

## II. ARAŞTIRMALAR



# ERZURUM ve KARS YÖRESİ TEREYAĞLARININ GAZKROMATOĞRAFİK ANALİZİ.

## II. Serbest Yağasitlerinin Miktar ve Spektrumu.

Dr. Gürol ERGİN (1)

### Ö Z E T

*Bu araştırmada Erzurum-Kars yöresi tereyağlarının -5°C de 3 aylık depolanmaları sonunda ortaya çıkan serbest yağasitleri miktar olarak belirtilmiş, ayrıca serbest yağasitlerinin gazkromatografisi ile saptanan bileşimi de ortaya konmuştur. Bu denemelere paralel olarak tereyağlarının asitlik sayıları da incelenmiştir.*

*Yurdumuz tereyağlarında depolama sonucu ortaya çıkan serbest yağasitleri ilk kez bu araştırma ile ele alındığı ve ayrıca gerek deneme koşulları ve gerekse denemeye alınan tereyağlarının sayısı sınırlı olduğu için bu konuda daha ileri çalışmalarına gerek bulunmaktadır.*

*Araştırmaya konu olan tereyağlarının yağasitleri bileşimi daha önce aynı dergide yayınlanmış bulunmaktadır.*

### G İ R İ Ő

Tereyağı, en iyi nitelikte de yapılmış olsa, sınırlı bir dayanıklılık gösterir. Bu durum ekşi ya da tatlı krema tereyağları ile yıkanmış, yıkanmamış, tuzlanmış ve tuzlanmamış tüm tereyağlarda görülmektedir. Genel olarak tereyağında yapılışından sonra 20°C de 10 güne dek, 10°C de de 20 güne dek zararlı bir nitelik değişikliği ortaya çıkmamakta, -12°C nin altında depolama

durumunda ise tereyağında 5 aya değin herhangi bir nitelik düşmesi olmaktadır.

#### 1. Süt Yağı Parçalanmasının Nedenel Olarak Sınıflandırılması:

Kimyasal ve bakteriyolojik olaylar kısmen aynı tepkime ürünlerini verdiklerinden, yağ bozulmasını kimyasal bağ oluşumlarına göre değil, bozulma

(1) Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Kürsüsü

nedenlerine göre sınıflandırmak daha uygun düşmektedir. Böyle bir sınıflandırmada yağ bozulması,

1. Mikrobiyolojik,
2. Enzimatik,
3. Kimyasal nedenlere dayandırılmaktadır (Mohr ve Koenen, 1958).

Çoğunlukla birçok tepkime bir arada olduğu için tad değişikliklerinin mikrobiyolojik, enzimatik ya da kimyasal-oksitatif nedenlerin hangisinin etkisi ile ortaya çıktığını saptamak son derece zor, hatta çoğu zaman olanaksızdır. 0°C nin üzerindeki depolama sıcaklıklarında özellikle tatlı krema tereyağı ve tuzlanmamış tereyağında bozulma büyük oranda tereyağının su-yayıkaltı fazında bakterilerin çalışmaları ile başlamaktadır. Fakat bu tür bozulmaya özellikle ışık, oksijen, katalizatörler ve enzimlerin başlattığı kimyasal tepkimeler vasıtası ile de neden olunabilmektedir. —12°C nin altındaki düşük depolama sıcaklıklarında mikrobiyolojik olaylar ya hiç rol oynamazlar, ya da yalnızca 2. derecede rol oynamaktadırlar. Bu sıcaklıklarda özellikle tuzlu tereyağları ve ekşi krema tereyağlarında bozulmalar, başlıca enzimatik ve kimyasal katalitik tepkimelerle başlatılırlar. Buzhanede uygun koşullarda kusursuz olarak depolanıp, satışa çıkarılan tereyağında oda sıcaklığındaki bozulma mikrobiyolojik olaylar nedeni ile olur. Su ve yayıkaltı damlacıkları ile hava kabarcıklarının sıvı süt yağında bir emülsiyonu olan tereyağında bozulmanın başlama yeri, a) sulu faz ya da yayıkaltı fazı, b) yağ fazı, c) yağın su ya da yayıkaltı fazına karşı sınır yüzeyi olabilir. Bozulma, başlangıç fazı ile yetindiği gibi komşu faza da geçebilir. Tereyağının yapısı (= st-

rüktür), özellikle su ya da yayıkaltı damlacıklarının biçim ve büyüklükleri bu konuda büyük öneme sahiptir. Bozulmanın esas olarak yayık altı-su fazında mı, yoksa yağ fazında mı başlamış olduğu, ya da her iki fazda zararlı olup olmadığı, bozulmanın saptandığı örnek dikkatlice 45°C de eritilip filtre edilerek süt yağı serumdan ayrılıp, 20°C ye soğuttuktan sonra yağ fazı ve yayıkaltı-su fazı ayrı ayrı duyuşsal muayeneye hazır duruma getirilmek suretiyle saptanabilir.

Yağın bozulması sırasında bozulmanın mikrobiyolojik, enzimatik ve kimyasal süreçlerinde yağ gliseridlerinin kısmen hidrolizi, kısmen otooksidasyonu oluşur, bu arada bunlarla birlikte ortaya çıkan maddelerin polimerizasyonu, kondensasyonu, oksidasyonu ve redüksiyonu da gerçekleşmektedir.

#### 1.1. Mikroorganizma vasıtası ile bozulma :

Tereyağının saf yağ fazında mikroorganizma faaliyeti bulunmadığı için, mikroorganizmanın çalışması sonucu tereyağının bozulması daima yayıkaltı fazı, daha doğrusu su fazında başlar. Bu tür bozulma daha çok donma derecesinin üzerindeki sıcaklıklarda oluşur. —12°C ve bunun aşağısındaki sıcaklıklarda depolama sırasında mikroorganizma gelişmesi durur, hatta hücre sayısı oldukça azalır. Tereyağının mikroorganizma faaliyeti ile bozulması emülsiyeye olmuş yayık altı ve su damlacıklarının büyüklüğüne geniş ölçüde bağlıdır. 100 mikron ve bunun üzerinde çapı olan büyük yayık altı damlacıklarında mikroorganizmalar önemli bir çoğalma ve metabolik faaliyet gösterirler. 5 mikron ve bunun altındaki çapta küçük yayık altı dam-



lacıkları büyük çoğunlukla mikroorganizmasızdırlar.

