, P., 2008. Characterization of the Predominant Bacteria Associated with Sheep and Goat Skin. **Jalca**, 103: 182-187.
- Kemmer, H., Dehnhard, M., Claus, R., 1997. Screening of indoles in cheese. **Z Lebensm Unters Forsch A**, 205: 433-436.
- Larsen, T. O., 1998. Volatile Flavour Production by *Penicillium caseifulvum*. **International Dairy Journal**, 8: 883-887.
- Leitner, G., Chaffer, M., Caraso, Y., Ezra, E., Kababea, D., Winkler, M., Glickman, A., Saran, A., 2003. Udder infection and milk somatic cell count, NAGase activity and milk composition—fat, protein and lactose—in Israeli-Assaf and Awassi sheep. **Small Ruminant Research**, 49: 157–164.
- Lesic, T., Pleadin, J., Kresic, G., Vahcic, N., Marcov, K., Vrdoljak, M., Frece, J., 2016. Chemical and fatty acid composition of cow and sheep milk cheeses in a lamb skin sack. **Journal of Food Composition and Analysis**, 46: 70–77.
- Little, C. L., Rhoades, J. R., Sagoo, S. K., Harris, J., Greenwood, M., Mithani, V., Grant, K., McLauchlin, J., 2008. Microbiological quality of retail cheeses made from raw, thermized or pasteurized milk in the UK. **Food Microbiology**, 25: 304-312.
- Macedo, A. C. ve Malcata, F. X., 1997. Changes of lactose, lactic acid, and acetic acid contents in Serra cheese during ripening. **Z Lebensm Unters Forsch A**, 204: 453–455.
- Mariaca, R. G., Berger, T. F. H., Gauch, R., Imhof, M. I., Jeangros, B., Bosset, J. O., 1997. Occurrence of Volatile Mono- and Sesquiterpenoids in Highland and Lowland Plant Species as Possible Precursors for Flavor Compounds in Milk and Dairy Products. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 45: 4423-4434.
- Marilley, L. ve Casey, M. G., 2004. Flavours of cheese products: metabolic pathways, analytical tools and identification of producing strains. **International Journal of Food Microbiology**, 90: 139-159.
- Masoud, W., Vogensen, F. K., Lillevang, S., Abu Al-Soud, W., Sorensen, S. J., Jakobsen, M., 2012. The fate of indigenous microbiota, starter cultures, *Escherichia coli*, *Listeria innocua* and *Staphylococcus aureus* in Danish raw milk and cheeses determined by pyrosequencing and quantitative real time (qRT)-PCR. **International Journal of Food Microbiology**, 153: 192-202.

