

Araştırma Makalesi/Research Article (Original Paper)

## Farklı Depolama Sıcaklıklarının Kahvaltılık ve Mutfak Margarinerinin Oksidatif Stabiliteleri Üzerine Etkileri

Fatih BOZKURT<sup>1</sup>, Ayhan BAŞTÜRK<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Iğdır, Türkiye

<sup>2</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

\*e-posta: ayhanbasturk@yyu.edu.tr; Tel: +904322251726/28162

**Özet:** Bu çalışmada farklı markalardan oluşan kahvaltılık margariner (K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> ve K<sub>5</sub>) ve mutfak margarineri (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> ve M<sub>5</sub>), 4 ve 25°C sıcaklıklarda 12 hafta süreyle depolanmıştır. Depolama süresince her 2 haftada bir numune alınarak, tokoferol içeriği, peroksit sayısı (PS), tiyobarbitirik asit sayısı (TBA), konjuge-dien (K<sub>232</sub>) ve yağ asidi bileşimlerinde meydana gelen değişimler tespit edilerek, margarinerin oksidatif stabiliteleri değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan margarin örneklerinde başlangıçta belirlenen değerlerin etiket değerleri ile uyumlu olduğu, ancak depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek PS'leri kahvaltılık margarinerde 4°C'de depolanan K<sub>3</sub> örneğinde (11.08 meqO<sub>2</sub>/kg) ve 25°C'de depolananlardan K<sub>4</sub> örneğinde (70.97 meqO<sub>2</sub>/kg) belirlenirken, mutfak margarinerinde ise 4°C'de depolanan M<sub>2</sub> margarinerinde (9.22 meqO<sub>2</sub>/kg) ve 25°C'de depolanan M<sub>1</sub> margarinerinde (27.63 meqO<sub>2</sub>/kg) tespit edilmiştir. 4°C'de depolanan K<sub>3</sub> margarineri dışındaki margarinerde PS'leri yasal limit içinde kalmıştır. 25°C'de depolananlarda ise genel olarak kahvaltılık margariner 2. haftadan sonra, mutfak margarineri ise 4. haftadan sonra yasal limiti aşmıştır. K<sub>232</sub> ve TBA değerleri depolama sıcaklığına bağlı olarak artış göstermiştir. Bu artış 25°C'de ve kahvaltılık margarinerde daha yüksek düzeyde gerçekleşmiştir. Tokoferol içerikleri margarinerde farklılık gösterirken sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak azalmıştır. Margarinerde depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça, toplam doymuş yağ asidi içeriği artarken, toplam doymamış yağ asidi içerikleri düşmüştür. Mutfak margarineri yüksek doymuş yağ asidi içeriklerinden dolayı kahvaltılık margarinerlere göre daha yüksek oksidatif stabilite göstermiştir. Margariner için 4°C'de depolamanın uygun olduğu, 25°C'de depolamada ise ilk haftadan itibaren bozulmaların başladığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Margarin, Oksidatif stabilite, Peroksit sayısı, Tiyobarbitirik asit sayısı, Tokoferol

### The Effects of Different Storage Temperatures on the Oxidative Stability of Breakfast and Kitchen Margarines

**Abstract:** In this study, different brands of breakfast (K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> and K<sub>5</sub>) and kitchen margarines (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> and M<sub>5</sub>) were stored at 4 and 25°C for 12 weeks. During the storage period, samples were taken every 2 weeks and the oxidative stability of the margarines was evaluated by detecting changes in tocopherol contents, peroxide values (PV), thiobarbituric acid (TBA) values, conjugated diene (K<sub>232</sub>) and fatty acid compositions. In the margarine samples used in the study, it was determined that the initial values were compatible with the label values, but changed depending on the storage temperature and duration. In breakfast margarine samples kept at 4 °C and 25°C, K<sub>3</sub> (11.08 meqO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>) and K<sub>4</sub> (70.97 meqO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>) showed the highest PVs, respectively. In kitchen margarines stored at 4 °C and 25°C, M<sub>2</sub> (9.22 meqO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>) and M<sub>1</sub> (27.63 meqO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>) showed the highest PVs, respectively. The PVs of margarines kept at 4°C remained within legal limits (except K<sub>3</sub>). The breakfast margarines generally exceeded the legal limit after the 2<sup>nd</sup> week, and in the kitchen margarines after the 4<sup>th</sup> week in samples stored at 25°C. K<sub>232</sub> and TBA values increased with storage temperature. The breakfast margarine samples showed higher K<sub>232</sub> and TBA values than those of kitchen margarines. Margarines had different tocopherol contents which showed decreasing trend depending on increasing temperature and time. As the storage temperature and duration increased, the total saturated fatty acids contents of margarines increased and their total unsaturated fatty acids content decreased. Kitchen margarines showed higher oxidative stability than breakfast margarines due to their higher saturated fatty acids contents. For margarines, storage at 4°C is appropriate, while storage at 25°C led to deterioration after the first week.

**Keywords:** Margarine, Oxidative stability, Peroxide value, Thiobarbituric acid number, Tocopherol

## Giriş

Yağlar kullanım amacına göre farklı tekniklerle modifiye edilerek istenen yapıda ürünler elde edilebilmektedir. Bu şekilde elde edilen ürünlerden birisi de kıvam, plastiklik, tat, koku ve renk bakımından olabildiğince tereyağına benzeyen, kolay sürülebilene, oda sıcaklığında dayanıklı bir emülsiyon ürünü olan margarinlerdir (Keskin ve Erkmen, 1987). Margarinin bileşimi genellikle ülkelerin ulusal standartlarına ve margarin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Kodeks ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından, margarinlerde yağ içeriğinin en az %80, su içeriğinin ise en fazla %16 olması gerektiği belirtilmektedir. Su fazının bir kısmını süt veya peynir altı suyu oluşturmaktadır. Yağ içeriği %39-41 ve su içeriği ise en az %50 olan, sürülebilirlik özelliği gösteren su/yağ emülsiyonu şeklindeki margarinler ise düşük kalorili margarin ya da minarin olarak adlandırılmaktadır (Gümüşkesen, 1999). Margarinler, kullanım alanlarına göre; kahvaltılık, mutfak ve gıda sanayi margarini olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır. Margarin üretimi; genellikle su ve yağ fazı hazırlama, emülsiyon hazırlama, soğutma, kristalizasyon, yoğurma ve ambalajlama proseslerinden oluşur. Çoğu tüketici için, margarinlerin dokusal (sertlik) özellikleri nihai üründe performansını etkileyen önemli bir faktördür (Liu ve ark. 2010). Margarin yapımında kullanılan bitkisel yağlar arasında en çok tercih edilen oda sıcaklığında plastisitesi, yüksek termal ve oksidatif stabilite, düşük fiyat, yüksek verimlilik gibi avantajlı özelliklerinden dolayı palm yağıdır (Hodate ve ark. 1997; Liu ve ark. 2010). Margarinler vücut için temel enerji kaynağını içermesinin yanında, yalnızca yağda çözünebilir A, D, E ve K vitaminleri ile karotenoidlerin vücut tarafından daha kolay emilmesini sağlar. Bunun yanında bitkisel yağlar özellikle A ve D vitaminleri açısından oldukça fakirdir. Margarinler sıvı yağlarla karşılaştırıldığında oldukça önemli A ve D vitamin kaynağıdır. Özellikle çocukların sağlıklı büyüme ve gelişiminde vücutta üretilmeyen mutlaka dışarıdan alınması gereken omega-3 ve omega-6 yağ asitlerini içermesi açısından da büyük önem taşır. Bu bakımdan da bitkisel yağlardan yapılan margarinler beslenmede büyük önem taşır. Aslında, tekli ve çoklu doymamış yağ asidi içeriği tereyağından daha yüksek olması ve kolesterol içermemesi nedeni ile tereyağından daha fazla avantaja sahiptir ve giderek daha fazla kullanılmaktadır (Sopelana ve ark. 2013). Bununla birlikte günümüzde tüketici sağlığına katkıda bulunabilecek fonksiyonel gıdalara artan ilginin sonucu olarak bu ürünü fitosteroller ve çoklu doymamış yağ asidi grupları (Nair ve ark. 1997) gibi kardiyovasküler olarak yararlı görünen katkı maddeleri ile zenginleştirmeye yönelik artan bir eğilim vardır (Marangoni ve Poli 2010).

Margarinler yüksek yağ içeriklerinden dolayı kimyasal olarak bozulmaya duyarlı ürünlerdir (Hornero-Méndez ve ark. 2001). Yağların ve margarin gibi yağ içeren birçok ürünün bozulmasında temel neden oksidasyondur. Margarinler uzun depolama koşulları, ışık ve oksijen vb. nedenlerden dolayı bileşimindeki doymamış moleküllerin yükseltgenmesiyle peroksitler oluşumu ve ilerleyen aşamalarda aldehitlerin oluşumu ile hoşaga gitmeyen lezzet kazanırlar. Ayrıca içerisindeki vitaminlerin de bileşimi bozulur. Bundan dolayı margarinlerin depolama koşullarına dikkat edilmelidir.

Bu çalışmada farklı markalardan oluşan kahvaltılık ve mutfak margarinleri, 4 ve 25°C sıcaklıklarda, 12 hafta süreyle depolanmıştır. Her 2 haftada bir numune alınarak, tokoferol içerikleri, peroksit sayıları, TBA değerleri, konjuge-dien ve yağ asidi bileşimlerinde meydana gelen değişimler tespit edilerek, margarinlerin oksidatif stabiliteilerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

## Materyal ve Yöntem

### Materyal

Bu çalışmada, farklı markalardan oluşan, 5 adet kâse kahvaltılık margarin (K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> ve K<sub>5</sub>) ve 5 adet paket mutfak margarini (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, ve M<sub>5</sub>) İğdır ilindeki marketlerden temin edilmiştir. Tiyobarbitürik asit (TBA), 1-bütanol, hekzan, izopropil alkol, α-, β-, γ- ve δ-tokoferol standartları, Sigma-Aldrich Chem Co. (St. Louis, MO, USA)'dan temin edilmiştir. Diğer kimyasal maddelerin bilimsel hassasiyeti sağlayacak saflıkta ve nitelikte olmasına özen gösterilmiştir.

### Yöntem

#### Peroksit ve konjuge-dien değerlerinin belirlenmesi

Peroksit değeri analizi AOCS Cd 8b-90 (1989b), konjuge-dien analizleri IUPAC 2.505 (IUPAC, 1992) resmi metotlarına göre yapılmıştır.

### *Tiyobarbitürik asit değerlerinin (TBA) belirlenmesi*

Tiyobarbitürik asit reaktif maddeler (TBARS) testi AOCS (1994) yöntemine göre yapılmıştır. 150 mg yağ örneği 25 ml'lik balonjoje'ye tartılarak, 1-bütanol ile karıştırılarak çizgisine kadar tamamlanmıştır. Ultrasonik su banyosunda homojen karışım sağlanmıştır. Vida kapaklı cam tüpe 5 ml örnek çözeltisi transfer edilip, aynı tüpe 1-bütanolde hazırlanmış 5 ml %0.2'lik TBA çözeltisinden ilave edilmiştir. Vorteks ile karıştırıldıktan sonra su banyosunda 95 °C'de 2 saat inkübe edilmiş, musluk suyu altında 10 dakika bekletilerek oda sıcaklığına düşürülmüştür. Spektrofotometrede 532 nm'de absorbanslar okunmuştur. TBA değeri =  $(50 \times A_{532})/m$  formülüyle hesaplanarak, µg malonaldehit/g (µg MAD/g) olarak verilmiştir.

### *Tokoferol tayini*

Yaklaşık 0.5 g örnek tartılarak, 1:10 oranında n-hekzan ile seyreltilip, 0.45 µm PTFE filtreden geçirildikten sonra HPLC'ye enjekte edilmiştir (AOCS, 1989a). Analizler, Shimadzu (Kyoto, Japonya) marka HPLC cihazı ile LiChrosorb Si60 (250X4mm, ID) 5Um kolon, 1 mL min<sup>-1</sup> akış hızında, mobil faz olarak Hekzan/izopropil alkol (99:1), 295nm dalga boyunda ve 25°C kolon sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

### *Yağ asitleri bileşimlerinin belirlenmesi*

Yağ asitleri gaz kromatografisi ile tanımlanmadan önce metil esterlerine dönüştürülmüştür. 0.4 g örnek 4 ml izooktanda çözündürülerek 0.2 ml 2M KOH'de metillendirilmiştir. Karışım 30 saniye çalkalanıp, 6 dakika karanlıkta bekletildikten sonra, karışıma 1-2 damla metil oranj ve 0.5 ml 1 N (9.1ml derişik HCL saf su ile 100 ml'ye tamamlandı) HCl konulduktan sonra tekrar karıştırılmıştır. 20-30 dk bekletildikten sonra, renksiz ve berrak olan üst tabaka, yağ asidi bileşiminin belirlenmesi için kullanılmıştır (Basturk ve ark., 2007). Yağ asidi metil esterlerin belirlenmesinde Agilent 6890 model gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır.

### *İstatistiksel Analizler*

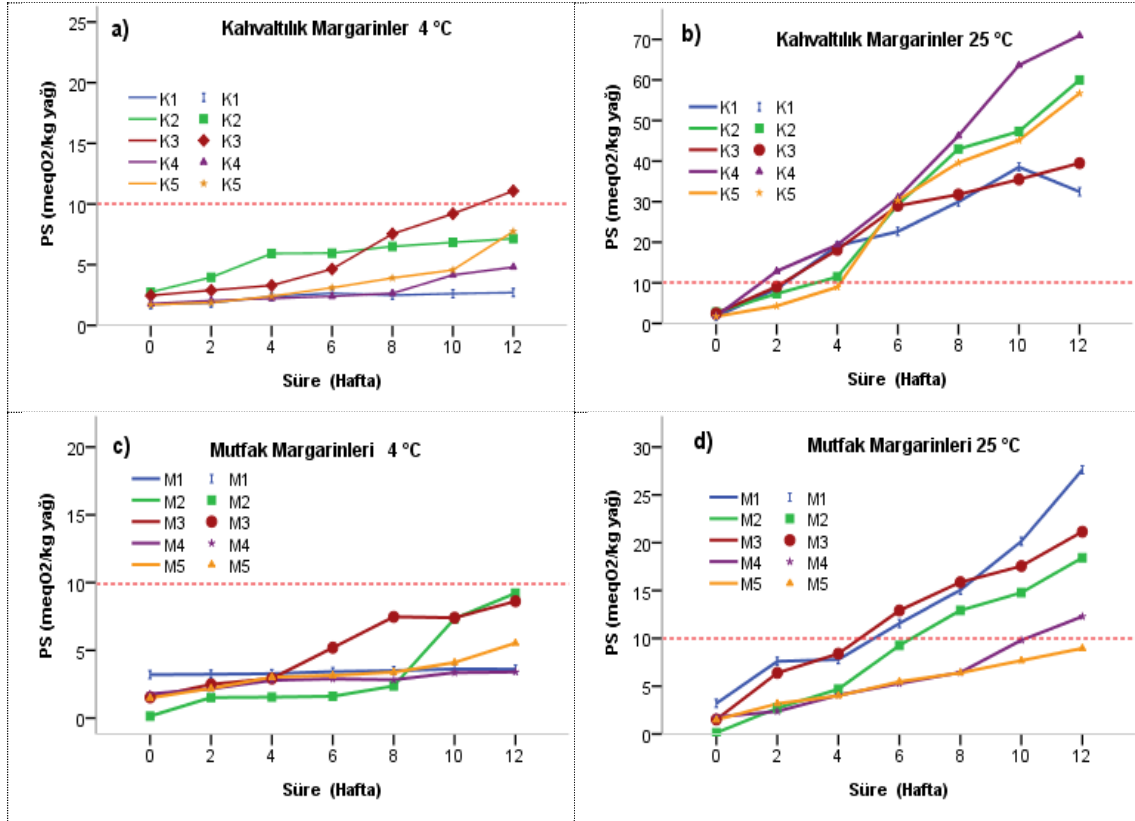
Araştırmada elde edilen sonuçların değerlendirmesinde SPSS paket programı (version 20.0 for Windows, SPSS Inc., Chicago, Illinois) kullanılmıştır. Değerlendirmede varyans analiz tekniği uygulanarak; varyans analizinde ortalamalar arası farkın önemli bulunduğu durumlarda, farklılığın hangi değerler arasında olduğunu saptamak amacı ile ortalamalar arası fark kontrolü tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir. Uygulamalar arasındaki farklılıkların önem düzeyini belirlemek amacıyla Duncan testi uygulanmıştır (P<0.05).

## **Bulgular ve Tartışma**

### *Peroksid Sayısı (PS)*

Farklı sıcaklıklarda depolanmış margarinlerde belirlenen PS'larına ait grafikler Şekil 1'de verilmiştir. Margarinlerin genelinde sıcaklık ve süre artışına bağlı olarak PS'ları da artış göstermiştir. Kahvaltılık margarinlerde PS, mutfak margarinlerine göre daha fazla artış göstermiştir. 25°C'de depolanan kahvaltılık margarinlerde PS artışlarının 4°C sıcaklıkta depolanan örneklere göre daha yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır (P<0.05). 4°C'de depolanan kahvaltılık margarinlerde en yüksek PS K<sub>3</sub> örneğinde (11.08 meqO<sub>2</sub>/kg), 25°C'de depolananlarda ise K<sub>4</sub> örneğinde (70.97 meqO<sub>2</sub>/kg) tespit edilmiştir. Avrupa standartlarında (European Standard: EC No: ES-PDO-0105-0327-06.09.2011) margarinlerde PS limiti 10 meqO<sub>2</sub>/kg'dır. Buna göre 4 °C'de K<sub>3</sub> margarinini dışındaki örneklerde PS 12 haftalık depolama süresince bu limit içinde kalmıştır. K<sub>3</sub> margarininde depolamanın 10. haftasından sonra maksimum limit aşılmıştır (Şekil 1/a). 25°C'de depolanan kahvaltılık margarinlerde haftalık PS'ları arasındaki farklar istatistiki olarak önemli bulunmuştur (P<0.05). 25°C'de depolamada, K<sub>2</sub> ve K<sub>5</sub> margarinleri 4 haftadan sonra, diğer margarinler ise 2 haftadan sonra yasal PS limitini aşmıştır (Şekil 1/b). Margarinlerde PS'nın depolama süresi boyunca arttığı ve oksidasyon dirençlerinin önemli ölçüde azaldığı önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Bahmaei ve Eshatabadi 2016; Mahdi ve Bassiri 2015; Maskan ve ark. 1993; Zaeromali ve ark. 2014). Mutfak margarinlerinde 4°C'de depolamada tüm örneklerde PS'ları yasal limiti aşmamıştır (Şekil 1/c). 25°C'de ise M<sub>5</sub> margarinini depolama süresince yasal limiti aşmazken, M<sub>1</sub> ve M<sub>3</sub> margarinleri 5. haftada, M<sub>2</sub> 6. haftada ve M<sub>4</sub> ise 10. haftada yasal PS limitini aşmıştır. 25°C'de depolama süresince PS'ları oluşumu M<sub>5</sub><M<sub>4</sub><M<sub>2</sub><M<sub>3</sub><M<sub>4</sub> şeklindedir (Şekil 1/d). Genel olarak mutfak margarinlerinde PS, kahvaltılık margarinlere göre daha düşük düzeyde bulunmuştur. Bu durum margarin gruplarının doymamış yağ asidi içeriklerinden kaynaklanmaktadır. PS üzerinde en fazla etkiye sahip faktörün depolama sıcaklığı olduğu, bunu sırasıyla, depolama süresi ve örnek çeşidinin izlediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Rudzinska ve ark. (2014) ve Zhang ve ark. (2006)'nın bulguları ile kısmen uyum göstermiştir.

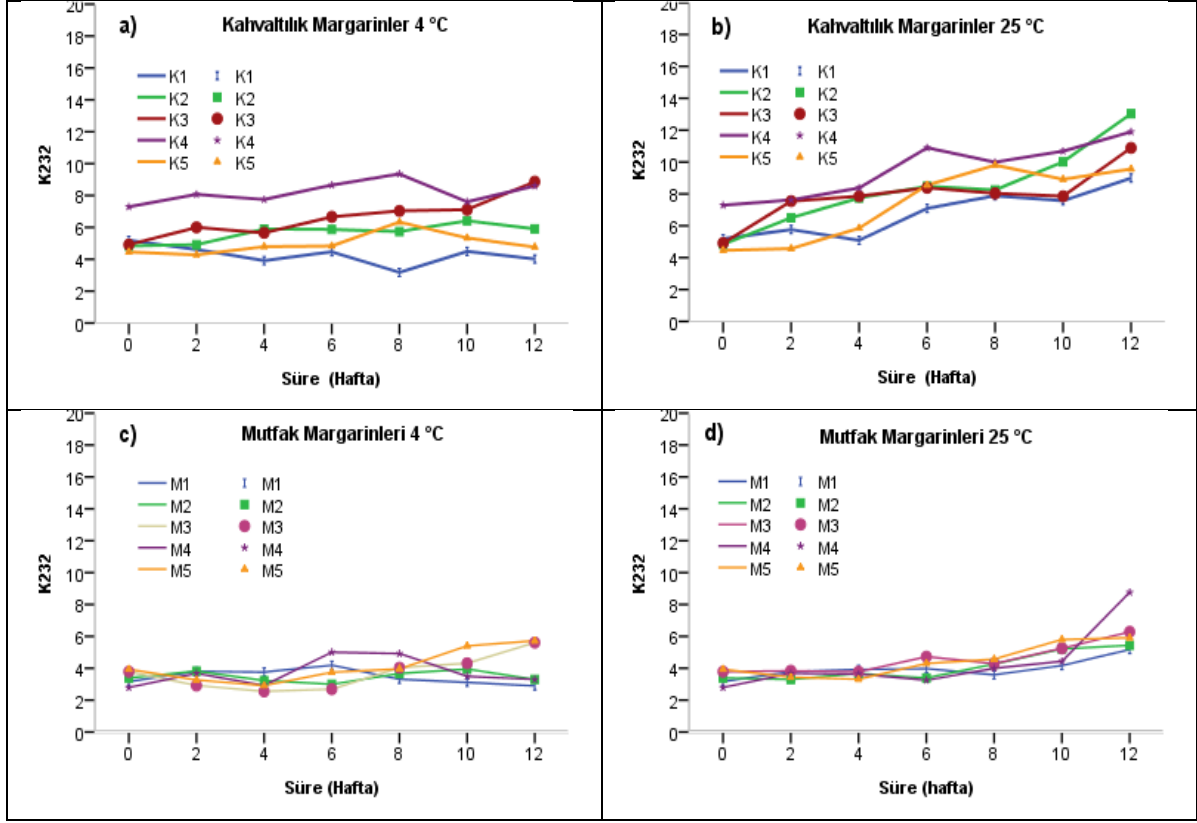
Rudzinska ve ark. (2014), 4 ve 20°C'lerde 18 hafta süreyle depoladıkları fitosterollerle zenginleştirilmiş margarinlerde, 12. hafta sonunda PS'ları sırasıyla, 9.4 ve 35.4 meqO<sub>2</sub>/kg olarak belirlemişlerdir. PS'ları açısından kahvaltılık ve mutfak margarinleri karşılaştırıldığında; kahvaltılık margarinlerin oksidasyona karşı daha hassas oldukları anlaşılmaktadır. Bu da tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri oranlarının yüksek oluşuna bağlanabilir.



Şekil 1. 4 ve 25°C'lerde depolanmış margarinlerin değişen peroksit sayıları.

### Konjuge-dien ( $K_{232}$ )

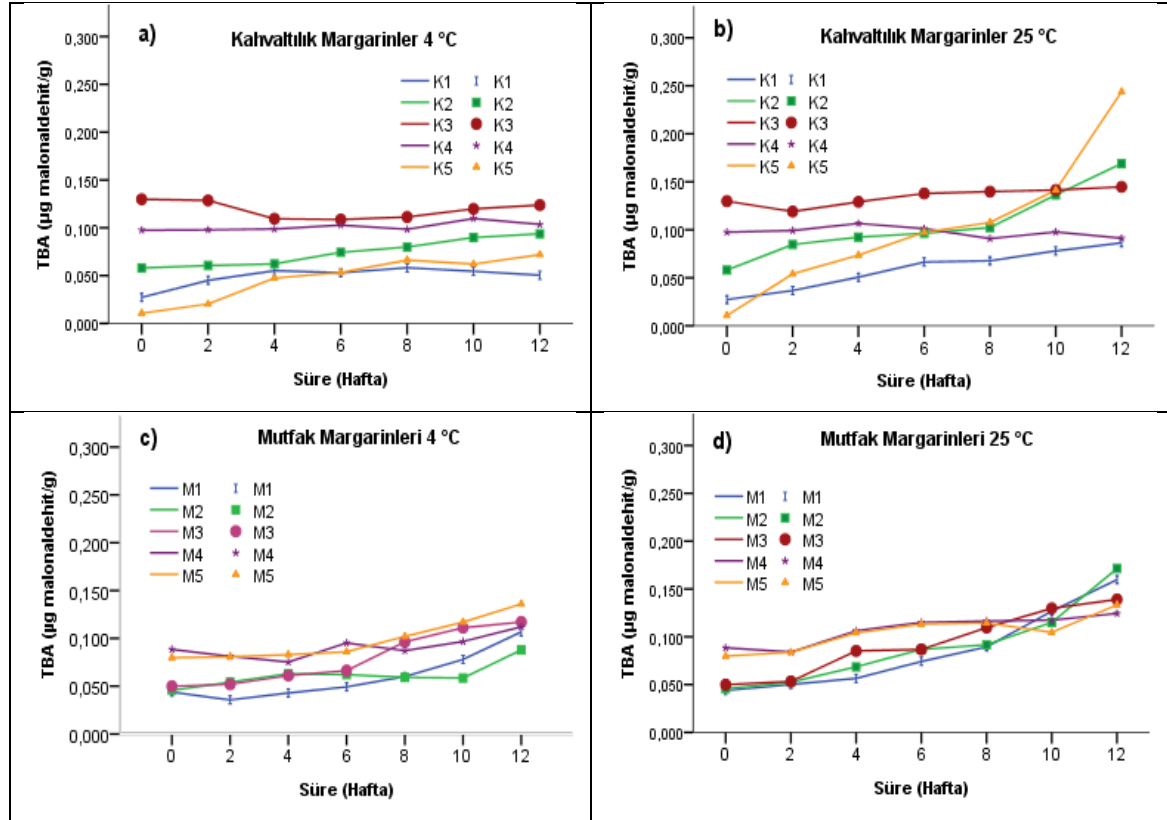
Kahvaltılık ve mutfak margarinlerinde farklı depolama sıcaklıklarında oluşan  $K_{232}$  değeri değişimlerine ait grafikler Şekil 2'de verilmiştir. Yağ asitlerinde oluşan konjuge yapı, izolen yapıya kıyasla oksidatif tepkimelere daha meyilli olması ve oksijen varlığında yağda kuruma tepkimelerine yol açması nedeniyle önem arz etmektedir. Oksidatif tepkimeler sırasında özellikle konjuge-dien oluşumundaki artış, yağların bozulmuşluk durumu hakkında bilgi verdiğinden, önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. Kahvaltılık margarinlerin 4°C'de depolanmaları sırasında  $K_{232}$  değerleri 3.17-9.35 aralığında inişli çıkışlı bir değişim gösterirken, 25°C'de ise 4.45-13.03 aralığında genelde artış şeklinde değişim göstermiştir (Şekil 2/a,b). Mutfak margarinlerinde 4 ve 25°C'lerde tespit edilen  $K_{232}$  değerleri sırasıyla, %2.55-5.72 ve %2.79-8.77 aralığında değişmiştir. Engler Ribeiro ve ark. (2017) farklı antioksidanların etkisini araştırdıkları margarinleri 4°C'de 8 ay süresince depolayarak konjuge-dien değerlerini %3.9-5.1 aralığında, De Martini Soares ve ark. (2013) enzimatik interesterifikasyonla ürettikleri margarinlerde konjuge-dien değerlerini %1.8-2.8 aralığında tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar, elde ettiğimiz sonuçlarla uyum içindedir. Depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak margarin örneklerinin konjuge-dien değerlerinde artışlar tespit edilmiştir ( $P<0.05$ ). Kahvaltılık margarinlerde konjuge-dien artışı, peroksit sayısı artışına paralel olarak mutfak margarinlerine göre daha yüksek düzeyde gerçekleşmiştir. Mutfak margarinlerinde konjuge-dien değerleri, kahvaltılık margarinlere göre daha düşük düzeyde oluşmuştur. Bunun sebep, mutfak margarinlerini sertleştirme amacıyla daha fazla ilave edilen palm yağının kullanılmış olmasına bağlı olarak çoklu doymamış yağ asitleri oranının düşük olması olarak gösterilebilir.



Şekil 2. 4 ve 25°C’lerde depolanmış margarinlerin konjuge-dien ( $K_{232}$ ) değerleri.

#### Tiyobarbitirik Asit Değeri (TBA)

TBA testi hızlı ve basit bir test olup, lipid oksidasyonu sonucu meydana gelen sekonder aldehit olan malonaldehit ile TBA arasındaki reaksiyon sonucu meydana gelen pembe kromojenin 532-535 nm’de absorbansının belirlendiği bir tekniktir (Botsoglou ve ark. 1994). Kahvaltılık ve mutfak margarinlerinde farklı depolama sıcaklıklarında oluşan TBA değeri değişimlerine ait grafikler Şekil 3’te verilmiştir. Kahvaltılık margarinlerde depolama süresince TBA değerlerinde istatistik olarak anlamlı değişimler olmuştur ( $P < 0.05$ ). TBA değerleri, kahvaltılık margarinlerde 0.010-0.243  $\mu\text{gMAD/g}$ , mutfak margarinlerinde ise 0.035-0.171  $\mu\text{gMAD/g}$  aralığında değişim göstermiştir. Nadeem ve ark. (2017) başlangıç TBA değeri 0.22  $\mu\text{gMAD/g}$  olan margarinlerin 4°C’de depolanmaları sonucunda, TBA değerlerini 60 günde 0.25  $\mu\text{gMAD/g}$ , 120 günde 0.51  $\mu\text{gMAD/g}$  ve 180 günde 0.68  $\mu\text{gMAD/g}$  olarak belirlemişlerdir. Bu sonuçlar, çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlarla uyum içindedir. Kahvaltılık margarinlerde oransal olarak en fazla artış  $K_5$ ,  $K_1$  ve  $K_2$  örneklerinde gerçekleşirken ( $P < 0.05$ ),  $K_3$  ve  $K_4$  margarinlerinde daha düşük düzeylerde değişimler gözlemlenmiştir. Her iki margarin grubunda da 25°C’de depolamada TBA değerleri daha yüksek düzeyde artış göstermiştir ( $P < 0.05$ ). 4°C’de depolanan örneklerden  $K_2$  ve  $K_5$  örneklerinde (Şekil 3/a), 25°C’de depolananlarda ise  $K_2$ ,  $K_5$  ve  $K_1$  örneklerinde doğrusal bir artışın olduğu görülmektedir (Şekil 3/b). Mutfak margarinlerinde 4°C’de  $M_3$ ,  $M_5$  ve  $M_1$ , 25°C’de ise  $M_1$ ,  $M_2$  ve  $M_3$  margarinlerinde oransal olarak daha yüksek düzeyde TBA artışı meydana gelmiştir (Şekil 3/c,d). Depolama süresince, kahvaltılık margarinlerde TBA değeri mutfak margarinlerine göre daha fazla artış göstermiştir. Bu durum kahvaltılık margarinlerin toplam doymamış yağ asidi oranlarının, mutfak margarinlerine göre yaklaşık iki kat fazla olmasına atfedilebilir.



Şekil 3. 4 ve 25°C'lerde depolanmış margarinlerin TBA değerleri (µg malonaldehit/g).

### Tokoferol İçerikleri

4 ve 25°C'lerde 12 hafta süreyle depolanan margarinlerde, depolamanın başlangıcında (0. hafta), ortasında (6. hafta) ve sonunda (12. hafta) belirlenen tokoferol içerikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Tokoferollerin fizyolojik etkileri  $\alpha$ -tokoferol'den  $\delta$ -tokoferol'e doğru azalırken, antioksidatif etkileri ters yönde yükselme göstermektedir. Diğer bir deyişle tokoferollerin antioksidatif etkisi  $\alpha$ - <  $\beta$ - <  $\gamma$ - <  $\delta$ - olarak belirlenmiştir (Azizkhani ve ark. 2011). Filip ve ark. (2009)  $\alpha$ -tokoferolün margarinde etkili bir antioksidan olmadığını bildirmiştir. Margarinlerde hiç birisinde  $\delta$ -tokoferol tespit edilmediğinden çizelgede yer verilmemiştir. Bu durum, margarinlere  $\alpha$ -tokoferol ilavesinin E vitamini takviyesi için yapıldığı anlamına gelmektedir. Toplam tokoferol içeriği en fazla K<sub>1</sub> ve K<sub>3</sub> örneklerinde (300-400mg/kg) tespit edilmiştir. K<sub>2</sub> ve K<sub>5</sub> örneklerinde  $\alpha$ -tokoferol tespit edilmemiştir. Tüm kahvaltılık margarin örneklerinde depolama süresi ve depolama sıcaklığı arttıkça toplam tokoferol içeriğinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 1).

Mutfak margarinlerinde (M<sub>1</sub>-M<sub>5</sub>), kahvaltılık margarinlere benzer şekilde  $\delta$ -tokoferol tespit edilmemiştir. Toplam tokoferol miktarlarına bakıldığında 25°C'de depolanan margarinlerde zamana bağlı olarak daha fazla tokoferol kaybı yaşandığı belirlenmiş olup, M<sub>1</sub> margarininde başlangıçta 58.07 mg/kg olan toplam tokoferol içeriği depolama sonunda sıfıra düşmüştür. Ayrıca M<sub>1</sub> örneğinde  $\alpha$ -tokoferol tespit edilememiştir. Genel olarak tüm örneklerde depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça toplam tokoferol içeriğinin azaldığı görülmektedir. Elde ettiğimiz bulgular, Rudzinska ve ark. (2014) yaptıkları çalışmalarda tespit ettikleri bulgularla örtüşmektedir. Rudzinska ve ark. (2014), 18 hafta boyunca 4°C ve 20°C de depoladıkları margarin örneklerinde 0., 6., 12. ve 18. haftalarda  $\alpha$ -tokoferol miktarının 4°C de sırasıyla, 120, 108, 101 ve 99 mg/kg olarak, 20°C'de ise sırasıyla, 120, 107, 92 ve 82 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Zhang ve ark. (2006) 5 ve 25°C'de depoladıkları geleneksel margarinlerde depolanma süresince tokoferol içeriklerinin azaldığını bildirmişlerdir. 5°C'de 0., 6. ve 12. haftalarda  $\alpha$ -tokoferol'ü sırasıyla, 259.4, 253.8 ve 238.8 µg/g,  $\beta$ -tokoferol'ü 10.5, 11.5 ve 10.0 µg/g,  $\gamma$ -tokoferol'ü 12.7, 12.2 ve 9.7 µg/g ve  $\delta$ -tokoferol'ü 2.5, 1.8 ve 0.0 µg/g olarak, 25°C'de ise 0., 6. ve 12. haftalarda  $\alpha$ -tokoferol'ü sırasıyla, 262.3, 234.2 ve 232.8 µg/g,  $\beta$ -tokoferol'ü 10.1, 12.2, 11.5 µg/g,  $\gamma$ -tokoferol'ü 14.4, 13.5 ve 11.8 µg/g ve  $\delta$ -tokoferol'ü 2.4, 1.9 ve 0.0 µg/g olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 1. Depolama süresince margarinlerde tespit edilen tokoferol içerikleri (mg/kg)

Örnek	Sıcaklık (°C)	Süre (Hafta)	Tokoferol			Örnek	Sıcaklık (°C)	Süre (Hafta)	Tokoferol			
			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				Toplam	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
K <sub>1</sub>	4	0	351.9	88.4	---	M <sub>1</sub>	4	0	---	43.1	15.0	58.1
		6	350.8	88.2	---			6	---	38.2	0.0	38.2
		12	349.2	87.9	---			12	---	27.7	0.0	27.7
	25	0	351.9	88.4	---		25	0	---	43.1	15.0	58.1
		6	349.2	87.6	---			6	---	23.7	0.0	23.7
		12	345.8	86.7	---			12	---	0.0	0.0	0.0
K <sub>2</sub>	4	0	---	20.1	---	M <sub>2</sub>	4	0	87.8	38.8	14.5	141.0
		6	---	20.0	---			6	87.5	38.6	0.0	126.0
		12	---	19.4	---			12	87.1	36.2	0.0	123.4
	25	0	---	20.1	---		25	0	87.8	38.8	14.5	141.0
		6	---	19.9	---			6	87.2	27.8	0.0	115.0
		12	---	19.0	---			12	86.9	26.3	0.0	113.2
K <sub>3</sub>	4	0	335.0	67.1	16.0	M <sub>3</sub>	4	0	148.4	15.6	---	164.0
		6	321.5	55.6	0.0			6	148.2	15.2	---	163.4
		12	320.2	51.0	0.0			12	147.9	15.1	---	163.0
	25	0	335.0	67.1	16.0		25	0	148.4	15.6	---	164.0
		6	259.6	44.6	0.0			6	145.7	15.0	---	160.8
		12	258.6	41.5	0.0			12	101.6	14.7	---	116.2
K <sub>4</sub>	4	0	22.2	37.3	---	M <sub>4</sub>	4	0	211.6	35.9	---	247.5
		6	21.4	37.0	---			6	209.4	34.6	---	244.1
		12	21.0	36.4	---			12	117.8	24.5	---	142.3
	25	0	22.2	37.3	---		25	0	211.6	35.9	---	247.5
		6	20.2	37.0	---			6	183.2	27.8	---	211.1
		12	19.5	35.6	---			12	103.3	24.5	---	127.8
K <sub>5</sub>	4	0	---	38.0	---	M <sub>5</sub>	4	0	94.2	28.1	---	122.3
		6	---	38.0	---			6	92.8	28.1	---	120.9
		12	---	37.7	---			12	87.4	28.9	---	116.3
	25	0	---	38.0	---		25	0	94.2	28.1	---	122.3
		6	---	37.2	---			6	83.1	27.9	---	111.0
		12	---	36.4	---			12	63.6	25.3	---	88.9

#### Margarinlerin yağ asidi bileşimleri

Margarin örneklerinde depolama öncesi ve depolama sonunda (12. hafta) belirlenen toplam doymuş yağ asitleri (SFA), toplam tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) ve toplam çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) oransal olarak Çizelge 2’de verilmiştir. SFA, MUFA ve PUFA oranları mutfak margarinlerinde sırasıyla, %53.76-61.37, %25.79-31.75 ve %11.36-17.40 aralığında, kahvaltılık margarinlerde ise %23.69-33.12, %20.72-32.56 ve %35.9-53.97 aralığında değişim göstermiştir. Nadeem ve ark. (2017) %82 yağ, %16.4 su fazından oluşan margarinde yağ asidi profilini SFA %37.16, MUFA %24.88 ve PUFA %18.72 olarak tespit etmişlerdir. Engler Ribeiro ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada %60 yağ ve %38 su fazından oluşan margarinde SFA %25.2, MUFA %35.8 ve PUFA %38.9 olarak bildirmişlerdir. Bahmaei ve Eshraty (2016), İran marketlerinde satılan iki margarin çeşidinde yağ asidi profillerini, SFA %36.47-37.29, MUFA %34.16-43.95 ve PUFA %18.39-28.55 aralığında tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar çalışmamızda kullandığımız margarinlerin yağ asidi profilleri ile paralellik göstermektedir. Liu ve ark. (2010) SFA, MUFA ve PUFA oranlarını; palm yağı bazlı aşırı sert margarinde sırasıyla, %57.66, 33.68, 8.66 ve kabul edilebilir sertlikteki margarinde ise sırasıyla, %62.78, 30.17 ve 7.05 olarak saptamışlardır. Rudzinska ve ark. (2014) 4°C’de depoladıkları margarin örneklerinde 0., 6., 12. ve 18. hafta sonunda SFA oranlarını sırasıyla, %19, 18, 19 ve 20; MUFA oranlarını %51, 52, 53 ve 53; PUFA oranlarını %31, 30, 28 ve 27 olarak, 25°C’de ise bu değerleri SFA için %19, 19, 19 ve 20 MUFA için %51, 52,

54 ve 54; PUFA için %31,29, 27 ve 25 şeklinde bildirmişlerdir. Genel olarak her iki sıcaklıkta depolama sonrasında başlangıç oranlarına göre, SFA oranları artmış, MUFA ve PUFA oranları ise düşmüştür. Ancak başlangıç değerlerine göre; 25°C'de depolanmış olan M<sub>2</sub>, M<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub> ve K<sub>5</sub> margarinerinde SFA oranlarındaki artışlar, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>5</sub>, K<sub>3</sub> ve K<sub>5</sub> margarinerinde MUFA oranındaki düşüşler ve M<sub>2</sub>, M<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> ve K<sub>5</sub> margarinerinde PUFA oranındaki düşüşler istatistik olarak önemli bulunmuştur (P<0.05). 25°C'de depolama sonunda PUFA oranlarında en fazla düşüş %10.64 ile M<sub>2</sub> margarinerinde, bunu takiben M<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> ve K<sub>5</sub> margarinerinde (sırasıyla, %7.79, 3.02, 2.94 ve 1.13) gerçekleşmiştir.

Çizelge 2. Depolama öncesi (başlangıç), 4 ve 25°C sıcaklıklarda 12 haftalık depolama sonunda tespit edilen toplam doymuş, toplam tekli doymamış ve toplam çoklu doymamış yağ asidi bileşimleri (%)

Örnek	Sıcaklık	SFA	MUFA	PUFA	Örnek	Sıcaklık	SFA	MUFA	PUFA
M <sub>1</sub>	Başlangıç	53.76 <sup>a</sup>	28.84 <sup>a</sup>	17.40 <sup>a</sup>	K <sub>1</sub>	Başlangıç	31.71 <sup>b</sup>	32.38 <sup>a</sup>	35.90 <sup>a</sup>
	4°C	53.88 <sup>a</sup>	28.80 <sup>a</sup>	17.32 <sup>a</sup>		4°C	31.51 <sup>b</sup>	32.46 <sup>a</sup>	36.03 <sup>a</sup>
	25°C	54.90 <sup>a</sup>	27.98 <sup>a</sup>	17.12 <sup>a</sup>		25°C	30.43 <sup>a</sup>	32.56 <sup>a</sup>	37.01 <sup>a</sup>
M <sub>2</sub>	Başlangıç	57.46 <sup>a</sup>	28.16 <sup>b</sup>	14.37 <sup>b</sup>	K <sub>2</sub>	Başlangıç	27.16 <sup>a</sup>	25.31 <sup>a</sup>	47.53 <sup>b</sup>
	4°C	58.00 <sup>a</sup>	27.81 <sup>b</sup>	14.19 <sup>b</sup>		4°C	27.56 <sup>a</sup>	25.31 <sup>a</sup>	47.13 <sup>b</sup>
	25°C	61.37 <sup>b</sup>	25.79 <sup>a</sup>	12.84 <sup>a</sup>		25°C	29.46 <sup>b</sup>	24.45 <sup>a</sup>	46.09 <sup>a</sup>
M <sub>3</sub>	Başlangıç	56.87 <sup>a</sup>	31.06 <sup>b</sup>	12.07 <sup>a</sup>	K <sub>3</sub>	Başlangıç	23.69 <sup>a</sup>	22.34 <sup>b</sup>	53.97 <sup>b</sup>
	4°C	57.34 <sup>a</sup>	30.84 <sup>b</sup>	11.82 <sup>a</sup>		4°C	23.90 <sup>a</sup>	22.26 <sup>b</sup>	53.83 <sup>ab</sup>
	25°C	59.11 <sup>a</sup>	29.53 <sup>a</sup>	11.36 <sup>a</sup>		25°C	25.92 <sup>b</sup>	20.72 <sup>a</sup>	53.36 <sup>a</sup>
M <sub>4</sub>	Başlangıç	56.11 <sup>a</sup>	30.66 <sup>a</sup>	13.23 <sup>a</sup>	K <sub>4</sub>	Başlangıç	31.63 <sup>a</sup>	26.74 <sup>a</sup>	41.62 <sup>a</sup>
	4°C	56.29 <sup>a</sup>	30.63 <sup>a</sup>	13.08 <sup>a</sup>		4°C	31.82 <sup>b</sup>	26.67 <sup>a</sup>	41.51 <sup>a</sup>
	25°C	57.18 <sup>b</sup>	30.18 <sup>a</sup>	12.64 <sup>a</sup>		25°C	33.12 <sup>c</sup>	26.14 <sup>a</sup>	40.74 <sup>a</sup>
M <sub>5</sub>	Başlangıç	55.67 <sup>a</sup>	31.75 <sup>b</sup>	12.58 <sup>b</sup>	K <sub>5</sub>	Başlangıç	27.43 <sup>a</sup>	31.80 <sup>b</sup>	40.77 <sup>b</sup>
	4°C	55.84 <sup>a</sup>	31.73 <sup>b</sup>	12.42 <sup>ab</sup>		4°C	27.99 <sup>a</sup>	31.28 <sup>b</sup>	40.74 <sup>b</sup>
	25°C	58.05 <sup>b</sup>	30.35 <sup>a</sup>	11.60 <sup>a</sup>		25°C	31.32 <sup>b</sup>	29.11 <sup>a</sup>	39.57 <sup>a</sup>

SFA: toplam doymuş yağ asitleri, MUFA: toplam tekli doymamış yağ asitleri, PUFA: toplam çoklu doymamış yağ asitleri

