

Bitkisel yağların muhafazasında oksidatif stabilitenin önemi ve oksidatif stabilitenin belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemleri

Nuray CAN¹

Geliş tarihi / Received: 15.05.2019

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 15.06.2019

Kabul tarihi: 19.06.2019

Öz

Bitkisel yağlar, doğrudan tüketilebilmesinin yanı sıra birçok gıdanın yapısına katılarak hazırlanması amacıyla da kullanılmaktadır. Bu yağların fiziksel, duyuusal ve besinsel özelliklerinde oksidasyon, hidroliz, polimerizasyon ve izomerizasyon gibi reaksiyonlar sonucu istenmeyen değişiklikler meydana gelebilmektedir. Oksidasyon, yağlarda ve yağ içeren gıdalarda oksijenin etkisiyle ortaya çıkabilmektedir. Özellikle birden fazla sayıda çift bağ içeren doymamış yağ asitleri ve yağca zengin gıdalar, oksidasyona karşı son derece duyarlıdır. Oksijene ilaveten ışık, sıcaklık, demir ve bakır gibi metal iyonları, bazı pigmentler ve yağ asitlerinin doymamışlık derecesi, oksidasyonun hızlanması üzerinde etkili olan önemli faktörler arasında yer almaktadır. Yağların oksidasyonu, kötü koku oluşması ve besin değeri kayıpları gibi olumsuzluklara neden olmakta ve az veya çok hissedilebilen kalite kayıplarının başlıca sebebinin oluşturmaktadır. Oksidasyonun neden olduğu olumsuz etkiler bununla sınırlı kalmamakta, ortaya çıkan toksik oksidasyon ürünleri insan sağlığını da tehdit edebilmektedir. Bu nedenle oksidasyon, yağların muhafazasında ve depolanmasında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri olarak görülmekte ve bu aşamalarda oksidatif stabilitenin sağlanması önem kazanmaktadır. Oksidatif stabilite, yağların oksidasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Yağların oksidatif stabilitesi, kalite ve raf ömrünü büyük oranda etkilemektedir. Dolayısıyla yağlarda kalite kriteri olarak değerlendirilen oksidatif stabilitenin belirlenmesi yoluyla gıdalarda raf ömrü tahmini yapılabilmektedir. Yağların oksidatif stabilitesini belirlemek amacıyla kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu derlemede, oksidatif stabilitenin önemine ve belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemlerine değinilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksidatif stabilite, oksidasyon, bitkisel yağlar

¹Öğr. Gör., İstanbul Aydın Üniversitesi Anadolu Bil MYO Gıda Teknolojisi Programı,

e-mail: nurayc@aydin.edu.tr

The importance of oxidative stability in preservation of vegetable oils and analysis methods used to determine oxidative stability

Abstract

Vegetable oils are consumed directly and also used to preparation of many foods. Undesirable changes in the physical, sensory and nutritional properties of these oils may occur due to reactions such as oxidation, hydrolysis, polymerization and isomerization. Oxidation occurs due to the effect of air oxygen in the oils and foods containing oils. Fatty acids and fatty foods that contain more than one double bond are especially prone to the oxidation. In addition to oxygen, light, temperature, metal ions such as iron and copper, some pigments and the degree of unsaturation are among the factors that influence the acceleration of oxidation. Oxidation of fats cause bad odor and loss of nutrients and loss of quality can be felt more or less. The negative effects caused by oxidation are not limited to this, emergent toxic oxidation products threaten human health. For this reason, oxidation is considered as one of the most important problems encountered in the preservation and storage of oils and it is important to achieve oxidative stability in these stages. Oxidative stability is defined as the resistance of oils to oxidation. The oxidative stability of oils greatly affects quality and shelf life. Therefore, the shelf life can be evaluated by determining the oxidative stability which is considered as the quality measure in the oils. There are various methods used to determine the oxidative stability of fats. In this review, the importance of oxidative stability and the methods used in the determination of oxidative stability are discussed.

Keywords: *Oxidative stability, oxidation, vegetable oils*

Giriş

İnsanlar tarafından çeşitli alanlarda yüzyıllardır kullanılagelen bitkisel yağlar, trigliseridlerden oluşan, hidrofobik özellikte ve bitkisel kaynaklardan elde edilen yağlardır (Holt, 2016).

Ticari öneme sahip başlıca bitkisel yağlar hindistan cevizi yağı, palm çekirdek (kernel) yağı, pamuk tohumu (çiğit) yağı, yerfıstığı yağı, zeytinyağı, palm yağı, ayçiçeği yağı, susam yağı, mısır yağı, aspir yağı, kanola (kolza) yağı, keten tohumu yağı, soya fasulyesi yağı ve kenevir tohumu yağıdır. Ülkemiz için en önemli yağ bitkileri arasında ise pamuk,

ayçiçeği, susam, soya, yerfıstığı, aspir, kanola, haşhaş, mısır ve zeytin yer almaktadır. Bunun dışında bitki yan ürünlerini değerlendirmek ve özel amaçlar için çoğunlukla yerel olarak, farklı yağ bitkilerinden elde edilen yağlar da üretilebilmektedir (Nas vd., 2001).

Isı, ışık, su, hava, bazı metaller ve mikroorganizmalar gibi faktörlere duyarlı olan bitkisel yağlar, bunların etkisiyle çeşitli kimyasal değişimlere uğramakta ve bu değişimlere yağ bozulması olarak adlandırılmaktadır (Targan vd., 2008). Yağların bozulmasına yol açan en önemli reaksiyonlardan biri oksidasyondur (Demirci, 2012). Bitkisel yağların oksidasyonu kimyasal, duyu ve besinsel özellikleri olumsuz yönde etkilemekte, raf ömrünün kısılmasına yol açmakta ve sağlığa zararlı bileşenlerin oluşmasına neden olmaktadır (Martín-Polvillo, 2004; Suja vd., 2004; Sezer Kırılan ve Kırılan, 2017).

