

Tereyağlarında Lipolitik ve Oksidatif Bozulmaların Saptanmasında Yararlanılan Asit ve Peroksid Değerleri ile Aroma Arasındaki İlişki

Dr. Metin ATAMER — Doç. Dr. Emel SEZGİN

A.Ü. Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Ana Bilim Dalı — ANKARA

ÖZET

Çalışmada asit ve peroksid değerleri ile aroma arasındaki ilişkinin saptanması amacıyla 56 adet kahvaltılık tereyağı denemeye alınmıştır.

Araştırma sonuçlarına göre;

- Tereyağlarında asit değeri 1.8 mg KOH/g. yağa ulaştığında aroma bozukluğu belirgin olarak algılanabilmektedir.
- Peroksid değeri ile aroma arasında kesin bir ilişki saptanamamıştır. Bu durumun hidroperoksidlerin oksidasyonun ileri aşamalarında parçalanmalarından ileri geldiği söylenebilir.

Asit ve peroksid değerleri arasındaki korelasyon $r = -0.002$ olarak saptanmıştır.

GİRİŞ

Yağca yoğun süt ürünlerinde, çeşitli faktörlerin etkisiyle süt yağının kimyasal yapısında değişimler meydana gelmektedir. Genelde hidrolizasyon ve oksidasyon olarak tanımlanan değişimler, süt ve ürünlerinin dayanım sürelerinin belirlenmesinde önem kazanmışlardır.

Süt yağının kimyasal yapısındaki değişimler sonucunda, tat ve koku da ortaya çıkan bozulmalar ile oksidasyon ve hidrolizasyon derecesinin saptanmasında geçerli kimyasal testler arasındaki ilişki halen tartışılan konuların başında gelmektedir. Anılan bozulmaların saptanmasında yararlanan testler, ancak aroma (tat ve koku) değerlendirmesi ile birlikte yürütülmesi halinde anlam taşıyacaktır.

Tereyağlarının tüketilebilme özelliğini kaybetmeksizin saklanabileceği sürenin saptanmasında bozulma testleri olarak tanımlanan asit ve peroksid değeri ölçüt alınmaktadır. Ancak, asit değeriyle belirlenen bozulmanın algılanabildiği sınır değerleri arasında % 80'e ulaşan önemli farklılıkların bulunduğu araştırma sonuçları arasında yer almaktadır (DOWNEY 1980). Bu farklılığa ülkeler arasındaki gelenek-

sel damak zevkinin neden olabileceği ileri sürülebilir. Nitekim birçok ülkede, bozulmaların sınır değerlerini saptamaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Ülkemizde ise, konuyla ilişkin detaylı bir çalışmaya literatürlerde rastlanmamıştır. Tereyağı, tuzuk ve standardında, lipolitik ve oksidatif bozulmalara ilişkin bilgiler acıma, kokma v.b. gibi subjektif kavramlarla ifade edilmiştir. Ülkemiz Gıda Maddeleri Tüzüğünde, tereyağlarının peroksid değeri 10 mek O₂/kg yağdan fazla olamayacağı maddesi yer almaktadır. Literatür bilgilerine göre son derece fazla olan bu değer ne şekilde belirlendiği konusunda bilgimiz bulunmamaktadır.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı araştırmada;

- Lipolitik ve oksidatif bozulmalarda geçerli olan sınır değerlerinin ülkemizdeki gerçek durumunun saptanması,
- Bozulma testleri ile aroma arasındaki ilişkinin irdelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca yapılan çalışma ile, yeniden düzenlenen tereyağı standardına lipoliz ve oksidasyon konusunda yardımcı olunabileceği düşünülmüştür.