- McSweeney, P. L. H., 2004. Biochemistry of cheese ripening. **International Journal of Dairy Technology**, 57: 127-144.
- McSweeney, P. L. H. ve Sousa, M. J., 2000. Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening: A review. **Lait**, 80: 293-324.
- Molimard, P. ve Spinnler, H. E., 1996. Compounds Involved in the Flavor of Surface Mold-Ripened Cheeses: Origins and Properties. **Journal of Dairy Science**, 79:169-184.
- Mosley, E. E., Powell, G. L., Riley, M. B., Jenkins, T. C., 2002. Microbial biohydrogenation of oleic acid to *trans* isomers in vitro. **Journal of Lipid Research**, 43: 290-296.
- Munoz, N., Ortigosa, M., Torre, P., Izco, J. M., 2003. Free amino acids and volatile compounds in an ewe's milk cheese as affected by seasonal and cheese-making plant variations. **Food Chemistry**, 83: 329–338.
- Novatna, L., Kuchtik, J., Sbreveustova, K., Zapletal, D., Flipcbreveik, R., 2009. Effects of Lactation Stage and Parity on Milk Yield, Composition and Properties of Organic Sheep Milk. **Journal of Applied Animal Research**, 36: 71-76.
- Nudda, A., Bencini, R., Mijatovic, S., Pulina, G., 2002. The Yield and Composition of Milk in Sarda, Awassi, and Merino Sheep Milked Unilaterally at Different Frequencies. **Journal of Dairy Science**, 85: 2879-2884.
- Ortigosa, M., Torre, P., Izco, J. M., 2001. Effect of pasteurization of Ewe's milk and use of a native starter culture on the volatile components and sensory characteristics of roncal cheese. **Journal of Dairy Science**, 84: 1320-1330.
- Ozturkoglu-Budak, S., Gursoy, A., Aykas, D.P., Kocak, C., Donmez, S., De-Vries, R.P., Bronll, P.A., 2016. Volatile compound profiling of Turkish Divle Cave cheese during production and ripening. **Journal of Dairy Science**, 99: 5120-5131.
- Pare, P. W. ve Tumlinson, J. H., 1999. Plant Volatiles as a Defense against Insect Herbivores. **Plant Physiology**, 121: 325-331.
- Park, Y. W., 2009. Bioactive components of goat milk In: Park Y. W. Editor Bioactive Components in Milk and Dairy Products. Wiley-Blackwell, England: pp. 43-82.
- Park, Y. W., Juarez, M., Ramos, M. and Haenlein, G. F. W., 2007. Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. **Small Ruminant Research**, 68: 88-113.
- Poveda, J. M., Cabezas, L, McSweeney, P. L. H., 2004. Free amino acid content of Manchego cheese manufactured with different starter cultures and changes throughout ripening. **Food Chemistry**, 84: 213–218.
- Rafiq, S., Huma, N., Pasha, I., Sameen, A., Mukhtar, A., Khan, M. I., 2016. Chemical Composition, Nitrogen Fractions and Amino Acids Profile of Milk from Different Animal Species. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**.
- Ramos, M. ve Juarez, M., 2003. Sheep milk. In: Roginski, H., Fuquay, J.W., Fox, P.F. (Eds.), **Encyclopedia of Dairy Sciences**, Academic Press, Amsterdam, The Netherlands, 4: 2539–2545.

