



Yağların Oksidasyon Kararlılıklarının Tespit Edilmesinde Kullanılan Hızlandırılmış Stabilite Metotları ve Bu Metotların Karşılaştırılması

Accelerated Stability Methods Used to Determine Oxidation Stability of Oils and Comparison of These Methods

Harun DIRAMAN¹, Ayşegül TÜRK BAYDIR²

¹ Doç. Dr. Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Afyonkarahisar

² Arş. Gr. Dr. Afyon Kocatepe Üniv. Gıda Kontrol Uyg. ve Arş. Laboratuvarı. Afyonkarahisar

Özet

Lipid oksidasyonu gıda teknolojisinde büyük bir problemdir. Bu çalışmada yağların oksidasyon kararlılıklarının tespit edilmesinde en çok kullanılan yöntemler (Schaal etüv testi, Aktif Oksijen Yöntemi [AOM] ve Ransimat) ele alınmış olup, bu yöntemler zayıf ve üstünlükleri açısından değerlendirilmiştir. Günümüzde, bu üç yöntem yağ bilimi ve teknolojisinde yağların oksidatif stabiliteelerinin ölçümünde en yaygın şekilde kabul görmektedirler. Schaal fırın testi, fırın testi olarak ta adlandırılır. Yağ bozuluncaya kadar ya da peroksit değeri, konjuge dienler, karbonil değeri veya hekzanal değerleri tanımlanmış son noktaya ulaşuncaya kadar 60 °C'de çalışılır. AOM peroksit analizi içeren ve zaman alıcı bir yöntemdir. Ransimat yöntemi, kullanımı ve tekrarlanabilirlik kolaylığı nedeniyle kabul görmüştür. Bu makalede, lipitlerin oksidatif stabilite ölçümleri literatür bilgisi ışığında karşılaştırılmış olup, özellikle Schaal etüv ve Ransimat yöntemleri ile ilgili veriler oksidatif stabilite yöntemleri temelinde tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Oksidasyon Kararlılığı, Schaal Etüv Testi, Aktif Oksijen Metodu, Oksidasyon Kararlılığı İndeks Tayini, Ransimat Metodu.

Abstract

Lipid oxidation is a major problem in food technology. In this study, the mostly used methods (Schaal furnace test, Active Oxygen Method [AOM] and Rancimat) to determine the oxidation stability of fats and oils were dealt with and these methods were evaluated in the view of weaknesses and superiority. Recently, the used three methods are commonly accelerated in the oil science and technology for oxidative stability measurement. The Schaal oven test is referred to as the furnace test. Oil is degraded or peroxide value, conjugated dienes, carbonyl value or hexanal values are studied at 60 °C until the endpoint is reached. AOM is a time consuming method involving peroxide analysis. Rancimat is accepted because of its ease of use and reproducibility. In this article, the oxidative stability measurements of lipids were compared with in the lighth of the literature knowledge. The data, especially on Schaal oven test and rancimat methods in fat and oil , were discussed based on oxidative stability methods

Keywords: Oxidation Stability, Schaal Oven Test, Active Oxygen Method, Oxidation Stability Index , Rancimat Method

1.Giriş

Oksidatif stabilite ölçümü gıda raf ömrü tahmini, biyodizel analizi, polimer bozunma çalışmaları ve ilaç kararlılık testi de dahil olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Bell ve ark. 2011). Oto-oksidasyon çevre şartlarında oldukça yavaş oluştuğu için bir ürünün raf ömrünü tahmin etmek için hızlandırılmış yöntemler uygulanmalıdır. Bununla birlikte bu yöntemlerde farklı çevre koşulları stabiliteyi etkileyecebileği için doğru sonuç elde etmek güçleşir. Bu nedenle, hızlandırılmış raf ömrü testi ile, normal depolama şartlarında yenilebilir katı ve sıvı yağların raf ömrünün doğru tahmini bilim camiasının hedefidir. Ürünün raf ömrü standart koşullar altında hızlandırılmış bir oksidasyon testine tabi tutulması ile tahmin edilebilir. Çeşitli fiziksel veya kimyasal parametreler daha yüksek sıcaklıklarda (60-140 °C), metal katalizörler (5-10 ppm), oksijen kısmi basınç artışı (3-165 psi) ve reaktanların temasını artırmak için çalkalama gibi etkenler reaksiyon hızını arttırmaktadır. Reaksiyon hızı, sıcaklık ile katlanarak artar bununla birlikte, yenilebilir katı ve sıvı yağların raf ömrü, normal olarak daha yüksek sıcaklıklarda yapılan hızlandırılmış depolama testlerinden tahmin edilmektedir. Oda sıcaklığında yemeklik yağların raf ömrü 12-18 ay da yüksek sıcaklıklarda yapılan testlerde saat ya da gün içinde

tahmin edilebilir. Oksidasyon hızı sıcaklık ile katlanarak arttığı için bir yenilebilir yağın raf ömrü artan sıcaklık ile logaritmik olarak azalmaktadır. Böylece ürünün farklı sıcaklıklardaki stabilite eğrisinden ekstrapolasyonla çevre koşullarındaki raf ömrü hesaplanabilir (Farhoosh 2007).

Schaal etüv testi, Aktif Oksijen Metodu (AOM) ve Ransimat en yaygın olarak kullanılan hızlandırılmış oksidatif stabilite yöntemleridir. Schaal etüv testi, fırın testi olarak ta adlandırılır. Yağ bozuluncaya kadar ya da tanımlanmış olan peroksit değeri, konjuge dienler, karbonil değeri veya hekzanal değerlerindeki son noktaya ulaşıncaya kadar genellikle 60 °C'de çalışılır. AOM ile oksidatif stabilite analizi de peroksit analizi içeren ve zaman alıcı bir yöntemdir. Ransimat yöntemi ise, kullanımı ve tekrarlanabilirlik kolaylığı nedeniyle kabul görmüştür (Farhoosh 2007).

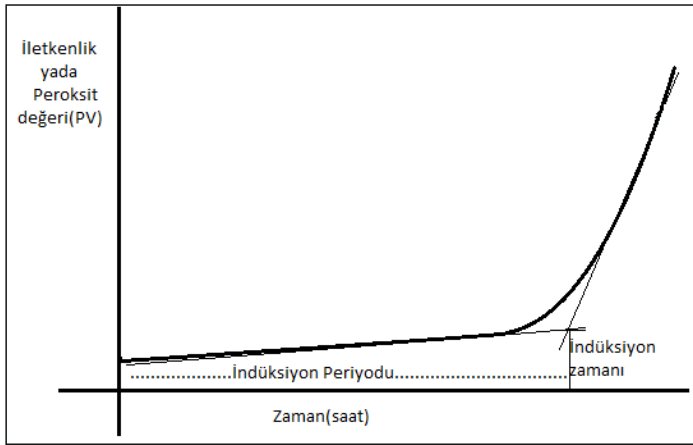
2.Schaal Etüv Testi

Kabin veya Schaal testi olarak bilinen etüv testi, yaklaşık 1920'li yıllarda bisküvi ve kraker endüstrisi tarafından geliştirilmiştir. Yağ ve yağlı yiyeceklerin kalitesi için basit hızlandırılmış bir testtir. Bu metotta 50 gr yağ veya yağlı gıda numunesi gevşek kapatılmış bir cam kap içinde 63°C'de tutulan bir etüv içerisine yerleştirilir. Yağ örneğinin kalitesi bir grup duyum oturumcusu tarafından kötü koku veya tat gelişene kadar periyodik olarak incelenir. Kötü koku veya tat gelişimi için gerekli gün sayısı test numunenin uç noktası olarak kaydedilir (Wan 1995). Numuneler günlük olarak ve tercihen burnun en keskin koku aldığı zaman olan sabahları koklanarak test edilmelidir. Ürün bozulmaya başladığı anda üründe renk değişimi de belirgin bir şekilde gerçekleşir (Joyner ve Mcintyre 1938). Schaal fırın testinde peroksit sayısı değeri (PV), anisidin değeri (AV) TOTOX değeri (=2XPV+AV) ve gaz kromatografisi ile toplam uçucu maddeler tayiniyle de uç nokta tayini mümkün olabilmektedir (Wan 1995). Bu yöntemin avantajları çok az ekipmana gereksinim duyulması çok az veya hiç bir teknik bilgiye sahip olmayan kişiler tarafından kolaylıkla uygulanabilmesidir (Joyner ve Mcintyre 1938). Testin sonuçlanması günler haftalar ya da aylar sürebilmektedir (Embuscado 2015). Schaal (etüv) yönteminin bitkisel (özellikle natürel zeytinyağları) ve hayvansal yağlara (tereyağları) uygulanması konusunda çeşitli uygulamalar bulunmaktadır. Oreopoulou ve Tzia (1996) antioksidanların çeşitli bitkisel yağların oksidatif stabilitesi üzerine etkilerini ve Nissiotis ve Tasioula–Margari 2002) ise antioksidanlar ile natürel zeytinyağındaki termal oksidasyon değişimini Schaal yöntemi (75 °C ± 5, 7 gün) ile belirlemişlerdir. Dıraman (2006) tarafından yapılan bir çalışmada natürel zeytinyağı, rafine zeytinyağı, riviera tipi zeytinyağı, yemeklik pirina yağı, bitkisel karışım yağ, rafine ayçiçek, rafine mısırözü, rafine fındık, rafine soya yağı, pres haşhaş yağı ve doğal susam yağı Schaal etüv yöntemi ile termal oksidatif stabilite açısından incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda ağzı açık şişelerdeki örneklerin peroksit sayılarının değişimlerinin ışığında, maksimumdan minimuma doğru oksidatif stabilite genel olarak şöyle sıralanmıştır: natürel zeytinyağları>riviera ve rafine zeytinyağları>yemeklik pirina yağları>rafine fındık yağı>doğal susam yağı>bitkisel karışım>preslenmiş haşhaş yağı> rafine soya>rafine ayçiçek yağı>rafine mısır özü yağı. Yine Dıraman (2007) tarafından yapılan bir çalışma ile Türkiye'nin değişik yerlerinde (Kuzey Ege, Güney Ege, İzmir Yarımadası, Manisa- Akhisar Yöresi ve Gaziantep) farklı sistemlerle üretilmiş natürel zeytinyağı örneklerinin termal oksidatif stabiliteyi Schaal etüv yöntemi (75°C±5, 7gün) ile incelenmiştir. Ağzı açık şişelerdeki örneklerde tespit edilen peroksit sayılarının değişimlerinin ışığında, analiz edilen yağ örneklerinde sistemlere bakılmaksızın bölgelere göre en çok değerden en az değere doğru oksidatif stabilite genel olarak şöyle sıralanmıştır: Güney Ege natürel zeytinyağları (hakim çeşit: Memecik)>İzmir Yarımadası natürel zeytinyağları (Hurma Kaba, Hurma Erkence, Ayvalık, Gemlik)>Kuzey Ege natürel zeytinyağları (hakim çeşit: Ayvalık)>Manisa–Akhisar natürel zeytinyağları (hakim çeşitler: Domat, Gemlik, Uslu ve Ayvalık)>Gaziantep yöresi natürel zeytinyağları (hakim çeşit: Nizip–Kilis Yağlık). Ağzı kapalı örneklerde oksidatif stabilite değişim değerleri en çok değerden en az değere doğru; İzmir Yarımadası>Manisa–Akhisar> Güney Ege>Kuzey Ege>Gaziantep yöresi natürel zeytinyağları olarak sıralanmışlardır. Ayrıca ağzı açık ve kapalı şişelerdeki Sinolea yağ örneklerinin diğer modern üç fazlı sistemlerden gelenlere göre daha düşük bir oksidasyon değişim değeri gösterdiği yani daha stabil olduğu da belirlenmiştir. Çalışmada zeytinyağlarındaki oksidatif stabilite üzerine, oksijenin etkisinin sıcaklığa göre daha fazla olduğu bildirilmiştir. Yani diğer bir ifade ile özellikle natürel zeytinyağlarının depolanmasında dikkat edilecek ana faktörün hava ile en az düzeyde temasın sağlanması olduğudur (Dıraman 2007). Türkiye'nin farklı bölgelerinde erken hasat zeytinlerden üretilen natürel zeytinyağlarının oksidatif stabilitesi Schaal yöntemiyle (75 °C±5,7 gün) bölgelere göre en yüksekten düşüğe göre Kuzey Ege (Ayvalık)>Güney Ege (Memecik)>Güneydoğu Anadolu (Nizip Yağlık, Erkence ve Gemlik)>Bursa–Manisa (Domat, Uslu, Gemlik) olarak sıralanmıştır (Dıraman ve Dibeklioğlu 2009). Klasik ve Modern sistemler yardımıyla tek çeşitten (monokültivar) üretilen yerli zeytinyağlarının oksidatif stabilitesi (OS) Schaal etüv yöntemi ile (98 °C±2, 24 saat) incelenmiştir. Çalışmada zeytin çeşidi, yağ çıkarma sistemine bağlı olarak OS değerleri üzerine fenolik bileşen düzeyinin etkili olduğu ve en düşük OS değerinin Uslu zeytin çeşidine ait yağda olduğu rapor edilmiştir (Dıraman ve Dibeklioğlu 2014).

