

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AYÇİÇEĞİ YAĞININ TERMAL OKSİDATİF
STABİLİTESİ ÜZERİNE ŞERBETÇİOTU YAĞININ
ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

Kamil ÇELEBİ

Enstitü Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Omca DEMİRKOL

Ocak 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AYÇİÇEĞİ YAĞININ TERMAL OKSİDATİF
STABİLİTESİ ÜZERİNE ŞERBETÇİOTU YAĞININ
ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

Kamil ÇELEBİ

Enstitü Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 13.01.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Kamil ÇELEBİ
13.01.2022

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Omca DEMİRKOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Sadece çalışmalarım sırasında değil, hayatım boyunca her zaman destek verip yanımda olan annem Rabia ÇELEBİ ve babam Adem ÇELEBİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında beni teşvik eden, her zaman yanımda olan ve anlayış gösteren eşim Ayşe ÇELEBİ'ye tüm samimiyetimle teşekkür ederim.

Son olarak bu süreçte varlıklarıyla bana güç, umut veren kızım Rabia ÇELEBİ ve oğlum Adem Alp ÇELEBİ'ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Isıl İşlem Etkisiyle Yağda Meydana Gelen Değişimler	3
2.1.1. Yağın hidrolizi	4
2.1.2. Yağın oksidasyonu	4
2.1.3. Yağın polimerizasyonu	6
2.2. Antioksidanlar	6
2.2.1. Antioksidanların sınıflandırılması	7
2.2.1.1. Doğal antioksidanlar	7
2.2.1.1.1. Tokoferoller	7
2.2.1.1.2. Fenolik bileşikler	7
2.2.1.1.3. Askorbik asit	8
2.2.1.1.4. Karotenoidler	9
2.2.1.2. Sentetik antioksidanlar	9
2.2.1.2.1. BHA (Bütillendirilmiş hidroksi anisol)	9

2.2.1.2.2. BHT (Bütillendirilmiş hidroksi toluen)	10
2.2.1.2.3. TBHQ (Tersiyer butilhidrokinon)	10
2.2.1.2.4. Propil gallat	10
2.2.2. Antioksidanların etki mekanizması	11
2.2.3. Yağlarda antioksidanların kullanımı	11
2.3. Antioksidan Aktivite Tespiti Amacıyla Kullanılan Metotlar	11
2.3.1. Hidrojen atomu transferini temel alan metotlar	12
2.3.1.1. Oksijen radikal absorban kapasite yöntemi (ORAC)	12
2.3.1.2. Toplam radikal yakalayıcı parametre yöntemi (TRAP)	12
2.3.1.3. Krosin beyazlatma yöntemi	13
2.3.2. Elektron transferini temel alan metotlar	13
2.3.2.1. Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılarak toplam fenolik yöntemi (FCR)	13
2.3.2.2. Troloks eşiti antioksidan kapasite (TEAC)	14
2.3.2.3. Demir iyonu indirgeyici antioksidan güç (FRAP)	14
2.3.2.4. Oksidan olarak Cu (II) kullanılan toplam antioksidan kapasite yöntemi (CUPRAC)	14
2.3.2.5. DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) yöntemi	15
2.4. Yağlarda Oksidasyonun Tespiti Amacıyla Kullanılan Bazı Metotlar	15
2.4.1. Serbest yağ asidi miktarı	15
2.4.2. Peroksit sayısı	15
2.4.3. p-anisidin değeri	16
2.4.4. Konjuge dien miktarı	16
2.4.5. Konjuge trien miktarı	16
2.4.6. Yağ asidi kompozisyonu	17
2.5. Yağlarda Oksidatif Stabilite Tespiti Amacıyla Kullanılan Bazı Metotlar	18
2.5.1. Schaal etüv testi	18
2.5.2. Aktif oksijen yöntemi	18
2.5.3. Ransimat testi	18

2.6. Ayçiçeği Yağı	19
2.7. Şerbetçiotu	20
2.8. Bitkisel Yağların Oksidatif Stabilitesi Üzerine Yapılan Benzer Çalışmalar	21

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Kimyasal malzemeler	25
3.2. Yöntem	25
3.2.1. Örneklerin hazırlanması ve ısıtma işlemi	25
3.2.2. Serbest yağ asidi analizi	26
3.2.3. Peroksit sayısı analizi	27
3.2.4. p-anisidin değeri analizi	27
3.2.5. Konjuge dien miktarı analizi	28
3.2.6. Konjuge trien miktarı analizi	28
3.2.7. Yağ asidi kompozisyonu analizi	29
3.2.8. İndüksiyon zamanlarının belirlenmesi	29
3.2.9. Antioksidan aktivite analizleri	30
3.2.9.1. DPPH radikalini yakalama gücünün belirlenmesi	30
3.2.9.2. β-karoten ağartma testi ile antioksidan aktivitenin belirlenmesi	30
3.2.10. İstatistiksel analiz	31

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	32
4.1. Serbest Yağ Asidi Miktarı	32
4.2. Peroksit Değeri	35
4.3. p-anisidin Değeri	38
4.4. Konjuge Dien ve Konjuge Trien Miktarı	41
4.5. Yağ Asidi Kompozisyonu	45
4.6. İndüksiyon Zamanları	50

4.7. DPPH Radikalini Yakalama Gücü ile Antioksidan Aktivite Değişimi	55
4.8. β -karoten Ağartma Testi ile Antioksidan Aktivite Değişimi	57

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER	60
-------------------------	----

KAYNAKLAR	64
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	73
----------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ABTS	: 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit)
B	: 100 ppm BHT içeren ayçiçeği yağı
BHA	: Bütillendirilmiş hidroksi anisol
BHT	: Bütillendirilmiş hidroksi toluen
CUPRAC	: Oksidan olarak Cu (II) kullanılan toplam antioksidan kapasite yöntemi
DPPH	: 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
FCR	: Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılarak toplam fenolik yöntemi
FID	: Alev iyonlaştırma dedektörü
FRAP	: Demir iyonu indirgeyici antioksidan güç
ISO	: International Organization for Standardization
K	: Kontrol grubu ayçiçeği yağı
ORAC	: Oksijen radikal absorban kapasite yöntemi
R	: β -karotenin ağartma oranı
ROO [•]	: Peroksi radikali
ROOH	: Hidroperoksit
ROOR	: Dimerik bileşik
S1	: 1200 ppm şerbetçiotu yağı içeren ayçiçeği yağı
S2	: 2400 ppm şerbetçiotu yağı içeren ayçiçeği yağı
TBHQ	: Tersiyer butilhidrokinon
TEAC	: Troloks eşiti antioksidan kapasite
TRAP	: Toplam radikal yakalayıcı parametre yöntemi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1. Örneklerin serbest yağ asidi miktarı değişimi	33
Şekil 4.2. Örneklerin peroksit değeri değişimi	37
Şekil 4.3. Örneklerin p-anisidin değeri değişimi	39
Şekil 4.4. Örneklerin konjuge dien miktarı değişimi	43
Şekil 4.5. Örneklerin konjuge trien miktarı değişimi	44
Şekil 4.6. K grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı	49
Şekil 4.7. B grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı	49
Şekil 4.8. S1 grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı	49
Şekil 4.9. S2 grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı	50
Şekil 4.10. Örneklerin indüksiyon zamanı değişimi	52
Şekil 4.11. K grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği	52
Şekil 4.12. B grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği	52
Şekil 4.13. S1 grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği	53
Şekil 4.14. S2 grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği	53
Şekil 4.15. Örneklerin DPPH radikalini yakalama gücü ile antioksidan aktivite değişimi	56
Şekil 4.16. Örneklerin β -karoten ağartma testi ile antioksidan aktivite değişimi ..	59

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Isıl işlem etkisiyle yağlarda gerçekleşen reaksiyonlar	4
Tablo 2.2. Ayçiçeği yağının yağ asidi kompozisyonu	20
Tablo 4.1. Örneklerin serbest yağ asidi miktarı değerleri	33
Tablo 4.2. Örneklerin peroksit değerleri	36
Tablo 4.3. Örneklerin p-anisidin değerleri	39
Tablo 4.4. Örneklerin konjuge dien miktarı değerleri	42
Tablo 4.5. Örneklerin konjuge trien miktarı değerleri	44
Tablo 4.6. Örneklerin yağ asidi kompozisyonu	48
Tablo 4.7. Örneklerin indüksiyon zamanları	51
Tablo 4.8. Örneklerin DPPH radikalini yakalama gücü ile antioksidan aktivite değerleri	56
Tablo 4.9. Örneklerin β -karoten ağartma testi ile antioksidan aktivite değerleri ...	58

ÖZET

Anahtar kelimeler: Şerbetçiotu Yağı, Oksidatif Stabilite, Isıl İşlem, Antioksidan Aktivite

Bu çalışmada ayçiçeği yağının termal oksidatif stabilitesi üzerine şerbetçiotu yağının etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında herhangi bir antioksidan içermeyen kontrol grubu ayçiçeği yağı (K), 100 ppm BHT içeren ayçiçeği yağı (B), 1200 ppm şerbetçiotu yağı içeren ayçiçeği yağı (S1) ve 2400 ppm şerbetçiotu yağı içeren ayçiçeği yağı (S2) olmak üzere 4 grup kullanılmıştır. Yağ örneklerine 180°C'de 5 dakika olmak üzere 10 defa ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlemin etkisi ile ortaya çıkan oksidasyon ve buna karşı stabilite düzeyini tespit etmek için serbest yağ asidi miktarı, peroksit sayısı, p-anisidin değeri, konjuge dien ve konjuge trien miktarı, indüksiyon zamanları incelenmiştir. Antioksidan aktivite değişimini belirlemek için DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) radikalini yakalama gücünün belirlenmesi ve β-karoten ağartma testi uygulanmıştır. Bunun yanında gaz kromatografisi ile örneklerin yağ asidi kompozisyonunda ortaya çıkan değişim incelenmiştir.