Tatlı ve ekşi kremadan yapılan tereyağlarında su ve yayık altı damlacıklarının kimyasal bileşimi ve pH değerleri mikroorganizma türlerinin gelişmeleri ve yaşam faaliyetleri üzerinde etkili olmaktadır. Depolama sıcaklığı da bu konuda büyük öneme sahiptir. Mikrobiyolojik etki ile tereyağının bozulmasında, tereyağında bulunan mikroorganizma türleri ile bu türlerin miktarları ve miktarca birbirlerine oranları çok önem kazanmaktadır. Çünkü tereyağında bulunan kimyasal maddelerin mikrobiyolojik parçalanması sıkça, iki ya da daha çok bakteri türünün simbiyoz (= birlikte) çalışmaları sonucu oluşmaktadır. Mikroorganizma faaliyeti ile tereyağında sabunumsu, mayamsı, küfümsü, peynirimsi tatlar ile yanık, çürük, acı ve malt tadı ortaya çıkmaktadır. Tereyağı bozulmasında en zararlı mikroorganizma kuşkusuz mayalar ve küf mantarlarıdır. Mikrobiyolojik yolla yağ parçalanması peynir olgunlaşmasında önemli rol oynamaktadır.

### 1.2 Enzimatik yağ parçalanması.

Tereyağında bozulmaya neden olan enzimler (lipaz ve oleinazlar) hem yağ ayrışmasına ve hem de protein parçalanmasına neden olabilirler.

Sütte bulunan ve tereyağını ayırdıran enzimler, özellikle acı tadı (= ransidite) geliştirenler, kremanın yüksek derecede pastörizasyonu ile etkisiz duruma getirilirler. Yüksek derecede ısıtılmış kremadan elde edilen tereyağının bozulmasını sağlayan enzimatik olaylar mikroorganizma faaliyeti ile sıkıca ilgilidirler. Birçok durumda bakterilerin yassamsal faaliyetleri ile oluşturulan li-

paz ve oleinaz gibi enzimler söz konusudurlar. Yağ ayrışmasının enzimatik olayları yağ ile yayık altı fazının sınır yüzeyinde başlamaktadır. Bu bakımdan enzimlerin neden olduğu yağ ayrışması daha ince su dağılımında daha büyük yüzey sonucu daha hızlı ve daha kuvvetli (= intensif) biçimde ortaya çıkmaktadır.

Enzimler vasıtasıyla yağ parçalanmasında yağ gliseridlerinden hidrolitik parçalanma ile serbest yağ asitleri oluşur. Tipik acılık (= ransidite) alçak molekülü serbest yağ asitlerinin çok düşük miktarları vasıtasıyla ortaya çıkmaktadır. Belli koşullarda serbest yağ asitleri, ketonlaşmaya neden olan  $\beta$  oksidasyona da uğrarlar.  $-15^{\circ}\text{C}$  ve daha düşük sıcaklık derecelerinde enzimatik tepkimeler durdurulur ya da en azından kuvvetle geciktirilirler.

### 1.3. Kimyasal tepkimeler sonucu yağ parçalanması :

Süt yağında kimyasal değişiklikler ilk planda otooksidasyon ile geliştirilir iseler de, kısmen hidroliz ile de geliştirilmektedirler. Yağ gliseridlerinin hidrolizi enzimler bulunmadan da su vasıtasıyla ortaya çıkabilmektedir. Ancak, saf kimyasal hidroliz, enzimatik-biyolojik hidrolize oranla çok yavaş başlamaktadır. Doymamış yağlardaki parçalanma hızı doymuş gliseridlerden daha fazla olduğu gibi, alçak molekülü asitlerin gliseridlerinin hidrolitik parçalanması da yüksek molekülü asitlerin gliseridlerinden daha hızlı cereyan etmektedir. Hidrolitik parçalanmanın tepkime hızı sıcaklık derecesi yükseldikçe artmaktadır. Oksidatif olaylar çıkışlarını ilk planda doymamış, daha doğrusu birden fazla çift bağ içeren doymamış yağ asitlerinin çift bağ-

larından almaktadır. Uygun tepkime koşulları bulunduğu zaman doymuş yağ asitlerinden de metil ketonlar ve aldehitler oluşumu biçiminde bir oksidatif kimyasal bozulma ortaya çıkmaktadır. Tereyağının oksidatif bozulmasında şu etkenler etkili olmaktadır: a. Işık, b. Havanın oksijeni, c. Sulu fazdaki asitlik derecesi ya da pH, d. Yemek tuzu, e. Ağır metal tuzları (Özellikle bakır tuzları), f. Depo sıcaklığı, g. Yağın kimyasal bileşimi, h. Pro ve antioksidanlar.

## 2. Süt yağında Ortaya Çıkan Ayrışma Tepkimelerinin Sınıflandırılması :

Süt yağının ayrışması genel olarak başlıca otooksidasyon, metilketon oluşumu, lakton oluşumu ve serbest yağ asitlerinin ortaya çıkışı olarak ele alınmaktadır.

### 2.1 Süt Yağının Otooksidasyonu :

Doymamış yağ asitlerinin, özellikle de trigliseridlerin ve fosfolipidlerin oleik, linoleik ve linolenik asitlerinin otooksidasyonu sonucu bu asitler çok sayıda doymuş ve doymamış aldehitlere ve daha az miktarda da ketonlara parçalanırlar. Oluşan aldehitlerin büyük kısmı Alkanal, Alk-2-enal ve Alk-2,4-dienal madde gruplarına girmektedirler.

Bir doymamış çiftbağı içeren yağ asitleri ile konjuge olmayan birden fazla çift bağı içeren yağ asitlerinde otooksidasyon mekanizması çift bağı komşu metil grubunun bir H-atomu vermesi ile başlamakta, ortaya çıkan serbest radikaller oksijenle bağlanmaktadır. Bu , peroksit içeren serbest radikaller tekrar diğer doymamış maddelerle 2 izomer hidroperoksit ve zincir tepkime-

sini sürdüren serbest radikallerin oluşumu biçiminde tepkimeye girerler.

