

Soğuk Pres Ayçiçeği Yağının Farklı Depolama Koşullarındaki Oksidatif Stabilitesi

S. Sezer Kıralan¹, Mustafa Kıralan²¹Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Sakarya²Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bolu

Geliş Tarihi (Received): 30.01.2017, Kabul Tarihi (Accepted): 15.06.2017

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): sezertrhn@gmail.com (S.S. Kıralan)

☎ 0 264 295 55 85 📠 0 264 295 56 01

ÖZ

Soğuk pres ayçiçeği yağı termal ve fotooksidasyona tabi tutulmuştur. Bu koşullar altında oksidasyonun izlenmesinde peroksit değeri (PD) ve konjuge dien değeri (K_{232}) kullanılmıştır. Bu klasik oksidasyon testleri yanında, termal ve fotooksidasyon süresince yağlardaki uçucu oksidasyon bileşenleri verileri tepe boşluğu-katı faz mikro-ekstraksiyon (HS-SPME) ve gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) yöntemi kullanılarak toplanmıştır. 60°C sıcaklıkta termal oksidasyon koşullarında depolama sonunda, PD ve K_{232} değerleri sırası ile 79.68 meq O_2/kg ve 20.03'e kadar arttığı bulunmuştur. Termal oksidasyon süresince 6 uçucu oksidasyon bileşeni (hekzenal, 2-hekzenal, 2-heptenal, E-2-oktenal, E,Z-2,4-dekadienal ve E,E-2,4-dekadienal) belirlenmiştir. Fotooksidasyon sonunda, PD ve K_{232} değerleri sırası ile 116.97 meq O_2/kg ve 22.53 olarak tespit edilmiştir. Fotooksidasyon koşulları süresince belirlenen tek uçucu oksidasyon bileşeni hekzenal da en azından diğer bulgular ile aynı derece önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçeği yağı, Soğuk pres yağı, Termal oksidasyon, Foto-oksidasyon

Oxidative Stability of Cold Pressed Sunflower Oil under Different Storage Conditions

ABSTRACT

Cold pressed sunflower oil was exposed to thermal and photooxidation, and under these conditions, the values of peroxide (PV) and conjugated diene (K_{232}) were used to follow lipid oxidation. In addition to the classical oxidation tests, the data of volatile oxidation compounds in the oils throughout the thermal and photooxidation were collected by employing HS-SPME (headspace–solid phase microextraction) coupled with GC-MS (gas chromatography–mass spectrometry). Under the thermal oxidation conditions at 60°C, the values of PV and K_{232} increased up to 79.68 meq O_2/kg and 20.03 at the end of storage, respectively. Six volatile compounds (hexanal, 2-hexenal, 2-heptenal, E-2-octenal, E, Z-2,4-decadienal and E,E-2,4-decadienal) were determined during the thermal oxidation. At the end of photooxidation conditions, PV and K_{232} values of oils were detected as 116.97 meq O_2/kg and 22.53, respectively. It is at least equally important as the other findings that the hexanal was only detected volatile oxidation compound under photooxidation conditions.

Keywords: Sunflower oil, Cold pressed oil, Thermal oxidation, Photooxidation

GİRİŞ

Dünyada bitkisel ham yağ üretiminin büyük bir kısmı (%98'den fazlası) çözücü ekstraksiyonu ile elde

edilmektedir. Çok az da olsa yağlı tohumlardan ve zeytinden herhangi bir çözücü kullanılmadan pres yöntemi ile yağ üretilmektedir [1]. Ekstraksiyon sonunda çözücünün geri kazanılması sırasında geri

kazanılmayan çözücü buharlarının havaya karışması çevreyi olumsuz etkilemektedir. Bunun yanı sıra son üründe kalan çözücü kalıntıları da çeşitli problemlere yol açabilmektedir [2].

Tüketicilerin gıda güvenliği açısından güvenilir olan ürünleri tercih etmesinden dolayı son yıllarda "üretimde yeşil yaklaşımlar" olarak ifade edilen bir kavram türemiştir. Bu kavram, güvenilir, ekonomik ve çevre dostu terimlerini kapsamaktadır. Bu ürünler, piyasaya bu özellikleri vurgulanarak sunulmakta ve gün geçtikçe pazar paylarını artırmaktadırlar. Soğuk pres yağlar da bu yeşil teknoloji kullanılarak üretilmektedir. Bu yağlar oldukça kıymetli yağlardır [2, 3].

ABD Tarım Bakanlığı (USDA) verilerine göre, dünyada bitkisel ham yağ üretimi 2015/2016 döneminde yaklaşık 178 milyon ton olarak bildirilmiştir. Ham yağ üretiminin büyük kısmını (61.72 milyon ton) palm yağı oluşturmaktadır. Bunu 52.01 milyon ton ile soya yağı, 26.38 milyon ton ile kanola yağı ve 15.08 milyon ton ile ayçiçeği yağı arzı oluşturmuştur[4].