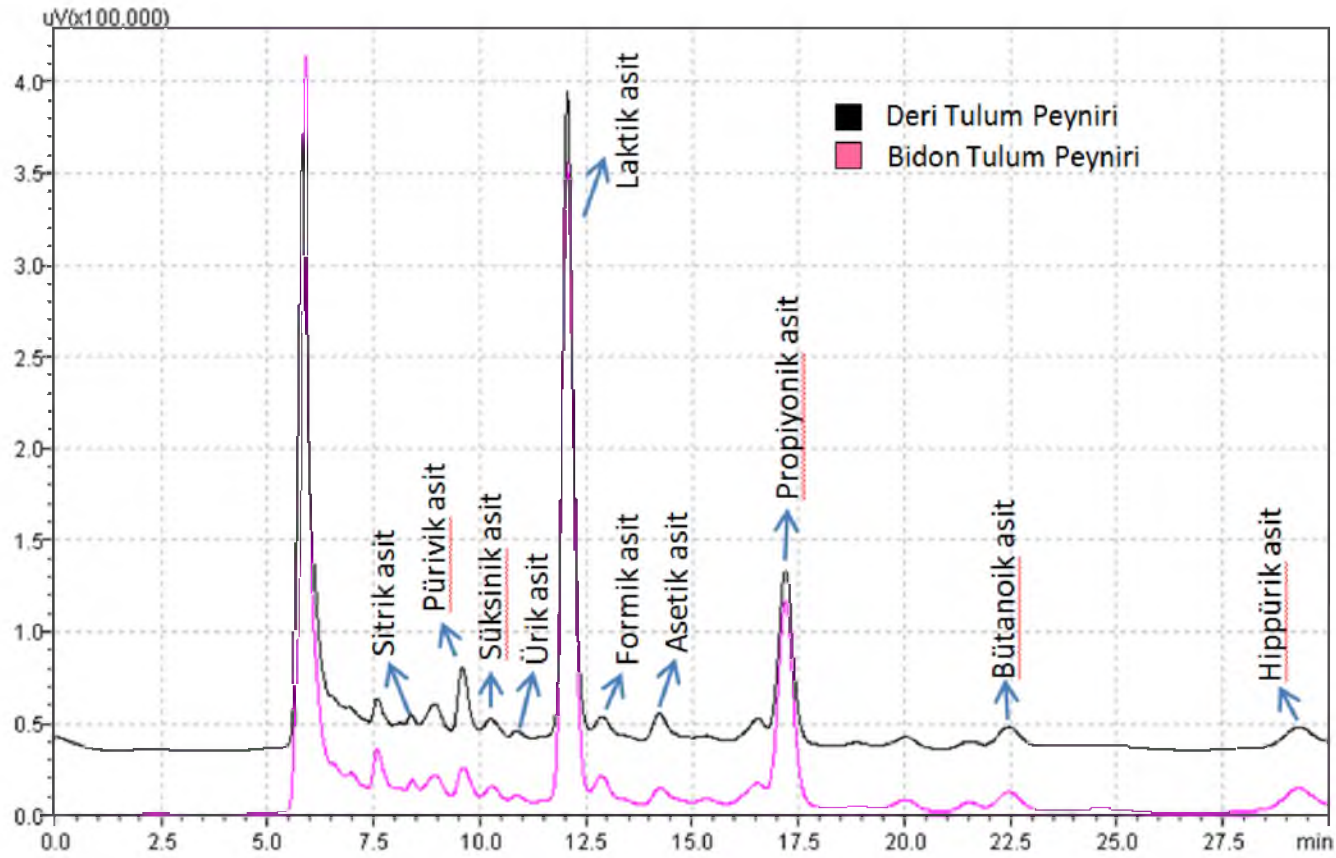
- Raynal-Ljutovac, K., Lagriffoul, G., Paccard, P., Guillet, I., Chilliard, Y., 2008. Composition of goat and sheep milk products: An update. **Small Ruminant Research**, 79: 57–72.
- Ryser, E. T. 2007. Incidence and behavior of *Listeria monocytogenes* in cheese and other fermented dairy products. In E. T. Ryser, & E. H. Marth (Eds.), **Listeria, listeriosis and food safety**, 3: 405-502.
- Sable, S. ve Cottencau, G., 1999. Current Knowledge of Soft Cheeses Flavor and Related Compounds. **Journal Agriculture Food Chemistry**, 47: 4825-4836.
- Sieber, R., Buetikofer, U., Bosset, J. O., 1995. Review. Benzoic Acid as a Natural Compound In Cultured Dairy Products and Cheese. **International Dairy Journal**, 5(3): 227-246.
- Skeie, S., Kieronczyk, A., Naess, R. M., Qstlie, M., 2008. *Lactobacillus* adjuncts in cheese: Their influence on the degradation of citrate and serine during ripening of a washed curd cheese. **International Dairy Journal**, 18: 158–168.
- Stelios, K., Stamou, P., Massouras, T., 2007. Comparison of The Characteristics of Set Type Yoghurt Made From Ovine Milk of Different Fat Content. **International Journal of Food Science and Technology**, 42: 1019-1028.
- Şekerli, Y. E., 2013. **Farklı Sıcaklık Normları ve Yoğurt Kültürleri Uygulanan Sütlerden Üretilen Yoğurtlarda Kimyasal Niteliklerin Belirlenmesi**. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, 31 s, Hatay.
- Thierry, A., Maillard, M. B., Richoux, R., Kerjean, J. R., Lortal, S., 2005. *Propionibacterium freudenreichii* strains quantitatively affect production of volatile compounds in Swiss cheese. **Lait**, 85: 57–74.
- Tofalo, R., Schirone, M., Fasoli, G., Perpetuini, G., Patrignani, F., Manetta, A., C., Lanciotti, R., Corsetti, A., Martino, G., Suzzi, G., 2015. Influence of pig rennet on proteolysis, organic acids content and microbiota of Pecorino di Farindola, a traditional Italian ewe's raw milk cheese. **Food Chemistry**, 175: 121-127.
- TSE, 1995. Beyaz peynir standardı. TS 591. **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara, Türkiye.
- TSE, 2001. Peynir ve eritme peynir ürünleri- klorür miktarı tayini- potansiyometrik titrasyon metodu. TS 4708. **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara, Türkiye.
- Tudor Kalit, M., Kalit, S., Havranek, J., 2010. An overview of researches on cheeses ripening in animal skin. **Mljekarstvo**, 60: 149-155.
- Tudor Kalit, M., Kalit, S., Havranek, J., Kaic', M., Vrdoljak, M., 2009. Tehnologija proizvodnje i kvaliteta sira iz mis'ine. In: Proceedings of the 44th Croatian and 4th International Symposium on Agriculture, Faculty of Agriculture Osijek and Faculty of Agronomy Zagreb, Opatija, Croatia, p. 238.
- TÜİK, 2016. **Süt ve Süt Ürünleri Üretimi İstatistikleri, Türkiye İstatistik Kurumu**. URL: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/> Erişim tarihi: 08.11.2016.
- Urbach, G., 1995. Contribution of Lactic Acid Bacteria to Flavour Compound Formation in Dairy Products. **International Dairy Journal**, 5: 877-903.
- Urgeghe, P. P., Piga, C., Addis, M., Di Salvo, R., Piredda, G., Scintu, M. F., Wolf, I. V., Sanna, G., 2012. SPME/GC-MS Characterization of the Volatile Fraction of