LİTERATÜR ÖZETİ

- Lipoliz ve tereyağı aroması arasındaki ilişki :

Lipoliz; süt yağının enzimatik olarak hidrolizasyonudur. Trigliseridlerin hidrolizasyonu sonucunda serbest hale geçen küçük moleküllü yağ asitlerinin miktarına bağımlı olarak süt ürünlerinde acılaşıma olarak nitelendirilen aroma bozuklukları görülmektedir (ATAMER 1983). Lipolitik aroma olarak tanımlanan bu aromaya, butirik, kaproik, kaprilik laurik gibi suda eriyen uçucu yağ asitleri neden olmaktadır (AL-SHABIBI ve ark. 1964, DEETH ve FITZ - GERALD 1976). Ancak, lipoliz sonucu serbest hale geçen yağ asitlerinin % 89.9'u butirik asit olarak tanımlanmıştır (JANSEN ve SAMPUGNA 1964).

Serbest yağ asitlerinden ileri gelen acılaşmanın ölçüsü olan asit değeri, 1 g. saf yağdaki serbest yağ asitlerini nötralize etmek için gerekli KOH'ın miligram olarak miktarıdır (A.O.A.C. 1979, ERSOY ve ark. 1979).

Asit değerinin ifade edilmesinde ayrıca aşağıdaki birimler de kullanılmaktadır.

— 1 unite = 1 mg NaOH/100 g. yağ
(DOWNEY 1975)

— $ADV_s = 100$ g. yağ için gerekli 1 N KOH veya NaOH ml'si veya mg KOH/g. yağ (S. KUZDZAL SAVOIE 1980).

Süt ve süt ürünlerinin tüketime uygun olup, olmadığını belirlemede serbest yağ asitleri (FFA) içeriği yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ancak ürünlerin aroma değerleri ile serbest yağ asiti değerleri arasındaki ilişkide çok farklı sonuçlar alınmaktadır. Genelde, serbest yağ asitleri içeriği ile asit değeri arasındaki korelasyon katsayısı oldukça yüksektir ($r = 0.86$) (BELL ve PARSONS 1975). Serbest yağ asiti içeriği ile bozulma (lipolize aroma) arasındaki ilişkinin HEMINGWAY ve ark. (1970) tarafından önemli ($r = 0.348$, $P < 0.001$) olduğu ileri sürülmesine karşın, birçok araştırmacı belirtilen özellikler arasındaki ilişkinin önemli olmadığını saptamışlardır (BELL ve PARSONS 1975, CONNOLLY ve ark. 1980, ANDERSON 1983).

Yukarıda belirtilen sonuçlara karşın, bozulmanın belirginleştiği diğer bir deyişle, lipolize aromanın algılanabildiği sınır değerleri aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

— Tatlı-kremadan üretilen tuzlu tereyağlarında serbest yağ asitleri içeriğinin 40 üniteden fazla olması halinde lipolitik aroma bozulmasının olduğu, 50 ünitenin üzerinde ise aroma bozukluğunun kabul edilemez düzeyde olduğu açıklanmaktadır. Olgunlaşmış kremadan üretilen tereyağlarında, lipoliz nedeniyle ortaya çıkan bozuk aroma tereyağı için karakteristik olan laktik aroma tarafından maskelenilmektedir. Bu nedenle sözü edilen tereyağları, tatlı krema tereyağlarına göre 5 - 10 unite veya daha fazla miktarda serbest yağ asidini tolere edebileceği belirtilmektedir (DOWNEY 1975, 1980).

Kimi araştırmacılara göre asit değeri ADV_s 1.5 - 2.0 olan tereyağlarının bozulmuş olduğu ileri sürülmektedir (DEETH ve FITZ GERALD 1976).

— $5 \pm 2^\circ C$ 'de depolanan ve 2. ayda acılaşma sınırına gelen tereyağlarında (tuzsuz, pastörize) 2. ayda hafif acı, 5. ayda acı tadın ortaya çıktığı belirtilerek 2., 3., ve 5. aydaki asit değerlerinin sırasıyla 1.53, 1.67, 2.80 mg KOH/g. yağ olduğu açıklanmaktadır (ERGİN 1978).

— Serbest yağ asiti içeriği 20 - 60 mg NaOH/100 g yağ olan taze tereyağlarında lipolize aromanın çok az belli olduğu CONNOLLY ve ark. (1980) tarafından saptanmıştır.

