

GIDALARDA pH ve TOPLAM ASİTLİK TAYİNİ

Gıdalarda tabii olarak birçok organik asit bulunmaktadır. Bunlar, ya tabii olarak yani yapısal bir bileşik halinde gıdada bulunur ya da fermantasyon yoluyla oluşurlar. Gıdalardaki organik asitler, bazı gıdaların Tat-aroma, renk parlaklığı, stabilite ve kalitesinin korunmasında önemli bir rol oynayabilir. Örneğin, narenciye ve domates türü bazı meyve ve sebzeler ile turşu, sirke ve benzeri gıdalar, önemli oranlarda organik asit ihtiva edebilirler. İnorganik asitler ise gıdalarda ya hiç bulunmaz ya da çok çok az miktarlarda bulunabilirler. Genel olarak asitler gıdalarda tampon sistem, koruyucu, mineral şelat ajanı, pektin oluşumu, köpük giderici, protein koagülatörü (peynir) antikristalizasyon ve asidik tat aroma katmak amacıyla dışarıdan ilave edildiği gibi bazen fermantasyon yoluyla gıda içerisinde oluşumuna da izin verilir. Örneğin, kısa zincirli yağ asitleri (bütirik asit vb), fazla miktarda istenmeyen aromayı temsil ederken az miktarda olursa da tipik tereyağı ve peynir aromasının oluşumunda rol alır.

Gıda katkı maddesi olarak çok sayıda organik asit kullanılmaktadır; asetik, laktik, sitrik, malik, süksinik, fumarik, sorbik, benzoik, propiyonik ve tartarik asit en yaygın gıda asitleridir. Fosforik asit (H_3PO_4) ise, gıda katkı maddesi olarak kullanılabilen yegane mineral asididir ve gazlı veya karbonatlı içeceklerin hazırlanmasında kullanılır. Yine bazı alkali bileşikler de gıda işletmelerinde çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Örneğin, pH ayarlayıcı ($NaOH$, Na_2HPO_4), CO_2 oluşumu (NH_4HCO_3), renk ve flavor geliştirici, hayvansal yağlarda ağartıcı, protein çözücü (soya fasulyesi), acılık giderici (zeytin), kabuk soyma (domates), su tutma, emülsiyon ve jel oluşumu, hatta temizlik ajanları olarak birçok alkali bileşiği, gıda işleme sanayiinin değişik aşamalarında kullanılmaktadır.

Gıdalarda Asitlik Tayini Yapılmasının Nedenleri

Gıdalarda pek çok sebeple genel veya özel asitlik tayinleri yapılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir;

- Meyve ve sebzelerde asitlik tayini ile olgunluk derecesi belirlenebilir.
- Asitlerin gıdalarda renk, tat, aroma ve tekstür oluşumu üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla asitlik tayini yapılır. (Örneğin, et, süt, meyve, sebze ve ürünleri).
- Gıda proteinlerinin fonksiyonel özellik ve davranışlarını tayin etmek amacıyla asitlik tayini yapılır.
- Bazı gıda maddelerinin depolanmaya dayanıklılıklarını belirlemek maksadıyla asitlik tayinleri yapılabilir. Örneğin, turşu ve sucuğun depolanmaya dayanıklılığı, pH'larının düşük olması nedeniyledir.
- Bazı gıda maddelerinde uygulanabilecek sterilizasyon ve pastörizasyon sıcaklık derecelerini belirlemek amacıyla asitlik tespiti yapılır. Mesela; pH'sı 5.8 in altına düşmüş sütte pastörizasyon yapılamaz. Ayrıca, konserveleme işleminde asitlik derecesinin artışı ile sıcaklık derecesi ve süresi düşer.