- an Italian PDO Sheep Cheese to Prevalent Lypolitic Ripening: the Case of Fiore Sardo. **Food Analytical Methods**, 5: 723–730.
- Valdivielso, I., Albisu, M., de Renobales, M., Barron, L. J. R., 2016. Changes in the volatile composition and sensory properties of cheeses made with milk from commercial sheep flocks managed indoors, part-time grazing in valley, and extensive mountain grazing. **International Dairy Journal**, 53: 29-36.
- Vasta, V., D'Alessandro, A. G., Priolo, A., Petrotos, K., Martemucci, G., 2012. Volatile compound profile of ewe's milk and meat of their suckling lambs in relation to pasture vs. indoor feeding system. **Small Ruminant Research**, 105: 16-21.
- Velez, M. A., Perotti, M. C., Wolf, I. V., Hynes, E. R., Zalazar, C. A., 2010. Influence of milk pretreatment on production of free fatty acids and volatile compounds in hard cheeses: Heat treatment and mechanical agitation. **Journal of Dairy Science**, 93: 4545-4554.
- Verger, R., 1997. 'Interfacial activation' of lipases: facts and artifacts. **Tibtech Journal**, 15: 32-38.
- Verzera, A., Concurso, C., Ziino, M., Romeo, V., Todaro, M., Conte, F., Dima, G., 2010. Free fatty acids and other volatile compounds for the characterisation of "Vastedda della valle del Belice" cheese. **Journal of Food**, 83: 237-243.
- Vicente, M. S., Ibanez, F. C., Barcina, Y., Barron Y. J. R., 2001. Changes in the free amino acid content during ripening of Idiazabal cheese: influence of starter and rennet type. **Food Chemistry**, 72: 309-317.
- Walstra, P., Wouters, J. T. M., Geurts, T. J., 2006. **Dairy Science and Technology**. Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York.
- Wolf, I. V., Perotti, M. C., Bernal, S. M., Zalazar, C. A., 2010. Study of the chemical composition, proteolysis, lipolysis and volatile compounds profile of commercial Reggianito Argentino cheese: Characterization of Reggianito Argentino cheese. **Food Research International**, 43: 1204–1211.
- Zabaleta, L., Gourrat, K., Barron, L. J. R., Albisu, M., Guichard, E., 2016. Identification of odour-active compounds in ewes' raw milk commercial cheeses with sensory defects. **International Dairy Journal**, 58: 23-30.
- Zhang, R. H., Mustafa, A. F., Ng-Kwai-Hang, K. F., Zhao, X., 2006. Effects of freezing on composition and fatty acid profiles of sheep milk and cheese. **Small Ruminant Research**, 64: 203–210.

