

## Bitkisel Yağların Farklı Sıcaklık ve Sürelerdeki Oksidasyon Düzeyinin Spektrofotometrik Yöntemlerle Belirlenmesi

Doç. Dr. Fehmi SERİM

Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi T.Ü.T. Bölümü — ERZURUM

### ÖZET

Natürel zeytinyağı, rivyera tipi zeytinyağı, rafine ayçiçekyağı ile rafine ayçiçekyağına % 25 ve % 50 oranında rivyera tipi zeytinyağı katılmış karışımlarla birlikte toplam 5 yağ örneği 1,35 Cm<sup>2</sup>/g spesifik alan oluşturacak şekilde ısıtma kaplarına konarak 130°C, 160°C, 190°C sıcaklıklarda 1, 2, 4, 8, 16 ve 24 saat süreyle ısıtılmak suretiyle termik oksidasyona tabi tutulmuşlardır.

Örnekler üzerinde spektrofotometrik yöntemlerle yapılan analiz bulguları ile genel oksidasyon düzeyi (Kreis reaksiyonu), konjüge hidroperoksitler ve karbonilli bileşikler (Ültraviyole-absorpsiyon ve benzidin indisi) ölçülmüşlerdir. Isıtma süresi ve sıcaklık derecesi, ortalama benzidin değerlerini önemli düzeyde etkilemiştir (P < 0,05). Sıcaklık derecelerine ait ortalama ultraviyole absorpsiyon değerleri birbirlerinden önemli derecede farklıdır. Kreis değerleri diğer analizlerle paralellik gösterdiğinden genel oksidasyon düzeyi hakkında olumlu bir göstergedir.

### SOMMAIRE

#### Détermination le Niveau d'Altération des Corps Gras Chauffés par les Methodes Spectrophotométriques.

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 (Z<sub>n</sub>) et les mélanges d'huile tournesol raffinée avec 25 % (3A<sub>r</sub>+Z<sub>R</sub>) et 50 % (A<sub>r</sub>+Z<sub>R</sub>) de l'huile d'olive de type Riviéra sont mis dans les bécéres avec une surface spécifique de 1,35 Cm<sup>2</sup>/g. Des échantillons sont chauffés à 130°C, 160°C et 190°C pendant 1, 2, 4, 8, 16 et 24 heures.

Afin de mesurer le niveau d'oxydation les méthodes spectrophotométriques utilisées sont l'indice de Kreis à 540 nm, U.V. absorbances à 232 nm et 270 nm et l'indice de benzidine à 350 nm.

### GİRİŞ

Sanayileşme ve şehirleşmenin gelişmesiyle yağda kızarmış gıdalar, özellikle derin kızartma (Deep frying), bütün ülkelerde yaygınlaşmaktadır. Hızlı servisin bir bölümü olan kızartma tekniğinde yağ sıcaklığı yaklaşık 160 - 190°C ler arasında oynar. Böyle yüksek sıcaklık derecelerinin yağlarda meydana getirdiği bozulmalar üzerine, çeşitli yönlerden, pekçok araştırma yapılmıştır (Urakami, 1976; Raquot ve Cuvier, 1977; Alexander, 1978; Varela, 1988).

Isıtılan yağlarda ısı ve hava oksijeninin birlikte etkisiyle meydana gelen oksidatif parçalanma ilk olarak yağ asidi zincirinden bir hidrojen atomu eksilmesiyle başlar, peroksit ve konjüge olmayan hidroperoksitler yoluyla konjüge hidroperoksitler, karbonilli bileşikler (Aldehit ve ketonlar) dahil olmak üzere yüzlerce birincil ve ikincil parçalanma ürünleri oluşur. Bu ürünlerin meydana geldiği yemeklik yağlar acılaşma (Rancidity) gösterirler (Reddy ve ark., 1968; Guillaumin ve ark., 1977; Chang ve ark., 1978). Ramel ve ark. (1965) 200°C'de hava temasında 24, 48 ve 72 saat ısıttıkları yağlarda dien konjüge bileşiklerin ölçüldüğü 230 nm ilk değer 5-10 katına erişildiği belirtilmektedir. Yağlardaki oksidatif bozulma düzeyinin saptanmasında kullanılan fotometrik yöntemler Swern (1961) ile Tsoukalas ve Grosch (1977) tarafından incelenmiştir. Burada dien absorpsiyonu 234 nm, trien absorpsiyonu 270 nm ve Kreis indisi 540 nm ışık dalga boyunda ölçülmüştür.

Yapılan bu çalışmada ülkemizde üretim ve tüketimi önemli olan bileşim bakımından birbirinden oldukça farklılık gösteren ayçiçekyağı, zeytinyağı ve bunların karışımları kızartma sıcaklıklarında ısıtılarak her yağ örneğinin oksidasyon düzeyi spektrofotometrik yöntemlerle izlenerek farklı süre ve sıcaklıklarda ısıya dayanıklılıkları belirlenmeye çalışılacaktır.

### MATERYAL ve METOD

Materyal olarak alınan rafine ayçiçekyağı (A<sub>r</sub>) TS 886, rivyera tipi zeytinyağı (Z<sub>R</sub>) TS 341

standartlarına uygundur. Natürel zeytinyağı ( $Z_R$ ) Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi işletmesinden sağlanmıştır. Ayrıca rafine ayçiçekyağına % 25 ve % 50 oranında rivyera tipi zeytinyağı karıştırılarak sırasıyla  $3A_r + Z_R$  ve  $A_r + Z_R$  örnekleri hazırlanmıştır. Beş yağ örneğinin herbiri  $1,35 \text{ Cm}^2/\text{g}$  spesifik alan meydana getirecek surette ısıtma kaplarına konarak  $130^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  ve  $190^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda 1, 2, 4, 8, 16 ve 24 saat süreyle ısıtılmışlardır. Ölçümler Beckman DU-2 Spektrofotometre cihazında  $1 \text{ cm}$ 'lik kuvarz küvetlerde yapılmıştır.

Karbonilli bileşikler (Aldehit ve ketonlar) I.U.b.P.A.C. (1964) (International Union of Pure and Applied Chemistry) H.D.15 de belirtilen standart metoda göre benzidin asetat kullanılarak  $350 \text{ nm}$ 'deki absorbanstan aşağıdaki formüle göre hesab edilmiştir.

$$\text{Benzidin İndisi (Bi)} = 25 \frac{1,2 A - A_0}{P}$$

$A$  = Yağın reaktifte verdiği absorban

$A_0$  = Yağın reaktif olmadan verdiği absorban

$P$  = Yağ miktarı g.

Kreis reaksiyonu Pardun (1969)'in belirttiği şekilde epihidrik aldehidin floroglusin ile verdiği renk reaksiyonuna dayanılarak  $540 \text{ nm}$ 'deki absorbanstan aşağıdaki formüle göre hesap edilmiş daha sonra elde edilen değerler aynı oranda küçültülerek 1-27 arasında değişen skalaya göre değerlendirilmiştir.

$$\text{Kreis Değeri} = \frac{E}{0,02}$$

$E$  = Absorbans

$0,02 = 1 \text{ ml.}$  çözeltide gram olarak yağ konsantrasyonu

Ultraviole absorpsiyon ölçümleri  $232 \text{ nm}$  ve  $270 \text{ nm}$ 'de Wolff (1968) ve Macleod (1973)'ün belirttiği şekilde yapılmıştır.

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

## ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

### 1. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Benzidin İndisi Değerleri

Yağ örneklerinde ölçülen benzidin indisi değerleri çizelge 1'de görülmektedir. Burada yağlarda doymamışlık derecesi arttıkça oksidasyonla meydana gelen karbonilli bileşiklerin de artmakta olduğu farkedilmektedir.

Varyasyon analizi sonucuna göre yağlar, ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ile yağ x ısıtma süresi, yağ x sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksiyonları % 0,1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur.

Yağ ortalamalarının çoklu karşılaştırılmalarında karışım yağlar ile natürel zeytinyağının, rafine ayçiçekyağı ve rivyera tipi zeytinyağına göre önemli derecede farklı olduğu görülmektedir ( $P < 0,05$ ). Bu son iki yağda birbirlerine göre önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Isıtma süresi ve sıcaklık derecesi ortalamaları çoklu karşılaştırılmasında bütün süreler ve sıcaklık derecelerindeki ortalamalar önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ).

Yağ x ısıtma süresi interaksiyonunda natürel zeytinyağında ilk 8 saatteki artış hızı diğer yağlardan fazladır. Yağ x sıcaklık derecesi interaksiyonunda yine natürel zeytinyağında  $130 - 160^\circ\text{C}$  ler arasında artış çok hızlıdır. Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksiyonunda 8-16 saatler arasında önemli bir fark görülmezken bu saatler dışında belirgin interaksiyon görülmektedir.

### 2. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Ultraviole Absorbans Değerleri

Yağ örneklerinde  $232 \text{ nm}$  ve  $270 \text{ nm}$  ışık dalga boyunda ölçülen Ultraviole absorbans değerleri çizelge 2 ve 3'te verilmiştir. Her iki çizelgedeki değerlerin sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi ile birlikte arttığı görülmektedir.

Bu değerlerden  $232 \text{ nm}$  ölçülenler okside yağlardaki dien konjüge linoleik hidroperoksitleri,  $270 \text{ nm}$ 'dekiler ise trien konjüge linolenik hidroperoksitler ve bunlardan oluşan ketonların miktarını gösterirler (Wolff, 1968; Macleod, 1973).



Çizelge 3. Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait U.V. Absorbans (K 270) Değerleri

Yağ Cinsi	Z <sub>R</sub>			A <sub>T</sub>			3 A <sub>T</sub> + Z <sub>R</sub>			A <sub>T</sub> + Z <sub>R</sub>		
	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
Isıtma												
Süre (Saat)	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
0	0,15	0,15	0,15	1,10	1,10	1,11	1,71	1,70	1,70	1,45	1,35	1,35
1	0,10	0,45	0,60	1,20	1,55	1,70	1,75	2,30	2,90	1,40	1,30	1,75
2	0,20	0,60	0,80	1,30	1,65	1,55	1,85	3,15	3,45	1,50	1,55	2,20
4	0,50	0,90	0,75	1,15	1,50	1,55	2,40	3,35	4,75	1,55	2,70	3,00
8	0,80	1,10	1,30	1,20	1,55	1,90	3,40	4,00	5,70	2,00	2,80	2,15
16	1,45	1,40	1,60	1,40	1,50	2,70	4,40	4,05	6,20	3,05	3,60	4,10
24	1,80	1,90	2,30	1,70	1,60	3,80	4,70	4,90	6,40	4,20	4,40	5,00
Ortalama	0,71	0,93	1,07	1,30	1,50	2,00	2,90	3,90	4,40	2,15	3,15	3,45

Çizelge 4. Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait U.V. Absorbans (K 232/K 270) Değerleri

Yağ Cinsi	Z <sub>R</sub>			A <sub>T</sub>			3 A <sub>T</sub> + Z <sub>R</sub>			A <sub>T</sub> + Z <sub>R</sub>		
	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
Isıtma												
Süre (Saat)	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
0	19,33	19,33	19,33	3,27	3,27	3,27	3,06	3,06	3,06	3,93	3,78	3,78
1	24,00	6,89	5,30	3,00	3,55	3,18	3,60	3,17	3,10	3,86	3,32	2,86
2	13,50	5,83	5,75	3,23	3,64	3,94	4,76	3,14	3,10	3,87	3,16	3,10
4	9,40	4,06	6,27	3,57	4,33	5,23	3,75	3,43	3,68	3,94	3,41	3,89
8	8,75	7,36	5,92	4,58	5,74	6,37	4,88	4,20	5,44	3,95	5,71	5,53
16	8,28	7,50	7,31	5,57	6,07	5,56	5,68	7,41	6,29	5,57	5,83	6,00
24	7,64	6,58	5,98	6,00	6,06	4,47	7,02	7,14	6,25	5,12	5,23	5,50
Ortalama	12,99	8,22	7,98	4,17	4,67	4,57	4,68	4,51	4,42	4,32	4,37	4,40

Çizelge 5. Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Kreis Değerleri<sup>1)</sup>

Yağ Çınsı	Z <sub>D</sub>		Z <sub>R</sub>		A <sub>T</sub>		3 A <sub>T</sub> + Z <sub>R</sub>		A <sub>T</sub> + Z <sub>R</sub>			
	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
Isıtma Süresi (Saat)												
0	1	1	1	2	2	4	4	4	4	4	4	4
1	1	1	1	2	3	4	5	6	6	4	4	6
2	2	2	2	2	4	5	7	8	8	5	5	7
4	2	3	4	3	5	6	7	7	8	12	5	6
8	4	5	5	5	6	8	10	12	12	8	10	18
16	6	6	6	7	8	9	15	17	14	13	14	23
24	7	7	7	9	10	11	19	21	18	16	16	25
Ortalama	3,29	3,57	3,71	4,29	5,43	6,43	9,57	10,43	8,57	14,14	7,71	8,57
									10,29			13,57

1) Verilen değerler Kreis x 2 x 10<sup>-1</sup>'i göstermektedir.

Her iki ölçümdе yapılan varyans analizinde yağlar, ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ile yağ x ısıtma süresi, yağ x sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonları % 0,1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur.

Yağ ortalamaları çoklu karşılaştırmasında her iki ölçümdе karışım yağlar, diğer üç yağa göre farklı bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). Rafine ayçiçekyağı da natürel ve rivyera tipi zeytinyağlarından önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Isıtma süresi çoklu karşılaştırmalarında 232 nm'deki absorbans 4 saatten sonra, 270 nm'deki absorbans ta, 2 ve 4 saatlerdeki örnekler dışında, önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Sıcaklık derecesi çoklu karşılaştırmalarında her üç sıcaklık derecesinde her iki ölçümdeki ortalamalar önemli derecede farklı bulunmuştur ( $P < 0,05$ ). 232 ve 270 nm'de ölçülen absorbans ortalamaları arasındaki korelasyon hesapları sonucu natürel zeytinyağı ve  $A_r + Z_r$  karışımında her üç sıcaklık derecesinde, rafine ayçiçekyağında 130°C ve 190°C ve  $3A_r + Z_r$  karışımında 130°C'deki ortalamalar % 0,1 düzeyinde önemli pozitif korelasyon göstermişlerdir.

Yağ x ısıtma süresinde 232 nm'de rafine ayçiçekyağında, yağ x sıcaklık derecesinde 232 nm'de natürel zeytinyağında, ısıtma süresi x sıcaklık derecesinde 190°C'belirli sürelerde önemli interaksyonlar görülmüştür.

232 nm ve 270 nm ışık dalga boyunda ölçülen absorbans miktarlarının birbirine oranı ( $K_{232} / K_{270}$ ) çizelge 4'te verilmiştir. Ramel ve ark. (1965) oksidasyonun başında bu oranın düştüğünü sonra 24 saat kadar ki ısıtmalarda oranın yükseldiğini belirtiyor.

Bu çalışmada da, natürel zeytinyağı dışında, oranlardaki aynı değişim gözlenmiştir. Natürel zeytinyağında oranın düşmesi Wolff'ün (1957) saptanmalarına uygun düşmektedir.

Oran ortalamalarının varyans analizine göre yağlar, yağ x ısıtma süresi ve yağ x sıcaklık derecesi interaksyonları % 0,1 düzeyinde önemli bulunmuştur.

Yağ ortalamaları çoklu karşılaştırılmasında natürel zeytinyağı diğer yağlardan farklı bulunmuştur.

Yağ x ısıtma süresinde natürel zeytinyağı ile rafine ayçiçekyağı arasında önemli interaksyon bulunmaktadır. Yağ x sıcaklık derecesinde 130°C ve 160°C'ler arasında natürel zeytinyağı ile diğer yağlar arasında interaksyon önemlidir.