Uygulanan ısıl işlemler sonunda, 2400 ppm oranında ilave edilen şerbetçiotu yağının asitlik artışına önemli oranda engel olduğu görülmüştür. Tüm örnek gruplarında peroksit değerleri azalmış ve 2,84 meq O₂/kg ile 6,20 meq O₂/kg arasında değişim göstermiştir. Çalışmada p-anisidin değerleri artmış olup en yüksek değerler K (82,10) ve S1 (74,96) grubunda tespit edilmiştir. Konjuge dien ve konjuge trien miktarı tüm örnek gruplarında artmış olup oksidasyondan en fazla etkilenen K grubu olmuştur. Isıl işlemlerin etkisiyle ortaya çıkan oksidasyon örneklerin yağ asidi kompozisyonunu etkilemiş olup özellikle palmitik asit, stearik asit ve oleik asit oranı değişmiştir. İndüksiyon zamanlarındaki değişim incelendiğinde termooksidasyona karşı en iyi stabiliteyi B grubu (4,28 saat) ve S2 grubu (4,22 saat) göstermiştir. Çalışmada ısıl işlem sayısının artmasıyla birlikte tüm örnek gruplarında antioksidan aktivite değerleri azalmıştır. Isıl işlemler tamamlandığında ise en yüksek antioksidan aktivite değerleri B grubu ve S2 grubunda tespit edilmiştir.

Çalışma sonunda elde edilen verilere göre, en iyi termal oksidatif stabilite B grubu ve S2 grubu örneklerde tespit edilmiştir. Isıl işlemin etkisi ile ortaya çıkan oksidasyon, katkı ilave edilmemiş K grubu yağ örneklerini önemli düzeyde etkilemiştir.

EFFECT OF HOPS OIL ON THERMAL OXIDATIVE STABILITY OF SUNFLOWER OIL

SUMMARY

Keywords: Hops Oil, Oxidative Stability, Heat Treatment, Antioxidant Activity

In this study, the effect of hops oil on the thermal oxidative stability of sunflower oil was investigated. Within the scope of the study, 4 groups were used, as the control group sunflower oil (K), which does not contain any antioxidants, sunflower oil (B) containing 100 ppm BHT, sunflower oil (S1) containing 1200 ppm hops oil, and sunflower oil (S2) containing 2400 ppm hops oil. Heat treatment was applied to the oil samples for 5 minutes at 180°C for 10 times. The amount of free fatty acid, the number of peroxide, the value of p-anisidine, the amount of conjugated diene and conjugated triene, induction times were investigated in order to determine the level of oxidation and stability against the oxidation resulting from the effect of heat treatment. In order to determine the antioxidant activity change, DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil) radical scavenging power and β -carotene bleaching test were applied. In addition, the change in the fatty acid composition of the samples was investigated by gas chromatography.

At the end of the applied heat treatments, it was observed that the hops oil added at the rate of 2400 ppm prevented the acidity increase significantly. Peroxide values decreased in all sample groups and varied between 2,84 meq O₂/kg and 6,20 meq O₂/kg. In the study, p-anisidine values increased and the highest values were found in the K (82,10) and S1 (74,96) groups. The amount of conjugated diene and conjugated triene increased in all sample groups, and K group was the most affected by oxidation. Oxidation caused by the effect of heat treatments affected the fatty acid composition of the samples, and the amount of palmitic acid, stearic acid and oleic acid in particular changed significantly. When the change in induction times was examined, B group (4,28 hours) and S2 group (4,22 hours) showed the best stability against thermooxidation. In the study, antioxidant activity values decreased in all sample groups with the increase in the number of heat treatments. When the heat treatments were completed, the highest antioxidant activity values were determined in the B group and S2 group.

According to the data obtained at the end of the study, the best thermal oxidative stability was determined in the B group and S2 group samples. Oxidation caused by the effect of heat treatment significantly affected the K group oil samples without additives.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Canlıların hayatını devam ettirebilmesi için en önemli yapı taşı ve enerji kaynağı karbonhidrat, yağ ve proteinlerdir. Yaşayan organizma enerji ihtiyacını hücrelerde depolanmış besin maddelerinin yakılması sonucu karşılar. Yağlar fazla sayıda karbon atomu içermektedir, bundan dolayı ortalama gramda 9,3 kcal enerji verirler ve en yoğun besin ögesi olarak kabul edilirler. Bunun yanında hücre, doku ve organların yapılarında yer almaları, yaşamın devamı ve vücudun değişik işlevleri yerine getirebilmeleri, vücut sıcaklığı ve suyunun korunabilmesi açısından vücuda alınması gereken önemli maddelerdir. Yağda çözünen vitaminlerin taşınmasını da sağlayan yağlar insan diyetinin vazgeçilmez unsurlarıdır (Tabar, 2015).

Gelişmiş ülkelerde genellikle günlük harcanan kaloringin çocuklar için %35-40'ı, gençler için %30-35'i ve yetişkinler için %25-30'u yağlardan karşılanmaktadır. Bunun yanında gelişmekte olan ülkelerde bu oran %5'e kadar düşmektedir. Yağlardan elde edilen enerji toplamı, toplam enerjinin %35'inden fazla olmamalı ve %20'nin de altına düşmemelidir. Yağın fazla tüketilmesi halinde vücutta depolanmakta ve kalp damar rahatsızlıklarına neden olmaktadır. Günlük yağ tüketiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri yağda bulunan yağ asitlerinin doymuşluk ve doymamışlık durumudur. Günlük ihtiyacın 1/3'ü doymuş, 1/3'ü tekli doymamış ve 1/3'ü çoklu doymamış yağ asitlerinden olması tavsiye edilmektedir (Başoğlu, 2012).

İnsan metabolizması için önemli bir yere sahip olan katı ve sıvı yağlar, sahip oldukları yağ asidi içeriğine bağlı olarak kolay bozulabilen gıdalardır. Yağlarda bozulma farklı etkiler sonucu meydana gelen ve hızlanan parçalanma ürünlerinin oluşumu şeklindedir. Bu olay ransidite (hidrolitik ve oksidatif) olarak ifade edilir.

Yağların bozulmasında kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar birlikte meydana gelmektedir (Demirci, 2014).

Oksidasyon, yağlarda lezzet kaybı oluşturan ve arzu edilmeyen bileşiklerin meydana gelmesine neden olan önemli bir reaksiyondur. Bunun yanında oksidasyon sonucu oluşan tepkime ürünlerinin toksik özellik gösterdiği ve yağın besinsel değerini önemli düzeyde düşürdüğü bilinmektedir (Shahidi ve Zhong, 2005).

Yağların oksidasyon ile bozulmasını önleyici veya geciktirici en önemli faktör antioksidanlardır. Günümüzde bütillendirilmiş hidroksi anisol (BHA), bütillendirilmiş hidroksi toluen (BHT) ve tersiyer butilhidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanların insan sağlığına zararlı etkileri yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur. Bu nedenle tüketici tercihleri doğrultusunda bitkisel kaynaklardan ekstrakte edilen doğal antioksidanların kullanımı önem kazanmıştır. Çok yıllık ve otsu bir bitki olan şerbetçiotu (*Humulus lupulus* L.) antioksidan olabilecek önemli bir bitkisel kaynaktır. Ülkemizde Bilecik ili Pazaryeri ilçesinde tarımı yapılan şerbetçiotu, biracılık sektöründe önemli kullanım alanına sahiptir (Çevik, 2014). Yapısında uçucu yağ, tanenler, α -asitleri, β -asitleri, fenolik asitler, flavonoidler ve kalkanları yüksek oranda bulundurmaktadır (Verzele ve De Keukeleire, 1997; Eri ve ark., 2000; Bovee ve ark., 2004). Şerbetçiotunun α -tokoferol içeriği ile antioksidan etkisi arasındaki ilişki yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Özellikle içermiş olduğu lupulon türevleri ve humulon potansiyel yakalayıcı ve lipid peroksidaz inhibitörüdür. Ayrıca şerbetçiotunun antioksidan etkisinin yanında antimikrobiyal, östrojenik ve sakinleştirici etkisi olduğu tespit edilmiştir (Tagasira ve ark., 1995).

Şerbetçiotu içermiş olduğu bu bileşenlerden dolayı ayçiçeği yağı için önemli bir antioksidan kaynağı olabilir. Bu çalışmada şerbetçiotundan elde edilen yağ, ayçiçeği yağı içerisine ilave edilerek ayçiçeği yağının termal oksidatif stabilitesine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma sonrası elde edilen verilerin gelecekte yapılacak olan bilimsel araştırmalara kaynak oluşturup, doğal antioksidan kaynağı olan bitkisel materyaller ile zenginleştirilen bu tür ürünlerin ticari anlamda üretimine destek olacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Isıl İşlem Etkisiyle Yağda Meydana Gelen Değişimler

Gıda sektöründe genellikle sortening ve margarin imalatında kullanılan yağlar dünya genelinde farklı şekillerde tüketilmektedir. Özellikle günümüzde katı ve sıvı yağların büyük bir kısmı kızartılmış gıdaların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu kullanım şekline en büyük etken hazır yemek sektörüdür. Çünkü dünyada hızlı nüfus artışı, ekonomik koşulların güçlenmesi, aşırı kentleşme ve vakitten tasarruf gibi nedenlerden dolayı hazır yemek sektörü gelişmiştir. Bununla birlikte tüketici istekleri doğrultusunda başta kızartılmış gıdalar olmak üzere hazır gıdaların üretim miktarı ve çeşitliliği de artmıştır (Okur, 2008).

Kızartma gibi ısıl işlem uygulanan yağlarda ortaya çıkan reaksiyonlar sonucu çeşitli polimerizasyon ürünleri oluşur. Ortamda suyun varlığına bağlı olarak hidroliz, oksijen etkisiyle gerçekleşen oksidasyon ve oksijen ile birlikte ısının sebep olduğu termal başkalaşım yağın yapısını değiştirir. Bu reaksiyonlar Tablo 2.1.'de verilmiştir. Isıl işlem sürecinde ortaya çıkan bu reaksiyonlar ile birlikte doymamışlık düzeyi ve dumanlanma noktası azalır, yağın rengi, yüzey gerilimi, viskozitesi ve yoğunluğu değişir, köpük oluşumu gözlenir, serbest yağ asitleri, karbonil bileşikler ve polar madde miktarı artar (Aydeniz, 2012).

