

*Kocatepe Vet J (2015) 8(1): 33-38*  
DOI: 10.5578/kvj.9158  
Submission: 22.01.2015  
Accepted: 14.01.2015

ARAŞTIRMA MAKALESİ

## Ayçiçek Yağının Oksidasyon Kararlılığına Retinol Palmitat'ın Etkisinin Ransimat Metodu ile Tespiti<sup>#</sup>

Erman DUMAN<sup>1\*</sup>, Ayşegül TÜRK BAYDIR<sup>2</sup>, Sabire DUMAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.*

<sup>2</sup>*Afyon Kocatepe Üniversitesi, Gıda Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı, Afyonkarahisar*

#Aştırmamıza destek sağlayan, Afyon Kocatepe Üniversitesi Gıda Kontrol Uygulama ve Araştırma Merkezine teşekkür ederiz.

### ÖZET

Yağlardaki otooksidasyonu ve açığa çıkan oksis-erbest radikalleri önlemek için yapay antioksidanların ilavesi yaygın olarak kullanılan en etkili yöntemlerdendir. Ülkemizde fiyatının düşüklüğü ve üretim fazlalığı nedeniyle en çok tercih edilen yağ olan ayçiçek yağı, dünya sıralamasında ise soya ve palm yağından sonra en çok üretilen ve tüketilen yağlar arasındadır. Bu çalışmada Ayçiçek yağının oksidasyon kararlılığı üzerine Retinol Palmitat'ın etkisi ransimat metoduyla incelenmiştir. Bu amaçla, ayçiçek yağı içine sırayla farklı oranlarda palmitat ilave edilerek ayçiçek yağına göre inhibisyon zamanlarındaki değişim incelenmiş ve farklı oranlarda farklı indüksiyon periyotlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ayçiçek Yağı, İndüksiyon periyodu, Ransimat metodu, Retinol Palmitat

•••

## The Determination of the Effect of Retinol Palmitat on Oxidationstability in Sunflower Oil with the Rancimat Method

### S U M M A R Y

The addition of synthetic antioxidants to oils is the most effective method to prevent the autoxidation and to prevent the released oxy-free radicals. Sunflower oil is caused the production of excess most preferred and the low price oil in Turkey, In the world ranking soybean and palm oil after the most produced and consumed are among oils. In this study, determination of effect of retinol palmitat on oxidation stability of sun flower oil using rancimat method. This purpose were added different rates retinol palmitate in sunflower oils and investigated changes in induction times as sunflower oil and determined to be of different induction periods used different rates.

**Key Words:** Induction period, Retinol Palmitate, Rancimat method, Sunflower oil

## GİRİŞ

Araştırmalar, insanların beslenme alışkanlıkları ile hastalıklar arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. İnsan beslenmesinde önemli role sahip olan yağlar, sadece yüksek enerji kaynağı olmayıp, yağda çözünen vitaminleri içermeleri, kan lipit düzeyindeki rolleri ve diğer birçok nedenden dolayı oldukça önemlidirler (Anonim 2015). Belirli hastalıklarla beslenme arasındaki ilişkiler araştırılırken en fazla sorgulanan gıda bileşeni yağlardır. Araştırmalarda özellikle yağ asitlerinin doymuş veya doymamış yapıda olmaları, cis/trans yapıda olmaları, yağların kolesterol ve esansiyel yağ asidi içerikleri ve oksidatifstabiliteleleri oldukça önemlidir (Çakmakçı, 2012). Türkiye'nin kişi başına yıllık bitkisel yağ tüketimi 18 kg olup bunun 12 kg'ını sıvı yağlar oluşturmaktadır (Onurlubaş ve Kızılaslan 2007).

### Oksidasyon

Oksidasyon, yağların bozulmasında temel etkenlerden biridir (Kıralan ve Bayrak 2005). Yenilebilir yağların oksidasyonu sadece çeşitli istenmeyen tatsız, kokusuz ve bazı toksik bileşikler üretmekle kalmaz aynı zamanda raf ömrünü ve yağlı yiyeceklerin besleyici kalitesini de azaltır. Yağların stabilitesi ve kalitesinin belirlenmesinde peroksit değeri, konjuge çift bağ sayısı, aktif oksijen metodu, ransimat testi, tepe boşluğu analizi gibi birçok spektral, kromatografik ve kimyasal metodlar kullanılmaktadır (Şimşek 2008).