— Serbest yağ asiti içeriğinin 1.3 - 1.5 mek/100 g. yağ olması halinde lipolitik aroma algılanabilmektedir (S. KUZDZAL SAVOIE 1980).

— ANDERSON (1983) serbest yağ asitleri içeriğinin 1.2 mek/100 g. yağ'dan fazla olmasının tereyağlarında farkedilebilir aroma bozukluğu ile ilişkili olduğunu belirtmektedir.

— Oksidasyon ve tereyağı aroması arasındaki ilişki;

Süt ve ürünlerinde oksidatif bozulmanın nedeni olarak doymamış yağ asitlerinin otoksidasyonu gösterilmektedir. Lipid oksidasyonu otokatalitik özelliktedir. Oksidasyonun başlangıç aşamasında oluşan hidroperoksidler, bu aşamayı izleyen devrelerde ayrılarak birçok aromatik karbinol bileşiklerini oluştururlar. Bu bileşiklere bağımlı olarak farklı aroma bozuklukları meydana gelir. Lipid oksidasyon derecesini saptamak için yaygın olarak kullanılan testlerden peroksid testi, bozulmanın başlangıç aşamasında oluşan hidroperoksidlerin miktarını belirlemeye yöneliktir (DOWNEY 1969). Peroksid değeri 1000 g. yağda bulunan reaktif oksijenin miliekivalent veya milimol olarak miktarıdır (ERGİN 1978).

Peroksid değeri ile aroma arasındaki ilişkide de farklı sonuçlarla karşılaşmaktayız.

ALIFAX (1957) oksidasyonun ileri aşamasında aroma değerleri ile peroksid değerleri arasında ilişki olduğunu belirlemiştir. MEY-

KNECHT ve VANDAM (1959) ise aroma ile peroksid değeri arasında korrelasyonu $r = -0.4$ olarak saptamış ve peroksid değerinin duyuşsal olarak belirlenen aroma bozuklukları için iyi bir ölçüt olmadığını ileri sürmüştür. Genel olarak peroksid değeri ile lipid oksidasyon derecesi arasında daima bir ilişki bulunmamaktadır (WILKINSON 1964).

Çünkü, yapılan bazı araştırmalarda, aroma açısından kabul edilemez sınıfta yer alan krema ların düşük peroksid değerine sahip olmaları, hidroperoksidlerin, oksidasyonun ileri aşamalarında parçalanmaları şeklinde yorumlanmıştır (DOWNEY 1969, 1975).

Bunlara karşın, LILLARD ve DAY (1961) okside aromanın yoğunluğu ile peroksid değeri arasındaki korrelasyonu $r = 0.798$ olarak belirtirken, HAMM ve ark. (1969) özellikle yüksek sıcaklıklarda otooksidasyona uğratılan yağlarda peroksid ile aroma değerleri arasındaki korrelasyonun önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Okside aromanın belirginleştiği sınır değerini saptamak amacı ile yapılan çalışmaların sonuçlarına göre;

— Genel olarak, peroksid değeri 2 mek O_2/kg yağ ulaşınca tereyağlarında belirgin olarak bozuk aroma (okside aroma) ortaya çıkmaktadır (DOWNEY 1969, 1975, FOLEY ve ark. 1971). Olgunlaşmış krema tereyağlarının aroma bozukluğu olmaksızın aynı peroksid değerini tolere edebileceği belirtilmektedir (DOWNEY 1975).

— PEARSON (1974) taze tereyağlarında peroksid değerinin 1.4 mek O_2/kg . yağ, ransid tereyağlarında ise 6.3 mek O_2/kg ulaştığını açıklamıştır.

MATERYAL ve METOT

Materyal;

Çeşitli firmaların, Ankara'da tüketime sundukları 56 adet kahvaltılık tereyağı araştırmamızda deneme materyali olarak kullanılmıştır.