Tablo 2.1. Isıl işlem etkisiyle yağlarda gerçekleşen reaksiyonlar (Saguy ve Dana, 2001)

Reaksiyon	Etken	Reaksiyon Ürünleri
Hidroliz	Su	Gliserol, monogliseritler, digliseritler ve serbest yağ asitleri
Oksidasyon ve polimerizasyon	Oksijen	Oksitlenmiş monomerik, dimerik ve oligomerik trigliseritler, uçucu maddeler (aldehit, keton ve alkol gibi)
Isıl bozulma ve polimerizasyon	Sıcaklık	Halkalı yapıda monomerik, dimerik, polimerik trigliseritler, akrilamid, furan, dioksin gibi

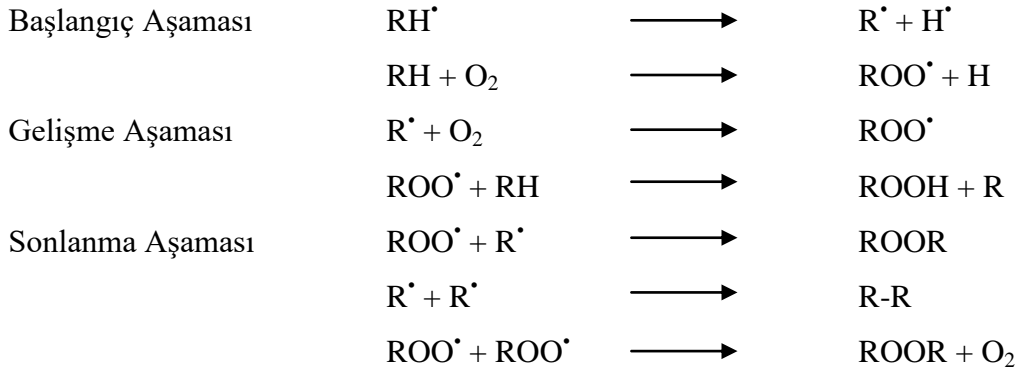
2.1.1. Yağın hidrolizi

Yağlara ısıl işlem uygulanması sırasında ortamda bulunan su, buhar ve oksijen bazı kimyasal reaksiyonların oluşmasına neden olur. Zayıf bir nükleofil olan su triaçilgliserollerin ester bağlarına etki eder ve parçalanma yani hidrolize sebep olur. Meydana gelen hidroliz reaksiyonu sonucunda di- ve mono- açilgliseroller, gliseroller ve serbest yağ asitleri açığa çıkar. Uygulanan ısıl işlem sayısının artması ile birlikte serbest yağ asidi miktarında artış gözlenir. Bunun yanında ortaya çıkan bu bileşikler ile birlikte ortamda bulunan su miktarı, yağ ve suyun temas yüzeyi reaksiyonun hızı üzerinde etkili olur. Hidroliz reaksiyonu, doymuş yağ asidi içeren uzun zincirli yağlara göre doymamış yağ asidi içeren kısa zincirli yağlarda daha hızlı gerçekleşir. Bu durum kısa zincirli ve doymamış yapıya sahip olan yağ asitlerinin su içerisinde daha iyi çözünmesinden kaynaklanır (Uslu, 2014). Bununla birlikte yağ uzun süre yüksek sıcaklıkta bekletildiğinde, hidroliz sonucu açığa çıkan gliserol toksik bir bileşik olan akroleine dönüşür. Bir aldehit türevi olan akrolein insan sağlığına zararlı ve kanserojenik bir bileşiktir. Isıl işlem sırasında ortaya çıkan mavi duman ortamda akrolein oluştuğunun göstergesidir (Aydeniz, 2012).

2.1.2. Yağın oksidasyonu

Oksidasyon, yağlarda lezzet kaybı oluşturan ve arzu edilmeyen bileşiklerin meydana gelmesine neden olan önemli bir reaksiyondur. Bunun yanında oksidasyon sonucu oluşan tepkime ürünlerinin toksik özellik gösterdiği ve yağın besinsel değerini önemli düzeyde düşürdüğü bilinmektedir (Shahidi ve Zhong, 2005).

Yağlarda kızartma gibi ısıl işlem etkisiyle ortaya çıkan oksidasyon reaksiyonu başlangıç, gelişme ve sonlanma olmak üzere üç aşamadan oluşur (Choe ve Min, 2007). Oksidasyon mekanizması aşağıda verilmiştir.



Oksidasyon mekanizmasının başlangıç aşamasında doymamış yağ asidi zincirinden bir hidrojen atomunun ayrılması sonucu serbest radikal meydana gelir. Serbest radikale oksijen bağlanması sonucu ise peroksi radikali (ROO^{\bullet}) oluşur. Gelişme aşamasında peroksi radikalleri nötr duruma geçebilmek için başka bir doymamış yağ asidi molekülü zincirinden hidrojen atomlarından birini bağlar ve birinci oksidasyon ürünü olan hidroperoksit ($ROOH$) oluşur. Meydana gelen bu bileşikler kararsız yapıda oldukları için ikinci derece oksidasyon ürünleri olan karbonilli bileşiklere (aldehit, keton, epoksiasit, hidrokarbon gibi) parçalanırlar. Ortamda oksijen ve doymamış yağ asidi molekülü tükeninceye kadar reaksiyon devam eder. Sonlanma aşamasında ise serbest radikaller birbiriyle reaksiyona girerek dimerik ($ROOR$) ve polimerik bileşikler meydana gelir. Ortaya çıkan bu bileşikler yağın duyuşal özelliklerini değiştirir (Şahin ve Şumnu, 2009).

Yağlarda oksidasyon hızının artmasına neden olan en önemli etken yağ asidindeki çift bağ sayısı veya doymamışlık düzeyinin artmasıdır. Oksidasyonun gerçekleşmesinde ortam koşulları ve yağ asidi kompozisyonu da önemlidir. Genellikle bitkisel yağlarda ortaya çıkan oksidasyon diğer katı formdaki yağlara göre daha hızlı meydana gelir. Bu durum bitkisel yağların doymamış yağ asitlerini fazla oranda içermelerinden kaynaklanır (Velasco ve Dobarganes, 2002; Gomez ve ark., 2004).

2.1.3. Yağın polimerizasyonu

Yağa uygulanan yüksek sıcaklık ile birlikte yağ molekülleri veya yağ asitlerinde ayrılma meydana gelir. Bunun sonucu ortaya çıkan bileşikler birbiriyle reaksiyona girerek daha büyük moleküllü bileşiklerin yani termal polimerlerin oluşmasına neden olur. Uygulanan sıcaklık derecesi ve süresinin artmasına bağlı olarak ortaya çıkan termal polimer miktarı da artış gösterir. Diğer bir polimer çeşidi olan oksidatif polimerler ise oksidasyon reaksiyonu sonucu ortaya çıkan serbest radikallerin birbiriyle reaksiyona girmesi sonucu oluşur (Gupta, 2005).

Yağa uygulanan ısı işlem ile birlikte ortaya çıkan polimerler oksijen bakımından zengin olup oksidasyon reaksiyonunu hızlandırıcı etki gösterirler. Bu bileşikler yağın bozulma sürecini hızlandırır ve yağın viskozitesini etkiler. Ayrıca kızartma işlemi sırasında ortamda ısı transferini azaltır, yağda köpük oluşturur, kızartılan gıdanın rengini değişmesine ve daha fazla yağ absorbe etmesine neden olur. Örneğin mutfaklarda, kızartma aletinin metal kısmı ile yağın oksijen ile temas ettiği noktalarda koyu renkli ve reçinemi kalıntılar genellikle bu polimerlerden kaynaklanmaktadır (Aydeniz, 2012).

2.2. Antioksidanlar

Antioksidanlar insan metabolizmasında ortaya çıkan ve sağlık açısından tehlike oluşturan serbest radikallerin etkilerini azaltan maddelerdir. İnsan vücudunda yeterli oranda antioksidan bulunması halinde serbest radikallerden kaynaklanan hasarlar önemli ölçüde engellenmektedir. Örneğin lipid peroksidasyonu, proteinlerin çapraz bağlanması ve DNA mutasyonu gibi olumsuz durumlar antioksidanlar tarafından engellenmektedir (Cerit, 2015).

Sağlık üzerine olumlu etkileri yanında, antioksidanlar gıdalarda oksidasyonu engellemek için kullanılmaktadır. Ortamda oksijen ile reaksiyona girerek gıdaların yapısında meydana gelebilecek olumsuz değişimleri önlerler (Kayahan, 2003).

2.2.1. Antioksidanların sınıflandırılması

2.2.1.1. Doğal antioksidanlar

2.2.1.1.1. Tokoferoller

Genellikle tüm gıdalarda bulunan vitamin E, α -tokoferol aktivitesi gösteren tüm bileşikler için kullanılan genel bir isimdir. Vitamin E yağda çözünebilir bir antioksidan olup hücre membranını serbest radikallerin neden olduğu lipid peroksidasyonuna karşı korur. Dört tokoferol ve dört tokotrienol olmak üzere toplam sekiz moleküler formu bulunur. Antioksidan aktivite için gerekli olan hidroksil grupları α -, β -, γ - ve δ - tokoferollerde mevcuttur. Bunlar içerisinde en yüksek antioksidan aktiviteyi α -tokoferol gösterir. Tokoferoller, serbest radikalleri ve lipid peroksil radikallerini temizleyerek oksidasyondan kaynaklanan hasarı ortadan kaldırırlar. Bunun yanında metabolizmada, hidroksil grubunun hidrojenini lipid peroksil radikale aktararak antioksidatif faaliyet gösterirler (Görünmezoğlu, 2008).

Tokoferollerin antioksidan aktivitelerini tespit etmek amacıyla yapılan bir çalışmada, taze sıkılmış meyve suları ve ticari olarak satışa sunulan hazır meyve suları karşılaştırılmıştır. Çalışma sonunda taze sıkılmış meyve sularında daha yüksek α -tokoferol miktarı ve buna bağlı olarak daha fazla antioksidan kapasite tespit edilmiştir (Gönenç ve ark., 2014).

