



Tereyağında Tiyobarbiturik Asit (TBA) Testi ile Lipid Oksidasyonunun Değerlendirilmesi

Alper Kürşat DEMİRKAYA^{1✉}

1. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Gıda İşleme Bölümü, Bilecik, Türkiye.

Özet: Yüksek konsantrasyonda doymamış yağ asitlerini içeren gıdalar lipid oksidasyonuna karşı oldukça hassastır. Lipid oksidasyonu, gıdaların renk, tat, aroma, tekstür ve besin değeri gibi kendine has özelliklerini kaybetmesine ve toksik bileşiklerin oluşumuna yol açar. Oksidasyon reaksiyonu serbest radikallerin zincirleme meydana getirdiği bir işlemdir. Bu zincirleme reaksiyon, foto-oksidatif olarak veya serbest radikallerin otokataliz mekanizması ile gerçekleşir. Uygun şartlarda muhafaza edilemeyen tereyağı, uzun süre depolanırsa lipid oksidasyonuna karşı duyarlılığı artar. Uzun süre depolanmış tereyağının oksidatif bozulması, Tiyobarbiturik Asit (TBA) testi ile belirlenir. Bu test lipid oksidasyonu düzeyini belirlemek için yaygın olarak kullanılan basit ve hızlı bir yöntemdir. Bu çalışmada, Bilecik piyasasından toplanmış 50 adet tereyağının oksidatif bozulma düzeyleri TBA testi kullanılarak belirlendi. Örneklerin TBA düzeyinin 0.078-0.236 µgMA/g arasında değiştiği ve ortalama TBA sayısının 0.145±0.038 µgMA/g olduğu tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Tereyağı, Lipid oksidasyonu, Tiyobarbiturik asit (TBA).

Evaluation of the Lipid Oxidation with Thiobarbituric Acid (TBA) Test in Butter

Abstract: Feed, containing a high concentration of unsaturated fatty acids, are quite sensitive to lipid oxidation. The oxidation causes loss of the specific properties of feed such as colour, flavour, aroma, texture and nutritional value and further leads to the formation of toxic compounds. Oxidative reactions are formed as a result of a chain reaction of free radicals. This chain reaction occurs as photo-oxidative or autocatalysis mechanism of free radicals. Tendency to the lipid oxidation increases during the storage of butter under inappropriate conditions for a long time. Oxidative degradation level of butters, stored for a long time, is determined by Thiobarbituric Acid (TBA) test. This test is a simple, fast and commonly used method in order to determine the level of lipid oxidation. In this study, the levels of oxidative degradation of 50 different butter samples collected from markets in Bilecik were determined by using TBA test. TBA levels of samples were found to be 0.078-0.236 µgMA/g, while the average value was calculated to be 0.145±0.038 µgMA/g.

Key words: Butter, Lipid oxidation, Thiobarbituric acid (TBA).

GİRİŞ

Oksidasyon doymamış yağ asitlerindeki çift bağlara ya da hidrokarbon zincirlerinde bulunan doymamış kısımların oksijen ile reaksiyona girmeleri sonucu peroksit ve hidroperoksitlerin meydana gelmesidir (Richardson ve Korycka-Dahl, 1983; Atamer, 1993; O'Connor ve O'Brien, 1995). Hidroperoksitler tatsız ve kokusuz bileşiklerdir (O'Connor ve O'Brien, 1995; Anonim, 2005). Ancak, hızlı bir şekilde dekompoze olarak aromatik karbonil bileşiklerini oluştururlar. Hidroperoksitlerin bu parçalanma ürünleri, doymuş ve doymamış aldehitler, doymamış ketonlar, doymuş ve doymamış hidrokarbonlar, malonaldehitler, doymuş ve doymamış alkollerdir (Fox, 1995). Serbest radikallerin otokatalitik reaksiyonu sonucu oluşan aldehit ve keton bileşikler, "okside" olarak tanımlanan birçok tat-aroma (depo, meyvemsi, acı balıgımsı yağımsı tat) bozuklukları ortaya çıkar ve raf ömründe azalmaya neden olmakta, ayrıca ileri düzeyde oksidasyon oluşumunda toksik bileşikler oluşmaktadır (Richardson ve Korycka-Dahl, 1983; Atamer ve ark., 1986; Fox ve ark., 2000; Collins ve ark., 2003; Anonim, 2005). Bu nedenle, lipid oksidasyonunu belirlemek amacıyla fiziksel (polarografi, infrared spektroskopisi, refraktometri, flüoresans ve konjugat dien metodu) ve kimyasal (peroksit değeri, kreis testi, total ve uçucu karbonil bileşiklerinin tespiti ve tiyobarbiturik asit testi) pek çok analitik yöntemler geliştirilmiştir (Fernandez ve ark., 1997). Tereyağlarında lipid oksidasyonunun derecesini belirlemede genelde peroksit değeri ve tiyobarbiturik asit (TBA) testinden yararlanılmaktadır (Foley ve ark., 1971; Varnam ve Sutherland, 2001; Bakırcı ve ark., 2002). Depolama süresince oksidasyonun ilerlemesiyle hidroperoksitler malonaldehitlere parçalanırlar ve dolayısıyla peroksit testi ile malonaldehitleri tespit etmek mümkün değildir. Özellikle, uzun süre depolanmış tereyağlarının oksidatif bozulmaları TBA testi ile belirlenmesi önerilmektedir (Atamer, 1993; Deeth ve Fitz-Gerald, 1995). TBA testi hızlı ve basit bir test olup, lipid oksidasyonu sonucu meydana