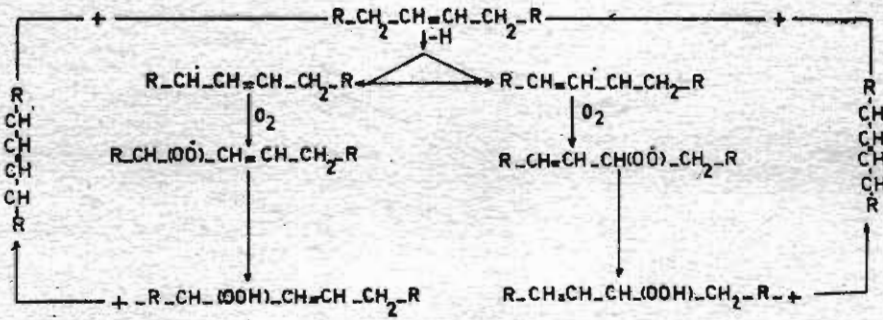
Oluşan dayanıksız ( = instabil ) hidroperoksitler, hızla aroma maddelerine, dienon ve vinil ketonlara yeniden parçalanan kokusuz ve tatsız bağlardır.

Otooksidasyon son derece karmaşık bir olay olup, peroksit kimyasının hemen hemen bilinen tüm tepkimeleri bu olayda rol oynamaktadırlar. Bir yağ asidi zincirinde çift bağların sayısının artması ile çözme enerjisi (H-atomunun yağ asidinden ayrılması için gerekli enerji) daima gittikçe azalmaktadır. Örneğin, bir CH<sub>2</sub> - gurubundan bir H-atomu ayrılması için gerekli çözme enerjisi 1,2 ve 3 izole ( = ayrı ) durumdaki çift bağların bulunduğu yağ asitlerinde sırası ile 99, 69 ve 40 Kaloridir. Bu da bize örneğin niçin linoleik asidin oleik asitten, bu asidin de doymuş asitlerden daha hızlı okside olduğunu göstermektedir. Besin yağlarının normal sıcaklıklardaki otooksidasyonunda doymamış yağ asitleri oksijen için asil etki noktasını oluştururlar. Fakat doymuş yağ asitleri de, ancak daha yüksek sıcaklık derecelerinde otooksidasyona uğrarlar.

Şekil: 1, oleik asit otooksidasyonunun tepkime şemasını vermektedir. Oksidatif yağ bozulmasının hızı yağ asidi bileşimine, pro ve antioksidanların etkililik ve konsantrasyonlarına, oksijene, ve ayrıca yağın depolama koşullarına bağlı bulunmaktadır.

### 2.2. Metilketonlar :

Süt yağı % 0,02-0,45 oranında β-ketogliseridleri içermektedir. β-Ketoasidi artıklarından - ortamda çok az miktarda su bulunması durumlarında hidroliz ve CO<sub>2</sub> ayrılması sonucu, başlangıçtaki ketoasidinden 1 C-atomu da-



### HIDROPEROKSİTLER

Şekil: 1- Oleikasit Otooksidasyonunun Tepkime Şeması (Downey 1969; alınmıştır Schmidt 1975).

ha az olan metil ketonlar oluşurlar (Şekil : 2).

Bu tepkime ısı ile katalize edildiğinden, metilketonlar (C3-C15 homolog sıra ) herşeyden önce ısıtılmış sütyağında bulunurlar.

### 2.3 Laktonların Oluşumu :

Süt yağındaki laktonların büyük kısmı, trigliserid'de  $\alpha$ -konumunda bağlı hidroksi yağasitleri olarak bulunurlar.

Schmidt (1975) 'in bildirdiğine göre, hidroksi yağ asitlerinin kökeni (kaynağı, çıkışı) üzerinde şu görüşler öne sürülmektedir: Walker ve ark. (1968)  $\delta$ -hidroksi yağ asitlerinin süt bezesinde yağasidi sentezinin yan ürünü olarak oluştuğunu kabul etmektedirler. Buna karşılık Dımuck ve ark. (1969)  $\delta$ -Hidroksi yağ asitlerinin orta zincir uzunluklu yağ asitlerinin oksidasyonunun ara ürünü olduğu kanısındadırlar. Ancak

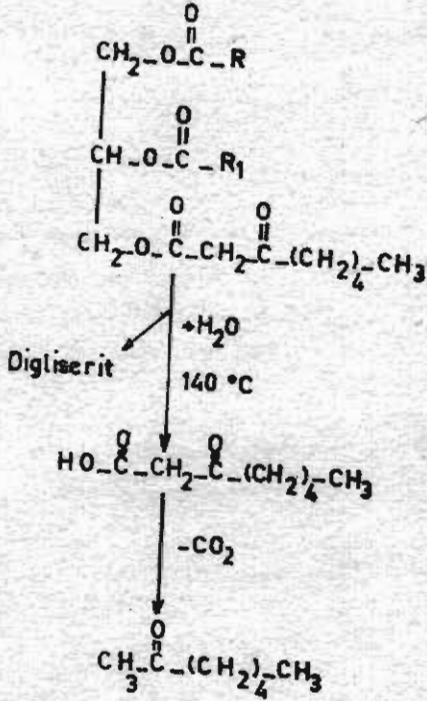
Patton ve ark. nın (1954) denemeleri bu kanının aksini ortaya koymaktadır. Bu denemelerde sıvı tereyağına antioksidanların katılması lakton'un neden olduğu duyusal değişikliklerin çapında hiçbir etkide bulunmamıştır. Metilketon oluşumunda olduğu gibi laktonların oluşumunda da tepkime ısı ile katalize olur.

### 2.4. Serbest Yağ asidlerinin Ortaya Çıkışı :

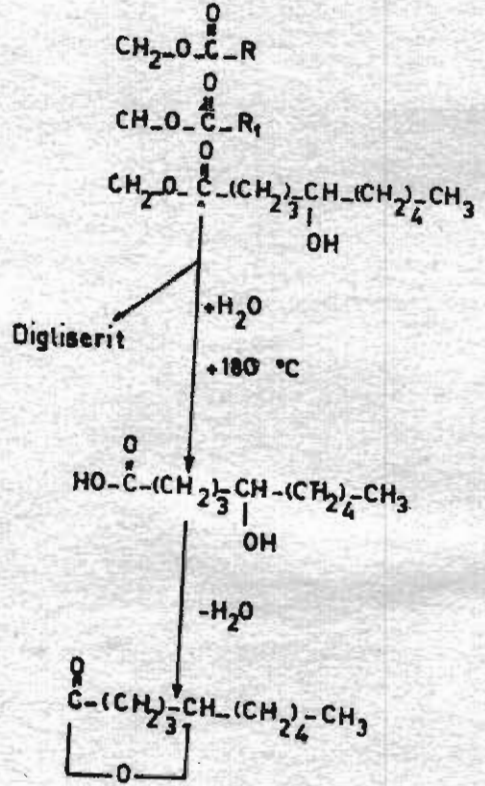
Süt yağındaki serbest yağ asidlerinin oranı % 0,1-0,6 olarak bildirilmektedir. Trigliseridlerden yağ asidlerinin hidroliz yolu ile ayrılması enzimatik olduğu gibi, enzim etkisi olmadan da ortaya çıkabilmektedir.