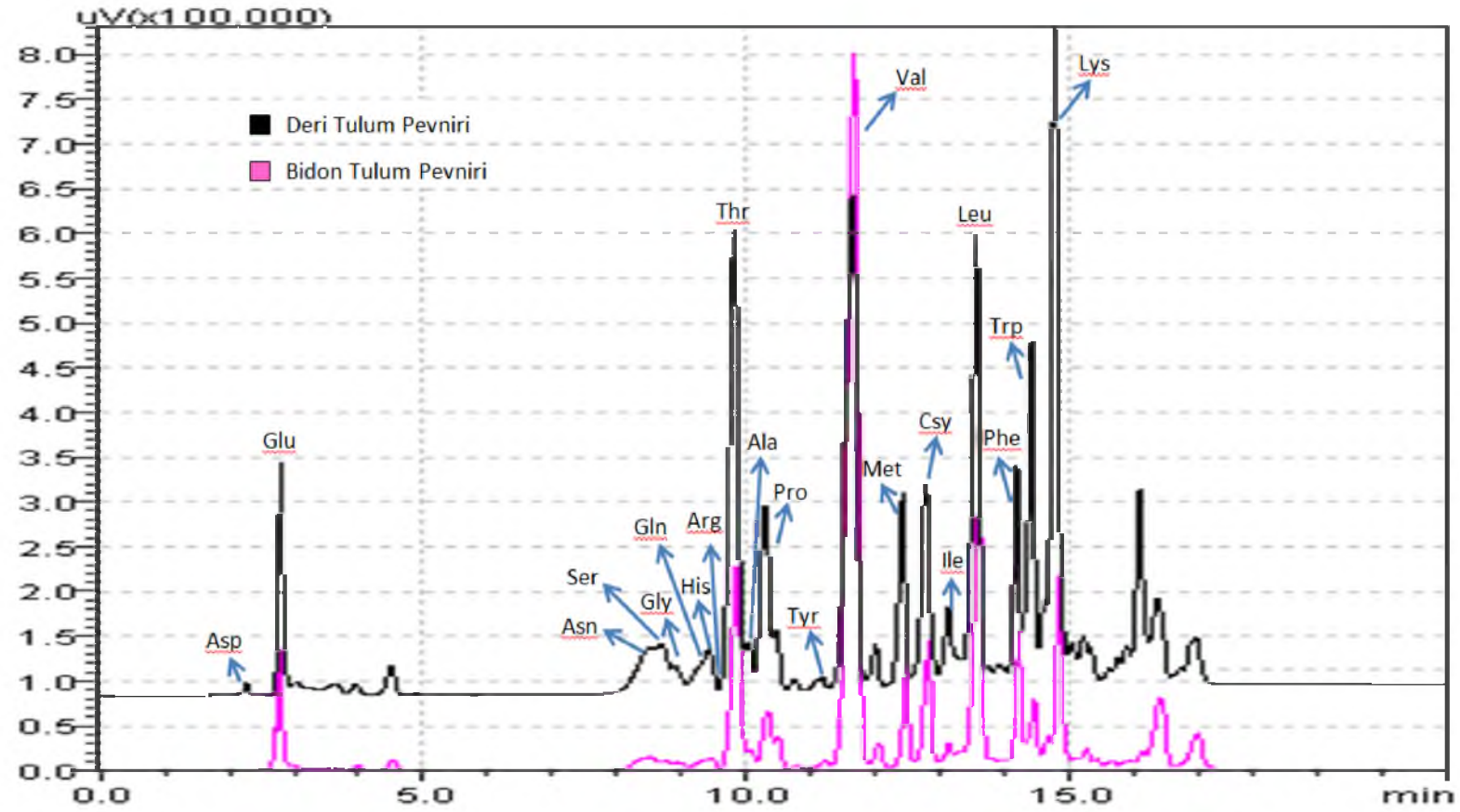
ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Karaman’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Karaman’da tamamladım. 2007 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandım ve 2011 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladım.