- Bazı gıdalarda proteinlerin ekstraksiyon ve denatürasyon derecelerinin belirlenmesi amacıyla asitlik tayini yapılır. Çünkü proteinlerin hangi pH aralığında çöktüğü ve çözüldüğü bilirse, asitlik bu pH aralığına ayarlanabilir.
- Yine bazı fermente gıdalarda fermantasyon limitlerinin belirlenmesi amacıyla asitlik tayini yapılır.
- Bazı gıda maddelerinin standartlara uygunluğu, asitlik tayini ile tescil edilir. Mesela, şaraplarda asitliğin %0.1' den fazla olması istenmez. Aynı şekilde bitkisel ve hayvansal yağlarda, serbest asitlerin oranının %1' den fazla, turşularda ise %1' den az ve %2' den fazla olması istenmez. Yine, et, süt ve bunların bazı ürünlerinde asitlik miktarı çok önemlidir.
- Salça, jöle ve reçel gibi ürünlerin üretiminde asit miktarı, bunların tekstür ve yapısı açısından önemlidir. Aynı şekilde peynir, sucuk, salam ve sosis imalinde pH büyük önem taşır. Örneğin, sosis ve salam üretiminde, başlangıçta bu ürünlerde su ve yağ bağlama kapasitesini artırmak ve emülsiyon kapasitesini yükseltmek amacıyla çeşitli katkı maddeleri kullanılarak pH yükseltilir, sucuğun kuruması esnasında ise pH düşürülmeye çalışılır.
- Bazı gıdalarda bulunan asitlerin çeşidinin belirlenmesi, bunlar için bir kalite kriteri veya indeksi teşkilinde önemlidir.
 - Kahve ve yerfıstığında kavurma ile formik asit oluşumu artar.
 - Elmalarda galakturonik asit oluşumu, küf gelişiminin bir göstergesidir.
 - Asit çeşidinin tayini, meyve ezmeleri ve meyve sularının birbirlerine katılıp katılmadığının belirlenmesinde önemlidir. Örneğin, narenciyede sitrik asit, elmalarda malik asit, üzümde tartarik asit bir gösterge olabilir.
 - Bütirik asit miktarı, tereyağının bozulmuşluğunun bir ölçüsüdür.
 - Tereyağına, bitkisel veya hayvansal yağların katılıp katılmadığı ve yine kalitesi düşük bazı sıvı yağların kaliteli yağlara katılarak yapılan hileler ancak yağ asidi tayinleri ile anlaşılabilir.
 - Aynı şekilde hayvansal ve bitkisel gıdaların birbirine katılıp katılmadığını belirlemek amacıyla yağ asidi tayinleri yapılabilir.

Gıdalarda Asitlik Tayin Yöntemleri

Asitlik tayininde, temel olarak titrasyon asitliğinin belirlenmesi gerekmektedir,

Titrasyon Asitliği Tayini

Sıvı bir gıda veya içecekte titrasyon asitliği tayininin nasıl yapıldığı aşağıda kısaca izah edilmiştir. Titrasyon için çözelti ve indikatör hazırlama gibi bazı ön işlemler tamamlandıktan sonra analize başlanır. Örnek olarak bir meyve suyunda asitlik tayini, şu şekilde yapılabilir;

Berrak bir meyve suyundan 25 ml alınır ve bir erlenmayer'e konularak üzerine de rengin daha da açılması için bir miktar saf su konulur. Daha sonra 0.1 N NaOH,

doldurulmuş bir büretten damla damla erlenmayere baz ilave edilerek fenolftalein eşliğinde titrasyon yapılır. Titrasyonun son noktası, çözeltinin hafif pembe renge dönüşmesi ile belirlenir ve NaOH'den kaç ml sarf edildiği kaydedilerek titrasyon asitliği, aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Asitlik (g/l)} = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot 1000}{M}$$

Burada; V: Titrasyonda harcanan alkali (ml),
N: Alkalinin normalitesi,
E: Meyvedeki hakim organik asidin miliekivalan ağırlığı,
M: Alınan örnek miktarı (ml).

Serbest yağ asitleri tayini: Tanım olarak, gıdalardaki serbest yağ asidi miktarı, 1 gr yağ içerisindeki serbest asitlerin nötrleştirilmesi için gerekli KOH' un mg olarak miktarıdır ve titrasyon metodu ile bulunur. Burada hesaplama, oleik asit cinsinden yapılır.