Ayrıca, kısa zincirli serbest yağ asitlerinin çok az bir kısmı da lipolitik olmayan olaylar sonucu oluşurlar, yani laktoz ve aminoasitlerin değişikliğe uğramaları ve parçalanmaları sonucu ortaya çıkarlar (Poznanski ve ark. 1968).





Şekil: 2- Metilketon Oluşumunun Tepkime Şeması (Kinsella ve arkadaşlarına göre 1967, alınmıştır Schmidt 1975).



Şekil: 3- Lakton Oluşumunun Tepkime Şeması (Schmidt 1975).



## MATERYAL VE METOD x

### A. Materyal

1973 Martında Erzurum ve Kars'ın çeşitli köylerinde ve ayrıca Atatürk Üniversitesi Süthanesi ile T.S.E.K. Kars Süt Mamülleri Fabrikasında inek sütünden özel olarak yaptırılıp, yapıldıkları gün +4°C dolayında saklanan ve içi buz torbaları ile kaplı ısı geçirmeyen özel çanta içerisinde uçak ile araştırma yeri olan Almanya'ya gönderilen 17 tereyağı örneği kullanılmıştır.

### B. Metod

#### 1. Serbest Yağ asitlerinin Miktar Olarak Belirtilmesi

$$\% \text{ oleik asit} = \frac{m \times 10}{a} \times \frac{282}{1000} \times F$$

m : Harcanan 0,1 n KOH miktarı-Kördeneme miktarı (cc)

a: Tartılan Yağ Miktarı (gr.)

F: Etmen (0,1 n KOH e karşı 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

#### b. Serbest yağ asitlerinin toplam yağa kantitatif oranı :

Eterde ekstre edilip, su ve sütün diğer unsurlarından arıtılmış süt yağından 4. gr. kadar tartılıp, bundan Seher (1959) tarafından modifiye edilmiş bir metodla izole edilen yağ asitleri tartılarak, toplam yağdaki serbest yağ asitleri oranı bulunmuştur.

#### a. % Oleik asit cinsinden serbest yağ asitleri

Su ve Sütün diğer unsurlarından arındırılmış saf süt yağındaki serbest yağ asitleri miktarı, 0,1 n alkolde KOH çözeltisi ile titre edilerek bulunmuş ve % oleik asit olarak belirtilmiştir. Bunun için (100 cc lik erlenmayerde) 4 gr. saf yağ 1. mg. duyarlıkla tam olarak tartılıp 40 cc 1:1 lik eter-alkol karışımında eritilmiş; 1 cc % 1 lik fenolftalein endikatörü katılarak 0,1 n KOH ile değişmez hafif pembe renk oluşana değin titre edilmiştir. Sonuç, aşağıdaki formül yardımıyla % oleik asit olarak elde edilmiştir.

#### 2. Serbest Yağ asitlerinin Gazkromatografik Belirtilmesi<sup>xx</sup>

##### a. Serbest Yağ asitlerinin izole edilmesi.

Eterde ekstre edilip, su ve sütün diğer unsurlarından arıtılmış süt yağından serbest yağ asitleri Seher (1959) tarafından modifiye edilmiş bir metodla

x Materyal ve Metod olarak araştırmanın yalnızca bu yazıya esas olan kısmı verilmiştir. Daha ay.ıntılı bilgi, araştırmanın daha önce aynı dergide (Cilt:7, Sayı: 2; 1976) yayınlanan 1. kısımdan elde edilebilir.

xx Araştırmanın iki ayrı kısım olarak bu derginin 2 ayrı sayısında yayınlanmış olması nedeniyle okuyucunun her iki dergiyi aynı anda bir arada elde edememesi olasılığı gözönünde bulundurularak, 1. kısımda da verilmiş olmasına karşın, bu konudaki metod bilgisinin burada da verilmesi öneminden ötürü gerekli görülmüştür.

izole edilmişlerdir. Bunun için bir erlenmayer içerisinde 4 gr kadar saf süt yağı tartılıp, 25 cc dietileterde çözülür. Bir kromatografi kolonuna önce yeterince pamuk filtre, sonra 3 gr. MgO konup, eterde çözünmüş yağ kolona aktarılır. MgO hafif bazik olup serbest yağ asitlerini tutmaktadır. Süzülme bittikten sonra kolon içeriği 50 cc eter ile tekrar süzdürülür. Süzüntü atılır. Sonra kolona % 5 lik 100 cc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yavaşça ve bir kaç kez eklenip, MgO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de çözülür ve kolon içeriği 500 cc lik ayırıcı huniye alınır. Soğumaya bırakılır, bu arada karıştırılarak tüm MgO'ün eritilmesine çalışılır. Sonra 50 cc eter eklenir, iyice çalkalanıp 10 dakika beklemeye bırakılır. Aynı işlem iki kez daha yapılır. İlk iki kez, önce musluk açılarak asit alttaki erlenmayere, eter ise başka bir erlene alınır. Üçüncü kez ise eter alınmayıp ayırıcı huni içerisinde bırakılır, daha

önce iki kez alınmış olan eter de bunun üzerine eklenir. İlk iki kez alınmış olan asit, eter alındıktan sonra yeniden huniye geri koyulmaktadır. Ayırıcı huni içinde toplanan eterli çözelti 3 kez yaklaşık 150 cc saf su ile yıkanır, su atılıp, eter 250 cc. lik altı yuvarlak cam balona alınır, susuz sodyum sulfat katılarak 12 saat kurumaya bırakılır. Sonra darası alınmış 300 cc lik cam balona filtre kâğıdından süzülerek koyulur ve vakumlu rotasyon buharlaştırıcısında eter buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Etersiz balon tartılarak, serbest yağ asitlerinin miktarı saptanır.