### 3. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Kreis Değerleri

Yağ örneklerinde ölçülen Kreis değerleri çizelge 5'te görülmektedir. Ortalama değerler yağların doymamışlık derecesi ile birlikte artmaktadır. Natürel zeytinyağı dışında diğer yağlarda sıcaklık derecesi arttıkça Kreis değerleri de artmaktadır. Bozulmanın genel ölçüsü olan Kreis değerleri en düşük olarak zeytinyağında elde edilmiştir. Natürel zeytinyağı dışındaki yağlarda 4 saatten sonra Kreis değerleri hızla yükselmektedir.

Varyans analizi sonuçlarına göre yağlar, ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ile yağ x ısıtma süresi, yağ x sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonları % 0,1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur.

Yağ ortalamaları çoklu karşılaştırmasında rafine ayçiçekyağı ile  $3A_r + Z_r$  karışımı ortalamaları diğer yağların ortalamalarından önemli derecede farklıdır ( $P < 0,05$ ). Isıtma süresi ve sıcaklık derecesi ortalamalar çoklu karşılaştırmasında tüm süreler ve sıcaklık derecelerindeki değerler birbirlerinden önemli derecede farklı bulunmuştur ( $P < 0,05$ ).

Yağ x ısıtma süresi interaksyonunda natürel zeytinyağı ve rivyera tipi zeytinyağı diğer yağlara göre önemli derecede farklıdır. Yağ x sıcaklık derecesi interaksyonunda doymamışlık derecesinin önemli olduğu, sıcaklıktan en az etkilenmenin natürel zeytinyağında olduğu görülmektedir. Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonunda 190°C'deki değerler 130°C ve 160°C'deki değerlerden önemli farklılık göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Alexander, J.C., 1978. Biological effects due to changes in fats during heating. *J. Amer. Chem. Soc.* 55: 711 - 717.
- Chang, S.S., R.J. Peterson and C.T.Ho, 1978. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods. *J. Amer. Chem. Soc.* 55: 718 - 727.
- Duncan, D.B., 1955. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics* 11: 1 - 42.
- Düzgünes, O., 1963. Bilimsel araştırmalarda istatistik prensipleri ve metodları. E.Ü. Matbaası, İzmir.
- Guillaumin, R., M. Gente - Jauniaux et C. Barbati, 1977. Etude les huiles chauffées. I. *Rev. franç. Corps Gras* 24: 477 - 481.
- I.U.P.A.C., 1964. Standart methods of the oils and fats, th Ed. Butterworths scientific publication - London.
- Macleod, A.J., 1973. Instrumental methods of food analysis. *Elec. Sci. Lon.*
- Paquot, C., et P. Cuvier, 1977. Autoxydation des huiles à température relativement élevées. *Rev. Franç. Corps Gras* 24: 41 - 45.
- Pardun, H., 1969. *Handbuch der Lebensmittelchemie* Bd. Iv. Springer ver. Ber.
- Ramel, P., A. - m Le Clerc, J. Dumain et D. Fauquemberque, 1965. Etude du comportement de quelques huiles alimentaires, au cours d'opération de friture et de surchauffe contrôlées. *Rev. franç. Corps Gres* 12: 153 - 164.
- Reeddy, B.R., K. Yasuda, R.G. Krishnamurthy and S.S. Chang, 1968. Chemical reactions involved in the deep fatfrying of foods. *J. Amer. Oil Chem Soc.* 45: 629 - 631.
- Snedecor, G., and W.G. Cochran, 1967. *Statistical 6th Edition* Iow State University Press Ames, Iowa.
- Swern, D., 1961. *Autoxidation and antioxidants.* Interscience - New York.
- Tsoukalas, B. and W. Grosch, 1977. Analysis of fat deterioration, comparison of some photometric tests. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 54: 490 - 493.
- Urakami, C., 1976. Evaluation d'huiles de friture chauffées I. *J. Jap. Oil Chem. Soc.* 25: 764 - 772.
- Varela, G., 1988 Rôle l'huile d'olive dans la préparation des aliments. *Rev. franç. Corps Gras* 35: 215 - 222.
- Wolff, J.P., 1957. Application de la spectrophotométrie U.V. à l'examen de la qualité des corps gras alimentaires. *Ann. Fals. Ffraudes* 580: 149 - 162.
- Wolff, J.P., 1968. *Manuel d'analyse des corps gras.* Azoulay Ed. Paris.