Örneğin, analiz edilecek yağ örneğinde 5 g civarında tartılır, üzerine 50 ml nötrle edilmış etanol (% 95'lik)+dieter karışımından ilave edilerek karıştırıldıktan sonra fenolftalein eşliğinde 0.1 NaOH veya KOH ile açık pembe renk oluşuncaya ve renk 1 dakika süre ile stabil kalıncaya kadar titre edilir. Harcanan baz miktarı belirlenerek aşağıdaki formülden (oleik asit esas alınarak), hesaplama yapılır.

$$\text{FFA} = \frac{\text{Harcanan NaOH (ml)} \times N \times F \times 28.2}{\text{Örnek Ağırlığı (g)}}$$

N: NaOH' in Normalitesi

F: NaOH' in Faktörü

Başarılı bir asitlik tayini yapabilmek için aşağıdaki hususların dikkate alınması gerekmektedir:

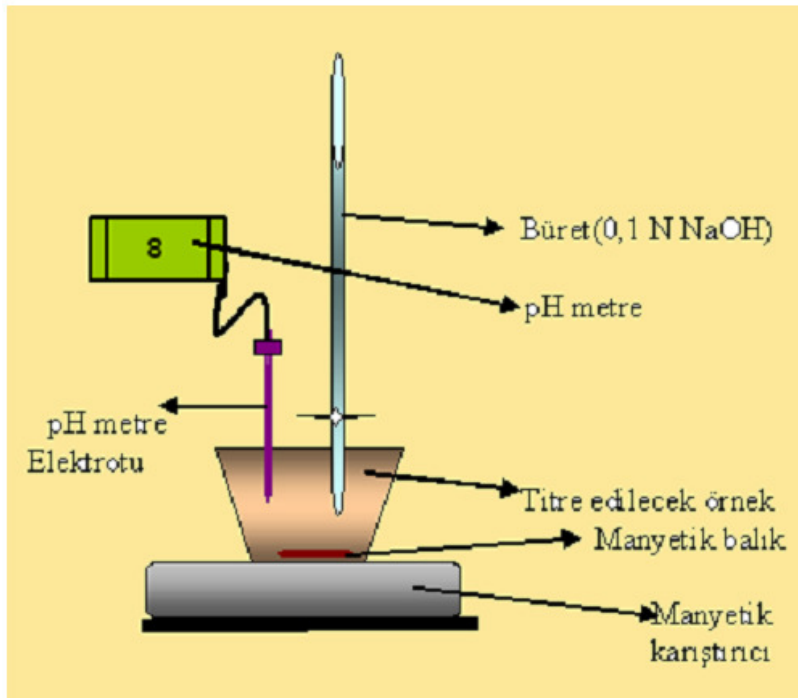
a. Titrasyon asitliği hangi asidin cinsinden belirtilecekse, o asidin miliekivalent miktarlarının dikkate alınması gerekir. Örneğin, 1 ml 1 N NaOH çözeltisini nötrlemek için, 0.090 g laktik asit, 0.064 g sitrik asit, 0.067 g malik asit, 0.075 g tartarik asit gereklidir. Diğer bir anlatımla, 1 N laktik asidin 1 litresinde 90 gr, 1 ml'sinde ise 0.090 g laktik asit vardır.

Asit cinsi	Molekül ağırlığı(gram)	Eş değer gram(ekivalen gram)	Mili ekivalen gram(mEq)
Laktik asit	90	90	0.090
Tartarik asit	150	75	0.075
Malik asit	134	67	0.067
Sitrik asit	192	64	0.064
Asetik asit	60	60	0.060
Oleik asit	282	282	0.282
Sülfürik asit	98	49	0.049
Bütirik asit	88	88	0.088

b. Genel olarak gıdalarda veya meyvelerde asit miktarı düşük olduğundan, titrasyon çözeltilerinin (NaOH, KOH vb) nispeten seyreltik ve çok hassas bir şekilde hazırlanıp, ayarlanması gerekir.

c. Şayet gıdada bulanıklık varsa veya asitlik derecesi yüksekse, örnekte seyreltme yapılmalıdır.

d. Bulanıklık varsa veya indikatörün renginde bir gıda titre edilecekse, son nokta tayini için pH-metreler kullanılmalıdır. Titrasyon bitiş noktası pH= 8.1 olarak alınır yani bu noktaya kadar pH metre ile titre edilir. Zayıf asitlerin, kuvvetli baz titrasyonlarındaki dönüm noktası (son nokta), bu pH derecesinde olmaktadır. Şekilden de anlaşılacağı gibi, bulanık bir örneğin asitlik tayini pH metre eşliğinde yapılmaktadır.