#### b. Serbest Yağ asitlerinin esterleştirilmeleri.

Yağ asitleri metil esterlerinin elde edilmesi diazometan ile olan şu tepkimeye dayanmaktadır : (de Boer ve Backer, 1954).



Diazometan, daha güvenilir olması bakımından N-Metil-N-Nitrozo-p-toluol-sulfonamid'den elde edilir.

Metil esterlerinin elde edilmesi için hazırlanan düzende Mohr soğutucusunun bir ucuna buz dolu kap içine o-turtulan ve içinde serbest yağ asitleri bulunan balon, diğer ucuna ise 40°C lik su banyosuna koyulmuş ve üzerine bir musluk vasıtasıyla bağlantısı olan huni ekli içinde 2,14 gr. Toluol (N-Metil-N-Nitrozo-p-toluol sulfonamid) ve 30 cc dietileter bulunan balon bağlanmıştır. Bu balon üzerindeki damlalıklı huniye KOH'ın alkoldeki % 4 lük çözeltisinden 10 cc koyulmuştur. Su banyosunun ısı başlangıçta 40°C iken yavaş

yavaş 55°C ye çıkarılmaktadır. İşlemin başında KOH damla damla ve çok yavaş akıtılmaktadır. Yaklaşık 20-30 dakika sonunda toluol lâpa durumunu alınca işlem bitmekte, esterleşen serbest yağ asitleri buz banyosunda N<sub>2</sub> içerisinde elde edilmekte ve ampullere koyulmaktadır.

#### c. Serbest Yağ asiti metil esterlerinin gazkromatografik analizi.

a. Gazkromatograf : Çift aleviyonizasyon detektör, Multi-level-temperatür programlayıcısı ve otomatik örnek verici ile donatılmış Hewlett-Packard firmasının 7620 A model Gazkromatograf aygıtı.

**b. İntegratör :** Kantitatif değerlendirmede Hewlett-Packard firmasının 3373 B modeli elektronik integratörü kullanılmıştır.

**c. Ayırma Kolonları:** 3,6 m. boyunda 1:8 Zoll çapında cam kolonlar.

**İstasyoner faz :** 70-100 Mesh slanize kizelgur'da (MERCK 9751) % 10 SP 1000.

**d. Taşıyıcı gaz :** N<sub>2</sub> , 20 cc:dak.  
**Yanıcı gazlar :** H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>

**e. Temperatur Programı :**

**Başlangıç temperaturü :** 70°C  
**Son temperaturü :** 225°C.

Temperatur başlangıçtan 150°C ye dek 10°C:dak., 150°-170°C lar arasında 2°C:dak. artırılmış, 170°C de 8 dakika değişmez tutulmuş, 170°C - 225°C arasında yine 2°C:dak. yükseltilmiş ve 225°C de de 20 dakika değişmez sıcaklıkta çalışılmıştır.

**f. Enjekte edilen miktar :** 1,0-1,5 µl.

Her bir pikin tanınmasında saf test maddelerinin retensiyon zamanları ile kıyaslamadan yararlanılmıştır. Yüksek çözücü miktarının neden olduğu büyük varyasyon katsayısı dolayısıyla C4-yağ asidi değerlendirmenin dışında tutulmuştur.

## ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

**1.Serbest Yağasitleri Miktarı :**

**a. % oleik asit cinsinden serbest yağ asitleri**

Süt yağının serbest yağ asitlerinin toplam miktarındaki değişmeler depolama sırasında ortaya çıkan hidroliz olayları üzerinde bilgi vermektedir. Taze süt yağında, aynı zamanda tereyağında, serbest yağ asitleri az miktarlarda bulunmaktadır (Jeness ve Patton 1967). Süt, krema ve tereyağında serbest asitler miktarında %90-130'luk bir artış, ransiditenin (acılaşma) ortaya çıkması için yeterli olmaktadır.

17 tereyağı örneğinde -5°C de 3 aylık depolama sonucu saptanan asitlik yüzdeleri oleik asit cinsinden Cetvel : 1 de verilmiştir.

Cetvel: 1- den görüldüğü gibi, aynı koşullarda aynı süre saklanan 17 tereyağı örneğinde asitlik yüzdeleri 0,19 ile 13,95 arasında değişmektedir. Asitlik yüzdelerinin bu denli değişik çık

masının nedenleri olarak tereyağlarının yapıldıkları krema ve yoğurdun özellikleri, tereyağı yapılış şekli, asitliği geliştiren mikroorganizmanın miktarı, kremanın fazlaca sıcakta tutulmuş olması gösterilebilir (Yöney 1962).

**b. Serbest Yağ asitlerinin Toplam Yağa Kantitatif Oranı :**

17 Tereyağı örneğinde serbest yağ asitleri izole edilip tartılmış ve tereyağlarının kantitatif olarak serbest yağ asitleri oranı bulunmuştur.

Cetvel: 2, bu oranı vermektedir.

Her bir örnekte saptanan "oleik asit cinsinden asitlik yüzdesinde" olduğu gibi, "serbest asitlerin toplam yağa kantitatif oranlarında" da önemli farklar olduğu cetvelin incelenmesinden anlaşılmaktadır. Serbest asitlerin kantitatif oranları % 0.83-5,72 arasında değişmiş, ortalaması ise % 3,06 olarak hesaplanmıştır.