gelen sekonder aldehit olan malonaldehit (MA) ile TBA arasındaki reaksiyon sonucu meydana gelen kırmızı kromojenin absorbansının belirlendiği kolorimetrik bir tekniktir (Gutteridge, 1981). Bu araştırma Bilecik piyasasında tüketime sunulan tereyağlarının lipid oksidasyon düzeylerini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

MATERYAL ve METOT

Araştırmada, Bilecik ilinde mevcut satış yerlerinde tüketime sunulan 50 adet tereyağı numunesi, rutin satış prosedürüne ve ambalaj materyaline müdahale edilmeden tesadüfi örnekleme yöntemine göre temin edilip soğuk zincir altında laboratuara getirilmiş ve analizler tamamlanincaya kadar buzdolabı koşullarında (4 °C) muhafaza edilmiştir.

10 g tereyağı numunesi, 50 ml distile su ile 2 dakika maserasyona tabi tutulmuştur, daha sonra bir distilasyon balonuna 47.5 ml su ile yıkanarak aktarılmıştır. 2.5 ml 4 M HCl ilave edilerek distilasyon düzeneğine bağlanmış ve 10 dakika içerisinde 50 ml distilat toplanacak şekilde distilasyon yapılmıştır. Distilattan 5 ml alınarak bir tüpe aktarılmış ve üzerine 5 ml TBA çözeltisi (% 90'lık glasiyel asetik asit içinde) eklenmiş, kaynayan su banyosunda 35 dakika tutulmuştur. Bu süre sonunda, tüpler soğutulularak, absorbans değerleri 538 nm dalga boyunda spektrofotometrede standart çözeltiye karşı okunmuştur (Egan ve ark., 1981; Kristensen ve ark., 2001).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Yapılan araştırma sonucunda, incelenen tereyağı numunelerinin TBA sayılarının ortalama değerleri Tablo 1'de ve yüzde dağılımı ile frekans sayıları Şekil 1'de verilmiştir. Tereyağı numunelerindeki TBA sayısı 0.078-0.236 µgMA/g arasında değişmiş ve ortalama TBA sayısı 0.145±0.038 µgMA/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular, örneklerin tümünde TBA sayısı farklı

oranda tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalarda, bazı faktörlere bağlı olarak tereyağlarında TBA sayısında farklılık gösterdiği belirtilmiştir (Öztürk ve Çakmakçı, 2006; Özkanlı ve Kaya, 2007; Koyuncu, 2010; Altun ve ark., 2010). Oksidasyon üzerine çevre koşullarının (ışık, bakır kontaminasyonu, besleme rejimi vb.) etkisinin diğer faktörlere (antioksidan varlığı, doymamış yağ asitleri miktarı vb.) kıyasla çok daha önemli olduğu belirtilmektedir (Richardson ve Korycka-Dahl, 1983; O’Connor ve O’Brien, 1995). Değişik araştırmacıların bulguları ve araştırmada bulunan sonuçların farklı olması, tereyağı üretiminde farklı hammadde ve/veya üretim

tekniklerindeki farklılıklardan ve depolama şartlarından kaynaklandığı söylenebilir. Tereyağı standardında (Anonim, 1995) TBA sayısı ($\mu\text{gMA/g}$) ile ilgili bir sınırlama bulunmamaktadır. Depolama süresince oksidasyonun ilerlemesiyle hidroperoksitler malonaldehitlere parçalanmasından dolayı peroksit değerlerinde azalma görülür ve peroksit testi ile malonaldehitleri tespit etmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, oksidasyonun son aşamasında ortaya çıkan malonaldehit miktarının belirlenmesinde kullanılan tiyoobarbiturik asit (TBA) testi, tereyağlarının oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde önemli görülmektedir.

Tablo 1. Tereyağı numunelerinde tespit edilen TBA sayılarının değerleri.

Table 1. Numerical values of TBA detected in butter samples.