Organik asitler aşağıdaki katsayılardan yararlanılarak birbirlerine çevrilebilirler. Hangi asit cinsinden ifade edilmek isteniyorsa o katsayı ile çarpılır.

Asit cinsi	Tartarik asit	Malik asit	Sitrik asit	Laktik asit	Asetik asit
Tartarik asit	–	0.893	0.853	1.200	0.800
Malik asit	1.119	–	0.955	1.344	0.896
Sitrik asit	1.172	1.047	–	1.407	0.938
Laktik asit	0.833	0.744	0.711	–	0.667
Asetik asit	1.250	1.1167	1.066	1.500	–

Örnek: Toplam asitliği sitrik asit cinsinden 1.41 g/100 ml olan bir örneğin asitliği malik asit cinsinden nedir?

Yanıt: $1.41 \times 1.047 = 1.476$ g/100 ml

Gıdalarda pH Tayini

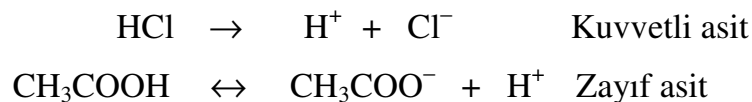
Bir önceki bölümde de anlatıldığı gibi, toplam asitlik yanında gıdalardaki asitliği tanımlamak üzere birde pH kavramı geliştirilmiştir ve çoğu zaman pratik bazı nedenlerle asitlik yerine pH tayini veya ölçümü tercih edilmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi tanım olarak pH: H^+ iyonu konsantrasyonunun negatif logaritmasıdır ve şöyle ifade edilir;

$$pH = -\log [H^+]$$

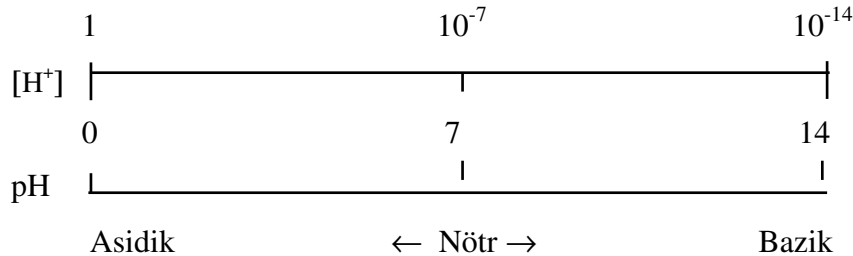
Bu durum, ortamda bulunan H^+ iyonu konsantrasyonu ile ilgilidir ve H^+ iyonu arttıkça asitlik artar ve dolayısı ile de pH düşer, tersinde tersidir yani H^+ iyonu konsantrasyonu azaldıkça da pH artar. $pH + pOH = 14$ 'tir ve saf suda olduğu gibi yani $pH = pOH$ olduğu zaman ise $pH = 7$ (nötr) olarak ifade edilir. Pratik nedenler ve pH üzerine geliştirilen bilimsel değerlendirmeler nedeni ile bir çok gıdada asitlik yerine pH ölçümleri tercih edilir.

pH'sı 7'den çok düşük gıdalara asidik, ve 7'nin çok üzerinde olan gıdalara da bazik gıdalar denilir. pH ve H^+ iyonu konsantrasyonu $[H^+]$ arasındaki ilişki Şekil 7.1'de görüldüğü gibidir.

Ayrıca, H^+ iyonu konsantrasyonu veya dissosiasyon derecesine bağlı olarak asitler, kuvvetli veya zayıf asitler olarak sınıflandırılırlar. Kuvvetli asitler, su içerisinde tamamen çözünen veya ayrışan (dissosiasyon) asitlerdir ve dolayısıyla pH'yı çok düşürürler. Organik asitlerin ise sulu ortamdaki çözünürlükleri oldukça düşüktür, dolayısıyla de zayıf asitler olarak değerlendirilirler. İnorganik asitler eşit konsantrasyonlarda bile organik asitlerden daha düşük pH'ya sahiptirler. Örneğin, 0.1 N HCl asidin pH'ı, 1.1 iken yine 0.1 N asetik asidin pH'ı, 2.9 dur.