Metot;

Aroma (tat ve koku) açısından değerlendirilen tereyağları kabul edilebilir, belirsiz ve kabul edilemez şeklinde üç sınıfa ayrılmıştır. Aroma değerlendirmesine bölümümüz eleman-

ları ve öğrencilerden oluşan 10 kişilik panelist grubu katılmıştır. Asit değeri IDF (International Dairy Federation) - 6.A Standardında belirtilen yöntemle, peroksid sayısı ise DOWNEY (1975) de belirtilen yöntemle göre saptanmıştır.

SONUÇ ve TARTIŞMA

Yapılan çalışmada aroma değerlendirmesi ile asit değerleri arasındaki ilişki Çizelge 1'de verilmektedir. Çizelgede görülebileceği gibi bozuk aromanın algılanabildiği sınır değeri 1.8 mg KOH/g. yağ olarak kabul edilebilir. Asit değerleri 1.8 mg KOH/g yağ'a kadar olan örnekler panelistlerin % 58,31'i tarafından kabul edilebilir, % 30,07'si tarafından belirsiz, % 11,60'ı tarafından ise kabul edilemez aroma sınıfında değerlendirilmiştir. Asit değerleri bazı örneklerde düşük olmasına karşın tereyağlarının aroması bozuk olarak nitelendirilmiştir. Ancak lipolize aromanın 20 ünite gibi çok düşük asit değerlerinde bile ortaya çıktığı araştırma sonuçları arasında yer almaktadır (CONNOLLY ve ark. 1980). Asit değerleri 1.8 - 3.3 mg KOH/g. yağ olan örnekler panelistlerin % 49,39'u tarafından, asit değerleri > 3.3 mg KOH/g. yağ olanlar ise panelistlerin % 58,82'si tarafından kabul edilemez sınıfta yer verilirken, belirtilen sınıflar içinde bazı örnekler panelistlerce kabul edilebilir sınıfta değerlendirildiği gözlenmiştir. Sonuçları, lipoliz nedeniyle ortaya çıkan bozuk aromanın, laktik asit aroması tarafından maskelenemediği DOWNEY (1975), veya geleneksel damak zevkimizin acı (lipoliz) aromayla alışkan olması şeklinde yorumlayabiliriz. Nitekim bazı panelistler asit değeri yüksek olan tereyağların sürekli kabul edilebilir sınıfta göstermişlerdir. Deneme örneklerinin asit değerleri 0.348 ile 8.245 mg KOH/g. yağ arasında değişmiştir. Değişim genişliğinin büyük olması çok çeşitli faktörlere bağlıdır. Üzerinde durulması gereken konu, asit değerleri oldukça farklı tereyağlarının aynı pazar içinde ve eşit koşullarda tüketime sunulmasıdır. Dolayısıyla tüketicilerde tereyağı aroması açısından standart bir kavramın gelişmediği veya asit değerinin ülkemiz özgün sınır değerlerinin, diğer ülkelere ait sınır değerlerinden daha yüksek bulunduğu gözlenmektedir.

Diğer ülkelerde yürütülen çalışma sonuçlarına göre sınır değerleri DOWNEY (1975, 1980) tarafından 40 - 50 unite, DEETH ve FITZ GERALD (1976), S. KUZDAL SAVOIE (1980), ANDERSON (1983) tarafından ise, 1.2 - 2.0 ADV₅ belirtilmiştir. Bu değerlerin ölçüt alınmasıyla bir karşılaştırma yapılacak olursa, tarafımızca öngörülen sınır değeri (1.8 mg KOH/g. yağ = 150 unite = 3.75 ADV₅) yukarıda belirtilen değerlerden yaklaşık üç kat fazladır.

ERGİN (1978)'nin araştırmasında, acılaştırma sınırı olarak ileri sürülen değer de (1.52 mg KOH/g. yağ) çalışmamızda belirlenen değerden daha düşüktür.

Çizelge 2'de, aroma ile peroksid değerleri arasındaki ilişki verilmektedir. Çizelgenin incelenmesinden anlaşılacağı gibi söz konusu karakterler arasında belirgin ilişki saptanmamıştır.