2.2.1.1.2. Fenolik bileşikler

Fenolik bileşikler yapılarında en az bir aromatik halka ve buna bağlı hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Bunlar yapılarında mevcut farklılığa rağmen polifenoller olarak da isimlendirilmektedir. Bitki metabolizmasında ikincil metabolit olarak meydana gelen bu maddeler doğada yaygın olarak bulunur. Fenolik bileşikler kendi içerisinde fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılır. Fenolik bileşiklerin göstermiş oldukları antioksidan aktivite redoks özelliklerinden kaynaklanır. Bu bileşikler oksidatif reaksiyonlara indirgeyici ajanlar, hidrojen vericiler, tekli oksijen

önleyiciler ve metal tutuklayıcılar olarak etki ederler (Durmaz, 2002; Can ve ark., 2005).

Polifenollerin antioksidan aktiviteleri üzerine yapılan bir çalışmada, zeytin yaprağı ekstraktından elde edilen fenolik bileşikler 200 mg/kg oranında ayçiçeği yağı, palm yağı ve zeytinyağına ilave edilmiştir. Ransimat testi kullanılarak yapılan çalışma sonunda, katkılama yapılan yağların antioksidan kapasitesi ve oksidatif stabilitesi önemli oranda artmıştır (Salta ve ark., 2007).

2.2.1.1.3. Askorbik asit

Askorbik asit (Vitamin C) çoğu meyvede doğal olarak bulunan önemli bir indirgen ajandır. Etkili bir antioksidan olan askorbik asit, serbest radikalleri etkisiz hale getirerek lipid peroksidasyonunu engeller. Bu bileşik singlet oksijeni giderme, lipid peroksidasyonu ile meydana gelen peroksi serbest radikalini yakalama özelliği ile antioksidan aktivite gösterir (Durmaz, 2002). Askorbik asit ile tokoferol arasında antioksidatif etki bakımından önemli bir ilişki bulunur. Tokoferol ortamda bulunan lipid peroksil radikaline bir hidrojen vermek suretiyle lipid radikalini stabilize eder. Bu antioksidatif etki ile birlikte kendisi tokoferoksil radikaline dönüşür. Askorbik asit ise ortaya çıkan tokoferoksil radikaline bir hidrojen transfer etmek suretiyle tekrar tokoferole dönüşmesini sağlar. Bu olay tokoferolün yani vitamin E'nin rejenerasyonu demektir. Askorbik asit bu etkileşim ile lipid peroksidasyonuna karşı koruyucu etki gösterir (Erickson, 2002).

Askorbik asit ve antioksidatif kapasite arasındaki ilişkiyi incelemek için yapılan bir çalışmada, çeşitli portakal sularının içermiş olduğu vitamin C ve toplam antioksidan aktivite düzeyleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre, kırmızı ve sarı portakal sularının toplam antioksidan aktivite düzeylerinin yaklaşık %70'nin vitamin C'den kaynaklı olduğunu tespit etmişlerdir (Arena ve ark., 2001).

2.2.1.1.4. Karotenoidler

Karotenoidler bitkiler, bazı bakteri, alg ve funguslar tarafından sentezlenen, meyve ve sebzelere sarıdan kırmızıya kadar değişen renkleri veren bileşiklerdir. Bunlar geniş dağılımları, yapısal farklılıkları, çok çeşitli etki ve fonksiyonlarıyla doğada bulunan en önemli pigment gruplarından birini oluşturmaktadır (Oliver and Palou 2000).

Karotenoidler yapılarına göre iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlardan ilk grubu oluşturan karotenler, apolar özellikteki hidrokarbon karotenoidlerdir ve α -karoten, β -karoten, likopen örnek olarak verilebilir. İkinci grubu oluşturan ksantofiller ise daha polar özellikte olup yapılarında metoksi, hidroksi, keto, karboksi ve epoksi formunda oksijen içermektedirler. Ksantofillere örnek olarak β -kriptoksantin, zeaksantin ve lutein verilebilir. Özellikle domates ve domates ürünlerinde bulunan likopen, güçlü bir singlet oksijen yakalayıcı olarak rol oynamaktadır. Hücreleri serbest radikallerin saldırılarına karşı korur ve meydana gelebilecek zincir reaksiyonların önüne geçer (Durmaz, 2002).

Karotenoidler üzerine yapılan bir çalışmada, domates kabuklarından likopen bakımından zengin oleoresin ekstrakte edilerek zeytinyağı ve ayçiçeği yağına ilave edilmiştir. Katkılama sonrası yağ örneklerinin oksidatif stabiliteilerinin önemli ölçüde arttığı ve bu durumun ilave edilen likopen miktarıyla ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır (Kehili, 2018).

2.2.1.2. Sentetik antioksidanlar

2.2.1.2.1. BHA (Bütillendirilmiş hidroksi anisol)

BHA, hayvansal ve bitkisel yağlarda kolaylıkla çözünebilen ancak su içerisinde çözünemeyen sentetik bir antioksidandır. Fiziksel olarak beyaz, mumsu ve katı bir yapıya sahiptir. Günümüzde pek çok ülkede, katı ve sıvı yağların hazırlanmasında antioksidan etkili katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Yapısında bulunan hidroksil

grubuna karşı orto- veya meta- pozisyonunda yer alan tersiyer bütül grup nedeniyle engelleyici fenol olarak da isimlendirilmektedir. BHA, bitkisel yağlarda etkili bir antioksidan olmamasına karşın gallat gibi diğer antioksidanlar ile beraber kullanıldığında sinerjistik etki oluşturur (Eken, 2007).

2.2.1.2.2. BHT (Bütillendirilmiş hidroksi toluen)

Genellikle gıda olarak tüketilen yağlarda oksidasyonu engellemek amacıyla kullanılır. BHT, beyaz renkli ve kristal yapıda bir maddedir. BHA ile birlikte kullanıldığında oksidasyonu engelleme düzeyi artar ve sinerjistik etki ortaya çıkar. Bu antioksidan yağ ve yağlı ürünlerde oksidatif ransidite ve oksijen polimerizasyonu etkisi ile ortaya çıkan bozulmaları engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle yağ asitlerinin oksidasyonu ile birlikte ortaya çıkan peroksi radikalinin etkisini yok eder. Kullanım alanı yaygın olmakla birlikte katı ve sıvı yağlar, margarin, sert kabuklu meyveler, et ve et ürünleri ile fırıncılık ürünleri örnek olarak verilebilir (Hudson, 1990; Bilişli, 2015).

2.2.1.2.3. TBHQ (Tersiyer butilhidrokinon)

TBHQ, bitkisel yağlar ve yenilebilir hayvansal yağlar için oldukça etkili difenolik bir antioksidandır. Bu antioksidan beyaz renkli, kristalimsi yapıda ve karakteristik bir kokuya sahiptir. İlave edildiği ortamda demir iyonu varlığına bağlı olarak rengi etkilemez. Bunun yanında gıdanın duyuşal olarak yapısında bir değişime neden olmaz. Gıdalara uygulanan yüksek ısı işleme karşı dayanıklı olan TBHQ tek başına kullanılabilirdiği gibi diğer antioksidanlar (BHA ve BHT) ile birlikte de kullanılabilir (Said ve ark., 2002).

2.2.1.2.4. Propil gallat

Beyaz, kokusuz ve katı halde bulunan propil gallat, gıda maddelerinin ve özellikle yağların oksidasyondan kaynaklı bozulmalarını önlemek için kullanılan önemli bir antioksidandır. Propil gallatın suda çözünürlüğü az olmasına rağmen etanol

içerisinde oldukça iyi çözünür. Ortamda metal iyonlarına bağlı olarak renk üzerinde olumsuz etki göstermesi ve erime noktası olan 148°C’de antioksidatif etkisini kaybetmesi nedeniyle kızartma yağlarında kullanımı sınırlıdır (Zurita ve ark., 2007).

2.2.2. Antioksidanların etki mekanizması

Antioksidanların etki mekanizmaları iki grup altında incelenmektedir. İlk gruptaki antioksidanlar, serbest radikallere direkt olarak etki ederek onları yakalayan antioksidanlardır. İkinci gruptaki antioksidanlar ise ortamdaki metalleri tutuklayarak ya da oksidasyonu indükleyen diğer faktörleri ortadan kaldırarak aktivite gösteren antioksidanlardır (Durmaz, 2008).

2.2.3. Yağlarda antioksidanların kullanımı

Bitkisel sıvı yağlar doymamış yağ asidi profiline sahip olmalarının yanında bir miktar doğal antioksidan içermektedirler. Bitkisel yağların doymamışlık karakteri yüksek olmasından dolayı normal miktarlarda bulunan antioksidanlar oksidasyonu önlemek için yeterli değildir. Bu nedenle yağ ve yağ içeriği yüksek gıdalarda katkı maddesi olarak dışarıdan antioksidan ilave edilmesi gerekir. Antioksidan, üretim sürecinde veya üretimden hemen sonra ürüne karıştırılmalı ve ürün içerisinde homojen bir şekilde dağılmalıdır. Genel bir uygulamada antioksidan, 60-80°C sıcaklıkta yağ karışımına sürekli ve orantılı bir şekilde karıştırılarak ilave edilebilir. İşlem sırasında oksidasyona engel olmak için ürün hava ile temas etmemeli ve sıcaklık çok yükselmemelidir. Belirli bir sıcaklık derecesinden sonra antioksidan etkinliğini kaybeder (Tabar, 2015).

2.3. Antioksidan Aktivite Tespiti Amacıyla Kullanılan Metotlar

Gıda maddelerinde antioksidan aktivite miktarını tespit etmek amacıyla çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar hidrojen atomu transferini ve elektron transferini temel alan metotlar olmak üzere 2 gruba ayrılır.

2.3.1. Hidrojen atomu transferini temel alan metotlar

Hidrojen atomu transferini temel alan antioksidan aktivite metotları, ortamda açığa çıkan peroksil radikallerinin bir antioksidan madde veya substrat tarafından giderilmesi ilkesine dayanır (Albayrak ve ark., 2010). Bu metotlar aşağıda verilmiştir.

