

## Bitkisel Yağların Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki Oksidasyon Düzeyinin Kimyasal Yöntemlerle İzlenmesi

Doç.Dr. Fehmi SERİM

Cumhuriyet Üniversitesi Ziraat Fakültesi — TOKAT

### ÖZET

Natürel zeytinyağı, riviya tipi zeytinyağı, rafine ayçiçek yağı ile rafine ayçiçek yağına % 25 ve % 50 oranında riviya tipi zeytinyağı katılan karışımlarından elde edilen yağ örnekleri 1,35 cm<sup>2</sup>/g spesifik alan meydana getirecek şekilde ısıtma kaplarına konarak 130°C; 160°C; 190°C sıcaklıklarda ısıtılmışlardır. 1; 2; 4; 8; 16; 24 saatlik ısıtma süreleri sonunda peroksit ve serbest yağ asitleri analizleri ile her yağ örneğindeki ilk parçalanma ürünleri ölçülerek ısıya dayanıklılıkları kimyasal yöntemlerle izlenmiştir.

Analiz bulgularına göre, yağlarda doymamışlık derecesi arttıkça peroksit oluşumu fazlaşmaktadır. 130°C'de daha fazla peroksit bulunması, bu derecedeki peroksit parçalanmasının daha az olduğunu göstermektedir. Peroksitlerin parçalanmasından meydana gelen serbest yağ asitleri, natürel zeytinyağı dışında, ısıtma süresi ve sıcaklık derecesi arttıkça yükselmektedir. 130°C; 160°C; 190°C'de saptanan ortalama peroksit ve serbest yağ asitleri düzeyi önemli derecede farklılık göstermiştir (P < 0,05).

### SOMMARIRE

**Etude Sur les Huiles Chauffées : Poursuivre le Niveau d'Oxydation par les Methodes Chimiques.**

L'huile de tournesol raffinée (A<sub>r</sub>), l'huile d'olive de type Riviéra (Z<sub>R</sub>), l'huile d'olive naturelle et les mélanges d'huile tournesol raffinée avec 25 % et 50 % de l'huile d'olive de type Riviéra sont mis dans les bécères avec une surface spécifique 1.35 Cm<sup>2</sup>/g. Les échantillons sont chauffés à 130°C, 160°C, et 190°C pendant 1, 2, 4, 8, 16 et 24 heures. D'après les résultats, la formation des peroxydes augmente avec augmentation de l'insaturation. Les valeurs moyennes des indices de peroxydes et des acidités à chaque température sont différentes aux niveau d'importance (P < 0.05).

### GİRİŞ

Sanayileşme ve şehirleşmenin gelişmesiyle yağda kızarmış gıdalar bir sanayi dalı halinde gelişmektedir. Yağlar bir ısı nakil ortamı olarak kullanıldığında yağ sıcaklığı 100 - 200°C'ler arasında oynar. Isınan yağlarda ısı ve hava oksijeninin birlikte etkisiyle pek çok parçalanma ürünleri meydana gelir. Uçucu olan ve uçucu olmayan bu parçalanma ürünleri sonucu önce yağların besin değeri düşer, daha ileri aşamalarda insan sağlığı için tehlikeli olmaya başlar (Perkins ve Kummerow, 1959; Perkins, 1960). Bu nedenle ısı ve hava oksijeninin yağlar üzerine etkileri çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Bozulmuş yağlar önce dış görünüşleri ile belli olurlar. Renkleri koyulaşır, koku ve tadları bozulur, viskoziteleri artar, tütme ve köpürme görülür (Gere, 1984; Pourmeyrol, 1986).

Isı ve hava oksijeninin zararlı etkilerinden korunmanın ilk yolu oksidasyona dayanıklı yağları saptamak ve belirli derecede bozulma süresini belirlemekle mümkündür. Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen başlıca faktör bileşimlerdeki yağ asitlerinin cins ve miktarıdır. Yağların oksidasyona dayanıklılıklarında da bu faktörler etkili olmaktadır.

Ülkemizde üretimi yapılan bitkisel yağlar sıvı yağlardır. Bunların en önemlileri ayçiçek yağı ve zeytinyağıdır. Bu yağların yağ asitleri dağılımındaki önemli farklılık çizelge 1'de görülmektedir.

**Çizelge 1. Ayçiçekyağı ve Zeytinyağının Ortalama Yağ Asitleri Dağılımı %.**

Yağ Asidi	Ayçiçekyağı	Zeytinyağı
16:0	4	9
18:0	3	3
20 - 24:0	1	—
18:1	33	82
18:2	59	6

Çizelgede görüldüğü gibi zeytinyağında oleik asit (18:1) başlıca asittir. (Bu nedenle oleik asit ismini zeytinden almıştır). Ayçiçekyağında ise çokdoymamış bir asit olan linoleik asit (18:2) en fazla bulunur. Bu nedenle iki yağın doymamışlıkları arasında önemli fark vardır. Zeytinyağının iyot sayısı 80 - 88; Ayçiçekyağının 125 - 136 arasında değişir.

Isıtmanın yağlarda meydana getirdiği kimyasal değişiklikler önce yağ asidi zincirindeki bir hidrojen atomunun koparılmasıyla başlar, bunu peroksit ve hidroperoksit oluşumu takip eder. Oksidasyonun bu ilk ürünleri ara ürünlerdir. Hidroperoksitler, başta çeşitli zincir uzunluğunda monokarboksilli asitler olmak üzere, yüzlerce sayıda diğer ürünlere dönüşür (Mercier ve Serim, 1970; Guillaumin, 1971; Chang ve ark., 1978). Yağlar ve yağ karışımlarının ısıtılmaları ile meydana gelen oksidasyon ve bunların besin değerindeki düşmeler üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Rockve Roth, 1969; Cowan ve ark., 1971; Guillaumin ve ark., 1977; Robertson ve ark., 1977; Alexander, 1978; Combe ve ark., 1978).

Yağların oksidasyona karşı dayanıklılıklarını araştıran her araştırmacı kendi ülkesi için önem taşıyan yakları materyal olarak seçmişlerdir. Aynı düşünce ile bu çalışmada seçilen yağlar ve yağ karışımları ile seçilen sıcaklık dereceleri ve sürelerini inceleyen başka bir araştırmaya rastlanmamıştır. Burada seçilen yağ örneklerinin farklı sıcaklık ve sürelerde gösterdikleri oksidasyon düzeyi kimyasal analizlerden peroksit değeri ve serbest asitlik belirlemeleriyle ortaya konmaya çalışılacaktır.

#### MATERYAL ve METOD

Materyal olarak alınan rafine ayçiçekyağı ( $A_r$ ) TS 886, rıvyera tipi zeytinyağı ( $Z_r$ ) TS 341 standartlarına uygundur. Natürel zeytinyağı ( $Z_n$ ) Ege Üniversitesinden sağlanmıştır. Ayrıca rafine ayçiçekyağına % 25 ve % 50 oranında rıvyera tipi zeytinyağı karıştırılarak sırasıyla  $3A_r + Z_r$  ve  $A_r + Z_r$  örnekleri hazırlandı. Bütün yağ örnekleri  $1,35 \text{ Cm}^2/\text{g}$  spesifik alan meydana getirecek surette ısıtma kaplarına konarak  $130^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda ısıtılmışlardır. 1; 2; 4; 8; 16 ve 24 saatlik ısıtmalar

sonunda elde edilen örnekler azot gezi altında saklanılarak analizleri yapılmıştır.

Peroksit ve serbest yağ asitleri tayinleri I.U.P.A.C. (1964) (International Union of Pure and Applied Chemistry) de belirtilen uluslararası metodlara göre yapılmış olup, peroksit değeri 1 g. yağda bulunan peroksidik oksijenin mikrogram olarak miktarını, serbest asitlikte oleik asit cinsinden % asitliği ifade etmektedir.

İstatistik değerlendirmelerde varyans analizleri Snedecor ve Cochran'a (1967), ana varyant kaynaklarındaki farklılıklar Duncan'a (1955) ve korelasyonlar Düzgüneş'e (1963) göre hesaplanmıştır.

#### ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

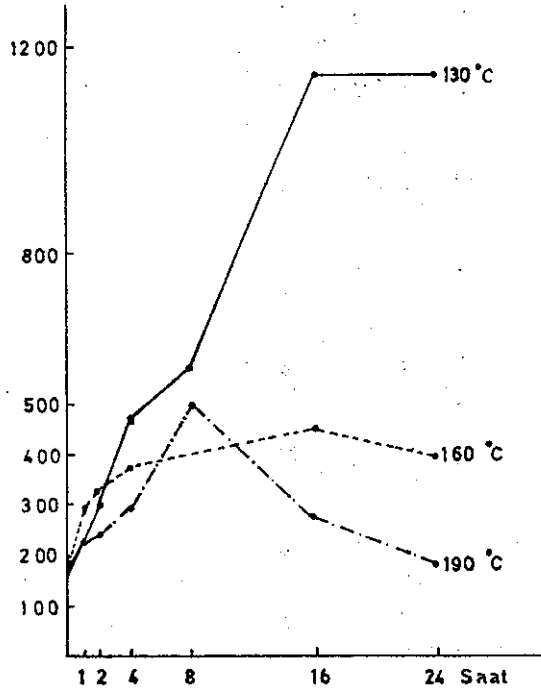
##### 1. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Peroksit Değerleri :

Isıtılmış yağ örneklerinde farklı sıcaklık ve sürelerde ölçülen peroksit değerleri çizelge 2'de görülmektedir. Burada yağ örneklerinde doymamışlık derecesi arttıkça peroksit miktarında, genel olarak, artmaktadır. Peroksit oluşumu indüksiyon devresinde az olmakta daha sonra bir maksimuma ulaşmaktadır. Bu noktada oluşan peroksitlerin yarısı parçalanmış durumdadır. Maksimum değerden sonra peroksitler diğer bileşiklere dönüştüğünden ölçülen değerler düşmektedir. Ancak  $130^\circ\text{C}$ 'de rafine ayçiçekyağı ve karışım yağlarda maksimum nokta 24 saati geçtiği halde düşme izlenmemiştir. Bu durum düşüksıcaklık derecelerinde çokdoymamış yağlarda peroksit parçalanmasının daha yavaş olduğunu göstermektedir.

Peroksit değerleri varyans analizi sonuçlarına göre ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu % 0,1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur. Ana varsayyon kaynaklarından yağlar arasındaki farklılık önemsizdir. Çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre indüksiyon devresinin bütün örneklerde 2saat kadar olduğu görülmektedir. Aynı sonuçlara göre her üç sıcaklık derecesinde ölçülen ortalama peroksit değerleri birbirlerinden önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Buna göre sıcaklık derecesi yükseldikçe peroksitlerin ikincil ürünlere parçalanması daha fazla olmaktadır.



Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonuna göre (Şekil 1) maksimum peroksit düzeyinin ölçüldüğü süre sıcaklık derecesi yükseldikçe düşmektedir. Bu durum sıcaklık yükseldikçe peroksitlerin parçalanmasının hızlanmasından ileri gelmektedir.



Şekil 1. Peroksit Değerlerinde Isıtma Süresi x Sıcaklık Derecesi İnteraksiyonu.

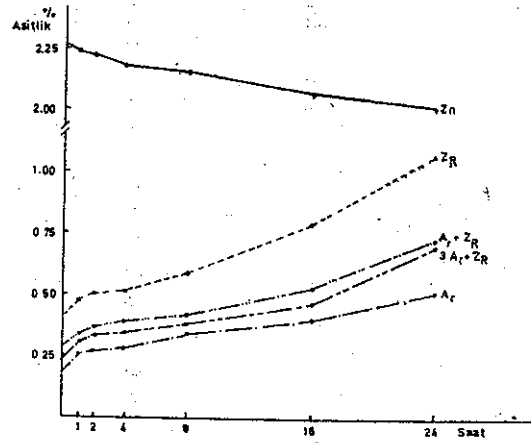
## 2. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Serbest Yağ Asitleri Değerleri :

Isıtılmış yağ örneklerinde farklı sıcaklık ve sürelerde ölçülen serbest yağ asitleri değerleri Çizelge 3'te görülmektedir. Burada rafine ayçiçekyağı, rıvyera tipi zeytinyağı ve bunların karışımlarında ikincil ürün olarak meydana gelen serbest yağ asitleri miktarlarının ısıtma süresi ile birlikte arttığı görülmekte, natürel zeytinyağında ise özellikle yüksek sıcaklıklarda olmak üzere, ısıtma süresi arttıkça başlangıçtaki yüksek asitliğin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni natürel zeytinyağındaki düşük molekül ağırlıklı serbest asitlerdir.

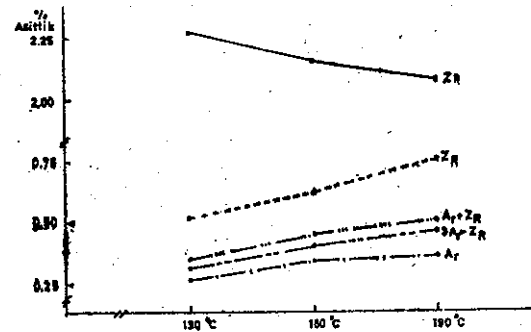
Serbest asitlik değerleri varyans analizi sonuçlarına göre yağ örnekleri, ısıtma süresi, yağ x ısıtma süresi ve yağ x sıcaklık derecesi interaksyonları % 0,1; sıcaklık derecesi ise % 1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur. Çok-

lü karşılaştırma sonuçlarına göre rafine ayçiçekyağı, rıvyera tipi zeytinyağı ve natürel zeytinyağının ortalama serbest asitlik değerlerinin herbiri birbirinden önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Karışımlar farksız, ancak karışıma giren yağlar ve natürel zeytinyağı ortamlarından önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). 16 ve 24 saat ısıtılan yağ örneklerindeki serbest asitlik ortalamaları birbirinden önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Aynı şekilde farklı sıcaklık derecelerindeki ortalamalar da birbirinden önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Peroksit asitlik korelasyonu rafine ayçiçekyağında 130°C'de % 1 düzeyinde önemli bulunmuştur.

Yağ x ısıtma süresi interaksyonunda (Şekil 2) özellikle natürel zeytinyağı ile diğer yağlar arasında belirgin interaksyon görülmektedir. Yağ x ısıtma süresi interaksyonunda (Şekil 3) natürel zeytinyağı ile diğer yağlar arasında interaksyon görülmektedir.



Şekil 2. % Asitlikte x Isıtma Süresi İnteraksiyonu.



Şekil 3. % Asitlikte Yağ x Sıcaklık Derecesi İnteraksiyonu.

Çizelge 3. Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Serbest Yağ Asiti (% Otaık asit) Değerleri.

Yağ Çımsı	Z <sub>1</sub>		Z <sub>2</sub>		A <sub>1</sub>		3 A <sub>1</sub> + Z <sub>2</sub>		A <sub>1</sub> + Z <sub>2</sub>		
	130°C	160°C	130°C	160°C	130°C	160°C	130°C	160°C	130°C	160°C	
Isıtılma Süresi (Saat)	130°C	160°C	130°C	160°C	130°C	160°C	130°C	160°C	130°C	160°C	
0	2,26	2,26	2,26	0,41	0,41	0,19	0,19	0,24	0,24	0,28	0,28
1	2,26	2,24	2,23	0,42	0,49	0,20	0,27	0,25	0,42	0,33	0,29
2	2,25	2,23	2,20	0,43	0,53	0,21	0,28	0,26	0,35	0,36	0,30
4	2,24	2,19	2,13	0,44	0,54	0,22	0,29	0,27	0,36	0,38	0,31
8	2,24	2,15	2,08	0,46	0,56	0,23	0,36	0,28	0,39	0,46	0,32
16	2,30	2,07	1,83	0,62	0,70	0,31	0,42	0,35	0,47	0,55	0,41
24	2,33	1,93	1,78	0,77	0,98	0,41	0,58	0,55	0,66	0,87	0,57
Ortalama	2,27	2,15	2,07	0,51	0,61	0,25	0,34	0,31	0,40	0,46	0,35

## KAYNAKLAR

- Artman, N. R., 1969. The chemical and biological properties of heated and oxidized fats. *Advances in lipid research* 7: 245 - 330 Academic press - N. Y.
- Chang, S. S., R. J. Peterson and C.T.H. 1978. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods. *J. amer. Oil chem. Soc.* 55: 718 - 727.
- Combe, N., M. J. Constantin et B. Entressangles. 1978. Etude sur les huiles chauffées. IV. *Rev. franç. Corps gras* 25: 27 - 28.
- Cowan, J. C., H. Moser, G. R. List and C. D. Evans, 1971. Organoleptic and oxidative stability of blends of soybean and peanut oils. *J. amer. Oil chem. Soc.* 48: 835 - 839.
- Duncan, D. B. 1955. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* 11: 1 - 42.
- Düzgüneş, O., 1963. Bilimsel araştırmalarda istatistik prensipleri ve metodları. E. Ü. Matbaası. İzmir.
- Gere, A., 1984. Dégradation thermique de quelques corps gras Hongrois. *Rev. franç. corps Gras* 31: 437 - 442.
- Guillaumin, R., 1971. Modification d'ordre chimique intervenant lors du chauffage des corps gras. *Rev. franç. Corps Gras* 18: 445 - 456.
- Guillaumin, I., M. Gente-Jauniaux et C. Barbati, 1977. Etude sur les huiles chauffées: I. *Rev. franç. corps Gras* 24: 477 - 481.
- I.U.P.A.C., 1964. Standard methods of the oils and fats division of the I.U.P.A.C. 4 th Ed. Butterworths sci. publication.
- Kajimoto, G., H. Yoshida and A. Shibara, 1975. Toxic character of rancid oils. XVI. Comparison of nutritive value among thermally oxidized oils and tocopherol free fresh oils. *J. jap. oil chem. Soc.* 24: 511 - 517.
- Kaunitz, H., 1967. Nutritional aspects of thermally oxidized fats and oils. *Food Technol.* 21: 278 - 282.
- Krishnamurthy, R. G., T. Kawada and S. S. Chang, 1965. Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods. I. *J. amer. Oil chem. Soc.* 42: 878 - 884.
- Mercier, J., et F. Serim, 1970. Etude des hydroperoxydes d'esters d'acides gras saturés formés par autoxydation à température modérée. *Rev. franç. Corps Gras* 17: 619-265.
- Perkins, E. G. and F. A. Kummerow, 1959. The nutritional effect of polymers isolated from thermally oxidized corn oil. *J. Nutrition* 68: 101 - 108.
- Perkins, E. G., 1960. Nutritional and chemical changes occurring in heated fats: A Review. *Food Technol.* 14: 508 - 514.
- Poumeyrol, G., 1986. Etude sur l'altération des huiles de friture utilisées en restauration collective par dosage des composés polaires. *Rev. franç. Corps Gras* 33: 263 - 268.
- Ramel, P., A. M. Le Clerc, J. Dumain et D. Fauquembergué, 1965. Etude du compartement de quelques huiles alimentaires au cours d'opération de friture et de surchauffé contrôlées. *Rev. franç. Corps Gras* 12: 153 - 164.
- Reddy, B. R., K. Yasuda, R. G. Krishnamurthy and S. S. Chang, 1968. Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods. *J. amer. oil chem. Soc.* 45: 629 - 631.
- Robertson J., R. J. Sims and J. A. Fioriti, 1977. Effect of head and frying on sunflower oil stability. *J. amer. Oil chem Soc.* 54: 77 A - 81 A.
- Rock, S. P. and H. Roth, 1964. Factors effecting the rate of deterioration in the frying qualities of fats. I. Exposure to air. *J. amer. Oil chem. Soc.* 41: 228 - 230.
- Snedecor, G. and W. G. Cochran, 1967. Statistical methods. 6th edition Iowa State University press Ames - Iowa.