Yağ ve yağ içeren gıdalar hava oksijeninin etkisiyle oksidasyona uğramaktadır. Oksijen, gıdanın yağ, karbonhidrat ve proteinlerine etki ederek az veya çok hissedilebilir kalite düşmelerine neden olmaktadır. Gıda bileşenleri ile hava oksijeni arasında kendiliğinden meydana gelen bu olaya "otoksidasyon" denilmektedir. Oksidasyonla bozulma sonucu meydana gelen çok spesifik bazı etkiler ise şöyle sıralanabilir.

1. Katı ve sıvı yağlar ile yağ içeren gıdalarda ransimat ve aroma oluşumu
2. Pigmentlerde renk açılması
3. Toksikoksidasyon ürünleri oluşumu
4. Üründe tat ve koku kaybı ve bozuklukları
5. Tekstürde değişimler
6. Vitaminler (A, D ve E) ve esansiyel yağ asitlerinin (özellikle linoleik asit) tahribatından dolayı besleyicilik değerinin azalması.

Oksidasyona yol açan veya hızlandıran reaktiflerin başında oksijen gelmekte olup, ayrıca ışık, sıcaklık, demir ve bakır gibi metal iyonları, bir kısım pigmentler ve doymamışlık derecesi oksidasyonu

hızlandırmaktadır. Bu faktörler ortadan kalktığı takdirde, oksidasyonda ortadan kalkmaktadır. Ancak pratikte bu mümkün olamamaktadır. Bu nedenle otoksidasyonu, dışardan herhangi bir madde katmadan önlemek çok zordur. Oksidasyonun fiziksel ve teknolojik yöntemlerle önlenemediği durumlarda antioksidanlar ve sinerjistler katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Çakmakçı ve Gökalp 1992). Yağların ootoksidasyonu onların gıda değerini azaltmasının yanında, aynı zamanda bu olayda meydana gelen hidroksiperoksitler, kötü kokulu bazı karbon bileşenleri, malonikdialdehit, alkanlar, alkenler gibi bileşenler; yağların duyuşal ve kimyasal kalitesini etkilediği gibi, vücutta kanser, diyabet, kalp hastalıkları ve doku hasarlanması gibi olumsuz durumlara da yol açmaktadır. Yağlardaki ootoksidasyonu ve açığa çıkan oksijen serbest radikalleri önlemek için yapay (BHA, BHT, TBHQ gibi) antioksidanların ilavesi yaygın olarak kullanılan etkili yöntemlerdendir (Dıraman ve Hışıl 2009). Lipidoksidasyonu sadece gıda ürünlerinin ısıtılması sırasında ortaya çıkan ve istenmeyen reaksiyonlardan biridir. Bu olay bir dizi otokatalitik reaksiyonlardan oluşur ve gıdaların besin ve duyuşal kalitesini etkiler. Oksidasyon genelde bir radikal zincir mekanizması ile başlar (Roman ve ark 2013).

### Ayçiçek yağı

Ayçiçeği yağı, yağ oranı %39-45 arasında değişen *Helianthusannuus* bitkisinin tohumlarından elde edilen bir yağdır. Dünyada ayçiçeği ekimiyapılan başlıca ülkeler; Rusya, Ukrayna, Arjantin, Macaristan, Fransa, İspanya, Hindistan ve Türkiye'dir. Ülkemizde özellikle Trakya ve Marmara bölgelerimizde ayçiçeği bitkisinin tarımı önemli bir yer tutmaktadır. Ülkemizde fiyatının düşüklüğü ve üretim fazlalığı nedeniyle en çok tercih edilen yağ olan ayçiçek yağı, dünya sıralamasında ise soya ve palm yağından sonra en çok üretilen ve tüketilen üçüncü yağdır (Tosun 2003). En çok üretilen ve tüketilen yağ olması sebebiyle bu çalışmada ayçiçek yağı kullanılmıştır.