2.3.1.1. Oksijen radikal absorban kapasite yöntemi (ORAC)

ORAC, gıdalar ile birlikte fitokimyasalların, bitkisel maddelerin ve diğer biyolojik örneklerin antioksidan kapasitelerinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem peroksil radikalinden kaynaklanan oksidasyon reaksiyonunun antioksidan tarafından inhibisyonunu temel almaktadır. Lipofilik ve hidrofilik ekstrelerin antioksidan kapasitelerinin ölçülmesi bu yöntem ile mümkündür. Bunun yanında farklı radikal kaynakların kullanılabilmesi de önemli bir avantajdır (Albayrak ve ark., 2010). Yapılan çalışmalarda ORAC yöntemi kullanılarak melatonin, dopamin ve flavonoid gibi saf bileşikler ile çay, meyve, sebze ve hayvan dokuları gibi çeşitli biyolojik örneklerin antioksidan kapasiteleri hakkında veriler elde edilmiştir (Prior ve Cao, 1999).

2.3.1.2. Toplam radikal yakalayıcı parametre yöntemi (TRAP)

TRAP yöntemi, bir azo bileşiğin sıcaklık etkisiyle bozulması sonucu ortaya çıkan kontrollü lipid peroksidasyonu boyunca tüketilen oksijen miktarının belirlenmesine dayanmaktadır. Bu yöntem tüm zincir kırıcı antioksidanlara duyarlı olup suda çözünebilen peroksil radikallerinin oluşması ve lipid peroksidasyonunun başlatılması ile ilişkilidir. Bunun yanında diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında, oldukça zaman alan ve tecrübe gerektiren bir yöntemdir (Albayrak ve ark., 2010).

2.3.1.3. Krosin beyazlatma yöntemi

Bu yöntemde, azo başlatıcının sıcaklık etkisiyle bozulmaya uğraması sonucu peroksil radikalleri ortaya çıkar. Bu radikaller bir karotenoid olan krosini oksidasyona uğratarak renginin beyazlamasına neden olur. Krosinin beyazlama derecesi esas alınarak gıda örneğinde antioksidan aktivite düzeyi tespit edilir. Ancak yöntem antioksidanlarda konsantrasyon değişimine karşı hassas değildir. Diğer yöntemlere göre gıda maddeleri için uygulama alanı sınırlıdır. Bu durumu destekleyen bir çalışmada, krosin beyazlatma yöntemi kullanılarak askorbik asidin antioksidan kapasitesi 7,7 troloks eşiti olarak bulunmuştur. Ancak diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında elde edilen değer oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Albayrak ve ark., 2010).

2.3.2. Elektron transferini temel alan metotlar

Elektron transferini temel alan antioksidan aktivite metotlarında, antioksidan madde tarafından oksidan madde indirgenir ve renk değişimi meydana gelir. Reaksiyonda renk değişimi miktarı antioksidatif kapasite ile doğru orantılı olarak değişir (Albayrak ve ark., 2010). Bu metotlar aşağıda verilmiştir.

2.3.2.1. Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılarak toplam fenolik yöntemi (FCR)

Gıda maddelerinde yaygın olarak kullanılan ve geçerliliği kabul edilmiş bu yöntem, fenolik fonksiyonel grubun indirgeme yeteneğini temel alır. Bu yöntemde ortamın pH derecesi önemlidir, çünkü fenolat iyonunun yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu bazik koşullarda gerçekleşir. Uygulamada fenolat iyonu etkisiyle fosfoungunat fosfomolibden kompleksinde azalma meydana gelir. Bu durum kompleksin rengini maviye dönüştürmekte ve reaksiyon 725 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak tespit edilmektedir (Prior ve ark., 2005).

2.3.2.2. Troloks eşiti antioksidan kapasite (TEAC)

Bu yöntemde, ABTS (2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit)) ve potasyum persülfat arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu mavi/yeşil renkli ABTS^{•+} radikal katyonu meydana gelir. Ortaya çıkan radikal, ortamda bulunan antioksidan madde tarafından indirgenir ve ABTS'nin renksiz formuna dönüşür. Bu reaksiyon 600-750 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak tespit edilmektedir. Analizde harcanan radikal miktarı sentetik bir antioksidan olan troloks eşdeğeri olarak hesaplanmaktadır. Bu yöntemin en büyük avantajı oldukça basit olması ve birçok laboratuvarıda gıda maddelerinin antioksidan kapasitelerinin belirlenmesine imkan vermesidir (Cemeroğlu, 2010).

2.3.2.3. Demir iyonu indirgeyici antioksidan güç (FRAP)

FRAP yönteminde, Fe⁺³'ün düşük pH ortamında Fe⁺²'ye indirgenmesi ile birlikte renkli ferrous-tripyridyltriazine kompleksi oluşur. İndirgenme sonucu ortaya çıkan demir tuzu oksidan olarak kullanılır. FRAP asidik ortamda (pH:3,6) uygulanan bir yöntemdir. Antioksidan maddelerin varlığına bağlı olarak ferric-tripyridyltriazine kompleksi Fe⁺²'ye indirgenmektedir. Analiz sonucu elde edilen değerler troloks eşdeğeri olarak hesaplanmaktadır. FRAP yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda sonuçların yüksek çıkabildiği görülmüştür. Bunun nedeni Fe⁺³/Fe⁺² redoks çiftinin redoks potansiyelinden daha düşük potansiyelli birçok bileşik tarafından, Fe⁺³'ün Fe⁺²'ye indirgenebilmesidir. Yöntem basit, hızlı ve özel aletler gerektirmemesinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır (Cerit, 2015).

2.3.2.4. Oksidan olarak Cu (II) kullanılan toplam antioksidan kapasite yöntemi (CUPRAC)

Bu yöntemde, ortamda bulunan antioksidan maddeler tarafından Cu (II) indirgenerek Cu (I)'e dönüştürülür. Analizde kromojenik ayıraç olan bathocuproin (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-phenanthrolin) Cu (I) ile kompleks meydana getirir. Bu kompleks 490 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir. Yöntemde standart olarak

kersetin kullanılmaktadır. CUPRAC çok hızlı bir yöntem olmakla birlikte analiz yapılan molekülün yapısına bağlı olarak süre değişmektedir. Kullanılan ayıraçların düşük maliyetli olması ve yöntemin fazla uzmanlık gerektirmemesi önemli bir avantajdır (Albayrak ve ark., 2010).

2.3.2.5. DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) yöntemi

DPPH radikalini yakalama gücü testi, mor renkli DPPH radikalinin antioksidan madde tarafından indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Genellikle gıdaların serbest radikal giderici etkisinin tespit edildiği bu yöntemde, radikal yakalama kapasitesi 515-528 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmektedir. Bu yöntem laboratuvarlarda sıklıkla kullanılmakla birlikte basit ve oldukça hızlıdır (Magalhaes ve ark., 2008; Albayrak ve ark., 2010).

2.4. Yağlarda Oksidasyonun Tespiti Amacıyla Kullanılan Bazı Metotlar

2.4.1. Serbest yağ asidi miktarı

Yağlarda bulunan asitlik bileşenlerin tümü serbest asitlik değeri olarak tanımlanır. Kızartma işlemi uygulanmış yağlarda serbest asitlik artışı meydana gelir. Bu durumun nedeni ısı işlemi yani kızartma sırasında trigliseritlerin hidrolizi ve polimerlerin karboksil gruplarına bağlanmasından kaynaklanır (Tyagi ve Vasishtha, 1996). Ancak serbest asitlik artışında en büyük etken trigliseritlerin hidrolize olmasıdır. Bunun yanında farklı etkenler serbest asitlik artışına neden olmaktadır. Örneğin gıdanın nem içeriği, yağdaki oksidasyon reaksiyonları ve diğer bozunma tepkimeleri gibi (Al-Harbi ve Al-Kahtani, 1993).

2.4.2. Peroksit sayısı

Hidroperoksitler lipid oksidasyonu sırasında açığa çıkan bileşikler olup genellikle peroksitler olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşikler triaçilgliserollerden meydana gelir ve yağdaki miktarı peroksit sayısı tayini ile tespit edilmektedir. Ayrıca bu analiz

yağda meydana gelen oksidasyon reaksiyonu hakkında bilgi verir. Peroksit sayısı oksidasyon reaksiyonu başlangıcında artmakla birlikte reaksiyon ilerledikçe azalır. Bunun nedeni birincil oksidasyon ürünleri olan peroksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşme eğilimidir. Oksidasyon sırasında açığa çıkan bileşikler yağın fiziksel yapısını değiştirir. Örneğin, oksidasyon başlangıcında açığa çıkan bileşikler yağın kokusuna etki etmez ancak oksidasyon ilerledikçe açığa çıkan aldehit ve keton gibi bileşikler tat, koku ve aromayı değiştirebilir (Aydın, 2018).

2.4.3. p-anisidin değeri

Yağlara uygulanan ısı işlemlerde birincil oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitlerin aldehidik bileşiklere dönüşümü p-anisidin değeri ile ifade edilmektedir. Yani p-anisidin değeri, yağlarda bozulma sonucu ortaya çıkan ve uçucu olmayan 2-alkenal ve 2,4-dienal gibi aldehitlerin ölçüsü olarak kabul edilmektedir (Al-Kahtani, 1991). Yapılan çalışmalarda taze yağdaki p-anisidin değeri 6,0'dan büyük olduğunda yağın hızla okside olabileceği belirtilmiştir (Gupta, 2005).

2.4.4. Konjuge dien miktarı

Konjuge dien miktarı, yağlarda birincil oksidasyon ürünleri oluşumunun ifadesidir ve yağlardaki çift bağların konjugasyonundan kaynaklanmaktadır. Isıl işlemin etkisi ile çoklu doymamış yağ asitlerinde oksidasyon meydana gelir ve hidroperoksitler açığa çıkar. Bu durum yağ asitlerinin çift bağlarında konjugasyon oluşturur. Konjuge durumdaki yağ asitleri spektrofotometrik yöntemle 232 nm dalga boyunda tespit edilebilmektedir (Bhattacharya ve ark., 2008).

2.4.5. Konjuge trien miktarı

Konjuge trien miktarı, ısı işlemin etkisiyle yağlarda ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu ifade eder. Spektrofotometrik yöntemle 270 nm dalga boyunda tespit edilen konjuge trien miktarı, oksidasyon sonucu aldehit ve ketonların oluşumu

sonucu yağda acılık ve istenmeyen lezzet bileşiklerinin artmasıyla birlikte artış gösterir (Tabar, 2015).