Ayçiçeği dünyada olduğu gibi Türkiye için de önemli yağlı tohumlardan biridir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'nin 2015 yılı verilerine göre Türkiye'de 1.5 milyon ton yağlık ayçiçeği tohumu üretilmiştir [5]. Diğer taraftan Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği'nin 2014 yılı verilerine göre, yaklaşık 1.5 milyon ton ham ayçiçeği yağı arzı oluşmuştur. Arz edilen yağların 742 bin tonu iç tüketimde kullanılmıştır. Toplam yaklaşık 2.8 milyon ton yağ tüketimi olan Türkiye'de bahsi geçen rakam ile ayçiçeği yağı bitkisel yağlar içerisinde önemli bir kaynak olarak gösterilmektedir [6].

Lipit oksidasyonu, bitkisel yağların raf ömrünün kısılmasında önemli bozulma etmenlerinden biridir. Bitkisel yağların oksidasyonunda; yağ asitleri bileşimi, antioksidan ve prooksidan etki gösteren minör bileşenlerin miktarı, ayrıca depolama koşulları gibi birçok faktör etkili rol oynamaktadır [7]. Depolama koşullarında en önemli unsur oksijendir, ambalaj tepe boşluğu miktarı, kullanılan ambalaj materyalinin özellikleri, özellikle meyve ham yağlarında lipoksigenaz enziminin varlığı oksidasyonda önemli faktörlerdir. Bitkisel yağların bozulmalarda özellikle bu iki faktör etkili olmaktadır.

Lipit oksidasyonunun verdiği zararlardan en önemlisi yağlarda kanserojen bileşiklerin oluşması ve aynı zamanda duyuşal özelliklerin bozulmasıdır. Oksidasyon sonucunda oksidasyonun derecesine göre birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri meydana gelir. Birincil oksidasyon ürünlerinden olan hidroperoksitler renksiz tatsız ve kokusuz bileşiklerdir ve stabil değildirlir. Ancak hidroperoksitlerin parçalanması sonucu oluşan ikincil oksidasyon ürünleri toksiktir ve yağda arzu edilmeyen tat ve kokuya neden olurlar. Yağların oksidasyonun ilerlemesine bağlı olarak değişik parçalanma ürünleri ortaya çıkmakta ve bu bileşenler çok düşük miktarda bulunsalar bile istenmeyen aroma oluşumuna neden olabilmektedir [8].

Ayçiçeği yağının yağ asitleri bileşiminin büyük bir kısmını çoklu doymamış yağ asitleri, özellikle linoleik

asit oluşturmaktadır. Çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyona karşı hassas olması, ayçiçeği yağının da oksidasyona karşı duyarlı olmasına neden olur [9]. Literatür çalışmaları ele alındığında özellikle rafine ayçiçeği yağı üzerine çeşitli çalışmaların yapıldığı görülmektedir [10-12]. Buna karşın soğuk pres yöntemi ile üretilen yağlar özellikle ayçiçeği yağı [13] üzerine sınırlı sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür.

Bu çalışmada, yeşil üretim yaklaşımı kapsamında değerlendirilen soğuk pres yöntemi ile üretilen ayçiçeği yağı kullanılmış, ısı ve ışık etkisi altında oksidasyon gerçekleşen yağ örneklerinde, peroksit değeri ve özgül soğurma değerlerindeki değişim incelenmiştir. Bunun yanında oksidasyon sırasında oluşan uçucu bileşenlerdeki değişim de HS-SPME (Tepe Boşluğu-Katı Faz Mikro-ekstraksiyon)/GC-MS (Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre) sistemi ile belirlenmiştir.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Materyal olarak soğuk pres ayçiçeği yağı, (Esenyurt, İstanbul) sadece soğuk pres yağ üretimi yapan yerel bir firmadan temin edilmiştir. Yağ örneği analiz edilinceye kadar yaklaşık -18°C'da saklanmıştır.

Metot

Peroksit Değeri

Peroksit değeri, AOCS Official Method Cd8-53'e [14] göre belirlenmiştir. Sonuçlar, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijenin mili eşdeğer oksijen cinsinden hesaplanarak verilmiştir (meq O₂/kg). Analizler iki paralel halinde yapılmıştır.

Konjuge Dien Değeri

Konjuge dien (K₂₃₂) değeri, AOCS Ch5-91'e [14] göre yapılmıştır. Örneklerde absorban ölçümü 232 nm'de Hitachi U-2800A UV/VIS spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Analizler iki paralel halinde yapılmıştır.

Uçucu Oksidasyon Ürünlerinin Belirlenmesi

Uçucu oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde Kıralan ve ark. [15]'un bildirdiği yöntem kullanılmıştır. GC/MS analizleri yapılan bileşenlerin kütle spektrumları, standartlar sisteme enjekte edilerek hem alıkonma süreleri hem de kütle spektrumlarından yararlanılarak tanımlama yapılmıştır. Ayrıca Wiley ve NIST kütüphanelerindeki bilgiler ile karşılaştırma yapılarak teşhisler yapılmıştır. Bununla beraber alifatik hidrokarbon standart maddeleri (C₈-C₂₀) verilerek Kovats indeks (KI) değerleri hesaplanmış ve bu da tanımlamada ayrıca kullanılmıştır. Analizler iki paralel halinde yapılmıştır.

Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri Termal Oksidasyon

Termal oksidasyonda fırın testi (Schaal Oven testi) kullanılmıştır. Yağların her birinden yaklaşık 3 g örnek alınarak kahverengi küçük şişelere (tepe boşluğu vialleri) konulmuş ve ağızları hava almayacak şekilde kapatılmıştır (Her depolama süresi için ayrı ayrı şişelere örnek alınmıştır). Örnekler, etüvde 60°C'da 6 gün tutulmuştur [16].

Örneklerin oksidasyon seviyelerinin tespitinde, peroksit değeri ve özgül soğurma değeri değişimleri takip edilmiştir. Depolama süresince ayrıca uçucu oksidasyon ürünleri de belirlenmiştir.

Fotooksidasyon

Fotooksidasyon için ışık kabini (Test 742, Türkiye) kullanılmıştır. Yağların her birinden yaklaşık 3 g örnek alınarak şeffaf küçük şişelere (tepe boşluğu vialleri) konulmuş ve ağızları hava almayacak şekilde kapatılmıştır (Her depolama süresi için ayrı ayrı şişelere örnek alınmıştır). Örnekler ışık kabininde oda koşullarında 3000 lüks şiddetinde beyaz ışık altında (ışık

kaynağı ile örnek şişeleri arasındaki mesafe 25 cm olacak şekilde) 6 gün süre oksidasyona bırakılmıştır [16]. Depolama süresince oksidasyon parametreleri olarak peroksit değeri ve özgül soğurma değerleri ile izlenmiştir. Bunun yanında oluşan uçucu oksidasyon ürünleri de belirlenmiştir.

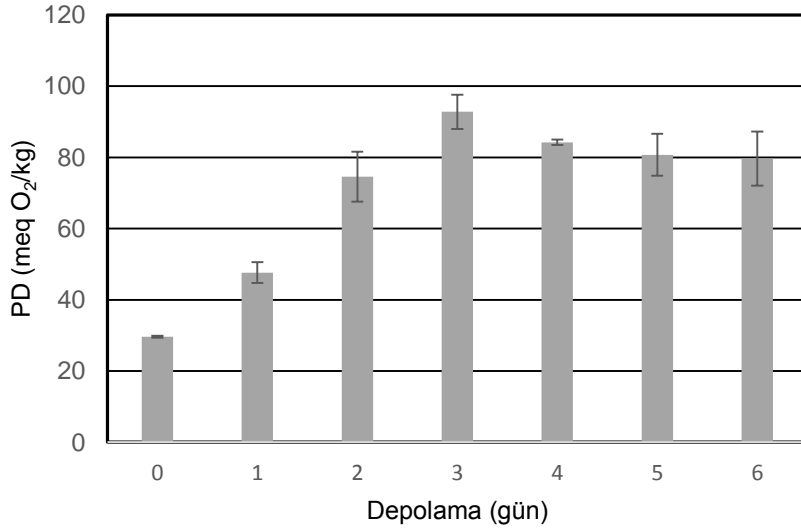
İstatistiksel Analiz

Elde edilen sonuçlar, SPSS paket programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmeye tabi tutulmuştur. Varyans analizi tekniği ile (ANOVA) grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiştir ($p < 0.05$).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Termal Oksidasyon Süresince Değişimler

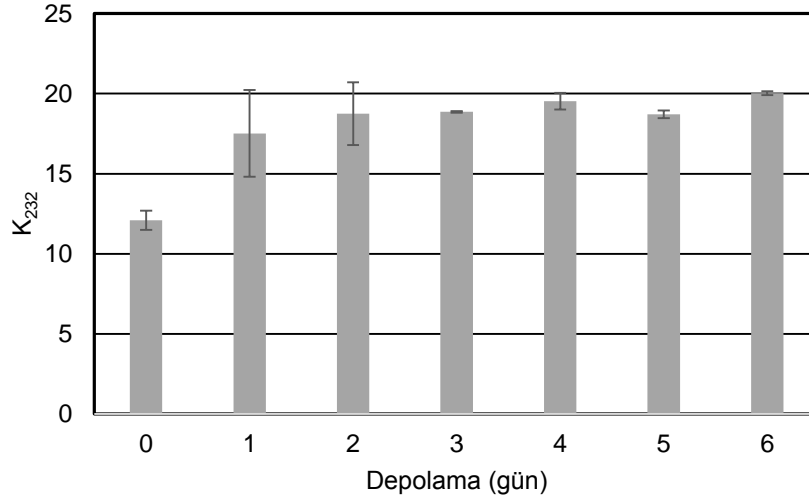
Peroksit değeri depolamanın başlangıcında 29.58 meq O_2/kg değerinden 6 gün sonunda 79.68 meq O_2/kg değerine ulaşmıştır (Şekil 1). Peroksit değeri 3. güne kadar sürekli bir artış sergilemiştir ve en yüksek peroksit değeri (92.79 meq O_2/kg) bu günde tespit edilmiştir. Yağ örneklerinin peroksit değerleri 3. günden sonra ise kısmen bir azalma göstermiştir.



Şekil 1. 60°C'da depolamada yağ örneklerinin peroksit değerlerindeki değişim

Termal oksidasyon süresince konjuge dien (K_{232}) değerlerindeki değişim Şekil 2'de gösterilmiştir. K_{232} değeri başlangıçta 12.09 iken 6 günlük depolama sonunda 20.03 değerine ulaşmıştır. K_{232} değeri örneklerde depolamanın başlangıcından itibaren bir artış sergilemiş ve depolama süresince dalgalanmalar gösterse de genel bir artış belirlenmiştir.