Hayvansal yağlarda oksidatif stabilitenin ölçümüne ilişkin bazı çalışmalara örnek olarak Pawar ve ark. (2014a) tarafından yapılan çalışma dikkate değerdir. Çalışmada Hindistan kökenli (*Pueraria tuberosa*), (*Asparagus racemosus*) ve (*Withania somnifera*) bitkilerine ait (fenolik bileşenleri içeren) sıvı ve etanolik ekstraktların Hint kökenli bir tereyağı olan ghee (manda/inek 'ten yapılan) tereyağına ilave edilmesi sonucu fenolik bileşenleri içeren doğal anti oksidantlar ile yapay anti oksidantların (BHA ve beta karoten) etkisi karşılaştırılmıştır. Oksidasyon koşullarının ölçümü peroksit sayısı değişimi (Schaal yöntemi) ve Ransimat yöntemi ile yapılmıştır. Araştırmacılar etanolik ekstraktların su ile hazırlananlara göre daha yüksek oksidatif stabilite gösterdiğini tespit etmişlerdir.

3. Aktif Oksijen Metodu (AOM)

Aktif oksijen metodu swift stabilite testi olarak ta bilinen aktif oksijenin yağla reaksiyonu sonucu oluşan peroksit değerlerinin ölçümüne dayanan AOCS (Cd 12-57) metottur. İlk 1933 yılında tanıtılmıştır. Bu metotta cam tüp içinde 20 ml yağ örneği 97,8 °C'de sürekli havalandırılır. Bu örnekten 1 gram çekilerek peroksit değeri analizi ara ara yapılır. Peroksit değerinin 100mEq/kg ulaştığı zaman yağın AOM zamanı olarak kaydedilir. En az bu metotta her örnek için üç titrasyona ihtiyaç vardır. Sonuçlar üzerinde maksimum $\pm 13,4$ sapma, laboratuvarlar arasında 100 saatlik bir numune üzerinde ± 25 varyasyon 10 saatlik bir numune üzerinde ise $\pm 2,5$ saat varyasyon olabilir (Wan 1995).



Şekil 1. Yağ oksidasyonunda peroksit değeri ya da iletkenliğin zamanla değişimi (Wan 1995)

4. Ransimat ve Oksidasyon Kararlılığı İndeks Tayini (OSI)

AOM metoduna alternatif metotlar geliştirilmiş olup bunlardan OSI metodunun prensipleri 1970 yıllarında rapor edilmektedir. Bu metotta lipidlerin oksidasyonu sırasında oluşan uçucu asitler iletkenlik ölçümü ile takip edilir. İlk otomatik versiyonu Swift testi olup ardından 1980'li yılların başında 617 ransimat cihazı geliştirilmiştir. Bu cihazla aynı anda altı örnekle çalışmak mümkündür. İlk zamanlarda uç nokta iletkenlik eğrisinden teğet çizilerek elle tespit edilmekteydi. Zamanla bu alet geliştirilerek yerini 679 ransimat cihazı almış olup bu cihazda uç nokta tespiti otomatik olarak yapılmaktadır. 1983 yılında, Archer Daniels Midland (ADM) adlı Şirket ayrıca otomatik bitiş noktası belirleyen bilgisayar destekli bir alet geliştirmiştir. Omnion, Inc (Rockland, MA) şimdi ticari ADM ile bir lisans anlaşması altında bu enstrümanın bir sürümünü üretmektedir. Ransimat ve OSI aletleri AOCS tarafından tanınmış Manuel Resmi ve Önerilen Analiz (AOCS Cd 12b-92)'e dahil edilmiştir (Verleyen ve ark. 2005)

Ransimat metodu artırılmış sıcaklık ve hava ile temas ettirilerek ürünün hızlandırılmış oksidasyon testidir. Yağlar haftalar/aylar yerine saatler içinde oto-oksidasyona uğratılmaktadır. Sabit yüksek bir sıcaklıkta, reaksiyon kabı içinde bulunan örnekte hava geçirilir. Bu işlem sırasında yağ asitleri oksitlenmektedir. Testin sonunda, uçucu ikincil reaksiyon ürünleri, hava akımı ile ölçme kabına aktarılır ve ölçüm çözeltisi (deiyonize su) tarafından emilir. Ölçüm solüsyonunun elektrik iletkenliği reaksiyon ürünlerinin emilimi nedeniyle artmaktadır. Deiyonize suyun iletkenliği zamana karşı grafiğe geçirilir. İkincil reaksiyon ürünleri oluşuncaya kadar geçen süreye indüksiyon zamanı denir. İndüksiyon zamanı oksidasyon kararlılığını karakterize etmektedir. İndüksiyon periyodu eğrinin ikinci türevinde maksimum kırılma noktasıyla tespit edilmektedir (Anonymous 2017). Bugüne kadar lipid oksidasyonu için indüksiyon zamanının kesin bir şekilde tayini konusunda, yağların oksidasyon kinetiğine ilişkin kimyasal bileşenlerin (yağ asitleri profili, antioksidan bileşenlerin varlığı) ve üretim teknolojisi ile depolama koşullarının farklı olmasından dolayı bugüne değin standart bir protokol geliştirilememiştir (Saldaña ve Martinez 2013). Ransimat yöntemini içine alan Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği (AOCS 2017), Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO 2017) ve Japon Yağ Kimyacıları Derneğine (2017) ilişkin uluslararası düzeyde kabul görmüş standartlar bulunmaktadır.

Ransimat, oksidatif stabiliteye karşı dayanıklılığı sürekli ölçen periyodik analitik tespitler gerektirmeyen, dolayısıyla, titrasyon için organik çözücü ihtiyacı olmayan bir cihazdır. Bu teknik otomatik olarak oksidasyon oranının maksimum değişikliğinden önce ki zamanın belirlenmesine dayanmaktadır. Ransimat ayrıca yenilebilir katı ve sıvı yağların oksidatif istikrarına ilişkin diğer bazı yararlı bilgiler de sağlayabilir. Hızlandırılmış sıcaklık karşısında OSI logaritmasının çizilmesi ve oda sıcaklığına ekstrapolasyon ile çevre şartlarında, numunenin raf ömrü tahmin edilebilmektedir. Eğrilerin eğimi yağ örneklerinde sıcaklık katsayılarını temsil eder. Ayrıca sıcaklık artış faktörü olarak tanımlanan Q10 faktörü sıcaklıktaki 10 OC artışın oksidasyon hızındaki artışına etkisine dayalıdır ve eğriden hesaplanabilir. ST ve ST+ 0, sırasıyla T ve T+10 sıcaklığındaki raf ömürleridir (Farhoosh 2007).

Labuza ve Riboh (1982), Labuza ve Schmidl (1985) ve Labuza (1979) Q10 ve Arrhenius denklemlerini kullanarak yağların raf ömürlerini hesaplayabilmek için araştırmalar yapmıştır. Q10 faktörü sıcaklıktaki 10 °C artışın reaksiyon hızını nasıl etkilediğini belirleyen bir faktördür. Q10 iki ya da daha fazla depolama sıcaklıklarından elde edilen indüksiyon periyotlarından hesaplanabilir. Genellikle çoğu kimyasal reaksiyonlar için 2 ile 3 arasında yaklaşık bir değere sahiptir. Aynı zamanda gıdanın raf ömrünü hesaplamak için kullanılır.

$$Q10 = \frac{ST}{(ST+10)} = 2 \sim 3$$

Arrhenius eşitliği ve sıcaklık katsayısı Q10 raf ömrünün tahmin temelini oluşturur. Arrhenius eşitliği:

$$k = A e^{-E_a/RT} \text{ ya da } \ln k = \ln A - E_a/RT$$

Yüksek sıcaklıklarda (80, 90, 100 ve 110°C) elde edilen hız sabiti kullanılarak bir gıda ürününün gerçek ömrünü (ortam sıcaklıklarında) tahmin etmek amacıyla, Arrhenius Denklemi kullanılır. Bu amaçla (1/T'ye karşı lnk) yüksek sıcaklıklardaki hız sabitinden ekstrapolasyonla daha düşük sıcaklıklarda bir hız sabiti hesaplanır. IP gibi ölçülebilir bir faktörde genellikle gıdanın raf ömrünü belirlemede kullanılır. Örneğin OSI ve Oxipress yöntemleri raf ömrü tahmini için birkaç farklı sıcaklıklarda gıda ürününün IP ölçmeye dayalı yöntemlerdir. Bu yöntemler log indüksiyon zamanına karşı, sıcaklık grafiğinden ortam koşullarında indüksiyon periyodu hesaplanması esasına dayalıdır (Scaich 2016). Ransimatla altı farklı katı ve sıvı yağda 100, 110 ve 120 derecede 10L/sa hava akış hızıyla elde edilen indüksiyon periyodu değerleri AOM yöntemiyle karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar ile metodun güvenilirliği test edilmiştir (Läubli ve Bruttel 1986).

4.1. Ransimat ile yapılan bazı bilimsel çalışmalar

Pawar ve ark tarafından (2014 a) yapılan çalışmada süt yağı üzerinde 3, 6, 9 gr numune ağırlığı, hava akış hızı (10, 15, 20 L/sa) ve sıcaklığın (110, 120, 130°C) ransimat cihazında oksidatif stabilite indeksi üzerine etkisi ve Q 10 sıcaklık katsayısı ve raf ömrüne etkisi değerlendirilmiştir. Bu çalışmada indüksiyon periyodu üzerine örnek miktarı ve hava akış hızının çok etkisi olmadığı fakat raf ömrü hesaplandığında oldukça büyük etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttırıldığında ise oksidatif stabilite indeksinin orantılı bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir (Pawar ve ark. 2104 a)

Sentetik oksidanlara alternatif doğal antioksidan kaynağı biberiye özünün yağların oksidasyonunda etkisi Ransimat ve Schaal etüv testleri (62 °C'de 24 gün) kullanılarak değerlendirilmiştir. Biberiye özü ilave edilen yağların oksidatif stabilitesi antioksidan ilave edilmemiş ya da sentetik antioksidan ilave edilmiş yağlardan daha yüksek çıkmıştır. Ransimat çalışma koşulları 120°C'de 20L/sa hava akış hızı olarak belirlenmiştir. Biberiye özü 400 mg/kg olacak şekilde yağlara ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmıştır. Sentetik antioksidan olarak %50 BHA ve %50 BHT karışımı yasal sınır olan 200mg/kg oranında yağlara ilave edilmiştir. Çalışmadan biberiye özünün yağlarda doğal antioksidan olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır (Çizelge 1) (Yang ve ark. 2016).

Çizelge 1. Üç farklı yağda farklı antioksidanlar ilave edilerek ransimat elde edilen indüksiyon periyotları ve peroksit sayıları değişimleri.

Yağ örnekleri	Antioksidan eklenmemiş		Biberiye özü eklenmiş		Biberiye özü eklenmiş	
	PS **	İP*	PS **	IP *	PS**	İP*
Soya yağı	1,46 -23,72	2,2	1,45 – 17,32	3,4	1,43 – 19,50	2,9
Pamuk Çiğidi	4,80 -19,47	1,88	4,47 – 16,53	3,35	4,60 – 19,75	2,84
Pirinç kepeği yağı	3,53 – 29,45	3,83	3,59 – 19,00	6,22	4,28 – 21,56	4,79

PS * (24 gün, meq/kg.Schaal yöntemi ile) İP ** (İndüksiyon zaman, saat)

Badem yağı, avokado yağı, üzüm çekirdeği yağı, fındık yağı, macadamia fındık yağı, pirinç kepeği yağı, kavrulmuş susam tohumu yağı, ceviz yağı olmak üzere 8 farklı yağın 90, 100 110 ve 120 °C’de 20 ml/dak. Hava akış hızında 3,00±0,1gr numune ve 60 ml suyla ransimat 743 cihazında indüksiyon periyotları hesaplanmıştır. Badem çekirdeği yağı, avokado yağı, fındık yağı ve macadamia fındık yağı tekli doymamış yağ asitleri (MUFA), özellikle ω -9 C18:1 oleik asit bakımından zengin; pirinç kepeği yağı, çekirdeği yağı, üzüm çekirdeği yağı, ceviz yağının çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) yüksek olduğu bildirilmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. % Yağ asidi kompozisyonları (Kochhar ve Henry 2016).

Örnek	SFA	MUFA	PUFA
Badem yağı	7	72	21
Avokado yağı	14	76	10
Fındık yağı	9	79	12
Macadamia fındık yağı	18,5	79	2,5
Üzüm çekirdeği yağı	9	15	76
Pirinç kepeği yağı	24	43	33
Kızarmış susam yağı	15	42	43
Ceviz yağı	9	15	76

SFA (Doymuş Yağ Asitleri), MUFA (Tekli Doymamış Yağ Asitleri), PUFA (Çoklu Doymamış Yağ Asitleri)

Ceviz yağı α -linolenic acid C18:3, ω -3 and linoleic acid C18:2 ω -6 bakımından zengin olmasına rağmen en kararsız yağ olduğu rapor edilmiştir. Bunun aksine, PUFA içeriği düşük ω -9 yağ asitleri bakımından zengin Macadamia fındık yağının kararlılığı ceviz yağının kararlılığının dokuz kez üzerinde olduğu bildirilmiştir. Üzüm çekirdeği yağı ω -6 yağ asitleri bakımından zengin PUFA bakımından ceviz yağıyla aynı fakat çok küçük miktarda C18:3 içermesinden dolayı kararlılığı ceviz yağının iki katı kadar olduğu görülmektedir. Bu linolenik asitin oksidasyona karşı Linoleik asitten daha duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. Pirinç kepeği ve susam yağının ise ceviz yağına göre ortalama 4 kat daha kararlı olduğu gözlenmektedir (Çizelge 2).