2.4.6. Yağ asidi kompozisyonu

Yağlarda mevcut yağ asidi kompozisyonu yağın oksidasyona karşı stabilitesi ile ilişkilidir. Yağın sahip olduğu yağ asidi kompozisyonu incelenecek olursa oksidasyona karşı dayanıklılık düzeyi hakkında bilgi elde edilebilir. Yağa uygulanan ısı işlem ile birlikte ortaya çıkan oksidasyon sonucu yağ asidi kompozisyonu değişime uğramaktadır. Bunun yanında kızartma işlemi uygulanıyorsa, kızartılan üründen yağa geçen maddeler de yağ asidi kompozisyonuna etki etmektedir (Xu ve ark., 1999).

Isıl işlem uygulanacak yağın sahip olduğu doymamışlık düzeyi oksidasyona karşı kararlılıkta en önemli etkidir. Yağın sahip olduğu doymamışlık düzeyinin artması ile birlikte ısı işlem sırasında meydana gelen oksidasyon hızlanmaktadır. Bunun yanında uygulanan ısı işlem ile birlikte doymuş yağ asidi oranı artmakta doymamış yağ asidi oranı ise azalmaktadır. Kısaca oksidasyon derecesi doymamış/doymuş yağ asidi oranını etkilemektedir (Al-Harbi ve Al-Kahtani, 1993; Marquez-Ruiz ve Dobarganes, 1996; Albi ve ark., 1997).

Bitkisel yağlarda doymamış yağ asidi oranı yüksek olmakla birlikte özellikle linoleik ve linolenik asit önemli oranda bulunmaktadır. Bu yağ asitleri çoklu doymamış karaktere sahip olup bunları yüksek oranda içeren yağlar ısı işlem sırasında hızlı bir şekilde oksidasyona uğramaktadır. Bunun yanında tekrarlı kızartma gibi ısı işlemler ile oksidasyon derecesinin arttığı ve oksidasyon ile birlikte bu bileşiklerin oranının azaldığı tespit edilmiştir (Kayahan, 2002).

Isıl işlemin yağ asidi kompozisyonu üzerine etkisini gösteren bir çalışmada, zeytinyağı örneklerine kızartma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan kızartma işlemiyle birlikte yağ örneklerinde doymuş yağ asidi oranı önemli düzeyde artmıştır. Bunun

yanında oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit oranı ise önemli düzeyde azalmıştır (Casal ve ark., 2010).

2.5. Yağlarda Oksidatif Stabilite Tespiti Amacıyla Kullanılan Bazı Metotlar

2.5.1. Schaal etüv testi

Yağ ve yağlı gıdalarda kalite düzeyini hızlı bir şekilde tespit etmek amacıyla kullanılan bu yöntemde, uygun miktarda gıda örneği 63°C sıcaklıkta çalıştırılan etüv içerisine yerleştirilir. Sıcaklık değeri testin uygulanacağı süreye bağlı olarak değişebilir. Gıda örneğinin duyuşal özellikleri değışene kadar (örneğin kötü tat ve koku oluşumu gibi) panelistler tarafından periyodik olarak incelenir. Etüv içerisinde muhafaza edilen örnekte ortaya çıkan değışiklikler için geçen süre örneğin uç noktasıdır. Schaal etüv testinde uç noktayı tespit etmek için peroksit sayısı, p-anisidin değeri ve gaz kromatografisi ile toplam uçucu madde miktarı tayini kullanılabilir (Dıraman ve Baydır, 2017).

2.5.2. Aktif oksijen yöntemi

Swift stabilite testi olarak da bilinen bu metot, aktif oksijenin yağ ile reaksiyonu sonucu oluşan peroksit değerlerinin ölçümüne dayanır. Uygulamada cam tüp içerisine 20 mL yağ örneği konularak 97,8°C’de sürekli olarak havalandırılır. Bu örnekten yaklaşık 1 g alınarak belirli periyotlarda peroksit değeri tespit edilir. Peroksit değerinin 100 meq O₂/kg yağ ulaştığı zaman, örneğin aktif oksijen metodu zamanı olarak kaydedilir (Dıraman ve Baydır, 2017).

2.5.3. Ransimat testi

Ransimat testi (indüksiyon zamanı) katı ve sıvı yağların oksidatif stabilite çalışmalarında kullanılmaktadır. İndüksiyon zamanı, yağ örneğinin istenilen sıcaklığa ısıtılarak oksidasyona tabi tutulması ile içerisinden kuru hava geçirilmesi ve uçucu bileşenlerin saf su içeren absorpsiyon kabında tutulması sonucunda suyun

iletkenliğinde ortaya çıkan hızlı değişim süresinin saat cinsinden ifade edildiği bir değerdir. Elde edilen bu değer yağ örneğinin oksidasyona karşı gösterdiği stabilite ve dayanıklılık özelliklerini ortaya koymaktadır. Yağ örneklerinin sahip olduğu indüksiyon süresi ne kadar fazla ise meydana gelen oksidasyon o kadar azdır (Aksu ve Hışıl, 2002).

2.6. Ayçiçeği Yağı

Ayçiçeği yağı, *Helianthus annuus* L. bitkisinin tohumlarından elde edilen bir yağ türüdür. Ayçiçeği tohumu yüksek oranda yağ içeren (%22-50) önemli bir yağ bitkisidir. Ülkemizde ekimi yapılan yağlı tohumlu bitkiler içerisinde ayçiçeği, ekim alanı ve üretim bakımından ilk sırada yer almaktadır. Türkiye’de üretilen bitkisel yağların %50’si ayçiçeğinden elde edilmektedir. Ülkemiz son 9 yılın ortalamasına göre 1,3 milyon ton ayçiçeği üretimi ile son on yıllık ortalaması 42 milyon ton olan dünya ayçiçeği üretiminin %3’den fazlasını gerçekleştirmiştir (Anonim, 2019). Ülkemizde yağlık ayçiçeği üretimi bakımından Tekirdağ (%19) ilk sırada yer almaktadır. Bunu Kırklareli (%16,5), Konya (%13,2), Edirne (%10,7) ve Adana (%9,8) izlemektedir (Anonim, 2020).

Ayçiçeği yağı, tohumlardan hidrolik veya vidalı preslerle ve solvent ekstraksiyon yöntemi ile elde edilmektedir. Elde edilen yağ sortening, margarin üretimi, kızartma ve salata yağı olarak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon sonrası elde edilen ham yağ açık kehribar rengindedir. Rafinasyon işlemi sonrası diğer yağların rengine benzer şekilde açık sarı rengi alır. Ham ayçiçeği yağı bazı fosfatid ve musilajlı maddeleri içermektedir. Bunun yanında serbest yağ asidi içeriği diğer yağlı tohumlara benzer şekilde %0,5 ve daha yüksek düzeyde bulunabilmektedir. Ham yağın hoşça gitmeyen kokusu deodorizasyon işlemi sonrası yağdan uzaklaştırılır (Nas ve ark., 1992).

Yağ asidi içeriği bakımından ayçiçeği yağı, %15 doymuş ve %85 doymamış yağ asidi içeriğine sahiptir. Bunlar içerisinde linoleik asit ve oleik asit önemli oranda bulunur. Yağ asidi içeriğini iklim, sıcaklık, genetik faktörler, tarlada tohumun bulunuş pozisyonu önemli derece etkiler (Nas ve ark., 1992). Ayçiçeği yağının yağ

asidi kompozisyonu Tablo 2.2.'de verilmiştir. Ayçiçeği yağının birçok safsızlığı içermesi ve duyuusal anlamda tüketim için uygun olmamasından dolayı rafinasyon işlemi gerektirmektedir. Ayçiçeği yağının yüksek oranda linoleik asit içermesi ve önemli bir antioksidan bileşik olan tokoferol bakımından fakir olmasından dolayı depolama stabilitesi düşüktür. Bunun yanında uygulanan rafinasyon işlemi oksidatif stabiliteyi önemli oranda azaltmaktadır (Ulaş, 2015).

Tablo 2.2. Ayçiçeği yağının yağ asidi kompozisyonu (Kıralan, 2006)

Yağ Asitleri	Karbon Sayıları	Yüzde Oranları
Miristik Asit	C _{14:0}	0,07
Palmitik Asit	C _{16:0}	5,97
Palmitoleik Asit	C _{16:1}	0,10
Margarik Asit	C _{17:0}	0,04
Heptadekenoik Asit	C _{17:1}	0,04
Stearik Asit	C _{18:0}	3,39
Oleik Asit	C _{18:1}	24,48
Linoleik Asit	C _{18:2}	64,67
Linolenik Asit	C _{18:3}	0,07
Araşidik Asit	C _{20:0}	0,24
Gadoleik Asit	C _{20:1}	0,15
Behenik Asit	C _{22:0}	0,74

2.7. Şerbetçiotu

Şerbetçiotu (*Humulus lupulus* L.) çok yıllık otsu bir bitkidir. Doğal ortamı Almanya'nın orta ve kuzey bölgeleridir. Ülkemizde ise Bilecik ili Pazaryeri ilçesi ve çevre bölgelerde kültürü yapılmaktadır. Bira sanayinde kullanımı yaygın olan şerbetçiotu, dış görüntüsü itibarıyla uzun boylu ve kozalak yapısında meyvelere sahiptir. İçermiş olduğu yüksek uçucu yağ sebebiyle oldukça farklı bir kokusu vardır. Sadece dişi çiçekleri bira sanayinde kullanılmaktadır. Dişi çiçekler yüksek oranda α -asit içermektedir. Şerbetçiotunun olgunlaşan dişi çiçekleri kozalak benzeri bir yapı kazanır. Olgunlaşma ile birlikte yeşil renk zamanla sararır ve kahverengileşir. Şerbetçiotu yapısında uçucu yağ (humulen, β -karyofillen, β -farnesen, mirsen, linalol, geraniol), tanenler, α -asitleri (humulon, kohumulon, adhumulon), β -asitleri (lupulon, kolupulon, adlupulon), fenolik asitler (ferulik asit, kafeik asit, klorojenik asit),

flavonoitler (8-prenilnaringenin, 6-prenilnaringenin, 8-geranilnaringenin, 6,8-diprenilnaringenin, ksantohumol, ıksantohumol) ve kalkonları yüksek oranda içermektedir (Çevik, 2014).