## Sonuç

Depolama öncesi tüm margarin örneklerinde tespit edilen peroksit sayıları mevzuatta belirlenen limitler içinde bulunmuştur. Mutfak margarinerinde PS, kahvaltılık margarinerlere göre daha düşük düzeyde oluşmuştur. Bu durum margarin gruplarının doymamış yağ asidi içeriklerinden kaynaklanmaktadır. Konjuge-dien artışı, PS artışına paralel olarak kahvaltılık margarinerde daha yüksek düzeyde gerçekleşmiştir. Mutfak margarinerinde konjuge-dien değerleri, kahvaltılık margarinerlere göre daha düşük düzeyde oluşmuştur. Bunun sebebi mutfak margarinerinin kahvaltılık margarinerlere oranla daha fazla doymuş yağ asidi içeriğine sahip olması olarak gösterilebilir. Depolama süresince, kahvaltılık margarinerde TBA değeri mutfak margarinerine göre daha fazla artış göstermiştir. Bu durum kahvaltılık margarinerin toplam doymamış yağ asidi oranlarının, mutfak margarinerine göre yaklaşık iki kat fazla olmasına atfedilebilir. Margarinerin farklı tokoferol içeriklerine ve miktarlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm margarin örneklerinde depolama süresi ve depolama sıcaklığı arttıkça toplam tokoferol içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir. 25°C'de depolanan margarinerde zamana bağlı olarak daha fazla tokoferol kaybı yaşanmıştır. Genel olarak her iki sıcaklıkta depolama sonrasında başlangıç oranlarına göre, SFA oranları artmış, MUFA ve PUFA oranları ise düşmüştür.

Sonuç olarak margarinerin oksidatif stabilitesi açısından depolama sıcaklığı ve süresinin önemli faktörler olduğu, ancak margarin bileşimi, ambalaj materyali, tokoferol içeriği, yağ asidi profili gibi faktörlerin de etkili olduğu söylenebilir. Çalışmada kullanılan margarin örneklerinde başlangıçta belirlenen değerlerin etiket değerleri ile uyumlu olduğu, ancak depolama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Margariner için 4°C'de depolamanın uygun olduğu, 25°C'de depolamada ise ilk haftadan itibaren bozulmaların başladığı tespit edildiğinden tüketicilerin bu hususa dikkat etmeleri gerektiği sonucuna varılmıştır.

## Teşekkür

Bu makale, Iğdır Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenen yüksek lisans tezi projesi (Proje No: 2014-FBE-L06) sonuçlarından yararlanılarak hazırlanmıştır.



## Kaynaklar

- AOCS (1989a). "Official Method Ce 8-89. Determination of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils and fats by HPLC. In Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society (4th ed.)," AOCS, Champaign, IL, USA.
- AOCS (1989b). "Official Method Cd 8b-90. (1989b). Peroxide value, acetic acidisooctane method. In Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society (4th ed.)," AOCS Champaign, IL, USA.
- AOCS (1994). "Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society," AOCS press. USA.
- Azizkhani M, Kamkar A, Nejad ASM (2011). Effects of Tocopherols on Oxidative Stability of Margarine. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 33, 134-137.
- Bahmaei M, Eshratbadi P (2016). Comparison of Physicochemical Characteristics of Margarine and Butter in Iranian Market During Storage. *Journal of Pharmaceutical & Health Sciences* 4, 181-191.
- Basturk A, Javidipour I, Boyaci IH (2007). Oxidative stability of natural and chemically interesterified cottonseed, palm and soybean oils. *Journal of Food Lipids* 14, 170-188.
- Botsoglou NA, Fletouris DJ, Papageorgiou GE, Vassilopoulos VN, Mantis AJ, Trakatellis AG (1994). Rapid, sensitive, and specific thiobarbituric acid method for measuring lipid peroxidation in animal tissue, food, and feedstuff samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 1931-1937.
- De Martini Soares FAS, Osorio NM, da Silva RC, Gioielli LA, Ferreira-Dias S (2013). Batch and continuous lipase-catalyzed interesterification of blends containing olive oil for trans-free margarines. *European journal of lipid science and technology* 115, 413-428.
- Engler Ribeiro PC, de Britto Policarpi P, Dal Bo A, Barbetta PA, Block JM (2017). Impact of pecan nut shell aqueous extract on the oxidative properties of margarines during storage. *J Sci Food Agric* 97, 3005-3012.
- Filip V, Hrádková I, Šmidrkal J (2009). Antioxidants in margarine emulsions. *Czech J Food Sci* 27, S9-S11.
- Gümüşkesen A (1999). "Bitkisel Yağ Teknolojisi. Asya Tıp Yayıncılık Ltd. Şti." ISBN 975-941208-0-5.
- Hodate Y, Ueno S, Yano J, Katsuragi T, Tezuka Y, Tagawa T, Yoshimoto N, Sato K (1997). Ultrasonic velocity measurement of crystallization rates of palm oil in oil-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 128, 217-224.
- Hornero-Méndez D, Pérez-Gálvez A, Mínguez-Mosquera MI (2001). A rapid spectrophotometric method for the determination of peroxide value in food lipids with high carotenoid content. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78, 1151-1155.
- IUPAC (1992). "Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives.," 7th/Ed. Blackwell, International Union of Pure and Applied Chemistry, Oxford, England.
- Keskin H, Erkmén G (1987). *Besin Kimyası c. 1, Güray Matbaacılık Tic. Ltd. Şti., İstanbul.*
- Liu YF, Meng Z, Zhang FQ, Shan L, Wang XG (2010). Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil-based margarines. *European Food Research and Technology* 230, 759-767.
- Mahdi Y, Bassiri R (2015). Evaluation of the antioxidant potential of fennel seed extract as compared to the synthetic antioxidants in margarine under accelerated storage condition. *Journal of Food Biosciences and Technology*, 5(1), 63-68.
- Marangoni F, Poli A (2010). Phytosterols and cardiovascular health. *Pharmacol Res* 61, 193-9.
- Maskan M, Öner M, Aya A (1993). Storage stability and accelerated shelf-life testing of margarine samples. *Journal of food quality* 16, 175-186.
- Nadeem M, Imran M, Taj I, Ajmal M, Junaid M (2017). Omega-3 fatty acids, phenolic compounds and antioxidant characteristics of chia oil supplemented margarine. *Lipids in health and disease* 16, 102.
- Nair SS, Leitch JW, Falconer J, Garg ML (1997). Prevention of cardiac arrhythmia by dietary (n-3) polyunsaturated fatty acids and their mechanism of action. *The Journal of nutrition* 127, 383-393.
- Rudzinska M, Przybylski R, Wasowicz E (2014). Degradation of phytosterols during storage of enriched margarines. *Food Chem* 142, 294-8.
- Sopelana P, Arizabaleta I, Ibargoitia ML, Guillen MD (2013). Characterisation of the lipidic components of margarines by 1H Nuclear Magnetic Resonance. *Food Chem* 141, 3357-64.
- Zaeromali M, Maghsoudlou Y, Aryaey P (2014). The Change of Table Margarine Characterization during Storage Time. *European Journal of Experimental Biology* 4, 185-187.
- Zhang H, Jacobsen C, Pedersen LS, Christensen MW, Adler-Nissen J (2006). Storage stability of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to those prepared by conventional methods – Chemical properties. *European Journal of Lipid Science and Technology* 108, 227-238.