

Kızartma Yağlarının Bozunma Aşamasını Saptamak Üzere Yeni Analiz Yöntemleri

Dr. Aydın SEVERGE

Anadolu Sabun Yağ San. ve Tic. A. Ş.
Kalite - Kontrol ve Araştırma Müdürü

1. GİRİŞ

Yağlar'ın normal bekletme koşullarında zamanla ilerliyen oksidasyonu'nun yanı sıra kızartmada kullanıma sürecinde de bünyesinde önemli değişiklikler olmaktadır. Bilindiği gibi yağlar'ın acılaşmaya ve kokmağa dek varan oksidasyonunu Etüv yöntemi (Schaal Test) (1) veya Swift yöntemi (Active Oxygen Method) (2) ile izlemek mümkündür.

Kızartma yağlarında ise aynı analiz yöntemleri ile bir sonuca varmak olanaksızdır, çünkü her ne kadar sıcak bir yağ'ın oksijen ile temasında peroksit sayısının önemli bir yükseliş göstermesi bekiense de durum esasında pek böyle değildir. Bunun en önemli nedeni kızartılan besinlerin bünyesinden gelen su buharları'nın oksidasyon ürünlerini bir tür su buharı damıtması yaparak sürekli olarak uzaklaştırmasıdır. Öte yandan ortamdaki bu su nedeni ile yağ yüksek sıcaklıkta önemli oranda hidrolize olur ve dolayısı ile serbest asit oranı da artar.

Kızartma sürecinde ayrıca iyot sayısı küçülmekte ve renk koyulaşması yanısıra viskozite de değişmektedir. Ancak, salt bünyedeki bu tür değişiklikleri saptayarak yağ'ın bozulması ile ilgili olarak sıhhatli bir değerlendirmeğe gidilememektedir.

Öte yandan Beslenme Fizyolojisi dalında yapılan ve bazılarında aşağıda kısaca değinilecek olan çalışmalar -yağlar'ın kızartma esnasında besinlerin bünyesine önemli oranda geçtiği özellikle göz önünde tutulduğunda - bir kızartma yağ'ının hangi aşamada «artık kullanılamaz» niteliğinde olduğunu saptamak üzere araştırmalara zorunlu olarak yön vermiştir.

— Deney hayvanları aşırı süre kullanılmış yağlar ile beslendiğinde ağırlıkça gelişmede

düzensizlikler, karaciğer büyümesi ve yine özellikle karaciğerde olmak üzere yağ nekrozu saptanmıştır (3).

— Aynı tür yağlar tavşanlarda mide ve bağırsak şişkinliklerine, gastrik ülser ve çok sayıda kanama odaklarına yol açmıştır. Kaip, karaciğer ve böbrek hücreleri'nin histolojik incelenmesinde önemli hücre tahribatlarına rastlanmıştır (3). Bu bulguların nedeni olarak yağdaki halkalı monomer ve dimer türevlere işaret edilmektedir.

— Yüksek ısıda oluşan di- ve polimer gliseritler bazı organlar'ın gelişmesini etkilemektedirler (4).

— Kızartma esnasında yağlarda «uçucu» ve «uçucu olmayan» karakterde bozunma ürünleri oluşmaktadır. Esas önemi taşıyan uçucu ürünleri'nin bazıları ise herşeye rağmen -ppm oranında olsa bile -yağdan uzaklaşmamaktadır. Öte yandan, kızartma yağlarından özütlenen bu uçucu bozunma ürünleri gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi ile incelendiğinde içlerinden bir kaçının önemli derecede toksik olduğu saptanmıştır (5).

Bir kızartma yağ'ının «artık kullanılamaz» olarak nitelendirilebileceği aşamayı saptamak en geniş ve toplu araştırmalar kanımızca F. Almanya'da gerçekleştirilmiştir. Konu'nun büyük önemine ilk kez 1973 yılında Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) topluluğunun Kızartma Yağları Sempozyumunda ciddi olarak değinilmiş ve şu önerilerde bulunulmuştur (6):

Eğer bir kızartma yağ'ı aşağıdaki özellikleri gösteriyorsa Gıda Maddeleri Tüzüğü'ne göre artık kullanılmamalıdır:

1) Yağ, tad ve koku açısından kesin bir şüphe uyandırmaktadır.

- 2) Organoleptik karakterlerde kesin bir yargıya varılamıyor, buna karşılık
- «Dumanlaşma Noktası» 170°C veya daha düşüktür, ve
 - «Petroleterinde çözünmeyen oksiy yağ asitleri» (ileride kısaca «POA» denilecektir) oranı yağın % 0,7'si veya daha yüksektir.
 - POA oranı yağın % 1'i veya daha yüksektir (Dumanlaşma noktasını değerlendirmeksizin).

Görüldüğü gibi önerilerde organoleptik karakterler ön planda tutulmakta ve diğer analiz yöntemleri organoleptik bulguların kesin olmadığı zamanlarda önem kazanmaktadır. Ayrıca, POA oranında biçilen değer de açık olarak görülmektedir.

1979 yılında yine aynı topluluk tarafından düzenlenen 2. sempozyuma dek geçen süre içinde araştırmacılar bildirimlerinde 1973 önerileri ile ilgili olarak şu kaygı ve yeni önerilerini ortaya koymuşlardır :

1) Dumanlaşma noktasının duyarlı olarak saptanabilmesi isteniyorsa deneyin yapıldığı oda ısısına dikkat etmelidir. 9 ve 24°C'de aynı yağın dumanlaşma noktaları arasında 20°C'den fazla bir fark saptanabilmektedir.

2) POA oranının en önemli analitik kriter olduğunu tüm araştırmalar doğruluyor ise de (7-14), bu deneyin beraberinde getirdiği önemli sakıncalarda vardır (6) :

a) Pahalı bir deney düzeneği gerekmemesine karşın deney süresi son derece uzundur.

Ortalama 2,5 gün sonra kesin sonuç belirlenebilirken, tecrübeli bir laborant ancak 8 paralel deney yürütebilmektedir.

b) En kritik nokta son aşamadaki tartı işlemidir. 5 gram numune ile çalışıldığına göre bu tartımın son derece sıhhatli gerçekleştirilmesi zorunludur.

c) Değişik şekilde kodlandırılmış yağlarda POA deneyi 21 ayrı laboratuvar tarafından yürütüldüğünde 0,08 «tekrar edilebilirlik»¹⁾ ve 0,33 «benzerlik»²⁾ elde edilmiştir. POA için önerilen % 0,7 ve 1 sınır değerleri göz önünde tutulduğunda, 0,33 «benzerliğin» deney açısından önemli bir dezavantaj olduğu açıktır.

3) Belirtilen sakıncalardan ötürü en azından POA deneyine paralel olarak yürütebilmek üzere geliştirilmiş olan kromatografik yöntemlerden «Kolon Kromatografisi»nin uygulandığı yöntem en avantajlı görülmektedir (Tablo 1).

4) Bütün değinilen yöntemler ile kızartma yağlarını büyük miktarlarda kullanan özellikle iyi niyetli işletme sahiplerine ve onların kontrolü ile görevli gıda inspektörlerine daha hiçbir kolaylık sağlanmış değildir. Basit ve herkez tarafından gerçekleştirilebilecek, diğer yöntemlerin sonuçları ile bir ilişki içinde olan «tüpte renk deneyleri», örneğin «Fritest» (15), önem kazanmaktadır.

1) Tekrar edilebilirlik : Wiederholbarkeit (Almanca), Repeatability (İngilizce), bkz. Alman Normu : DIN 51848

2) Benzerlik : Vergleichbarkeit (Almanca), Reproducibility (İngilizce), bkz. Alman Normu DIN 51848/1, Nr. 2.5

Tablo 1 : POA deneyi ile kromatografik yöntemlerin karşılaştırılması (21)

	POA	KK	LK	JPK
Deney düzeneği	ucuz	ucuz	DM 20000.—	DM 20000.—
Paralel yürütülebilecek deney sayısı	8	8	0	0
Aynı numune sonuçları arasında «Benzerlik»	düşük	yüksek	orta	orta/yüksek
1 deney için süre	3 gün	4,5 saat	1 saat	1 saat
Organoleptik bulgular ile ilişki	var	var	var	var

(KK : Kolon-, LK : Lakit-, JPK : Jel permasyon kromatografisi)

Yukarıda özetlenen konular 1979 sempozyumunda çok ayrıntılı olarak ele alınmış ve nitelikli sempozyum sonunda şu bildiri yayınlanmıştır :

a) 1973'de önerilen yöntemler, bunların sonuçları için verilen sınır değerleri geçerliliklerini tam olarak korumaktadırlar (16) :

b) Organoleptik bulgular yine en ön planda değerlendirilmelidir.

c) POA bulgularını doğrulamak üzere Kolon Kromatografisi'ni uygulamakta yarar vardır.

d) Renk testleri'nin tartışmasız yararı vardır, ancak elde edilen sonuçlara güvenilebilirlik tartışma konusudur.

2. DENEYLER

2.1 Dumanlaşma Noktası

Bir yağ'ın dumanlaşma noktası, o yağ deney koşullarında ısıtıldığında, oluşan uçucu bileşiklerin aerosol veya duman şeklinde uzaklaşmağa başladığı ısıdır (17). Deneyde kullanılan kröze ve davlumbaz ile ilgili ayrıntılar AOCs - metodlarında belirtilmiştir (18).

Yağ beklenen dumanlaşma noktası'nın yaklaşık 40 - 50°C aşağısına dek süratli olarak ısıtılır, buradan itibaren ısı 5 - 6°C/dakika yükseltilir. Dumanlaşma noktası olarak ilk sürekli duman'ın çıkış ısı not edilir.

Bu deney'in duyarılığını arttırmak için, burada ayrıntısına değinilmeyecek, yeni bir deney düzeneği önerilmiştir (19).

2.2 Petroleteri'nde çözünmeyen oksi-yağ asitleri (POA) (20)

POA olarak etanolde çözünen fakat petroleterinde çözünmeyen «yağ asitleri oksidasyon ürünleri» sınıflandırılır. Deney tüm katı ve sıvı yağlara uygulanabilir, sonuçlar ağırlık %'si olarak verilir.

2.2.1 Sabunlaştırma ve tüm yağ asitleri'nin özütlenmesi

Yaklaşık 5 g numune 0.005 g duyarlıkta 250 ml'lik bir balona tartıldıktan sonra 50 ml etanolü 2N- KOH çözeltisi ile 1 saat geri soğutucu altında sabunlaştırılır. Sıcak sabun çö-

zeltisi 50 ml su ile 500 ml'lik ayırma hunisine kantitatif olarak aktarılır ve su fazı metil oranja karşı asidik reaksiyon gösterinceye dek en az % 32'lik HCl'den ilave edilir. Bu şekilde ayrıştırılan yağ asitleri soğutulduktan sonra 100 ml etere çekilir. Asidik su fazı ise bir başka 500 ml'lik ayırma hunisine alınır, 2 kez 100 ml ve 1 kez 50 ml eter ile çalkalanır. Bütün eter fazları ilk ayırma hunisinde toplanır ve su fazı nötr reaksiyon gösterinceye dek 50 ml'lik su porsiyonları ile yıkanır. Eter normal basınçta kısım kısım uzaklaştırılır. Toplam yağ asitleri yaklaşık 50 ml susuz aseton ile karıştırılır ve aseton uzaklaştırılır. Bu işleme son su zerrecikleride kayboluncaya dek devam edilir. İşlemin yapıldığı balon 103°C'de 30 dakika kurutulur ve desikatörde soğutulur.

2.2.2 POA'nın özütlenmesi

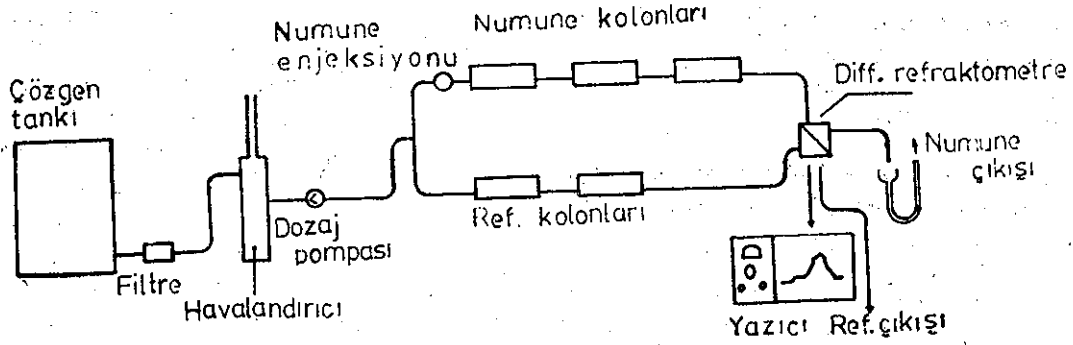
Toplam yağ asitleri'nin bulunduğu balona 145 ml petroleteri ilave edilerek geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılır. Oda ısısına soğutulur ve balon'un ağız kapatılarak 1 gece bekletilir. Petroleteri dikkatlice başka bir cam kapa filtre kağıdından süzerek aktarılır, balon 2 kez 25 ml ve 1 kez 10 ml petroleteri ile yıkanır. Balon'un genellikle çeperine yapışmış olarak bulunan oksi-yağ asitleri 30 ml sıcak etanolde çözülür ve bir önceki filtre kağıdından süzülerek daha önceden darası 0.0001 g'a dek duyarlıkla alınmış 100 ml'lik bir balona aktarılır (tartı işleminden önce balonu 103°C'de kurutup desikatörde soğutmakta yarar vardır). Filtre kağıdı'nın her tarafı 5 - 10 ml'lik sıcak etanol porsiyonları ile yıkanır. Etanol düşük basınçta uzaklaştırılır, balona hemen 50 ml petroleteri ilave edilir ve geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılır. Soğutulduktan sonra petroleteri uzaklaştırılır, balon 2 kez 25 ml petroleteri ile yıkanır. Son petroleteri artıkları saf azot gazı ile uzaklaştırılır, balon 103°C'de 30 dakika kurutulur, desikatörde soğutulur ve aynı duyarlıkta tartılır.

$$P.O.A (\%) = \frac{(P_1 - P_2) \times 100}{E}$$

P₁ : Balon + Oksi — yağ asitleri (g)

P₂ : Balon'un darası (g)

E : Numune (g)



Şekil 1 : Jel - permeasyon kromatografisi

2.2.3 Önemli notlar

a) Oks-yağ asitleri'nin çöktürülebilmesi için 1 gece bekletmeğe dek olan tüm diğer işlemler aynı gün içinde gerçekleştirilmelidir.

b) Kullanılan petroleteri'nin kaynama derecesi sınırları yaklaşık 30 - 50°C olmalıdır. Damıtıldığında kalıntı 2 mg/100 ml'i aşmamalıdır.

c) Özütlemiş POA'nın etüvde kurutulmasında 103°C'i pek aşmamak gereklidir, aksi takdirde ortamda su ayrışması olasıdır.

d) Aynı laboratuvarca yürütülen 2 aynı deney sonucu arasındaki fark % 0.14'den büyük olmamalıdır.

2.3 Jel - Permeasyon - Kromatografisi (6)

Yağlarda kızartma esnasında ilk önce «dimer», daha sonra «oligomer» trigliseritler oluşur. Yöntemde bu büyük moleküllü trigliseritler kırılma indisi ölçülerek kantitatif olarak saptanmaktadır. Şekil 1'de görüldüğü gibi duyarlı bir sonuç elde edebilmek için aynı jel ile eşit şartlarda doldurulmuş tanık kolondan salt çözgen geçirilmekte, refraktometrede ise numune ve tanık arasındaki kırılma indisi farkı okunmaktadır. Küçük moleküllüler jel gözeneklerine büyük moleküllere oranla daha rahat girebildiklerinden kolondan daha geç çıkacaklardır.

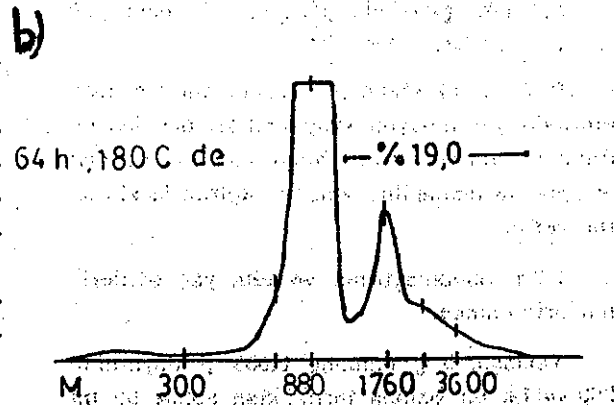
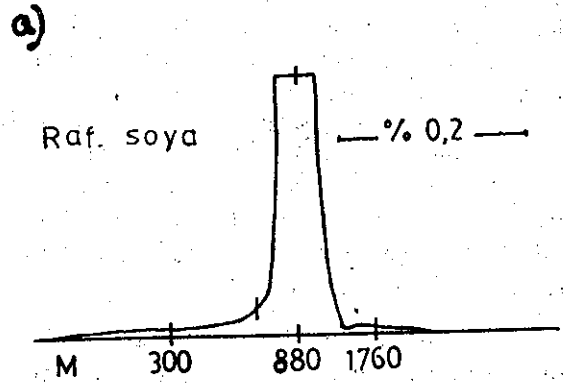
Şekil 2 a'da jel permeasyon kromatografisi uygulanmış rafine soya yağı'nın kromatogramı görülmektedir. Doğal yağlarda polimerizasyon ürünü bulunmamasına karşın burada gözükken % 0.2 oranındaki dimer trigliseritler, bu yağın rafinaj işlemi esnasında 190°C'e ısıtılmış olmasından ötürü oluşmuştur. Şekil 2 b'de ki kromatogram ise aynı yağ 64 saat 180°C'de tutulduktan sonra elde edilmiştir.

Jel - permeasyon kromatografisi POA ile karşılaştırmalı olarak palm, likit ve hidrojene

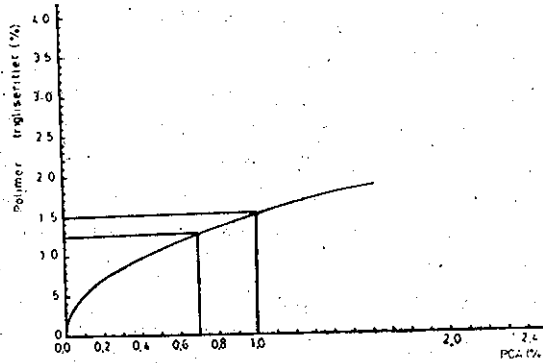
soya, yer fıstığı ve hidrojene pamuk yağı'ndan oluşan 157 numuneye uygulandığında Şekil 3'deki eğri elde edilmiştir. Görüldüğü gibi % 0.7 ve % 1 POA değerleri'nin tekabül ettiği polimer trigliserit oranları % 12.5 ve % 15'dir.

2.4 Likit Kromatografisi (6)

Bu yöntemde hiçbir değişikliğe uğramamış doğal trigliseritler'in ve bunlara göre daha po-



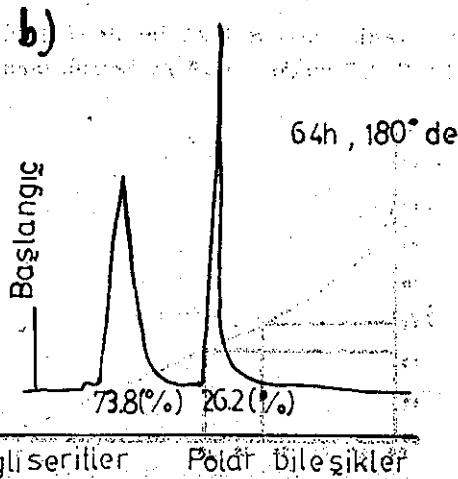
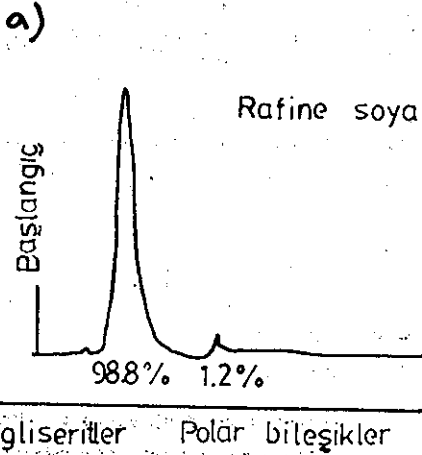
Şekil 2 : Rafine soya yağının jel - permeasyon kromatogramı



Şekil 3 : Polimer trigliseritler (%) / POA (%)

lar olan tüm diğer bileşiklerin (polimerizasyon, oksidasyon ve hidroliz ürünleri) oranı saptanır.

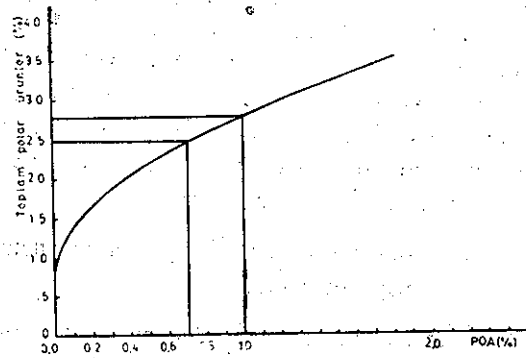
Yıkantı'nın (elüat) salt bir kısmının çözgeni «moving wire» tipi dedektör üstünde bu-



Şekil 4: Rafine soya yağının likit kromatogramı

harlaştırılır ve kalıntı yakılır. Piroliz ürünleri metana indirgendikten sonra bir alev ionizasyon dedektörü tarafından yazıcıya iletilir.

Rafine soya yağı'nın ve aynı yağ'ın 180°C'de 64 saat tutulduktan sonraki kromatogramları Şekil 4 a ve b'de görülmektedir. Şekil 5'de ise toplam polar ürünler oranı POA'ya karşı grafiğe geçirilmiştir. Yine 157 değişik numune'nin analizi sonucu elde edilen bu grafikte % 0.7 ve % 1 POA, % 25 ve % 28 toplam polar fraksiyona tekabül etmektedir.



Şekil 5: Toplam polar ürünler (%) / POA (%)

2.5 Kolon Kromatografisi (21)

Burada yağ, bir Kieselgel kolonunda apolar ve polar fraksiyonlara ayrıştırılmaktadır. Oranlar gravimetrik saptanır. Kolondaki ayrışmayı sinamak amacı ile ince tabaka kromatografisi uygulamakta kesin yarar vardır.

Önemli Materyal

- Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm, Merck 7734 (bkz. Not 1)
- Petroleteri, 40-60°C
- Çok saf dietileteri
- Cam kolon, musluklu, iç çap 2.1 cm, uzunluk 45 cm

2.5.1 Kolon'un dolduruluşu

Kolon'a petroleteri: eter 87:13 (v/v) karışımından (ilerde «çözgen karışımı» denecektir) yaklaşık 30 ml doldurulduktan sonra uzun bir bageet yardımı ile en aşağı kısma bir parça pamuk yerleştirilir. 100 ml'lik beherde 25 g Kieselgel ve 80 ml çözgen karışımı ile hazırlanan bulamaçın tümü kolona aktarılır. Çözgen, seviye Kieselgel'in 10 cm üstüne gelinceye dek musluktan boşaltılır. Tahta bir cisimle kolona her

tarafından dikkatlice vurularak Kieselgel seviyesi'nin tam yatay duruma gelmesi sağlanır, aynı zamanda hava kabarcıklarında uzaklaştırılmış olur. 4 g dolayında ince deniz kumu bir huni ile Kieselgel'in üst kısmına doldurulur, amaç numune'nin kolona homogen olarak verilebilmesidir. Çözgen seviyesi şimdi kumun tam üstüne ayarlanır.

2.5.2 Numune'nin kolon'a verilmesi

1 g yağ numunesi süzöldükten sonra 25 ml'lik behere 1 mg duyarlılık tartılır (bkz. Not 2). 10 ml çözgen karışımı ile çözülür ve ufak bir huni ile (veya pipet) kolon'a üstten verilir. Çözgen seviyesi kumun tam üstüne kadar indirilir, beher 2 kez 5 ml çözgen karışımı ile yıkanır, yıkama çözeltileri de kolona verilir, seviye tekrar kum'un üstüne kadar indirilir.

2.5.3 Polar ve Apolar fraksiyonların yıkanması (elüsyonu)

Yıkama işlemi ilk önce 150 ml çözgen karışımı, hemen arkasından 150 ml dietil eter ile gerçekleştirilir. Kolon'un üstüne yerleştirilen 250 ml'lik bir ayırma hunisinden çözgenler, 60-70 dakikada 150 ml geçecek şekilde akıtılır. İlk iki 150 ml'lik fraksiyonlar daraları alınmış ayrı balonlarda toplanır, çözgen en fazla 60°C'de vakum altında uzaklaştırılır, son kalıntılarda azot ile uzaklaştırıldıktan sonra balonlar duyarlı olarak tartılır.

$$\text{Apolar Fraksiyon (\%)} = \frac{(A_1 - A_2)}{E} \times 100$$

A₁: Birinci 150 ml'lik fraksiyonu içeren balon'un çözgen uzaklaştırıldıktan sonraki ağırlığı (g)

A₂: Aynı balon'un boş ağırlığı (g)

E : Numune (g)

$$\text{Polar Fraksiyon} = \frac{(P_1 - P_2)}{E} \times 100$$

(Bkz. Not 3)

P₁: İkinci 150 ml fraksiyonu içeren balon'un çözgen uzaklaştırıldıktan sonraki ağırlığı (g)

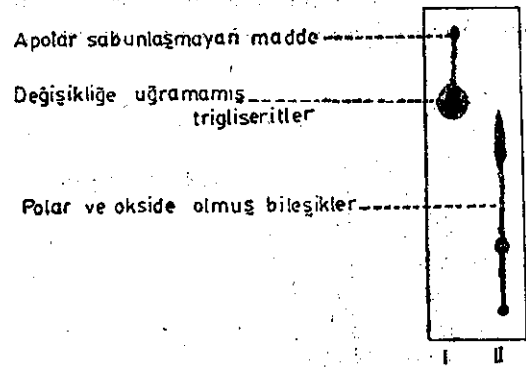
P₂: Aynı balon'un boş ağırlığı (g)

E : Numune (g)

2.5.4 İnce Tabaka Kromatografisi

Apolar ve polar fraksiyonların kloroformdaki % 10'luk çözeltilerinden 2 µl plakaya ayrı ayrı ufak nokta şeklinde aktarılır. Daha öncede Petroleteri: Dietil eter: Buzlu sirke asidi 70:30:2 (v/v/v) ile doldurulmuş ve en az 1 saat bekletilmiş küvete ince tabaka yerleştirilir ve çözgen seviyesi yaklaşık 17 cm yükselinceye dek küvette tutulur. Çözgen uzaklaştırıldıktan sonra tabaka molibdatofosforik asit'in etanolde ki % 10'luk çözeltisi ile püskürtülür ve 130°C'de bir süre tutulur.

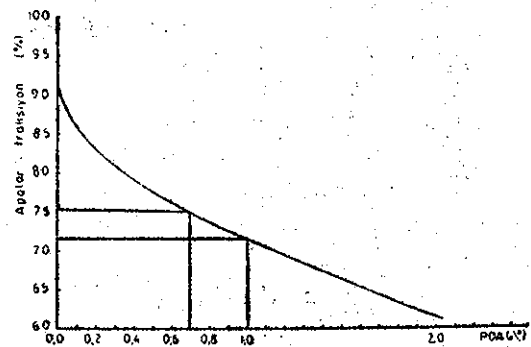
Eğer ince tabaka kromatogramında polar ve apolar fraksiyonlar tam olarak saf gözüküyorsa kolon kromatografisinde ideal bir ayırışım sağlanmış demektir (Şekil 6).



I Apolar fraksiyon
II Polar fraksiyon

Şekil 6: Kolon kromatografisinde fraksiyonların ince tabaka kromatografisi ile saflik kontrolü.

Şekil 7'de ise POA ile ilişki gözükmektedir. % 0.7 ve % 1 POA'ya tekabül eden değer-



Şekil 7: Apolar fraksiyon (%) / POA (%)
Notlar:

ler % 75 ve % 71 apolar fraksiyondur. Bu eğri 17 değişik yağ türünden oluşan 454 numunenin değerlendirilmesi sonucu elde edilmiştir.

1) Kiesegel bir porselen kap içinde etüvde 160°C'de en az 4 saat kurutulur ve desikatörde oda ısısına soğutulur. 152 g kurutulmuş kiesegel 8 g su ile iyice karıştırılır ve 1 saat uygun bir şekilde çalkalanır.

2) Sulp numuneler mümkün olan en düşük ısıda eritilmelidir.

3) Kiesegel'in kendi polar karakterinden ötürü yaklaşık % 2 dolayında polar fraksiyon kolonda tutulu olarak kalabilir ve bu miktar alınması olasılı olan hata önlediği gibi deneyde salt apolar fraksiyon oranını saptamakta yarar vardır. Böylece polar fraksiyon oranında yapılması olasılı olan hata önlediği gibi deney süresi de önemli ölçüde kısaltılmış olacaktır.

2.6 Renk Deneyi (Rau Test) (15)

Rau Test, bildirinin başlarında sözü edilen ve Merck firması'nın patenti altında bulunan Fritest'in modifiye edilmiş şeklidir. Özel kitleri yine Merck tarafından geliştirilen Rau Test, Firma Walter Rau-4517 Hilter/F. Almanya tarafından pazarlanmaktadır. Bugüne dek yaklaşık 1500 numuneye uygulanmış bu test'in en olum-

Renk Notu	1 1(—)	1—1—2 2+ 2(+)	2 2(—)	2—3 3+ 3(+)	3
Renk	mavi →	türkiz/mavi - yeşil →	yeşil - mavi →	yeşil (mavi) →	yeşil →
Renk Notu	3(—) 3—	3—4 4+	4(+) 4	4(—) 4	4— > 4
Renk → yeşil - zeytini		zeytini →	kahverengi - zeytuni →	k.rengi →	k.rengi - kırmızı →

Tablo 2: Renk tonları'nın notlandırılması

lu yönü, renk değişimi alanlarında POA ile % 80-90 duyarlılıkta ilişki içinde olmasıdır. Oysa daha önce uygulanan renk testlerinde ancak yağın yoğunluğu, serbest asidi veya kızartma esnasında oluşan karbonil bileşiklerinin oranı ile bir ilişki kuruluyordu.

Özel kit, numune'yi almak için ufak bir kaşık, deney tüpleri, çözeltiler ve reaksiyonda oluşan rengi karşılaştırabilmek için tanık olarak kullanılan 4 renk tonu numunesinden oluşmaktadır.

2.6.1 Deney

1.5 ml yağ numunesi bir deney tüpü için de 3.5 ml % 2'lik bazik benzilalkol: n-propanol

1 : 3 (v/v) karışımında eritilir. Bromtimol mavisi (dibromtimol sulfoftalein, $C_{27}H_{28}O_5Br_2S$) veya bromkrezol yeşili'nin (3,3' - 5,5' - tetrabrom-m. krezol sulfonaftefin, $(C_{12}H_{14}Br_4O_5S)$ dioksandaki (dioksan % 1 oranında ekimolar miktarlarda trietanol amin ve buzlu sirke asidi içermektedir) % 0.1'lik çözeltilisinden 0.11 ml ilave edilir. Tüp hafifçe çalkalanır ve ilk 2 dakika içinde oluşan renk gözlenir. Mavi'den yeşil'e geçiş daha net olarak gözlenebildiğinden belirteç olarak genellikle bromtimol mavisi tercih edilir.

2.6.2 Renkler'in değerlendirilmesi

Kit içinde bulunan 4 numune renk tonu şunları ifade etmektedir :

Renk tonu 1 : Mavi : Yağ taze ve kızartma işleminde daha zorlanmamıştır.

Renk tonu 2 : Mavi - yeşil'den yeşil - mavi'ye dek değişen tonlar : Yağ daha bir süre kullanılabilir.

Renk tonu 3 : Yeşil : Bu yağ ile kızartma işlemine devam edilmemelidir.

Renk tonu 4 : Zeytin yeşili : Yağ aşırı bir süre kullanılmıştır, kesinlikle değiştirilmelidir.

2.6.3 POA değeri ile ilişki

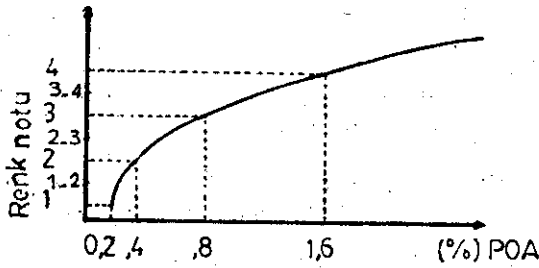
POA ile olan ilişki'nin ayrıntılı olarak incelenebilmesi için renk testindeki her bir renk tonu kendi içinde de notlandırılmıştır (Tablo 2).

Tablo 3'de bu notlandırmaya göre değerlendirilen yağlar'ın ortalama POA değerleri verilmiştir. Renklere verilen notlar daha ufak sınırlar içinde POA ile karşılaştırmalı olarak ise Şekil 8'de incelenmiştir.

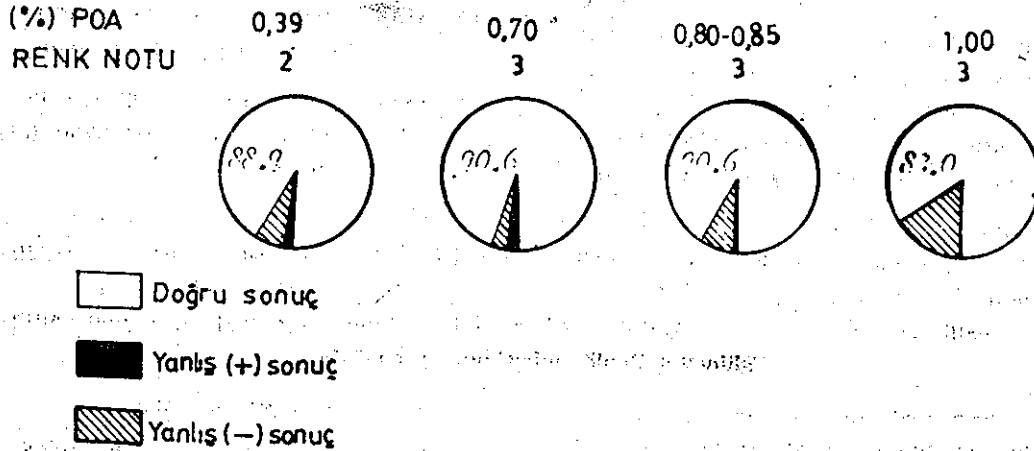
Ortaya çıkan önemli sonuç şudur : «3» notu kritik bölge olarak nitelendirilebilir. Bu bölgede aynı renk sonuçları'nın tekrar elde edildiği oranlar Şekil 9'da görülmektedir.

Renk notu	Ortalama (%) POA
1 - 1(-)	0,10
2(+)- 2- 2(-)	0,39
3(+)- 3- 3(-)	0,82
4(+)- 4- 4(-)	1,56

Tablo 3 : Renk notları/ortalama POA (%) (530 numune)



Şekil 8 : Renk notu/POA (%) grafiği (230 numune)



Şekil 9 : % 0,7 ve % 1 POA değerleri arasında «3» renk notunu elde edebilme olasılığı (530 numune)

3. TARTIŞMA

Bu bildiriye ilişkin deneylerden özellikle Dumanlaşma noktası, POA ve Kolon Kromatografisi'ni kendi laboratuvarımızda sayıları oldukça sınırlı numunelerde denedik.

Dumanlaşma noktasını saptarken literatürde öngörülen deney düzeniği ve şartları ile ilgili tüm ayrıntılara dikkat ettik. Sonuç olarak, aynı laboratuvarımız bu deneyi aynı yağda bir kaç kez tekrarladığında en fazla 3°C'lik bir fark

saptadı. Ancak, bu deneylerin aynı gün ve aynı oda ısısında yapıldığını belirtmek gerekir. Deney sonuçları'nın etkilenebileceği tüm diğer şartları da göz önünde tutarak, 1973 yılında Alman Sağlık Bakanlığı'nın Gıda kimyası ile ilgili bilirkişileri'nin önerdikleri şu noktaya bizde katılıyoruz : «Bir kızartma yağı dumanlaşma noktası açısından değerlendirilirken, eğer o yağ'ın hiç kullanılmamış olanındanda numune mevcut ise, iki dumanlaşma noktası arasındaki farkın 50°C'den büyük olmama koşulu aranmalıdır.»

POA oranını saptamak başlı başına bir sorundur. Esasında bu deneyin hemen aynısını pürine yağlarında oksit asit oranını saptarken rutin olarak uygulamaktayız. Öte yandan POA deneyinde 5 g numune ile çalışmak ve en son tartımda % 0,7/% 1 gibi son derece ufak bir oranı sıhatlice saptamak zorunluluğu şüphesiz en büyük sorundur. Her ne kadar literatürde bu deney'in önemine ısrarla belirtiliyorsa da, kanımızca hiç bir laboratuvar salt bu deneye bel

bağlı olarak tam bir gönül rahatlığı ile numune hakkında olumlu/olumsuz yargıya varamaz. Elde edilen sonuç kesinlikle bir başka türdeki deneyin sonucu ile sınırlanmalıdır. Bu düşüncelerimizi pek tabii kendi deney sonuçlarımızı ayırtması ile değerlendirdikten sonra belirtiyoruz.

Kolon Kromatografisi'nin üstünde ısrarla durulması gereken bir yöntem olduğuna hiç şüphemiz yoktur. Titiz çalışıldığı sürece deneyin tümü hiç bir aşamada sorun yaratmamaktadır ve en önemlisi en son tartımda sözkonusu

miktar POA deneyine oranla daha fazladır. İnce tabakada kolon ayrışımını kontrol son derece basit bir işlemdir. Salt apolar fraksiyon oranı ile sonuca gidebilmek ise en büyük avantajdır. Ancak, burada önemli bir nokta not edilmelidir. G. Guhr ve J. Waibel (6) araştırmalarında apolar fraksiyon'un sıvı yağlarda yarı sıvı ve katı yağlara oranla daha fazla içerildiğini bildirmektedirler. Örneğin apolar fraksiyon oranı % 0.7 POA için % 73 - 75 ve % 1 POA için ise % 70 - 71 arasında değişmektedir. Bu nedenle, araştırmacıların da teklif ettikleri doğrultuda, POA deneyinde olduğu gibi tek bir sınır değeri belirtmeksizin % 70 - 75 arasını riskli bölge kabul edip ancak % 70'in altında bir değer karşısında o yağı «bozunmuş» olarak nitelemek çok daha uygun olacaktır.

Renk testleri kesinlikle çok önem taşımaktadır. Ancak bu gibi son derece basit testler ile kızartma yağlarının denetimine bir kolaylık sağlanabilir. Nitekim İsviçre'de uzun sü-

reden beri renk testinden şu şekilde yararlanılmaktadır. Gıda inspektörleri işletmelerde bu testi hem anında uygulamakta, (2-3) sınırını aşan bir değer saptadıklarında o işletmeyi yazılı olarak uyarmaktadırlar. Aynı anda derin kızartma işleminde göz önünde tutulması gereken hususları içeren bir talimat yazısı da kendilerine verilmektedir. Bir kez uyarılan bir işletme tekrar denetlendiğinde (2)'nin üstünde bir değer saptanırsa o zaman numune resmi laboratuvarlara gönderilerek esas deneylerin uygulanması sağlanmaktadır (22).

Sonuç olarak şunu söyleyebiliriz : Ülkemizde ileride derin kızartma yağlarının denetimine eğinildiğinde şüphe yok ki en çok Kolon Kromatografisi ve renk testlerini tam olarak değerlendirmek gerekecektir. POA deneyi'nin daha sorun yaratacağına emin olarak, hatta bunun yerine doğrudan doğruya uygulanmak üzere Kolon Kromatografisi'nin önemine bir kez daha işaret ediyoruz.

KAYNAKLAR

- 1) Schaal Test, Manuel d'analyse des corps gras, J. - P. Wolff, s. 271
- 2) Fat Stability, AOCS Official Methods, Cd 12-57
- 3) Alexander, J.C. (1978) J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 711 - 717
- 4) van der Heide, R.F. (1979) Fette Seifen Anstrichmittel, Sonderheft, 542 - 544
- 5) Chang, Stephen., Peterson, Robert J., Ho, Chi - Tang (1978) J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 718 - 727
- 6) Guhr, G., Waibel, J. (1979) Fette Seifen Anstrichmittel, Sonderheft, 511 - 519
- 7) Mankel, A. (1970) Fette Seifen Anstrichmittel, 72, 483
- 8) Mankel, A. (1970) Fette Seifen Anstrichmittel, 72, 677
- 9) Pardun, H., Blass, J., Kroll, E. (1974) Fette Seifen Anstrichmittel, 76, 97
- 10) Pardun, H., Blass, J., Kroll, E. (1974) Fette Seifen Anstrichmittel, 76, 151
- 11) Pardun, H. (1976) Süßwaren, 5, 157
- 12) Rost, H.E. (1969) Fette Seifen Anstrichmittel, 71, 609
- 13) Rost, H.E. (1969) Fette Seifen Anstrichmittel, 71, 837
- 14) Seher, A. (1967) Nahrung, 11, 25
- 15) Meyer, H. (1979) Fette Seifen Anstrichmittel, Sonderheft, 524 - 533
- 16) Ergebnisse des VI. DGF - Symposiums (1979) Fette Seifen Anstrichmittel, Sonderheft, 572 - 574
- 17) Arens, M., Guhr, G., Waibel, J. (1977) Fette Seifen Anstrichmittel, 79, 256 - 259
- 18) Smoke, Flash, and Fire Points, AOCS Official Methods, Cc 9a - 48
- 19) Bregulla, F., Seher, A. (1979) Fette Seifen Anstrichmittel, Sonderheft, 508 - 511
- 20) DGF - Einheitsmethoden, C - III 3(77)
- 21) Guhr, G., Waibel, J. (1978) Fette Seifen Anstrichmittel, 80, 106 - 113
- 22) Buxtorf, U.P. (1979) Fette Seifen Anstrichmittel, Sonderheft, 555 - 558.