Ek 1. Tulum peynirlerinde organik asitlere ait kromatogram

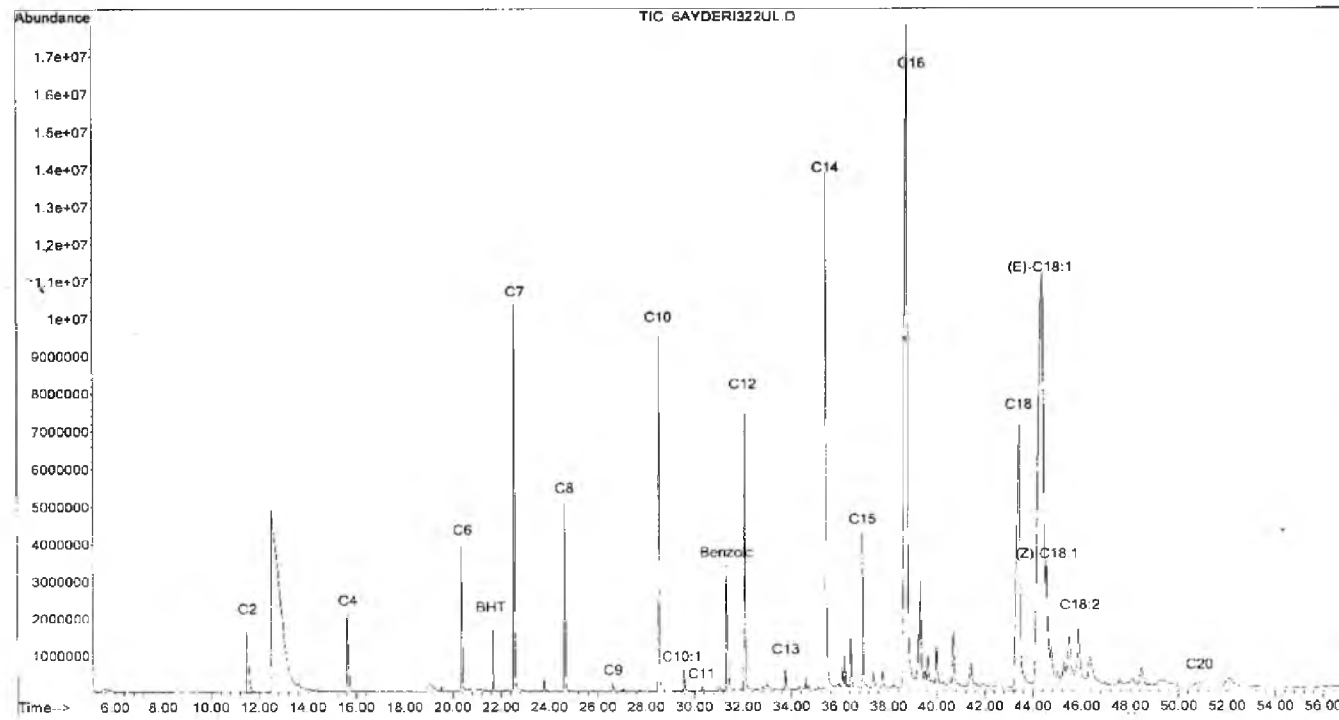


Ek 2. Tulum peynirlerinde serbest amino asitlere ait kromatogram



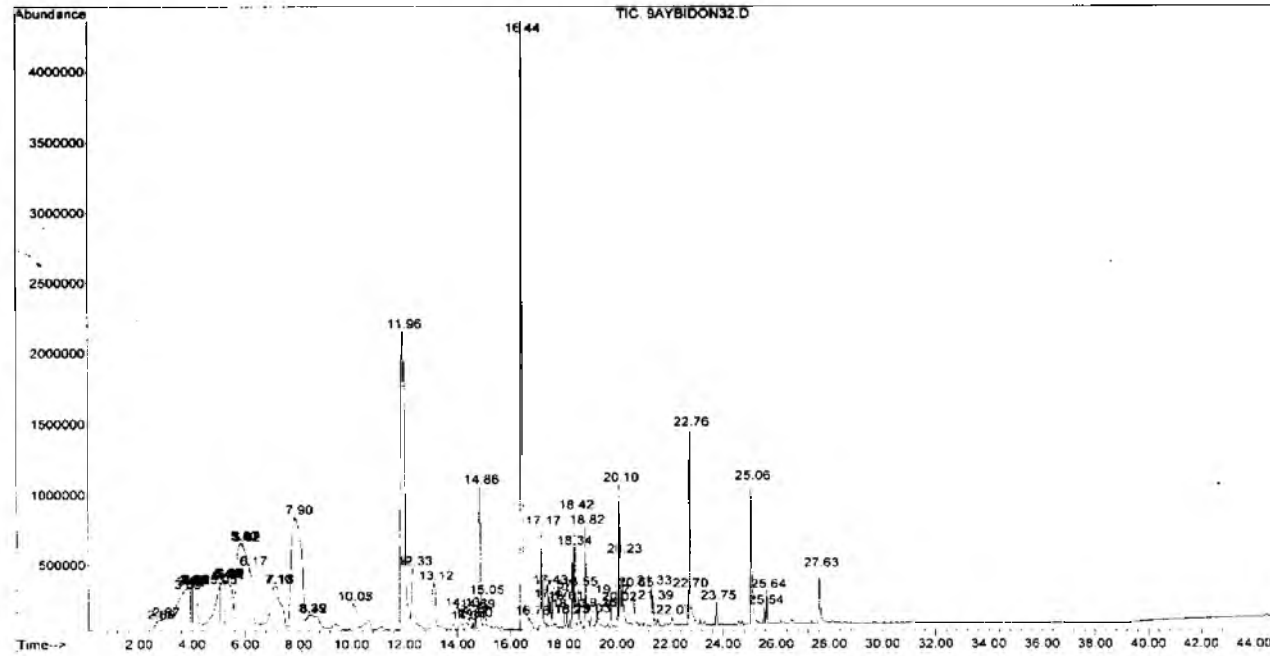
Ek 3. Tulum peyirinde serbest yağ asitlerine ait kromatogram

File :C:\MSDCHEM\1\DATA\ALIPPA\6AYDERI322UL.D
Operator : ZEHRA 2uL
Acquired : 24 Jan 2013 10:47 using AcqMethod FREE FATTY .M
Instrument : Instrument #1
Sample Name: 6AYDERI322UL
Misc Info :
Vial Number: 3



Ek 4. Tulum peynirinde uçucu bileşenlere ait kromatogram

File : C:\MSDCHEM\1\DATA\ALITEZ\9AYBIDON32.D
Operator :
Acquired : 1 May 2013 13:23 using AcqMethod KOYUN SUT PEYNIR.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name :
Misc Info :
Vial Number: 1



Alıkonma sürelerine göre bileşen isimleri Çizelge 4.11,12,13,14,15,16,17,18'de verilmiştir.

Ek 5. Tulum peynirlerine ait duyuşal değerlendirme formu

Ad :

Tarih:

Soyad :

Genel Nitelikler

Görünüm	Mükemmel (5) yada azalan değerler	
Kıvam	Kusursuz (5) yada azalan değerler	
Tat ve Koku	Kendine özgü (5) yada azalan değerler	

Görünüm Nitelikleri

	Yok (0)	Çok az (1)	Orta (2)	Yoğun (3)
Kirli				
Donuk Renk				
Sarı Renk				
Lekeli				
Küflü				
Kıllı				

Kıvam

	Çok Yumuşak (0)	Yumuşak (1)	Orta Sert (2)	Çok Sert (3)
Sertlik				
Ufalanabilirlik				

Tat ve Koku

	Yok (0)	Çok az (1)	Orta (2)	Yoğun (3)
Yavan				
Pişmiş				
Yemimsi				
Mayamsı				
Meyvemsı				
Ekşi (Yoğurt Ekşiliği)				
Aşırı Tuzlu				
Acı Tat				
Süt Yağı Acılığı				
Hoş a Gitmeyen				
Küfümsü				

Ek 5. (Devam) Tulum peynirlerine ait duysal değerlendirme formu

Ürünün Genel Olarak Kabul Edilebilirliğini Değerlendiriniz		
9		Çok İyi
8		
7		İyi
6		
5		Orta
4		
3		Zayıf
2		
1		Çok Kötü

Lütfen Ürün Hakkındaki Düşüncelerinizi Yazınız: