

T.C.
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
KESİN RAPORU

**Yayık Tereyağlarında Asit, Peroksit, Tirozin Değerleri ile Titrasyon Asitliğine İlişkin Sınır
Değerlerinin Saptanması**

Prof. Dr. Metin ATAMER (Proje Yürütücüsü)
Dr. Ebru ŞENEL
Arş. Gör. F. Şebnem ÖZTEKİN

Proje Numarası
2005-07-110-03-HPD
Başlama Tarihi : 16. 05.2005
Bitiş Tarihi : 16.05.2006
Rapor Tarihi : 01.11.2006

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Ankara - " 2006 "

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri

Yayık Tereyağlarında Asit, Peroksit, Tirozin Değerleri ve Titrasyon Asitliğine İlişkin Sınır Değerlerinin Saptanması

Özet

Bu çalışmada, Yayık Tereyağlarında tat-aromanın depolamadaki değişimi üzerine asitlik gelişimi (titrasyon asitliği, serum pH'sı), lipoliz (asit değeri), oksidasyon (peroksit değeri) ve proteoliz (tirozin değeri)'in etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, üretilen tereyağları farklı iki depolama sıcaklığında (4 ve 15°C'de) 180 gün bekletilerek periyodik olarak analiz edilmiştir. 15 °C' de depolanan örneklerden elde edilen sonuçlara path analizi uygulanmıştır. Yukarıda belirtilen özelliklerin tat-aroma değişimi üzerindeki etki payları diğer bir ifade ile belirtme katsayıları hesaplanmıştır. Sonuçlara göre ele alınan özelliklerin tat-aroma üzerindeki etki oranları titrasyon asitliği %85.5, serum pH'sı %34.9, asit değeri %77.9, peroksit değeri %1.1 ve tirozin değeri %16.1 olarak bulunmuştur. Bunlardan tat-aroma değişimi üzerine titrasyon asitliği, serum pH'sı, asit değeri ve tirozin değerinin etkisi önemli ($P<0.01$) iken peroksit değerinin etkisi önemli bulunmamıştır ($P>0.01$). Bağımsız etkilerine göre, Yayık Tereyağlarında titrasyon asitliği ve asit değeri tat- aromada ki değişimi en iyi şekilde karakterize etmiştir.

Depolamanın (15°C'de bekletilen örneklerin) 100. gününde tat-aroma bozukluğu belirgin hale gelmiş bu dönemde titrasyon asitliği ve asit değerine ilişkin sınır değerleri 6.19 °SH ve 1.08 mg KOH/g yağ bulunmuştur.

Depolama sıcaklığı 4°C olan örneklerden elde edilen sonuçlara göre, Yayık Tereyağlarının buzdolabı sıcaklığında raf ömrünün 180 günden daha uzun olduğu tespit edilmiştir.

Determination of Rejection Levels for Acid, Peroxide, Tyrosine Values and Titratable Acidity in Yayık Butters

Abstract

In this study, the effects of acidity (titratable acidity, pH of serum), lypolysis (acid degree), oxidation (peroxide value) and proteolysis (tyrosine value) on the changes in aroma and flavour of Yayık Butter during storage were investigated. For, produced Yayık Butter samples were stored for 180 days at two different storage temperature (4°C and 15°C) and analysed periodically. The data obtained from samples stored at 15°C subjected to path analyse and thereby the determination coefficients of the properties cited above on the changes of aroma and flavour were calculated. According to the results obtained from butter stored at 15°C, the determination coefficients of the properties of titratable acidity, pH of serum, acid degree, peroxide value and tyrosine value were found as 85.5 %, 34.9 %, 77.9 %, 1.1 % and 16.1 %, respectively. The effects of titratable acidity, pH of serum, acid degree and tyrosine value on aroma and flavour changes were found to be significant ($p < 0.01$), while the effect of peroxide value was found to be insignificant ($p > 0.05$). According to independent effects of properties, titratable acidity and acid degree were the best in characterization of aroma and flavour changes.

Aroma and flavour impairment become more pronounced on the 100th day of storage and threshold values of titratable acidity and acid degree were determined as 6.19°SH and 1.08 mg KOH / g oil, respectively.

According to the results obtained from samples stored at 4 °C, the shelf – life of Yayık Butter at refrigerator temperature is 180 days or more.

II. Amaç ve Kapsam

Anadolu'nun birçok yöresinde üretilen “Yayık Tereyağı” geleneksel bir ürünüdür. Üretiminde hammadde olarak yoğurt kullanılmaktadır. Ancak, ilgili tüzük ve standartta (TS 1331 Tereyağı Standardı) tereyağı üretiminde kullanılacak hammaddelerin “süt, krema, yoğurt” olarak verilmesi Yayık ve krema tereyağlarının benzer kabul edilmesine neden olan hatalı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, geleneksel bir ürünün yok olmasına neden olabilecek niteliktedir.

Günümüzde geleneksel süt ürünlerine olan ilgi iki konuda yoğunluk kazanmıştır. Bunlardan birincisi, ürünlerin geleneksel yöntemle üretilmesi (Protected Designation of Origin, PDO) ve coğrafik işaretlere uygunluk (Protected Geographical Indication, PGI) dikkate alınmaktadır (Avşar vd. 2003). Bu durum Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde yasal güvence altındadır. Nitekim, üye ülkeler geleneksel ürünlerini hızla tescil ettirmektedirler. Böylece, tescil edilen ürünlerin, geleneksel üretim yöntemi ve orijinal üretim bölgeleri dışında üretilmesi mümkün olmamaktadır. Uygulama, ülkelerin kültürel zenginliklerinin korunmasının yanısıra, ürün bazında markalaşmaya neden olmaktadır. Örneğin Yunanistan'ın Avrupa Birliğine yaptığı itiraz sonucu UF (ultrafiltrasyon) tekniğinden yararlanılarak üretilen peynirlerin “Feta” adı altında tüketime sunulması yasaklanmıştır. Anılan peynir, Avrupa Birliği'nce Yunanistan'ın geleneksel bir ürünü olarak tescil edilmiştir. Benzer örnekleri çoğaltabiliriz, ancak burada üzerinde durulması gereken husus, geleneksel ürünlerimizin korunması açısından, ülkemizin önünde önemli bir fırsat bulunmaktadır. Bu da Avrupa Birliği müktesebatı kapsamında hazırlanan ya da hazırlanacak ürün tebliğlerinde geleneksel ürünlerimizin isimlerinin yer almasıdır. Bir sonraki aşamada ise anılan ürüne ilişkin özgün tebliğin hazırlanması gerekmektedir.

Bilindiği gibi Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'na Avrupa Birliği uyum sürecinde “Türk Gıda Kodeksi” çalışmaları sürdürülmektedir. Bu kapsamda ele alından tebliğlerden biri de “Tereyağı, Sadeyağ ve Diğer Süt Yağları Tebliği”dir. Çalışmaları tamamlanan bu tebliğde, Yayık Tereyağı ayrı çeşit bir ürün olarak kabul edilmektedir. Böylece, Yayık Tereyağının geleneksel bir ürünü olarak Avrupa Birliği'nce onaylanmasının önü açılmıştır. Ancak, öncelikle Yayık Tereyağına ilişkin kodeksin hazırlanması gerekmektedir. Hazırlanacak kodekste başlıca üç grup bilgiye/veriye gereksinim duyulmaktadır. Bunlar;

- a. Geleneksel üretim yöntemi
- b. Karakteristik ürün özellikleri
- c. Ürünün dayanım (keeping quality), raf ömrü (shelf - life) ve piyasa kontrollerinde esas alınabilecek bozulma testlerine ilişkin sınır değerleri (rejection level)

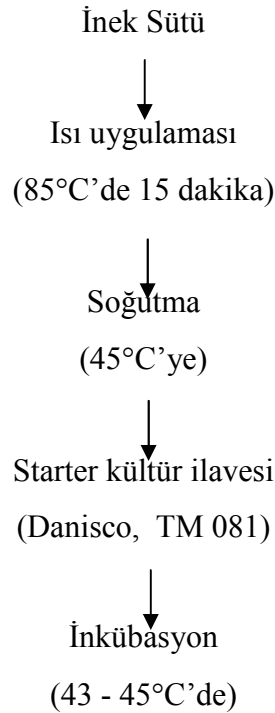
a ve b maddelerinde belirtilen konulara ilişkin gerek tarafımızca, gerekse diğer araştırmacılarca çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Buna karşın, c maddesinde açıklanan konuya yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

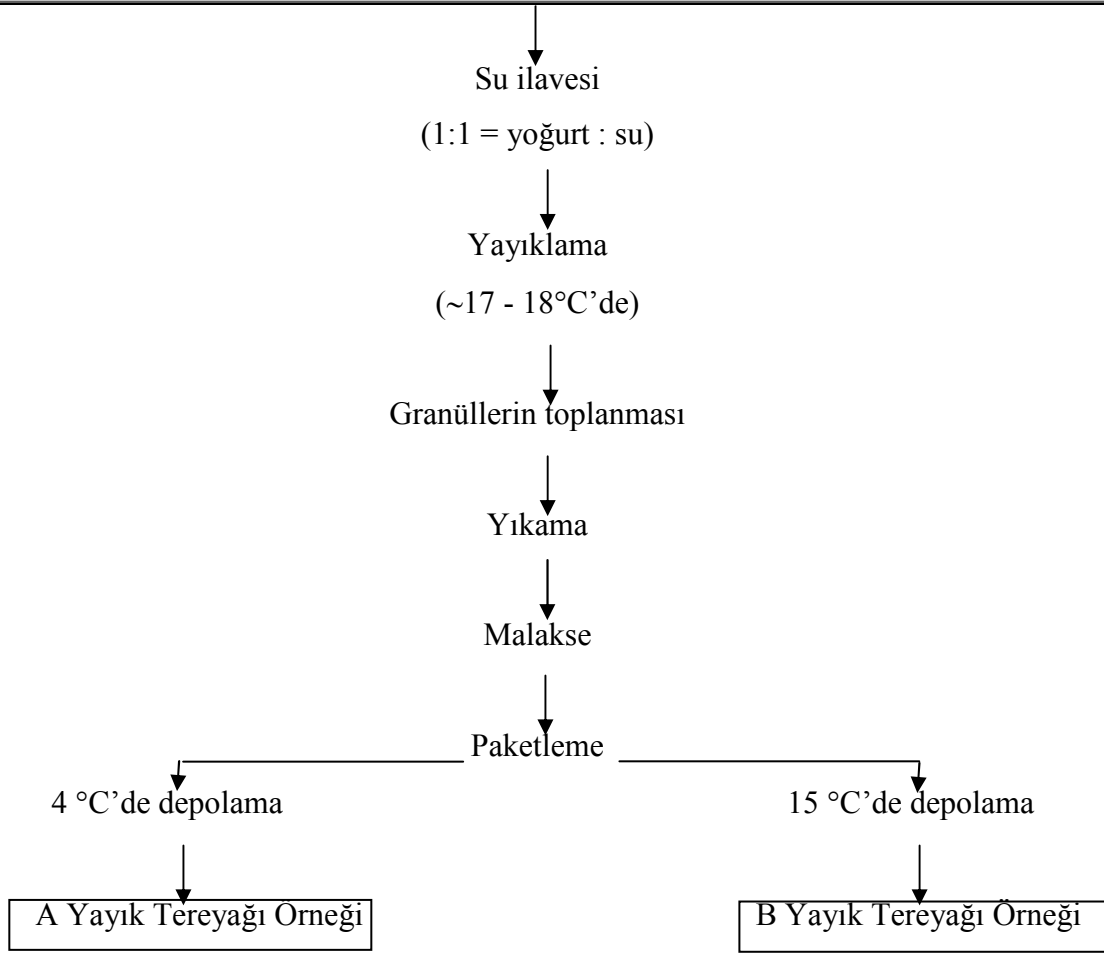
Süt ürünlerinde, birçok faktörün etkisiyle ortaya çıkan kimyasal, enzimatik, mikrobiyolojik değişimler ürünlerin dayanım sürelerini belirlemektedir. Genel olarak, tereyağlarının tüketilebilme özelliğini kaybetmeksizin saklanabileceği sürenin saptanmasında süt yağının hidrolizasyon ve oksidasyon düzeylerinin belirlenmesinde bozulma testleri olarak tanımlanan asit ve peroksit değeri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten asitlik düzeyinden de aynı amaçla yararlanılabilmektedir. Ancak, bozulma testlerinin tat–aroma değerlendirmesiyle bir arada yürütülerek, anılan testlerin sınır değerlerinin saptanması gerekmektedir. Örneğin, asit veya peroksit değerinin hangi düzeye ulaştığında, üründe belirgin olarak tat–aroma bozukluğunun ortaya çıktığı son derece karmaşık bir konudur. İlişkinin ürün bazında irdelenmesi zorunluluktur. Örneğin krema tereyağları için belirlenen peroksit değerinin (2.0 mek O₂ / kg yağ), Yayık Tereyağı için sınır değeri olarak kabul edilmesi hatalıdır. Nitekim Atamer vd. (2004a) tarafından yapılan araştırmada peroksit değeri 2.0 mek O₂ / kg yağ'dan yüksek tereyağlarında herhangi bozuk bir tat panelistlerce algılanmamıştır. Asitlik düzeyi ve karbonil bileşenleri miktarlarının tat – aroma bozukluklarını algılanmasında etkili oldukları bazı araştırmacılar tarafından ileri sürülmektedir (Tamime and Robinson 1999). Tat–aroma üzerinde etkili olan diğer bir değişim ise proteolizdir. Proteinlerin degradasyonu sonucunda serbest hale geçen parçalanma ürünleri (peptidler, dipeptidler, aminoasitler vb) tat–aromayı katkılандıran bileşenler olarak kabul edilmektedir. Ancak bu parçalanma ürünlerinin, belirli bir sınır değerinin üzerine çıkması durumunda acı tat meydana gelmektedir. Bu nedenle, proteoliz düzeyi birçok üründe tat–aroma bozukluğunda parametre olarak ele alınmaktadır. Yağca yoğun bir ürün olmasına karşın, üretiminde hammadde olarak yoğurdun kullanılması nedeniyle Yayık Tereyağlarında proteoliz düzeyinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan tirozin değeri de çalışma kapsamına alınmıştır. Özetle, Yayık Tereyağına ilişkin hazırlanacak kodekste bozulma testlerinin sınır değerlerinin yer alması gerekmektedir. Bu nedenle, tarafımızca üretilen Yayık

Tereyağları bozulma testleri (asitlik düzeyi, asit değeri, peroksit değeri, tirozin) ile tat – aroma arasındaki ilişki incelenerek anılan testlerin sınır değerlerinin belirlenmesi, araştırmamızın başlıca amacını oluşturmaktadır.

III. Materyal ve Yöntem

Araştırmada hammadde yoğurtların üretiminde kullanılacak inek sütü Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Uygulama Çiftliği (İkizce / Haymana)'ndeki hayvancılık işletmesinden sağlanmıştır. Yayı Tereyağı üretimi Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Süt Teknolojisi Bölümü Eğitim, Araştırma ve Uygulama İşletmesi'nde Atamer vd. (2004a) tarafından belirtilen geleneksel yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Elde edilen örnekler 250 gramlık paketlere vakumlanarak ambalajlanmış, 4 °C (A) ve 15 °C (B) olmak üzere iki farklı depolama sıcaklığında tutulmuştur. Örneklerin bir kısmının 15°C'de (B) depolanması ile kimyasal ve enzimatik bozulmalar hızlandırılarak sınır değerlere daha kısa sürede ulaşılması hedeflenmiştir. B örneklerinde 7 gün, A örneklerinde 15 gün ara ile analizler yapılmıştır. Tat–aroma değerlendirmesi panelist grup tarafından gerçekleştirilmiştir. Analizler, ürünlerde tat–aroma bozukluğunun belirginleştiği döneme kadar sürdürülmüştür. Deneme 3 tekerrürlü olarak yürütülmüş ve sonuçlar istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir (Path Analizi).





Şekil 1. Tereyağlarının üretim şeması

Yayıkl Tereyağı örneklerine uygulanan analizler aşağıda verilmiştir.

- Titrasyon asitliği (Anonymous 1995)
- Serum pH'sı (Anonymous 1995)
- Asit değeri (Downey 1975)
- Peroksit değeri (Downey 1975)
- Tirozin değeri (Hull 1947)
- Tat – aroma değerlendirmesi (Atamer ve Sezgin 1984)
- İstatistiksel değerlendirme (Path analizi) (Düzgüneş ve Akman 1991)

IV. Analiz ve Bulgular

a. Titrasyon Asitliği ve Serum pH'sı

Yayıklama aşamasında hammaddenin asitlik düzeyi, tereyağı asitliği üzerine en etkili parametredir. Hammaddenin yoğurt olması nedeniyle Yayık Tereyağı üretiminde yayıklama asitliği 4.6 – 4.7 pH veya daha düşük düzeydedir. Krema tereyağlarında yayıklama asitliği genelde 4.7'den yüksek olduğu göz önünde tutulacak olursa Yayık Tereyağlarının, krema tereyağlarına göre asitlik düzeyinin yüksekliği beklenen bir sonuçtur. Konu ile ilgili yürütölen karşılaştırmalı çalışmalarda, Yayık Tereyağlarının titrasyon asitliği değerleri, krema tereyağlarından yüksek bulunmuştur (Hayaloğlu and Konar 2001, Şenel 2006). Tereyağlarında özellikle yağsız kurumadde içeriğinin düşükliğü ve bünyede homojen şekilde dağılım gösteren su damlacık boyutlarının küçükliğü ($< 7\mu$) ve benzeri faktörler, depolama süresinde asitlik gelişimini sınırlayıcı faktörlerdir. Bu nedenle, tereyağlarında raf ömrünün belirlenmesinde titrasyon asitliği yaygın olarak kullanılan bir kriter değildir. İlgili tüzük ve standartlarda pastörize tereyağlarında (kremadan üretilen) titrasyon asitliğinin maksimum değeri % 0.27 laktik asit (12 °SH) olarak verilmektedir (Anonymous 1995)

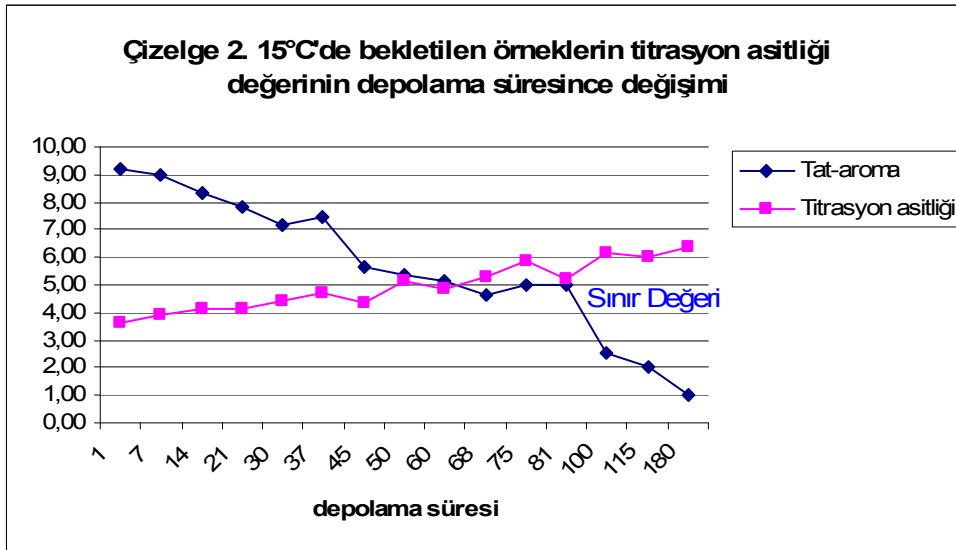
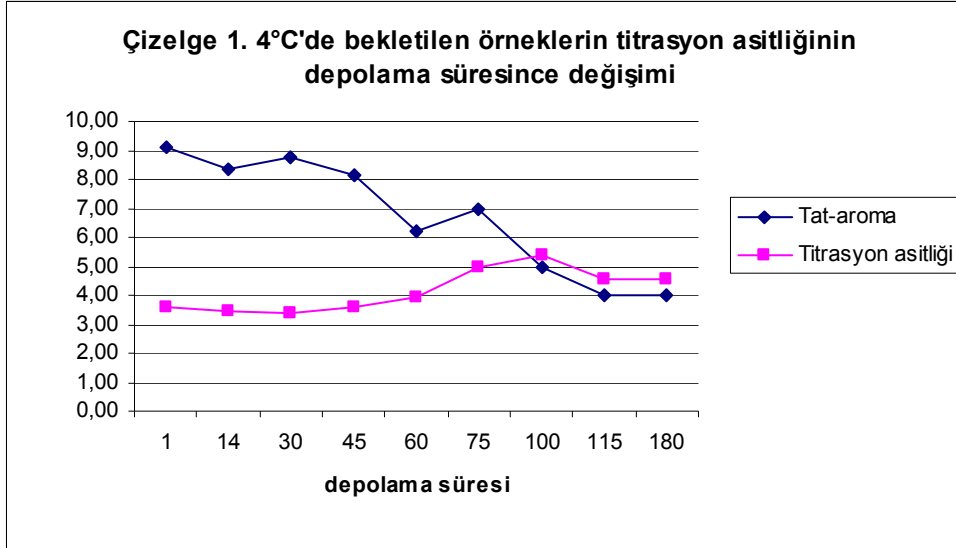
Bu çalışmada da, 4°C' de bekletilen tereyağ örneklerinin titrasyon asitliği 3.41-5.41 °SH, 15°C'de bekletilen örneklerin titrasyon asitliği ise 3.65-6.40 °SH arasındadır.

Depolama süresince genellikle 4°C'de muhafaza edilen krema tereyağı örneklerinde düşük düzeyde de olsa bir artışın olduğu araştırmacılar tarafından saptanmıştır (Atamer ve Kaptan 1982, Atamer 1983, Atamer ve Kaptan 1984). Benzer şekilde, Yayık Tereyağı örneklerinde depolama süresince (4°C'de 60 gün) titrasyon asitliğindeki artışlar 0.42 ile 0.80 °SH arasında değişim göstermiş ve belirtilen dönem sonunda titrasyon asitliğinin maksimum düzeyi 4.65°SH olarak saptanmıştır (Şenel, 2006). Atamer vd. (2005) krema ve Yayık Tereyağlarında depolama süresince (60 gün) titrasyon asitliğindeki değişimi sırasıyla 0.69 – 1.25 °SH belirlemişlerdir. İlaveten dönem sonunda titrasyon asitlikleri krema tereyağında 2.36 °SH iken Yayık Tereyağında 4.19 °SH saptanmıştır.