Oksidatif parçalanmanın ilk ürünü hidroperoksidler metallerin katalizatorlüğünde ileri derecelerdeki oksidasyonlarla oluşan malonaldehit ve oct-1 en-3-one için dehidre olabilirler (DOWNEY 1969). Bu nedenle oksidasyonun ileri aşamalarında başlangıç değerlerine göre peroksid değerlerinde azalmalar meydana gelmektedir (MUKHERJEE 1950, DOWNEY 1975).

Sonuçta peroksid değerleri düşük olan tereyağlarının kabul edilemez sınıfında yer alması olasıdır. Araştırmamızda tüm örneklerin peroksid sayıları literatürlerde sınır değeri ola-

rak belirtilen 2 mek O₂/kg yağ'dan daha düşük bulunmuştur. Dolayısıyla araştırma bulgularımız diğer ülkelerde yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırılamamış ve peroksid değerine ilişkin sınır değeri saptanamamıştır.

PIRAUX ve GUYOT (1965) oksidasyonun pH ve yağ hidrolizasyonu tarafından etkilendiğini öne sürmektedirler. Ancak denemimizde asit ve peroksid değerleri arasındaki korelasyon $r = -0.002$ bulunmuştur. Diğer bir ifade ile anılan özellikler arasında ilişki belirlenmemiştir. Bu nedenle Gıda Maddeleri Tüzüğü'nde bozulmaların saptanmasında yer alan ancak aşırı oksidasyonda önemi yitiren peroksid değerine ilaveten asit değerine de yer verilmesi zorunludur.

SUMMARY

In this study, 56 butter samples are used in order to determine the relationship between aroma and acid degree and peroxide value.

According to the results;

- Aroma defect can be sensoried clearly when the acid degree value reached to 1.8 mg KOH/g fat.
- It can not be observed any certain relationship between the aroma and peroxide value. It is presumably due to the decomposition of hydroperoxides at the later stages of oxidation.
- Correlation coefficient is determined between the acid degree and peroxide values as $r = -0.002$.

Çizelge : 1 — Aroma Değerlendirmesi ile Asit Değerleri Arasındaki İlişki (Asit değeri mg KOH/g. yağ).

Asit değeri	Aroma		
	< 1.8	1.8 - 3.3	> 3.3
Kabul edilebilir	221 (% 58.31)	20 (% 24.09)	18 (% 21.27)
Belirsiz	114 (% 30.07)	22 (% 26.50)	17 (% 20.00)
Kabul edilemez	44 (% 11.60)	41 (% 49.39)	58 (% 58.82)
Toplam	379 (% 100)	83 (% 100)	85 (% 100)

Çizelge : 2 -- Aroma Değerlendirmesi ile Peroksid Değerleri Arasındaki ilişki
(Peroksid değ. mek O₂/kg yağ).

Aroma	Peroksid Değeri			
	< 0.48	0.48 - 0.93	0.93 - 1.38	> 1.38
Kabul edilebilir	143 (% 48.80)	75 (% 44.65)	24 (% 41.37)	17 (% 60.71)
Belirsiz	87 (% 29.69)	46 (% 27.38)	10 (% 17.24)	9 (% 32.14)
Kabul edilemez	63 (% 21.50)	47 (% 27.97)	24 (% 41.37)	2 (% 7.14)
Toplam	293 (% 100)	168 (% 100)	58 (% 100)	28 (% 100)