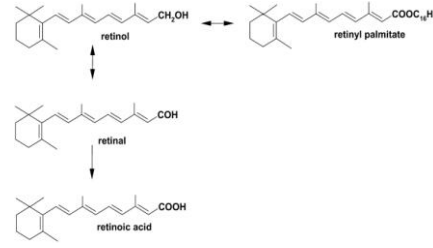
Bitkisel yağların kalitesi ve potansiyel kullanımı yağ asidi bileşimi tarafından belirlenir. Ayçiçeği yağı yağ asidi kompozisyonu tahıl depolama esnasında ki çevresel koşullardan etkilenir. Yağ asidi kompozisyonunu etkileyen ana faktörlerin başında güneş ışığı ve sıcaklık gelir. Ayçiçeği yağının kalitesi genellikle, içerdiği oleik asit açısından değerlendirilir ve bu yağ asidi nedeniyle hem yenilebilir yağ olarak hemde biyodizel üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır (Echarte ve ark 2013). Pakistanda yapılan bir çalışmada 2007 ve 2008 yılında hasat edilen ayçiçeğinin iç orta ve dış kısmından temin edilen yağın yağ asidi kompozisyonları belirlenmiştir. Bu araştırmaya göre, ayçiçek yağının major bileşenlerini sırayla oleik asit ve linoleik asit oluşturmaktadır.

Oleik asit tekli doymamış yağ asidi, linoleik asit ise çoklu doymamış yağ asididir (Hassan ve ark 2011). Çoklu doymamış yağ asitleri beslenmede önemli esansiyel yağ asitleridir; F vitamini olarak da adlandırılmaktadır (Karaca ve Aytaç 2007). Omega 3 (alfa-linolenik asit), Omega 6 (linoleik asit) ve Omega 9 (oleik asit)'dan oluşan omega yağ asitlerinin beyin gelişimi, bağışıklık sisteminin güçlenmesi, koroner kalp hastalıklarının önlenmesi gibi fonksiyonları bulunmaktadır. Yetersizliklerinde insanlarda ciltte kuruma gibi bazı deri hastalıkları, astım, artrit, büyümede gerileme, şeker ve kanserin bazı türlerinin yanında öğrenme eksikliği de görülmektedir. Ayrıca diyetle n-3 yağ asidi katılmasının kalp-damar hastalıkları, hipertansiyon, bağışıklık, allerji ve sinirsel bozuklukları önlediğine yönelik çalışmalarda bulunmaktadır. Bunlara ilaveten omega-3 yağ asitlerinin prostaglandinlerin sentezinde görev almaları ve beyin ile retinanın normal gelişmesi için gerekli olmalarının yanı sıra kardiyovasküler bozukluklar ile ilişkili hastalıkların insidansını da azalttığı vücuttaki bağışıklık fonksiyonlarının kaybını geciktirici rol oynadığı da rapor edilmiştir (Eseceli ve ark 2006).

Bitkisel yemeklik yağların kalitesi oleik (omega 9), linoleik (omega 6) ve linolenik (omega 3) yağ asitlerinin kompozisyonuyla ilişkilidir. Oleik ve linoleik asit bitkisel yağlarda önemli yağ asitleri olmakla birlikte oksidatif stabilite gibi özelliği etkilemektedir. Oleik/linoleik asit oranı yüksek olan bitkisel yağlar oksidasyona daha dirençli, raf ömrü daha uzun ve tat gelişimi daha olumlu olduğu için oleik/linoleik asit oranı yüksek olan bitkisel yağlar kızartmalarda tercih edilmektedir. Bunun nedeni oleik asidin (C18:1), linoleik aside göre 10 kat (C 18:2), linolenik aside (C 18:3) göre ise 15 kat daha fazla oksidasyona dirençli olmasıdır. Bundan dolayı son yıllarda yağların oksidasyon ve termal kararlılıklarını artırmak için linoleik asit miktarı azaltılmış, oleik asit miktarı artırılmış bitkisel yağların piyasaya sürülmesi gibi bir eğilim olmuştur (Duru ve Bozdoğan 2014).

### A vitamini

A vitamini sebzelerde provitamin olarak bulunmaktadır. A vitamini retinal, retinol, andretinoik asit olmak üzere üç farklı oksidasyon formu (Resim 1; Tanumihardjo 2011) mevcuttur. Retinal görmede, retinol üremde, retinoik asit ise büyüme ve diferansiyasyon gibi diğer fonksiyonlarda görevlidir (Trifiletti 2014, Engelking 2015).



**Resim 1.** A vitamini önemli fonksiyonel biçimlerinin kimyasal yapısı

A vitamini vücutta depo edilen bir vitamindir. Bu nedenle yetersizlik belirtileri, uzun süre A vitamini alınmadığında görülür. Aşırı A vitamini tüketimi ise toksik etki gösterip zehirlenmeye sebep olur (Penniston ve Tanumihardjo 2006).

Ransimat testi, hızlandırılmış oksidasyon testidir. Bu yöntem sayesinde otooksidasyon yöntemi ile elde edilen yüksek seviyede uçucu organik asitler su tarafından absorbe edilmekte ve iletkenlikte artışa sebep olmaktadır. İletkenlikteki artış, zamana karşı grafiğe geçirildiğinde, oluşan eğriye çizilen teğetlerin kesim noktası, indüksiyon periyodunu vermektedir. Bu süre uzunluğu, ransiditeye dayanıklılık indeksi olarak kabul edilir. Rafinasyon işleminin, ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine yapılan çalışmada ayçiçek yağının ransimat sonuçları 1,91-4,11 saat arasında tespit edilmiştir (Çalışkan 2008).

### MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada 3 gram saf ayçiçek yağı ve sırayla 3 gram ayçiçek yağına eklenmiş 1 mikrolitre retinol palmitat, 5 mikrolitre retinol palmitat ve 10 mikrolitre retinol palmitatlı karışımların indüksiyon zamanı Metrohm 743 Ransimat cihazı, ransimat cihazıyla tespit edilmiştir. Karışımlar otomatik vibratörde 10 sn boyunca homojen karışım elde etmek amacıyla karıştırılmıştır. 110 dereceye ayarlanmış hava akış hızı 10L/saat koşullarında ransimat deneyleri yapılmıştır. Araştırmada iletkenliği 0,055 µs ultra saf su kullanılmıştır. Çalışmada piyasada satılan son kullanma tarihi dolmamış rafine ayçiçek yağı ve retinol palmitat kullanılmıştır. Öncelikle sadece ayçiçek yağının indüksiyon periyodu hesaplanmış ve bu kontrol yağı kabul edilerek, sonuçlar kontrol yağına göre yorumlanmıştır. Denemeler iki tekrarlı yapılmış olup, sonuçların ortalaması hesaplanmıştır.

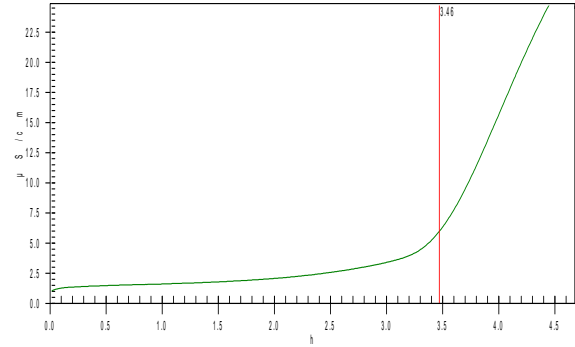
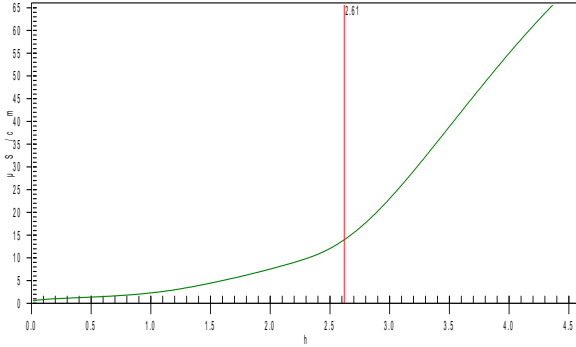
### BULGULAR

Araştırma sonucu elde edilen indüksiyon periyodu değerleri **Tablo 1'de** verilmiştir.

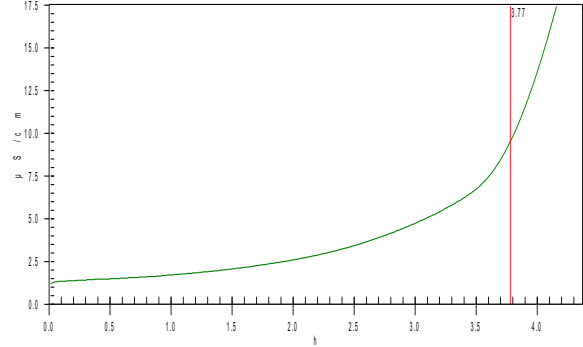
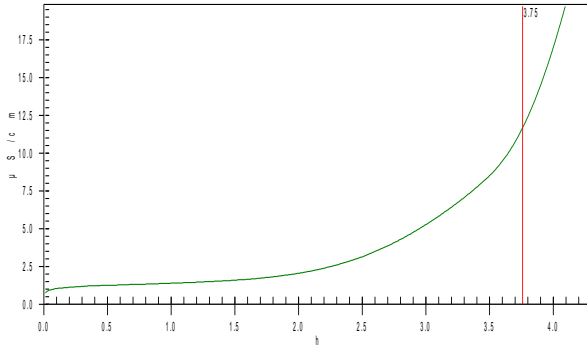
Araştırma sonucunda ayçiçek yağına farklı oranlarda ilave edilen retinol palmitatın indüksiyon periyotları üzerine etkileri, Grafik 1, Grafik 2, Grafik 3 ve Grafik 4'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Ayçiçek yağı ve 1,5, ve 10 $\mu$ L retinol palmitatlı karışımlarının indüksiyon periyotlarındaki değişimler.

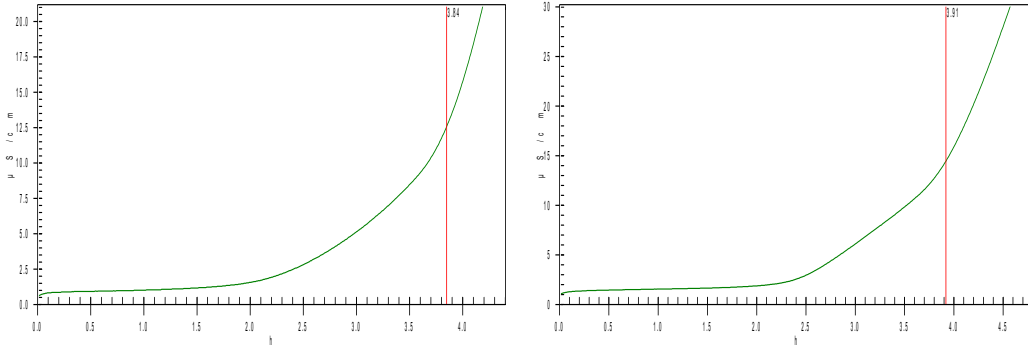
Örnek	Sıcaklık	Hava akış hızı	İndüksiyon Periyodu Ortalama
Ayçiçek Yağı (Kontrol Grubu)	110°C	10L/saat	3,03h
1 $\mu$ l Retinol Palmitat	110°C	10L/saat	3,76h
5 $\mu$ l Retinol Palmitat	110°C	10L/saat	3,87h
10 $\mu$ l Retinol Palmitat	110°C	10L/saat	4,08h

**Grafik 1.1 ve 1.2** Ayçiçek yağının indüksiyon zamanını veren ve suyun iletkenliğindeki değişimin zamana karşı çizilmiş grafikleri

Grafik 1.1 ve 1.2 de görüldüğü üzere, kontrol grubu olarak kullanılan ayçiçek yağının 110°C'de indüksiyon periyotları 2,61 ve 3,46 saat tespit edilmiştir.

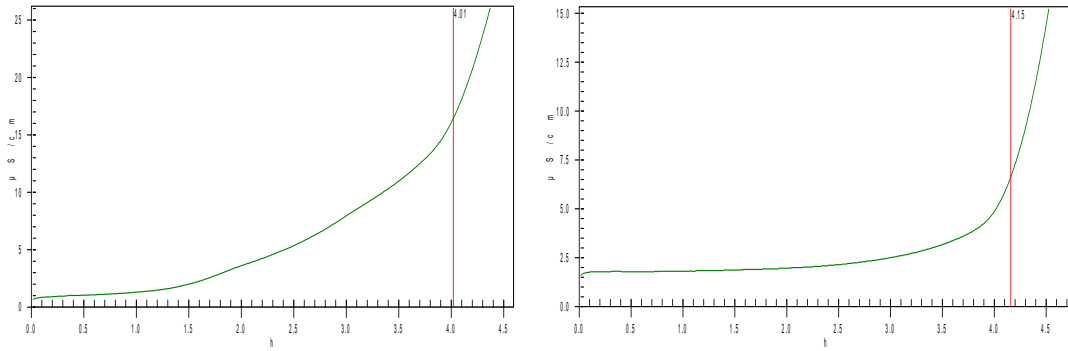
**Grafik 2.1 ve 2.2** Ayçiçek yağına 1 mikrolitre retinol palmitat ilave edilerek elde edilen yağın indüksiyon zamanını veren ve suyun iletkenliğindeki değişimin zamana karşı çizilmiş grafikleri (3,75 ve 3,77 saat)

Grafik 2.1 ve 2.2 de görüldüğü üzere, ayçiçek yağına eklenen 1 mikrolitre retinol palmitat'ın 110°C'de indüksiyon periyodu sonuçları 3,75 ve 3,77 saat tespit edilmiştir.



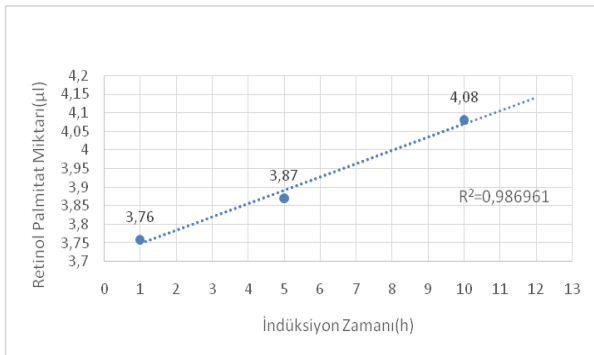
**Grafik 3.1 ve 3.2** Ayçiçek yağına 5 mikrolitre retinol palmitat ilave edilerek elde edilen yağın indüksiyon zamanını veren ve suyun iletkenliğindeki değişimin zamana karşı çizilmiş grafikleri

Grafik 3.1 ve 3.2 de görüldüğü üzere, ayçiçek yağına eklenen 5 mikrolitre retinol palmitat'ın 110 °C'de indüksiyon periyodu sonuçları 3,84 ve 3,91 saat tespit edilmiştir.



**Grafik 4.1 ve 4.2** Ayçiçek yağına 10 mikrolitre retinol palmitat ilave edilerek elde edilen yağın indüksiyon zamanını veren ve suyun iletkenliğindeki değişimin zamana karşı çizilmiş grafikleri

**Grafik 4.1 ve 4.2** de görüldüğü üzere, ayçiçek yağına eklenen 5 mikrolitre retinol palmitat'ın 110 °C'de indüksiyon periyodu sonuçları 4,01 ve 4,15 saat tespit edilmiştir.



**Grafik 5.** Retinol palmitat miktarındaki değişimin indüksiyon zamanına karşı çizilmiş grafiği

Retinol palmitat eklenmiş ayçiçek yağlarının ortalama indüksiyon zamanlarındaki değişim olan  $R^2$  değeri 0,986961 Grafik 5'deki gibi elde edilmiştir. Bu grafiğe göre retinol palmitatın artışı indüksiyon zamanında doğrusala yakın bir artış sağlamaktadır.

Ayçiçek yağının 110 °C'de indüksiyon zamanı ortalama olarak 3,03 iken, 1μl retinol palmitat ilave edilmiş ayçiçek yağının aynı koşullarda indüksiyon zamanı 3,76; 5μl retinol palmitat ilave edilmiş ayçiçek yağının aynı koşullarda indüksiyon zamanı 3,87; 10μl retinol palmitat ilave edilmiş ayçiçek yağının aynı koşullarda indüksiyon zamanı 4,08 olarak bulunmuştur.

**TARTIŞMA ve SONUÇ**

Bu çalışmada 3 gram yağ içine 1, 5, 10 mikrolitre retinol palmitat ilave edilerek indüksiyon zamanında doğrusala yakın grafik elde edilmiş ve retinol palmitat'ın ayçiçek yağının oksidasyonuna karşı dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir. Yaptığımız çalışma ve Çalışkan (2008) tarafından yapılan, çalışmada da görüleceği üzere ayçiçek yağının ransimat değerlerinin antioksidan içerik nedenleriyle değiştiği gözlemlenmiştir. Bu verilere göre retinol palmitatın ayçiçek yağı içindeki miktarının artırılması, ayçiçek yağının oksidasyon kararlılığını artırarak raf ömrünü uzatmaktadır. Bu amaçla yağlara oksidasyon stabilitesi açısından belirli oranlarda retinol palmitat eklenebilir. Ayrıca yağın içindeki vitaminlerin etkinliğinin kaybolmaması için yağları yüksek ısıdan korumak, yağın oksidasyon kararlılığında artış sağlayacaktır.

**KAYNAKLAR**

**Anonim.** [http://www.danoneenstitusu.org.tr/pdf/yeni\\_dogan\\_omega3.pdf](http://www.danoneenstitusu.org.tr/pdf/yeni_dogan_omega3.pdf). Erişim tarihi: 10.01.2015.

**Çakmakçı S.** Yağ Asitlerinin Sağlık ve Beslenme Üzerine Etkileri. 2012; 5(2): 133–137.

**Çakmakçı S, Gökalp H. Y.** Gıdalarda Kıscaca Oksidasyon; Antioksidantlar ve Gıda Sanayinde Kullanımları. Atacürk Üniversitesi Zir. Fak. Der.1992; 23(2): 174–192.

**Çalikoğlu E,** Fındıkların uçucu yağ içeren yenilebilir protein filmlerle kaplanmasının depolama sırasındaki oksidatif stabilite ve duysal kalite üzerine etkisi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi,2008.

**Çalışkan T,** Rafinasyon işlemlerinin, bitkisel yağlarda izomeri oluşumu ve oksidatif stabilitesi üzerine etkisi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi,2008.

**Dıraman H, Hışıl Y.** Bazı Bitkisel (Zeytin, Fındık Ve Karışım) Yağlara Baharat İlavesinin Oksidatif Stabilite Ve Yağ Asitleri Bileşenleri Üzerine Etkisi.Gıda 2009; 7: 1–7.

**Duru S, Bozdoğan K. D.,** Bitkisel Yağlarda Oleik Asit Miktarının Arttırılması Ve Yağ Kalitesi Üzerine Etkileri. The Journal of Food, 2014; 39: 1–7.

**Echarte M. M., Puntel L. A., Aguirrezabal L.** Assessment of the Critical Period for the Effect of Intercepted Solar Radiation on

Sunflower Oil Fatty Acid Composition. Field Crops Research 2013; 149: 213–22.

**Engelking L. R.** Chapter 44 – Vitamin A. Textbook of Veterinary Physiological Chemistry (Third Edition): 2015; 282–87.

**Eseceli H, Değirmencioğlu A, Kahraman R.** Omega Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığı Yönünden Önemi. 2006; (2): 403–6.

**Karaca E, Aytaç S.** Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler. OMÜ Zir. Fak. Dergisi 2007; 22(1): 123–31.

**Kıralan M, Bayrak A.** Bitkisel Yağların Stabilizasyonunda Doğal Antioksidanların Rolü. Gıda 2005; 30(4): 247–54.

**Onurlubaş E, Kızılaslan H.** Türkiye’de Bitkisel Yağ Sanayindeki Gelişmeler ve Geleceğe Yönelik Beklentiler. 2007.

**Penniston K. L, Sherry A T.** The Acute and Chronic Toxic Effects of Vitamin A. American Society for Clinical Nutrition 2006; 83(2): 191–201.

**Roman Olesea et al.** Oxidative Reactivity of Unsaturated Fatty Acids from Sunflower, High Oleic Sunflower and Rapeseed Oils Subjected to Heat Treatment, under Controlled Conditions. LWT - Food Science and Technology 2013; 52(1): 49–59.

**Şimşek A.** Kızartma Yağlarının Kararlılığı ve Termal Yöntemler İle Kalitesinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; 2008.

**Tanumihardjo S. A.** Vitamin A: Biomarkers of Nutrition for Development. The American Journal Of Clinical Nutrition 2011; 94(2): 658S – 665S.

**Tosun M.** Bitkisel ve Sıvı Yağlar Sektör Araştırması, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. 2003.

**Trifiletti R.R.** “Vitamin A.” Encyclopedia of the Neurological Sciences (Second Edition): 2014; 717–18.