Şerbetçiotu Avrupa'da ilk olarak antimikrobiyal özellikleri sebebiyle kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanında, şerbetçiotu tüketen hayvanların oldukça sakin oldukları ve süt verimlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Bu durumun östrojenik ve sakinleştirici etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şerbetçiotu üzerine yapılan araştırmalar daha çok bira tüketiminin artması sebebiyle sanayide kullanımı üzerine olmuştur. Yine acı maddeler içermesinden dolayı mide rahatsızlıkları üzerine etkileri araştırılmıştır (Gerhauser ve ark., 2002; Bovee ve ark., 2004; Chadwick ve ark., 2006; Heyerick ve ark., 2006). Şerbetçiotunun α -tokoferol içeriği ile antioksidan etkisi arasındaki ilişki yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Özellikle içermiş olduğu lupulon türevleri ve humulon potansiyel yakalayıcı ve lipid peroksidaz inhibitörüdür (Tagasgira ve ark., 1995).

2.8. Bitkisel Yağların Oksidatif Stabilitesi Üzerine Yapılan Benzer Çalışmalar

Literatürde bitkisel yağların oksidasyona karşı stabilitesini artırmak amacıyla sentetik antioksidanların, bitkisel ürünlerin, bitkisel ürünlerden elde edilen ekstrakt ve uçucu yağların kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır.

Kayahan (2002) yapmış olduğu bir çalışmada, %20 oranında palm olein katkılı soya ve ayçiçeği yağlarına 5 gün süreyle kızartma işlemi uygulamıştır. İlave edilen palm olein her iki yağa stabilize kazandırmakla birlikte ısı işleme karşı renk üzerinde olumlu etki göstermiştir. Çalışmada yağ asidi kompozisyonundaki değişim de incelenmiş olup kızartma işlemi sırasında her iki yağın linoleik asit/palmitik asit oranı önemli oranda azalmıştır. Bunun yanında kullanılan palm olein, indüksiyon süresi ve köpük oluşum miktarı üzerinde herhangi bir etki göstermemiştir.

Suja ve arkadaşları (2004) yapmış oldukları bir çalışmada, farklı konsantrasyonlarda susam küspe ekstraktı ilave ettikleri soya, ayçiçeği ve aspir yağlarına 60°C sıcaklıkta

hızlandırılmış oksidasyon testi uygulamışlardır. Çalışmada ilave edilen ekstrakt, yağların peroksit sayısı, konjuge dien miktarı ve p-anisidin değerini önemli oranda düşürmüştür. Bunun yanında kullanılan ekstraktın tüm konsantrasyonları, 200 ppm BHT'den önemli oranda daha yüksek antioksidan aktivite sergilemiştir.

Farag ve arkadaşları (2007), zeytin yaprağı ekstraktının ısıtma işlemi altında oksidasyona karşı etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda ekstrakt ilave edilen ayçiçeği yağı örneklerine günde 5 saat süreyle 180°C'de 5 gün boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi ile birlikte fenolik bileşenlerin miktarında azalma tespit edilmiştir. Çalışmada ekstrakt katkılı örnekler ile BHT katkılı örnekler karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere göre 800 ppm oranında ekstrakt içeren örneklerin ısıtma işlemine karşı stabilitesi, BHT içeren örneklerden önemli oranda daha yüksek çıkmıştır.

Iqbal ve Bhangar (2007), sarımsak ekstraktı ilave edilmiş ayçiçeği yağının oksidasyona karşı stabilitesini incelemişlerdir. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda ekstrakt içeren yağ örneklerine 65°C sıcaklıkta hızlandırılmış oksidasyon testi uygulamışlardır. Çalışma sonunda 1000 ppm ekstrakt içeren örnek, 200 ppm BHT ve BHA içeren örneklerden önemli oranda daha etkili bir stabilite sergilemiştir.

Du ve Li (2008) yapmış oldukları bir çalışmada, dana etine derin yağda kızartma işlemi uygulamışlar ve kızartma işlemi sırasında tarçından elde edilen uçucu yağın oksidasyona karşı etkisini araştırmışlardır. 150°C sıcaklıkta ve 1,5 dakika süreyle gerçekleştirilen kızartma işleminde peroksit sayısı ve tiyobarbitürik asit miktarındaki değişim incelenmiştir. Çalışma sonunda, 250 mL palm yağında oksidasyonu önlemek için en etkili tarçın uçucu yağ miktarının 30µL olduğu tespit edilmiştir.

Iqbal ve arkadaşları (2008), nar kabuğu ekstraktı ilave edilmiş ayçiçeği yağının oksidasyona karşı stabilitesini incelemişlerdir. Çalışmada ekstrakt içerikli (250, 500 ve 1000 ppm) örnek grubu, 200 ppm BHT içerikli örnek grubu ve kontrol örnek grubu kullanılmıştır. Yağ örneklerine 65°C sıcaklıkta hızlandırılmış oksidasyon testi

uygulamışlardır. Çalışma sonunda 1000 ppm ekstrakt içeren yağ örnekleri en etkili stabiliteyi sergilemiştir.

Okur (2008) yapmış olduğu bir çalışmada, derin yağda kızartma işleminin bazı bitkisel sıvı yağların yağ asidi bileşimleri ile oksidatif stabiliteyi üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada patates dilimleri riviera zeytinyağı, ayçiçeği yağı, soya yağı, fındık yağı ve mısırözü yağı içerisinde 175°C'de kızartılmıştır. Kızartma işlemi yağ değiştirilmeksizin 10 defa tekrarlanmıştır. Kızartma işlemleri süresince yüzde serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve indüksiyon zamanlarında önemli oranda değişim tespit edilmiştir. Tüm yağ çeşitlerinde yüzde serbest yağ asitliği ve peroksit değeri kızartma sayısı ile birlikte genellikle artmıştır, indüksiyon zamanları ise sürekli olarak önemli oranda azalmıştır. Yine kızartma işleminden toplam doymuş, toplam doymamış ve toplam çoklu doymamış yağ asidi içeriği önemli oranda etkilenmiştir.

Ayadi ve arkadaşları (2009) yapmış oldukları bir çalışmada biberiye, lavanta, adaçayı, reyhan, limon ve kekik gibi bitkisel ürünleri %5 oranında zeytinyağına ilave etmişlerdir. Örnekler 60°C'de 55 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyon testi uygulanmıştır. Bunun yanında termooksidasyona karşı stabilite düzeyini ölçmek için 6 saat süreyle 130°C'de ısı işlem uygulanmıştır. Çalışma kapsamında peroksit sayısı, konjuge dien miktarı, konjuge trien miktarı ve fenolik bileşiklerde ortaya çıkan değişim incelenmiştir. Elde edilen verilere göre en etkili bitkilerin biberiye, kekik ve limon olduğu görülmüştür.

Çalikoğlu ve arkadaşları (2009) oksidatif stabilite üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, adaçayı yaprakları ve bu yapraklardan elde ettikleri uçucu yağı ayçiçeği yağı içerisine ilave etmişlerdir. Yağ örneklerine 60°C sıcaklıkta 14 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyon testi uygulamışlardır. Yapılan çalışmada, örneklerin peroksit sayıları ve konjuge dien değerlerindeki değişim incelenmiştir. Elde edilen verilere göre, ilave edilen katkı ayçiçeği yağının antioksidatif kapasitesini önemli oranda artırmıştır.

Şahan (2012) yapmış olduğu bir çalışmada, ekinezya bitkisinden elde edilen ekstraktların bitkisel yağların stabilitesi üzerine etkisini araştırmıştır. Bu amaçla 500, 1000 ve 2000 ppm oranında ekinazyaya ekstraktı ayçiçeği ve kanola yağına ilave edilerek yağların 120°C'deki oksidatif stabilitesi ölçülmüştür. Farklı çözümler ile elde edilen ekinazyaya ekstraktlarının yağların oksidatif stabilitesi üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Uslu (2014) yapmış olduğu bir çalışmada, kızartma tekerrür sayısının farklı bitkisel yağların fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada ayçiçeği yağı, mısır yağı, fındık yağı, palm yağı ve riviera zeytinyağı kullanılmıştır. Farklı kızartma materyalleri kullanılarak 180°C'de 12 kez kızartma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde, kızartma sayısının artması ile birlikte yağların serbest asitlik, peroksit, viskozite değerlerinde ve polar madde içeriklerinde önemli oranda artış, çoklu doymamış yağ asidi miktarında önemli oranda azalış tespit edilmiştir.

Bravi (2017) yapmış olduğu bir çalışmada, ayçiçeği yağında sarımsak ekstraktının antioksidatif etkisini incelemiştir. Bu amaçla ayçiçeği yağı içerisine farklı oranlarda sarımsak ekstraktı ilave etmiş ve BHT içerikli örnekler ile sonuçları karşılaştırmıştır. Yaptığı çalışmada en fazla ekstrakt içeren örnek ile BHT içeren örneğin oksidatif stabilitelerinin birbirine yakın olduğu ve sarımsak ekstraktının yağa önemli oranda antioksidatif etki sağladığı sonucuna varmıştır.

Tabar (2018) yapmış olduğu bir çalışmada, farklı bitki ekstraktlarının ayçiçeği yağında oksidasyonu engelleme performanslarını değerlendirmiştir. Ekstrakt ilave edilmiş ayçiçeği yağı örnekleri 25, 50 ve 75°C'lerde 21 gün süre ile hızlandırılmış oksidasyon testine tabi tutulmuştur. Örneklerde, depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkan oksidasyon ürünleri artış göstermiştir. Elde edilen verilere göre biberiye, sumak, ısırgan ve zencefil ekstraktı ayçiçeği yağının oksidasyonunu geciktirerek oksidatif stabilitesini önemli oranda artırmıştır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Ayçiçeği yağı, rafinasyon işlemine tabi tutulmuş ve herhangi bir katkı maddesi içermeyen yağ olup Afyonkarahisar ilinde faaliyet gösteren Oruçoğlu Yağ Fabrikası'ndan temin edilmiştir.