Piyasadan veya mahalli pazarlardan toplanan Yayık Tereyağı örneklerinde saptanan titrasyon asitliğinin minimum ve maksimum değerleri 2.22 – 9.77°SH (Hayaloğlu and Konar 2001);

8.00 – 13.33 °SH (Sağdıç, et. al. 2002);1.06 – 14.97°SH (Atamer vd. 2005a) olarak saptanmıştır. Bu sonuçların alınması, üretim teknolojisindeki farklılıklar, saf kültür kullanılmayışı ve sanitasyon koşullarının yetersizliği gibi benzeri uygulamalardan kaynaklanmaktadır (Atamer, et. al., 2004a).

Araştırmada, deneme örneklerinin titrasyon asitliği her iki depolama sıcaklığında artış göstermiştir (Çizelge 4ve Çizelge 5). Ancak 15 °C'deki artış daha belirgindir. Depolama süresince (180 gün), 4°C'de muhafaza edilen örneklerin titrasyon asitliği 3.56 'dan 4.57°SH'ya, 15°C'de muhafaza edilen örneklerin titrasyon asitliği 3.65'den 6.40 °SH'ya yükselmiştir.



Araştırmada yararlanılan tat – aroma puantaj cetveline göre, 4 – 6 puan alan örnekler “belirsiz” sınıfına girmektedir. Diğer bir deyişle söz konusu örneklerde bazı tat – aroma kusurları (acı, metalik tat, aşırı asit) panelistlerce algılanmasına rağmen, ürünlerin tketelebilmesi açısından pek bir sakınca bulunmamaktadır. Özetle, ürünlerde algılanan tat – aroma kusurunun yoğunluğu, ürünün tketelebilmek özelliğini tamamen ortadan kaldırmamaktadır. Bu nedenle deneme kapsamında incelenen özelliklerin sınır değerlerinin belirlenmesinde “kabul edilemez” sınıfa dahil olan örneklerden elde edilen veriler esas alınmıştır.

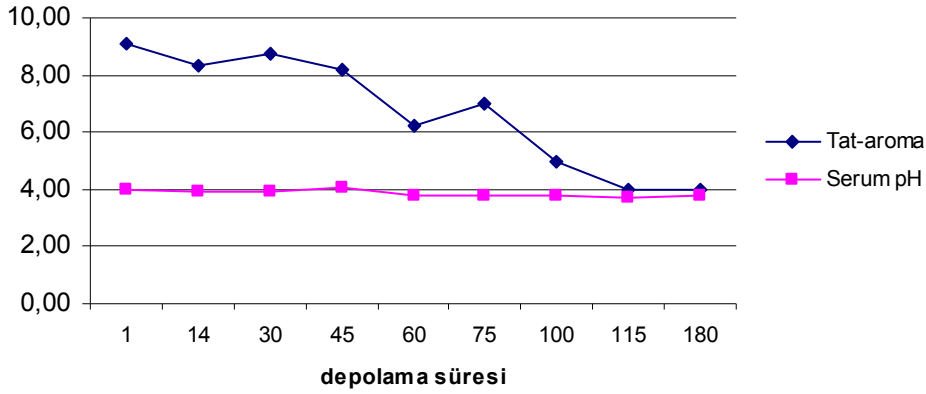
Panelistlerce yapılan değerlendirmeye göre, A grubu örneklerinde 100. günde, B grubu örneklerinde ise 50. günde tat – aroma açısından “belirsiz” bulunmuşlardır. Belirtilen dönemde A ve B grubu örneklerin titrasyon asitliği sırasıyla 5.41 – 5.16 °SH civarındadır.

A grubu örneklerde 100. günden sonra da “belirsiz” özelliği depolamanın sonuna kadar srmuştr. Buna karşın B grubu örnekleri 100. günden sonra tketelebilmek özelliğini tamamen kaybederek “kabul edilmez” bir nitelik kazanmışlardır.

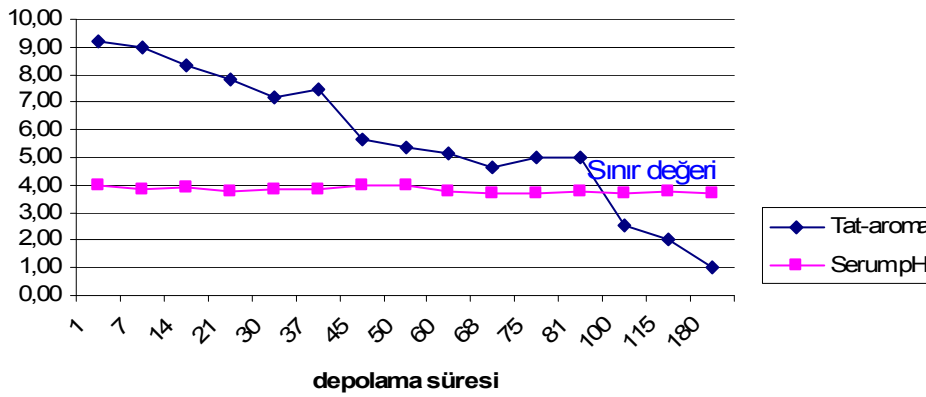
Doğal asitlik üzerine etkili unsurların (protein, sitrat, fosfat vb.) veya (yağsız kurumadde içeriğinin) tereyağlarında düşük olması nedeniyle özellikle gelişen asitliğin izlenmesinde alternatif bir parametre de serum pH’sıdır.

Araştırmada serum pH’sı her iki grup örnekte azalmıştır. Depolama süresince, A grubu örneklerde 3.98’den 3.75 pH’ya, B grubu örneklerde ise 3.97’den 3.67 pH’ya azalma göstermiştir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda ise, piyasadan temin edilen Yayık Tereyağlarının serum pH’larının 3.63 ile 4.71 arasında değiştiği saptanmıştır (Atamer vd. 2005a, Atamer vd. 2005b). İlaveten, çok az bir azalma olmasına karşın 60 günlük depolama süresince Yayık Tereyağlarının serum pH’larındaki değişimin önemsiz ($p>0.05$) olduğu belirtilmektedir (şenel 2006).

Çizelge 3. 4°C'de bekletilen örneklerin serum pH değerinin depolama süresince değişimi



Çizelge 4. 15°C'de bekletilen örneklerin serum pH'sının depolama süresince değişimi



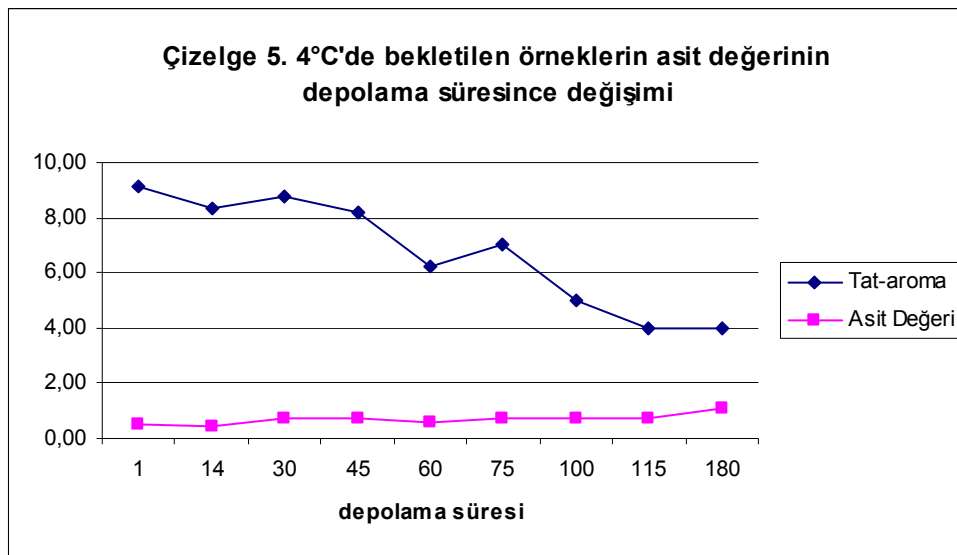
b. Asit Değeri

Trigliseritlerin hidrolizasyonu sonucu (lipoliz) açığa çıkan serbest yağ asitleri miktarı, özellikle tereyağı gibi yağca yoğun ürünlerde yaygın olarak yararlanılan bir kalite parametresidir. Lipolizin derecesi asit değeri olarak ifade edilir. Asit değeri; belirli miktar yağdaki serbest yağ asitlerinin nötralizasyonu için gerekli sodyum veya potasyum hidroksitinin mg, mek veya milimol miktarıdır (Downey 1975). Genellikle asit değerinin belirli bir sınır değerine ulaşması durumunda, ürünlerde ransit (acı) tat – aroma olarak tanımlanan bozukluk ortaya çıkmaktadır. (Deeth and Fitz-Gerald 1995).

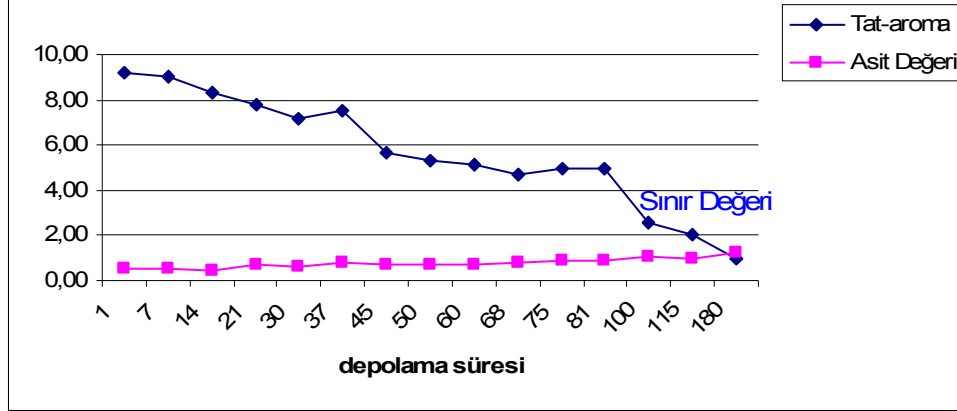
Ancak ransit tadın algılanabileceği sınır değerler arasında gerek ürün bazında, gerekse ürünler arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. Örneğin, sütte sınır değerine ilişkin değişim genişliği 0.8 – 2.74 mek / 100 g ve 0.7 – 2.0 mek / 100 g yağ arasındadır (Deeth and Fitz – Gerald 1995). Krema tereyağlarında ise, asit değerinin 40 üniteyi (1 ünite: 1. mg NaOH / 100 g yağ) aştığında ransit (lipolitik) tat gelişimi başlamakta, 50 üniteyi aştığında kabul edilmez tat bozukluğu oluşmaktadır (Downey 1980).

Ülkemizde yapılan çalışmalarda olgunlaştırılmış krema tereyağlarında sınır değerleri 1.53 mg KOH / g yağ (Ergin 1978); 1.36 mg KOH / g yağ (Atamer 1983) ve 1.80 mg KOH / g yağ (Atamer ve Sezgin 1984) olarak saptanmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalarda, asit değerinin Yayık Tereyağlarında düzeyi krema tereyağlarından düşük bulunmuştur. Örneğin, farklı üretim parametrelerinin (yayıklama pH'sı ve yağ oranı) bazı kalite özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada 60 günlük depolama süresince ortalama asit değeri Yayık Tereyağlarında 1.07 mg KOH / g yağ, krema tereyağlarında ise 1.44 mg KOH / g yağ olarak belirlenmiştir (Şenel 2006). Hayaloğlu and Konar (2001), Yayık ve krema tereyağlarının asit değerlerini sırasıyla 2.29, 3.26 mg KOH / g yağ bulmuşlardır. Piyasadan temin edilen Yayık Tereyağı örneklerinin asit değerlerinin değişim genişliği 1.06 – 2.67 mg KOH / g yağ (Atamer et. al., 2004a), 0.72 – 13.92 mg KOH / g yağ (Atamer vd. 2005a) olarak tespit edilmiştir. Farklı tür sütlerden (keçi, koyun, inek) üretilen Yayık Tereyağlarında asit değeri sırasıyla 0.65, 0.72 ve 0.67 mg KOH / g yağ verilmektedir (Sağdıç et. al. 2004).



Çizelge 6. 15°C'de bekletilen örneklerin asit değerinin depolama süresince değişimi



Araştırmada asit değeri, her iki grup örnekte artış göstermiştir. Asit değeri yaklaşık 0.7 – 0.8 mg KOH / g yağ düzeyine ulaşan örnekler tat – aroma puanları açısından “belirsiz” sınıfına dahil edilmişlerdir. “Belirsiz” tat – aroma özelliği A grubu örneklerde 100. günde ortaya çıkmış ve depolamanın sonuna kadar devam etmiştir. B grubu örneklerde ise “belirsiz” tat – aroma özelliği 50 ile 100. günler arasında ortaya çıkarken, izleyen dönemlerde örnekler “kabul edilemez” nitelik kazanmışlar. “Kabul edilemez” tat – aroma özelliğine sahip örneklerde asit değeri 1.08 mg KOH / g yağ saptanmıştır.

d. Peroksit Değeri

Oksidasyon doymamış yağ asitlerindeki çift bağlara ya da hidrokarbon zincirlerinde bulunana doymamış kısımların oksijen ile reaksiyona girmeleri sonucu peroksit ve hidroperoksitlerin meydana gelmesidir (Richardson and Korycka-Dahl 1983, O’Connor and O’Brien 1995). Hidroperoksitler tatsız ve kokusuz bileşiklerdir (O’Connor and O’Brien 1995; Hamilton, 2005). Ancak hızlı bir şekilde dekompoze olarak aromatik karbonil bileşiklerini oluştururlar. Hidroperoksitlerin bu parçalanma ürünleri, doymuş ve doymamış aldehitler, doymamış ketonlar, doymuş ve doymamış hidrokarbonlar, malonaldehitler, doymuş ve doymamış alkollerdir (Fox, 1995). Bu bileşiklere bağımlı, “okside” olarak tanımlanan birçok tat – aroma (depo, metlik, balıgımsı yağımsı tat) bozuklukları ortaya çıkar (Richardson and Korycka-Dahl 1983, Atamer vd. 1986, Fox *et al.* 2000, Collins *et al.* 2003, Anonymous 2005).

Genelde tereyağlarında lipit oksidasyonunun derecesini belirlemede peroksit değeri ve tiyobarbütirik asit testinden yararlanılmaktadır. Ancak, oksidatif bozulmanın başlangıç aşamasında oluşan hidroperoksitlerin miktarını veren peroksit değeri daha yaygın kullanılmaktadır.