İtalya'da yetiştirilen ayçiçeği tohumlarından soğuk presleme ile elde edilen yağlarında peroksit değeri 8.9 meq O_2/kg ve K_{232} değeri 2.11 olarak bildirilmiştir [17]. Yine İtalya'da yerel marketlerde satılan 13 adet soğuk pres ayçiçeği yağında peroksit değeri 2.76-22.00 meq O_2/kg aralığında değiştiği bildirilmiştir [18]. Makedonya'da yetiştirilen ayçiçeği tohumlarının soğuk presle yağa işlendiği çalışmada peroksit değeri 2.6 meq O_2/kg ve K_{232} değeri 2.42 olarak tespit edilmiştir [19].



Şekil 2. 60°C'da depolamada yağ örneklerinin konjuge dien değerlerindeki değişim

Çalışmada kullanılan soğuk pres ayçiçeği yağının gerek peroksit değeri gerekse de K_{232} değerleri, De Leonardis ve ark. [17], Bendini ve ark. [18] ve Kostadinović Veličkowska ve ark. [19]'un bildirdiği değerlere kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur. Firmadan elde edilen bilgiye göre elde edilen tohumlar Ukrayna menşelidir. Elde edilen tohumların kabukları çıkartılarak Türkiye'ye getirilmiştir. Ayçiçeği yağlarında peroksit değerlerinin yüksek olmasının nedenini uzun bir süre kabuksuz olarak yolculuk geçirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada ileri derecede bozulma ürünlerinden oluşan uçucu bileşenlerin incelenmesi amaçlandığından peroksit değeri yüksek olan bir örneğin kullanılması çalışma açısından faydalı görülmüştür.

Rafine ayçiçeği yağının kullanıldığı bir termal oksidasyon çalışmasında, örnekler 25 g alınarak 380 mL'lik cam şişelere konulmuş ve 60°C'da şişelerin ağzı alüminyum folyo ile kapalı halde depolamaya bırakılmıştır. Yağ örneğinde başlangıç dien değeri 0.042'den 25 günlük depolama sonunda 1.064 değerine erişmiştir [10]. Suja ve ark. [11] yaptıkları çalışmada, rafine ayçiçeği yağının 60°C'da başlangıçta peroksit değeri 1.5 meq O_2/kg 'dan depolama sonunda (15. günde) 84.9 meq O_2/kg 'a kadar artış göstermiştir. Aynı şartlar altında dien değeri başlangıçta 4.4 değerinden 15 günlük depolama sonunda 13.9 değerine kadar artış göstermiştir. Zhang ve ark. [12] yaptıkları çalışmada, rafine edilmiş ayçiçeği yağı 250 mL'lik kahverengi şişelerde 60°C'da inkübatörde 21 gün depolanmış ve depolama sonunda peroksit değeri 272 meq O_2/kg değerine eriştiği görülmüştür. Yapılan diğer bir çalışmada ise soğuk pres ayçiçeği yağı renksiz cam şişelerin yaklaşık $\frac{3}{4}$ 'ünü dolduracak şekilde ve ağızları kapalı 63°C'da etüvde 20 gün termal oksidasyona bırakılmıştır. Depolamanın 4. gününde peroksit değeri en yüksek değere ulaşmış (yaklaşık 35 meq O_2/kg) ve depolama sonuna kadar bu değer yakın değerler sergilemiştir [13].

Abdalla ve Roozen [10], Suja ve ark. [11], Zhang ve ark. [12] ve Wroniak ve ark. [13]'nin çalışmalarında bildirdikleri sonuçlar ile çalışmamızda elde edilen veriler arasında farklılıklar gözlenmiştir. Wroniak ve ark. [13]'nin araştırması dışında çalışmalarda rafine ayçiçeği yağı kullanılmıştır. Bunun yanında her denemede seçilen sıcaklıklar benzer olmasına karşın alınan örnek miktarları farklılık göstermektedir. Bu nedenlerden dolayıdır ki literatür ile yapılan bu çalışmada yer alan örneklerin sonuçları arasında farklılıklar gözlenmiştir.

Depolama süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Depolama süresince 6 uçucu oksidasyon ürünü belirlenmiştir. Hekzanal, depolamanın başlangıcından itibaren oluşmuştur ve oksidasyon süresince artış sergilemiştir. Depolamanın son gününde hekzanal 116.13×10^6 AU (Arbitrary Unit) alan taramıştır. 2-heptenal ve E-2-oktenal depolamanın ikinci gününde, 2-hekzanal ise üçüncü gününde tespit edilen oksidasyon ürünleri olmuştur. E,Z-2,4-dekadienal ve E,E-2,4-dekadienal ise depolamanın daha ileri dönemlerinde tespit edilmiştir.

Çin'de yerel marketten temin edilen iki ayçiçeği yağının uçucu bileşiminde hekzanal (6.78 ve 18.19×10^6 AU pik alanı), E-2-heptenal (sadece 1 örnekte 1.80×10^6 AU pik alanı), (E)-2-oktenal (2.95 ve 13.20×10^6 AU pik alanı) ve E,E-2,4-dekadienal (5.79 ve 4.50×10^6 AU pik alanı) belirlenmiştir [20]. İspanya'da yerel marketten satın alınan 2 rafine ayçiçeği yağında hekzanal 1.16 ve 1.66×10^6 AU pik alanı taramıştır [21]. Makedonya'da ayçiçeği tohumları 40-50°C'da ön ısıtma uyguladıktan sonra presle yağa işlenmiş ve uçucu bileşenleri belirlenmiştir. Farklı bileşen gruplarının belirlendiği çalışmada aldehitler içerisinde en fazla hekzanal belirlenmiştir (15.65×10^6 AU pik alanı) [22].

Tablo 1. 60°C'da depolamada yağ örneklerinden oluşan uçucu oksidasyon ürünleri ($\times 10^6$ AU)

Depolama süresi (gün)	Bileşenler					
	Hekzanal (838)*	2-hekzenal (906)	2-heptenal (1012)	E-2-oktenal (1117)	E,Z-2,4-dekadienal (1368)	E,E-2,4-dekadienal (1394)
0	11.06±0.07e**	TE***	TE	TE	TE	TE
1	16.52±1.37e	TE	TE	TE	TE	TE
2	41.73±7.47d	TE	6.58±1.80d	0.64±0.04c	TE	TE
3	50.76±4.72d	0.91±0.16d	8.49±0.41cd	1.02±0.17bc	TE	TE
4	76.51±1.97c	1.56±0.16c	12.13±1.87c	2.10±0.03b	TE	TE
5	101.76±0.17b	2.49±0.28b	18.81±2.72b	4.83±0.87a	0.38±0.03	0.44±0.06
6	116.13±5.69a	3.55±0.38a	24.80±3.64a	5.37±1.00a	0.63±0.25	0.89±0.40

*Bileşenlerin KI değerleri parantez içerisinde verilmiştir. **Ortalama±standart sapma. Aynı sütun içinde farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir ($p<0.05$). ***TE: Tespit edilememiştir.

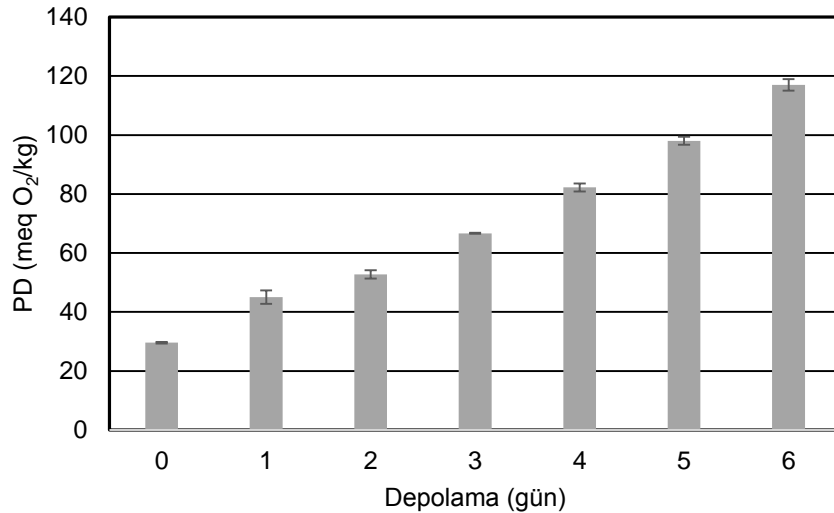
İspanya'da yerel bir firmadan satın alınan ayçiçeği yağı petri kaplarına 10 g olarak ilave edilerek 70°C'da oksidasyona bırakılmıştır. Yağlarda 8 gün depolama sonunda uçucu oksidasyon ürünlerinden hekzanal 16.507×10^6 AU pik alanı, E-2-hekzenal 0.147×10^6 AU pik alanı, E-2-heptenal 2.078×10^6 AU pik alanı, E-2-oktenal 2.865×10^6 AU pik alanı ve E,E-2,4-dekadienal 25.631×10^6 AU pik alanına ulaşmıştır [23]. Almanya'dan bir firmadan temin edilen ayçiçeği yağı örnekleri 100 mL'lik kahverengi cam şişelere ilave edilerek 80°C'da depolanmıştır. Örneklerde başlangıçta hekzanal 0.227×10^6 AU pik alanı belirlenmiş, 9 günlük depolama sonunda hekzanal 9.189×10^6 AU pik alanına kadar artış göstermiş ve bunun yanında depolama ile E-2-hekzenal (1.876×10^6 AU pik alanı), E-2-heptenal (14.456×10^6 AU pik alanı), E-2-oktenal (1.363×10^6 AU pik alanı), E,Z-2,4-dekadienal (0.104×10^6 AU pik alanı) ve E,E-2,4-dekadienal (0.288×10^3 AU pik alanı) belirlenen uçucu oksidasyon ürünlerindedir [24].