İşleme ve depolama sırasında meydana gelen oksidasyona karşı yağların gösterdiği direnç, oksidatif stabildedir (Choe ve Min, 2006). Bitkisel yağların duyu ve besinsel özellikleri yönünden işleme ve depolama sırasındaki kararlılıkları önem taşımakta olup, genel olarak yetiştiği bölgenin coğrafi ve iklim koşullarına bağlı olarak değişebilen oksidatif stabiliteleri önemli bir kalite ölçütüdür (Kırılan ve Bayrak, 2005; Kamal-Eldin, 2006). Yağların oksidasyon hızındaki dramatik artıştan önceki süre, indüksiyon süresi olarak tanımlanmakta, bu süre oksidatif stabilitenin bir ölçüsüdür. Oksidatif stabilitenin değerlendirilmesine yönelik pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bunların başlıcaları Schaal fırın testi, yağ stabilize indeksi (ransimat) ve aktif oksijen metodudur (Tan vd., 2002).

Bitkisel yağlar

Organik bileşiklerin önemli bir grubunu oluşturan yağların tamamına yakın kısmı, üç değerlikli bir alkol olan gliserol ile farklı özelliklerdeki yağ asitlerinin esterleşmesinden meydana gelmektedir (Şahin vd., 1995; Demirci, 2012). Yağlar, yapılarına göre katı, yarı katı ve sıvı; fonksiyonlarına göre depo ve organ yağları; buldukları yere göre ise hayvansal ve bitkisel yağlar olarak sınıflandırılmaktadır (Demirci, 2012).

Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği'nde bitkisel yağlar, "Sadece bitkisel kaynaklardan elde edilen, temel olarak yağ asitleri gliseridlerinden oluşan, doğal yapısı gereği az miktarda fosfatidler

gibi diğer lipidleri, sabunlaşmayan bileşenleri ve serbest yağ asitlerini içerebilen yağlar” şeklinde tanımlanmaktadır (Anonim, 2012).

Bitkisel yağlar, bileşimine ve elde edildiği kaynağa göre çeşitlilik göstermektedir (Kamal-Eldin, 2006). Yağlı tohumlar ve yağlı meyvelerin kaynaklarını oluşturduğu bitkisel yağlar, tohum, kabuklu meyve, tahıl rüşeymi, meyve mezokarpı ve benzerlerinden elde edilmektedir (Şahin vd., 1995; Kamal-Eldin, 2006). Günümüzde birçok çeşit ve nitelikte bitkisel yağ üretilmekte; bunlar: Mısırözü, pamuk, zeytin, yerfıstığı, kanola, soya ve ayçiçeği yağları en fazla üretilen ve tüketilen yağlar arasında yer almaktadır (Kıralan ve Bayrak, 2005).

Bitkisel yağlar büyük oranda sterol, yağda çözünen vitaminler, klorofil ve karotenoid pigmentleri, lignan gibi fenolik bileşenler, fosfolipid, serbest yağ asitleri, mono ve digliserid üzerinde çözücü olarak görev yapan trigliseridlerden oluşmaktadır. Trigliseridleri oluşturan yağ asitlerinin doymamışlık derecesi ile sabunlaşmayan bileşenlerin nicelik ve niteliği yönünden birbirinden ayrılan yağların bileşimindeki farklılıklar; stabilite, duyuşsal ve teknik özelliklerindeki farklılıklara dönüşmektedir (Şahin vd., 1995; Kamal-Eldin, 2006).

Bitkisel yağlar enerji sağlama, yağda çözünen vitaminleri ve antioksidanları taşıma gibi yollarla besinsel ihtiyaçları karşılamaktadır (Ma vd., 2017). Bitkisel yağlar yüksek oranda doymamış yağ asitleri, özellikle linoleik, linolenik asitler ve tokoferol içeriği ile karakterize edilmektedir. Esansiyel yağ asitleri, tokoferol ve fitosterollerin varlığı bitkisel yağların besin değerini artırmaktadır. Tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinin serum kolesterol düzeyini düşürmeye katkıda bulunduğu bilinmektedir (Dugo, 2004). Bu durumun ortaya çıkması, bitkisel yağların daha popüler hale gelmesini sağlamıştır (Mendil vd., 2009).

Gıda, ilaç ve kimya sanayinde bitkisel yağlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Dugo, 2004). Sabun, kozmetik ve cilt bakım ürünlerinin yanı sıra bitkisel yağlar gıda alanında:

- Salata,
- Yemeklik,
- Kızartma yağları,

- Sıvı ve katı shorteningler,
- Sürülebilir yağlar,
- Fırıncılık ürünleri gibi gıda uygulamaları için tercih edilmektedir (Kamal-Eldin, 2006).

Çok sayıda gıdanın bileşimine girmesi ve hazırlanmasında kullanılmasına ilaveten, doğrudan da tüketilebilen bitkisel yağların muhafazası, yüksek düzeyde doymamış yağ asidi içeriği nedeniyle oldukça zordur. Meydana gelen oksidasyon, hidroliz, izomerizasyon ve polimerizasyon gibi bazı reaksiyonlar, bu yağların fiziksel ve duyuşsal özelliklerini olumsuz yönde etkilemekte, besin değerinin düşmesine neden olmaktadır. Bu reaksiyonlar arasında istenmeyen tat ve koku oluşumuna neden olan, kalite ve besin kayıplarına yol açan oksidasyon, en önemli bozulma reaksiyonlarından birisi olarak görülebilmektedir (Karaman vd., 2014; Kaya vd., 2017).

Bitkisel yağlarda oksidasyon ve oksidatif stabilite

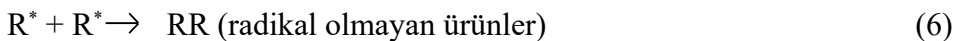
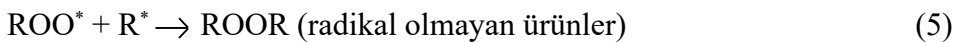
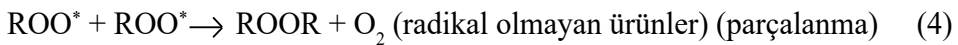
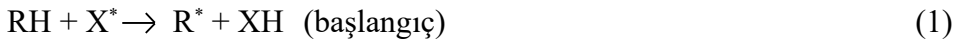
Yağların oksidasyonu, zincirleme şekilde birbirinin peşi sıra gerçekleşen ve yemeklik katı ve sıvı yağların kalitesini olumsuz yönde etkileyen reaksiyonlar olarak tanımlanmaktadır (Targan vd., 2008). Yağlardaki oksidasyon; otooksidasyon, fotooksidasyon, termik oksidasyon, enzimatik oksidasyon ve keton acılaşması olarak farklı mekanizmalar üzerinden açıklanabilmektedir (Demirci, 2012).

Klorofil ve feofitin varlığının tetikleyici rol oynadığı fotooksidasyonda, ışık etkisiyle oksijenden ayrılan ve oldukça reaktif oksijen türü olan singlet oksijen, doymamış yağ asitlerindeki çift bağ ile direkt olarak reaksiyona girmektedir. Yağda kızartma gibi işlemler sırasında 60 °C'nin üzerinde gerçekleşen oksidatif tepkimeler, termik oksidasyon olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlarla oluşan oksidasyondan farklı olarak linoleik, linolenik ve araşidonik yağ asitlerinin oksidasyonunun, bu doymamış yağ asitlerine özgü lipoksigenaz enzimi tarafından katalize edilmesi enzimatik oksidasyondur. Keton acılaşması ise özellikle tereyağı ve margarin gibi su içeren yağlı ürünlerde, mikrobiyolojik yolla metilnonilketon oluşumu sonucu ortaya çıkmaktadır (Demirci, 2012).

Otooksidasyon, yağların bileşiminde bulunan doymamış yağ asitlerinin oksijenle yükseltgenmesi neticesinde çeşitli bileşiklerin oluşumuyla

sonuçlanan bir seri olaylar zinciridir (Targan vd., 2008). Yağlarda otooksidasyon, doymamış yağ asitlerinin reaksiyon kabiliyetlerinden meydana gelmekte olup, doymamış yağ asitleri tükeninceye veya serbest radikaller birbirini pasifize edinceye kadar devam etmektedir. Bozulma ürünleri olarak hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler, ketonlar, hidroksitler, peroksitler,oksi (hidroksi), keto (okso) ve epoksiasitler, siklik bileşikler, polimerizasyon ürünleri gibi hoş olmayan tat ve koku özelliklerine sahip, çoğunluğu düşük molekül ağırlıklı ve oksijen içeren bileşikler meydana gelmektedir (Demirci, 2012).

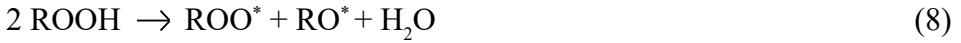
Yağların oksidasyonu başlangıç, yayılma ve parçalanma olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Reaksiyon, serbest radikal oluşumu (R^*) ile sonuçlanan, ışığa, ısıya, ağır metal iyonlarına ve oksijene maruz kalan yağ asidinden (RH) hidrojen ayrılması ile başlamaktadır. Sonrasında ise aktif radikallere oksijenin moleküler formda bağlanması ve aktif peroksi radikallerinin (ROO^*) oluşması ile devam etmektedir. Oluşan aktif peroksi radikalleri, nötr hale gelebilmek için aynı zincirden veya başka bir yağ asidi zincirinden labil hidrojenlerden birini bağlayarak ilk oksidasyon ürünlerinden hidroperoksitleri meydana getirmektedir. Kararsız olan hidroperoksitler, ikinci derecedeki oksidasyon ürünlerine ve genellikle karbonillere parçalanmaktadır. Peroksitler, lezzetin bozulmasında önemli bir etki göstermemekle birlikte, ikinci derece oksidasyon ürünlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Kararsız bileşikler olan hidroperoksitlerin yağlara özgü acılaştırmış koku ve lezzeti oluşturan aldehit, keton, asit, hidrokarbon ve epoksi asitler gibi oksidasyon ürünlerine parçalanması, reaksiyonun son basamağında meydana gelmektedir (Kıralan ve Bayrak, 2005). Bu mekanizma (1), (2), (3), (4), (5) ve (6) numaralı eşitliklerde yer almaktadır (Ertaş, 1998; Kamal-Eldin, 2006).



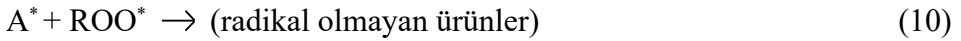
Hidroperoksitlerin parçalanması, daha çok zincirleme reaksiyonlarda daha fazla rol alan serbest radikallerin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Hidroperoksit konsantrasyonunun düşük olması halinde, hidroperoksitin parçalanması esas olarak monomolekülerdir ve (7) numaralı eşitlikte gösterildiği gibidir (Ertaş, 1998).



Hidroperoksit konsantrasyonunun yüksek olması halinde ise (8) numaralı eşitlikte yer aldığı gibi biyomoleküler bir parçalanma meydana gelmektedir (Ertaş, 1998).