Cetvel : 1- 17 Tereyağı örneğinde -5°C de 3 aylık depolama sonucu saptanan asitlik yüzdesi ( oleik asit cinsinden )

<u>Örnek No :</u>	<u>Asitlik Yüzdesi</u>
1	11,14
2	3,82
3	2,25
5	5,89
7	13,95
8	5,27
9	0,92
10	9,62
11	0,66
12	0,51
13	10,49
14	0,98
15	1,36
16	0,19
17	0,32
18	0,82
19	2,54

Cetvel: 2- 17 Tereyağı Örneğinde Serbest Yağasitlerinin Toplam Yağa Kantitatif Oranı

<u>Örnek No:</u>	<u>Serbest Asitlerin Kantitatif Oranı (%)</u>
1	5,72
2	2,98
3	1,81
5	4,10
7	5,19
8	4,45
9	5,05
10	5,62
11	1,36
12	1,25
13	5,64
14	1,55
15	1,86
16	0,83
17	1,01
18	1,64
19	2,00
Ortalama	<u>3,06</u>



Khatri ve Day (1962), 10 taze süt yağı örneğinde serbest yağ asitlerinin her biri için ayrı ayrı saptadıkları miktarları bildirmektedirler. Bu araştırıcıların verdikleri rakamlara göre 10 taze süt yağı örneğinde ortalama serbest yağ asitleri toplamı 35,053 gr:kgr etmektedir ki, % olarak belirtilirse % 3,50 olduğu görülmektedir. Aynı araştırıcılar tek tek yağ rneklelerinde serbest yağ asidi miktarları bakımından önemli farklar olduğunu, ekşi krema tereyağı için taze süt yağındakine yakın değerler elde edildiğini bildirmektedirler.

Asitlik yüzdesi ile serbest asitlerin tartım miktarları arasındaki ilgiyi araştırmak amacı ile yapılan korelasyon hesaplamasında  $r = + 0,846$  bulunmuştur ki, bu durumda "serbest asitlik yüzdesi" ile "serbest asitlerin miktarı" arasındaki ilişki  $P = \% 0,1$  olasılıkla önemli olmaktadır. Başka bir deyişle her iki asitlik değerinden birinde saptanan artma ya da eksilme eğilimi diğerinde de aynen görülmektedir.

## 2. Serbest Yağ asitleri Kompozisyonu :

17 tereyağı örneğinde saptanabilen serbest yağ asitlerinin sayısı 30'dur. Bunlardan  $C_{15}$  ve  $C_{17}$  yağ asitlerinde hem izo ve hem de anteizo izomerleri belirtilmiş olup, Cet vel: 3 de, izo ve anteizo değerleri ayrı ayrı verildiği gibi, toplamları da  $C_{15}D$  ve  $C_{17}D$  olarak ayrıca bildirilmiştir.  $C_{18:3}$  (Linolenik asit) için ise iki ayrı stereo izomer saptanmış, cetvelde hem bu 2 stereo izomerin değerleri ayrı ayrı verilmiş, hem de toplam  $C_{18:3}$  değeri belirtilmiştir.  $C_{19:1}$  yağ asidine ise yalnız bir örnekte rastlanmıştır (1 nolu tereyağı rneği).

17 tereyağı örneğinde saptanan yağ asitleri bileşimi ile bu tereyağlarından açığa çıkan serbest yağ asitleri bileşimine birlikte göz atıldıķta (cetvel : 4) ,  $-5^{\circ}C$  de 3 aylık depolama sonucunda oluşan serbest yağ asitleri bileşiminin tereyağının yağ asitleri bileşimine göre genellikle 13 C atomluya dek düşük zincirli yağ asitleri ile Gadoleik asit ( $C_{20:1}$ ) dışında tüm doymamış yağ asitlerince zengin,  $C_{18}D$  ve  $C_{20}$  dışında tüm yüksek C zincirli doymuş yağ asitleri bakımından ise fakir olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle serbest yağ asitleri, oluştukları yağa göre daha çok düşük C zincirli yağ asitleri ile doymamış yağ asitleri oranı göstermektedir. Bu durumu daha belirgin gösterebilmek bakımından Cetvel: 5 düzenlenmiştir.

Cetvele göre  $C_{13}$ 'e dek düşük C zincirli yağ asitleri toplamı ( $C_4$  dışında) tereyağında % 6,96 iken, serbest yağ asitleri içerisinde % 8,37'ye yükselmektedir. Doymamış yağ asitleri için ise daha da büyük bir fark vardır. Tereyağının yağ asitleri bileşiminde % 31,75 olan doymamış asitler toplamı, serbest yağ asitlerin de % 45,98'e ulaşmaktadır.  $C_{13}$  den yüksek C zincirini içeren doymuş yağ asitlerinde ise aksi durum görülmekte, tereyağında % 58,39 olan doymuş yağ asitleri toplamı, serbest yağ asitlerinde % 45,66'ya düşmektedir.

Serbest yağ asitleri bileşiminde, bu serbest asitlerin ortaya çıktıkları yağa göre daha fazla oranda doymamış ve düşük C zincirli doymuş yağ asitleri bulunması, yağ trigliseridlerinin hidrolizi sırasında öncelikle doymamış yağ asitleri ile düşük C zincirli doymuş yağ asitlerinin trigliseridlerden koptuğunu göstermektedir.

Cetvel : 3- Tereyağlarımızda -5°C de 3 Aylık Depolama Sonucu Belirtilen Serbest Yağ Asitleri ( % )

Yağ Asidi	En düşük	En Yüksek	Ortalama
C <sub>6</sub> Kaproik Asit	0,81	3,42	1,73
C <sub>8</sub> Kaprilik Asit	0,74	2,34	1,51
C <sub>10</sub> Kaprik Asit	1,28	5,06	2,51
C <sub>10:1</sub> Kaproleik asit	0,14	1,02	0,33
C <sub>11</sub> Undekan asidi	0,01	0,04	0,02
C <sub>12</sub> Lavrik asit	1,68	3,52	2,50
C <sub>12:1</sub> Dodeken asidi	0,04	0,28	0,11
C <sub>13:1</sub> *Metildodekan asidi	0,04	0,32	0,10
C <sub>13</sub> Tridekan asidi	0,03	0,06	0,05
C <sub>14</sub> I Metiltridekan asidi	0,07	0,19	0,13
C <sub>14</sub> Miristikasit	4,99	10,17	7,63
C <sub>14:1</sub> Miristoleikasit	0,76	3,56	1,45
C <sub>15</sub> I 13-Metiltetradekan asidi	0,12	0,41	0,31
C <sub>15</sub> A 12-Metiltetradekan asidi	0,45	0,89	0,57
C <sub>15</sub> D Metiltetradekan asidi	0,60	1,30	0,88
C <sub>15</sub> Pentadekan asidi	0,84	1,74	1,28
C <sub>16</sub> I Metilpentadekan asidi	0,21	0,40	0,29
C <sub>16</sub> Palmitik asit	17,83	30,86	23,68
C <sub>16:1</sub> Palmitoleik asit	2,00	18,27	4,07
C <sub>17</sub> I 15-Metilheksadekan asidi	0,38	0,78	0,60
C <sub>17</sub> A 14-Metilheksadekan asidi	0,36	1,09	0,80
C <sub>17</sub> D Metilheksadekan asidi	0,74	1,72	1,40
C <sub>17</sub> Margarin asidi	0,63	1,16	0,93
C <sub>17:1</sub> Heptadekan asidi	0,65	2,72	1,23
C <sub>18</sub> I Metilheptadekan asidi	0,00	0,51	0,15
C <sub>18</sub> Stearik asit	5,50	10,98	8,41
C <sub>18:1</sub> Oleik asit	23,29	42,91	30,18
C <sub>18:2</sub> Linoleik asit	2,49	5,87	3,83
C <sub>19:1</sub> Nonadekan asidi	0,00	0,24	0,01
C <sub>18:3</sub> Linolenik asit	0,90	9,11	3,40
C <sub>18:3</sub> Linolenik asit	0,16	3,53	1,37
C <sub>18:3</sub> Toplam linolenik asit	1,20	11,78	4,77
C <sub>20</sub> Arahinik asit	0,18	1,37	0,83