KAYNAKLAR

- ALIFAX, R. 1957. aL Technique Laitiere, No. 235. 9. (Alınmıştır). DOWNEY, W.K. 1975. Butter Quality Dairy Research, Review series No. 7. Dublin 4.
- AL - SHABIBI, M.M.A., E.H. LANGNER, J. TOBIAS, S.L. TUCKEY. 1964. Effect of added fatty acid on the flavor of milk J. of Dairy Sci. 47 (3): 295-296.
- ANDERSON, M. 1983. Milk lipase and off-flavour development. J. of the Soc. of Dairy Tech. 36 (1): 3-7.
- A.O.A.C. 1979. Official Methods of Analysis of The Association of Official Agricultural Chemists. Published by the Association of Agricultural Chemists. Washington.
- ATAMER, M. 1983. Ankara'da Tereyağına işlenen kremaların özellikleri ve bunlardan elde edilen tereyağların niteliklerinin saptanması (Dr. tezi). Ankara. 151 S.
- BELL, L.L., J.G. PARSONS. 1975. Measuring the development of lipase flavor in butter. J. of Dairy Sci. 58 (5): 789.
- CONNOLLY, J.F., J.J. MURPHY, C.G. O'CONNOR, D.R. HEADON. 1980. Relationships between free-fatty acids levels of milk and butter and lipolysed flavour. IDF Bulletin Doc. 118. 67-76.
- DEETH, H. C., C. H. FITZ GERALD. 1976. Lipolys in dairy products: A review. The Aust J. Dairy Technol. 31: 53-64.
- DOWNEY, W.K. 1969. Lipid oxidation as a source of off-flavour development during the storage of dairy products. J. of the Soc. Dairy Tech. 22 (3): 154-161.
- DOWNEY, W.K. 1975. Butter Quality, Dairy Research, Review series. No 7. Dublin 4.
- DOWNEY, W.K. 1980. Risks from pre and post manufacture lipolysis. IDF, Bulletin, Doc. 118: 4-18.
- ERGİN, G. 1978. Tereyağının dayanıklılığına muhafaza sıcaklığı, krema asitliği ve pastörizasyonu ile tuzlamanın etkileri üzerinde bir araştırma (Doğ. tezi) Erzurum.
- ERSOY, E., N. BAYŞU., K. ERTÜRK., M. ÜST. DAL. 1979. Biyokimya. A.Ü. Vet. Fak. Yay. 358. Ankara. 613 S.
- FOLLEY, J., D. O'DONOVAN., C COONEY. 1971. Photo-catalysed oxidation of butter. J. of the Soc. of Dairy Tech. 24 (1): 38-44.
- HAMM, D.L., E.D. HAMMOND., D.L. HOTCHKISS. 1968. Effect of temperature on rate autoxidation of milk fat. J. of Dairy Sci. 51 (4): 483-491.
- HEMINGWAY, E.B., G.H. SMITH., J.A.F. ROOK. 1970. Lipase taint. J. of the Soc. of Dairy Tech. 23: 44-48.
- IDF (International Dairy Federation)- 6A. 1969. Determination of the acid value of fat from butter.
- JANSEN, R.G., J. SAMPUGNA. 1964. Lipolysis of synthetic and milk triglycerides by pre-gastric esterase. J. of Dairy Sci. 47 (6) 664.

- LILLARD, D.A., E.A. DAY. 1961. Autoxidation of milk lipids II. The relationship of the sensory to chemical methods for measuring the oxidized flavor of milk fats. *J. of Dairy Sci.* 44 (4): 623 - 632.
- MEYKNECHT, E.A.M., B. VAN DAM. 1959. The effect of storage temperature and some other factor on the keeping quality of cold stored butter. XV. Intern. Dairy Congress. 3: 1108 - 1114.
- MUKHERJEE, S. 1950. Studies on rancidity of butterfat, Part V. The effect of temperature. *J. of the Indian Che. Soc.* 27 (11): 586 - 588.
- PEARSON, D. 1974. The assessment of rancidity of oils on a common chloroform extract with special reference to TBA values. *J. of the Ass. of Public Analysts.* 12: 73 - 76.
- PIRAUX, E., A. GUYOT. 1965. Oxidation defects in fresh butter and their appraisal by the TBA test. *Dairy Sci. Abst.* 27: 2299.
- S. KUZDZAL SAVOIE. 1980. Determination of free fatty acids in milk and milk products. *IDF Bulletin. Doc.* 118: 53 - 66.
- WILKINSON, R.A. 1964. Theories of the mechanism of oxidized flavour in dairy products. *Div. Dairy. Res. CSIRO. Int. report* No 4.