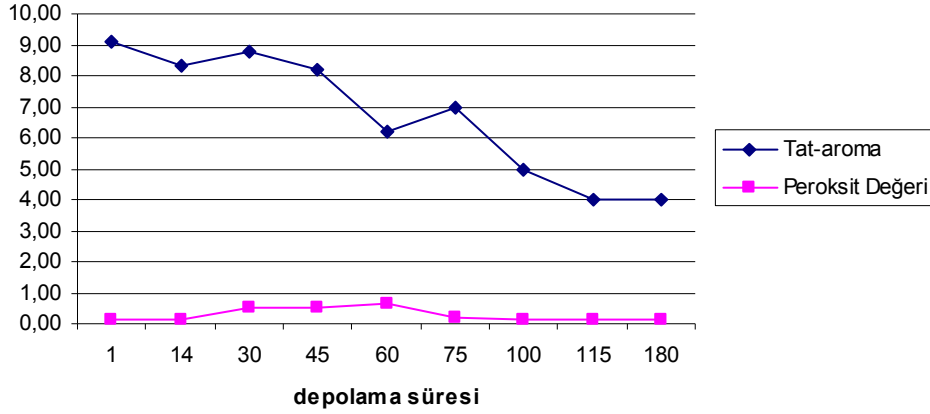
Peroksit değeri ile tat – aroma arasındaki ilişkinin belirlenmesine yönelik araştırmalarda farklı sonuçlarla karşılaşılmaktadır. Genelde peroksit değerine ilişkin sınır değer 2 mek O₂/ kg yağ'dır (Downey 1975). Ancak anılan ilişki tüm anlamıyla açığa kavuşturulamamıştır. Örneğin, Pearson (1974) ransit tereyağlarında peroksit değerinin 6.3 mek O₂/ kg yağ'a ulaştığı bildirilirken, Atamer ve Sezgin (1984) yaptıkları çalışmada tat-aroma ile peroksit değeri arasında bir ilişki saptamamışlardır. Buna karşın Lillard and Day (1961) peroksit değeri ile okside tat arasındaki korelasyon $r=0.796$ olarak belirtmiştir.

Gerek krema gerekse Yayık Tereyağlarında belirlenen peroksit değerleri hammadde olarak yararlanılan krema (Atamer 1983) ve yoğurtlardan (Şenel 2006) daha düşük bulunmuştur. Lipid oksidasyonu sonucu oluşan parçalanma ürünlerinin (hidroperoksitler, karboniller, aldehitler, ketonlar) suda çözünebilme özelliğine sahiptirler. Bu nedenle tereyağı üretiminde yayıkaltının ayrılmasıyla anılan ürünlerin bir bölümü ortamdan uzaklaşabilmektedir.

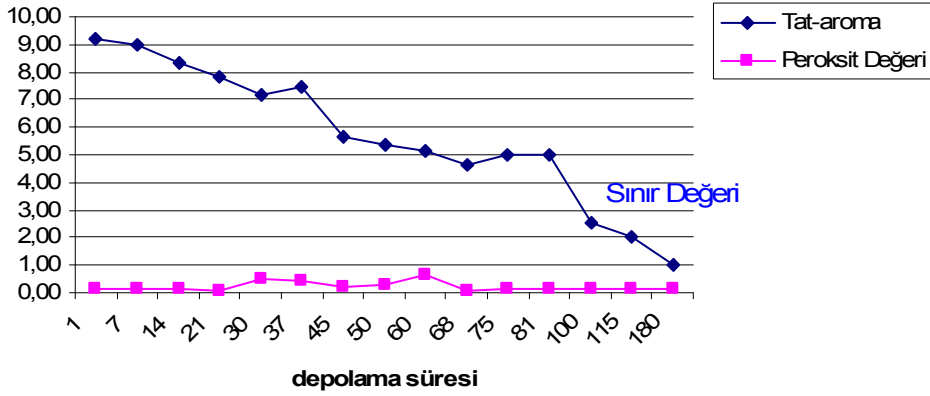
Araştırmamızda üretilen Yayık Tereyağlarında peroksit değeri (0.17-0.67 mek O₂/ kg yağ) oldukça düşüktür. Her iki grup örnekte, depolamanın belirli dönemlerine kadar artış gösteren peroksit sayısı izleyen dönemlerde azalma sergilemişlerdir. Azalmaya oksidasyonun başlangıç aşamasında oluşan hidroperoksitlerin, malonaldehitlere kadar parçalanması bu sonucun alınmasında etkili olduğu düşünülmektedir (Downey 1969;1975).

Bu sonuçlar peroksit değeri ile tat – aroma bozukluklarının ilişkilendirilmesini ortadan kaldırmaktadır.

Çizelge 7. 4°C'de bekletilen örneklerin peroksit değerinin depolama süresince değişimi



Çizelge 8. 15°C'de bekletilen örneklerin peroksit değerinin depolama süresince değişimi



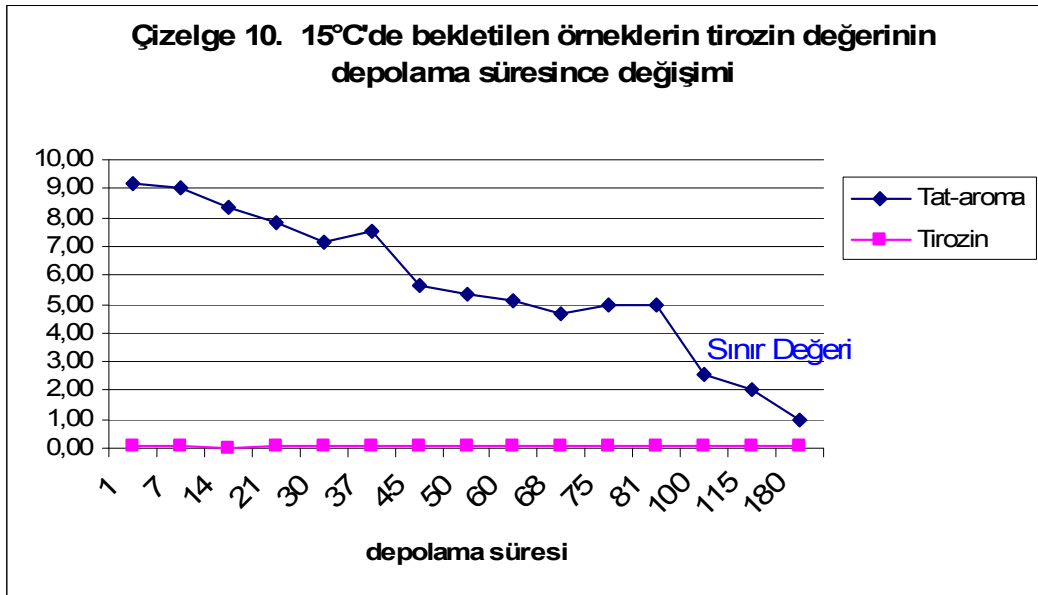
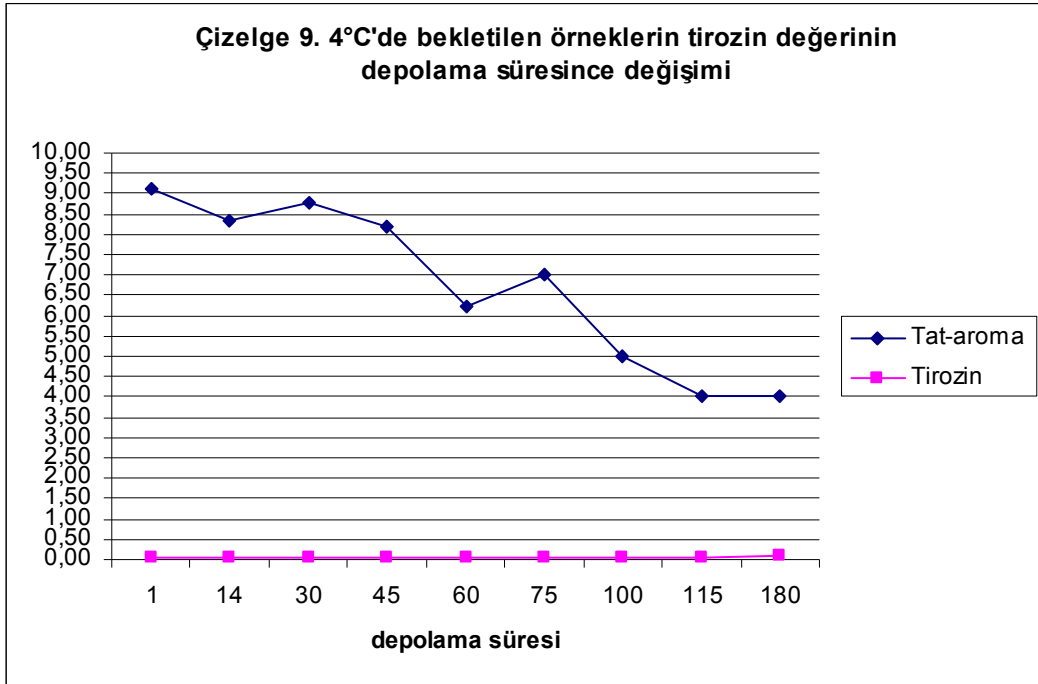
e. Tirozin Değeri