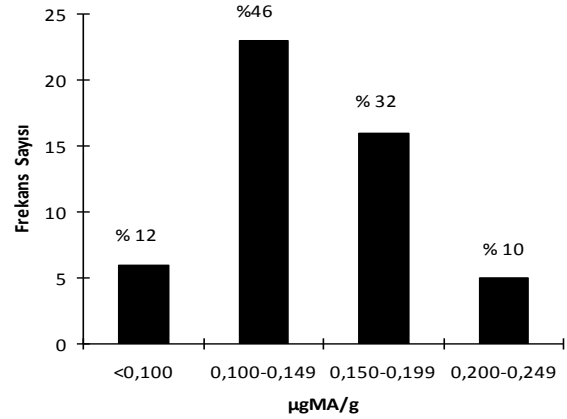
	N	En Küçük	En Büyük	Ortalama
TBA sayısı ($\mu\text{gMA/g}$)	50	0.078	0.236	0.145 \pm 0.038

Sonuç olarak, ürünün raf ömrünün uzatılması, her zaman standart kalitede ürün üretimi ve halk sağlığı açısından, üretimde oksidasyon riski dikkate alınarak gerekli tedbirlerin alınması önemlidir. Bunun da, üretimde iyi bir teknolojinin kullanımı, uygun şartlarda muhafaza ve bilinçli uygulamalarla mümkün olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Altun G., Andiç S., Tunçtürk Y., Çeçen A., Fındık O., 2010. Van piyasasından elde edilen tereyağlarının bazı özellikleri. Yazılı görüşme. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Van.

Anonim., 1995. TS 1331 Tereyağı Standardı. Türk Standartlar Enstitüsü. Necatibey Cad. No. 112, Bakanlıklar, Ankara.



Şekil 1. Tereyağı numunelerinde tespit edilen TBA sayılarının yüzde dağılımı ve frekans sayıları.

Figure 1. Proportional distribution and frequency numbers of TBA detected in butter samples.

Anonim., 2005. Off-Flavours in Foods. http://www.britanniafood.com/common/invite_17.htm. [Erişim: 27.09.2005].

Atamer M., Alpar N., Karahan AG., 1986. Süt ve süt ürünlerinde oksidasyon. Gıda Derg., 11, 231-233.

Atamer M., 1993. Tereyağı Teknolojisi. Ankara Üniversitesi Yayınları. Yayın No: 1313. Ankara, 90.

- Bakırcı İ., Çelik S., Özdemir Ö., 2002. The effects of commercial starter culture and storage temperature on the oxidative stability and diacetyl production in butter. *Int. J. Dairy Technol.*, 55, 177-181.
- Collins YF., McSweeney PLH., Wilkonson MG., 2003. Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge. *Int. Dairy J.*, 13, 841- 866.
- Deeth HC., Fitz-Geralds CH., 1995. Lypolytic Enzymes and Hydrolytic Rancidity in Milk an Milk Products: Advanced Dairy Chemistry. In *Lipids*, Vol. 2, 2th Ed., Ed., Fox PF., Chapman & Hall, UK.
- Egan H., Kirk RS., Sawyer R., 1981. Oils and Fats, Pearson's Chemical Analysis of Foods. Ed. Egan H., Churchill Livingstone, Edinburg. 534-539.
- Fernandez J., Perez-Alvarez JA., Fernandez-Lopez JA., 1997. Thiobarbituric acid test for monitoring lipid oxidation. *Food Chem.*, 59, 345-353.
- Foley J., O'Donovan D., Cooney C., 1971. Photocatalysed oxidation of butter. *J. Soc. Dairy Technol.*, 24, 38-44.
- Fox PF., 1995. Advance Dairy Chemistry, In "Lipids", Vol. 2, 2th Ed., Chapman and Hall, London. 443.
- Fox PF., Guinee TP., Cogan TM., McSweeney PLH., 2000. Fundamentals of Cheese Chemistry. Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland, 236-281.
- Gutteridge JMC., 1981. Thiobarbituric acid-reactivity following iron-dependent free-radical damage to amino acids and carbohydrates. *FEBS Letters*, 128, 343-346.
- Koyuncu M., 2010. Farklı muhafaza şartlarında tereyağının bazı niteliklerinde meydana gelen değişiklikler. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Van.
- Kristensen D., Hansen E., Arndal A., Trinderup RA., Skibsted LH., 2001. Influence of light and temperature on the colour and oxidative stability of processed cheese. *Int. Dairy J.*, 11, 837-843.
- O'Conner TP., O'Brien NM., 1995. Lipid Oxidation: Advanced Dairy Chemistry. In *Lipids*, Vol. 2, 2th Ed., Ed., Fox PF., Chapman & Hall, UK.
- Öztürk S., Çakmakçı S., 2006. The effect of antioxidants on butter in relation to storage temperature and duration. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108, 951-959.
- Özkanlı O., Kaya A., 2007. Storage stability of butter oils produced from sheep non-pasteurized and pasteurized milk. *Food Chem.*, 100, 1026-1031.
- Richardson T., Korycka-Dahl M., 1983. Lipid Oxidation: Developments in Dairy Chemistry-2, In "Lipids", Ed. Fox PF., Applied Science Publishers, London and Newyork. 430.
- Varnam AH., Sutherland JP., 2001. Milk and Milk Products- Technology, Chemistry amd Microbiology. Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland.