

**T.C.  
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**RAFİNE FINDIK YAĞININ TERMAL OKSİDASYON  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**RUKİYE SOLAK**

**BOLU, ARALIK - 2015**

**T.C.**  
**ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**RAFİNE FINDIK YAĞININ TERMAL OKSİDASYON**  
**KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**RUKİYE SOLAK**

**BOLU, ARALIK – 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Rukiye SOLAK tarafından hazırlanan "RAFİNE FINDIK YAĞININ TERMAL OKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması 18.12.2015 tarihinde Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

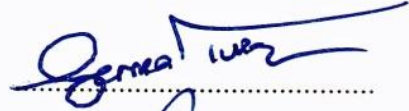
### Jüri Üyeleri

Danışman  
Doç. Dr. Semra TURAN

Üye  
Prof. Dr. Dilek SIVRI ÖZAY

Üye  
Doç. Dr. Mustafa KIRALAN

### İmza

  
.....  
  
.....  
  
.....

  
.....

Prof. Dr. Duran KARAKAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
  - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Rukiye SOLAK

## ÖZET

**RAFİNE FINDIK YAĞININ TERMAL OKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**RUKİYE SOLAK**  
**ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**  
**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. SEMRA TURAN)**  
**BOLU, ARALIK – 2015**

Bu çalışmada rafine fındık yağının 80 °C'den 180 °C'ye 20 °C'lik aralıklarla ısıtılması sırasında yağ asidi bileşimi, polimer trigliserit içeriği, tokoferol içeriği, peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, TOTOX değeri, indüksiyon periyodu ve rengindeki değişim incelenmiştir. Kinetik hesaplamalar peroksit sayısı, indüksiyon periyodu ve renk değerleri dışında 80-180 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır.  $\alpha$ -tokoferol miktarı, indüksiyon periyodu, peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, polimer trigliserit içeriği, *a*\* ve *b*\* renk değerleri ile 460 nm'deki absorbans değerlerindeki değişimin sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu saptanmıştır.

Rafine fındık yağının *p*-anisidin değeri ve polimer trigliserit içeriği için belirlenen hız sabitlerinin 80-160 °C arasında arttığı, peroksit sayısı için ise 80-140 °C arasında düştüğü bulunmuştur. *p*-anisidin değeri ve polimer trigliserit oluşumu için aktivasyon enerjileri 47.49 ve 52.65 kJ/mol, peroksit sayısı için ise 80-140 °C sıcaklık aralığında 29.95 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri ve polimer trigliserit içeriği için belirlenen  $Q_{10}$  değerleri ise 80-100 °C sıcaklık aralığında 0.91, 2.72 ve 2.37 olup, diğer sıcaklık aralıklarındaki değerlerden daha yüksek bulunmuştur.

Fındık yağının belirli bir sıcaklıkta bekleme süresinin artırılması C18:1/C16:0 oranlarında çok az değişime neden olurken, C18:2/C16:0 oranlarında düşme gözlenmiştir. Oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin toplamının göstergesi olan TOTOX değeri, oksidasyon süresi arttıkça doğrusal olarak artış göstermiştir ( $p < 0.05$ ). Oksidasyon süresi ve sıcaklığa bağlı olarak *b*\* değerinin artması, ısıtma işlemiyle yağın sarı renk şiddetinin arttığını göstermektedir.

Fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması  $\alpha$ -tokoferolün degradasyonuna neden olmuştur.  $\alpha$ -tokoferol miktarı belirli bir değerin altına düştüğünde  $\gamma$ -tokoferol de degradasyona uğramıştır.  $\alpha$ -tokoferol degradasyonuna ilişkin hız sabitleri 0.5099 ile 1.7222 mg.kg<sup>-1</sup>.saat<sup>-1</sup> arasında bulunmuştur. Fındık yağının indüksiyon periyodu ısıya maruz kaldığı süre arttıkça kısalmıştır. 80-120 °C'lerde sıcaklık arttıkça indüksiyon periyodu daha hızlı düşüş göstermiştir.

*p*-anisidin değeri ile polimer trigliserit içeriği ve *p*-anisidin değeri ile TOTOX değerleri arasında yüksek korelasyon olduğu saptanmıştır. Ayrıca oksidasyon parametreleri ile  $\alpha$ -tokoferol miktarı ve oksidasyon parametreleri ile indüksiyon periyodu değerleri arasında negatif korelasyon olduğu belirlenmiştir. *b*\* değerleri ile oksidasyon ürünleri arası korelasyon 120 °C dışında 0.9'un üzerinde olmuştur.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Rafine fındık yağı, tokoferol degradasyonu, polimer trigliserit içeriği, oksidasyon ürünleri

## ABSTRACT

INVESTIGATION OF THERMAL OXIDATION KINETICS OF REFINED  
HAZELNUT OIL  
MSC THESIS  
RUKİYE SOLAK  
ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND  
APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING  
(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. SEMRA TURAN)  
BOLU, DECEMBER 2015

In this study, the changes in fatty acid composition, polymer triglyceride content, tocopherol content, peroxide value, *p*-anisidine value, TOTOX value, induction period and the color of hazelnut oil during heating from 80 °C to 180 °C at 20 °C intervals were investigated. Kinetic calculations were carried out between 80°C-180°C except peroxide value, induction period and color values. It was determined that the changes in  $\alpha$ -tocopherol content, induction period, peroxide value, *p*-anisidine value, polymer triglyceride content,  $a^*$  and  $b^*$  color values and absorbance value at 460 nm were in accordance with zero-order reaction kinetics.

The rate constants determined for *p*-anisidine value and polymer triglyceride content of refined hazelnut oil increased between 80°C-160°C while the rate constants for peroxide value decreased between 80°C-140°C. The activation energy values for *p*-anisidine value and polymer triglyceride formation were 47.49 and 52.65 kJ/mol while the activation energy for peroxide value between 80°C-140°C was 29.95 kJ/mol. Values  $Q_{10}$  for peroxide, *p*-anisidine and polymer triglyceride content between 80°C - 100°C were 0.91, 2.72 and 2.37, respectively. These values were higher than those determined at other temperatures.

Increasing the resting time of hazelnut oil at a given temperature resulted in minimal change in the C18:1/C16:0 ratios whereas the C18:2/C16:0 ratios decreased. TOTOX value which is indicative of the sum of primary and secondary oxidation products increased directly proportional to the increase in oxidation time ( $p < 0.05$ ). The increase in  $b^*$  value depending on the oxidation time and temperature showed that the heating process intensified the yellow color of the oil.

Heating the hazelnut oil at different temperatures led to the degradation of  $\alpha$ -tocopherol. Further degradation of  $\gamma$ -tocopherol took place when  $\alpha$ -tocopherol decreased to a certain level. Rate constants for the degradation of  $\alpha$ -tocopherol were between 0.5099 and 1.7222 mg.kg<sup>-1</sup>.hour<sup>-1</sup>. The induction period of hazelnut oil decreased as the heat exposure time increased. The induction period showed a steady decline as the temperature increased between 80°C-120°C.

Strong correlations were determined between *p*-anisidine value and polymer triglyceride content and also *p*-anisidine and TOTOX values. Additionally, negative correlations were found between oxidation parameters and  $\alpha$ -tocopherol content, and oxidation parameters and induction period values. The correlation between  $b^*$  values and oxidation products were above 0.9 except at 120°C.

**KEYWORDS:** Refined hazelnut oil, degradation of tocopherol, polymer triglyceride content, oxidation products

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                        | v    |
| ABSTRACT.....                                                    | vi   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                | vii  |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                              | ix   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                             | xi   |
| KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ.....                               | xii  |
| TEŞEKKÜR.....                                                    | xiii |
| 1. GİRİŞ.....                                                    | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....                 | 3    |
| 2.1 Fındığın Bileşimi ve Kullanım Alanları.....                  | 3    |
| 2.2 Türkiye’de ve Dünya’da Fındık Üretimi .....                  | 4    |
| 2.3 Fındık Yağının Özellikleri .....                             | 4    |
| 2.4 Fındık Yağı Üretimi.....                                     | 6    |
| 2.5 Yağ Oksidasyonu .....                                        | 6    |
| 2.6 Tokoferoller.....                                            | 12   |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                       | 17   |
| 3.1 Materyal .....                                               | 17   |
| 3.2 Yöntem.....                                                  | 17   |
| 3.2.1 Fındık yağlarının farklı sıcaklıklardaki oksidasyonu ..... | 17   |
| 3.2.2 Alınan numunelerde gerçekleştirilen analizler .....        | 17   |
| 3.2.3. Analiz Metotları .....                                    | 18   |
| 3.2.3.1 Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi .....                 | 18   |
| 3.2.3.2 Tokoferol izomerlerinin HPLC ile belirlenmesi .....      | 18   |
| 3.2.3.3 Polimer trigliserit içeriğinin belirlenmesi .....        | 19   |
| 3.2.3.4 İndüksiyon periyodunun DSC ile belirlenmesi.....         | 20   |
| 3.2.3.5 Peroksit sayısının belirlenmesi .....                    | 20   |
| 3.2.3.6 <i>p</i> -Anisidin değerinin belirlenmesi .....          | 21   |
| 3.2.3.7 Toplam oksidasyon (TOTOX) değerinin belirlenmesi.....    | 21   |
| 3.2.3.8 İyot sayısının belirlenmesi .....                        | 21   |
| 3.2.3.9 Polar madde miktarının belirlenmesi .....                | 21   |
| 3.2.3.10 Serbest yağ asidi içeriğinin belirlenmesi .....         | 22   |
| 3.2.3.11 Yağ renginin belirlenmesi .....                         | 22   |
| 3.2.4 Kinetik parametrelerin hesaplanması .....                  | 22   |
| 3.2.5 İstatistiksel değerlendirme.....                           | 24   |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                     | 25   |
| 4.1 Rafine Fındık Yağının Bazı Kimyasal Özellikleri .....        | 25   |
| 4.2 Yağ Asidi Bileşimindeki Değişim.....                         | 26   |
| 4.3 Peroksit Sayısındaki Değişim.....                            | 29   |
| 4.4 <i>p</i> -anisidin Değerindeki Değişim.....                  | 34   |
| 4.5 Toplam Oksidasyon (TOTOX) Değerindeki Değişim .....          | 38   |
| 4.6 Polimer Trigliserit İçeriğindeki Değişim .....               | 39   |

|                                                                                                       | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4.7 Tokoferol İzomerlerindeki Değişim .....                                                           | 43           |
| 4.8 İndüksiyon Periyodundaki Değişim.....                                                             | 53           |
| 4.9 Renk Değerlerindeki Değişim .....                                                                 | 58           |
| 4.10 Oksidasyon Parametreleri, $\alpha$ -tokoferol ve İndüksiyon Periyodu Arasındaki Korelasyon ..... | 66           |
| <b>5. SONUÇLAR .....</b>                                                                              | <b>72</b>    |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                | <b>76</b>    |
| <b>EKLER .....</b>                                                                                    | <b>81</b>    |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                 | <b>84</b>    |



## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                                                             | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Şekil 2.1.</b> Linoleik asidin oksidasyonu sırasında hidroperoksit oluşumu.....                                                                          | 8            |
| <b>Şekil 2.2.</b> Hidroperoksitlerden ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşum basamakları.....                                                                | 9            |
| <b>Şekil 4.1.</b> Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında C18:1/C16:0 oranındaki değişim.....                                       | 27           |
| <b>Şekil 4.2.</b> Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında C18:2/C16:0 oranındaki değişim.....                                       | 28           |
| <b>Şekil 4.3.</b> Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının peroksit sayısındaki değişim.....                                                | 29           |
| <b>Şekil 4.4.</b> Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklardaki oksidasyonu sırasında peroksit sayısındaki değişimine ilişkin Arrhenius grafiği.....         | 31           |
| <b>Şekil 4.5.</b> Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının <i>p</i> -anisidin değerindeki değişim.....                                      | 36           |
| <b>Şekil 4.6.</b> Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında <i>p</i> -anisidin değerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği.....   | 37           |
| <b>Şekil 4.7.</b> Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının TOTOX değerlerindeki değişim.....                                                | 38           |
| <b>Şekil 4.8.</b> Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının polimer trigliserit içeriğindeki değişim.....                                    | 40           |
| <b>Şekil 4.9.</b> Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında polimer trigliserit içeriğindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği..... | 42           |
| <b>Şekil 4.10.</b> 80 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim.....                                                         | 44           |
| <b>Şekil 4.11.</b> 100 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim.....                                                        | 44           |
| <b>Şekil 4.12.</b> 120 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim.....                                                        | 45           |
| <b>Şekil 4.13.</b> 140 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim.....                                                        | 45           |
| <b>Şekil 4.14.</b> 160 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim.....                                                        | 46           |
| <b>Şekil 4.15.</b> 180 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim.....                                                        | 46           |
| <b>Şekil 4.16.</b> Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının $\alpha$ - tokoferol miktarındaki değişim.....                                  | 48           |
| <b>Şekil 4.17.</b> Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklardaki oksidasyonu sırasında $\alpha$ - tokoferol degradasyonuna ilişkin Arrhenius grafiği.....    | 51           |

|                    |                                                                                                                                   |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.18.</b> | Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının $\gamma$ -tokoferol miktarındaki değişim.....                            | 53 |
| <b>Şekil 4.19.</b> | 80, 100 ve 120 °C’lerde bekletilen rafine fındık yağlarının indüksiyon periyodundaki değişim.....                                 | 54 |
| <b>Şekil 4.20.</b> | 140, 160 ve 180 °C’lerde bekletilen rafine fındık yağlarının indüksiyon periyodundaki değişim.....                                | 56 |
| <b>Şekil 4.21.</b> | Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında indüksiyon periyodundaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği..... | 57 |
| <b>Şekil 4.22.</b> | Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının 460 nm’deki absorbans değerlerindeki değişim.....                        | 59 |
| <b>Şekil 4.23.</b> | Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında absorbans değerlerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği..... | 60 |
| <b>Şekil 4.24.</b> | Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının $L^*$ değerlerindeki değişim.....                                        | 61 |
| <b>Şekil 4.25.</b> | Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının $a^*$ değerlerindeki değişim.....                                        | 62 |
| <b>Şekil 4.26.</b> | Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında $a^*$ değerlerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği.....     | 64 |
| <b>Şekil 4.27.</b> | Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının $b^*$ değerlerindeki değişim.....                                        | 65 |
| <b>Şekil 4.28.</b> | Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında $b^*$ değerlerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği.....     | 66 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                               | <u>Sayfa</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Çizelge 3.1.</b> Tokoferol izomerlerine ait olan alıkonma süreleri ile kalibrasyon doğrusunun denklemleri.....                                                                             | 19           |
| <b>Çizelge 4.1.</b> Çalışmada kullanılan rafine fındık yağının bazı fizikokimyasal özellikleri.....                                                                                           | 25           |
| <b>Çizelge 4.2.</b> Rafine fındık yağının oksidasyonu sırasında peroksit sayısı , <i>p</i> -anisidin değeri ve polimer trigliserit oranındaki değişime ilişkin bazı kinetik parametreler..... | 32           |
| <b>Çizelge 4.3.</b> Rafine fındık yağının oksidasyonu sırasında $\alpha$ -tokoferol degradasyonu ve indüksiyon periyodundaki değişime ilişkin bazı kinetik parametreler.....                  | 50           |
| <b>Çizelge 4.4.</b> Rafine fındık yağının oksidasyonu sırasında $a^*$ ve $b^*$ renk değerleri ile 460 nm'deki absorbands değerlerindeki değişime ilişkin bazı kinetik parametreler.....       | 63           |
| <b>Çizelge 4.5.</b> Oksidasyon parametreleri arasındaki korelasyon.....                                                                                                                       | 67           |
| <b>Çizelge 4.6.</b> Oksidasyon parametreleri ile renk değerleri arasındaki korelasyon.....                                                                                                    | 69           |
| <b>Çizelge 4.7.</b> Oksidasyon parametreleri ile $\alpha$ -tokoferol miktarı ve indüksiyon periyodu arasındaki korelasyon.....                                                                | 71           |

## KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

|                                  |                                                                   |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>DSC</b>                       | : Diferansiyel taramalı kalorimetre                               |
| <b>E<sub>a</sub></b>             | : Aktivasyon enerjisi                                             |
| <b>HPLC</b>                      | : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi                         |
| <b>IP</b>                        | : İndüksiyon periyodu                                             |
| <b>K</b>                         | : Reaksiyon hız sabiti                                            |
| <b>K<sub>232</sub></b>           | : 232 nm'deki özgül absorbands değeri                             |
| <b>K<sub>270</sub></b>           | : 270 nm'deki özgül absorbands değeri                             |
| <b><sup>3</sup>O<sub>2</sub></b> | : Triplet oksijen                                                 |
| <b>PAV</b>                       | : <i>p</i> -anisidin değeri                                       |
| <b>PDMS</b>                      | : Polidimetilsiloksan                                             |
| <b>PTAG</b>                      | : Polimer trigliserit içeriği                                     |
| <b>PV</b>                        | : Peroksit sayısı                                                 |
| <b>Q<sub>10</sub></b>            | : Reaksiyonun sıcaklıktan etkilenme derecesini gösteren parametre |
| <b>R</b>                         | : Lipit alkil                                                     |
| <b>R<sup>•</sup></b>             | : Aktif radikal                                                   |
| <b>R<sup>2</sup></b>             | : Determinasyon katsayısı                                         |
| <b>ROO<sup>•</sup></b>           | : Peroksi radikali                                                |
| <b>ROOH</b>                      | : Hidroperoksit                                                   |
| <b>T<sup>•</sup></b>             | : Tokoferoksi radikali                                            |
| <b>TBA</b>                       | : Tiyoobarbitürik asit                                            |
| <b>TBHQ</b>                      | : Tersiyer bütıl hidrokinon                                       |
| <b>TOTOX</b>                     | : Toplam oksidasyon değeri                                        |
| <b>α-TOK</b>                     | : α-tokoferol                                                     |

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmamın her aşamasında desteğini ve yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Semra TURAN'a,

Ölçülen parametrelerdeki değişimlerin kinetik hesaplamalarında, sonuçların değerlendirilmesinde, istatistiksel analizlerin yapılmasında yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Hande Selen ERGE' ye,

Bölüm imkânlarından yararlanmamı sağlayan Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ömer ZORBA' ya,

“BAP-2014.09.04.724” nolu ve “Rafine Fındık Yağının Farklı Sıcaklıklarda Isıtılması Sırasında Tokoferol İzomerlerindeki Değişimin İncelenmesi” adlı proje kapsamında sağladığı olanaklardan dolayı A.İ.B.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na,

A.İ.B.Ü. Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, Gaz Kromatografisi ve Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi cihazlarının kullanılmasına imkân sağlayan başta Rektörümüz Prof. Dr. Hayri Coşkun olmak üzere, Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne ve birimde çalışan uzman arkadaşlara,

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü fedakarlığı gösterip maddi manevi yardımlarını esirgemeyen, sevgi ve destekleriyle yanımda olan babam Hüseyin İSLAMOĞLU, annem Hatice İSLAMOĞLU, sevgili eşim Mehmet SOLAK ve biricik kızım Efdal' e,

Teşekkürlerimi Sunarım.

## 1. GİRİŞ

Sıvı ve katı yağlarda lipit oksidasyonu, serbest radikallerin ve ilerleyen aşamalarda düşük molekül ağırlıklı ve kötü kokulu bileşiklerin oluştuğu, yağın besin değerini azaltan, tüketici tarafından kabul edilebilirliğini düşüren veya tamamen reddedilmesine neden olan bir bozulmadır (Farhoosh vd., 2008; Kamal-Eldin ve Appelqvist, 1996; Romero vd., 2004; Wang vd., 2010). Yağların oksidasyonu elzem yağ asitlerinin parçalanmasına, toksik bileşikler ile okside polimerlerin oluşmasına neden olmaktadır (Choe ve Min, 2006).

Yağ oksidasyonu ısı, ışık, oksijen, yağ asidi kompozisyonu ve tokoferoller gibi minör bileşiklerden önemli ölçüde etkilenmektedir (Choe ve Min, 2006). Oksidasyon yağ asidi molekülünden hidrojenin ayrılması için gerekli aktivasyon enerjisinin sağlanması ile başlamaktadır. Yağ molekülünün yapısı özellikle çift bağların molekülde sayısı ve yeri oksidasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisini etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında yağ moleküllerindeki bağlar düşük sıcaklığa kıyasla daha kolay kırılmakta ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarda oksidasyon daha hızlı olmaktadır. Tokoferoller serbest radikaller, oksijen ve yağda bulunan diğer bileşiklerle reaksiyona girmektedirler. Tokoferoller ve serbest radikaller arasındaki reaksiyon ve atmosferik oksijen tokoferollerin degradasyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle yağ oksidasyonu ile tokoferol degradasyonu birbirleriyle yakından ilişkilidir (Wang vd., 2010).

Tokoferoller ve tokotrienoller serbest lipit radikallerine fenolik hidrojenlerini vererek antioksidan etkilerini gösterirler. Tokoferollerin hidrojen atomu verme güçleri düşük ve orta derecedeki sıcaklıklarda  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$  şeklinde sıralanmaktadır. Yağın doymamışlık derecesi arttıkça yüksek sıcaklıklarda tokoferol kaybı hızlanmaktadır (Kamal-Eldin ve Appelqvist, 1996; Romero vd., 2004)

Yağların oksidatif stabilitesi proses ve depolama sırasında oksidasyona karşı direncini göstermektedir. Oksidasyona karşı dayanıklılık oksidasyonun duyuşal olarak algılanabilen veya aniden hızlandığı kritik bir noktaya gelinceye kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır (Choe ve Min, 2006). Yağ stabilitesinin belirlenmesinde çeşitli hızlandırılmış oksidasyon testleri kullanılmaktadır. Bu amaçla

kullanılan Ransimat testi sonuçları ile diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları arasında yüksek korelasyon bulunmaktadır. Farhoosh vd. (2008) kanola yağı, soya yağı, ayçiçek yağı, mısır özü yağı ve zeytinyağının oksidasyon kinetiğini 100-130 °C sıcaklık aralığında Ransimat cihazında, Tan vd. (2001) ise çeşitli bitkisel yağların oksidasyon kinetiğini 110-140 °C’lerde DSC cihazında araştırmışlardır.

Yağların oksidasyon kinetiğinin incelenmesi ile yağlar arası benzerlik ve farklılıklar ortaya konmakta, yağların işlenmesi, depolanması ve dağıtılması sırasında oksidatif stabilitesindeki değişimler incelenerek raf ömrü belirlenebilmektedir (Farhoosh vd., 2008; Tan vd., 2001). Literatürde yağ oksidasyon kinetiğinin incelendiği çeşitli araştırmalar mevcuttur. Houhoula vd. (2002) derin yağda kızartma işlemi sırasında pamuk tohumu yağının, Colakoglu (2007) çeşitli prooksidanlar içeren soya yağının, Erkan vd. (2009) mikrodalga fırında ısıtılan ayçiçek yağının, Thurgood vd. (2007) soya yağı ve tereyağı karışımlarının, Mancebo-Campos vd. (2008) ise natürel zeytinyağının oksidasyon kinetiğini araştırmışlardır. Bu çalışmalarda yağın çeşidine ve oksidasyon koşullarına bağlı olarak oksidasyonun birincil veya ikincil ürünlerinin reaksiyon kinetiklerinin farklı derecelere sahip olduğu saptanmıştır. Yağın bileşimine ve esas alınan oksidasyon ürünlerine bağlı olarak aktivasyon enerjisi de değişken olmuştur. Adhvaryu vd. (2000), DSC’de çeşitli bitkisel yağların aktivasyon enerjisini 63.30-88.45 kJ/mol olarak bulurken, Farhoosh vd. (2008) Ransimat test koşullarında 86.86-92.42 kJ/mol olarak belirlemiştir.

Bu çalışmada rafine fındık yağının pişirme ve kızartma sıcaklıklarındaki oksidasyon kinetiğinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda (80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C) ısıtılması sırasında yağ asidi bileşimi, C18:1/C16:0 ile C18:2/C16:0 oranları, polimer trigliserit içeriği,  $\alpha$ - tokoferol içeriği, oksidasyonun birincil ve ikincil ürünleri (peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, TOTOX değeri), indüksiyon periyodu ve rengindeki değişim incelenmiş ve kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1 Fındığın Bileşimi ve Kullanım Alanları

Fındık, *Betulaceae* familyası, *Corylus* (Huşgiller) cinsi içerisinde olup, *Corylus avellana* olarak adlandırılmaktadır. Ülkemizin en önemli ihraç ürünlerinden biri olan fındık, ekonomiye büyük katkılar sağlamasının yanı sıra insan beslenmesinde de çok önemli bir yere sahiptir. Anavatanı Anadolu olan fındığın (*Corylus avellana* L.), yetiştiriciliği ülkemizde yaklaşık 2500 yıldan bu yana yapılmaktadır (Alasalvar vd., 2003b; Çetintaş, 2005; Eraslan, 2006).

Fındık çeşitli yemişler arasında içerdiği yağ, protein, karbonhidrat, besinsel lif, vitamin, mineral, fitosteroller ve fenolikler açısından son derece önemlidir (Alasalvar vd.,2003a). 100 g fındık 600-650 kcal enerji vermektedir (Köksal vd.,2006). Fındıklar içerdikleri besinsel liflere ek olarak, sağlık üzerinde olumlu etkileri bulunan proteinler, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve selenyum gibi esansiyel minerallere, E vitamini ile B grubu vitaminlere, çoklu doymamış yağ asitlerine, bitki sterollerine ve tokoferollere sahiptir (Jakopic vd, 2011).  $\alpha$ - tokoferol yağda çözünen fenolik yapıdaki antioksidanlardır. Fenoliklerin antioksidan aktiviteleri serbest radikallere hidrojen atomlarını verme yeteneklerine dayanmaktadır. Serbest radikalleri yakalama gücüne sahip olduklarından kanser, damar sertleşmesi ve diyabet gibi hastalıkların önlenmesinde etkili olduğuna inanılmaktadır (Alasalvar vd., 2003a).

Alasalvar vd. (2003a) Türk tombul fındığının kimyasal bileşimini, mineral ve vitamin içeriğini, besinsel lif miktarını, aminoasit, şeker ve organik asit içeriğini araştırmışlardır. Fındığın esansiyel ve esansiyel olmayan amino asit oranlarını % 44.9 ve % 30.9 olarak belirlemişlerdir. Tombul fındıktaki esansiyel aminoasitlerin glutamik asit, arjinin ve aspartik asit olduğu belirtilmiştir. Tombul fındığın 24 mg/100 g oranında E vitamini içerdiği, suda çözünen B grubu vitaminler ve besinsel lif bakımından da zengin olduğu bildirilmiştir.

Fındık, duyuşal özellikleri sebebiyle oldukça önemli bir hammaddedir. Kendine has aroması ile çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Fındık birçok gıda ürününde tat, lezzet ve aroma verici olarak kullanılmaktadır (Eraslan, 2006).

Kabuğı ayrıldıktan sonra tuzlanıp kavrularak çerez haline getirilmektedir. Kuruyemiş olarak tüketimin yanında, çikolata, bisküvi, şekerleme, tatlı, pasta ve dondurma imalatında da kullanılmaktadır. Doğal haliyle olduğu gibi beyazlatılmış, kavrulmuş, dilinmiş, kıyılmış, un, püre veya ezme haline getirilmiş fındık ürünleri olarak da piyasaya sunulmaktadır. İç piyasa ve ihracatta değerlendirilemeyen fındıklar, yağlık olarak kullanılmaktadır. Rafine fındık yağı yemeklik olarak, pasta ve bisküvi sanayiinde kullanılmaktadır. Fındıklar kozmetik ve sabun sanayiinde, gliserin ve stearin üretiminde kullanıldığı gibi, bu fındıklardan elde edilen yağlar boya endüstrisinde ve hassas aletlerin yağlanması için kullanılmaktadır. Yağ ayrıldıktan sonra arta kalan küspe, yüksek oranda protein içerdiği için (%38-45) hayvan yemi olarak yem sanayisinde kullanılmaktadır (Anonim, 2015 ).

## **2.2 Türkiye’de ve Dünya’da Fındık Üretimi**

Türkiye 2013 verilerine göre, dünyanın en fazla fındık üreten ülkesi olup, yıllık 549.000 ton üretime sahiptir. Bu değer dünyada üretilen fındığın % 64’üne karşılık gelmektedir. Türkiye’yi İtalya, İspanya ve ABD izlemektedir. Türkiye fındık ihracatının % 80’inden sorumlu olup, yıllık yaklaşık 1,8 milyar dolar kazanç sağlamaktadır. İhracat gelirinin % 12’si fındık ihracatından elde edilmektedir. Bu nedenlerle fındık ülkemiz için ekonomik değere sahip bir üründür (Alasalvar vd., 2003a; Köksal vd., 2006; www.tarim.gov.tr, 2013). Ülkemizdeki fındıkların % 80’i çikolata üretiminde, % 15’i şekerleme, bisküvi ve pasta üretiminde, % 5’i ise kuruyemiş olarak kullanılmaktadır (Köksal vd., 2006). Üretim fazlası ise yağa işlenmektedir.

## **2.3 Fındık Yağının Özellikleri**

Kimyasal bileşimi bakımından zeytinyağına çok benzeyen fındık yağının ülkemizde tüketimi son yıllarda artış göstermiştir. Yemeklerde, salatalarda ve kızartmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Alasalvar vd., 2009).

Fındık yağı içermiş olduğu zengin tekli doymamış yağ asitlerinden dolayı insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar, düşük doymuş yağ asidi ve yüksek tekli doymamış yağ asidi içeriğinin kan lipid seviyesinin kontrolünde önem taşıdığını ve kalp-damar hastalıklarından korunmada etkili olduğunu göstermiştir. (Alasalvar vd.,2003b).

Alasalvar vd. (2003b), tombul fındığın lipid içeriğini, yağ asidi bileşimini, tokoferoller ve steroller gibi yağda çözünen bileşiklerini belirlemişlerdir. Ayrıca ham fındık yağı ve antioksidanları uzaklaştırılmış fındık yağının yağ ve yağ-su emülsiyon sistemlerinde oksidatif stabilitesini araştırmışlardır. Bu amaçla hazırlanan emülsiyonlar ve fındık yağı 60 °C'de 21 gün bekletilerek bu süreçte oksijen alımı, peroksit sayısı, TBA değeri ve  $\alpha$ -tokoferol miktarındaki değişim incelenmiştir. Bu araştırma sonuçlarına göre Tombul fındığın lipid içeriği % 61.2 olup, bunun % 98.8'u polar olmayan % 1.2'si ise polar bileşiklerden oluşmuştur. Polar olmayan lipidlerin tamamı trigliseritlerden oluşmuştur. Fosfatidil kolin, fosfatidil etanol amin, fosfatidil linositol ise polar lipidler arasında yer almaktadır. 16 adet yağ asiti tanımlanmış, bunların % 82.7'si oleik asitten oluşmuş, bu yağ asidini linoleik asit, palmitik asit ve stearik asitler izlemiştir. Toplam yağ asitlerinin % 92.2'si doymamış yağ asitlerinden oluşmuştur. Fındık yağında 38.23 mg/100 g  $\alpha$ -tokoferol, 1.15 mg/100 g  $\beta$ -tokoferol, 3.89 mg/100 g  $\gamma$ -tokoferol ve 0.18 mg/100 g  $\delta$ -tokoferol tespit edilmiştir.  $\beta$ -sitosterol, kampesterol ve stigmasterol miktarları sırasıyla 105.48 mg/100 g, 7.15 mg/100 g ve 0.89 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan antioksidanları uzaklaştırılmış yağın ve ham fındık yağının emülsiyon halindeki kuyasla oksidasyona karşı daha dayanıklı olduğu saptanmıştır. Oksidasyon süresince ham yağda ve emülsiyonda  $\alpha$ -tokoferol düzeyi başlangıçtaki 400 ppm düzeyinden 21.gün sonunda sırasıyla 200 ppm ve 100 ppm değerlerine düşmüştür.

Balta vd. (2006) Doğu Anadolu Bölgesinde yetiştirilen fındıkların yağ içeriğini, yağ asiti kompozisyonunu ve çeşitli kalite kriterlerini belirlemişlerdir. % 57.5-74.1 arasında yağ, % 15.7-19.2 protein, % 0.79-3.21 kül içediğı bildirilmiştir. Fındıktan elde edilen yağın en fazla oleik asit (% 73.48-81.57) içediğı saptanmıştır. Özdemir vd. (2001) ülkemizde en çok yetiştirilen fındık çeşitlerinin toplam yağ içeriklerini ve bu yağların yağ asidi bileşimlerini araştırmışlardır. Köksal vd. (2006) ise, Karadeniz bölgesinde yetiştirilen 17 çeşit fındık çeşidinin çoklu doymamış/doymuş ile doymamış/doymuş yağ asidi oranlarının 1.23-2.87 ile 11.1-16.4 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Turhan (2011) ülkemizde yetişen fındık çeşitlerinin yağ içeriğinin % 53.95 ile % 68.52 arasında değiştiğini, bu yağların % 77.99 -86.63 oranlarında oleik asite sahip olduğunu bildirmiştir. Diğer bir çalışmada Ercoşkun (2009) 2005-2006 yıllarında hasat edilen fındıklardan üretilen fındık ürünlerinin 20, 28 ve 37 °C'lerde depolanması sırasında meydana gelen değişiklikleri araştırmışlardır. 2005 hasadı fındıklardan hazırlanan fındık ürünlerinin 28.96-32.17 ppm  $\alpha$ -tokoferol ve 2.29-3.16 ppm  $\delta$ - tokoferol içerdiğini, 2006 hasad örneklerinin ise 31.16-33.77 ppm  $\alpha$ -tokoferol, 2.41- 3.24 ppm  $\delta$ -tokoferol içerdiğini bildirmişlerdir.

## 2.4 Fındık Yağı Üretimi

Fındık hasat edildikten sonra çötenaklarından ayrıldıktan sonra kurutulur. İç fındık öğütüldükten sonra 90-110 °C sıcaklık aralığında kavrulur. Kavurmanın etkisiyle proteinler denatüre olarak yağ damlacıklarının birbiri ile birleşip toplanması sağlanır. Böylece fındıktan yağın akışı için uygun bir ortam hazırlanmış olur. Preslenen yağ filtrelerden geçirilerek ham yağ tankına alınır. Küspede kalan yağ bir çözücü yardımı ile geri kazanılır. Buradan da elde edilen yağ, ham yağ tankına gönderilir (Çetintaş, 2005).

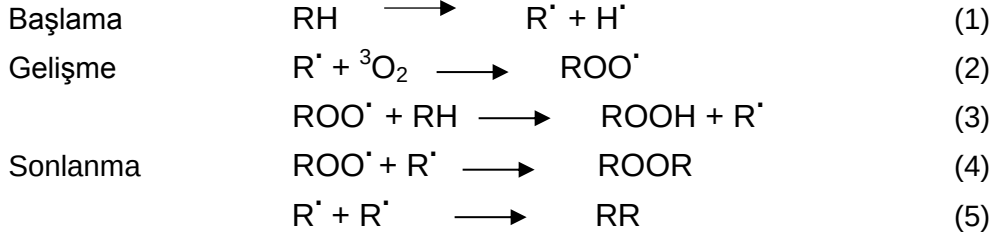
Fındık yağının rafinasyonunun ilk aşamasında, yapışkan maddelerin yağdan uzaklaştırılması için yağa ağırlığının %1'i oranında su verilerek fosfatidler hidratlanır ve yağdan uzaklaştırılır. Nötralizasyon aşamasında ham yağda bulunan serbest yağ asitleri kostik NaOH ile reaksiyona girer ve oluşan sabun seperasyonla yağdan uzaklaştırılır. Ağartma toprağı ile muamele sonrası yağa renk veren pigmentler uzaklaştırılarak yağın rengi açılır. Deodorizasyon işlemi ile yağda istenmeyen tat ve kokuların giderilmesi sağlanır. Sıvı yağlarda, soğukta kristalleşerek bulanıklığa neden olan doymuş trigliseritler ve stearinin giderilmesi amacıyla ise 0-10 °C' ye kadar soğutulur ve filtre edilir. Filtrelerden süzülen yağ ambalajlanmak üzere ilgili ünitelere gönderilir (Çetintaş, 2005).

## 2.5 Yağ Oksidasyonu

Yağların oksidatif stabiliteleri, kalitelerini ve raf ömrünü belirlemede önemli bir göstergedir. Yağ oksidasyonunu otokatalitik olarak gerçekleşmekte ve oluşan düşük

molekül ağırlıklı ve kötü kokulu bileşikler yağın kabul edilebilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Choe ve Min, 2006; Wang vd., 2010).

Genel olarak lipit oksidasyonu üç aşamadan oluşan zincirleme bir reaksiyondur. Bunlar;

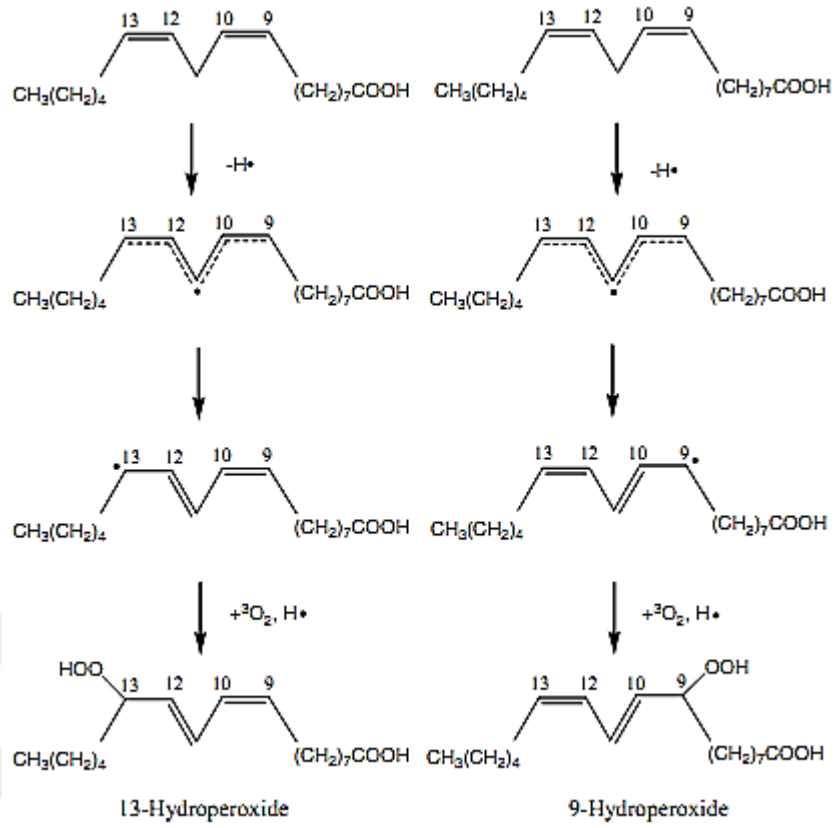


Oksidasyonun başlangıç aşamasında yağlarda bulunan yağ asitleri veya gliseridlerden hidrojen ayrılır ve lipit alkil radikalleri oluşur. Metaller, ısı, UV ve görünür ışık serbest radikallerin oluşumunu hızlandırır. Yağ asidinden veya gliseridlerden hidrojenin ayrılması için gerekli enerji hidrojenin moleküldeki konumuna bağlı olarak değişmektedir. Özellikle iki çift bağ arasındaki karbon atomuna bağlı olan hidrojen, molekülden kolaylıkla ayrılmaktadır. Doymamış yağ asidi molekülünde radikal oluşumundan hemen sonra çift bağ daha kararlı olduğu diğer karbon atomuna kaymakta ve *cis* yapıdan *trans* yapıya geçmektedir (Choe and Min, 2006).

Lipit oksidasyonunun gelişme aşamasında oluşan lipit alkil radikali  ${}^3O_2$  ile reaksiyona girerek lipit peroksi radikalinin oluşmasına neden olur. Lipit peroksi radikali ise, diğer bir lipit molekülünden hidrojenin ayrılmasını sağlar. Peroksi radikali hidrojen ile reaksiyona girerek hidroperoksit ve diğer bir lipit alkil radikalini oluşturur. Bu radikaller oksidasyon reaksiyonunu hızlandırırlar ve bundan sonra otoksidasyon serbest radikal zincir reaksiyonu şeklinde devam eder (Choe and Min, 2006).

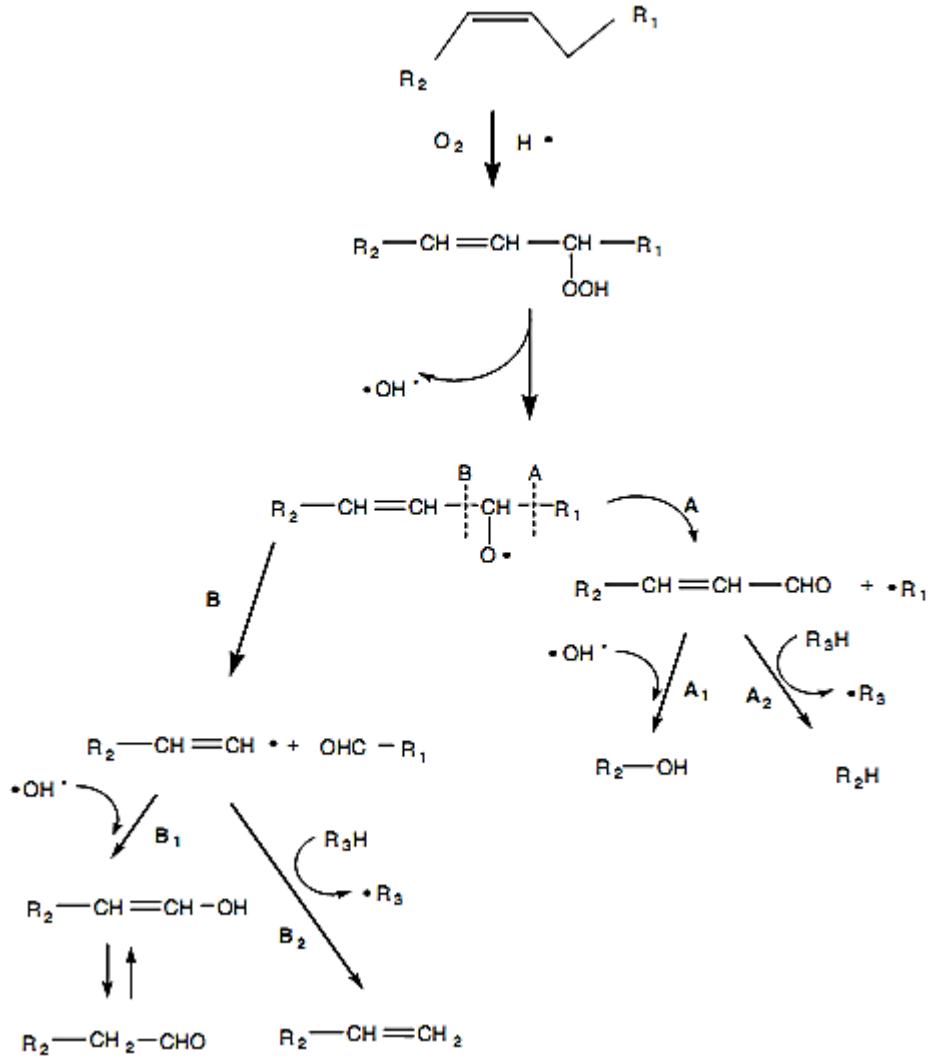
Sonlanma aşamasında ise radikaller birbirleri ile birleşerek radikal olmayan türler oluşmakta ve reaksiyon sonlanmaktadır (Choe and Min, 2006).

Şekil 2.1.'de linoleik asitin oksidasyonu ve hidroperoksit oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Linoleik asidin oksidasyonu sırasında hidroperoksit oluşumu (Choe and Min, 2006)

Lipit oksidasyonunun birincil ürünleri olan hidroperoksitler yağda metal iyonları bulunmuyorsa oda sıcaklığında kararlılırlar. Ancak metallerin varlığında ve yüksek sıcaklıklarda hızla alkoksi radikallere parçalanmakta ve aldehytleri, ketonları, asitleri, esterleri, alkoller ve kısa zincirli hidrokarbonları oluşturmaktadırlar. Hidroperoksit parçalanmasında en sık rastlanan durum, oksijen oksijen bağının kırılarak alkoksi ve hidroksi radikallerin oluşmasıdır. Alkoksi radikalde karbon karbon bağının da kırılması sonucu, doymuş ve doymamış alkil radikaller ve okso bileşikler oluşmaktadır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Hidroperoksitlerden ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşum basamakları (Choe and Min, 2006 )

Yağların ısıtılması termal oksidasyona neden olur. Termal oksidasyonun mekanizması otoksidasyonun mekanizması ile aynıdır. Termal oksidasyon hızı otoksidasyon hızından daha yüksektir. Stabil olmayan birincil oksidasyon ürünleri hızla aldehytler ve ketonlar gibi ikincil ürünlere parçalanırlar. Yağların termal oksidasyonu sonucu uçucu ve uçucu olmayan bileşikler oluşur. Aldehytler, ketonlar, kısa zincirli hidrokarbonlar, laktonlar, alkoller, esterler gibi uçucular otoksidasyonda olduğu gibi hidroperoksitlerin parçalanması sonucu oluşurlar. Termal okside yağlarda çeşitli reaksiyonlar sonucu bazı uçucu olmayan polar bileşikler ile trigliserit dimer ve polimerler de üretilmektedir. Dimerizasyon ve polimerizasyon olayları yağların termal oksidasyonundaki en önemli reaksiyonlardır. Dimer ve polimerler molekül ağırlıkları çok büyük moleküller olup, -C-C-, -C-O-C- ve -C-O-O-C- bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Polimerler oksijence zengin olup yüksek oranda konjuge

dien yapıya sahiptirler ve kahve renkli olup viskoz yapıdadırlar (Choe and Min, 2009).

Literatürde çeşitli yağların farklı sıcaklıklarda bekletilmesi sırasında oksidasyon kinetiklerinin incelendiği araştırmalar bulunmaktadır. Bunlardan birinde, Martín-Polvillo vd. (2004) ayçiçek yağlarının 25 °C'de bekletilmesi sırasında alınan numunelerin polar madde miktarlarını ve bu oksidasyon bileşiklerinin dağılımını belirlemişlerdir. Depolama sırasında hidroliz ürünleri olan digliserit ve serbest yağ asitlerinde değişim olmadığını ve oksidasyon ürünlerinden okside monomer trigliseritler, dimer ve polimer yapıdaki trigliseritlerde artış olduğunu saptamışlardır. Monomer okside trigliseritlerdeki değişimin sıfırcı reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu bildirmişlerdir. Bu oluşuma ilişkin hız sabiti yüksek oleik asitli ayçiçek yağında 0.00035, linoleik asitçe zengin olan ayçiçek yağında 0.00212 ve bu iki yağlardan hazırlanan karışım yağda ise 0.00125 olarak belirlenmiş olup, yağın doymamışlığı arttıkça hız sabitinin arttığı bildirilmiştir.

TBHQ ilave edilen ringa balık yağının oksidasyon kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, Farkas vd. (1997) balık yağının oksidasyonunu monomoleküler ve bimoleküler olmak üzere iki bölgeye ayırmışlardır. 37 °C'de bekletilen yağların TBA değerleri zamana karşı grafiğe geçirildiğinde herhangi bir değişimin olmadığı, indüksiyon periyodunun belirlendiği aşamadan sonraki bölge monomoleküler oksidasyon hızı ve belirli bir dengeye geldikten sonra neredeyse sabitlendiği veya çok az değiştiği bölge ise bimoleküler aşama olarak esas alınmıştır.

Farhoosh vd. (2008) kanola yağı, soya yağı, ayçiçek yağı, mısırozü yağı ve zeytinyağının 373, 383, 393 ve 403 °K sıcaklıklarda Ransimat test koşullarında ısıtılması sırasında oksidasyon kinetiğini araştırmışlardır. Oksidasyona ilişkin hız sabitleri, aktivasyon enerjileri,  $Q_{10}$  değerleri, aktivasyon entalpileri ve aktivasyon entropileri belirlenmiştir.

Gómes-Alonso vd. (2004b) saflaştırılmış zeytinyağının 40-60 °C arasında karanlıkta depolanması sırasında hidroperoksitlerin oluşumu, onların parçalanma ürünleri ile onların duyusal ve kimyasal olarak aroma bozulmasını incelemişlerdir. 60 °C'de oksidasyonun diğer sıcaklıklara kıyasla daha hızlı gerçekleştiği bildirilmiştir. 40 ve 50 °C'de ikincil oksidasyon ürünleri daha düşük düzeyde olmuştur.  $K_{232}$  ile belirlenen konjuge dienler, HPLC ile belirlenen okside trigliseritler ve anisidin değeri

ile belirlenen karbonil bileşiklerinin oluşum hızları benzer davranış sergilemiştir. Çalışılan sıcaklıklarda peroksit sayısı,  $K_{232}$  ve okside trigliseritler arası korelasyonun yüksek olması nedeniyle bu değerlerden birinin tayin edilmesinin yeterli olacağı bildirilmiştir.

Crapiste vd. (1999), soğuk pres ve çözücü ekstraksiyonu ile üretilen ayçiçek yağlarının oksidasyonu üzerine sıcaklığın ve oksijen konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. 30, 47 ve 67 °C’lerde tutulan yağların peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, serbest yağ asidi miktarı, ağırlık artışı, polar madde miktarı ve dağılımı ile yağ asidi bileşimini belirlemişlerdir. Peroksit sayısı esas alınarak reaksiyon hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Polar madde oranı veya okside monomer trigliseritler ile peroksit sayısı arasındaki korelasyon belirlenmiştir.

Adhvaryu vd. (2000) çeşitli bitkisel yağların oksidatif stabilitelerini basınçlı differansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi kullanarak incelemişlerdir. Pamuk tohumu, mısırözü, aspir, soya ve ayçiçek yağlarının DSC’de oksidasyonu sırasında aktivasyon enerjilerini belirlemişlerdir. Aktivasyon enerjisinin yağların doymamışlığından etkilendiğini, linoleik ve linolenik asitlerce zengin yağlarda aktivasyon enerjisinin düşük, oleik asitçe zengin yağlarda ise yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Mancebo-Campos vd. (2008) 40-60 °C sıcaklık aralığında natürel zeytinyağının oksidasyonunda, peroksit sayısı ile  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerlerini dikkate alarak aktivasyon enerjilerini belirlemişlerdir.

Tan vd. (2001) 10 farklı bitkisel yağın DSC’de 383, 393, 403, 413 °K’de izotermal olarak ısıtılması sırasında aktivasyon enerjilerini, aktivasyon entalpilerini ve aktivasyon entropilerini belirlemişlerdir.

Çolakoğlu vd. (2007) % 1 monolein, % 1 stearik asit ve % 0.005 (w/w) demir ilave edilen soya yağının 55 °C’de ışık altında oksidasyonunu incelemişlerdir. Soya yağına monolein, stearik asit ve demir ilave edilmesi depolama sırasında oksidasyonunu hızlandırmıştır. Soya yağının oksidasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği ve belirtilen katkıların bu durumu değiştirmedeği bildirilmiştir.

Kaya (2008) 45, 60, 75 ve 90 °C’lerde bekletilen fındık ve zeytinyağlarında peroksitlerin oluşumu için aktivasyon enerjilerini 41.75 ve 31.48 kJ/mol olarak belirlemiştir. Bu sonuca dayanarak fındık yağının zeytinyağından daha yüksek bir oksidatif stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir. Fındık yağının oksidasyona karşı daha dayanıklı olmasının fazla miktarda  $\alpha$ -tokoferole sahip olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir.

## 2.6 Tokoferoller

Yemeklik yağlar; tokoferoller, tokotrienoller, karotenoidler, fenolik bileşikler ve steroller gibi doğal antioksidanları içerirler. Antioksidanlar, indüksiyon periyodunu uzatan, oksidasyon hızını yavaşlatan bileşiklerdir. Gıdalarda doğal olarak bulundukları gibi, gıda sanayinde ürünlerin kalitesini korumak ve besinsel değerlerini muhafaza etmek amacıyla sonradan ilave edilirler. Özellikle yağlarda, havadaki oksijenin sebep olduğu otoksidasyonu yavaşlatmak için kullanılmaktadırlar. Böylelikle yağların, tadını, kokusunu, rengini yani kalitesini ve raf ömrünü uzatırlar. Ortamda iz miktarda bulunsalar bile etkinlikleri fazladır (Choe ve Min, 2006).

Tokoferoller ve tokotrienoller sarı renkli oda sıcaklığında viskoz yapıdaki bileşiklerdir. Suda çözünmezler, ancak apolar çözücülerde çözünürler. Tokoferoller ve tokotrienoller tahıl danelerinde, tohumlarda, yemişlerde, bitkisel yağlarda, meyvelerde, yeşil yapraklı sebzelerde, et, balık, süt ve yumurta ürünlerinde bulunurlar. Tokoferoller tohum yağlarında, bitkisel yağlarda, ette ve bitkilerin yeşil kısımlarında yer alırken, tokotrienoller tohum ve tahılların kepek kısmı ve embriyo kısımlarında bulunurlar. Bitkisel yağlarda baskın olarak bulunan antioksidanlar  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - tokoferollerdir (Seppanen vd., 2010).

Tokoferoller ve tokotrienoller benzer kimyasal yapıya sahiptirler. Tokoferol ve tokotrienol izomerleri arasındaki farklılık yan zincirin doymuş ya da doymamış olmasından kaynaklanmaktadır. Tokoferoller doymuş yan zincire sahipken, tokotrienoller doymamış yan zincire sahiptir. Tokoferol ve tokotrienol izomerleri kromanol halkaya bağlı bulunan metil gruplarının sayısı ve konumuna bağlı olarak  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  olarak adlandırılmaktadır (Seppanen vd., 2010).

Genellikle tokoferol ve tokotrienoller gıda lipitlerinin oksidasyonunu önlemekte ve bazı izomerleri de biyolojik sistemlerde lipit oksidasyonunu önlemektedirler.  $\alpha$ -tokoferol hayvanlarda ve insanlarda yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir. Tokoferoller ve tokotrienollerin antioksidan aktiviteleri fenolik hidrojenlerini lipit serbest radikallerine vermelerinden kaynaklanmaktadır. Bu şekilde oto-katalitik olarak devam eden lipit oksidasyonunu geciktirmektedirler. Tokoferol izomerlerinin hidrojen atomu verme yetenekleri  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$  şeklinde sıralanmaktadır (Seppanen vd.,2010).

Genel olarak sıvı ve katı yağlarda  $\alpha$ -tokoferol  $\gamma$ -tokoferole kıyasla daha yüksek antioksidan etkiye sahiptir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda  $\gamma$ -tokoferol daha etkilidir.  $\alpha$ -tokoferol için optimum konsantrasyon diğer izomerlere kıyasla daha düşüktür. Yani maksimum koruma için daha düşük miktarda  $\alpha$ -tokoferol yeterli olmaktadır. Diğer taraftan, tokotrienollerin tokoferol izomerlerine kıyasla bazı yağlarda daha güçlü antioksidan etki gösterdiği belirtilmiştir (Seppanen vd., 2010).

Tokoferoller doymamış yağlarda lipit peroksi radikalleri ile yarışmaktadır. Tokoferoller kromanol halkada 6 konumunda bulunan hidroksil grubundaki hidrojen atomunu lipit peroksi radikaline transfer ederek lipit hidroperoksitini (ROOH) ve tokoferoksi radikalini (T $\cdot$ ) oluşturur. Lipit oksidasyon derecesine bağlı olarak tokoferoksi radikalleri diğer bileşiklerle ve birbirleriyle de etkileşime girerler. Tokoferoksi radikalleri düşük lipit oksidasyon hızlarında birbirleriyle reaksiyona girerek tokoferil kuinon ve tokoferolü oluştururlar. Yüksek oksidasyon hızlarında tokoferoksi radikalleri lipit peroksi radikalleri ile tepkimeye girerek tokoferol-lipit peroksi komplekslerini (T-OOR) oluştururlar, bunlar da tokoferoksi kuinon ve lipit hidroperoksite hidrolize olur (Choe ve Min, 2006).



Fındık yağının oksidatif stabilitesinin oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Stabilitesinin yüksek olmasının içerdiği tokotrienoller ve yağdaki diğer minör bileşiklerden kaynaklandığı bildirilmiştir (Robert vd., 2006). Ayrıca tekli doymamış yağ asidi içeriğinin yüksek olmasının da etkili olduğunu belirtmişlerdir. Tokoferoller

ile tokotrienollerin sinerjist etkili olduğu ve karotenoitlerin rejenerasyonunu sağladıkları belirtilmektedir (Yi vd., 2011).

Literatürde ısı işlemler sırasında tokoferol izomerlerindeki değışimi inceleyen çeşitli araştırmalar bulunmaktadır. Yi vd. (2011) palmolein ve balık yağı karışımlarının 30 °C'de depolanması sırasında  $\alpha$ -tokoferol ve  $\alpha$ -tokotrienol miktarında azalma olduğunu  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - tokotrienol miktarlarının ise değışmediğini bildirmişlerdir.

Elisia vd. (2013) 14 farklı bitkisel yağın 95 °C'de 1 gün ısıtılması sırasında tokoferol izomerlerindeki değışimi araştırmışlardır.  $\alpha$ -tokoferol kaybına paralel olarak konjuge dienlerin artışı gözlenmiştir.  $\alpha$ -tokoferol  $\gamma$ - veya  $\delta$ - tokoferole kıyasla daha hızlı parçalanmıştır.

Marine edilmiş ve edilmemiş tavuk ürünlerinin palm yağında kızartılması sırasında tokoferol kaybı gözlenmiştir. En fazla kayıp  $\gamma$ -tokoferolde gerçekleşmiş, bunu sırasıyla  $\alpha$ -tokoferol,  $\beta$ -tokoferol ve  $\delta$ -tokoferol izlemiştir (Holownia vd., 2001). Diğer taraftan Gordon ve Kourimská (1995) kolza yağında patates kızartılması sırasında, yağdaki  $\alpha$ -tokoferolün  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tokoferollere kıyasla daha hızlı düştüğünü belirlemişlerdir. 4-5 kızartma sonrasında  $\alpha$ -tokoferolün, 7-8 kızartma sonunda ise  $\beta$ - ve  $\gamma$ -tokoferolün % 50'sinin kayba uğradığını bildirmişlerdir.

Rossi vd. (2007) ise sekiz rafine bitkisel yağın derin yağda kızartma işleminde kullanılması sırasında tokoferol izomerlerinin stabiliteilerinin yağların yağ asiti bileşimine özellikle çoklu doymamış yağ asidi oranına ve içerdikleri tokoferol izomerlerine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Yağ asidi bileşimine göre daha kolay okside olabilecek bir yağın, daha stabil yapıdaki tokoferol izomerlerine sahip olduğu öne sürülmüştür.

Gerde vd. (2011) farklı konsantrasyonlarda polidimetil siloksan (PDMS) içeren soya yağının 180 °C'de 48 saat bekletilmesi sırasında linoleik asitin ve tokoferollerin degradasyonu araştırmıştır. Farklı miktarlarda PDMS kullanılması linoleik asit (18:2) veya tokoferol izomerlerinin degradasyon hızı üzerinde etkili olmuştur. 10 ppb düzeyinde PDMS kullanılması tokoferol degradasyon hızını azaltmıştır.

Arora vd. (2010), soya ve ayçiçek yağı ile karışımlarının termal degradasyonu üzerine  $\alpha$ -tokoferolün etkisini termogravimetrik analiz yöntemi ile belirlemişlerdir. Termogravimetrik eğrilerde degradasyonun başlama sıcaklığı göz önünde bulundurulduğunda oksidatif stabilitelerinde Ayçiçek yağı+soyayağı>Ayçiçek yağı>soya yağı şeklinde bir değişim olduğu saptanmıştır. Antioksidan içeren yağlar antioksidan içermeyenlerden daha yüksek bozulma sıcaklıklarına sahip olmuştur.

Bostyn vd. (2008) ise, biyodizelde tokoferol degradasyonunu incelemiş ve kinetik hesaplamalar yapmışlardır. Ayrıca ışık, atmosferik oksijen ve sıcaklığın tokoferol degradasyonu üzerine etkisini araştırmışlardır. 50 ile 150 °C'ler arasındaki sıcaklıklar uygulanmış ve 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tokoferol degradasyonu belirgin olmuştur. Işığın tokoferol degradasyonu üzerine etkisi ise saptanamamıştır.

Sampaio vd. (2013) rafinasyonun deodorizasyon aşamasında uygulanan 170 °C ile 230 °C arasındaki sıcaklıklarda palm yağındaki karotenoitlerin degradasyonunu araştırmışlardır. 140 dakikalık ısıtma süresince eşit aralıklarla alınan numunelerdeki karotenoit ve tokoferol miktarları HPLC ile saptanmıştır. Karotenoitlerin degradasyon kinetiğinin birinci derece olduğunu, reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa olan bağımlılığının Arrhenius eşitliğine uyduğunu bildirmişlerdir. Kontrollü ısıtma işlemi azot gazı verilerek gerçekleştirildiğinden bu esnada tokoferoller büyük oranda korunmuştur. 170 ve 190 °C'lerde % 93 oranında tokoferol korunurken, 210 ve 230 °C'lerde % 85 oranında tokoferol korunmuştur.

Diğer taraftan bazı çalışmalarda saf trigliseritlere belirli miktarlarda tokoferol izomerleri ilave edilmiş ve hızlandırılmış oksidasyon koşullarında her birinin değişimi incelenmiştir. Huang vd. (1994) antioksidanları uzaklaştırılmış olan mısır özü yağı ve bu yağdan hazırlanmış % 10' luk yağ-su emülsiyonunda  $\alpha$ - ve  $\gamma$ -tokoferolün antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. Huang vd. (1995) bir başka çalışmada mısırözü yağı trigliseritlerine ilave edilen tokoferol izomerlerinin hidroperoksit oluşumu ve parçalanması üzerine etkilerini incelemişlerdir. 60 °C'de gerçekleştirilen oksidasyon sırasında  $\delta$ -tokoferol 2000 ppm ve altındaki konsantrasyonlarda hem hidroperoksitlerin oluşumunu ve hem de parçalanmasını önlemiştir. Etkinliği ise konsantrasyona bağlı olarak artış göstermiştir.

Robert vd. (2006) ise tokoferol içeren ve içermeyen fındık yağlarının 180 °C'de 18 saat bekletilmesi sırasında *Rosa mosqueta* ekstraktının antioksidan etkisini

araştırmışlardır. Bu model sistemlerde polar bileşiklerin oluşumu ile tokoferollerin ve karotenoitlerin degradasyonu araştırılmıştır. Bu ekstraktan gelen karotenoitlerin degradasyonu pseudo birinci derece kinetik modeline uygun gerçekleşmiştir. Ekstrakt ilavesi polar maddelerin oluşumunu yavaşlatmış ve tokoferollerin korunmasını sağlamıştır.

Barrera-Arellano vd. (1999), triolein, linolein ve her ikisinin karışımının tokoferol izomerlerinin varlığında ve yokluğunda 180 °C'de ısıtılması sırasında ısıtma süresine bağlı olarak tokoferol kaybının gerçekleştiğini ve buna karşılık polimer trigliserit içeriğinin arttığını bildirmişlerdir.

Bu çalışmada oksidasyon kinetiği hakkında yeterli bilgi bulunmayan ve ülkemiz için öneme sahip olan rafine fındık yağının oksidasyon kinetiğinin araştırılması amaçlanmıştır. 80-180 °C sıcaklık aralığında farklı sürelerde bekletilen rafine fındık yağlarının çeşitli fiziksel ve kimyasal parametrelerindeki değişim incelenerek bazı kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Rafine fındık yağı bir marketten temin edilmiştir. Rafine fındık yağının çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri (yağ asidi bileşimi, tokoferol izomerleri, indüksiyon periyodu, iyot sayısı, peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, polar madde miktarı) belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan kimyasallar ve çözücüler Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2 Yöntem

##### 3.2.1 Fındık yağlarının farklı sıcaklıklardaki oksidasyonu

250 g rafine fındık yağı, 300 mL'lik cam şişeye tartılmıştır. Fındık yağları termostatlı etüvde 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde sırasıyla 312, 276, 216, 144, 136 ve 128 saat tutulmuştur. Sıcaklık arttıkça bekletme süresi kısalmıştır. 80, 100, 120 °C'lerde 12 saat ara ile 140, 160 ve 180 °C'lerde ise 8 saat ara ile 3 mL numune alınarak 2 adet ependorfa aktarılmıştır. Numune alma işlemine yağdaki toplam tokoferolün % 70-80'i parçalanıncaya kadar devam edilmiştir. Oksidasyon süresince tokoferollerin varlığı spektrofotometrik olarak saptanmıştır (Wong vd., 1988). Oksidasyon iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Alınan yağ numuneleri analizler gerçekleştirilene kadar -18 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

##### 3.2.2 Alınan numunelerde gerçekleştirilen analizler

Alınan yağ numunelerinin peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, TOTOX değeri, polimer trigliserit içeriği, tokoferol izomerleri, indüksiyon periyodu ve yağ asidi

bileşimi ve renk değişimi belirlenmiştir. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak belirlenen bu kimyasal özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

### **3.2.3 Analiz metotları**

#### **3.2.3.1 Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi**

Oksidasyon süresince alınan fındık yağlarının yağ asidi bileşimi Shimadzu GC 2010 gaz kromatografisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yağ asidi metil esterleri AOCS (2000) Official Method Ce 2-66'daki alternatif metoda göre hazırlanmıştır. Yağ asitlerinin ayrılmasında 60 m uzunluk, 0.25 mm iç çapında ve 0.2 µm film kalınlığında kapiler kolon (Teknokroma Phase TR-CN 100, Barcelona, İspanya) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum gazı (1 mL/dak akış hızında) kullanılmıştır. Enjeksiyon bloğu ve alev iyonlaştırma dedektörü sıcaklığı 250 °C olarak ayarlanmıştır. Kolona 1 µL numune enjeksiyonu yapılmış, split oranı 1:50 oranında uygulanmıştır. Analiz süresince fırın 190 °C'de 30 dakika bekletilmiştir.

Piklerin tanımlanmasında yağ asidi metil ester standart çözeltisi (Supelco grain fatty acid methyl ester mix) kullanılmıştır. Yağ asitlerinin miktarı pik alanlarından yararlanılarak % oranları şeklinde verilmiştir. Yağ asidi bileşiminden yararlanılarak oksidasyon süresince farklı aralıklarla alınan yağ numunelerinin C18:2/C16:0 ile C18:1/C16:0 oranlarındaki değişim saptanmıştır.

#### **3.2.3.2 Tokoferol izomerlerinin HPLC ile belirlenmesi**

Rafine fındık yağında bulunan tokoferol izomerleri Shimadzu Prominence LC-20A Series HPLC cihazı kullanılarak AOCS (2000) Official Method Ce 8-89'a göre belirlenmiştir. Bu amaçla PDA dedektör, silika kolon (İntertsil SIL 100 A, 5 µm partikül çapına sahip, 4.6 x 250 mm boyutlarında) ile α, β, γ, δ-tokoferol standartları (Calbiochem-Merck Milipore, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır. Tokoferol izomerleri (50 mg/50 mL) HPLC saflıkta hekzanda çözülerek stok tokoferol çözeltileri hazırlanmıştır. Bu stok tokoferol çözeltileri kullanılarak farklı konsantrasyonlarda

tokoferol izomerlerini içeren çözeltiler (1-100 mg/L) hazırlanmıştır. Standartlar örnek ile aynı koşullarda analiz edilerek kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Hekzan içinde çözülerek hazırlanan numuneler 0.45 µm membran filtreden geçirilerek 1.5 mL'lik HPLC şişesine aktarılmıştır.

Örnek ve standart çözeltileri kolona 20 µL hacminde enjekte edilmiştir. Taşıyıcı faz olarak hekzan:izopropil alkol (99.5:0.5, v/v) kullanılmıştır. Akış hızı 1 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Kolon fırını 30 °C'de tutulmuştur. Tokoferol izomerleri için 292 nm'de elde edilen veriler kullanılmıştır. Tokoferol izomerlerinin alıkonma sürelerinden yararlanılarak pikler tanımlanmış, pik alanlarından ve kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak nicel analiz gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar mg tokoferol/kg yağ şeklinde verilmiştir. Tokoferol izomerleri için belirlenen kalibrasyon doğrularının denklemleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tokoferol izomerlerine ait olan alıkonma süreleri ile kalibrasyon doğrusunun denklemleri

| Alıkonma süresi (dak) | Tokoferol izomeri   | Kalibrasyon doğrusunun denklemi | Determinasyon katsayısı ( $R^2$ ) |
|-----------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 7.907                 | $\alpha$ -tokoferol | $Y=8441.3x-35351$               | 0.9971                            |
| 13.655                | $\beta$ -tokoferol  | $Y=9537.9x-16906$               | 0.9994                            |
| 14.998                | $\gamma$ -tokoferol | $Y=10142x-28205$                | 0.9993                            |
| 25.679                | $\delta$ -tokoferol | $Y=9333.7x-17363$               | 0.9985                            |

### 3.2.3.3 Polimer trigliserit içeriğinin belirlenmesi

Oksidasyon süresince alınan fındık yağlarının polimer trigliserit içeriği Gertz (2001) (German Standard Method C-III 3c(00)) ve AOCS (2000) Official Method Cd 22-91 'e göre belirlenmiştir. Polimer trigliserit analizi için 0.25 g yağ numunesi tetrahidrofuran içinde çözülmüş 5 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerden 20 µL HPLC kolonuna enjekte edilmiştir. Analizde 2 adet jel geçirgenlik kromatografisi kolonu (Gel permeation column-GPC, Agilent PL-Gel 100 A, 2x 300 x 7.5 mm, 5 µm) ile guard kolon (Agilent PLgel 50 x 7.5 mm, 5 µm) kullanılmıştır. Analiz süresince kolon fırını 35 °C'de tutulmuştur. Tetrahidrofuran taşıyıcı faz olarak kullanılmış, akış hızı 1 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Dedektör olarak ise refraktif indeks dedektör kullanılmıştır.

Monomer trigliseritlerin alıkonma süresinin saptanmasında natürel sızma zeytinyağı kullanılmış, örnek ile benzer şekilde hazırlanmış ve analizi gerçekleştirilmiştir. Serbest yağ asitlerinin tanımlanması için ise heptadekanoik asit (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Polimer trigliseritlerin (dimerik ve oligomerik) % oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$W = (A_{p100} / A_{tümü}) \times 100$$

$A_{p100}$ , örnekteki di- ve oligomer trigliseritlerin alanlarının toplamı  
 $A_{tümü}$ , tüm açıl gliserollerin pik alanı toplamı

#### **3.2.3.4 İndüksiyon periyodunun DSC ile belirlenmesi**

Fındık yağlarının indüksiyon periyotları DSC cihazı (Shimadzu, DSC 60, Japonya) kullanılarak 150 °C'de belirlenmiştir. Bu amaçla 2.0±0.1 mg yağ alüminyum DSC kaplarına tartılmıştır. DSC kabı fırın içine kapaksız olarak yerleştirilmiştir. Fırın 50 mL/dak akış hızındaki azot gazı (% 99.999 saflıkta) varlığında 50°C'den 150 °C'ye 10 °C/dak hız ile ısıtılmıştır. 150 °C'ye ulaşıldığında azot gazı yerine fırına 50 mL/dak akış hızında oksijen gazı (% 99.99 saflıkta) verilmiş ve analiz süresince 150 °C'de tutulmuştur. Oksidasyon ekzotermik bir reaksiyon olduğundan sabit sıcaklığa ulaşıldığı andan oksidasyon pikinin gözlemlendiği ana kadar geçen süre çalışılan sıcaklıkta indüksiyon periyodunu vermektedir (Suja vd., 2004). Oksidasyon pikinin gözlemlendiği ana kadar geçen süre, eğriye çizilen teğetlerin kesim noktasından yararlanılarak belirlenmiştir.

#### **3.2.3.5 Peroksit sayısının belirlenmesi**

Farklı sıcaklıklarda oksidasyon süresince alınan yağ numunelerinin peroksit sayısı AOCS (2000) Official Method Cd 8-5'e göre belirlenmiştir. Bu test ile oksidasyonun birincil ürünleri olan hidroperoksitler saptanmıştır. Peroksitlerin kanıtlanmaları, asidik bir çözeltide potasyum iyodürden ayrılan iyotun titrimetrik olarak kanıtlanıp belirlenmesine dayanmaktadır.

#### **3.2.3.6 *p*-Anisidin değerin belirlenmesi**

Oksidasyonun ikincil ürünlerinin belirlenmesi amacıyla *p*-anisidin testi uygulanmıştır. Oksidasyon süresince alınan fındık yağı numunelerinin *p*-anisidin değeri AOCS (2000) Official Method Cd 18-90'a göre belirlenmiştir. Bu analiz sırasında oksidasyonun ikincil ürünlerinden olan 2-alkenaller ve 2,4-dienaller gibi aldehitler asidik ortamda *p*-anisidin reaktifi ile reaksiyona girerek 350 nm'deki absorbans değerin yükselmesine neden olmaktadır.

#### **3.2.3.7 Toplam oksidasyon (TOTOX) değerin belirlenmesi**

TOTOX değeri  $TOTOX = 2PV + AV$  formülünden yararlanılarak hesaplanmıştır (Wai vd., 2009).

#### **3.2.3.8 İyot sayısının belirlenmesi**

İyot sayısı, ağırlık olarak yüz kısım yağın belli koşullar altında bağlayabildiği iyodun ağırlığını vermektedir. Rafine fındık yağının iyot sayısı AOCS (2000) Official Method Cd 1-25'a göre belirlenmiştir. Metot yağda bulunan çift bağların iyotla doyurulması, bağlanmadan kalan iyodun ise nişasta varlığında sodyum tiyosülfat ile titrasyonuna dayanmaktadır.

#### **3.2.3.9 Polar madde miktarının belirlenmesi**

Rafine fındık yağının polar madde miktarı AOCS (2000) Official Method Cd 20- 91'e göre belirlenmiştir. Bu yöntemde yağda bulunan polar lipidler kolon içinde bulunan silika jel tarafından adsorblanmakta ve kolonda tutulmayan trigliseritlerin miktarı gravimetrik olarak saptanmaktadır. Trigliserit miktarından yararlanılarak yağın içerdiği polar madde miktarı hesaplanmaktadır.

### 3.2.3.10 Serbest yağ asidi içeriğinin belirlenmesi

Serbest yağ asidi içeriğinin belirlenmesinde titrimetrik yöntem uygulanmış olup analiz AOCS (2000) Official Metod Ca 5a-40 nolu metoda göre gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.3.11 Yağ renginin belirlenmesi

Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında rengindeki değişim hem spektrofotometre hem de renk tayin cihazı ile belirlenmiştir. Spektrofotometre cihazında 1 cm'lik spektro küvetine aktarılan yağın 460 nm'deki absorbans değeri belirlenmiştir (Miyagi ve Nakajima, 2003).

Minolta renk tayin cihazı (Osaka, Japonya) kullanılarak yağın L\*, a\* ve b\* değerleri belirlenmiştir. Cihazda a\* kırmızı-yeşil rengi verirken, b\* sarı-mavi rengi, L\* ise aydınlık ve karanlık değerini vermektedir.

### 3.2.4 Kinetik parametrelerin hesaplanması

Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda bekletilmesi sırasında  $\alpha$ - tokoferol degradasyonu, peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, polimer trigliserit içeriği ve indüksiyon periyodu ve rengindeki değişim literatürden elde edilen bilgiler ışığında sıfırıncı veya birinci derece reaksiyon kinetiğine göre incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan formüller aşağıda verilmiştir.

#### ***Sıfırıncı derece reaksiyon kinetiği***

$$C = C_0 - kt$$

$C_0$  : Başlangıç anındaki konsantrasyon

$C$  : t süre sonundaki konsantrasyon

$k$  : sıfırıncı derece degradasyon/oluşum reaksiyonunun hız sabiti (mg tokoferol  $kg^{-1}$  saat<sup>-1</sup>; meş  $O_2$   $kg^{-1}$  saat<sup>-1</sup> gibi)

$t$  : ısıtma süresi (saat)

### ***Birinci derece reaksiyon kinetiği***

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$C_0$ : Başlangıç anındaki konsantrasyon

$C$  :  $t$  süre sonundaki konsantrasyon

$k$  : birinci derece degradasyon/oluşum reaksiyonunun hız sabiti (saat<sup>-1</sup>)

$t$  : ısıtma süresi (saat)

Yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda hem  $\alpha$ -tokoferol içeriği, hem de oksidasyon ürünlerindeki değişimin sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğu görülmüştür.

### ***Aktivasyon enerjisinin hesaplanması***

Reaksiyonların sıcaklığa bağımlılığını gösteren aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) aşağıda formülü verilen Arrhenius eşitliğine göre belirlenmiştir.

$$k = k_0 \times e^{-E_a/RT}$$

$E_a$ , aktivasyon enerjisi (kJ mol<sup>-1</sup>),

$k$ , hız sabiti

$k_0$ , frekans faktörü

$R$ , ideal gaz sabiti (8.314 x 10<sup>-3</sup> kJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>),

$T$ , mutlak sıcaklık (K)

### ***$Q_{10}$ parametresinin hesaplanması***

Reaksiyonların sıcaklıktan etkilenme derecesini gösteren diğer parametre olan  $Q_{10}$ , aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$Q_{10} = k_2/k_1^{(10/T_2 - T_1)}$$

$k_2$ ,  $T_2$  sıcaklığındaki degradasyon veya oluşum hız sabiti

$k_1$ ,  $T_1$  sıcaklığındaki degradasyon veya oluşum hız sabiti

### 3.2.5 İstatistiksel değerlendirme

Farklı sıcaklıklarda uygulanan oksidasyon testleri iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ortalama±standart sapma şeklinde verilmiştir. Verilerin istatistiksel analizi SPSS 18.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Oksidasyon sũresinin  $\alpha$ - tokoferol degradasyonu, indũksiyon periyodu ve oksidasyon ũrũnleri ũzerine etkileri tek yũnlũ ANOVA analizi uygulanarak belirlenmiştir. Tokoferol izomerleri ile indũksiyon periyodu arasındaki korelasyon ve tokoferol izomerleri ile oksidasyon ũrũnleri arasındaki korelasyon “Pearson korelasyon testi” uygulanarak saptanmıştır.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Rafine Fındık Yağının Bazı Kimyasal Özellikleri

Çalışmada kullanılan rafine fındık yağının bazı özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Rafine fındık yağının iyot sayısı 91.4 g iyot/100 g olarak belirlenmiş olup, fındık yağı kurumayan yağlar sınıfına dahil olmaktadır. Fındık yağının serbest yağ asidi içeriği % 0.12 olup, oksidatif stabilitesinin göstergesi olan peroksit sayısı 3.3 meş O<sub>2</sub>/kg yağ ve *p*-anisidin değeri 1.8 olarak belirlenmiştir. DSC ile 150 °C'de indüksiyon periyodu 27.37 dakika olarak saptanmıştır. Robert vd. (2006) Ransimat cihazı ile fındık yağının 100 °C'deki indüksiyon periyodunu 30.8 saat olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan rafine fındık yağının bazı fizikokimyasal özellikleri

| Fizikokimyasal özellikler                    | Değer      |
|----------------------------------------------|------------|
| İyot sayısı (g iyot/100 g yağ)               | 91.4±1.1   |
| Polar madde içeriği (%)                      | 2.4±0.4    |
| Serbest yağ asidi içeriği (% oleik asit)     | 0.12±0.0   |
| Peroksit sayısı (meş O <sub>2</sub> /kg yağ) | 3.3±0.76   |
| <i>p</i> -Anisidin değeri                    | 1.8±0.2    |
| İndüksiyon periyodu (dakika, 150 °C'de)      | 27.37±0.24 |
| Yağ asidi bileşimi (% oran)                  |            |
| C16:0                                        | 5.01       |
| C16:1                                        | 0.22       |
| C18:0                                        | 2.10       |
| C18:1                                        | 80.1       |
| C18:2                                        | 12.11      |
| C18:3                                        | 0.11       |
| DOYM/DOY                                     | 13.0       |
| ÇDOYM/DOY                                    | 1.72       |
| Tokoferol izomerleri (ppm)                   |            |
| α-tokoferol                                  | 264.9±11.2 |
| β- tokoferol                                 | 23.3±0.3   |
| γ-tokoferol                                  | 68.8±1.7   |
| δ- tokoferol                                 | 20.5±0.7   |

Yağın oksidatif stabilitesi üzerine yağ asidi bileşimi ile tokoferol izomerleri ve miktarları etkili olmaktadır. Rafine fındık yağı % 5,01 C16:0, % 2,1 C18:0, % 80.15 C18:1 ve % 12.11 C18:2 yağ asitlerine sahip olup, doymamış yağ asitlerinin doymuş yağ asitlerine oranı (DOYM/DOY) 13.0, çoklu doymamış yağ

asitlerinin doymuş yağ asitlerine oranı ( $\text{ÇDOYM/DOY}$ ) ise 1.72 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi fındık yağında en fazla bulunan yağ asidi C18:1 (oleik asit)'dir. Bu yağ asidinin fındık yağının oksidatif stabilitesi üzerinde önemli role sahip olduğu düşünülmektedir.

Alasalvar vd. (2003b) tombul fındıktan ekstrakte edilen yağın % 82.7 oranında oleik asite sahip olduğunu, bu yağ asitini linoleik asit, palmitik asit ve stearik asitlerin izlediğini bildirmişlerdir. Özdemir vd. (2001) ise ülkemizde yetiştirilen fındıkların toplam yağ içeriklerinin % 67.1-70.8 arasında değiştiğini, bu yağın % 75.7-77.7 oranında oleik asit, % 11.1-13.8 linoleik asit, % 6.6-8.3 palmitik asit ve % 2.8-3.8 ise stearik asitten oluştuğunu bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada, Balta vd. (2006) Doğu Anadolu bölgesinde yetiştirilen fındıklardan elde edilen yağın % 4.39-8.85 palmitik asit, % 1.67-3.18 stearik asit, % 73.48-81.57 oleik asit, %10.46-14.95 linoleik asit, % 0.02-0.34 linolenik asit ve % 0.01-0.16 miristik asit içerdiğini belirtmişlerdir.

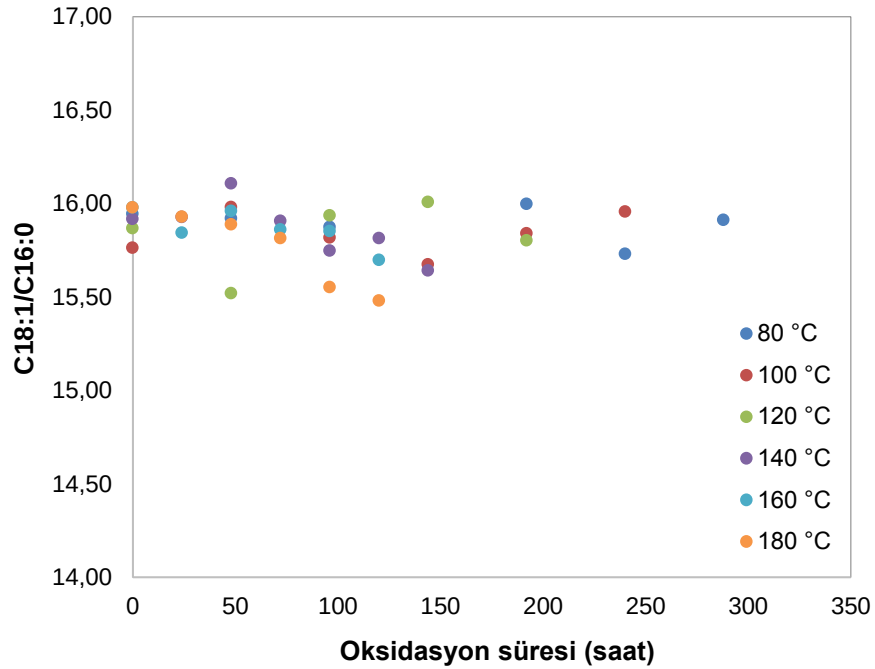
Çalışmada kullanılan rafine fındık yağının tokoferol miktarı, tüm sıcaklıklardaki başlangıç fındık yağlarının tokoferol içeriği dikkate alındığında, ortalama 377.5 mg/kg olup, bunun % 70.2'sini  $\alpha$ -tokoferol oluşturmaktadır. Fındık yağında düşük miktarlarda  $\beta$ - (23.3 mg/kg),  $\gamma$ - (68.8 mg/kg) ve  $\delta$ - (20.5 mg/kg) tokoferol gibi diğer tokoferol izomerleri saptanmıştır. Alasalvar vd. (2003b), fındık yağının 38.23 mg/100 g  $\alpha$ - tokoferol, 1.15 mg/100 g  $\beta$ -tokoferol, 3.89 mg/100 g  $\gamma$ - tokoferol ve 0.18 mg/100 g  $\delta$ - tokoferol içerdiğini bildirmişlerdir. Köksal vd. (2006) ise fındık yağlarının toplam tokoferol içeriğinin ise ortalama 26.9 mg/100 g olduğunu bildirmişlerdir. Kornsteiner vd. (2006) fındık yağının  $\alpha$ -tokoferol miktarını 31.4 mg/100 g,  $\beta$ + $\gamma$ - tokoferol düzeyini 6.9 mg/100 g,  $\delta$ - tokoferol miktarını 0.1 mg/100 g,  $\alpha$ -tokotrienol miktarını ise 33.1 mg/100 g olarak bulmuşlardır.

#### 4.2 Yağ Asidi Bileşimindeki Değişim

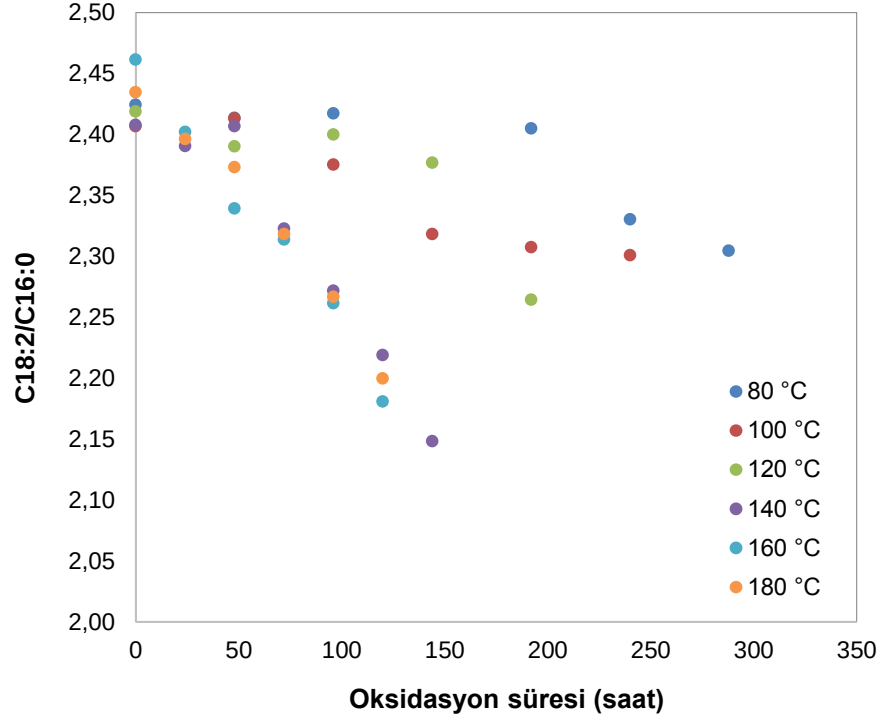
Sıcaklığın etkisi ile yağlarda bulunan tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri oksidasyona uğramakta ve bunun sonucunda yağ asidi bileşiminde değişimler ortaya çıkmaktadır. Houhoula vd. (2002), 155-195 °C arasındaki sıcaklıklarda pamuk tohumu yağında patates kızartılması sırasında palmitik asit oranında artış, oleik ve linoleik asit oranlarında ise düşme olduğunu bildirmişlerdir. Kreps vd. (2014)

ise mikrodalga fırında farklı sürelerde tutulan yağların içerdiği linoleik asit oranlarında düşme olduğunu bildirmişlerdir.

Yağ asidi bileşimi piklerin alan yüzdelerinden yararlanılarak yüzde oranları şeklinde ifade edildiğinden gerçek değişimi saptamak üzere C18:1 ve C18:2'nin C16:0'a oranları dikkate alınmaktadır (Aladedunye ve Przybylski, 2009; Gerde vd., 2011; Onal ve Ergin, 2002; Onal-Ulusoy vd., 2006). Çalışmada kullanılan rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda bekletilmesi sırasında bu oranlardaki değişim Şekil 4.1. ve 4.2'de verilmiştir. Fındık yağının belirli bir sıcaklıkta bekleme süresinin artırılması C18:1/C16:0 oranlarında çok az değişime neden olurken, C18:2/C16:0 oranlarında düşme gözlenmiştir. 120, 140 ve 180 °C'lerde C18:1/C16:0 oranlarındaki değişim önemli ( $p<0.05$ ), diğer sıcaklıklarda ise önemsiz olmuştur ( $p>0.05$ ). C18:2/C16:0 oranındaki değişim ise 80 °C dışındaki tüm sıcaklıklarda önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Kızartma işlemi sırasında C18:2/C16:0 ile C18:3/C16:0 oranlarında düşme olduğu çeşitli araştırmalarda da bildirilmiştir (Onal ve Ergin, 2002; Onal-Ulusoy vd., 2006).



Şekil 4.1. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında C18:1/C16:0 oranındaki değişim



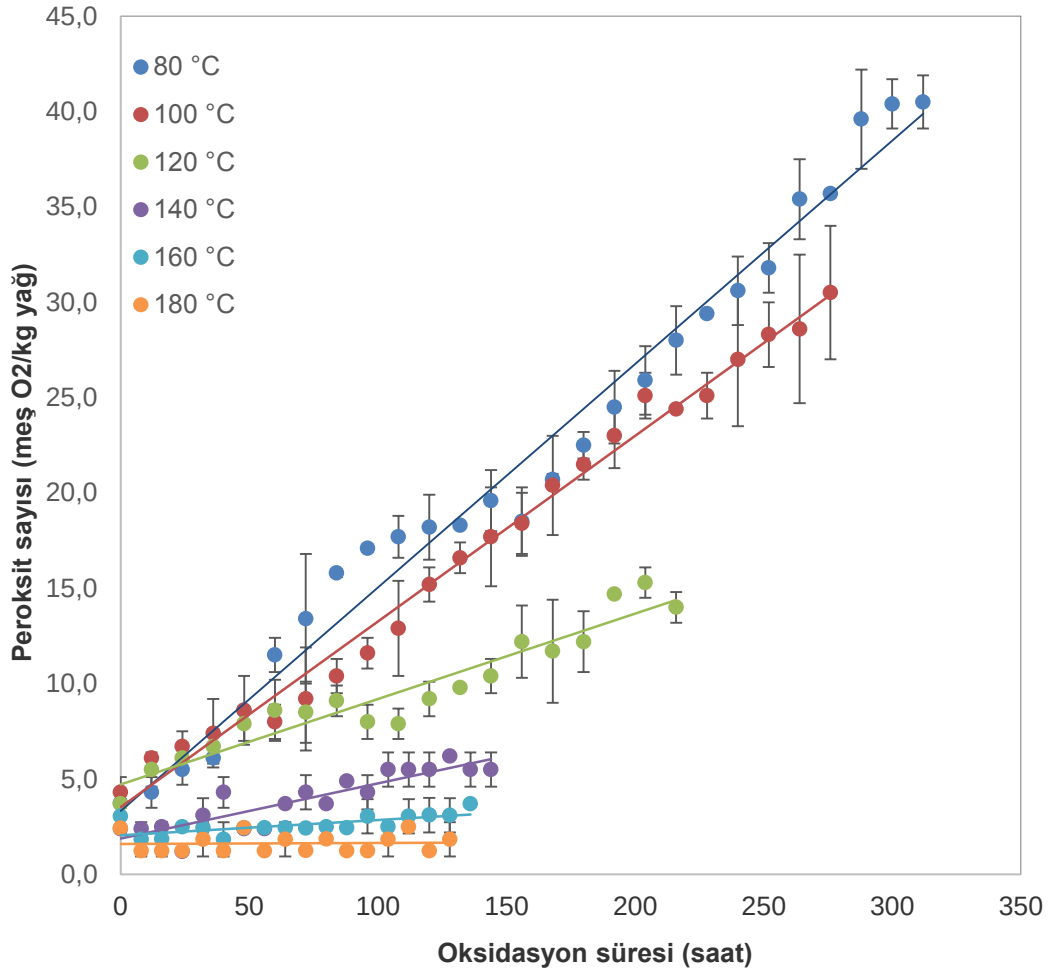
Şekil 4.2. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında C18:2/C16:0 oranındaki değişim

Çalışılan sıcaklıklarda C18:1/C16:0 oranı 15.48 ile 16.11 arasında, C18:2/C16:0 oranı ise 2.15 ile 2.46 arasında değişim göstermiştir. 180 °C'de C18:1/C16:0 oranı başlangıçta 15.98 iken, 120 saat sonunda 15.48'e düşmüştür. C18:2/C16:0 oranlarındaki değişim 140, 160 ve 180 °C'lerde birbirine çok yakın olmuştur. 120 °C'deki düşme hızı 80 ve 100 °C'dekinden daha yüksek olmuş, 2.41-2.42 değerlerinden, oksidasyon süreleri sonunda 2.30 değerlerine düşmüştür. Aladedunye ve Przybylski (2009) C18:2/C16:0 oranının kanola yağında patates kızartılması sırasında 185 °C'de 4.73 değerinden 3.87'ye, 215 °C'de ise 4.28' den 3.23'e düştüğünü bildirmişlerdir.

C18:1/C16:0 ve C18:2/C16:0 oranlarındaki değişimler küçük olduğundan kinetik hesaplama yapılmamıştır. Ancak 140, 160 ve 180 °C'lerde C18:2/C16:0 oranındaki değişim doğrusal olmuş ve determinasyon katsayıları ise sırasıyla 0.9177, 0.9842 ve 0.9768 olarak bulunmuştur. Gerde vd. (2011) soya yağının 180 °C'de ısıtılması sırasında 18:2/16:0 oranındaki değişimin *pseudo* birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun geliştiğini bildirmişlerdir.

### 4.3 Peroksit sayısındaki değişim

Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının peroksit sayısındaki değişim Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Fındık yağının peroksit sayısı 80, 100 ve 120 °C’lerde  $3.7 \pm 0.0$ ,  $4.3 \pm 0.8$ ,  $3.7 \pm 0.0$  değerlerinden uygulanan farklı oksidasyon süreleri sonunda (312, 276 ve 144 saat)  $40.5 \pm 1.4$ ,  $30.5 \pm 3.5$  ve  $14.0 \pm 0.8$  mg O<sub>2</sub>/kg yağ değerlerine yükselmiştir. Bu sıcaklıklarda oksidasyon süresi arttıkça peroksit sayısında doğrusal olarak artış gerçekleşmiştir. Diğer taraftan, oksidasyon sıcaklığı yükseldikçe, peroksit sayısında düşme gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklıklarda hidroperoksitlerin parçalanma hızının oluşum hızından daha yüksek olması nedeniyle peroksit sayısının düştüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının peroksit sayısındaki değişim

Hidroperoksitler lipit oksidasyonunun kararsız ürünleri olup, oksidasyon ilerlediğinde uçucu karbonilli bileşiklere ve uçucu özellikte olmayan okside dimerlere, trimerlere veya polimerlere dönüşmektedirler (Player vd., 2006).

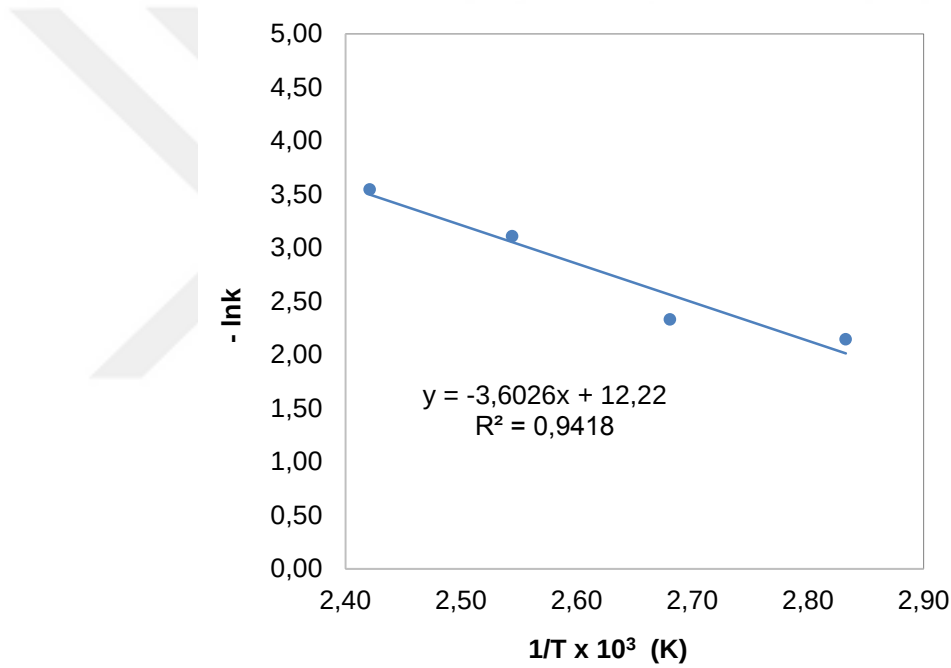
Trilinoleinin oksidasyonun incelendiği bir çalışmada Márquez-Ruiz vd. (2003), indüksiyon periyodu aşamasında iken, oksidasyon sıcaklığı arttıkça (25-100 °C) okside monomer trigliserit oranının azaldığını saptamışlardır. Okside monomer trigliseritlerin oranları ile  $K_{232}$  değerleri arasında yüksek bir korelasyon olduğunu bildirmişlerdir. Oksijenin yağdaki çözünürlüğünün sıcaklık artışı ile azaldığını ve dolayısıyla oksidasyonun birincil ürünlerinin daha düşük düzeyde oluştuğunu belirtmişlerdir.

Rafine fındık yağının peroksit sayısı 140, 160 ve 180 °C'lerde ise  $2.4 \pm 0.0$ ,  $3.0 \pm 0.9$ ,  $2.4 \pm 0.0$  değerlerinden çok az bir artışla 144, 136 ve 128 saat sonunda  $5.5 \pm 0.9$ ,  $3.7 \pm 0.0$  ve  $1.8 \pm 0.9$  meş  $O_2/kg$  yağ değerlerine ulaşmıştır. Bu sıcaklıklarda peroksitlerin oluşum hızının parçalanma hızına yakın olduğu düşünülmektedir. Hatta 180 °C' de parçalanma hızı oluşum hızından daha yüksek olduğundan peroksit sayısında düşme gerçekleşmiştir. 80, 100, 120 ve 140 °C'lerde oksidasyon süresi arttıkça peroksit sayısında gerçekleşen değişim istatistiksel olarak önemli ( $p < 0.05$ ), 160 ve 180 °C'lerde ise önemsiz ( $p > 0.05$ ) bulunmuştur.

Aynı süreler dikkate alındığında ise 120 saat sonunda peroksit sayısı 80, 100, 120, 140, 160, 180 °C'lerde  $18.2 \pm 1.7$ ,  $15.2 \pm 0.9$ ,  $9.2 \pm 0.9$ ,  $5.5 \pm 0.9$ ,  $3.1 \pm 0.9$ ,  $1.2 \pm 0.0$  meş  $O_2/kg$  değerlerine sahip olmuştur. Bir çalışmada Martín-Polvillo vd. (2004) yüksek oranda (% 72.4) oleik asit içeren ayçiçek yağının 25 °C de 550 günlük depolama süresi sonunda peroksit sayısını 227 meş  $O_2/kg$ , okside monomer trigliserit içeriğini ise % 8.5 olarak belirlemişlerdir.

Rafine fındık yağlarının oksidasyonu sırasında peroksit sayısındaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği Şekil 4.4.' de, kinetik parametreler ise Çizelge 4.2.'de verilmiştir. 160 ve 180 °C'lerde determinasyon katsayıları oldukça düşük olduğundan Arrhenius grafiğinin hazırlanmasında bu sıcaklıklardaki veriler dikkate alınmamıştır. 80, 100, 120 ve 140 °C'lerde determinasyon katsayıları sırasıyla 0.9815, 0.9893, 0.9143, 0.7935 olarak belirlenmiştir. Doğrusal regresyon analizi sonuçlarına göre, fındık yağının peroksit sayısındaki değişimin 80, 100, 120 ve 140 °C'lerde sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu görülmüştür.

Çeşitli araştırmalarda bitkisel yağların peroksit sayısındaki değişime ilişkin farklı reaksiyon dereceleri saptanmıştır. Mancebo-Campos vd. (2008), 40-60 °C arasında natürel zeytinyağının oksidasyonunda peroksit sayısı ve  $K_{232}$  değerinin *pseudo* sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak değiştiğini göstermişlerdir. Erkan vd. (2009), farklı oranlarda sesamol ve karnosik asit eklenen ayçiçek yağlarının mikrodalga fırında 40, 60 ve 80 °C’lerde ısıtılması sırasında, konjuge dien hidroperoksitleri esas alındığında, oksidasyon kinetiğinin 0.5. derece reaksiyon tipine uyduğunu bildirmişlerdir. Diğer taraftan Crapiste vd. (1999) ise soğuk pres ve çözücü ekstraksiyonu ile üretilen ayçiçek yağlarında hidroperoksitlerin oluşumunun birinci derece, parçalanmasının ise ikinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak geliştiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.4. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklardaki oksidasyonu sırasında peroksit sayısındaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

Sıcaklık 80 °C’den 140 °C’ye yükseldiğinde reaksiyon hız sabiti 0.1172 meş  $O_2 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$  değerinden 0.0289 meş  $O_2 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$  değerine düşmüştür. Bu durum sıcaklık artışının hidroperoksitlerin oluşum hızını düşürdüğünü göstermektedir. Buna karşılık, daha düşük sıcaklıklarda sıcaklık artışı ile hidroperoksit oluşum hızının arttığı çeşitli araştırmalarda ortaya konmuştur.

Çizelge 4.2. Rafine fındık yağının oksidasyonu sırasında peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri ve polimer trigliserit oranındaki değişime ilişkin bazı kinetik parametreler

|                                                 | Sıcaklık<br>(°C) | Hız sabiti<br>(k)   | Determinasyon<br>katsayısı (R <sup>2</sup> ) | Q <sub>10</sub> değeri |         |         |         |         | Aktivasyon<br>enerjisi, E <sub>a</sub><br>(kJ/mol) |
|-------------------------------------------------|------------------|---------------------|----------------------------------------------|------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------------------------------------|
|                                                 |                  |                     |                                              | 80-100                 | 100-120 | 120-140 | 140-160 | 160-180 |                                                    |
| Peroksit sayısı<br>(meş O <sub>2</sub> /kg yağ) | 80               | 0.1172 <sup>a</sup> | 0.9815                                       | 0.91                   | 0.68    | 0.80    | -       | -       | 29.95 <sup>c</sup>                                 |
|                                                 | 100              | 0.0973              | 0.9893                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 120              | 0.0447              | 0.9143                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 140              | 0.0289              | 0.7935                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 160              | -                   | -                                            |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 180              | -                   | -                                            |                        |         |         |         |         |                                                    |
| <i>p</i> -anisidin değeri                       | 80               | 0.0106              | 0.8996                                       | 2.72                   | 1.59    | 1.52    | 1.03    | 0.88    | 47.49                                              |
|                                                 | 100              | 0.0784              | 0.9204                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 120              | 0.1977              | 0.9493                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 140              | 0.4540              | 0.9791                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 160              | 0.4817              | 0.9860                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 180              | 0.3728              | 0.9923                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
| Polimer trigliserit<br>(%)                      | 80               | 0.0010 <sup>b</sup> | 0.9067                                       | 2.37                   | 1.59    | 1.55    | 1.12    | 1.14    | 52.65                                              |
|                                                 | 100              | 0.0056              | 0.9388                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 120              | 0.0142              | 0.9427                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 140              | 0.0342              | 0.9650                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 160              | 0.0428              | 0.9697                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                                 | 180              | 0.0560              | 0.9504                                       |                        |         |         |         |         |                                                    |

<sup>a</sup> meş O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>.saat<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> % saat<sup>-1</sup> ; <sup>c</sup> Aktivasyon enerjisi 80-140 °C aralığında hesaplanmıştır.

G6mes-Alonso vd. (2004a) saflaştırılmış zeytinyağının oksidasyonunda 25 -75  C aralığında, sıcaklık artışı ile reaksiyon hız sabitlerinin artış g6sterdiğini, hidroperoksitler için  $1.10 \times 10^{-8}$  -  $7.52 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ve  $K_{270}$  için ise  $2.93 \times 10^{-7}$  -  $34.74 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  arasında değiştiğini saptamışlardır. Crapiste vd. (1999) ise 30  C'de bekletilen soğuk pres ayçiçek yağının peroksit sayısındaki değişim için reaksiyon hız sabitinin  $0.0271 \text{ g6n}^{-1}$  olduğunu bulmuşlardır.

Lipit oksidasyonun başlangıç aşamasında doymamış yağ asitlerinden radikaller ve bu radikallerden de oksijen varlığında peroksitler oluşmaktadır. Colakoglu vd. (2007) soya yağının 55  C'de ışık altında oksidasyonu sırasında tepe boşluğundaki oksijen miktarı ile peroksit sayısı arasında y6ksek korelasyon olduğunu bildirmişlerdir. Bu koşullarda farklı katkılar yapılan soya yağının tepe boşluğundaki oksijen miktarı için oksidasyon hız sabitlerini  $2.55 \times 10^{-2}$  -  $3.02 \times 10^{-2} \text{ saat}^{-1}$ , yarı 6m6rlerini ise 22.95 - 27.18 saat olarak belirlemişlerdir.

Aktivasyon enerjisi, her sıcaklıktaki hız sabitlerinin doğal logaritmasının 1/sıcaklık (K)'a karşı grafiğe aktarılması ile elde edilen doğrunun (Arrhenius grafiği) eğiminin  $8.314 \text{ j/mol.K}$  ile çarpılması sonucu bulunmaktadır. Y6ksek bir aktivasyon enerjisi, k66k bir sıcaklık artışının; o reaksiyonda s6z konusu olan bileşiğin daha hızlı oluşumuna veya parçalanmasına neden olduğunu g6stermektedir (6zkan vd., 2010).

Arrhenius grafiğinin eğiminden yararlanılarak 80-140  C sıcaklıkları arasındaki aktivasyon enerjisi  $29.95 \text{ kJ/mol}$  olarak belirlenmiştir. Yağ oksidasyonunda aktivasyon enerjisinin belirlendiği bir çalışmada, Wang vd. (2010) 20, 40, 60 ve 80  C'lerde perilla yağı ve mısır 6z6 yağının oksidasyonu için aktivasyon enerjisini, peroksit sayısı esas alındığında,  $23.94$  ve  $15.75 \text{ kcal/mol}$  olarak belirlemişlerdir. Bu sonuçlara g6re, perilla yağının depolanmasında mısır6z6 yağına kıyasla daha dikkatli bir sıcaklık kontrol6n6n yapılması gerektiğini bildirmişlerdir.

Bizim sonuçlara benzer şekilde G6mes-Alonso vd. (2004a) saflaştırılmış zeytinyağının 25-75  C'lerde bekletilmesi sırasında birincil oksidasyon 6r6nleri için aktivasyon enerjisini  $32.1 \text{ kJ/mol}$ , Crapiste vd. (1999), ise soğuk pres ayçiçek yağının oksidasyonunda peroksitlerin oluşumu için 30-67 C aralığında aktivasyon enerjisini  $38.35 \text{ kJ/mol}$ , parçalanması için ise  $48.47 \text{ kJ/mol}$  olarak belirlemişlerdir.

Mancebo-Campos vd. (2008) 40-60 °C arasında natürel zeytinyağının oksidasyonunda peroksit sayısındaki değişim için aktivasyon enerjisini 64.8 kJ/mol, K<sub>232</sub> için 69.6 kJ/mol ve çoklu doymamış yağ asitlerinin degradasyonu için 67.6 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Bu değerlerin birbirine yakın olmasının çoklu doymamış yağ asitlerinin degradasyonu sonucu peroksitlerin ve konjuge dienlerin oluştuğuna işaret ettiğini bildirmişlerdir.

Q<sub>10</sub> değeri bir reaksiyonda sıcaklığın 10 °C artması halinde reaksiyon hızının kaç kat arttığını ifade etmek için kullanılmaktadır (Özkan vd., 2010). Fındık yağının peroksit sayısındaki değişime ilişkin Q<sub>10</sub> değerleri 80-100 °C, 100-120 °C ve 120 -140 °C'lerde sırasıyla 0.91, 0.68 ve 0.80 olarak bulunmuştur. Hidroperoksitlerin oluşumuna 80-100 °C arasındaki sıcaklığın etkisi diğer aralıklardaki sıcaklıklara kıyasla daha fazla olmuştur.

#### 4.4 *p*-anisidin değerindeki değişim

*p*-anisidin değeri yağlarda oksidasyon sonucu oluşan 2-alkenaller ve 2,4 - dienaller gibi aldehitlerin göstergesidir. Bu bileşikler oksidasyonun ikincil ürünleri olup hidroperoksitlerin parçalanmaları sonucu oluşmaktadır (Casal vd., 2010; Crapiste vd., 1999; Player vd., 2006). Şekil 4.5.' de farklı sıcaklıklarda bekletilen fındık yağlarının *p*-anisidin değerindeki değişim gösterilmiştir.

Rafine fındık yağının *p*-anisidin değeri 80 °C' de 1.8±0.5'den 312 saat sonunda 5.1±0.4'e çıkarken, 100 °C'de 276 saat sonunda 24.9±6.4'a, 120 °C'de 216 saat sonra 47.6±0.4'e yükselmiştir. Oksidasyon sıcaklığı yükseldikçe, *p*-anisidin değeri dolayısıyla oksidasyonun ikincil ürünlerinden aldehitlerin miktarında artış gerçekleşmiştir.

Peroksit sayısı değerlerinin aksine çalışılan tüm sıcaklıklarda oksidasyon süresince *p*-anisidin değerindeki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Benzer şekilde 140, 160 ve 180 °C'lerde de değişimin doğrusal olduğu bulunmuştur. Ancak bu sıcaklıklarda *p*-anisidin değerleri birbirlerine yakın olmuştur. 140, 160 ve 180 °C'lerde başlangıçta 2.1±0.4, 1.9±0.7 ve 2.0±0.0 olan *p*-anisidin değeri 144, 136 ve 128 saat sonunda 63.7±1.2, 66.9±3.7 ve 49.7±2.2 değerlerine yükselmiştir.

128 saatlik ortak bir oksidasyon süresi esas alındığında *p*-anisidin değeri 140 °C’de 57.6±0.4, 160 °C’de 65.6±5.1 ve 180 °C’de ise 49.7±2.2 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi 180 °C’de beklenildiğinin aksine diğer sıcaklıklardakinden (140 ve 160 °C) daha düşük değerler saptanmıştır. Bu durum 180 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda aldehitlerin de parçalandığını göstermektedir. Benzer şekilde Aladedunye ve Przybylski (2009) patates kızartılması sırasında yağın *p*-anisidin değerinin 2. gün sonunda maksimum değerine ulaştığını ve kızartma süresi sonuna kadar ise düştüğünü bildirmişlerdir. Yüksek kızartma sıcaklıklarında aldehitlerin termal degradasyona uğradıklarını ve yağda daha düşük oranda biriktiklerini belirtmişlerdir.

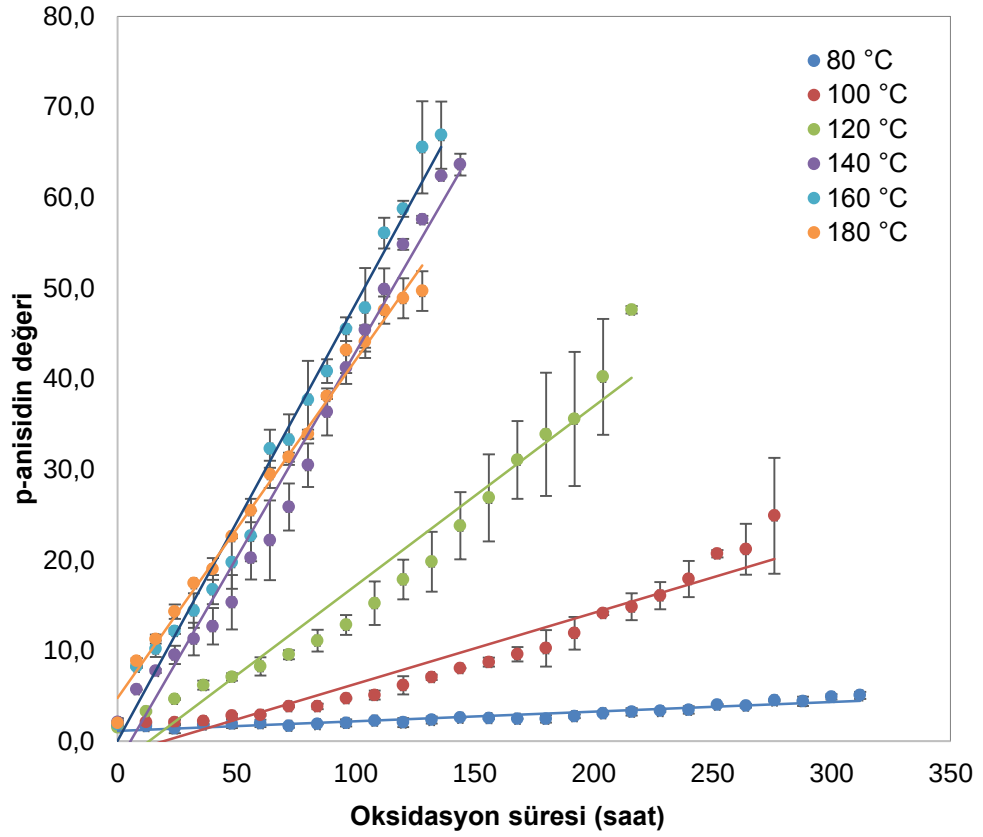
Houhoula vd. (2002), kızartma yağı sıcaklığındaki artışın, *p*-anisidin değerindeki artış hızını çok az etkilediğini, bunda bazı aldehitlerin yüksek sıcaklıklarda uçucu olmasının rolü olduğunu belirtmişlerdir. Dolayısı ile aldehitlerin bir kısmı yağdan uzaklaşmakta ve yağda daha düşük miktarda birikim olmaktadır. Benzer bir durumun polar maddeler için de geçerli olduğu ifade edilmiştir. Polar maddelerden özellikle serbest yağ asitlerinin ve karbonil bileşiklerinin uçucu olmasından dolayı yüksek sıcaklıklarda özellikle su buharı ile yağdan uzaklaştığı bildirilmiştir.

Gómez-Alonso vd. (2004b) ise saflaştırılmış zeytinyağının karanlıkta depolanması sırasında, 40 ve 50 °C’de bekletilen numunelerin ikincil oksidasyon ürünlerinin, 60 °C’dekenden daha düşük düzeyde olduğunu bildirmişlerdir.

Şekil 4.5. incelendiğinde, rafine fındık yağının 80, 100, 120 ve 140 °C’de tutulmasının *p*-anisidin değeri açısından belirgin değişimlere neden olduğu görülmektedir. Buna karşılık, yağın 140, 160 ve 180 °C’lerde bekletilmesinin *p*-anisidin değeri üzerine etkisi düşük olmuştur. *p*-anisidin oluşum hızları dikkate alındığında düşük sıcaklıklarda daha az artış gözlenirken, sıcaklık yükseldikçe oluşum hızının arttığı saptanmıştır.

Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda bekletilmesi sırasında *p*-anisidin değerindeki değişime ilişkin kinetik parametreler Çizelge 4.2’de, Arrhenius grafiği ise Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Doğrusal regresyon analizi sonuçlarına göre fındık yağının *p*-anisidin değerindeki değişim sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. *p*-anisidin için determinasyon katsayıları 0.8996 ile 0.9923

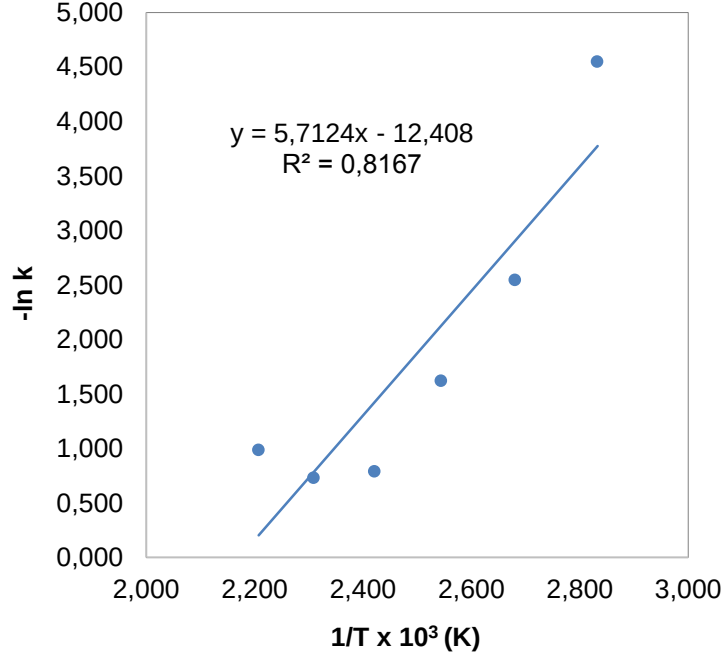
arasında saptanmıştır. 80-160 °C arasında oksidasyon sıcaklığı arttıkça reaksiyon hız sabitlerinin arttığı görülmüştür. Diğer bir ifade ile 80-160 °C arasındaki sıcaklık artışı aldehitlerin oluşum hızını artırmıştır. Ancak 180 °C reaksiyon hız sabiti 0.3728 değerine düşmüştür. Bunun nedeninin yüksek sıcaklıkta uçucu karakterde olan aldehitlerin yağdan uzaklaşması veya termal degradasyonu olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon hız sabitindeki bu düşme Arrhenius grafiğinin determinasyon katsayısının da düşmesine ve dolayısıyla doğrusallıktan sapmaya neden olmuştur.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının *p*-anisidin değerindeki değişim

Gómes-Alonso vd. (2004a), pro- ve antioksidanları uzaklaştırılmış zeytinyağının 25-75 °C'lerde etüvde oksidasyonu sırasında oksidasyonun birincil ürünlerinden hidroperoksitlerin oluşumunun indüksiyon periyodundan sonra *pseudo* sıfırıncı derece, ikincil ürünlerinden konjuge trienlerin ( $K_{270}$ ) oluşumunun ise *pseudo* birinci derece kinetik modele uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Farklı oranlarda TBHQ eklenen ringa balığı yağının oksidasyon kinetiğinin incelendiği araştırmada, TBA değerindeki değişime ilişkin belirlenen reaksiyon derecesinin 0.5 olduğu ve reaksiyon hız sabitlerinin ise  $1.3 \times 10^{-1}$  ile  $9.4 \times 10^{-3} \text{ (mg/kg)}^{1/2} \text{ saat}^{-1}$  değerleri arasında değiştiği saptanmıştır (Farkas vd., 1997).



Şekil 4.6. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında *p*-anisidin değerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

Arrhenius grafiğinin eğiminden yararlanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi *p*- anisidin değeri için 47.49 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer peroksit sayısı için saptanan aktivasyon enerjisinden daha yüksek olmuştur. Buna göre; aldehitlerin oluşumunun hidroperoksitlerin oluşumuna kıyasla sıcaklık artışından daha fazla etkilendiği görülmektedir.

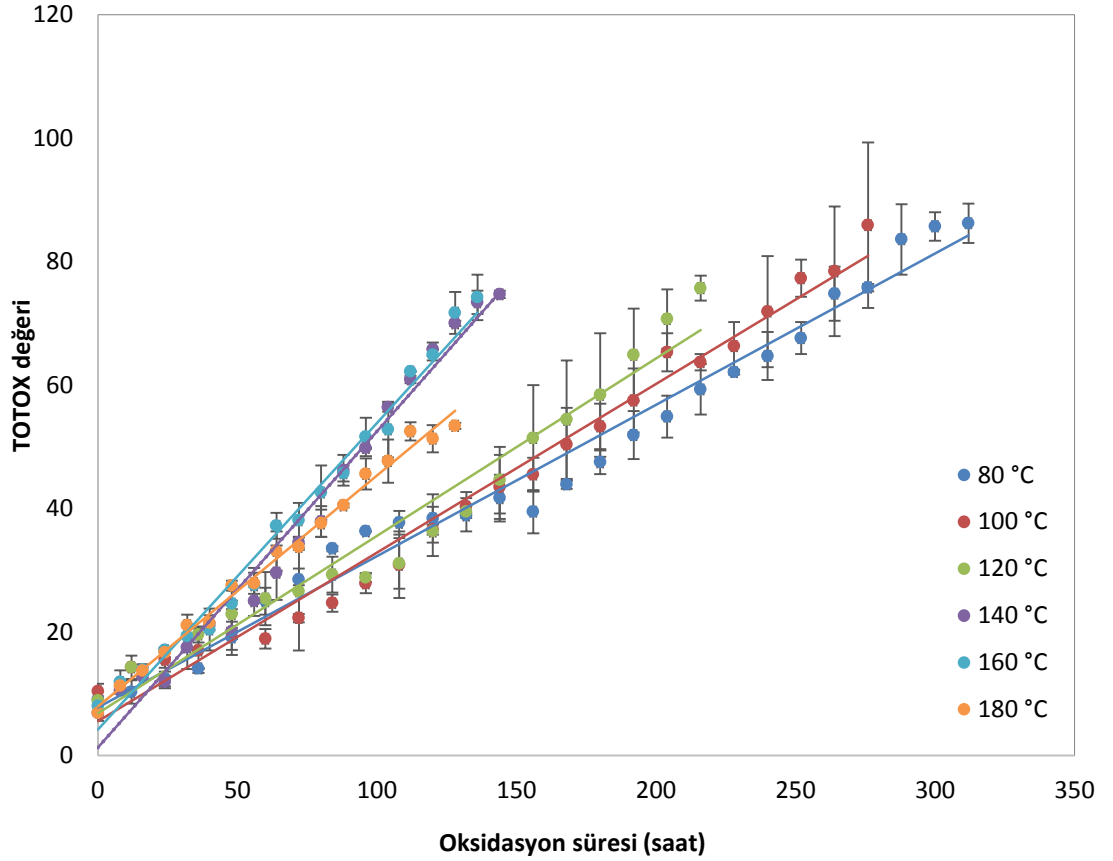
Natürel zeytinyağının 40-60 °C arasında oksidasyonunda, ikincil oksidasyon ürünlerini gösteren  $K_{270}$  için belirlenen aktivasyon enerjisinin (77.1 kJ/mol), birincil ürünler ( $K_{232}$ ) için belirlenenden (69.6 kJ/mol) yüksek olduğu belirtilmiştir (Mancebo-Campos vd., 2008).

*p*-anisidin değeri için  $Q_{10}$  değeri, 80-100 °C aralığında, diğer sıcaklıklardakilere kıyasla daha yüksek (2.72) bulunmuştur. 80-100 °C aralığındaki  $Q_{10}$  değerinin,

160- 180 °C aralığında elde edilen  $Q_{10}$  değerine kıyasla yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.

#### 4.5 Toplam Oksidasyon (TOTOX) Değerindeki Değişim

TOTOX değeri peroksit sayısı ile *p*-anisidin değeri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu amaçla  $TOTOX=2xPV+PAV$  formülünden yararlanılmaktadır. TOTOX değeri hem oksidasyonun birincil ürünlerinin, hem de ikincil ürünlerinin göstergesi olmaktadır (Gómez-Alonso vd., 2004b). Rafine fındık yağı için farklı sıcaklıklarda belirlenen TOTOX değerlerinin oksidasyon süresine bağlı olarak değişimi Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının TOTOX değerlerindeki değişim

Rafine fındık yağının TOTOX değeri 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C’lerde başlangıçtaki  $9.1 \pm 0.5$ ,  $10.4 \pm 1.2$ ,  $8.9 \pm 0.1$ ,  $6.9 \pm 0.4$ ,  $8.0 \pm 2.4$  ve  $6.9 \pm 0.0$  değerlerinden, farklı süreler sonunda (312, 276, 216, 144, 136, 128 saat)  $86.2 \pm 3.2$ ,  $85.9 \pm 13.4$ ,

75.7±2.0, 74.7±0.6, 74.2±3.7 ve 53.4±0.5 değerlerine yükselmiştir. Oksidasyon süresi arttıkça TOTOX değeri doğrusal olarak artış göstermiştir. Bu değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Her bir sıcaklıktaki TOTOX değerlerine doğrusal regresyon analizi uygulandığında determinasyon katsayıları 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C’lerde sırasıyla 0.9870, 0.9837, 0.9613, 0.9779, 0.9837, 0.9918 olarak belirlenmiştir.

80 °C ile 140 °C arasında sıcaklık artışı TOTOX değerlerinin yükselmesine neden olmuştur. Ancak 140 ve 160 °C’lerde hesaplanan TOTOX değerleri birbirlerine çok yakın olmuştur. 180 °C’de alınan fındık yağı numunelerinin TOTOX değerleri 56. saate kadar 140 ve 160 °C’lerdeki değerlerden yüksek iken, bu süreden sonra oksidasyon testinin sonuna kadar daha düşük değerler saptanmıştır. Değerlerin yüksek sıcaklıklarda bu şekilde değişim göstermesinde, 160 ve 180 °C’lerde peroksit sayısının düşük değerlerde olması ve *p*-anisidin değerinin ise, 180 °C’de 56. saatten sonra düşmesi etkili olmuştur.

Wang vd. (2010) perilla yağı ve mısırözü yağının 20, 40, 60 ve 80 °C’lerde sırasıyla bekletilmesi sırasında oksidasyon süresi ve sıcaklığı arttıkça toplam oksidasyon düzeyinde artış olduğunu bildirmişlerdir. Márquez-Ruiz vd. (2003) ise farklı sıcaklıklarda ısıtılan ve farklı oranlarda  $\alpha$ -tokoferol eklenmiş olan trilinoleinin termik oksidasyonunda indüksiyon periyodu sonunda toplam oksidasyon ürünlerinin düzeyinde artış olduğunu belirtmişlerdir.

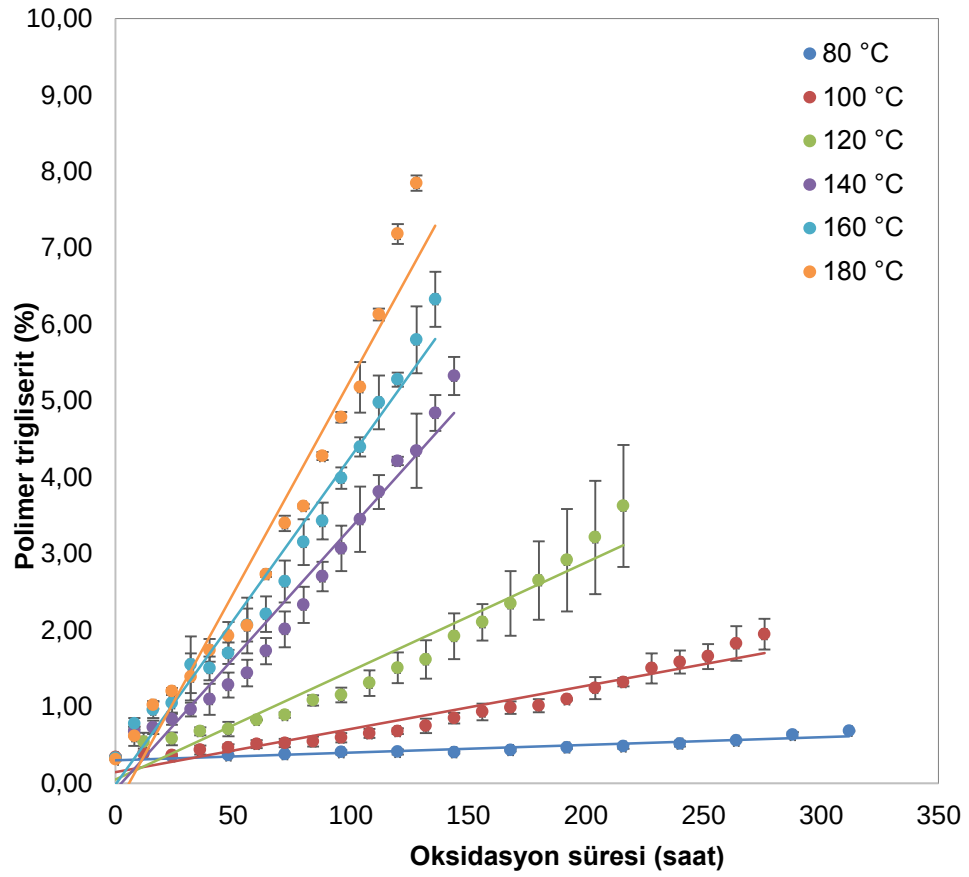
#### **4.6 Polimer Trigliserit İçeriğindeki Değişim**

Yağ oksidasyonunda yağın maruz kaldığı sıcaklığa bağlı olarak okside monomer trigliseritler arasında C-O-O-C veya C-C köprüleri üzerinden gerçekleşen düzenlenme sonucu polar ve polar olmayan dimer yapıdaki trigliseritler oluşmaktadır (Aladedunye, 2014).

Jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi kullanılarak HPLC cihazında polimer trigliseritler belirlenmektedir. Bu yöntemde yağda bulunan farklı molekül ağırlığına sahip olan oksidasyon ürünleri birbirlerinden ayrılmaktadır. En yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimer (oligomer ve dimer) trigliseritler ilk önce çıkarken, polimer trigliseritlerin ardından sırasıyla monomer trigliseritler, digliseritler,

monogliseritler ve serbest yağ asitleri çıkmaktadır (AOCS, 2000; Gertz, 2001; Márquez-Ruiz vd., 2003).

Çalışılan sıcaklıklarda rafine fındık yağının polimer trigliserit içeriğindeki değişim Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Belirli bir sıcaklıkta oksidasyon süresi arttıkça polimer trigliserit oranında artış olduğu saptanmıştır ( $p<0.05$ ). Diğer taraftan oksidasyon sıcaklığının artırılması da polimer trigliseritlerin miktarında artışa neden olmuştur.



Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının polimer trigliserit içeriğindeki değişim

Rafine fındık yağının polimer trigliserit içeriği %  $0.33\pm0.00$ ,  $0.34\pm0.03$ ,  $0.33\pm0.02$  değerinden 80, 100 ve 120 °C'lerde farklı bekletme süreleri sonunda (312, 276 ve 216 saat) %  $0.69\pm0.01$ ,  $1.95\pm0.20$  ve  $3.63\pm0.80$  değerlerine yükselmiştir. Aynı oksidasyon süresi dikkate alındığında, örneğin 216 saat sonunda 80, 100 ve 120 °C'lerde polimer trigliserit içeriği sırasıyla %  $0.48\pm0.03$ ,  $1.32\pm0.05$  ve  $3.63\pm0.80$  olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı aynı oksidasyon süresi sonunda polimer trigliseritlerin daha fazla oluşmasını sağlamıştır. 80 °C'de 312 saat boyunca

polimer trigliserit içeriği % 1'in altında iken, 100 °C'de 180 saat, 120 °C'de ise 84 saat sonunda % 1'in üzerine çıkmıştır. Diğer taraftan sıcaklık 140, 160 ve 180 °C'lere çıkarıldığında bekletme süresi arttıkça polimer trigliserit içeriğindeki artış 80, 100 ve 120 °C'dekilerden daha fazla olmuştur. Polimer trigliserit oranı 140, 160 ve 180 °C'lerde 144, 136 ve 128 saat sonunda sırasıyla %  $5.33 \pm 0.25$ ,  $6.33 \pm 0.36$  ve  $7.85 \pm 0.10$  değerlerine ulaşmıştır. Bu sıcaklıklarda da sıcaklık artışı polimer trigliseritlerin daha fazla oluşmasına neden olmuştur. 180 °C'de 16 saat, 160 °C'de 24 saat ve 140 °C'de 40 saat sonunda polimer trigliserit oranı %1'in üzerinde çıkmıştır.

Aladedunye ve Przybylski (2009) farklı sıcaklıklarda kanola yağında patates kızartılması sırasında polimer madde miktarının arttığını, 7 günlük kızartma işlemi sonrasında 185 °C'de % 8'e, 215 °C'de ise % 15.6 değerine yükseldiğini bildirmişlerdir. Dimer ve polimer trigliseritlerin kızartma gibi işlemlerde yüksek sıcaklıklara maruz kalan yağlarda oluşmasına rağmen daha düşük sıcaklıklarda (40-60 °C) da oluştuğu belirtilmiştir (Gómez-Alonso vd., 2004b). Oda sıcaklığındaki otoksidasyonun incelendiği bir çalışmada Martín-Polvillo vd. (2004), ayçiçek yağlarının okside monomer trigliserit ile dimer ve oligomer yapıdaki trigliserit oranında artış olduğunu bildirmişlerdir.

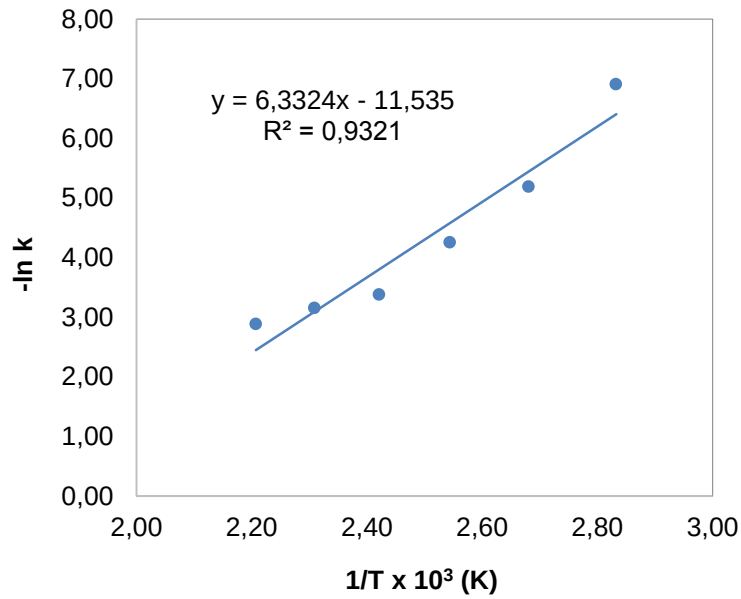
Polimer trigliseritler yağın polar fraksiyonunda yer alan bileşiklerdendir. Romero vd. (2004), saflaştırılmış Şili fındık yağının 180 °C'de 18 saat bekletilmesi sırasında yağa  $\alpha$ - tokoferol ve  $\alpha$ -tokotrienol eklenmesinin polar madde oluşumunu azalttığını ve yağın oksidatif stabilitesini artırdığını bildirmişlerdir.

Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağında polimer trigliseritlerin oluşumunun sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.8.). Polimer oluşum reaksiyonuna ilişkin kinetik parametreler Çizelge 4.2.'de ve Arrhenius grafiği ise Şekil 4.9.'da görülmektedir. Çalışılan sıcaklıklarda sıcaklık arttıkça polimer trigliserit oluşum hız sabitlerinin de arttığı saptanmıştır. 80 °C'deki polimer trigliserit oluşumu için reaksiyon hız sabiti  $0.001$  (%. saat<sup>-1</sup>) iken, 180 °C'de  $0.056$  (%. saat<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur.

Houhoula vd. (2002) pamuk tohumu yağında patates cipsi kızartılması sırasında polar maddelerin oluşumunun birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiğini, yağ sıcaklığı 155 °C'den 195 °C'ye çıkarıldığında reaksiyon hız

sabitinin  $1.476 \text{ saat}^{-1}$  değerinden  $1.971 \text{ saat}^{-1}$  değerine yükseldiğini göstermişlerdir.  $185 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtma işlemi sırasında saptanan  $1.776 \text{ saat}^{-1}$  hız sabiti ise aynı sıcaklıktaki kızartma işleminde bulunan değerden ( $1.765 \text{ saat}^{-1}$ ) çok az yüksek olmuştur. Başka bir çalışmada Márquez-Ruiz vd. (2003),  $60$  ve  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lerde trilinoleinin bekletilmesi sırasında oksidasyon sıcaklığı ve süresi arttıkça dimer ve polimer trigliserit içeriklerinde artış olduğunu bildirmişlerdir. Romero vd.(2004) ise Şili fıındık yağlarının  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de  $18$  saat bekletildiğinde dimer ve polimer trigliserit içeriğinin sırasıyla  $\%7.7$  ve  $\%4.6$  değerlerine yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Arrhenius grafiğinin eğiminden polimer trigliserit oluşumu için aktivasyon enerjisi  $52.65 \text{ kJ/mol}$  olarak saptanmıştır (Çizege 4.2) *p*-anisidin değeri ile polimer trigliseritlerin oluşumu için saptanan aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması aldehitlerin ve polimerlerin oluşumunun sıcaklıktan benzer şekilde etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 4.9. Rafine fıındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında polimer trigliserit içeriğindeki değışime ilişkin Arrhenius grafiğı

$Q_{10}$  değeri ise  $80-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $100-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $120-140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $140-160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $160-180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralıkları için sırasıyla  $2.37$ ,  $1.59$ ,  $1.55$ ,  $1.12$  ve  $1.14$  şeklinde hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Bu sonuçlara göre, reaksiyon hızında en fazla artış  $80-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında olmuştur.  $140-160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $160-180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralıklarında ise

reaksiyon hızı sıcaklık artışından diğer sıcaklık aralıklarına kıyasla daha az etkilenmiştir.

#### 4.7 Tokoferol İzomerlerindeki Değişim

Fındık yağlarının farklı sıcaklıklarda bekletilmesi tokoferol izomerlerinden özellikle  $\alpha$ -tokoferolün degradasyonuna neden olmuştur. Diğer tokoferol izomerlerinde çok az değişim gerçekleşmiştir (Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15).  $\alpha$ -tokoferol miktarı 100-150 ppm düzeyinin altına düştüğünde  $\gamma$ -tokoferol miktarında da azalma başlamıştır. Tüm sıcaklıklarda oksidasyon süresince  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - tokoferol düzeyinde gerçekleşen değişim istatistiksel olarak önemli ( $p < 0.05$ ) bulunurken,  $\delta$ -tokoferoldeki değişim önemsiz ( $p > 0.05$ ) bulunmuştur.

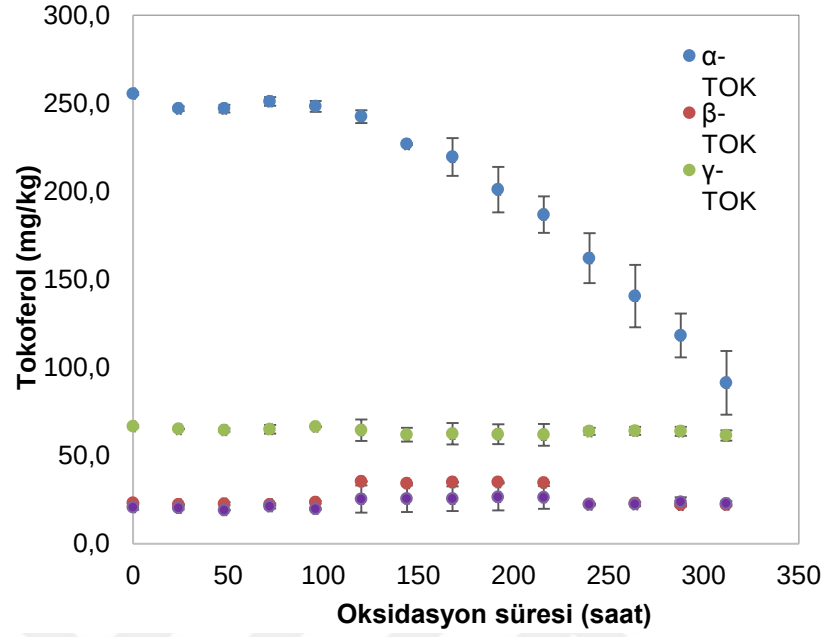
Benzer şekilde Barrera-Arellano vd. (1999) model trigliserit sisteminde  $\alpha$ -tokoferolün diğer tokoferol izomerlerine kıyasla daha hızlı parçalandığını tespit etmiştir. Isnardy vd. (2003) ise saflaştırılmış kolza yağı trigliseritlerinin 40 °C'de bekletilmesi sırasında dışarıdan ilave edilen tokoferol izomerlerinden en stabil olanın  $\delta$ -tokoferol olduğunu, onu sırasıyla  $\gamma$ -tokoferol ile  $\alpha$ -tokoferolün izlediğini bildirmişlerdir.  $\alpha$ -tokoferolün oksidasyonda hızlı tükenmesinin düşük redoks potansiyeline sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Player vd. (2006) da soya yağının 50 °C'de 24 gün depolanması sırasında  $\alpha$ -tokoferolün diğer izomerlerden daha hızlı parçalandığını tespit etmişlerdir.  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, veya  $\delta$ -tokoferol parçalanma hızları ilk 10 günlük süreçte günde % 5.6, 1.2 ve 0.5 olarak belirlenmiştir. 16 gün sonunda  $\alpha$ -tokoferol tamamen parçalanmıştır.

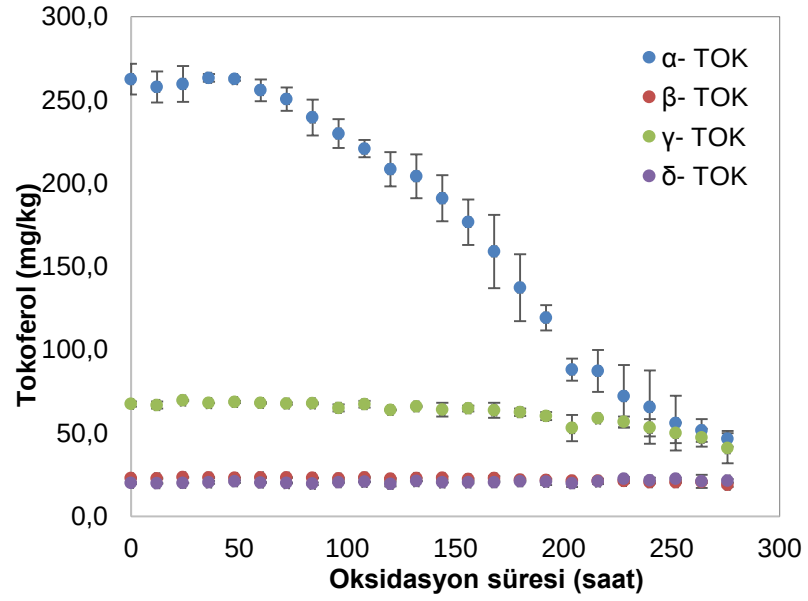
Tokoferol izomerlerinde bulunan kromanol halka üzerindeki hidroksil grupların bağ ayrışma entalpilerinin  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferol için 76, 78, 78 ve 80 kcal/mol olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle en düşük bağ ayrışma entalpisine sahip olan  $\alpha$ -tokoferolün kolaylıkla hidrojen atomunu peroksi radikale vererek degradasyona uğradığı rapor edilmiştir (Wright vd., 2001).

Bazı araştırmalar da yağdaki tokoferol izomerlerinin çeşidi ve miktarının da degradasyon hızları üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Casal vd. (2010) zeytinyağının derin yağda kızartma işleminde kullanılması sırasında yağda en fazla

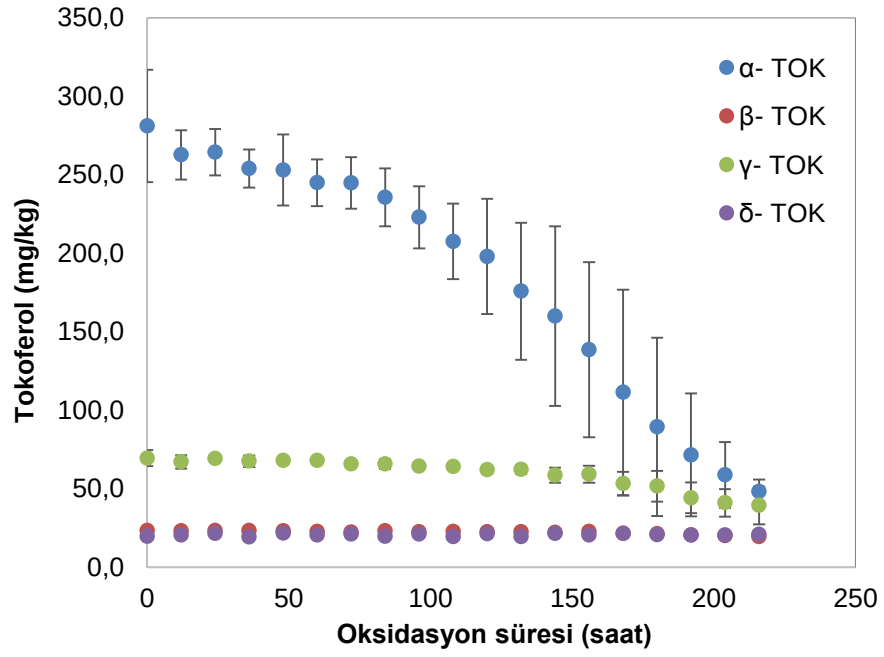
bulunan  $\alpha$ -tokoferolün diğer tokoferol izomerlerine kıyasla daha hızlı degradasyona uğradığını bildirmişlerdir.



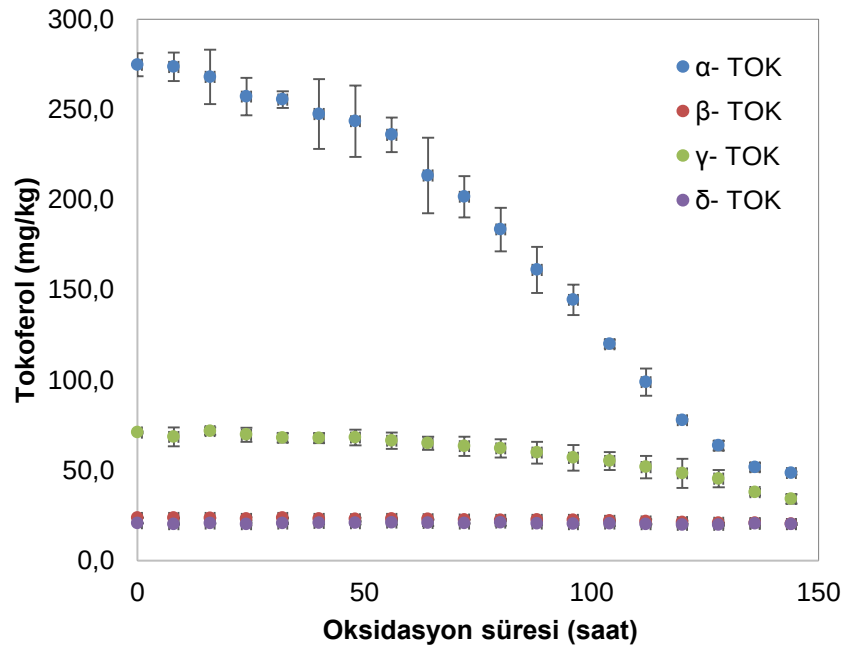
Şekil 4.10. 80 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim



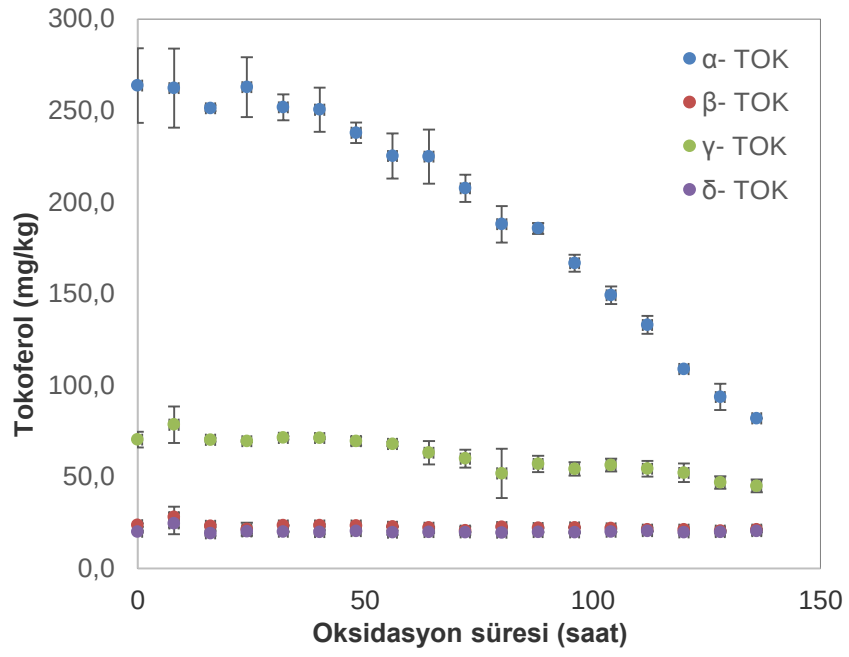
Şekil 4.11. 100 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim



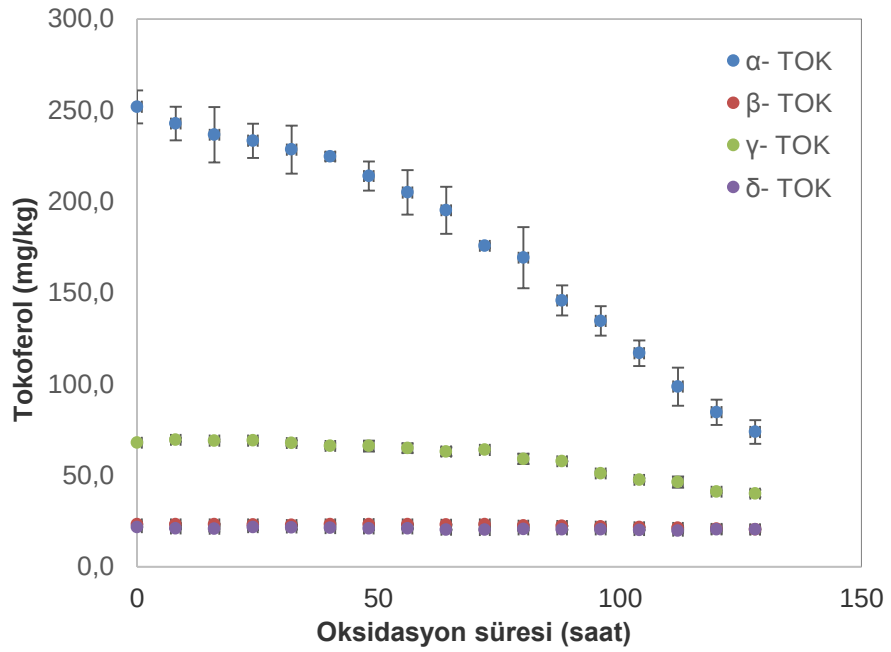
Şekil 4.12. 120 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim



Şekil 4.13. 140 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim



Şekil 4.14. 160 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim



Şekil 4.15. 180 °C'de bekletilen rafine fındık yağının tokoferol izomerlerindeki değişim

Rossi vd. (2007)  $\alpha$ - tokoferolün diğer tokoferol izomerlerini içermeyen ticari kızartma yağında ayçiçek yağına kıyasla daha hızlı degradasyona uğradığını, çünkü bu yağda antioksidan olarak başka tokoferol izomeri veya antioksidan bulunmadığını belirtmiştir. Palm süper olein derin yağda kızartma işleminde kullanıldığında yağdaki  $\alpha$ - tokoferolün diğer tokoferol izomerlerine ( $\gamma$ -tokotrienol,  $\alpha$ -tokotrienol,  $\delta$ -tokotrienol) kıyasla daha yavaş parçalandığı bildirilmiştir.

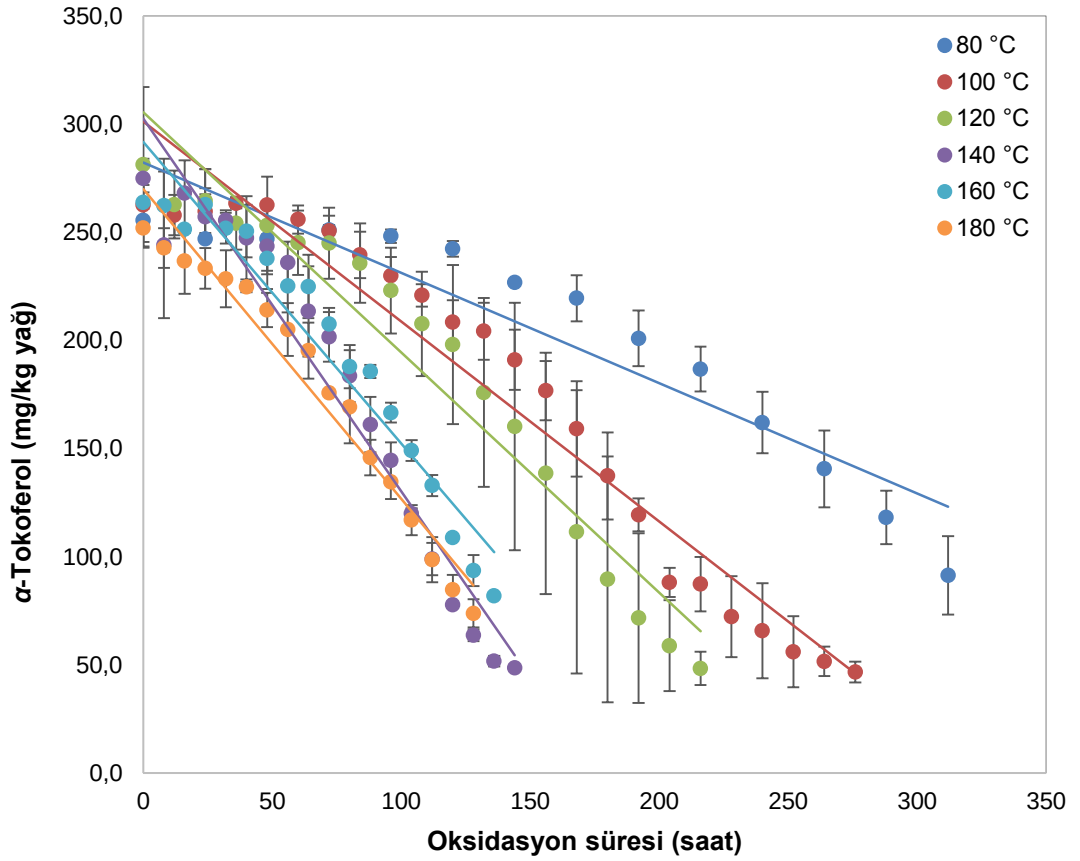
Aladedunye ve Przybylski (2013) ise farklı doymamış yağ asidi oranlarına sahip yüksek oleik asitli ayçiçek yağlarının kızartma performanslarının incelendiği çalışmada, bu yağlarda fazla miktarda bulunan  $\gamma$ -tokoferolün  $\alpha$ -tokoferole kıyasla daha hızlı degradasyona uğradığını bildirmişlerdir.

Sıcaklık artışı ve bekletme süresinin uzaması fındık yağında  $\alpha$ -tokoferol degradasyonunu hızlandırmıştır.  $\alpha$ -tokoferol 80 °C'de 312 saat sonunda  $91.3 \pm 18.1$  ppm, 100 °C'de 276 saat sonunda  $46.6 \pm 4.8$  ppm, 120 °C'de 216 saat sonunda  $48.3 \pm 7.7$ , 140 °C'de 144 saat sonunda  $48.5 \pm 0.4$  ppm, 160 °C'de 136 saat sonunda  $81.9 \pm 0.0$  ppm ve 180 °C'de 128 saat sonunda  $73.8 \pm 6.5$  ppm düzeylerine düşmüştür (Şekil 4.16.). Bu sonuçlara göre 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C sıcaklıklardaki oksidasyon süreleri sonunda fındık yağında sırasıyla % 35.8, % 17.7, % 17.2, % 17.6, % 31.1 ve % 29.3 oranlarında  $\alpha$ -tokoferol kalmıştır. Görüldüğü gibi oksidasyon süresince  $\alpha$ -tokoferol önemli oranda degradasyona uğramıştır ( $p < 0.05$ ).

Lipit oksidasyonu sırasında tokoferol degradasyonu olduğu çeşitli araştırmalarda bulunmuştur. Wang vd. (2010) 20 °C'de 50 gün sonunda mısırözü yağında bulunan tokoferollerin % 28,4'ünün ve 80 °C'de 6 gün sonunda ise % 35,5'inin degradasyona uğradığını bildirmişlerdir. Achir vd. (2010) palm oleinin 624 ppm olan toplam tokoferol miktarının 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde 120, 90, 60 ve 30 dakika bekletilmesi sonrasında sırasıyla 31, 28, 15 ve 3 ppm değerlerine düştüğünü bildirmişlerdir.

Aladedunye ve Przybylski (2009) patates kızartılması sırasında kanola yağında tokoferol degradasyonunun kızartma sıcaklığı yükseldikçe arttığını belirtmişlerdir. 185 °C'de yapılan kızartma işleminde 7. gün sonunda tokoferollerin % 35'inin, 215 °C'de ise 6. gün sonunda tamamının tükendiğini rapor etmişlerdir.

Şekil 4.16'da farklı sıcaklıklarda bekletilen fındık yağlarının  $\alpha$ - tokoferol miktarındaki değişim verilmiştir. 80 °C'de bekletilen rafine fındık yağının  $\alpha$ - tokoferol içeriği ilk 120 saat boyunca 262.6-208.4 ppm arasında değişim gösterirken, bu andan itibaren doğrusal olarak hızlı bir düşüş göstermiştir. 100 °C'de ise 72 saat sonrasında doğrusal bir düşüş kaydedilmiştir. Diğer sıcaklıklarda (120, 140, 160 ve 180 °C) ise 60, 56, 40 ve 32 saat sonrasında doğrusal olarak  $\alpha$ - tokoferol düzeyinde azalma olmuştur. Belirli bir süre  $\alpha$ - tokoferol düzeyindeki değişimin az olması; oksidasyonun yağın indüksiyon periyodunda gerçekleşmesi ve ortamda düşük miktarda oksidasyon ürününün bulunması ile açıklanabilir. Diğer taraftan yağda bulunan antioksidan yapıdaki bileşikler (karotenoidler gibi) ve diğer tokoferol izomerleri  $\alpha$ - tokoferolün rejenere olmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının  $\alpha$ - tokoferol miktarındaki değişim

Benzer şekilde Wang vd. (2010) perilla ve mısırözü yağında tokoferollerin degradasyonunda bir gecikme süresi olduğunu göstermiştir. Bu süre 40, 60 ve 80 °C'de perilla yağında 22.55, 11.33 ve 3.74 gün, mısırözü yağında ise aynı

sıcaklıklarda 22.95, 10.99 ve 2.10 gün olmuştur. Perilla yağında tokoferol degradasyonunun gecikmesinde içerdiği polifenollerin etkili olduğu belirtilmiştir.

Gerde vd. (2011) farklı oranlarda polidimetilsiloksan ilave edilen soya yağlarında  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferol degradasyonunu, değişimin yavaş ve hızlı olduğu bölümler olmak üzere iki ayrı kısımda incelemiş ve buna göre reaksiyon hız sabitlerini belirlemişlerdir.

Yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda rafine fındık yağındaki tokoferol degradasyonunun sıfırıncı derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Fındık yağındaki  $\alpha$ -tokoferol degradasyonuna ilişkin kinetik veriler Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Uygulanan doğrusal regresyon analizi sonuçlarına göre tokoferol degradasyonu için farklı sıcaklıklarda saptanan determinasyon katsayıları 0.8771 ile 0.9589 arasında olmuştur.

Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi sıfırıncı derece reaksiyon hız sabitleri 80 °C ile 160 °C arasında artış göstermiş, 160 ile 180 °C arasında ise bir miktar düşme kaydedilmiştir. 80 °C'de reaksiyon hız sabiti 0.5099 ppm/saat iken, 160 °C'de 1.7222 ppm/saat olarak saptanmıştır. Bu durumda 80 °C'de saatte 0.5099 ppm  $\alpha$ - tokoferol parçalanırken, 160 °C'de aynı zaman diliminde 1.7222 ppm  $\alpha$ -tokoferol parçalanmaktadır.

Çeşitli araştırmacılar tarafından tokoferol degradasyonun kinetik olarak incelendiği çalışmalar yapılmıştır. Kreps vd. (2014) mikrodalga fırında ısıtılan ayçiçek ve mısırözü yağlarında tokoferol degradasyonunun birinci derece kinetiğe uygun olarak gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ayçiçek yağında tokoferol degradasyonu için reaksiyon hız sabiti iki farklı mikrodalga fırında 0.0488 ve 0.0187 dakika<sup>-1</sup>, mısır özü yağında ise 0.0266 ve 0.0128 dakika<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Sabliov vd. (2009)  $\alpha$ -tokoferol degradasyonunun serbest halde ve çözelti halinde iken birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu saptamışlardır. 180 °C'de ısıtılan serbest  $\alpha$ -tokoferolün degradasyon hız sabiti 0.325 saat<sup>-1</sup> olup, 120 °C'dekine kıyasla (0.0085 saat<sup>-1</sup>) daha yüksek olmuştur. % 50'sinin parçalanması için gerekli süre ise 180 °C'de 2.1 saat olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Rafine fındık yağının oksidasyonu sırasında  $\alpha$ -tokoferol degradasyonu ve indüksiyon periyodundaki değişime ilişkin bazı kinetik parametreler

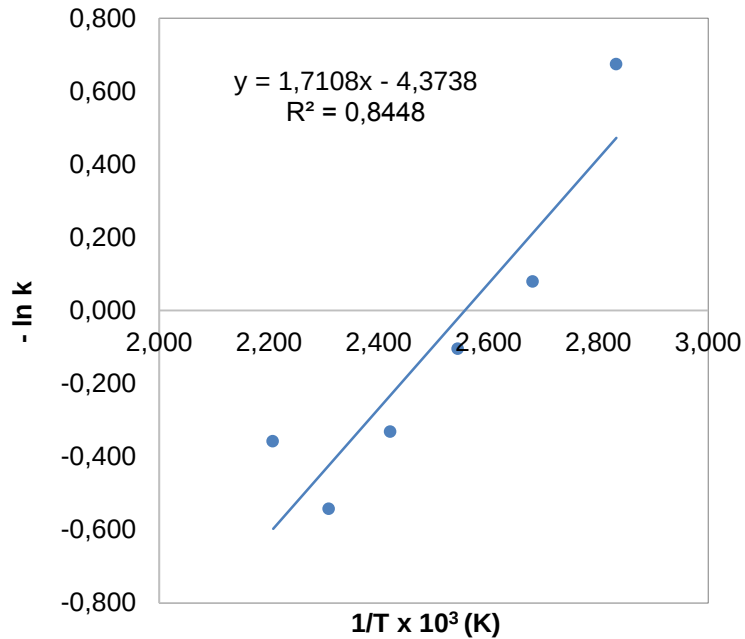
|                                            | Sıcaklık<br>(°C) | Hız sabiti<br>(k)   | Determinasyon<br>katsayısı ( $R^2$ ) | Q <sub>10</sub> değeri |         |         |         |         | Aktivasyon<br>enerjisi, E <sub>a</sub><br>(kJ/mol) |
|--------------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------------------|------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------------------------------------------|
|                                            |                  |                     |                                      | 80-100                 | 100-120 | 120-140 | 140-160 | 160-180 |                                                    |
| $\alpha$ -tokoferol miktarı<br>(mg/kg yağ) | 80               | 0.5099 <sup>a</sup> | 0.8771                               | 1.35                   | 1.10    | 1.12    | 1.11    | 0.91    | 14.22                                              |
|                                            | 100              | 0.9243              | 0.9476                               |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                            | 120              | 1.1111              | 0.9400                               |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                            | 140              | 1.3937              | 0.9344                               |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                            | 160              | 1.7222              | 0.9382                               |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                            | 180              | 1.4314              | 0.9589                               |                        |         |         |         |         |                                                    |
| İndüksiyon periyodu<br>(dakika)            | 80               | 0.0797 <sup>b</sup> | 0.9823                               | 1.06                   | 1.13    | -       | -       | -       | 10.45 <sup>c</sup>                                 |
|                                            | 100              | 0.0901              | 0.9862                               |                        |         |         |         |         |                                                    |
|                                            | 120              | 0.1148              | 0.9515                               |                        |         |         |         |         |                                                    |

<sup>a</sup> mg.kg<sup>-1</sup>.saat<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> dakika.saat<sup>-1</sup> ; <sup>c</sup> Aktivasyon enerjisi 80-120 °C aralığında hesaplanmıştır.

Farklı miktarlarda polimetilsiloksan ilave edilen soya yağlarında  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferollerin degradasyonun, ise *pseudo* birinci derece reaksiyon modeline uygun olduğu bildirilmiştir (Gerde vd., 2011).

Romero vd. (2007) Rosa mosqueta kabuk ekstraktı ve tokoferol izomerlerinin antioksidanları uzaklaştırılmış kanola yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmada,  $\alpha$ -tokoferol ve  $\alpha$ -tokotrienolün degradasyonunun *pseudo* birinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiğini bildirmişlerdir.  $\alpha$ -tokoferol için degradasyon hız sabitini  $0.27 \text{ saat}^{-1}$ ,  $\alpha$ -tokotrienol için ise  $0.54 \text{ saat}^{-1}$  olarak belirlemişlerdir.

Fındık yağındaki  $\alpha$ -tokoferol degradasyonuna ilişkin Arrhenius grafiği Şekil 4.17.'de verilmiştir. Degradasyon hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliğine uymaktadır ( $R^2=0,8448$ ). Arrhenius grafiğinin eğiminden yararlanılarak  $\alpha$ -tokoferol degradasyonu için aktivasyon enerjisi  $14.22 \text{ kJ/mol}$  olarak saptanmıştır (Çizelge 4.3.).  $\alpha$ -tokoferolün degradasyonu için saptanan aktivasyon enerjisi, hidroperoksitler, aldehitler ve polimerlerin oluşumu için saptanan değerden düşük olmuştur. Bu bulgulara göre,  $\alpha$ -tokoferolün parçalanma reaksiyonun sıcaklığa hassasiyetinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

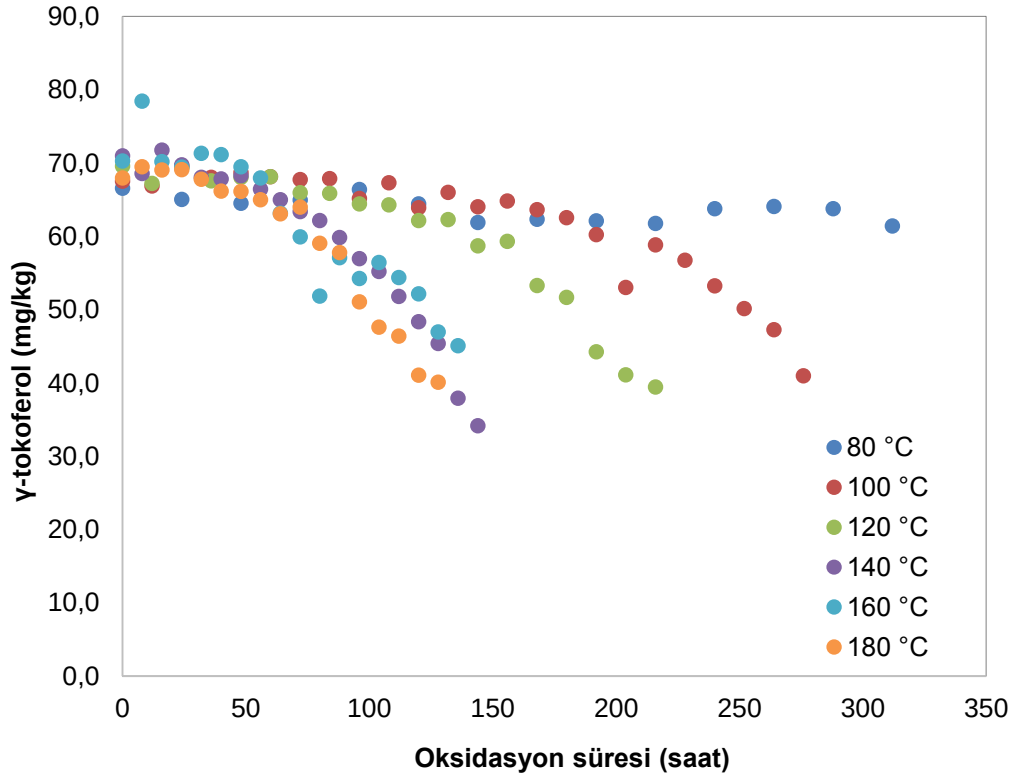


Şekil 4.17. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklardaki oksidasyonu sırasında  $\alpha$ -tokoferol degradasyonuna ilişkin Arrhenius grafiği

Wang vd. (2010) 20, 40, 60 ve 80 °C’lerde tokoferol degradasyonu için aktivasyon enerjisini perilla yağında 9.81 kcal/mol (41.07 kJ/mol) ve mısırozü yağında ise 8.77 kcal/mol (36.72 kJ/mol) olarak bulmuşlardır. Tokoferol degradasyonunun perilla yağında mısırozü yağına kıyasla sıcaklığa daha bağımlı olduğu bildirilmiştir. Her iki yağda tokoferol degradasyonu için belirlenen aktivasyon enerjisinin, oksidasyon için belirlenenden yüksek olduğu, dolayısı ile tokoferol degradasyonunun oksidasyona karşılık tercih edilen bir reaksiyon olduğu öne sürülmüştür.

$\alpha$ -tokoferol parçalanmasına ilişkin  $Q_{10}$  değerleri 80-100 °C, 100-120 °C, 120-140 °C, 140-160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla, 1.35, 1.10, 1.12, 1.11 ve 0.91 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile  $Q_{10}$  değeri düşmüştür. 80 ile 100 °C arasındaki sıcaklıklarda sıcaklığın 10 °C artması reaksiyon hızının 1.35 kat artmasına neden olmaktadır.  $Q_{10}$  değerinin yüksek olması, fındık yağındaki  $\alpha$ -tokoferol degradasyonunun 80-100 °C arasındaki sıcaklık artışından daha fazla etkilendiğini göstermektedir.

Fındık yağının farklı sıcaklıklardaki oksidasyonu sırasında  $\gamma$ -tokoferol düzeyindeki değişim Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Oksidasyon sıcaklığı arttıkça  $\gamma$ -tokoferol miktarındaki düşme hızlanmıştır. Belirli bir sıcaklıkta bekletme süresi arttıkça  $\gamma$ -tokoferol miktarı da azalmıştır. Bu azalma 80 °C dışındaki sıcaklıklarda daha hızlı olmuştur.  $\gamma$ -tokoferol 80 °C’de 288 saat, 100 °C’de 168 saat, 120 °C’de 132 saat, 140 °C’de 48 saat, 160 °C’de 40 saat, 180 C’de ise 32 saat sonunda azalmaya başlamıştır. Bu izomerdeki değişimin belirli bir süre önlenmesi öncelikli olarak oksidasyonda  $\alpha$ -tokoferolün kullanılması ve muhtemelen bu izomer tarafından rejenere edilmesi sayesinde olmuştur.



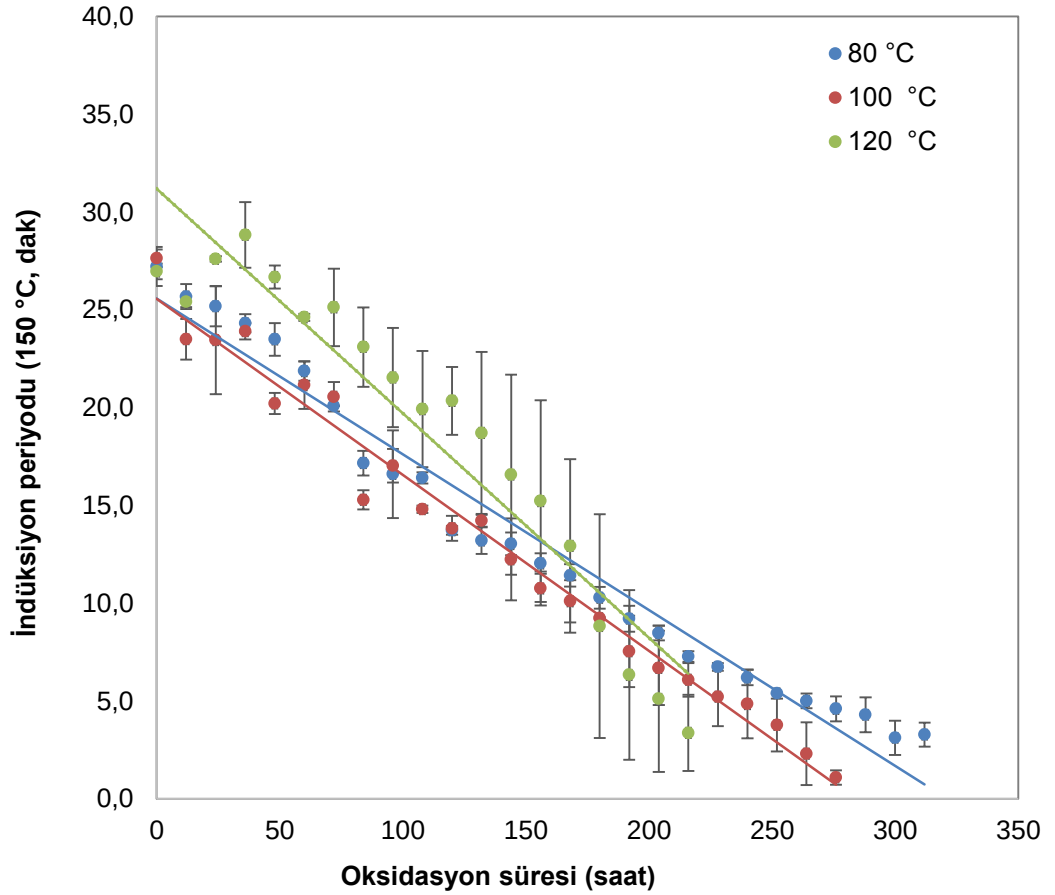
Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının  $\gamma$ -tokoferol miktarındaki değişim

120, 140, 160 ve 180 °C'lerde  $\gamma$ -tokoferol düzeyindeki değişim doğrusal olmuştur. Bu sıcaklıklardaki determinasyon katsayıları 0.8292-0.8849 arasında değişmiştir. Ancak 80 ve 100 °C'lerdeki değişim için determinasyon katsayılarının düşük çıkması nedeniyle bu izomerin degradasyonu için kinetik hesaplama yapılmamıştır.

#### 4.8 İndüksiyon Periyodundaki Değişim

İndüksiyon periyodu bir yağın belirli bir sıcaklıkta oksidasyona karşı direncini göstermektedir. Yağda bulunan tokoferoller ve diğer antioksidan bileşikler yağı belirli bir süre oksidasyona karşı korumaktadırlar. İndüksiyon periyodu aşıldıktan sonra yağ hızla bozulmaya başlayarak oksidasyon ürünlerinde artış gerçekleşmektedir (Choe ve Min, 2006; Farhoosh ve Hoseini-Yazdi, 2014; Gómez-Alonso vd., 2004; Suja vd., 2004).

Şekil 4.19. ve 4.20.'de farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağlarının indüksiyon periyotlarındaki değişim verilmiştir. Rafine fındık yağının indüksiyon periyodu bekletildiği sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişim göstermiştir. Yağın ısıya maruz kaldığı süre arttıkça indüksiyon periyodu kısalmıştır. Rafine fındık yağının DSC'de 150 °C'de belirlenen indüksiyon periyodu başlangıçtaki 26.96-26.64 dakika değerlerinden 80, 100 ve 120 °C sıcaklıklarda 312, 276 ve 216 saat bekleme süreleri sonunda sırasıyla  $3.28 \pm 0.6$ ,  $1.09 \pm 0.37$  ve  $3.37 \pm 1.95$  dakika değerlerine düşmüştür. Genel olarak 80 °C'de bekletilen yağların oksidasyon süresi boyunca indüksiyon periyotları 100 °C'dekilerden daha yüksek olmuştur. Ancak 120 °C'deki yağ numunelerinin indüksiyon periyotları 180 saatten itibaren 80 ve 100 °C'dekilerde bekletilenlerin indüksiyon periyotlarından daha düşük olmuştur.



Şekil 4.19. 80, 100 ve 120 °C'lerde bekletilen rafine fındık yağlarının indüksiyon periyodundaki değişim

Her üç sıcaklık için de ortak oksidasyon süresi olarak 216 saat esas alındığında, bu süre sonunda 80, 100 ve 120 °C'lerde bekletilen yağlarda indüksiyon periyotları  $7.28 \pm 0.3$ ,  $6.09 \pm 0.86$  ve  $3.37 \pm 1.95$  dakika olarak belirlenmiştir. Regresyon

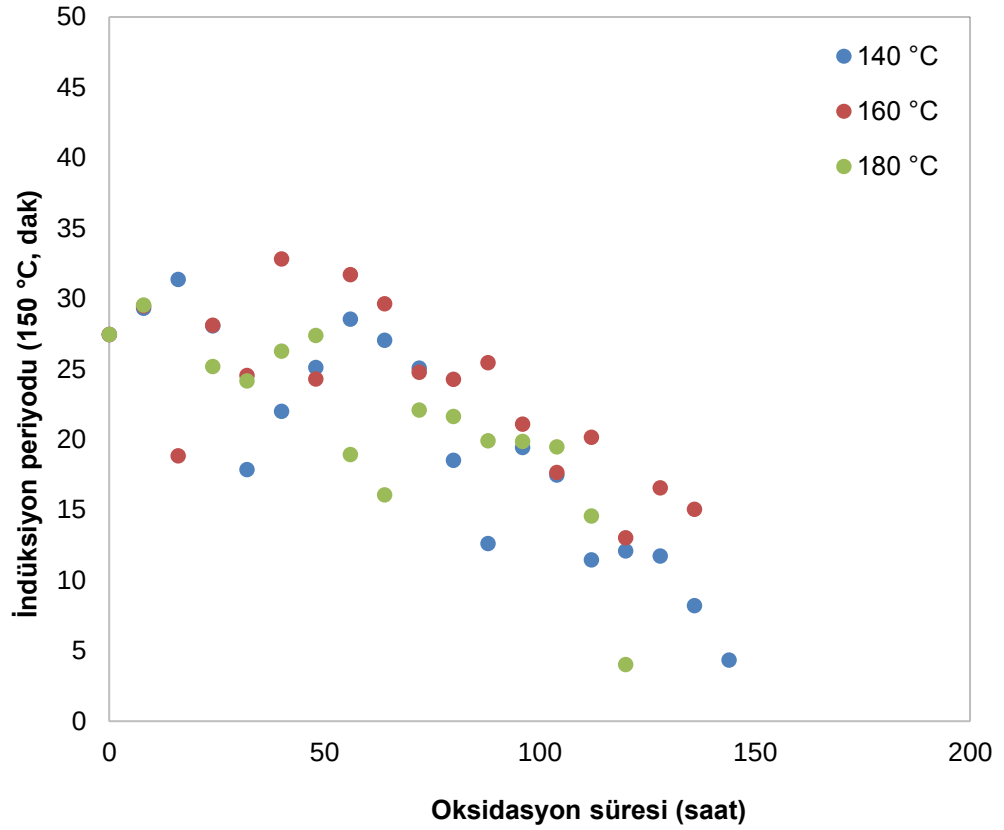
analizi sonucuna göre, bu sıcaklıklarda oksidasyon süresi ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişki doğrusal olmuştur. Sıcaklık arttıkça indüksiyon periyodu daha hızlı düşüş göstermiştir. Benzer şekilde, Wang vd. (2010) mısırözü yağının indüksiyon periyodunu peroksit sayısı değerlerinden yararlanarak 40 °C'de 10.82 gün, 60 ve 80 °C'lerde ise 1.02 gün olarak saptamışlardır.

120 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yağın indüksiyon periyodundaki sapma yüksek olmuştur. Yüksek sıcaklıklarda oluşan çeşitli oksidasyon ürünleri yağın indüksiyon periyodunun sağlıklı olarak tespit edilmesini engellemiştir. 140, 160 ve 180 °C'lerde indüksiyon periyotlarındaki değişim doğrusal olarak gerçekleşmemiştir. Ortak bir oksidasyon süresi esas alındığında 140, 160 ve 180 °C sıcaklıklarda 120 saat bekletme sonunda indüksiyon periyotları  $12.08 \pm 1.38$ ,  $13.02 \pm 12.07$  ve  $4.02 \pm 0.72$  dakika olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda da oksidasyon süresinin artışı indüksiyon periyodunu kısaltmıştır.

İndüksiyon periyodundaki kinetik hesaplamalar sadece 80, 100 ve 120 °C'lerde yapılmış ve Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Bu sıcaklıklarda indüksiyon periyodundaki değişimin sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu tespit edilmiştir. Doğrusal regresyon analizi sonuçlarına göre elde edilen eğrilerin determinasyon katsayılarının 0.9515 ile 0.9862 arasında olduğu bulunmuştur.

Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda bekletilmesi sırasında indüksiyon periyodundaki değişim için reaksiyon hız sabitleri 80, 100 ve 120 °C'lerde sırasıyla 0.0797, 0.0901, 0.1148 dak/saat olarak saptanmıştır. Görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça reaksiyon hız sabiti artmıştır. Fındık yağının 80 °C'de ısıtılması sırasında 1 saatte indüksiyon periyodu 0.0797 dakika düşerken, 120 °C'de 0.1148 dakika düşmüştür.

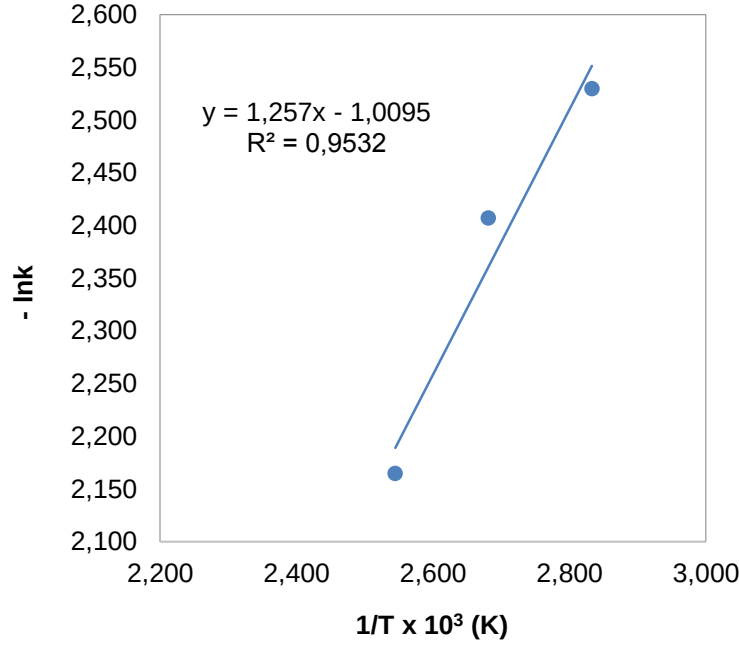
Farhoosh vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli bitkisel yağların Ransimat cihazında 100, 110, 120 ve 130 °C'lerde ısıtılması sırasında oksidasyon hız sabitlerinin sıcaklık yükseldikçe arttığı saptanmıştır.



Şekil 4.20. 140, 160 ve 180 °C’lerde bekletilen rafine fındık yağlarının indüksiyon periyodundaki değişim

Thurgood vd. (2007) ise DSC’de farklı ısıtma hızları kullanılarak oksidasyona uğratılan soya yağı-tereyağı karışımlarından % 60-90 soya yağı içerenlerin, oksidasyon hız sabitlerinin sıcaklık arttıkça artış gösterdiğini bildirmişlerdir. DSC’de oksidasyon kinetiğinin incelendiği başka bir çalışmada Tan vd. (2001), çeşitli bitkisel yağlar için oksidasyon hız sabitlerinin 110, 120, 130 ve 140 °C’lerde sırasıyla  $1.8-13.4 \times 10^3$ ,  $3.5-27.6 \times 10^3$ ,  $6.2-56.8 \times 10^3$  ve  $12.1-132.9 \times 10^3$  dakika<sup>-1</sup> şeklinde değiştiğini göstermişlerdir.

$Q_{10}$  değerleri 80-100 °C ile 100-120 °C sıcaklık aralığında 1.06 ve 1.13 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.21.’de 80 ile 120 °C arasında reaksiyon hız sabitlerinin değişimini gösteren Arrhenius grafiği verilmiştir. Arrhenius eğrisinin determinasyon katsayısı oldukça yüksek olup, 0.9532 olarak belirlenmiştir. Fındık yağında indüksiyon periyodu için hesaplanan aktivasyon enerjisi ise 10.45 kJ/mol olmuştur (Çizelge 4.3.).



Şekil 4.21. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında indüksiyon periyodundaki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

Ransimat veya DSC verilerini kullanarak kinetik hesaplamaların yapıldığı çalışmalarda belirlenen aktivasyon enerjileri bizim bulduğumuz değerden daha yüksek olmuştur. Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda etüvde bekletilen fındık yağlarının indüksiyon periyotları DSC kullanılarak belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda ise DSC’de farklı sıcaklıklar, farklı ısıtma hızları, farklı oksijen veya hava akış hızları uygulanarak çeşitli yağlar okside edilmiş ve oksidasyon piki esas alınarak indüksiyon periyodu yanında reaksiyon ile ilgili aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi, aktivasyon entropisi ve reaksiyon hız sabiti gibi bazı kinetik parametreler incelenmiştir (Adhvaryu vd., 2000; Farhoosh vd., 2008; Farhoosh ve Hoseini-Yazdi, 2014; Tan vd. 2001).

Bu çalışmalardan birinde Farhoosh vd. (2008) kanola, soya, ayçiçek, mısırözü ve zeytinyağlarının Ransimat cihazında 373-403 K (100-130 °C) sıcaklık aralığında ısıtılması sırasında oksidasyon reaksiyonu için belirlenen aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 89.94, 92.42, 90.74, 88.14 ve 86.86 kJ/mol olduğunu bildirmişlerdir. Q<sub>10</sub> değerlerinin ise 2.08-2.18 arasında değiştiği belirlenmiştir. Q<sub>10</sub> değerinin yüksek olması oksidasyon hızını değiştirmek için küçük bir sıcaklık değişiminin yeterli olduğunu göstermektedir. Bir başka araştırmada Farhoosh ve Hoseini-Yazdi (2014), aynı sıcaklık aralığında Ransimat cihazı kullanıldığında çeşitli zeytinyağlarının

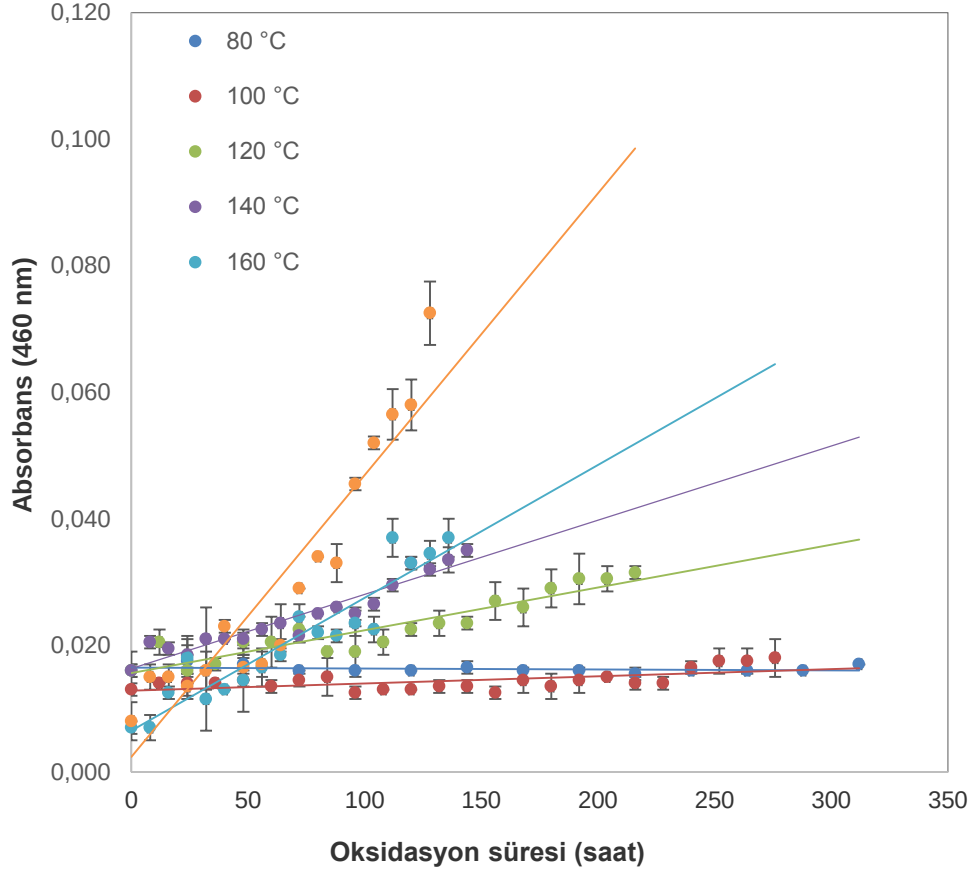
oksidatif stabilite indeksi ile Ransimat tüpünden alınan numunelerin peroksit sayısı, konjuge dien değeri ve karbonil değerleri kullanılarak hesaplanan indüksiyon periyotları arasında yüksek korelasyon olduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen verilere göre kinetik hesaplamalar yapıldığında zeytinyağlarının oksidasyonu için aktivasyon enerjisi ortalama 98.91 kJ/mol ve  $Q_{10}$  değeri ise 2.21 olarak belirlenmiştir.

Tan vd. (2001) 10 farklı bitkisel yağın DSC'de 383-413  K (110-140  C) sıcaklık aralığında izotermal olarak ısıtılması sırasında gerçekleşen oksidasyon için aktivasyon enerjilerini 79-104 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Arora vd. (2010)  eşitli yağların oksidasyon kinetiğini dinamik termogravimetri yöntemiyle incelemişlerdir. Friedman kinetik modeli kullanıldığında ayçiçek yağı için aktivasyon enerjisini 58.3 kJ/mol, soya yağı için 191.4 kJ/mol olarak belirlemişlerdir.

#### 4.9 Renk Değerlerindeki Değişim

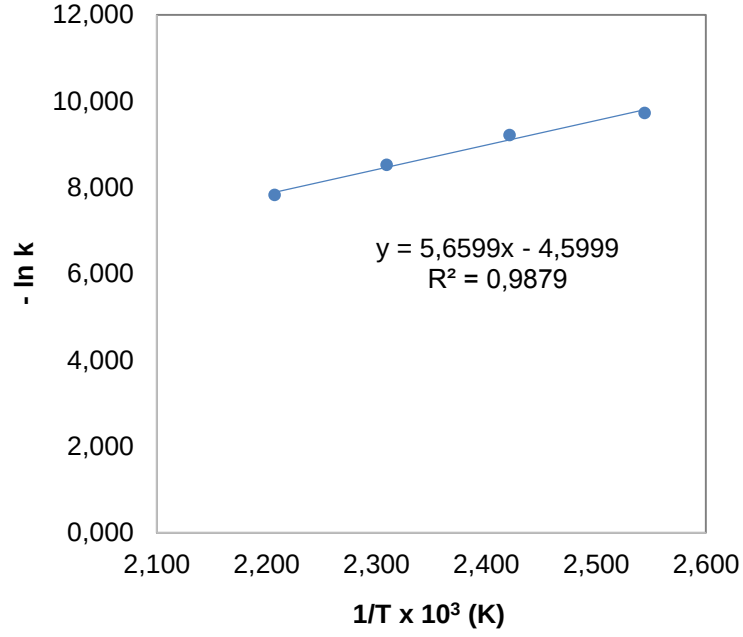
Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağının UV-görünür spektrofotometrede 460 nm'de belirlenen absorbans değerlerindeki değişim Şekil 4.22.'de gösterilmiştir. Rafine fındık yağının başlangıçtaki 0.007-0.016 arasındaki absorbans değerleri 80, 100, 120, 140, 160 ve 180  C'de 312, 276, 216, 144, 136 ve 128 saat sonunda sırasıyla  $0.017 \pm 0.000$ ,  $0.018 \pm 0.003$ ,  $0.032 \pm 0.001$ ,  $0.035 \pm 0.001$ ,  $0.037 \pm 0.00$  ve  $0.073 \pm 0.005$  değerlerine yükselmiştir. 80  C'deki değişim istatistiksel olarak önemli değilken ( $p > 0.05$ ), 100, 120, 140, 160 ve 180  C'lerdeki değişim önemli ( $p < 0.05$ ) bulunmuştur. 120, 140, 160 ve 180  C'lerde oksidasyon süresi arttıkça absorbans değerleri artış göstermiştir. Sıcaklığın yükselmesi de belirli bir süreden sonra absorbans değerinin artmasına neden olmuştur.

Aladedunye ve Przybylski (2009) derin yağda patates kızartılması sırasında kanola yağının kızartma sıcaklığının 185  C'den 215  C'ye çıkarılmasının 490 nm'de belirlenen absorbans değerlerini yükselttiğini bildirmişlerdir.



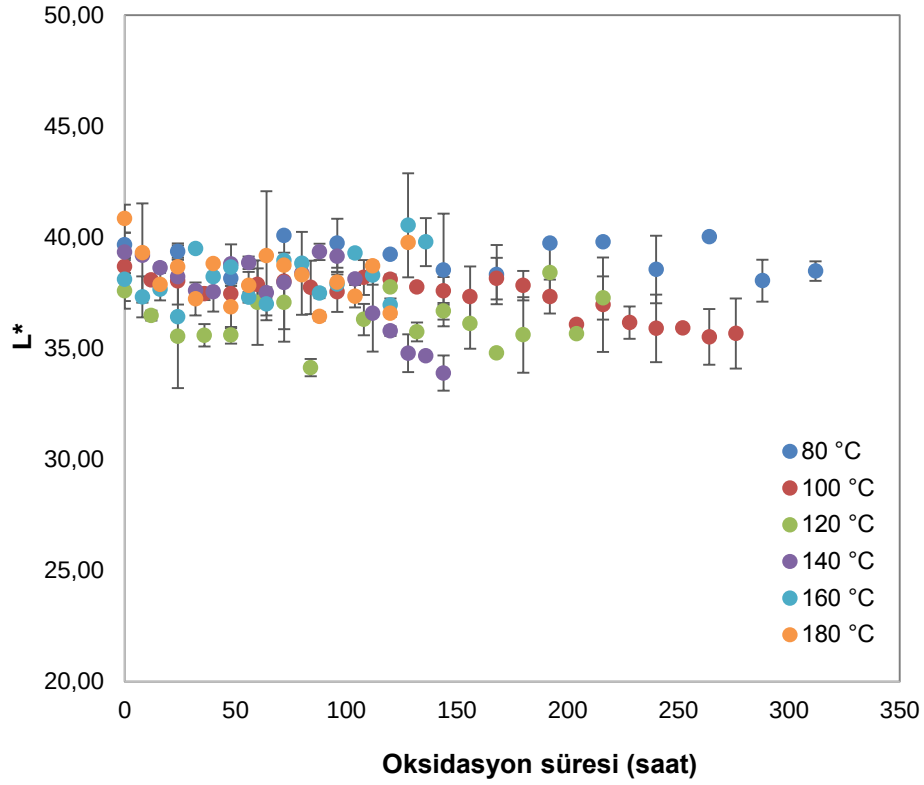
Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağının 460 nm'deki absorbans değerlerindeki değişim

80 ve 100 °C'lerdeki absorbans değerlerindeki değişime ilişkin determinasyon katsayıları çok düşük iken, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde 0.7053 ile 0.8803 arasında bulunmuştur. 120-180 °C sıcaklık aralığında absorbans değerlerindeki değişimin sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında absorbans değerlerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği Şekil 4.23.'de, diğer kinetik parametreler ise Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Arrhenius grafiğinin denklemi  $y=5.6599x-4.5999$  ve grafiğin determinasyon katsayısı 0.9879 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklık yükseldikçe arttığı ve 0.00006 ile 0.0004 abs.sa<sup>-1</sup> arasında değiştiği bulunmuştur. Q<sub>10</sub> değerleri 120-140 °C, 140-160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla 1.29, 1.41 ve 1.41 olmuştur. Absorbans değerlerindeki değişim için aktivasyon enerjisi 47.06 kJ/mol olarak bulunmuştur.



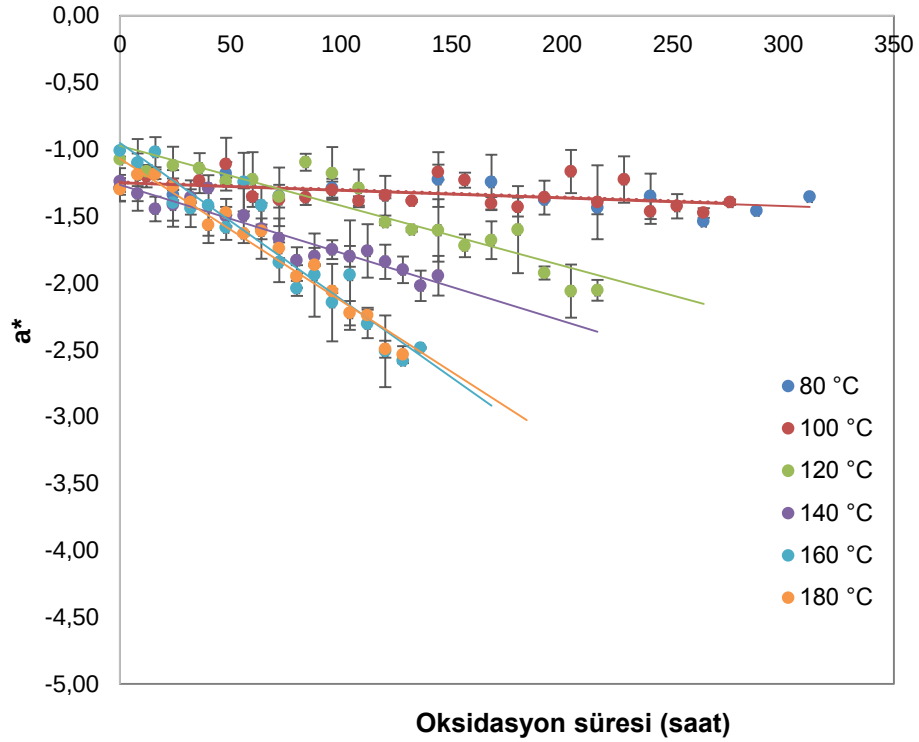
Şekil 4.23. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında absorbans değerlerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

Rafine fındık yağlarının farklı sıcaklıklarda bekletilmesi sırasında  $L^*$  değerlerindeki değişim Şekil 4.24.'de verilmiştir. Görüldüğü gibi  $L^*$  değerlerindeki değişim düzensiz olmuş, başlangıçtaki 37.59-40.84 değerlerinden farklı oksidasyon süreleri sonunda 35.67-39.79 değerlerine ulaşmıştır. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak artış ya da azalış şeklinde düzenli bir değişim olmadığı için  $L^*$  değerleri için kinetik hesaplama yapılmamıştır.



Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağının L\* değerlerindeki değişim

Rafine fındık yağının a\* değerlerindeki 80 ve 100 °C'lerdeki değişim önemli ( $p>0.05$ ) bulunmazken, diğer sıcaklıklardaki değişim önemli ( $p<0.05$ ) olmuştur (Şekil 4.25.). Bu sıcaklıklarda oksidasyon süresi arttıkça a\* değerleri negatif yönde artış göstermiştir. Fındık yağının -1.01 ile -1.30 arasındaki a\* değerleri, 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde 312, 276, 216, 144, 136 ve 128 saat bekletme süreleri sonunda sırasıyla  $-1.36\pm0.23$ ,  $-1.40\pm0.02$ ,  $-2.06\pm0.08$ ,  $-1.95\pm0.15$ ,  $-2.49\pm0.01$  ve  $2.54\pm0.06$  değerlerine ulaşmıştır. 80 ve 100 °C'ler ile 160 ve 180 °C'lerde belirlenen a\* değerleri birbirine çok yakın olmuştur. Sıcaklığın 120 °C'den 140 ve 160 °C' lere çıkarılması a\* değerini negatif yönde artırmıştır. a\* değerinin negatif olması ve negatif yönde artış olması ısıtma işlemi ile yağın yeşil renk şiddetinin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağının  $a^*$  değerlerindeki değişim

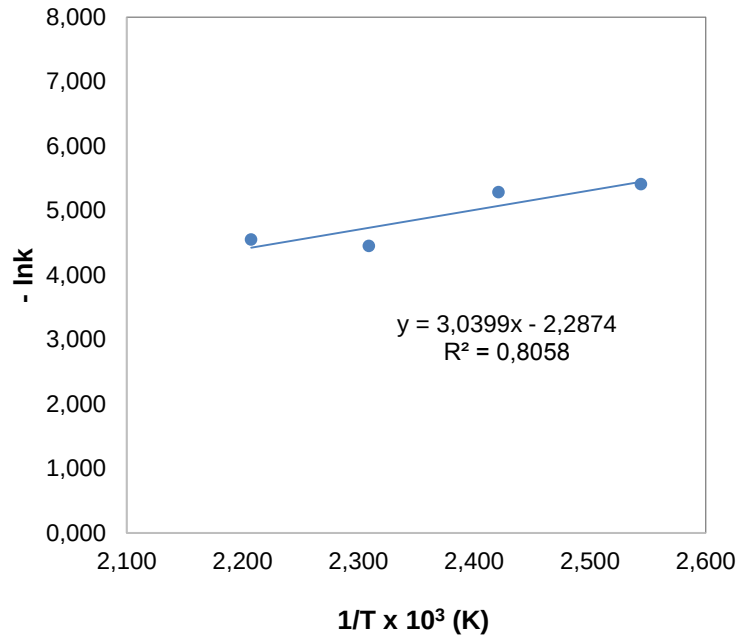
80 ve 100 °C'lerde  $a^*$  değerlerindeki değişime ilişkin determinasyon katsayısı oldukça düşük olmasına karşılık, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde sırasıyla 0.8007, 0.8912, 0.9329 ve 0.9636 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle 120-180 °C sıcaklık aralığında kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Buna göre belirtilen sıcaklık aralığında fındık yağının  $a^*$  değerlerindeki değişimin sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu saptanmıştır. Şekil 4.26'da gösterilen  $a^*$  değerlerine ilişkin Arrhenius grafiğinin denklemi  $y=3.0399x-2.2874$  ve determinasyon katsayısı ise  $R^2= 0.8058$  şeklinde bulunmuştur. Bu veriden yararlanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi 25.27 kJ/mol olmuştur. Reaksiyon hız sabitleri ve  $a^*$  değerlerine ilişkin diğer kinetik hesaplamalar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Buna göre 120-160 °C'ler arasında hız sabiti 0.0045 değerinden 0.0117 değerine yükselmiştir. Ancak 180 °C'de 160 °C'dekine kıyasla bir miktar düşme kaydedilmiş ve reaksiyon hız sabiti 0.0106 olarak bulunmuştur.

Sıcaklığın etkisini gösteren  $Q_{10}$  değerleri  $a^*$  değerleri için 120-140 °C, 140-160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla 1.06, 1.51 ve 0.95 şeklinde saptanmıştır.

Çizelge 4.4. Rafine fındık yağının oksidasyonu sırasında a\* ve b\* renk değerleri ile 460 nm'deki absorbans değerlerindeki değişime ilişkin bazı kinetik parametreler

|                    | Sıcaklık<br>(°C) | Hız sabiti<br>(k)    | Determinasyon<br>katsayısı (R <sup>2</sup> ) | Q <sub>10</sub> değeri |         |         |         |         | Aktivasyon enerjisi,<br>Ea (kJ/mol) |
|--------------------|------------------|----------------------|----------------------------------------------|------------------------|---------|---------|---------|---------|-------------------------------------|
|                    |                  |                      |                                              | 80-100                 | 100-120 | 120-140 | 140-160 | 160-180 |                                     |
| Absorbans (460 nm) | 80               | -                    | -                                            | -                      | -       | 1.29    | 1.41    | 1.41    | 47.06 <sup>d</sup>                  |
|                    | 100              | -                    | -                                            |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 120              | 0.00006 <sup>a</sup> | 0.7053                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 140              | 0.0001               | 0.8803                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 160              | 0.0002               | 0.8779                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 180              | 0.0004               | 0.8728                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
| a*                 | 80               | -                    | -                                            | -                      | -       | 1.06    | 1.51    | 0.95    | 25.27 <sup>d</sup>                  |
|                    | 100              | -                    | -                                            |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 120              | 0.0045 <sup>b</sup>  | 0.8592                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 140              | 0.0051               | 0.9054                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 160              | 0.0117               | 0.9126                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 180              | 0.0106               | 0.9476                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
| b*                 | 80               | -                    | -                                            | -                      | -       | 1.36    | 1.58    | 1.24    | 50.26 <sup>d</sup>                  |
|                    | 100              | -                    | -                                            |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 120              | 0.0100 <sup>c</sup>  | 0.8007                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 140              | 0.0184               | 0.8912                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 160              | 0.0462               | 0.9329                                       |                        |         |         |         |         |                                     |
|                    | 180              | 0.0706               | 0.9636                                       |                        |         |         |         |         |                                     |

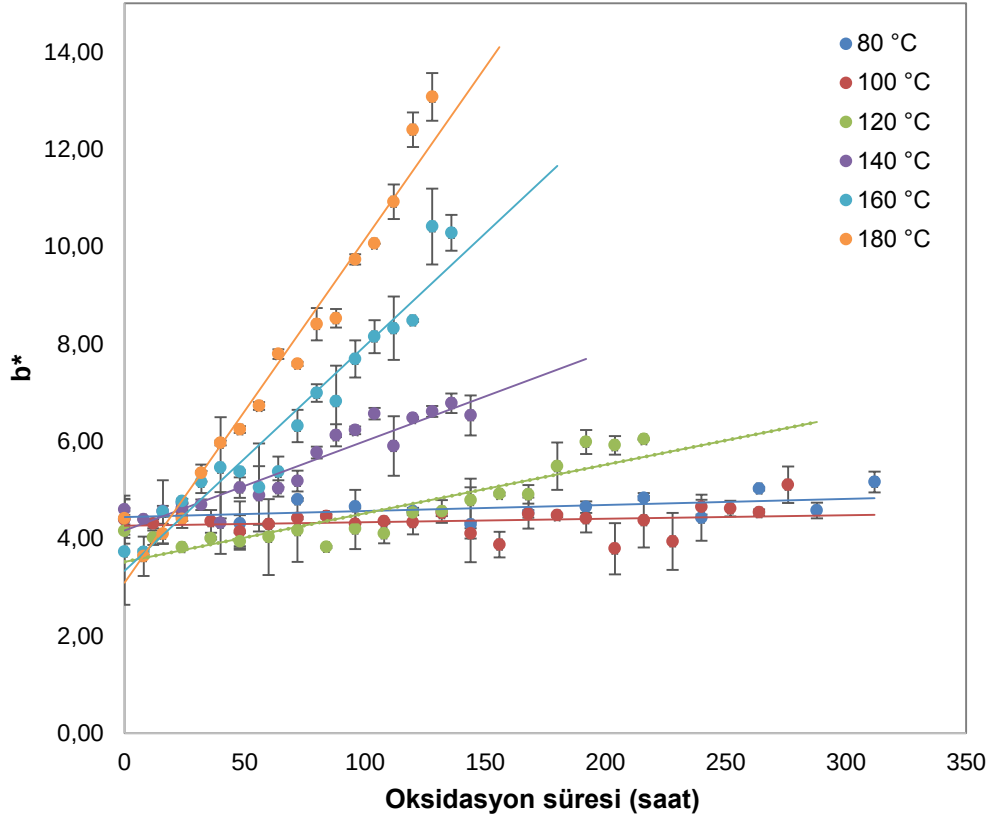
<sup>a</sup> abs.saatt<sup>-1</sup>, <sup>b</sup> a\*.saatt<sup>-1</sup>, <sup>c</sup> b\*.saatt<sup>-1</sup>, <sup>d</sup> Aktivasyon enerjisi 120-180 °C aralığında hesaplanmıştır.



Şekil 4.26. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında a\* değerlerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

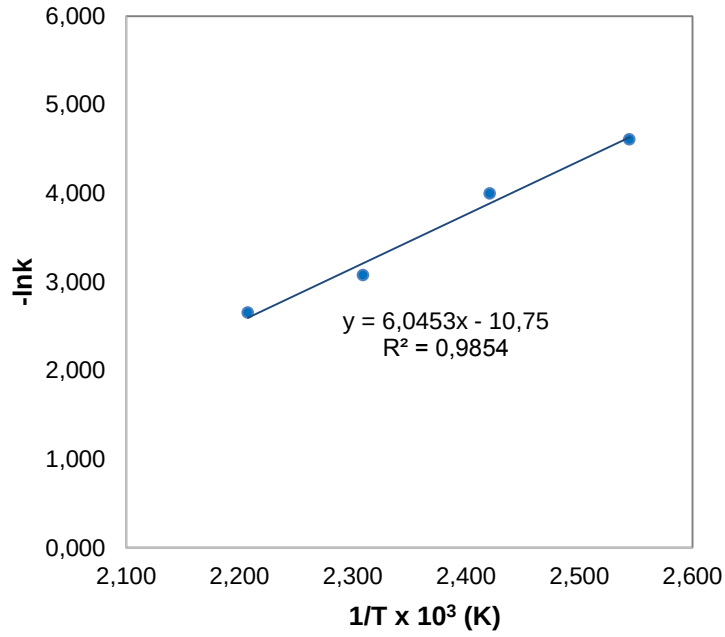
b\* değeri rengin sarı-mavi olma durumunu göstermektedir. b\* değerinin pozitif değer alması, oksidasyon süresi ve sıcaklığa bağlı olarak artması, ısıtma işlemi ile yağın sarı renk şiddetinin arttığını göstermektedir (Şekil 4.27.). Fındık yağının başlangıçtaki 3.73-4.41 arasındaki b\* değerleri 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde farklı bekletme süreleri sonunda 5.16±0.21, 5.11±0.37, 6.04±0.01, 6.53±0.41, 10.28±0.37 ve 13.08±0.49 değerlerine yükselmiştir.

Che Man ve Wan Hussin (1998) rafine-ağartılmış ve deodorize palm olein ile hindistan cevizi yağlarının Lovibond sarı renk değerlerinin 2.0 ve 1.0 değerlerinden, 180 °C'de günde 5 saat olmak üzere 5 gün patates kızartılması sonrasında sırasıyla 13.5 ve 4.3 değerlerine yükseldiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.27. Farklı sıcaklıklarda bekletilen rafine fındık yağının  $b^*$  değerlerindeki değişim

Fındık yağının  $b^*$  değerlerindeki değişime ilişkin kinetik hesaplamalar Çizelge 4.4.'de, Arrhenius grafiği ise Şekil 4.28.'de verilmiştir. 80 ve 100 °C'lerde  $b^*$  değerlerindeki değişime ilişkin determinasyon katsayılarının düşük olması nedeniyle kinetik hesaplamalar 120-180 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Buna göre, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde determinasyon katsayıları sırasıyla 0.8007, 0.8912, 0.9329 ve 0.9636 olarak bulunmuştur.  $b^*$  değerlerindeki değişimin sıfırıncı reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitleri sıcaklık arttıkça artış göstermiş ve 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde 0.0100, 0.0184, 0.0462 ve 0.0706 değerlerine sahip olmuştur.  $b^*$  değerlerine ilişkin Arrhenius grafiğinin denklemi  $y=6.0453x-10.75$  olup, determinasyon katsayısı oldukça yüksek (0.9854) bulunmuştur. Arrhenius grafiğinin eğiminden  $b^*$  değerleri için aktivasyon enerjisi 50.26 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.  $b^*$  değerleri için hesaplanan aktivasyon enerjisinin  $a^*$  değerleri için belirlenenden yüksek olması sıcaklık artışının yağın  $b^*$  değerlerini daha fazla etkilediğini göstermektedir.  $b^*$  değerlerine ilişkin  $Q_{10}$  değerleri 120-140 °C, 140-160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla 1.36, 1.58 ve 1.24 şeklinde değişim göstermiştir.



Şekil 4.28. Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu sırasında b\* değerlerindeki değişime ilişkin Arrhenius grafiği

#### 4.10 Oksidasyon Parametreleri, $\alpha$ -tokoferol ve İndüksiyon Periyodu Arasındaki Korelasyon

Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda bekletilmesi sırasında alınan yağlarda yapılan analizler arası korelasyon Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Oksidasyon ürünlerinin tespitinde kullanılan peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, TOTOX değeri ve polimer trigliseritler arası korelasyon değişik sıcaklıklarda farklı olmuştur. Peroksit sayısı ile diğer oksidasyon parametreleri arası korelasyon 80, 100, 120 ve 140 °C’lerde yüksek iken, 160 ve 180 °C’de düşük olmuştur. Bunun nedeni peroksit sayısının bu sıcaklıklarda değişmemesidir.

*p*-anisidin değeri ile polimer trigliserit oranı arasında 80 °C dışındaki sıcaklıklarda 0.9’un üzerinde korelasyon olduğu belirlenmiştir. TOTOX değeri ile *p*-anisidin değeri arasında yüksek korelasyon (0.941-0.999) bulunurken, peroksit sayısı ile aralarındaki korelasyon sıcaklık arttıkça azalmıştır (Çizelge 4.5.). Peroksit sayısındaki değişimin yüksek sıcaklıklarda oldukça düşük düzeyde kalması bunda etken olmuştur.

Çizelge 4.5. Oksidasyon parametreleri arasındaki korelasyon

| Parametre <sup>a</sup> | 80 °C |       |       | 100 °C |       |       | 120 °C |       |       | 140 °C |       |       | 160 °C |       |       | 180 °C             |                    |                    |
|------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                        | PV    | PAV   | PTAG  | PV     | PAV   | PTAG  | PV     | PAV   | PTAG  | PV     | PAV   | PTAG  | PV     | PAV   | PTAG  | PV                 | PAV                | PTAG               |
| PV                     | -     | 0.936 | 0.84  | -      | 0.950 | 0.957 | -      | 0.922 | 0.906 | -      | 0.848 | 0.834 | -      | 0.513 | 0.533 | -                  | 0.018 <sup>b</sup> | 0.048 <sup>b</sup> |
| PAV                    | 0.936 | -     | 0.738 | 0.950  | -     | 0.987 | 0.922  | -     | 0.987 | 0.848  | -     | 0.994 | 0.513  | -     | 0.982 | 0.018 <sup>b</sup> | -                  | 0.961              |
| TOTOX                  | 1.000 | 0.941 | 0.847 | 0.996  | 0.975 | 0.976 | 0.963  | 0.992 | 0.978 | 0.883  | 0.998 | 0.991 | 0.557  | 0.999 | 0.983 | 0.096 <sup>b</sup> | 0.997              | 0.961              |
| PTAG                   | 0.840 | 0.738 |       | 0.957  | 0.987 | -     | 0.906  | 0.987 | -     | 0.834  | 0.994 | -     | 0.533  | 0.982 | -     | 0.048 <sup>b</sup> | 0.961              | -                  |

<sup>a</sup> PV, peroksit sayısı; PAV, *p*-anisidin değeri; PTAG, polimer trigliserit; TOTOX, toplam oksidasyon değeri

<sup>b</sup>  $p > 0.05$  (Diğer verilerde  $p < 0.05$  olarak belirlenmiştir)

Çeşitli araştırmalarda oksidasyon ürünlerini gösteren parametreler arası korelasyonlar incelenmiştir. Houhoula vd. (2002) kızartma sırasında yağın polar madde içeriği ile konjuge dien miktarı veya *p*-anisidin değeri arasında yüksek bir korelasyon olduğunu bulmuşlardır. Aladedunye ve Przybylski (2009) ise anisidin değeri ile toplam polar madde içeriği arasında düşük korelasyon ( $r = 0.8609$ ) olduğunu bildirmişlerdir.

Gómes-Alonso vd. (2004b) saflaştırılmış zeytinyağının 40-60 °C arasında karanlıkta depolanması sırasında konjuge dienler, okside trigliseritler ve anisidin değeri ile belirlenen karbonil bileşiklerinin oluşum hızlarının benzer davranış sergilediğini belirlemişlerdir. Çalışılan sıcaklıklarda peroksit sayısı,  $K_{232}$  ve okside trigliseritler arası korelasyonun yüksek olması nedeniyle bu değerlerden birinin tayin edilmesinin yeterli olacağı bildirilmiştir.

80 ve 100 °C'lerde oksidasyon ürünleri ile renk değerleri arasındaki korelasyonlar çok düşük olduğundan Çizelge 4.6'da verilmemiştir. Oksidasyon ürünleri ile 460 nm'de belirlenen absorbens değerleri arasındaki korelasyon pozitif olup, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde sırasıyla 0.918-0.935, 0.946-0.952, 0.846-0.884 ve 0.907-0.960 aralıklarında bulunmuştur. Görüldüğü gibi sadece 160 °C'de korelasyon diğer sıcaklıklardakine kıyasla düşük olmuştur.

Aladedunye ve Przybylski (2009) kanola yağının 490 nm'de belirlenen renk değerleri ile toplam polar madde miktarı arasında yüksek korelasyon ( $r = 0.9302$ ) bulunduğunu tespit etmişlerdir. Benzer şekilde Xu (2000) 10 farklı yağın 190 °C'de patates kızartılmasında kullanılması sırasında 80 saat boyunca yağların 490 nm'deki absorbens değerleri ile % polar madde içeriği arasında yüksek korelasyon ( $r = 0.953$ ) olduğunu bildirmiştir.

Oksidasyon ürünleri ile  $a^*$  değerleri arasında ise negatif bir korelasyon bulunurken, oksidasyon ürünleri ile  $b^*$  değerleri arası korelasyon pozitif olmuştur.  $a^*$  değerleri ile polimer trigliserit içeriği arası korelasyon 120 ve 180 °C'lerde 0.9 değerinin üzerindeyken, diğer sıcaklıklarda 0.9'un altında olmuştur.  $a^*$  değerleri ile *p*-anisidin değeri ve TOTOX değerleri arasındaki korelasyon 120 ile 180 °C arasındaki tüm sıcaklıklarda 0.9'un üzerinde olmuştur. Dolayısıyla oksidasyonun birincil ve ikincil ürünleri ile  $a^*$  değerleri arası korelasyonun yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Oksidasyon parametreleri ile renk değerleri arasındaki korelasyon

| Parametre <sup>a</sup> | 120 °C       |        |       | 140 °C       |        |       | 160 °C       |        |       | 180 °C       |        |       |
|------------------------|--------------|--------|-------|--------------|--------|-------|--------------|--------|-------|--------------|--------|-------|
|                        | Abs (460 nm) | a*     | b*    | Abs (460 nm) | a*     | b*    | Abs (460 nm) | a*     | b*    | Abs (460 nm) | a*     | b*    |
| PAV                    | 0.924        | -0.920 | 0.884 | 0.949        | -0.830 | 0.927 | 0.882        | -0.911 | 0.959 | 0.907        | -0.906 | 0.961 |
| TOTOX                  | 0.935        | -0.922 | 0.875 | 0.946        | -0.827 | 0.922 | 0.884        | -0.911 | 0.959 | 0.910        | -0.905 | 0.965 |
| PTAG                   | 0.918        | -0.909 | 0.882 | 0.952        | -0.814 | 0.914 | 0.846        | -0.887 | 0.957 | 0.960        | -0.943 | 0.984 |

<sup>a</sup> PAV, *p*-anisidin değeri; PTAG, polimer trigliserit; TOTOX, toplam oksidasyon değeri

Tüm verilerde  $p < 0.05$  olarak belirlenmiştir.

b\* değerleri ile oksidasyon ürünleri arası korelasyon 120 °C dışında 0.9'un üzerinde olmuştur. b\* değerleri ile polimer trigliserit içeriği arasındaki korelasyon 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde sırasıyla 0.882, 0.914, 0.957, 0.984 olarak bulunmuştur. Oksidasyonun birincil ve ikincil ürünleri ile b\* değerleri arası korelasyonlar da sıcaklık arttıkça yükselme göstermiştir.

Oksidasyon parametreleri ile  $\alpha$ -tokoferol miktarı ve indüksiyon periyodu değerleri arasında negatif korelasyon olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.7.). Bunun sebebi, fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında oksidasyon ürünleri artarken,  $\alpha$ -tokoferol harcanmakta ve yağın indüksiyon periyodu bekleme süresi uzadıkça düşmektedir. İndüksiyon periyodu ile  $\alpha$ -tokoferol arasındaki korelasyon 80, 100 ve 120 °C'lerde sırasıyla 0.922, 0.948 ve 0.976 olarak bulunmuştur. 160 °C'de ise  $\alpha$ -tokoferol miktarı ile indüksiyon periyodu arasındaki ilişki oldukça düşük olmuştur. Bu sıcaklıkta bekletilen yağların indüksiyon periyotları dalgalanma göstermiştir.

Peroksit sayısı ile indüksiyon periyodu arasındaki korelasyon oksidasyon sıcaklığı arttıkça belirgin bir düşme göstermiştir. Peroksit sayısı ile  $\alpha$ -tokoferol arasındaki korelasyon da benzer bir değişim sergilemiştir. TOTOX değeri ile  $\alpha$ -tokoferol miktarı arasındaki korelasyon 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C'lerde sırasıyla -0.874, -0.980, -0.919, -0.987, -0.975 ve -0.963 olarak bulunmuştur. Diğer bir ifade ile tokoferol düzeyi düştükçe oksidasyon ürünleri artış göstermiştir.

Player vd. (2006) soya yağının 50 °C'de oksidasyonu sırasında tokoferol degradasyonu ile yağ oksidasyonu arasındaki korelasyon katsayısını yaklaşık 0.95 olarak bulmuşlardır. Bu bulguya göre depolama sırasındaki tokoferol degradasyonun yağ oksidasyonundan kaynaklandığı öne sürülmüştür. Ayrıca tokoferol degradasyonu, konjuge dien oluşumu ve peroksit sayısı arasındaki korelasyonların da yüksek olduğu bildirilmiştir.

Çizelge 4.7. Oksidasyon parametreleri ile  $\alpha$ -tokoferol miktarı ve indüksiyon periyodu arasındaki korelasyon

| Parametre <sup>a</sup> | 80 °C  |               | 100 °C |               | 120 °C |               | 140 °C |               | 160 °C              |               | 180 °C              |                     |
|------------------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|
|                        | IP     | $\alpha$ -TOK | IP     | $\alpha$ -TOK | IP     | $\alpha$ -TOK | IP     | $\alpha$ -TOK | IP                  | $\alpha$ -TOK | IP                  | $\alpha$ -TOK       |
| PV                     | -0.967 | -0.870        | -0.973 | -0.972        | -0.888 | -0.923        | -0.749 | -0.848        | -0.225 <sup>b</sup> | -0.564        | -0.013 <sup>b</sup> | -0.053 <sup>b</sup> |
| PAV                    | -0.871 | -0.761        | -0.920 | -0.963        | -0.970 | -0.975        | -0.836 | -0.989        | -0.513              | -0.972        | -0.845              | -0.984              |
| TOTOX                  | -0.966 | -0.874        | -0.968 | -0.980        | -0.960 | -0.919        | -0.839 | -0.987        | -0.514              | -0.975        | -0.800              | -0.963              |
| PTAG                   | -0.903 | -0.969        | -0.937 | -0.975        | -0.978 | -0.967        | -0.844 | -0.987        | -0.549              | -0.981        | -0.845              | -0.984              |
| IP                     | -      | 0.922         | -      | 0.948         | -      | 0.976         | -      | 0.850         | -                   | 0.582         | -                   | 0.813               |

<sup>a</sup> IP, indüksiyon periyodu;  $\alpha$ -TOK,  $\alpha$ -tokoferol; PV, peroksit sayısı; PAV, p-anisidin değeri; PTAG, polimer trigliserit, TOTOX, toplam oksidasyon değeri

<sup>b</sup> p>0.05 (Diğer verilerde p<0.05 olarak belirlenmiştir)

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada rafine fındık yağında bulunan tokoferol izomerlerinden  $\alpha$ - tokoferolün degradasyonu ve lipit oksidasyon kinetiği 80-180 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Lipit oksidasyonu peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri, TOTOX değeri ve polimer trigliserit içeriği dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Hem  $\alpha$ -tokoferol düzeyindeki, hem de peroksit sayısı, *p*-anisidin değeri ve polimer trigliserit içeriğindeki değişimin sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

160 ve 180 °C’lerde peroksit sayısındaki değişim istatistiksel olarak önemsiz olduğundan ( $p>0.05$ ) kinetik hesaplamalar 80-140 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça hidroperoksit oluşum hızının düştüğü belirlenmiştir. Peroksit sayısının düşmesine karşılık *p*-anisidin değerinin sıcaklık artışı ile yükselmesi hidroperoksitlerin de ikincil ürünlerden aldehitlere dönüştüğünün göstergesi olmuştur. Peroksit sayısı için 80-140 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi 29.95 kJ/mol,  $Q_{10}$  değerleri ise 80-100 °C, 100-120 °C ve 120-140 °C’lerde sırasıyla 0.91, 0.68 ve 0.80 olarak bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklarda ısıtılan fındık yağının *p*-anisidin değeri için reaksiyon hız sabitlerinin 80-160 °C arasında sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Buna karşılık, hız sabitinin 180 °C’de düşme nedeninin ise yüksek sıcaklıkta uçucu karakterde olan karbonilli bileşiklerin yağdan uzaklaşması olduğu düşünülmektedir. *p*-anisidin değeri için aktivasyon enerjisi ise 47.49 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer peroksit sayısı için saptanan aktivasyon enerjisinden daha yüksek olmuştur.

Oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin toplamının göstergesi olan TOTOX değeri, oksidasyon süresi arttıkça doğrusal olarak artış göstermiştir ( $p<0.05$ ). 80 °C ile 140 °C arasındaki sıcaklıklarda sıcaklık artışı TOTOX değerlerinin yükselmesine neden olurken, 140 ve 160 °C’lerde hesaplanan TOTOX değerleri birbirlerine çok yakın olmuştur.

Fındık yağında polimer trigliserit oluşum hızının oksidasyon sıcaklığı arttıkça yükseldiği saptanmıştır. Polimer trigliserit oluşumu için aktivasyon enerjisi

52.65 kJ/mol olarak saptanmıştır.  $Q_{10}$  değerleri ise 80-100 °C, 100-120 °C, 120 - 140 °C, 140-160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıkları için sırasıyla 2.37, 1.59, 1.55, 1.12 ve 1.14 şeklinde bulunmuştur.

Rafine fındık yağının UV-görünür spektrofotometrede 460 nm'de belirlenen absorbans değerleri oksidasyon süresi arttıkça artış göstermiştir. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklık yükseldikçe arttığı bulunmuştur.  $Q_{10}$  değerleri 120-140 °C, 140- 160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla 1.29, 1.41 ve 1.41 olarak saptanmıştır. Absorbans değerlerindeki değişim için aktivasyon enerjisi ise 47.06 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Fındık yağının  $L^*$  değerlerindeki artış ve azalışlar şeklinde bir değişim olduğu için kinetik hesaplama yapılmamıştır. 120-140 °C sıcaklık aralığında fındık yağının  $a^*$  değerlerindeki değişimin sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu saptanmıştır. Bu değişim için aktivasyon enerjisi 25.27 kJ/mol olarak bulunmuştur. 120-160 °C'ler arasında hız sabiti artarken, 180 °C'de 160 °C'dekine kıyasla bir miktar düşme kaydedilmiştir. Sıcaklığın etkisini gösteren  $Q_{10}$  değerleri  $a^*$  değerleri için 120- 140 °C, 140-160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla 1.06, 1.51 ve 0.95 şeklinde saptanmıştır.

Oksidasyon süresi ve sıcaklığa bağlı olarak  $b^*$  değerinin artması, ısı işlem ile yağın sarı renk şiddetinin arttığını göstermektedir. 120-180 °C sıcaklık aralığında  $b^*$  değerlerindeki değişimin sıfıncı reaksiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabitleri sıcaklık arttıkça artış göstermiştir.  $b^*$  değerleri için aktivasyon enerjisi 50.26 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.  $Q_{10}$  değerleri ise 120-140 °C, 140-160 °C ve 160-180 °C sıcaklık aralıklarında sırasıyla 1.36, 1.58 ve 1.24 şeklinde değişim göstermiştir.

Fındık yağlarının farklı sıcaklıklarda oksidasyonu tokoferol izomerlerinden özellikle  $\alpha$ -tokoferolün degradasyonuna neden olmuştur. Diğer tokoferol izomerlerinde ise çok az değişim gerçekleşmiştir ( $p>0.05$ ).  $\alpha$ -tokoferol miktarı belirli bir değerin altına düştüğünde  $\gamma$ -tokoferol de degradasyona uğramıştır. Sıcaklık artışı ve bekletme süresinin uzaması tokoferol degradasyonunu hızlandırmıştır. Buna bağlı olarak  $\alpha$ -tokoferolün degradasyon hız sabiti de artış göstermiştir.  $\alpha$ -tokoferol parçalanmasına ilişkin  $Q_{10}$  değerlerinin ise sıcaklık artışı ile düştüğü saptanmıştır.

Fındık yağının indüksiyon periyodu ısıya maruz kaldığı süre arttıkça kısalmıştır. 80-120 °C'lerde sıcaklık arttıkça indüksiyon periyodu daha hızlı düşüş göstermiştir. 120 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise yağın indüksiyon periyodundaki sapma fazla olmuştur. 80 -120 °C sıcaklık aralığında yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda indüksiyon periyodundaki değişimin sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu tespit edilmiştir. Fındık yağında indüksiyon periyodu için aktivasyon enerjisi ise 10.45 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Oksidasyon parametreleri arasındaki korelasyon incelendiğinde, *p*-anisidin değeri ile polimer trigliserit içeriği ve TOTOX değerleri arasında yüksek korelasyon saptanmıştır. Peroksit sayısı ile diğer oksidasyon parametreleri arası korelasyon 80, 100, 120 ve 140 °C'lerde yüksek iken, 160 ve 180 °C'de düşük olmuştur. Oksidasyon parametreleri ile  $\alpha$ - tokoferol miktarı ve indüksiyon periyodu değerleri arasında negatif korelasyon olduğu belirlenmiştir.  $\alpha$ - tokoferol düzeyi düştükçe oksidasyon ürünleri artış göstermiştir. Peroksit sayısı ile indüksiyon periyodu arasındaki korelasyon ise oksidasyon sıcaklığı arttıkça belirgin bir düşme göstermiştir.

120-180 °C sıcaklık aralığında oksidasyon ürünleri ile 460 nm'de belirlenen absorbans değerleri arasındaki korelasyonun pozitif olduğu ve 160 °C dışındaki sıcaklıklarda ise yüksek korelasyon olduğu saptanmıştır. Oksidasyon ürünleri ile  $a^*$  değerleri arasında ise negatif bir korelasyon bulunurken, oksidasyon ürünleri ile  $b^*$  değerleri arası korelasyon pozitif olmuştur.  $a^*$  değerleri ile *p*-Anisidin değeri ve TOTOX değerleri arasındaki korelasyon 120 ile 180 °C arasındaki tüm sıcaklıklarda 0.9'un üzerinde olmuştur.  $b^*$  değerleri ile oksidasyon ürünleri arası korelasyon 120 °C dışında 0.9'un üzerinde olmuştur. Oksidasyonun birincil ve ikincil ürünleri ile  $b^*$  değerleri arası korelasyonlar da sıcaklık arttıkça yükselme göstermiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, rafine fındık yağının pişirme ve kızartma sıcaklıklarındaki oksidatif stabilitesi belirlenmiş olup, bazı kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Ülkemizde son yıllarda önem kazanan ve kullanımı artan rafine fındık yağının farklı sıcaklıklardaki davranışı ile ilgili bu bilgilerin literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada pişirme ve kızartma koşullarındaki sıcaklık dereceleri esas alınarak rafine fındık yağının oksidasyon kinetiği ve tokoferol degradasyonu

araştırılmıştır. Buna ek olarak depolama koşullarında fındık yağının raf ömrünün belirlenmesi amacıyla 20-50  C aralığında oksidasyon kinetiği de incelenebilir. Ilımlı sıcaklıklarda gerçekleşen oksidasyon sonucu gelişen ürünlerin çeşidi ve miktarı çalışılan sıcaklıklardakinden çok daha farklı olacaktır. Buna bağlı olarak tokoferol degradasyonu da daha düşük düzeyde gerçekleşecektir.



## 6.KAYNAKLAR

- Achir N, Randrianatoandro VA, Bohuon P, Laffargue A, Avollone S (2010) "Kinetic study of  $\beta$ -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment", *Eur J Lipid Sci Tech*, 112, 349-361.
- Adhvaryu A., Erhan SZ, Liu ZS, Perez JM, (2000) "Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy", *Thermochimica Acta*, 364, 87-97.
- Aladedunye F, Przybylski R, (2013) "Frying stability of high oleic sunflower oil as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content", *Food Chem*, 141, 2373-2378).
- Aladedunye FA, (2014) "Natural antioxidants as stabilizers of frying oils", *Eur J Lipid Sci Technol*, 116, 688-706.
- Aladedunye FA, Przybylski R (2009) "Degredation and nutritional quality changes of oil during frying", *J Am Oil Chem Soc*, 86, 149-156.
- Alasalvar C, Amaral JS, Satır G, Shahidi F (2009) "Lipid characteristics and essential minerals of native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.)", *Food Chem*, 113, 919-925.
- Alasalvar C, Shahidi F, Liyanapathirana CM, Ohshima T (2003a) "Turkish tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.). 1. Compositional characteristics", *J Agric Food Chem*, 51, 3790-3796.
- Alasalvar C, Shahidi F, Ohshima T, Wanasundara U, Yurttaş HC, Liyanapathirana CM, Rodrigues FB (2003b) "Turkish tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.). 2. Lipid characteristics and oxidative stability", *J Agric Food Chem*, 51, 3797-3805 .
- AOCS (2000) "Official and Recommended Methods of the American Oil Chemist's Society", American Oil Chemist's Society Press, Champaign, IL.
- Arora S, Bagoria R, Kumar M (2010) "Effect of  $\alpha$ -tocopherol (vitamin E) on the thermal degradation behavior of edible oils", *J Ther Anal Calorim*, 102, 375-381.
- Balta MF, Yarılgac T, Aşkın MA, Kuçuk M, Balta F, Özrenk K (2006) "Determination of fatty acid compositions, oil contents and some quality traits of hazelnut genetic resources grown in eastern Anatolia of Turkey", *J Food Comp Analysis*, 19, 681-686.
- Barrera-Arellano D, Ruiz-Méndez V, Marquez Ruiz G, Dobarganes C (1999) "Loss of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature", *J Sci Food Agric*, 79, 1923-1928.

- Bostyn S, Duval-Onen F, Porte C, Coïc J-P, Fauduet H (2008) "Kinetic modelling of the degradation of the  $\alpha$ -tocopherol in biodiesel-rape methyl ester", Bioresource Tech, 99, 6439-6445.
- Casal S, Malheiro R, Sendas A, Oliveira BPP, Pereira JA (2010) "Olive oil stability under deep-frying conditions", Food Chem Toxicol, 48, 2972-2979.
- Çetintaş G (2005) "Fındık yağı işleme aşamalarında kalite kriterlerinde ve aflatoksin konsantrasyonunda olan değişimler", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Che Man YB, Wan Hussin WR (1998) "Comparison of the frying performance of refined, bleached and deodorized palm olein and coconut oil", J Food Lipids, 5, 197-210.
- Choe E, Min DB (2006) "Mechanism and factors for edible oil oxidation", Comp Rev Food Sci and Food Saf, 5, 169-186.
- Choe E, Min DB (2009) "Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods", Comp Rev Food Sci and Food Saf, 8, 345-358.
- Colakoglu AS (2007) "Oxidation kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron", Food Chem, 101, 724-728.
- Crapiste GH, Brevedan MIV, Carelli AA (1999) "Oxidation of sunflower oil during storage", J Am Oil Chem Soc, 76, 1437-1443.
- Elisia I, Young JW, Yuan YV, Kitts DD (2013) "Assosiation between tocopherol isomer composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils", Food Research Int, 52, 508-514.
- Eraslan D (2006) "Fındıkta mikrodalga ile kurutmanın *Aspergillus Flavus* küfüne etkisinin incelenmesi", Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Ercoskun DT (2009) "Bazı işlenmiş fındık ürünlerinin raf ömrü üzerine araştırmalar", Doktora Tezi, Ankara üniversitesi Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Ankara.
- Erkan N, Ayranci G, Ayranci E (2009) "A kinetic study of oxidation development in sunflower oil under microwave heating: Effect of natural antioxidants", Food Research Int, 42, 1171-1177.
- Farhoosh R, Hoseini-Yazdi S-Z (2014) "Evoluation of oxidative values during kinetic studies on olive oil oxidation in the Rancimat test", J Am Oil Chem Soc, 91, 281-293.
- Farhoosh R, Niazmand R, Rezaei M, Sarabi M (2008) "Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions", Eur J Lipid Sci Tech, 110, 587-592.
- Farkas JK, Floros JD, Lineback DS, Watkins BA (1997) "Oxidation kinetics of menhaden oil with TBHQ", Journal of Food Science, 62, 505-507.
- Fiskobirlik, Web Sitesi: <http://www.fiskobirlik.org.tr/findigin-anatomisi/>, Erişim tarihi: 14.10.2015

- Gerde JA, Hammond EG, White PJ (2011) "Influence of polydimethylsiloxane on the degradation of soybean oil at frying temperature", J Am Oil Chem Soc, 88, 1573-1579.
- Gertz C (2001) "Determination of polymerized triglycerides content in deep-frying fats and oils", Eur J Lipid Sci Tech, 103, 114-116.
- Gómes-Alonso S, Mancebo-Campos V, Salvador MD, Fregapane G (2004a) "Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life (25-75 °C)", Eur J Lipid Sci Tech, 106, 369-375.
- Gómes-Alonso S, Salvador MD, Fregapane G, (2004b) "Evolution of the oxidation process in olive oil triacylglycerol under accelerated storage conditions (40-60 °C)", J Am Oil Chem Soc, 81, 177-184.
- Gordon MH, Kourimská L (1995) "Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying", Food Chem, 52, 175-177.
- Holownia KI, Erickson MC, Chinnan MS, Eitenmiller RR (2001) "Tocopherol losses in peanut oil during pressure frying of marinated chicken strips coated with edible films", Food Research Int, 34, 77-80.
- Houhoula DP, Oreopoulou V, Tzia C (2002) "A kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating", J Am Oil Chem Soc, 79, 133-136.
- Huang S-W, Frankel EN, German JB (1995) "Effects of individual tocopherols and tocopherol mixtures on the oxidative stability of corn oil triacylglycerides", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, 2345-2350.
- Huang S-W, Frankel EN, German JB (1994) "Antioxidant activity of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -tocopherols in bulk oils and in oil-in-water emulsions", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 2108-2114.
- Isnardy B, Wagner K-H, Elmadfa I (2003) "Effects of  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, ve  $\delta$ -tocopherols on the autoxidation of purified rapeseed oil triacylglycerols in a system containing low oxygen", J Agric Food Chem, 51, 7775-7780.
- Jakopic J, Petkovsek MM, Likožar A, Solar A, Stampar F, Veberic R (2011) "HPLC-MS identification of phenols in hazelnut (*Corylus avellana* L.) kernels", Food Chemistry, 124, 1100-1106.
- Kamal-Eldin A, Appelqvist LÅ (1996) "The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols", Lipids, 31, 671-701.
- Kaya S (2008) Fındık ve zeytin yağlarının oksidatif stabilitelerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Van.
- Kornsteiner M, Wagner K-H, Elmadfa I (2006) "Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types", Food Chem, 98, 381-387.
- Köksal İ, Artık N, Şimşek A, Güneş N (2006) "Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey", Food Chem, 99, 509-515.

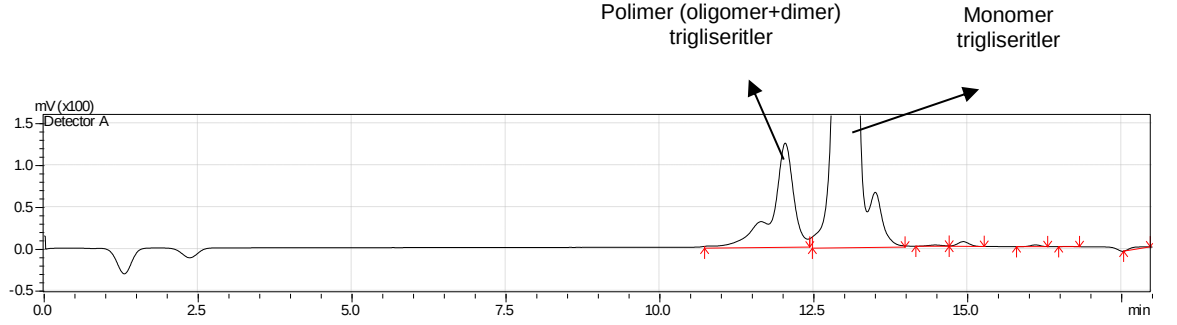
- Kreps F, Vrbíková L, Schmidt S, Sekretár S, Híreš O (2014) "Chemical changes in microwave heated vegetable oils", *Eur J Lipid Sci Tech*, 116, 1685-1693.
- Mancebo-Campos V, Fregapane G, Salvador MD (2008) "Kinetic study for the development of an accelerated oxidative stability test to estimate virgin olive oil potential shelf life", *Eur J Lipid Sci Technol*, 110, 969-976.
- Márquez-Ruiz G, Martín-Polvillo M, Dobarganes C (2003) "Effect of temperature and addition of  $\alpha$ -tokoferol on the oxidation of trilinolein model systems", *Lipids*, 38, 233-240.
- Martín-Polvillo M, Márquez-Ruiz G, Dobarganes MC (2004) "Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature", *J Am Oil Chem Soc*, 81, 577-583.
- Miyagi A, Nakajima M, (2003) "Regeneration of used frying oils using adsorption processing", *J Am Oil Chem Soc*, 80, 91-96.
- Onal B, Ergin G, (2002) "Antioxidative effects of alpha-tocopherol and ascorbyl palmitate on thermal oxidation of canola oil", *Nahrung*, 46, 420-6.
- Onal-Ulusoy B, Hammond, E, White P (2006) "Effect of some terpenyl oleates on soybean oil oxidation at 180 °C", *J Am Oil Chem Soc*, 83, 1027-1032.
- Özdemir M, Açıktur F, Kaplan M, Yıldız M, Löker M, Gürçan T, Biringen G, Okay A, Seyhan FG (2001) "Evaluation of new Turkish hybrid hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties: fatty acid composition,  $\alpha$ -tocopherol content, mineral composition and stability", *Food Chem*, 73, 411-415.
- Özkan M, Toklucu AK, Cemeroğlu B (2010) "Gıda Mühendisliğinde Reaksiyon kinetiği", *Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları*, No:42, Ankara s: 70-76, 84-91, 126-132.
- Player ME, Kim HJ, Lee HO, Min DB (2006) "Stability of  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, or  $\delta$ -tocopherol during soybean oil oxidation", *J Food Sci*, 71, 456-460.
- Robert P, Romero N, Ortiz J, Masson L, Barrera-Arellano D (2006) "Effect of Rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa*) extract on the performance of chilean hazelnut oil (*Gevuina avellana* Mol.) at high temperature", *J Am Oil Chem Soc*, 83, 691-696.
- Romero N, Robert P, Masson L, Ortiz J, González K, Tapia K, Dobarganes C (2007) "Effect of  $\alpha$ -tocopherol,  $\alpha$ -tocotrienol and Rosa mosqueta shell extract on the performance of antioxidant-stripped canola oil (*Brassica* sp) at high temperature", *Food Chem*, 104, 383-389.
- Romero N, Robert P, Masson L, Ortiz J, Pavez J, Garrido C, Foster M, Dobarganes C (2004) "Effect of  $\alpha$ -tocopherol,  $\alpha$ -tocotrienol on the performance of Chilean hazelnut oil (*Gevuina avellana* Mol.) at high temperature", *J Sci Food Agric*, 84, 943-948.
- Rossi M, Alamprese C, Ratti S (2007) "Tocopherols and tocotrienols as free radical-scavengers in refined vegetable oils and their stability during deep-frying", *Food Chem*, 102, 812-817.

- Sabliov CM, Fronczek C, Astete CE, Khachatryan M, Khachatryan L, Leonardi C (2009) "Effects of temperature and UV light on degradation of  $\alpha$ -tocopherol in free and dissolved form", J Am Oil Chem Soc, 86, 895-902.
- Sampaio KA, Ayala JV, Silva SM, Ceriani R, Verhé R, Meirelles AJA (2013) "Thermal degradation kinetics of carotenoids in palm oil", Journal of the American Oil Chemists' Society, 90, 191-198.
- Seppanen CM, Song Q, Csallany AS, (2010) "The antioxidant functions of tocopherols and tocotrienol homologues in oils, fats and food systems", Journal of the American Oil Chemists Society, 87, 469-481.
- Suja KP, Abraham JT, Thamizh SN, Jayalekshmy A, Arumughan C, (2004) "Antioxidant efficiency of sesame cake extract in vegetable oil protection", Food Chem, 84, 393-400.
- T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Fındık Çalıştayı Sonuç Raporu, Web sitesi: <http://www.tarim.gov.tr>, Erişim Tarihi: 09.10.2015
- Tan CP, Che Man YB, Selamat J, Yusoff MSA (2001) "Application of Arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry", J Am Oil Chem Soc, 78, 1133-1138.
- Thurgood J, Ward R, Martini S (2007) "Oxidation kinetics of soybean oil/anhydrous milk fat blends: A differential scanning calorimetry study", Food Research Int, 40, 1030-1037.
- Turhan S (2011) "Türk fındık yağlarının trigliserit yapılarının belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Wai WT, Saad B, Lim BP (2009) "Determination of TOTOX value in palm oleins using a FI-potentiometric analyzer", Food Chem, 113, 285-290.
- Wang S, Hwang H, Yoon S, Choe E (2010) "Temperature dependence of autoxidation of perilla oil and tocopherol degradation", J Food Sci, 498-505.
- Wong ML, Timms RE, Goh EM (1988) "Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein and stearin", J Am Oil Chem Soc, 65, 258-261.
- Wright JS, Johnson ER, DiLabio GA (2001) "Predicting the activity of phenolic antioxidants: theoretical method, analysis of substituent effects and application to major families of antioxidants", J Am Chem Soc, 123, 1173-1183.
- Xu X-Q (2000) "A new spectrophotometric method for the rapid assessment of deep frying oil quality", J Am Oil Chem Soc, 77, 1083-1086.
- Yi J, Andersen ML, Skibsted LH (2011) "Interactions between tocopherols, tocotrienols and carotenoids during autoxidation of mixed palm olein and fish oil", Food Chemistry, 127, 1792-1799.



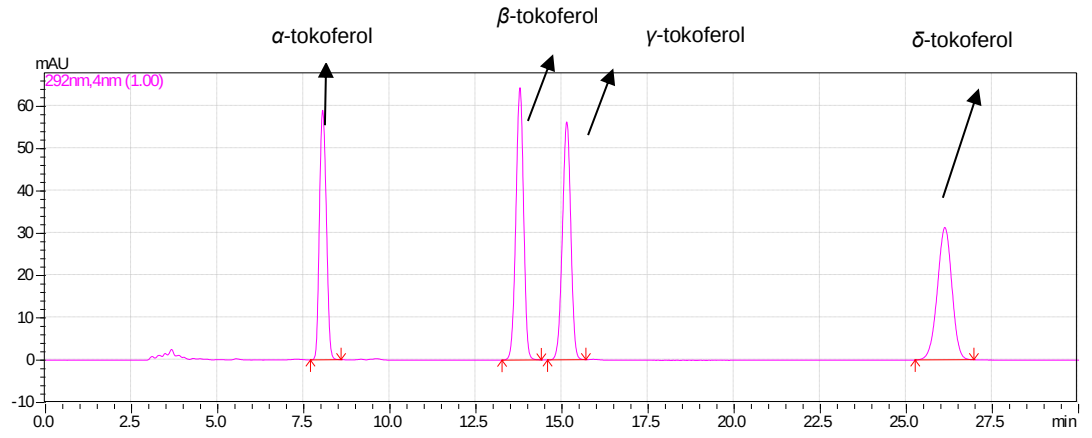
**EKLER**

## EK A. Polimer Triglicerit Analizinde Elde Edilen HPLC Kromatogramı<sup>a</sup>

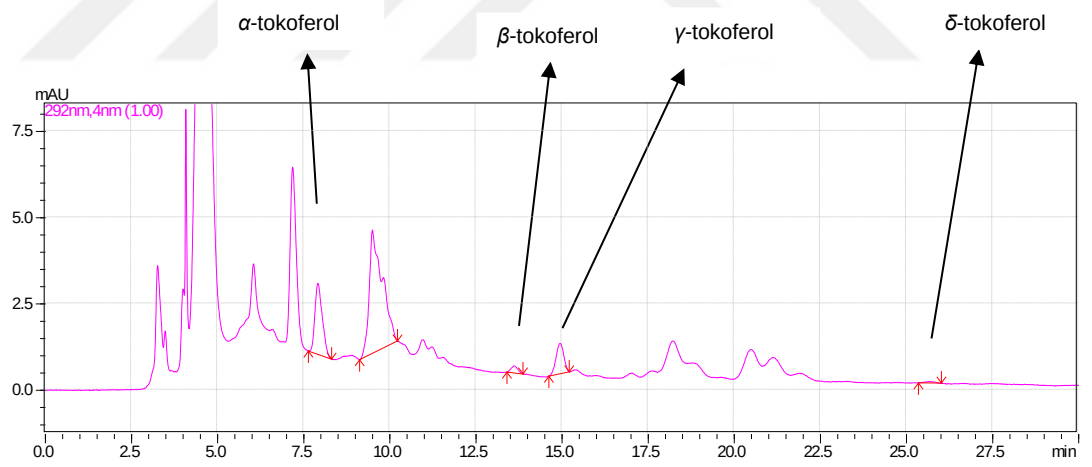


<sup>a</sup>180 °C'de 120 saat bekletilen rafine fındık yağına ait kromatogram

## EK B. Tokoferol İzomerlerine İlişkin HPLC Kromatogramı <sup>a,b</sup>



<sup>a</sup> Tokoferol standart karışımına ait HPLC kromatogram



<sup>b</sup> Rafine fındık yağına ait HPLC kromatogram

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Rukiye SOLAK

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Rize - 1988

**Lisans Üniversite** : Rize Üniversitesi

**Y. Lisans Üniversite** : Abant İzzet Baysal Üniversitesi

**Elektronik posta** : islamoglusolakrukiye@gmail.com

**Projeler** :

Mayalı hamurların kızartılması sırasında monokloropropandiol esterlerinin oluşumunun araştırılması – (Proje No: 2015.09.04.921) – 2015- devam ediyor.

Rafine fındık yağının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sırasında tokoferol izomerlerindeki değişimin incelenmesi – (Proje No: 2014.09.04.724) – 2014 - 2015