Çalışmada materyal olarak kullanılan soğuk pres ayçiçeği yağında başlangıçta belirlenen uçucu bileşen

hekzanaldır. Soğuk pres ayçiçeği yağının hekzanal içeriği Mildner-Szkudlarz ve ark. [20] ve Ivanova-Petropulos ve ark. [22]'nin bildirdiği değerlere benzer iken, Uriarte ve ark.[21]'nin bildirdiği değerden daha düşük bulunmuştur. Bu farklılığın üretilen ayçiçeği tohumları menşeinin farklı olmasından ve üretim prosesindeki farklılıktan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yapılan çalışmada oksidasyon sonucunda oluşan bileşenlerin taradığı alanlar Guillén ve ark. [23] ve Petersen ve ark. [24]'nin oksidasyon çalışmalarında bildirdiği verilerden farklılıklar göstermesinin nedeni denemelerde kullanılan sıcaklık farklılıklarından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Fotooksidasyon Süresince Değişimler

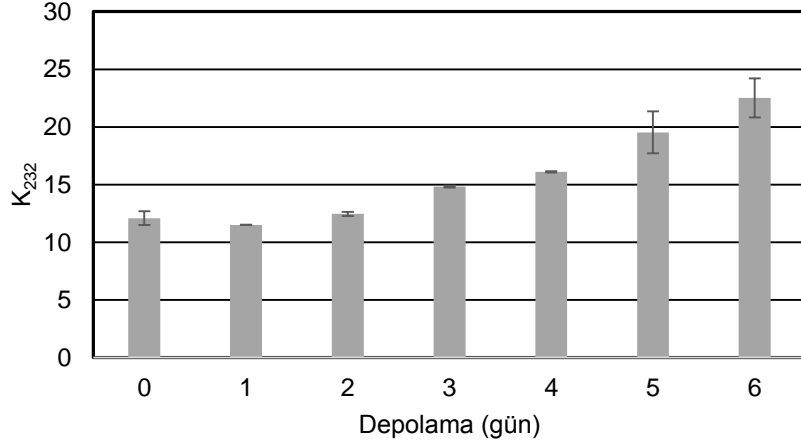
Işık altında yapılan fotooksidasyon sürecindeki peroksit değerindeki değişimler Şekil 3'de gösterilmiştir. Başlangıçta 29.58 meq O_2/kg olan peroksit değeri, depolama süresince artarak 6 gün sonunda 116.97 meq O_2/kg değerine erişmiştir.



Şekil 3. Işık altında depolamada yağ örneklerinin peroksit değerlerindeki değişim

Işık altında depolanan örneklerin K_{232} değerlerindeki değişim Şekil 4'de gösterilmiştir. Depolama süresince K_{232} değerlerinde artışlar sergilenmiş ve başlangıçta

12.09 olan değer depolama süresi olarak belirlenen 6. günde 22.53 değerine ulaşmıştır.



Şekil 4. Işık altında depolamada yağ örneklerinin konjuge dien değerlerindeki değişim

Küçük ve Caner [25]'in yaptığı çalışmada PET (polietilen tereftalat) ve cam şişelerde floresan ışık altında ayçiçeği yağlarında 9 ay depolama sonunda peroksit değeri, başlangıçta 0.230 meq O₂/kg'dan PET şişe örneklerinde 14.85 meq O₂/kg ve cam şişelerde ise 10.60 meq O₂/kg'a ulaşmıştır. Al-Dalain ve ark. [26] yaptığı çalışmada, ayçiçeği yağı şeffaf cam şişe içinde oda koşullarında gün ışığına tabi tutulmuş, peroksit değerleri ve konjuge dien değerleri ile oksidasyon izlenmiş, peroksit değeri 0.750 meq O₂/kg'dan 8 haftalık depolama sonunda yaklaşık 3 meq O₂/kg değerinin üzerine çıkmıştır. Konjuge dien değeri ise başlangıçta 1.3 değerinde iken depolama sonunda yaklaşık 5.0 değerine ulaşmıştır. Ahmed ve ark. [27] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise gün ışığında depolanan ayçiçeği yağında peroksit değeri başlangıçta 5.32 meq O₂/kg iken, 5 hafta depolama sonunda 110.54 meq O₂/kg değerine erişmiştir.

Manzocco ve ark. [28] yaptıkları çalışmada, ayçiçeği yağından 3 g örnek alınarak 10 mL'lik şeffaf viallere konulmuştur. Bu viallerden bir tanesi karanlıkta tutulmuş diğerleri ise 600, 1400, 2000, 2700, 5300 ve 8000 lüks ışık şiddetlerine tabi tutulmuştur. Yağ örneğinin başlangıç değeri yaklaşık 5 meq O₂/kg iken 2 gün sonunda 2700, 5300 ve 8000 lüks ışık şiddetlerine tabi tutulan örneklerde peroksit değeri sırası ile yaklaşık 28, 30 ve 35 meq O₂/kg'a erişmiştir. 4 günlük depolanmanın sonunda ise 1400 ve 2000 lüks ışık şiddetlerine tabi tutulan örneklerde peroksit değeri yaklaşık 32 meq O₂/kg değerine, 600 lüks ışık şiddetlerine tabi tutulan örneklerde ise yaklaşık 25 meq O₂/kg değerine ulaşmıştır.

Upadhyay ve Mishra [29] yaptıkları çalışmada ışık yoğunluğunun 600 lüks ve çalışma sıcaklığının 60°C (farklı bağıl nemlerin kullanıldığı) olduğu depolama çalışmasında ayçiçeği yağlarında peroksit değeri başlangıçta 1.33 meq O₂/kg'dan depolama sonunda yaklaşık 45 meq O₂/kg'a kadar ulaştığı bildirilmiştir. Elde edilen bulgularda peroksit değerinde Küçük ve Caner [25], Al-Dalain ve ark. [26], Manzocco ve ark. [28] ve Upadhyay ve Mishra [29]'nın bildirdiği değerlerden oldukça yüksek bulunmasına karşın Ahmed ve ark. [27]'nin bildirdiği değerlere benzer bulunmuştur.

Çalışmada yağ örneklerinin konjuge dien değerleri, Al-Dalain ve ark. [26]'nın bildirdiği değerlerden daha yüksek belirlenmiştir. Küçük ve Caner [25]'in çok fazla miktarda yağ ile çalışmasından dolayı, Al-Dalain ve ark. [26]'nın gün ışığından yararlanma miktarının düşük olabileceğinden, Manzocco ve ark. [28]'nin denemesinde hava boşluğunun daha az olmasından, Upadhyay ve Mishra [29]'nin düşük ışık yoğunluğu kullanılmasından dolayı elde edilen veriler ile literatür verileri arasında farklılıklar olabileceği düşünülmektedir. Işık altında oksidasyon sırasında sadece hekzanal oksidasyon ürünü olarak tespit edilmiştir. Ayçiçeği yağında başlangıçta hekzanal için 11.06 x10⁶ AU pik alanı belirlenirken, 6 gün depolama sonunda hekzanal için 19.34x10⁶ AU pik alanı taramıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Işık altında depolamada yağ örneklerinden oluşan uçucu oksidasyon ürünleri (x10⁶ AU)

Depolama süresi (gün)	Hekzanal (838)*
0	11.06±0.07d**
1	9.52±0.63d
2	11.49±0.11d
3	13.59±0.83c
4	17.98±1.76ab
5	16.94±0.77b
6	19.34±0.29a

*Bileşenin KI değeri parantez içerisinde verilmiştir.
**Ortalama±standart sapma. Aynı sütun içinde farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemlidir (p<0.05).

UV ışık altında ayçiçeği yağlarının fotooksidasyonu sırasında oluşan hekzanal/E-2-nonenal bileşenleri arasındaki oran incelenmiş ve bu oranın uzun bir süre sabit kaldığı ve 18 saatlik uygulama sonunda ise artış gösterdiği tespit edilmiştir. 24 saat sonunda ise bu oranının ani düşüş gösterdiği bildirilmiştir [30]. Işık altında depolama sırasında hekzanal oluşumu sınırlı düzeyde gerçekleşmiştir ve buna benzer eğilim Gromadzka ve ark. [30]'nın çalışmasına benzerlik göstermektedir.

SONUÇ

Soğuk pres ayçiçeği yağı oldukça kıymetli bir yağdır. Bu tür yağların ısıtma işlemi ve ışık altında oksidasyonu

sırasında peroksit değeri ve konjuge dien değerindeki değişimler yanında, uçucu oksidasyon ürünleri de belirgin değişimlere uğramaktadır. Yapılan çalışma ile ısıl işlem oksidasyonu sırasında peroksit ve konjuge dien değeri depolamanın başlangıcında hızlı bir şekilde yükselme eğilimi göstermiştir. Diğer taraftan oksidasyonun ilerlemesine bağlı olarak depolama sırasında 6 farklı uçucu oksidasyon ürününün (hekzenal, 2-hekzenal, 2-heptenal, E-2-oktenal, E,Z-2,4-dekadienal ve E,E-2,4-dekadienal) olduğu belirlenmiştir. Işık altında oksidasyon koşullarında ise peroksit değeri ve konjuge dien değeri zamana bağlı olarak artış göstermiştir. Bu oksidasyon koşullarında uçucu oksidasyon ürünü olarak sadece hekzenal tespit edilmiş ve depolama süresince ısıl işlem uygulanan örneklerle göre daha sınırlı artışlar gözlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü 2015.09.04.922 nolu "Bazı soğuk pres yağlarının farklı depolama koşullarında oksidasyon stabiliteilerinin araştırılması" başlıklı projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Gunstone, F., 2005. Vegetable oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edited by F. Shahidi, John Wiley and Sons Inc., New York, 217–218p.
- [2] Farr, W.E., Proctor, A., 2014. Green Vegetable Oil Processing: Revised First Edition. AOCS Press, Urbana, IL, USA, 302p.
- [3] Siger, A., Kaczmarek, A., Rudzińska, M., 2015. Antioxidant activity and phytochemical content of cold-pressed rapeseed oil obtained from roasted seeds. *European Journal of Lipid Science and Technology* 117(8): 1225-1237.
- [4] USDA, 2016. Vegetable Oils and Animal Fats. <https://www.ers.usda.gov/data-products/oil-crops-yearbook/oil-crops-yearbook/#>. Erişim tarihi: 25.12.2016.
- [5] TÜİK, 2016. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001. Erişim tarihi: 25.12.2016.
- [6] Büyükhelvacıgil, T., 2015. Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Bitkisel Yağlar Konferansı, 3 Eylül 2015, İstanbul, Türkiye.
- [7] Crapiste, G.H., Bredvan, M.I., Carelli, A.A., 1999. Oxidation of sunflower oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(12): 1437-1443.
- [8] Kochhar, S.P., 1996. Oxidative pathways to the formation of off-flavors. In: Food Taints and Off Flavors, Edited by M.J. Saxby, Blackie Academic and Professional/Springer, New York, 168-225p.
- [9] Jeleń, H.H., Obuchowska, M., Zawirska-Wojtasiak, R., Wasowicz, E., 2000. Headspace solid-phase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(6): 2360-2367.
- [10] Abdalla, A.E., Roozen, J.P., 1999. Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. *Food Chemistry* 64(3): 323-329.
- [11] Suja, K.P., Abraham, J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, A., Arumughan, C., 2004. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry* 84(3): 393-400.
- [12] Zhang, Y., Yang, L., Zu, Y., Chen, X., Wang, F., Liu, F., 2010. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. *Food Chemistry* 118(3): 656-662.
- [13] Wroniak, M., Florowska, A., Rękas, A., 2016. Effect of oil flushing with nitrogen on the quality and oxidative stability of cold-pressed rapeseed and sunflower oils. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria* 15(1): 79-87.
- [14] Anonymous. 2006. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Fourth Edition. Champaign, IL: AOCS Press, USA, Methods: Cd8-53 and Ch5-91.
- [15] Kıralan, M., Ozkan, G., Koyluoglu, F., Ugurlu, H. A., Bayrak, A., Kiritsakis, A., 2012. Effect of cultivation area and climatic conditions on volatiles of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 114(5): 552-557.
- [16] Özkan, G., Kıralan, M., Karacabey, E., Çalik, G., Özdemir, N., Tat, T., Bayrak, A., Ramadan, M.F., 2016. Effect of hazelnut roasting on the oil properties and stability under thermal and photooxidation. *European Food Research and Technology* 242(12): 2011-2019.
- [17] De Leonadis, A., Macciola, V., Di Rocco, A., 2003. Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83(6): 523-528.
- [18] Bendini, A., Barbieri, S., Valli, E., Buchecker, K., Canavari, M., Toschi, T. G., 2011. Quality evaluation of cold pressed sunflower oils by sensory and chemical analysis. *European Journal of Lipid Science and Technology* 113(11): 1375-1384.
- [19] Kostadinović Veličkovska, S., Brühl, L., Mitrev, S., Mirhosseini, H., Matthäus, B., 2015. Quality evaluation of cold-pressed edible oils from Macedonia. *European Journal of Lipid Science and Technology* 117(12): 2023-2035.
- [20] Mildner-Szkudlarz, S., Jeleń, H.H., Zawirska-Wojtasiak, R., Wąsowicz, E., 2003. Application of headspace—solid phase microextraction and multivariate analysis for plant oils differentiation. *Food Chemistry* 83(4): 515-522.
- [21] Uriarte, P.S., Goicoechea, E., Guillen, M.D., 2011. Volatile components of several virgin and refined oils differing in their botanical origin. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 91(10): 1871-1884.
- [22] Ivanova-Petropulos, V., Mitrev, S., Stafilov, T., Markova, N., Leitner, E., Lankmayr, E., Siegmund, B., 2015. Characterisation of traditional Macedonian edible oils by their fatty acid

- composition and their volatile compounds. *Food Research International* 77: 506-514.
- [23] Guillén, M.D., Cabo, N., Ibarra, M.L., Ruiz, A., 2005. Study of both sunflower oil and its headspace throughout the oxidation process. Occurrence in the headspace of toxic oxygenated aldehydes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(4): 1093-1101.
- [24] Petersen, K.D., Kleeberg, K.K., Jahreis, G., Fritsche, J., 2012. Assessment of the oxidative stability of conventional and high-oleic sunflower oil by means of solid-phase microextraction-gas chromatography. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 63(2): 160-169.
- [25] Kucuk, M., Caner, C., 2005. Effect of packaging materials and storage conditions on sunflower oil quality. *Journal of Food Lipids* 12(3): 222-231.
- [26] Al-Dalain, S.Y., Al-Fraihat, A.H., Al Kassabeh, E.T., 2011. Effect of aromatic plant essential oils on oxidative stability of sunflower oil during heating and storage. *Pakistan Journal of Nutrition* 10(9): 864-870.
- [27] Ahmed, T., Atta, S., Sohail, M., Khan, A.R., Akhter, S., 2011. Effect of fluorescent light on quality and stability of edible fats and oils. *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 33(2): 233-237.
- [28] Manzocco, L., Panozzo, A., Calligaris, S., 2012. Accelerated shelf life testing (ASLT) of oils by light and temperature exploitation. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 89(4): 577-583.
- [29] Upadhyay, R., Mishra, H.N., 2016. Effect of relative humidity and light conditions on the oxidative stability of sunflower oil blends stabilised with synthetic and natural antioxidants. *International Journal of Food Science & Technology* 51(2): 293-299.
- [30] Gromadzka, J., Wardencki, W., Pawłowicz, R., Muszyński, G., 2010. Photoinduced and thermal oxidation of rapeseed and sunflower oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 112(11): 1229-1235.
-