Ortamda antioksidan (A) bulunması, peroksi radikallerin uzaklaştırılması yoluyla oksidasyonu önlemektedir. Bu durum (9) ve (10) numaralı eşitliklerde gösterilmektedir (Kamal-Eldin, 2006).



Bitkisel yağların oksidasyonu üzerinde etkili olan faktörler:

- Yağ asidi kompozisyonu,
- İşleme,
- Isı ve ışık enerjisi,
- Oksijen miktarı ve tipi,
- Serbest yağ asitleri,
- Mono ve digliseridler,
- Ağır metaller,
- Peroksitler,
- Termal olarak oksitlenmiş bileşikler,
- Pigmentler,
- Antioksidanlar. (Choe ve Min, 2006).

Oleik ve linoleik asit başta olmak üzere yağ asitlerinin miktarı ve doymamışlık düzeyleri oksidatif stabilite üzerinde etkilidir. Oleik asit (C

18:1) oksidasyona, linoleik aside (C 18:2) göre 10 kat, linolenik aside (C 18:3) göre 15 kat daha dirençli olduğundan dolayı, oleik/linoleik asit oranı yüksek olan bitkisel yağlar oksidasyona daha dayanıklı olmaktadır (Duru ve Bozdoğan Konuşkan, 2014). Örneğin çok yüksek seviyede laurik asit içeren hindistan cevizi yağı, yüksek oksidatif stabiliteye sahipken; mısır, soya ve ayçiçeği yağı yüksek linoleik asit içeriği nedeniyle daha düşük oksidatif stabiliteye sahiptir. Benzer şekilde oleik asitçe zenginleştirilmiş soya yağı ve zeytinyağı diğer bitkisel yağlara göre oksidatif açıdan daha stabildir (Hu, 2018). Çizelge 1’de bazı bitkisel yağların yağ asidi bileşimi yer almaktadır.

Çizelge 1: Bazı bitkisel yağların yağ asidi bileşimi (Hu, 2018)

Yağın Adı	C12:0 Laurik	C14:0 Miristik	C16:0 Palmitik	C16:1 Palmitoleik	C18:0 Stearik	C18:1 Oleik	C18:2 Linoleik	C18:3 Linolenik	C20:1 Gadoleik
Zeytinyağı			13,0	1,0	3,0	71,0	10,0	1,0	1,0
Palm yağı	0,3	1,0	45,0	0,3	4,0	40,0	10,0	0,2	
Hindistan cevizi yağı	47	18,0	9,0		3,0	6,0	2,0		
Yerfıstığı yağı			11,0	0,1	2,0	48,0	32,0		2,0
Pirinç kepeği yağı		0,4	20,0	0,3	1,4	39,0	37,0	1,0	0,5
Kanola yağı		0,1	4,1	0,3	2,0	62,0	22,0	10,0	1,5
Kolza tohumu yağı		0,1	4,0	0,3	1,0	19,0	15,0	11,0	7,0
Mısır yağı			11,0	0,1	2,0	28,0	58,0	1,0	0,2
Soya yağı		0,1	11,0	0,1	4,0	24,0	54,0	7,0	0,2
Aspir yağı		0,1	7,0	0,1	2,0	13,0	78,0	0,1	0,2
Ayçiçeği yağı		0,1	7,0	0,1	5,0	19,0	68,0	1,0	0,4

Isı, oksidasyonu hızlandırmakta, özellikle 60°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda her 15 °C’lik artış oksidasyon reaksiyonlarını iki katına çıkarmaktadır. Işık da yağların oksidasyonunu güçlü şekilde artırıcı etki yapmaktadır (Sherwin, 1978). Bitkisel yağlara çeşitli kaynaklardan bulaşabilen demir, bakır, çinko, nikel, mangan gibi ağır metallerin yağların oksidasyonunu

arttırabildiği bilinmektedir (Zhu, 2011). Metaller, otooksidasyonun başlangıç aşaması için gerekli aktivasyon enerjisini düşürmesi nedeniyle oksidasyon oranını arttırmaktadır. Yağların oksidasyonu çözünmüş oksijen ile artmaktadır. Oksijen tipi de reaksiyon üzerinde etkili olup, 3O_2 , lipitlerin radikal haliyle reaksiyona girerken, 1O_2 , doğrudan lipitler ile reaksiyona girebildiğinden, 1O_2 'nin lipitle reaksiyon hızı, 3O_2 'den çok daha yüksektir (Choe ve Min, 2006).

Antioksidanlar, oksidasyonun radikal zincir mekanizmasında stabil ara ürünlerin oluşumunu sağlayarak zincir tepkimesini kırarak biçimde rol oynayan maddelerdir. Bu etki, antioksidan ile yağ zinciri arasında gerçekleşen kompleks bir reaksiyon ve serbest radikal içeren yağda hidrojen ya da elektron aktarması ile açıklanmaktadır (Çakmakçı ve Gökalp, 1992). Yağlardaki otooksidasyonu ve açığa çıkan oksijen serbest radikalleri önlemek için yapay antioksidanların (BHA, BHT, TBHQ gibi) ilavesi yaygın olarak kullanılabilir (Karaman vd., 2014). İlâveten bitkisel yağlar, doğal olarak tokoferoller, tokotrienoller, karotenoidler, fenolik bileşikler ve steroller gibi antioksidanları değişik düzeylerde içerebilmektedir (Choe ve Min, 2006).

Oksidasyona karşı direnç, diğer bir deyişle oksidatif stabilite, yağda duyuşsal değişikliğin gerçekteştiği veya oksidatif sürecin aniden hızlandığı oksidasyonun kritik noktasına ulaşmak için gerekli süre olarak ifade edilebilmektedir. Oksidasyonun bitkisel yağlarda meydana getirdiği istenmeyen etkiler göz önüne alındığında, oksidatif stabilitenin ne kadar önemli bir kalite kriteri olduğu ortaya çıkmaktadır (Choe ve Min, 2006).

Minör bileşenler, bitkisel yağların özellikle ham yağların oksidatif stabilitesi üzerinde önemli ölçüde etkili olabilmektedir. Bu minör bileşenlerden başlıcaları fosfolipidler, steroller, tokoferol ve tokotrienollerdir. Çizelge 2'de bazı bitkisel yağların minör bileşen içeriği gösterilmektedir. Ham mısır ve soya yağı, ham kanola yağına kıyasla çok yüksek seviyede tokoferol içermektedir ve bu durum bu tür yağların oksidatif stabilitelerinin karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Yağ asidi profili dikkate alındığında yaklaşık %60 oranında oleik asit içeren kanola yağı, yaklaşık %60 oranında linoleik asit içeren mısır yağından daha iyi bir oksidatif stabiliteye sahip olmalıdır. Ancak mısır yağı yüksek düzeyde tokoferol içerdinden, kanola yağına göre daha uzun raf ömrüne sahip olabilmektedir (Hu, 2018).

Çizelge 2: Ham bitkisel yağların minör bileşenleri (Hu, 2018)

Yağ	Fosfolipidler (%)	Steroller (ppm)	Tokoferoller (ppm)	Tokotrienoller (ppm)
Soya	2,2±1,0	2965±1125	1293±300	86±86
Kanola	2,0±1,0	8050±3230	692±85	
Mısır	1,25±0,25	15050±7100	1477±183	355±355
Ayçiçeği	0,7±0,2	3485±1055	738±82	270±270
Aspir	0,5±0,1	2737±278	460±230	15±15
Yerfıstığı	0,35±0,05	1878±978	482±345	256±216
Zeytin	<0,1	100	110±40	89±89
Palm	0,075±0,025	2250±250	240±60	560±140

Oksidasyon, yağların bozulmasında etkili olan en önemli faktörlerden biri olarak değerlendirilmektedir (Kıralan ve Bayrak, 2005). Bitkisel yağlar ve yağlı gıdaların oksidasyona uğraması sonucunda yapılarında meydana gelen başlıca değişiklikler:

- Ransit tat ve aroma oluşumu,
- Pigmentlerde renk açılması,
- Toksik maddelerin oluşması,
- Tat-koku kaybı ve bozuklukları,
- Tekstürün değişmesi,
- A, D, E vitaminleri ve esansiyel yağ asitlerinde tahribattır (Sherwin, 1978; Çakmakçı ve Gökalp, 1992).

Vitaminler ve yağ asitlerindeki tahribat, bitkisel yağların ve yağlı ürünlerin besin değerinin azalmasına neden olmaktadır (Serim, 1990; Suja vd., 2004). Oksidasyon sırasında düşük molekül ağırlıklı, istenmeyen tada sahip bileşiklerin oluşması, renk, tat ve kokuda kayıplara ve ransit aroma oluşumuna yol açmaktadır. Bu durum ise tüketici tarafından kabul edilebilirliğin azalmasının yanı sıra raf ömrünün kısalması ile sonuçlanmaktadır (Choe ve Min, 2006; Duman vd., 2015). Öte yandan meydana gelen oksidasyon ürünleri:

- Yaşlanma,
- Membran hasarı,
- Diyabet,
- Kalp hastalıkları,
- Kanser gibi sağlık sorunlarına sebebiyet vermektedir (Suja vd., 2004; Duman vd., 2015).

Bitkisel yağların kararsızlığı ve oksidasyona duyarlılığı, besin olarak kullanımının yanı sıra kozmetik ve cilt bakım ürünleri gibi diğer ürünlerdeki kullanımlarını da kısıtlamakta ve önemli ekonomik kayıplara neden olmaktadır (Kamal-Eldin, 2006).

Oksidatif stabilitenin değerlendirilmesinde kullanılan analiz yöntemleri

Yağ bozunmasını izlemek için kullanılan tüm yöntemler, yağların çeşitli oksidasyon ürünleri üreten radikal zincir reaksiyonlarına kolayca girmesi gerçeğine dayanmakta olup, ısı stabilitesini, depolama ömrünü tahmin etmek ve yağın oksitlenebilirliğindeki farklılıklara işaret etmek için birincil veya ikincil oksidasyon ürünlerindeki azalma veya artışı ortaya koymaktadır (Gertz vd., 2014). Yağların oksidatif stabilitesi veya yağlarda oksidasyonun gelişimi peroksit sayısı, tiyobarbiturik asit (TBA), konjuge dien ve trienler, anisidin ve hegzanal değerleri gibi çeşitli parametreler ile belirlenebilmektedir (Prescha vd., 2014; Kerrihard vd., 2016; Kaya vd., 2017). Bunlardan peroksit sayısı yağların birincil oksidasyon ürünlerini belirlerken; TBA, konjuge dien ve trienler, anisidin ve hegzanal değerleri oksidasyonun ikincil ürünlerini temsil etmektedir (Kaya vd., 2017).

Yağların oksidatif stabilitesini değerlendirmek için kullanılacak birçok yöntem bulunmaktadır. Bu amaçla gıda endüstrisinde iyot değeri, doğal oksidatif stabilite, yağ stabilite indeksi-ransimat (OSI), Schaal etüv testi, aktif oksijen yöntemi (AOM) ve ultraviyole yöntemleri ile duyuşal değerlendirme yaygın olarak kullanılmaktadır (Dıraman ve Yüksel, 2010; Hu, 2018).

Swift testi ya da aktif oksijen metodu, bitkisel yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde kullanılan klasik yöntemlerden biridir; yüksek sıcaklıkta yağ örneğinden hava akımının geçirilmesi ve aktif oksijen ile yağın reaksiyonu sonucu oluşan peroksit değerinin aralıklarla ölçülmesine

dayanmaktadır (Akoh, 1994; Gertz vd., 2000). Cam bir tüp içine alınan ve sürekli havalandırılan 20 mL yağdan belli aralıklarla 1 g yağ örneği alınarak peroksit değeri belirlenmekte ve peroksit değerinin 100 mEq/kg'a ulaştığı zaman, yağın aktif oksijen metodu zamanı olarak belirlenmektedir (Dıraman ve Türk Baydır, 2017). Bu yöntemin tekrarlanabilir olmaması, yorucu olması, peroksit değeri için toksik kimyasallarla gerçekleştirilen zaman alıcı ve pahalı titrasyon işlemini içermesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Akoh, 1994; Anwar vd., 2003).

Yağların oksidatif stabiliteilerinin değerlendirilmesi için kullanılan en eski ve dinamik yöntemlerden biri, Schaal fırın testidir. Oldukça zahmetli ve değişken olan bu yöntemde gevşek kapatılmış cam bir kaptaki yağlar 63 °C'de bir etüvde belli süre tutulmakta ve bu süre boyunca peroksit, konjuge dienoik ve trienoik asit gibi birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri izlenmektedir. Ancak yalnızca birincil oksidasyon ürünü olan hidroperoksit değerleri, tek başına lipit oksidasyonunu yansıtmakta yetersiz kalabilmektedir. Lipid oksidasyonu, birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin meydana geldiği karmaşık serbest radikal zincir reaksiyonlarını içerdiğinden, düşük hidroperoksit değerleri, düşük düzeyde oksidasyon meydana geldiğini gösterse bile hidroperoksit değerlerinin düşük olmasının nedeni, bunların diğer ürünlere parçalanması olabilmektedir. Bu nedenle hidroperoksit ve heksanalın aynı anda ölçülmesinin yağlardaki lipit oksidasyonu seviyesi hakkında daha doğru bilgi verebileceğini söylemek mümkündür. Böylelikle kötü koku ve tat oluşumu için gerekli gün sayısı tespit edilmektedir. İlaveten bu yöntemde yağdaki oksidasyonun yol açtığı duyuşal bozuklukların bir grup panelist tarafından periyodik olarak takip edilmesi ile de yağın oksidasyona karşı direnci belirlenebilmektedir. Az ekipman gerektirmesi ve kısıtlı teknik bilgiye sahip insanlar tarafından uygulanabilmesi gibi avantajları olmakla birlikte, testin sonuçlanması aylarca sürebilmektedir (Gertz vd., 2000; Dıraman ve Türk Baydır, 2017; Hu, 2018).

İyot değeri, içsel oksidatif stabilite ve yağ stabilite indeks değerleri, sıvı ve katı yağların oksidatif stabilitesini değerlendirmek için kaba bir yol olarak kullanılmaktadır. İlk iki değer hesaplanırken, yağ stabilite indeks değerleri, yağların yüksek sıcaklığa maruz bırakılmasıyla elde edilmektedir. Fakat hem birincil (peroksit) hem ikincil (heksanal) oksidasyon ürünlerini temsil ettiğinden, Schaal fırın testiyle elde edilen hidroperoksit/heksanal değerleri

daha kayda değer olabilmektedir. Hidroperoksit ve heksanal, yüksek sıcaklıkta depolama sırasında buharlaşabildiğinden, daha güvenilir veri elde etmek için depolama sıcaklığının 50 °C, 40 °C ve 30 °C'ye düşürülmesi gerekebilmektedir. Ancak düşük sıcaklık kullanılmasının dezavantajı, oksidasyon ve ransidite oluşana kadar gereken sürenin artmasıdır. Bu nedenle yağların oksidatif stabilitesini ve raf ömrünü değerlendirmek amacıyla uygun yöntemlerin seçimi kritik bir öneme sahiptir (Hu, 2018).

İyot sayısı, 100 g yağdaki çift bağların doyurulması için gerekli iyodun gram cinsinden ağırlığıdır ve doymamışlık derecesinin bir göstergesidir. İyot sayısı yağ endüstrisinde, yenibilir sıvı ve katı yağların oksidatif stabilitesini kabaca değerlendirmek amacıyla bir yöntem olarak kullanılmaktadır. İyot sayısı ne kadar yüksekse, yağda o kadar fazla çift bağ bulunmakta ve yağ oksidasyona daha duyarlı olmaktadır. Daha yüksek bir iyot değeri, bitkisel yağların yağ asitlerinde daha fazla çift bağ olduğunu gösterdiğinden, yüksek iyot değerine sahip bir bitkisel yağ, düşük iyot değerine sahip bir yağdan oksidatif olarak daha az kararlı olacaktır (Yapar ve Erdöl, 1999; Hu, 2018). Çizelge 3'te bazı bitkisel yağların iyot sayısı değerleri yer almaktadır.

Çizelge 3: Bazı bitkisel yağların iyot sayısı değerleri (Hu 2018)

Yağın adı	İyot sayısı değeri	Yağın adı	İyot sayısı değeri
Zeytinyağı	76-90	Kolza tohumu yağı	100-115
Palm yağı	76-88	Mısır yağı	110-128
Hindistan cevizi yağı	7-13	Soya yağı	125-138
Yerfıstığı yağı	84-102	Aspir yağı	138-151
Pirinç kepeği yağı	92-109	Ayçiçeği yağı	125-140
Kanola yağı	100-115		

İçsel oksidatif stabilite, sıvı yağların stabilite derecelerini hesaplamak için bağıl oksidasyon oranını kullanılmaktadır. Hesaplama, her doymamış yağ asidinin ondalık fraksiyonunun nispi oksidasyon oranı ile çarpılması ve daha sonra sonuçların toplanmasını içermektedir. Oleik, linoleik ve linolenik asidin nispi oksidasyon oranları sırasıyla 1, 12 ve 25'dir (Hu, 2018).

Oksidatif stabilitenin değerlendirilmesinde kullanılan bir başka yöntem de yağ stabilite indeksidir. Bu yöntem, yağların 100-120 °C gibi yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması sonucu doymamış yağ asitlerinin bozularak, uçucu yağ asitleri gibi oksidasyon ürünlerinin salınması ve uçucu asitlerin absorbe edildikleri suyun iletkenliğinde meydana getirdikleri değişim ölçülerek indüksiyon periyodunun saptanması ilkesine dayanmaktadır. İletkenlikteki hızlı değişikliklerden önceki indüksiyon periyodu oksidatif stabilitenin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir (Méndez vd., 1996; Kerrihard vd., 2016). İlk otomatik versiyonu olan Swift testinden sonra, 1980’li yılların başında ransimat adı verilen cihazın geliştirilmesi ile yağ stabilite indeks yöntemi, ransimat metodu olarak da anılmaya başlanmıştır (Dıraman ve Türk Baydır, 2017). Ransimat testi kullanım kolaylığı, tekrarlanabilirlik, güvenilirlik ve analiz süresi açısından iyi sonuçlar vermesi nedeniyle yaygın kabul görmüştür (Méndez vd., 1996; Akçar ve Gümüşkesen, 2012). Bununla birlikte kızartma koşulları altındaki yağın ısı stabilitesinin tahmin edilmesinde bu yöntemin uygulanma imkânı sınırlıdır. Çünkü depolama sırasında gelişen oksidasyonun aksine kızartma işlemi, değişken şekilde oksijen ve neme gıdadan erişimin ve çok yüksek sıcaklıkların söz konusu olduğu son derece hızlandırılmış bir oksidasyon sürecidir (Gertz vd., 2014). Ancak oksidasyon kararlılığını ölçmek için kullanılan standart yöntemlerin hiçbiri 170-180 °C’de gerçekleştirilemediğinden, 100 °C veya 130 °C’deki termal oksidatif değişikliklerin, kızgın yağda kızartma şartlarında ortaya çıkan değişikliklerden farklı olmadığı varsayılmaktadır (Gertz vd., 2000).

P-anisidin değeri de, bitkisel yağların kalite ve oksidatif stabilitesini belirlemek amacıyla kullanılabilir. P-anisidin değeri ölçümü, doymamış aldehitlere, 350 nm’de absorblanan sarımsı bir ürün oluşturmak için glasiyal asetik asitte p-anisidin ile reaksiyona giren yağlardaki ikincil oksidasyon ürünlerine dayanmaktadır. Doymamış aldehitler, doymuşlardan daha yüksek renk tepkisine sahip olmalarına rağmen, tüm aldehitler p-anisidin ile tepkime verdiğinden dolayı anisidin reaksiyonu nicel ve spesifik değildir. Bu nedenle bu ölçüm, heksanal değeri kadar iyi sonuç veremeyebilmektedir. Oksidatif stabilitenin saptanmasında duyuusal tanımlama analizi de, birçok şirket tarafından kullanılan önemli bir değerlendirme yöntemidir. Ancak zaman alıcı ve maliyetli olması nedeniyle bu yöntemin uygulanmasının zor olduğunu söylemek mümkündür (Hu, 2018).

Sonuç

Bitkisel yağlar kozmetik ve ilaç sanayinin yanı sıra esas olarak gıda uygulamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Tüketilen yağların büyük bölümünün bitkisel yağlar olması gerekliliğinin ortaya konması ile birlikte, özellikle son yıllarda tüketicilerin bitkisel yağları daha çok tercih ettiği görülmektedir. Tüketiciler tarafından kabul edilebilirliği, bitkisel yağların kalitesi ile yakından ilgilidir. Depolama sırasında meydana gelen oksidasyon, duyuusal ve besinsel kalitenin düşmesine ve ekonomik kayıplara yol açmakla kalmamakta, aynı zamanda insan sağlığını tehdit eden maddelerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle önemli bir kalite ölçütü olan bitkisel yağların oksidatif stabilitesini tespit edebilmek amacıyla geliştirilmiş çeşitli yöntemler mevcuttur.

Kaynaklar

- [1] Akçar, H.H., Gümüskesen, A.S., (2012). Çeşnili zeytinyağlarının kalite kriterlerinin belirlenmesi. *Gıda*, 37(6): 333-340.
- [2] Akoh, C.C. (1994). Oxidative stability of fat substitutes and vegetable oils by the oxidative stability index method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(2): 211-216.
- [3] Anonim. (2012). Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği, Tebliğ No: 2012/29, Resmî Gazete: 12.04.2012/28262.
- [4] Anwar, F., Bhanger, M.I., Kazi, T.G., (2003). Relationship between rancimat and active oxygen method values at varying temperatures for several oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(20): 151-155.
- [5] Choe, E., Min, D.B., (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5: 169-186.
- [6] Çakmakçı, S., Gökalp, H.Y., (1992). Gıdalarda kısaca oksidasyon; antioksidantlar ve gıda sanayiinde kullanımları. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 23(2): 174-192.
- [7] Demirci, M., (2012). *Gıda Kimyası*, 292, Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No: 40, İstanbul.

- [8] Dıraman, H., Türk Baydır, A. (2017). Yağların oksidasyon kararlılıklarının tespit edilmesinde kullanılan hızlandırılmış stabilite metotları ve bu metotların karşılaştırılması. *Gıda ve Yem Bilimi-Teknolojisi Dergisi*, 18: 34-41.
- [9] Dıraman, H., Yüksel, F. (2010). Doğu Akdeniz ve Ege Bölgeleri natürel zeytinyağlarında oksidatif stabilite ve yağ asidi bileşenleri. *Zeytin Bilimi*, 1(1): 7-13.
- [10] Dugo, G., Pera, L., Torre, G.L., Giuffrida, D. (2004). Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis. *Food Chemistry*, 87: 639-645.
- [11] Duman, E., Türk Baydır, A., Duman, S. (2015). Ayçiçek yağının oksidasyon kararlılığına retinol palmitat'ın etkisinin ransimat metodu ile tespiti. *Kocatepe Veterinary Journal*, 8(1): 33-38.
- [12] Duru, S., Bozdoğan Konuşkan, D. (2014). Bitkisel yağlarda oleik asit miktarının artırılması ve yağ kalitesi üzerine etkileri. *Gıda*, 39(6): 1-7.
- [13] Ertaş, A.H. (1998). Et yağlarının oksidasyonu. *Gıda*, 23(1): 11-17.
- [14] Gertz, C., Aladedunye, F., Matthäus, B. (2014). Oxidation and structural decomposition of fats and oils at elevated temperatures. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116: 1457-1466.
- [15] Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S.P. (2000). Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102: 543-551.
- [16] Holt, B. (Ed.). (2016). *Vegetable oil: Properties, uses and benefits* 218, Nova Science Publishers, Incorporated. New York.
- [17] Hu, M. (2018). Oxidative stability of oils and fats. *Inform*, 29(2): 15-21.
- [18] Kamal-Eldin, A. (2006). Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 58: 1051-1061.

- [19] Karaman, S., Toker, Ö.S., Öztürk, İ., Yalçın, H., Kayacıer, A., Doğan, M., Sağdıç, O. (2014). A response surface methodology study on the effects of some phenolics and storage period length on vegetable oil quality: Change in oxidation stability parameters. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 38: 759-772.
- [20] Kaya, S., Bakkalbaşı, E., Cavidoğlu, İ. (2017). Fındık, zeytin ve pamuk yağlarında peroksit oluşum kinetiği. *Akademik Gıda*, 15(1): 36-42.
- [21] Kerrihard, A.L., Nagy, K., Craft, B.D., Pegg, R.B. (2016). Correlations among differing quantitative definitions of lipid oxidative stability in commodity fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118: 724-734.
- [22] Kıralan, M., Bayrak, A. (2005). Bitkisel yağların stabilizasyonunda doğal antioksidanların rolü. *Gıda*, 30(4): 247-254.
- [23] Ma, F., Wu, R., Li, P., Yu, L. (2016). Analytical approaches for measuring pesticides, mycotoxins and heavy metals in vegetable oils: A review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118: 339-352.
- [24] Martín-Polvillo, M., Márquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. (2004). Oxidative Stability of Sunflower Oils Differing in Unsaturation Degree During Long-Term Storage at Room Temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(6): 577-583.
- [25] Méndez, E., Sanhueza, J., Speisky, H., Valenzuela, A. (1996). Validation of the rancimat test for the assessment of the relative stability of fish oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(8): 1033-1037.
- [26] Mendil, D., Uluözlü, Ö.D., Tüzen, M., Soylak, M. (2009). Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 724-728.
- [27] Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M. (2001). Bitkisel yağ teknolojisi, 329. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları* Yayın No: 005, Denizli.
- [28] Prescha, A., Grajzer, M., Dedyk, M., Grajeta, H. (2014). The antioxidant activity and oxidative stability of cold-pressed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91: 1291-1301.

- [29] Serim, F. (1990). Bitkisel yağların farklı sıcaklık ve sürelerdeki oksidasyon düzeyinin kimyasal yöntemlerle izlenmesi. *Gıda*, 15(4): 223-228.
- [30] Sezer Kıralan, S., Kıralan M. (2017). Soğuk Pres Ayçiçeği Yağının Farklı Depolama Koşullarındaki Oksidatif Stabilitesi. *Akademik Gıda*, 15(2): 155-162.
- [31] Sherwin, E.R. (1978). Oxidation and antioxidants in fat and oil processing *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55(11): 809-814.
- [32] Suja, K.P., Abraham, J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, A., Arumughan, C. (2004). Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry*, 84: 393-400.
- [33] Şahin, İ., Kılıç, O., Kurdal, E., Başoğlu, F., Çopur, Ö.U., Ünal, S., Kundakçı, A., Yücel, A. (1995). *Gıda Teknolojisi*, Mehmet Kesim (Ed.), 293, Anadolu Üniversitesi Yayın No: 909. Eskişehir.
- [34] Tan, C.P., Che Man, Y.B., Selamat, J., Yusoff, M.S.A. (2002). Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chemistry*, 76: 385-389.
- [35] Targan, Ş., Arısoy, K., Abalı, Y., Kaya, E. (2008). Ayçiçek yağının raf ömrünün uzatılmasında sitrik asit ve fosforik asidin antioksidan etkisi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1): 67-75.
- [36] Yapar, A., Erdöl, M. (1999). Buzdolabında muhafaza edilen mezzit (*Merlangius merlangus euxinus* Nord., 1840) karaciğer yağının bazı özelliklerinde meydana gelen değişimler. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 23: 333-336.
- [37] Zhu, F., Fan, W., Wang, X., Qu, L., Yao, S. (2011). Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China. *Food and Chemical Toxicology*, 49: 3081-3085.