Ransimat yönteminin natürel zeytinyağlarının OS ‘de kullanıldığı bir çalışmada da Türkiye’nin Doğu Akdeniz, Ege Bölgesi, Kapıdağ Yarımadası, Doğu Marmara ve Trakya bölgelerinden iki hasat yılı süresince Gemlik çeşidi zeytinlerden üç fazlı kontinü sistem ile üretilmiş natürel zeytin yağlarının oksidatif stabilitesi (ransimat) değerleri şöyle sıralanmıştır: Tekirdağ < Ege< Doğu Marmara (Bursa)< Doğu Akdeniz < Kapıdağ Yarımadası. Bu çalışmada Gemlik çeşidi natürel zeytinyağı örneklerinde oksidatif stabilite (ransimat) grup ortalama değerleri 7,67 saat (Ege Bölgesi) – 10,67 saat (Kapıdağ Yarımadası) arasında değişmiştir (Diraman ve ark. 2015). Natürel zeytin yağları karşılaştırmalı oksidatif stabilite yöntemleri (Schaal etüv yöntemi [24 saat 98°C (±2°C)] and ransimat cihazı [105°C and 20 l/saat hava] ve ayrıca yağ asidi profiline dayalı stabilite tahmin yöntemi [Teorik Oksidatif Stabilite (TOS) and Oksidatif Duyarlılık (Ox Sus)], toplam fenolik bileşenler temelinde ve oksidatif stabiliteyi gösteren bir yağ asidi parametresi (MUFA/PUFA oranı) açısından incelenmişlerdir (Diraman ve ark. 2014). Oksidatif stabiliteye dair üç yöntem ile elde edilen sonuçlar birbirleri ile mukayese edildiğinde, Schaal etüv testi, TOS and ransimat değerleri arasında dikkate değer bir uyum ve benzerlik olmadığı görülmüş olup, MUFA/PUFA-Ransimat, Toplam Fenolikler – Ransimat, MUFA/PUFA – TOS, Ox Sus – TOS arasında önemli ($p < 0,05$) korelasyonlar olduğu tespit edilmiştir.

Hayvansal yağlardan tereyağlardaki OS ilişkin ransimat yöntemi ile yapılan çalışmalar arasında dikkate değer bulunanlar da kısaca ele alınmıştır. Laubli ve Brüttel (1986) tarafından yapılan bir çalışmada % 82 süt yağı içeren tereyağı örnekleri 100,110 ve 120 °C’de ransimat yöntemi ile OS ölçülmüş ve sırasıyla indüksiyon değerleri (IP) 20,88-9,33 ve 5,05 saat olarak belirlenmiştir. IP değerinin sıcaklıkla ilişkisini ise araştırmacılar (Laubli ve Brüttel 1986) 10 °C’lik bir değişimin IP değerinde iki kat bir değişime yol açtığını ve diğer bir ifade ile ransimat cihazında sıcaklığın 10 °C artırılmasının IP değerinin yarıya inmesi olduğunu tespit etmişlerdir.

Mango tohumlarından elde edilen daha çok fenolik bileşen ağırlıklı ekstraktlar ghee (manda sütünden üretilmiş Hint tereyağı) tereyağına ilave edilmiş, sentetik antioksidan BHA ilave edilmiş örnekler ile birlikte kontrol örneği Schaal yöntemi (80 °C’de 100PV ulaşınca kadar geçen zaman) ve ransimat yöntemleri ile karşılaştırılmıştır (Puvankara ve ark. 2000). Yaz ve Kış tereyağlarının 110 °C ve 20 l/saat hava hızı altında ransimat (34,30 saat [yaz] ve 43,83 saat [kış]) ve oksidoğraf (28,66 saat [yaz] ve 27,67 saat [kış]) cihazları ile oksidatif stabiliteleri Gramza-Michalowska ve ark (2007) tarafından ölçülmüştür. Ayrıca bu çalışmada bazı doğal antioksidantların (yeşil yaprağı ekstraktı) tereyağının stabilitesi üzerine etkileri ortaya konulmuştur.

Tereyağının stabilitesini sağlamak için Moringo oliefar yaprak ekstraktlarının doğal bir antioksidant ajanı olarak kullanıldığı çalışmada ransimat (120 °C) 5,95 – 8.91 saat aralığında değişmiştir (Nadeem ve ark. 2013) . PS yüksek olan tereyağı örneklerinin OS (ransimat) değerinin düşük olduğu görülmüş, PS ile ransimat arasında ters bir ilişki olduğu ifade edilmiştir. Pawar ve ark (2014 b).yapılan çalışmada Ghee örneklerinin oksidatif stabilitesini belirlemek için 120 °C sıcaklıkta ve 20 L/saat hava akışında ransimat yöntemiyle ölçümler yapılmış, kontrol 10,5 saat – 20,6 (fenolik bileşik içeren antioksidan ilaveli) saat arasında bulunmuştur. Antioksidan ilavesinin ransimat değerini artırdığı belirlenmiştir. Nadeem ve ark. (2015) susam yağı ile tereyağının oksidatif stabilitesini aratırmak için yaptıkları çalışmada tereyağ örneklerinin ransimat (İndüksiyon) değerini 120 °C sıcaklıkta 4,5 (kontrol) – 5,8 saat olarak belirlemişlerdir. Tosun (2016) yayık tereyağı, kaymak örneklerinin OS 'lerini ransimat cihazında 140 °C sıcaklık ve 20 l/saat hava hızı ile tespit etmiştir.

5.Yağ Stabilite Metodlarının Karşılaştırılması

Oksidatif stabilite, katı ve sıvı yağların karakterizasyonun belirlenmesinde önemli bir parametredir. Aktif Oksijen Metodu ile bu parametrenin belirlenmesi (AOM; AOCS yöntemi Cd 12-57) tekrarlanan peroksit değerlerinin tespiti nedeniyle, hem yoğun, çok masraflı hem de emek istemektedir. Bu yöntemlere alternatif olarak kullanılan Ransimat metodu, yağlardaki uçucu parçalanma ürünlerinin kondüktometrik biçimde belirlenmek suretiyle, zamana karşı bunların iletkenliğini otomatik olarak ölçen bir metottur. Bu yöntemde düzenli aralıklarla titrasyon yapmak gerekmediği için titrasyon sırasında kullanılan kimyasalların sarfiyatı nedeniyle hem maliyet açısından hem de emek açısından avantajlıdır (Läubli ve Bruttel 1986). Ransimat metodu uçucu asitlerin tespitine, Schaal Fırın testi ise oto-oksidasyon ürünleri ağırlıklı olarak hidroperoksitler ve daha az ölçüde ikincil ürünlerin tespitine dayanmaktadır (Gertz ve Kochhar 2001). AOM testinde, indüksiyon noktası tam olarak tespit edilemezken, OSI'da indüksiyon noktası sürekli kaydedildiği için doğru bir şekilde tespit edilebilir. OSI tam otomatik iken, AOM testi iş gücü ve zaman gerektirmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında uç nokta tespiti kararsız oksidasyon ürünleri peroksitlere bağlı olduğu için AOM yöntemi çok hassastır. Uç nokta algılama ısıya karşı stabil olan üçlü oksidasyon ürünlerine bağlı olduğu yüksek sıcaklıklarda çalıştırıldığında OSI daha az duyarlıdır. Ayrıca AOM metodunda uç nokta tespiti manuel olarak tespit edilmektedir (Verleyen ve ark., 2005).

6.Kaynaklar

- Anonymous, 2017.Oxidation stability of oils and fats – Ransimat method Metrohm. Application Bulletin 204/2 https://www.metrohm.com/en-in/products/stability-measurement/ransimat/https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:w0tun4sabQJ:https://partners.metrohm.com/GetDocument%3Faction%3Dget_dms_document%26docid%3D1184905+&cd=1&hl=tr&ct=clnk&gl=tr (erişim tarihi: 02.08.2017).
- AOCS–American Oil Chemists' Society., 2017. Sampling and analysis of commercial fats and oils: Oil Stability Index (AOCS Cd 12b-92). <http://www.astechcorp.co.jp/OSI-MK1011.pdf> <http://methods.aacnet.org/summaries/58-54-02.aspx> (erişim tarihi: 03.08.2017)
- Bell C, Käser F, Elaine Martin OBE, R. E., 2011. Measuring the oxidative stability of oils: Exploring chemiluminescence.<https://www.slideshare.net/CharlotteBell/poster-uk-pharm-sci-2011-cb-pdf> (erişim tarihi 02.08.2017)
- Dıraman H., 2006. Zeytinyağı, Yemeklik Pirina Yağı ve Bazı Önemli Yemeklik Bitkisel Yağlarda Oksidatif Stabilitenin Karşılaştırılması Üzerine Çalışmalar. Hasad Gıda, 21 (248) 12–17.
- Dıraman H., 2007. Türkiye 'nin Farklı Bölgelerinde Çeşitli Sistemlerle Üretilmiş Natürel Zeytinyağlarında Oksidatif Stabilite ve Serbest Asitlik Düzeyi Üzerine Çalışmalar. GIDA 32:63-74.
- Dıraman H. ve Dibeklioğlu H., 2009. Characterization of Turkish Virgin Olive Oils Produced from Early Harvest Olives. Journal of American Oil Chemists' Society, 86 (7) 663–674 (2009).
- Dıraman H, Dibeklioğlu H., 2014. Using lipid profiles for the characterization of Turkish monocultivar olive oils produced by different systems. Int J Food Properties, 17 (5): 1013 – 1033.
- Dıraman H, Telli Karaman H, Saçık M., 2014. Comparative oxidative stability studies on Oils of Turkish Olive (Memecik X Gemlik cv) Hybrids obtained from Controlled Crossbreeding. (Poster LAMI – 007). 12 th Euro Fed Lipid Congress. Oils, Fats and Lipids: From Lipidomics to Industrial Innovation.14-14 September 2014, Montpellier, France. Books of Abstracts Page 450.
- Dıraman H, Söbüçovalı S, Yüksel F., 2015. Çeşitli Bölgelerde Üretilen Gemlik Çeşidi Natürel Zeytinyağlarında Oksidatif Stabilite ve Yağ Asidi Bileşenleri. GIDA, 40 (2): 93-100.

- Embuscado, M. E., 2015. Herbs and spices as antioxidants for food preservation In: Handbook of Antioxidants for Food Preservation. (F. Shahidi, Ed.). Woodhead Publishing, USA.
- Farhoosh, R., 2007. Shelf-life prediction of edible fats and oils using Rancimat, 19 (10), 232–234. <http://doi.org/10.1002/lite.200700073>
- Gramza-Michalowska A, Korczak J, Regula J., 2007. Use of plant extracts in summer and winter season butter oxidative stability improvement. *Asia Pac J Clin Nutr.* 16 (Suppl 1):85-88
- Gertz C, Kochhar, SP., 2001. A new method to determine oxidative stability of vegetable fats and oils at simulated frying temperature. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 8(1), 82–88.
- ISO., 2017. Animal and vegetable fats and oils – Determination of oxidative stability (accelerated oxidation test) ISO 6886. <https://www.iso.org/standard/69594.html> (erişim tarihi: 03.08.2017)
- JOCS – Japan Oil Chemists' Society., 2017. Fat stability – CDM Conductometric Determination Method 2.5.1.2-1996. <http://www.jocs.jp/shikenhou2013index.pdf> (erişim tarihi: 03.08.2017)
- Joyner NT, McIntyre JE., 1938. The oven test as an index of keeping quality. *Oil & Soap*, 185–186.
- Kochhar SP, Henry CJK., 2016. Oxidative stability and shelf-life evaluation of selected culinary oils. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60 (7), 289–296. <http://doi.org/10.1080/09637480903103774>
- Laubli MW, Bruttel PA., 1986. Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the Active Oxygen Method (AOCS Col 12-57) and the Rancimat method. *J Am Oil Chem Soc*, 63: 792-794.
- Labuza TP, Riboh D., 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. *Food Technology* 36:(10)66 - 74.
- Labuza TP., 1979. A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temperature sequences. *J. Food Science* 44:1162- 1168.
- Labuza TP, Schmidl MK., 1985. Accelerated shelf life testing. *Food Technology* 39(9):57-62, 64, 134.
- Nadeem M, Abdullah M, Hussain I, Inayat S, Javed I, Zahoor Y., 2013. Antioxidant Potential of Moringa oleifera Leaf Extract for the Stabilisation of Butter at Refrigeration Temperature. *Czech J. Food Sci.* Vol. 31. No. 4: 332–339
- Nadeem M, Hussain I, Abdullah M, Mahmud A, Ayaz M, Javed I., 2015. Enhancement of the oxidative stability of butter oil by sesamum oil through interesterification. *Journal of Food Science and Technology*, 52(1): 574–579
- Nissiotis M, Tasioula – Margari M., 2002. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food Chem.* 77, 371 – 376.
- Oreopoulou, V., Tzia, C., 1996. Effect of processing and antioxidants on the oxidative stability of vegetable oils. In: *Advances in Oils and Fats, Antioxidants and Oilseed By- Products Volume II.* The Proceedings of The World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Istanbul, 1996, Turkey. Eds, Köseoğlu.S.S., Rhee, K.C., Wilson, R.F., Pages: 256-257. AOCS Press. Champaign, IL, USA.
- Pawar N, Purohit A, Gandhi K, Arora S, Singh RRB., Pawar N, Arora S., 2014 a. Effect of Operational Parameters on Determination of Oxidative Stability Measured by Rancimat Method. *International Journal of Food Properties*, 17:2082–2088. <http://doi.org/10.1080/10942912.2012.680220>
- Pawar N., Gandhi K., Purohit A., Arora S, Singh RR., 2014 b. Effect of added herb extracts on oxidative stability of ghee (butter oil) during accelerated oxidation condition. *J Food Sci Technol.* 51 (10): 2727-2733
- Puravankara D, Boghra V, Sharma RS., 2000. Effect of antioxidant principles isolated from mango (*Mangifera indica* L) seed kernels on oxidative stability of buffalo ghee (butter-fat). *J Sci Food Agric.* 80 : 522-526
- Saldaña MDA, Martínez-Monteagudo SI., 2013. Oxidative Stability of Fats and Oils Measured by Differential Scanning Calorimetry for Food and Industrial Applications. In: *Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry* (Amal Ali Elkordy, Ed), In Tech Publishing. 445–468 pages. ISBN 978-953-51-0947 <http://dx.doi.org/10.5772/54486>
- Sraich KM., 2016. Analysis of Lipid and Protein Oxidation in Fats, Oils, and Foods. In: *Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats.* (C. J. Min Hu, Ed.). Academic Press and AOCS Press. USA.

Tosun F., 2016. Ekzopolisaakkarit Üreten Laktik Kültürlerin Tereyağı, Yayı Tereyağı ve Kaymağın Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi. Erciyes Üniv. Fen Bilim Enst. Gıda Müh. ABD. Doktora Tezi. Kayseri (Basılmamış).

Wan, P. J., 1995. Accelerated Stability Methods. In:Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods. (K. Warner & N. A. E. Michael, Eds.), AOCS Publishing.USA.

Yang, Y., Song, X., Sui, X., Qi, B., Wang, Z., Li, Y., & Jiang, L., 2016. Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil oxidative stability. Industrial Crops and Products, 80, 141–147.

Verleyen, T., Dyck, S. Van, & Adams, C. A., (2005). Accelerated Stability Tests, 210–233.

<http://www.informconnect.org/HigherLogic/System/DownloadDocumentFile.ashx?DocumentFileKey=9e6b17ae-7d08-40d8-b821-87a6d6a5729f&ssopc=1> (erişim tarihi:02.08.2017).