Yukarıda da görüldüğü gibi organik asitler, tamamen dissosiyeye olmadıkları için pH oluşumu ve asitlik derecesi açısından büyük bir öneme sahiptirler. Yine gıdalar genellikle asidik karakterdedir, yalnızca istisnai olarak yumurtanın pH'sı 7.5-8.5 civarındadır. Bazı bitkisel ve hayvansal gıda maddelerinin asitlik dereceleri ve pH'sı Çizelge 7.1.a ve 7.1.b' de verilmiştir.



Gıdalarda pH'nın Önemi

Asitlik bölümünde de anlatıldığı gibi bir çok nedenden dolayı pH kavramı gıda bilimi ve teknolojisi açısından çok önemli kabul edilmektedir. Örneğin,

a. Mikroorganizma ve enzimlerin gıdalarda kontrolü veya bunların kullanımı, pH ile ilgilidir. Çünkü, her bir mikroorganizma ve enzim için optimum, minimum ve maksimum çalışma pH' dereceleri bulunmaktadır. Özellikle fermantasyon teknolojisinde pH uygulama ve ayarlamaları çok önemlidir.

b. Pastörizasyon, sterilizasyon ve diğer kimyasal maddeler, ışınlama teknikleri gibi gıda muhafaza metotlarıyla gıdaların korunması, pH'nın yakından kontrolü ile mümkündür.

c. Meyve ve sebze sularının durultulmasında pH kontrolü çok önemlidir.

d. Jöle, marmelat ve reçel yapımında jelleşme, pH ile yakından alakalıdır.

e. Gıdanın renk, tat ve aroma gibi kalite özellikleri, pH'nın değişimi ile farklılıklar gösterebilir.

f. Bazı gıda proteinlerinin fonksiyonel özelliklerinin ortaya çıkarılması pH ile alakalıdır. Örneğin, proteinlerin emülsiyon kapasiteleri pH=7' ye doğru yükselir. Su tutma kapasitesi de yine pH yükseldikçe artar. Bu duruma en güzel örnek; sucuk, pastırma ve benzeri ürünlerin kurutulmasında pH'nın azaltılarak proteinlerin su tutma kapasitesinin düşürülmesi ve kurumunun kolaylaştırılmasıdır.

g. Tat, aroma ve koku gelişimi yine pH ile alakalıdır. Genellikle, yüksek pH'larda arzu edilmeyen kokular oluşur.

h. Ayrıca, asitlik bölümünde sayılan diğer konular, burada da etkilidir.

pH-metre ile pH Tayinlerinde Dikkat Edilecek Hususlar

Yine, başarılı bir pH tayini yapabilmek için aşağıdaki hususların mutlaka dikkate alınması gerekmektedir.

a. pH sıcaklıktan etkilendiği için sıcaklığın dikkate alınması gerekir.

b. Ölçüm öncesi pH metrenin ısıtılıp dengeye getirilmesi gerekir.

c. Herhangi bir tampon çözeltisi ile pH metrenin kalibre edilmesi. Bu işlem, pH' sı 4-10 arasında olan 2 farklı tampon çözeltilerle yapılabilir.

d. Gıda içerisine daldırılan elektrotlar, her bir örnekten sonra tekrar yıkanıp temizlenmeli veya silinmelidir.

e. Ölçümü yapılan gıdanın özelliklerine göre değişik işlemler yapılabilir. Örneğin;

1. Gazlı gıdalardan CO₂ uzaklaştırılır,

2. Katı örnekler iyice ezilip, parçalanarak homojen bir sıvı haline getirilir,

3. Unun pH' sı ölçülürken numunenin % 20' lik süspansiyonu hazırlanıp 45 dakika beklendikten sonra sıvı kısmında ölçüm yapılır,

4. Alkollü içecekler iyice homojenize edilerek, alkol dağıtılır,

5. Çoğu gıdaların 100 ml' lik süspansiyonları hazırlanır,

6. Eğer gıdanın parçalanma imkanı yoksa veya parçalandığında pH değişecekse, pH problemleri gıdaya daldırılarak ölçüm yapılır.

ÖDEV

Aşağıda belirtilen konular araştırmalara laboratuvar defterine not edilir.

Analiz edilen örneklerin asitlik ve pH sonuçları laboratuvar defterinde hesaplandıktan sonra literatür araştırması yapılarak bulunan sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılır. Örnek ile ilgili varsa kodeks değerleri, örneğin yasal limitlerde olup olmadığı belirlenir.