Yağsız kurumadde içeriğinin düşüklüğü nedeniyle proteoliz, tereyağlarında bir kalite parametresi kabul edilmemektedir. Ancak, Yayıq Tereyağı üretiminde hammaddenin yoğurt olması nedeniyle proteoliz düzeyinin belirlenmesinde yararlanılan “tirozin değeri” deneme kapsamına alınarak, anılan özellikten bir kalite parametresi olarak yararlanılabilmekle konusunun açıklığa kavuşturulması amaçlanmıştır.

Proteoliz sonucu açığa çıkan parçalanma ürünleri (peptitler, aminoasitler) bazı süt ürünlerinde (peynir, yoğurt) tat – aromanın oluşumunda etkilidirler. Ancak, bu ürünlerin birikimi belirli bir

sınır değere ulaşması acılık diye tanımlanan tat bozukluğunun nedeni olarak gösterilmektedir. Proteoliz sonucu açığa çıkan aminoasit miktarının belirlenmesinde “ tirozin değeri” kullanılan ölçütlerden biridir. Yapılan çalışmalarda, yoğurtlarda aminoasit birikiminin tirozin eşdeğerinin set yoğurtlarda 0.144 mg / g, Süzme yoğurtlarda ise 0.217 mg / g’ dan fazla olması durumunda tat bozukluğunun (acı tat) ortaya çıktığı saptanmıştır (Atamer ve Yıldırım 1993).

Araştırmada, her iki grup örnekte tirozin değerleri depolama süresince önemli bir değişim göstermemiştir.



Deneme kapsamında incelenen özelliklere ilişkin değişimin çok daha belirgin olması nedeniyle Path Analizi B grubu (15°C’de saklanan) örneklerden elde edilen sonuçlara uygulanmıştır.

Sonuçlara göre deneme kapsamına alınan beş özelliğin tat – aromadaki değişim % 87.9 ele alınan özellikte açıklanabilmektedir (Tablo 1).

Tablo 1. B grubu örneklere (15 °C’de saklananlar)ait Path analizi

Değişkenler	Tat-aroma değişim üzerine etki oranları(%)	Regresyon Denklemi
A, B, C, D, E	87.9	Tat-aroma= -0.668A-0.0245B-0.312C-0.0207D-0.006E
Titrasyon asitliği (A)	85.5	Tat-aroma=-0.924 A
Serum pH’sı (B)	34.9	Tat-aroma=+0.590 B
Asit değeri (C)	77.9	Tat-aroma=-0.882 C
Peroksit değeri (D)	1.1	Tat-aroma=+0.106 D
Tirozin (E)	16.1	Tat-aroma=-0.401 E

e. Duyusal değerlendirme

A ve B örneklerinin depolama süresi boyunca duysal puanları düzenli olarak azalmıştır. A örneği depolamanın birinci gününde ortalama 9.10 puan alırken depolamanın sonunda (180. günde) 4.00 puan almıştır. B örneğinde ise depolama sıcaklığına bağlı olarak aynı depolama süresi sonunda A örneğinden daha düşük puan almıştır. Depolamanın başlangıcında 9.17 puan iken 180. gün sonunda 2.00 puan panelistlerce verilmiştir. A örneği depolamanın 100. gününe kadar panelistlerce kabul edilebilir puan verilmişken, 100. günden itibaren depolamanın sonuna kadar belirsiz kabul edilmiştir. Panelistlerce A örneği depolama süresince kabul edilemez puan almamıştır. B örneği ise, depolamanın 45. gününe kadar kabul edilebilir puan almışken, depolamanın 100 gününe kadar belirsiz olarak nitelendirilmiş, izleyen dönemde “kabul edilemez” puan almıştır.

V. Sonuç ve Öneriler

Tat – aroma üzerine incelenen özelliklerin bağımsız etkilerinde % 85.9 ile titrasyon asitliği, %77.9 ile asit değeri diğerlerine göre ayrıcalık taşımaktadır. Tat – aroma puanlarındaki değişimi yüksek oranda karakterize edebilen bu özellikler esas alınarak sınır değerleri ve buna bağımlı ürünün raf ömrünün belirlenebileceği sonucuna ulaşabiliriz. 15 °C’de saklanan örneklerde, tat –aroma puanları açısından “kabul edilemez” sınıfına dahil olan örneklerde titrasyon asitliğinin sınır değeri 6.19 °SH, asit değerinin ise 1.08 mg KOH / g yağ’dır.

Deneme kapsamında incelenen diğer parametrelerden özellikle peroksit ve tirozin değerinin tat – aroma puanlarının depolamadaki değişimi üzerine etki oranları son derece düşük olması nedeniyle, anılan özelliklerden sınır değeri ve raf ömrünün belirlenmesinde yararlanılamayacağı sonucuna ulaşılabilir.

Ancak, depolama süresince önce artma sonra azalma gösteren peroksit değerlerine bağımlı, ürünün oksidatif stabilitesi konusunda herhangi bir yorum yapılamamıştır. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda oksidasyonun son aşamasında ortaya çıkan malonaldehit miktarının belirlenmesinde kullanılan tiyobarbutirik asit (TBA) testinin deneme kapsamına dahil edilmesi, konuya açıklık getirmesi bakımından önemli görülmektedir.

Saptanan sınır değerlerine göre, uygun koşullar altında üretilen ve ambalajlanan Yayık Tereyağlarının raf ömürleri, saklama sıcaklığının 4 °C olması durumunda 6 ay civarındadır.

VI. Kaynaklar

1. **Anonymous. 1995.** TS 1331 Tereyağ Standardı. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara .
2. **Anonymous. 2005.** Why does butter taste good? <http://www.webexhibits.org/butter/taste.html>. Erişim tarihi. 27.9.2005
3. **Atamer, M. 1983.** Ankara’da Tereyağına İşlenen Kremaların Özellikleri ve Bunlardan Elde Edilen Tereyağlarının Niteliklerinin Saptanması. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ürünleri Teknolojisi Süt Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi. Ankara.151s.
4. **Atamer, M. ve Kaptan, N. 1982.** Ankara’da Tüketime Sunulan Kahvaltılık Tereyağlarının Nitelikleri Üzerine Araştırmalar Gıda Dergisi, 4;189-198.

5. **Atamer, M. ve Kaptan, N. 1984.** Krema Dayanıklılığı Üzerine Yağ Oranı ve Depolama Sıcaklığının Etkisi. *Gıda Dergisi*, 9(3);147-151.
6. **Atamer, M. ve Sezgin, E. 1984.** Tereyağlarında Lipolitik ve Oksidatif Bozulmaların Saptanmasında Yararlanılan Asit ve Peroksit Değerleri ile Aroma Arasındaki İlişiki. *Gıda Dergisi*, 6, 329 – 334.
7. **Atamer, M., Şenel, E. and Öztekin, Ş. 2004a.** A Traditional Product: Yayık Tereyağ Conventional Way of Manufacturing and Its Some Properties. *International Dairy Symposium. Recent Developments in Dairy Science and Technology Isparta – Turkey* 149 – 152.
8. **Atamer, M., Gürsoy, A., Öztekin, Ş. and Şenel, E. 2004b.** Determination of Some Carbonyl Compounds in Yayık Tereyağı. *International Dairy Symposium. Recent Developments in Dairy Science and Technology. Isparta – Turkey* 174 – 175.
9. **Atamer, M., Gürsoy, A., Şenel, E. ve Öztekin, Ş. 2004c.** Keçi Sütü Yoğurtlarında Organik Asit İçeriğinin Tat-Aroma Üzerine Etkisi. *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi. 2001-07-14-041, Ankara.*
10. **Atamer, M., Şenel, E. ve Öztekin, Ş. 2005a,b.** Yoğurttan Üretilen Tereyağlarının (YayıkTereyağ) Bazı Niteliklerinin Belirlenmesi. *TUBITAK, TOGTAĞ-3035 nolu proje. 37 s. Ankara.*
11. **Atamer, M., Yıldırım, M. ve Dağlıoğlu, O. 1993.** Set ve Süzme Yoğurtlarının Depolama Sürecindeki Tat-Aroma Değişimi Üzerine Asitlik Gelişimi, Lipoliz, Oksidasyon ve Proteoliz'in etkisi. *Doğa-Tr.J.of Veterinary and Animal Sciencesi*, 17; 49-53.
12. **Atamer, M., Alpar, N. ve Karahan, A. G. 1986.** Süt ve Süt Ürünlerinde Oksidasyon. *Gıda Dergisi*, 11(4); 231-233.
13. **Avşar, Y.K., Kılıç, A., Yüceer, Y., Evrendilek, G.A. and Atay-Avşar, T. 2003.** Bölgesel Süt Endüstrisinin Gelişiminde “Orjine Uygunluk” Sistemi ve Avrupa’daki Uygulamaları. *GAP III. Tarım Kongresi 2-3 Ekim Şanlıurfa.*
14. **Collins Y.F., McSweeney, P.L.H. and Wilkonson, M.G. 2003.** Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge. *International Dairy Journal* 13; 841-866.
15. **Deeth, H.C. and Fitz – Gerald, C.H. 1995.** Lypolytic Enzymes and Hydrolytic Rancidity in Milk an Milk Products: *Advanced Dairy Chemistry Volume 2, Lipids, Second Edition*, Edited by P.F. Fox, Chapman & Hall, UK, 247-286 p.

16. **Downey, W.K. 1969.** Lipid Oxidation as a Source of Off – Flavour Development During the Storage of Dairy Products. J. of the Soc. of Dairy Tech.
17. **Downey, W.K. 1975.** Butter Quality. Published by An Foras Taluntais 19 Sadyamount Avenue Dublin4, Dairy Research & Review Series No. 7, 142p.
18. **Downey, W.K. 1980.** Risk From Pre-and Post Manufacture Lipolysis: Flavour Impairment Of Milk And Milk Products Due To Lipolysis. International Dairy Federation No. 118, 4-18.
19. **Düzgüneş, O. ve Akman, N. 1991.** Varyasyon Kaynakları. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayın No: 1200, 146s. Ankara
20. **Ergin, G. 1978.** Tereyağının Dayanıklığına Muhafaza Sıcaklığı, Krema Asitliği ve Pastörizasyonu ve Tuzlamanın Etkileri Üzerine bir Araştırma. Doçentlik Tezi. Erzurum.
21. **Fox, P. F. 1995.** Advance Dairy Chemistry, Volume 2: Lipids, Second Edition. Chapman and Hall,. London. 443 p
22. **Fox, P.F., Guinee, T.P., Cogan, T.M. and McSweeney, P.L.H. 2000.** Fundamentals of Cheese Chemistry, Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland 236 – 281Scott, R. (1981). Cheesemaking Practise. Applied Science Publishers Ltd. London, PAGE .
23. **Hamilton D. 2005.** Off-Flavours in Foods. http://www.britanniafood.com/common/invite_17.htm. Erişim tarihi. 27.9.2005
24. **Hayaloğlu, A.A. and Konar, A.A. 2001.** Comparative Study on Physicochemical and Sensorial Properties of Butter Made from
25. **Hull, M.F. 1947.** Studies of milk proteins. II: colorimetric determination of partial hdyrolysis of the protein in milk. Journal of Dairy Science, 30; 881-884. (alınmıştır:Tunail, N. 1978. Starter olarak kullanılan laktik asit bakterileri ile beyaz peynirlerimizden izole edilen bazı bakterilerin önemli fizyolojik özellikleri üzerine araştırmalar. Doçentlik tezi . Ankara.
26. **Lillard, D.A and Day, E.A. 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.
27. **O’Conner, T.P. and O’Brien N.M. 1995.** Lipid Oxidation: Advanced Dairy Chemistry Volume 2, Lipids, Second Edition, Edited by P.F. Fox, Chapman & Hall, UK, 309-333 p.
28. **Pearson, D. 1974.** The assessment of rancidity of oils on a common cholorf m extract with special reference to TBA values. J. Of the Ass. Of Public Analyts. 12;73-76.
29. **Richardson, T. and Korycka-Dahl, M. 1983.** Lipid Oxidation: Developments in Dairy Chemistry-2, Lipids, Edited by P.F. Fox, Applied Science Publishers London and Newyork.

430 p.

- 30. Sağdıç, A., Arıcı M. and ŐimŐek, O. 2002.** Selection of Starters for a Traditional Turkish Yayık Butter Made from Yoghurt. *Food Microbiology*, 19; 303 – 312.
- 31. Sağdıç, O., Dönmez, M. and Demirci, M. 2004.** Comparison of Characteristic and Fatty Acid Profiles of Traditional Turkish Yayık Butters Produced from Goats', Ewes' or Cows' milk. *Food Control*, 15; 485 – 490.
- 32. Şenel, E. 2006.** Bazı Üretim Parametrelerinin Yoğurttan Üretilen Yayık Tereyağının Nitelikleri Üzerine Etkisi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- 33. Tamime, A.Y. and Robinson, R.K. 1999.** *Yoghurt Science and Technology*. Second Edition. Woodhead Publishing Limited. Cambridge England.