x I = İzo, A = Anteizo , D = Dallarınış Yağ asidi

Hidroliz olayında lipaz enzimi etkisi ile önce trigliserid bünyesinde dışta bulunan yağ asitleri ayrıştı, böylece ilkin 1,2-Digliseridler, daha sonra da

2-Monogliseridler ortaya çıktığı için (Renner 1974), elde ettiğimiz sonuçlar, düşük C sayılı asitler ile doymamış asitlerin yağ trigliseridlerinde daha çok

Cetvel : 4- Taze Tereyağlarının Yağ asidi Bileşimleri ile Aynı Yağlarda 3 Aylık Depolama Sonucu Belirtilen Serbest Yağasidi Bileşimlerinin Karşılaştırılması.

Yağ asidi	Tereyağında (%)	Serbest Yağasitlerinde (%)	Fark
C <sub>4</sub> Bütirik asit	2,90	?	
C <sub>6</sub> Kaproik asit	1,66	1,73	-0,07
C <sub>8</sub> Kaprilik asit	0,93	1,51	-0,58
C <sub>10</sub> Kaprik asit	1,96	2,51	-0,55
C <sub>10:1</sub> Kaproleik asit	0,19	0,33	-0,14
C <sub>11</sub> Undekan asidi	0,01	0,02	-0,01
C <sub>12</sub> Lavrik asit	2,33	2,50	-0,17
C <sub>12:1</sub> Dodeken asidi	0,04	0,11	-0,07
C <sub>13D</sub> Metildodekan asidi	0,07	0,10	-0,03
C <sub>13</sub> Tridekan asidi	0,06	0,05	0,01
C <sub>14D</sub> Metiltridekan asidi	0,25	0,13	0,12
C <sub>14</sub> Miristikasit	10,14	7,63	2,51
C <sub>14:1</sub> Miristoleik asit	0,85	1,45	-0,60
C <sub>15D</sub> Metiltetradekan asidi	1,24	0,88	0,36
C <sub>15</sub> Pentadekan asidi	1,53	1,28	0,25
C <sub>16D</sub> Metilpentadekan asidi	0,47	0,29	0,18
C <sub>16</sub> Palmitik asit	32,55	23,68	8,87
C <sub>16:1</sub> Palmitoleik asit	1,91	4,07	-2,16
C <sub>17D</sub> Metilheksadekan asidi	1,51	1,40	0,11
C <sub>17</sub> Margarin asidi	1,06	0,93	0,13
C <sub>17:1</sub> Heptadekan asidi	0,53	1,23	-0,70
C <sub>18D</sub> Metilheptadekan asidi	0,10	0,15	-0,05
C <sub>18</sub> Stearik asit	9,30	8,41	0,89
C <sub>18:1</sub> Oleik asit	25,02	30,18	-5,16
C <sub>18:2</sub> Linoleik asit	2,06	3,83	-1,77
C <sub>18:3</sub> Linolenik asit	1,00	4,77	-3,77
C <sub>19:1</sub> Nonadekan asidi	—	0,01	-0,01
C <sub>20</sub> Arahinik asit	0,18	0,83	-0,65
C <sub>20:1</sub> Gadoleik asit	0,15	—	0,15

1 ve 3 pozisyonunda bulduklarını, diğer bir anlatımla bu asitlerin daha çok gliserinin her iki dış C atomuna bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Çeşitli araştırmacıların bu konuda ortaya koydukları sonuçlara dayanarak Renner (1974) de kısa zincirli yağ asitlerinin özellikle de bütirik ve kaproik asitlerin dış pozisyonunda yer aldıklarını, buna karşılık

başta miristik asit olmak üzere uzun C zincirli yağ asitlerinin de 2 pozisyonunda bulduklarını bildirmektedir. Yine aynı yazar, 18 C atomlu yağ asitlerinden daha çok doymuş olanların pozisyon 2 de bulduklarını, doymamış olanların ise 1 ve 3 pozisyonunda lokalize olduklarını belirtmektedir. Bütün bu bildirişler, bu araştırma ile elde edilen sonuçlarla

Cetvel: 5- Taze Tereyağında ve Aynı Yağların 3 Aylık Depolanmaları Sonucu Belirtilen Serbest Yağ asidi Bileşiminde Kısa ve Uzun Zincirli Doymuş Yağ Asitleri ile Doymamış Yağ Asitleri Toplamları.

Yağ asitleri	Tereyağı Bileşiminde (%)	Serbest Yağ asitleri Bileşiminde (%)
C <sub>13</sub> 'e dek düşük C zincirli doymuş asitler toplamı C <sub>6</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>10</sub> , C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub> , C <sub>13D</sub>	6,96	8,37
C <sub>13</sub> ve daha yüksek C zincirli doymuş asitler toplamı C <sub>13</sub> , C <sub>14</sub> , C <sub>14D</sub> , C <sub>15D</sub> , C <sub>15</sub> , C <sub>16D</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>17D</sub> , C <sub>17</sub> , C <sub>18D</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub>	58,39	45,66
Doymamış asitler toplamı C <sub>10:1</sub> , C <sub>12:1</sub> , C <sub>14:1</sub> , C <sub>16:1</sub> , C <sub>17:1</sub> , C <sub>18:1</sub> , C <sub>18:2</sub> , C <sub>18:3</sub> , C <sub>19:1</sub> , C <sub>20:1</sub>	31,75	45,98

tam bir uyum içerisinde oldukları. Örneğin, Miristik asit tereyağının yağ asitleri bileşiminde % 10,14 iken, serbest yağ asitleri bileşiminde % 7,63'e düşerken, Stearik asit de % 9,30'dan % 8,41'e azalmaktadır. Hele palmitik asitteki düşme daha belirgin görünümde olmuştur

(% 32,55'den % 23,68'e). 18 C atomlu doymamış asitlerin her birinde de tereyağı bileşimine göre serbest asitler bileşiminde artmalar görülmüş, 18 C atomlu doymamış asitlerin tereyağının yağ asitleri bileşiminde % 28,08 olan oranı, serbest yağ asitleri bileşiminde % 39,68'e yükselmiştir.

## ZUSAMMENFASSUNG

Gaschromatographische Untersuchungen über Butterproben aus Erzurum/Kars Provinzen. II. Gehalt und Spektrum der freien Fettsäuren.

In der vorliegenden Arbeit wurden der Gehalt und das Spektrum der freien Fettsäuren sowie die Säurezahl als Ölsäure an 17 Butterproben, die nach der Herstellung 3 Monate lang bei -5°C gelagert waren, festgestellt.

Die Gewinnung von freien Fettsäuren erfolgte nach der von Seher (1959) modifizierten Methode und die Veresterung der freien Fettsäuren erfolgte

nach der Methode von de Boer und Backer (1954). Säurezahl als Ölsäure schwankte zwischen 0,19 - 13,95. Das quantitative Verhältnis von freien Fettsäuren zu Gesamtgehalt an Fett änderte sich zwischen 0,83 - 5,72 % und machte im Durchschnitt 3,06 %.

Der Korrelationskoeffizient zwischen der Säurezahl und dem Gehalt an freien Fettsäuren war  $r = +0,846^{+++}$ .

In der Zusammensetzung von freien Fettsäuren wurden der Gehalt an gesättigten Fettsäuren bis C<sub>13</sub> (außerhalb von C<sub>4</sub>; Buttersäure wurde wegen



des durch das vom hohen Lösungsmittelanteil verursachten Tailings nicht ausgewertet.) als 8,37 %, der Gehalt an gesättigten Fettsäuren zwischen C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub> als 45,66 % und der Gesamtge-

halt an ungesättigten Fettsäuren als 45,98 % festgestellt. Die Werte der gleichen Fettsäuren-gruppen an der Fettsäurezusammensetzung der Butterproben waren 6,96 %, 58,39 %, 31,75 %.

## LITERATÜR

- Bach, A. ve P. Metais, 1970. Ann. Nutr. Aliment., 24, 75-114.
- de Boer, T.J. ve H.S. Backer, 1954. Rec. Trav. Chim. 73, 229.
- Grimmer, G., 1964. Med. Ernaehr., 5, 85-88.
- Guyot, A. ve E.F. Piraux, 1966. Milchw., 21, 720.
- Herb, S.F., P. Magidman, F.E. Luddy, R. Riemenschneider, 1962; J. Am. Oil Chemist. Soc., 39, 142-146.
- Huyghebaert, A. ve H. Hendrickx, 1971. Milchw., 26, 613-617.
- Janoschek, A. ve M. Metin, 1968. Milchw. 23, 29-32.
- Jenness, R. ve S. Patton, 1967. "Grundzüge der Milchchemie." Bayer. Landw. Verlag. München-Basel-Wien.
- John, E.C. ve H.A. Schweigart, 1958. Vitalstoffe Zivilisationskrankh., 3, 33-37.
- Khatri, L.L. ve E. A. Day, 1962. Milchw., 17, 711.
- Kiermeier, F. ve E. Rennner, 1966. Intern. Milchw. Kongr., C, 145-148.
- Kosmack, U., 1973, "Genetische Aspekte zur Fettsäurezusammensetzung des Milchfettes." (Diss. Landw. Fakultät) Giessen.
- Kuzdzal-Savoie, S., W. Kuzdzal, 1962. Inter. Milchw. Kongr., A, 270.
- Melcher, F.W., 1975. "Untersuchungen über Minor-Fettsäuren des Milchfettes und ihre Variabilität." (Diss. Landw. Fakultät) Giessen.
- Metin, M. 1968. Milchw. 23, 276-278.
- . 1972. "Yurdumuzda, tereyağlarına Yemeklik Yağlar Karıştırılmak Suretiyle Yapılan Hilelerin Tesbiti Üzerinde Gaz-Kromatografisi Metodu ile Araştırmalar." (Basılmamış Doçentlik Tezi).. Ankara.
- Mohr, W. ve K. Koenen, 1958. "Die Butter" Verlag Th. Mann K.G., Hildesheim.
- Palo, V. ve O. Resetkova, 1970. Intern. Milchw. Kongr., ID, 198.
- Poznanski, S., J. Kowalewska, J. Jaworski, 1968. Austr. J. Dairy Techn. 23, 126 - 128.
- Reiser, R., 1969., J. Dairy Sci., 52, 1127-1129.
- Renner, E., 1974. "Milch und Milchprodukte in der Ernährung des Menschen." Volkswirtschaft. Verlag. Gmbh., Kempten. Verlag Th. Mann OHG, Hildesheim.
- Ryhage, R., 1967. J. Dairy Res., 34, 115-121.
- Sadini, V., 1963, IL Latte, 37, 933-942.
- Schmidt, R., 1975. "Sensorische und chemische Veränderungen wae-

- hrend der Lagerung haltbarer Milchsorten." (Diss. Landw. Fakultät) Giessen.
- Schulz, E., 1964. Kieler Milchw. Forsch. Berichte, 16, 359.
- Seher, A., 1959. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 61, 1211.
- Svensen, A. ve O. M. Ystgaard, 1966. Intern. Milchw. Kongr. C, 135-144.
- Timmen, H. 1963. Kieler Milchw. Forsch. Berichte, 15, 391-406.
- Yöney, Z., 1962. " Süt ve Mamülleri Muayene ve Analiz Metodları." Ank. Üni. Zir. Fak. Ya.: 189, Ankara.