Tez kapsamında şerbetçiotu yağı, Realec Natural & Synthetic Chemical, Enza İç ve Dış Tic. San. Ltd. Şti. (İzmir) firmasından temin edilmiştir.

3.1.1. Kimyasal malzemeler

Çalışmada β -karoten, linoleik asit, p-anisidin ve DPPH radikali Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) firmasından temin edilmiştir. BHT, asetik asit (glasiyal), dietil eter, ethanol (%96 saflıkta), etil asetat, fenolftalein, n-hekzan, izooktan, kloroform, methanol, potasyum hidroksit, potasyum iyodür, sodyum tiyosülfat, nişasta ve Tween 40 Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örneklerin hazırlanması ve ısıl işlem

Ayçiçeği yağı örneklerine ilave edilmesi gereken şerbetçiotu yağı miktarını tespit etmek amacıyla çalışma öncesi ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 300, 600, 1200, 2400 ve 4800 ppm şerbetçiotu yağı katkılı ayçiçeği yağı örneklerine ısıl işlem (180°C ve 5 dakika) uygulanmıştır. Isıl işlem etkisiyle serbest yağ asidi miktarı

ve peroksit değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Yapılan denemeler sonunda hem duyuşal hem de oksidatif stabilite açısından en uygun miktarlar tercih edilmiştir.

Çalışmada herhangi bir antioksidan içermeyen kontrol grubu ayçiçeği yağı (K), 100 ppm BHT içeren ayçiçeği yağı (B), 1200 ppm şerbetçiotu yağı içeren ayçiçeği yağı (S1) ve 2400 ppm şerbetçiotu yağı içeren ayçiçeği yağı (S2) olmak üzere 4 grup kullanılmıştır.

Yağ örneklerine, fritöz (Tefal Uno M, Fransa) kullanılarak, 180°C'de 5 dakika olmak üzere 10 defa ısıl işlem uygulanmıştır. 0, 2, 5 ve 10 ısıl işlem sonrası analiz için örnekler alınmıştır.

3.2.2. Serbest yağ asidi analizi

Yağ örneklerinde serbest yağ asidi miktarını tespit etmek için Anonymous (1987)'da verilen metot kullanılmıştır. Yüzde serbest yağ asitliği analizi için ayçiçeği yağı örneklerinden 5 g tartılıp bir erlen içerisine aktarılmıştır. Bunun üzerine 100 mL etil alkol ve dietil eter ilave edilerek çözündürölmüştür. İndikatör olarak yaklaşık 3-4 damla fenolftalein damlatılmış ve renk pembe oluncaya kadar 0,1 N KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Yağ örneklerinin yüzde serbest yağ asitliği Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Serbest Yağ Asitliği (oleik asit cinsinden)} = (V \times N \times 28,2) / M \quad (3.1)$$

V: Titrasyonda harcanan KOH çözeltisi, mL

N: KOH çözeltisinin normalitesi

28,2: 282 (oleik asidin moleköl ağırlığı) x 100/1000

M: Tartılan örnek miktarı, g

3.2.3. Peroksit sayısı analizi

Yağ örneklerinde peroksit sayısı analizi için Anonymous (1997)'da verilen metot kullanılmıştır. Peroksit sayısı analizi için ayçiçeği yağı örneklerinden 1-2 g tartılıp bir erlen içerisine aktarılmıştır. Üzerine 10 mL kloroform, 15 mL asetik asit ve 1 mL potasyum iyodür çözeltisi ilave edildikten sonra 5 dakika karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Belirtilen süre sonunda hazırlanan çözeltiliye 75 mL saf su ve indikatör olan 1 mL nişasta çözeltisi eklenerek 0,01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Yağ örneklerinin peroksit sayısı Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit Değeri (meq O}_2\text{/kg yağ)} = ((S - B) \times N \times 1000) / M \quad (3.2)$$

S: Yağ için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı

B: Kör için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

M: Tartılan yağ miktarı

3.2.4. p-anisidin değeri analizi

Yağ örneklerinin p-anisidin değeri Anonymous (1998)'a göre tespit edilmiştir. Bu amaçla 0,1-0,4 g yağ örneği 10 mL izooktana çözündürülmüştür. Ardından 350 nm'de absorbans değeri izooktana karşı spektrofotometrede (Isolab, Almanya) okunmuştur. Bu çözeltiliden 5 mL alınmış ve üzerine 1 mL, 2,5 g/L glasiyel asetik asitte hazırlanmış olan p-anisidin çözeltisi ilave edilmiştir. Bunun yanında şahit numuneyi hazırlamak amacıyla 5 mL izooktan ve 1 mL p-anisidin çözeltisi karıştırılmıştır. Yaklaşık 10 dakika bekleme süresinin ardından hazırlanan örnek şahide karşı 350 nm'de absorbans değeri okunmuştur. Yağ örneklerinin p-anisidin değeri Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{p-anisidin Değeri} = 10 \times [(1.2 \times (A_s - A_b)) / m] \quad (3.3)$$

A_s : p-anisidin ile reaksiyon sonrası yağ örneğinin absorbans değeri

A_b : Yağ çözeltisinin absorbans değeri

m: Yağ miktarı

3.2.5. Konjuge dien miktarı analizi

Ayçiçeği yağı örneklerinin konjuge dien miktarı Anonymous (1990)'a göre tespit edilmiştir. Bu amaçla 0,1 g yağ örneği tartılmış ve ardından 10 mL izooktan ile seyreltilmiştir. Elde edilen çözeltilerin izooktana karşı 232 nm'de absorbans değerleri spektrofotometrede okunmuştur. Yağ örneklerinin konjuge dien miktarı Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Konjuge Dien Miktarı (\%)} = 0,84x[(A_s/(bxc))-K_0] \quad (3.4)$$

K_0 : Asit ve ester gruplarının absorptivitesi

A_s : 232 nm'deki özgül absorbans değeri

b: Ölçümde kullanılan spektrofotometrik küvet uzunluğu

c: Örnek konsantrasyonu (g/L)

3.2.6. Konjuge trien miktarı analizi

Ayçiçeği yağı örneklerinin konjuge trien miktarı Anonymous (1990)'a göre tespit edilmiştir. Bu amaçla 0,1 g yağ örneği tartılmış ve ardından 10 mL izooktan ile seyreltilmiştir. Elde edilen çözeltilerin izooktana karşı 270 nm'de absorbans değerleri spektrofotometrede okunmuştur. Yağ örneklerinin konjuge trien miktarı Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Konjuge Trien Miktarı (\%)} = 0,84x[(A_s/(bxc))-K_0] \quad (3.5)$$

K_0 : Asit ve ester gruplarının absorptivitesi

A_s : 270 nm'deki özgül absorbans değeri

b: Ölçümde kullanılan spektrofotometrik küvet uzunluğu

c: Örnek konsantrasyonu (g/L)

3.2.7. Yağ asidi kompozisyonu analizi

Ayçiçeği yağı örneklerinin yağ asidi kompozisyonu için esterleştirme işlemi, ISO (1978) metodu kullanılarak yapılmıştır. Esterleştirme işleminde örnekler n-hekzan ile çözüldürülmüş ardından metanollü KOH ile muamele edilmiştir. Bu şekilde yağ örnekleri, yağ asidi metil esterlerine dönüştürülmüş ve gaz kromatografisinde (Agilent 6890N) aşağıda belirtilen koşullarda analiz edilmiştir. Analiz sonunda elde edilen veriler, yağ asidi standartlarından elde edilen veriler ile karşılaştırılarak yağ asitlerinin oranı yüzde olarak belirlenmiştir.

Kromatografik Koşullar

Dedektör:	FID (Alev İyonlaştırma Dedektörü)
Taşıyıcı Gaz:	Helyum
Kolon:	HP-88 (60 m x 0,25 mm, 0,2 micron)
Split Oranı:	1:70
Enjektör Sıcaklığı:	270 °C
Akış Hızı:	0,4 mL/dakika-16,4 psi
Enjeksiyon Hacmi:	0,2 µL
Dedektör Sıcaklığı:	290 °C

3.2.8. İndüksiyon zamanlarının belirlenmesi

Yağ örneklerinin indüksiyon zamanlarının belirlenmesinde ransimat cihazı (743 Rancimat, Metrohm) kullanılmıştır. Analizde 3 g yağ örneğini oksidasyona uğratmak için 110°C'de 20 L/saat hızla akış verilmiş ve 0,055 µs iletkenliğe sahip ultra saf su kullanılmıştır. Elde edilen indüksiyon periyodu sonuçları saat olarak belirtilmiştir (Duman ve ark., 2015).

3.2.9. Antioksidan aktivite analizleri

3.2.9.1. DPPH radikalini yakalama gücünün belirlenmesi

Seyreltilmiş ayçiçeği yağı örneklerinden 200 µL alınıp küçük deney tüpüne aktarılmıştır. Bunun üzerine 3 mL DPPH çözeltisi eklenmiş ve karıştırılmıştır. Elde edilen karışım oda sıcaklığında, 30 dakika karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Süre sonunda 517 nm dalga boyunda absorbans değerleri spektrofotometrede okunmuştur. Kontrol absorbansı için örnek yerine 200 µL etil asetat kullanılmıştır. Spektrofotometrenin sıfırlama işlemi etil asetat ile yapılmıştır. Yağ örneklerinin antioksidan aktivitesi Eşitlik 3.6 kullanılarak hesaplanmıştır (Brand-Williams ve ark., 1995).

$$\text{DPPH Giderme Aktivitesi (\%)} = [(A_{(\text{Kontrol})} - A_{(\text{Örnek})}) / A_{(\text{Kontrol})}] \times 100 \quad (3.6)$$

$A_{(\text{Kontrol})}$: Kontrole ait absorbans değeri

$A_{(\text{Örnek})}$: Örneğe ait absorbans değeri

3.2.9.2. β-karoten ağartma testi ile antioksidan aktivitenin belirlenmesi

β-karoten ağartma testi için 1 mg β-karoten 10 mL kloroform içerisinde çözüldürülmüştür. Sonrasında 1 mL β-karoten çözeltisi, 20 mg linoleik asit ve 200 mg Tween 40 karıştırılmıştır. Elde edilen karışımdan kloroform, bir rotary evaporatör (Isolab, Almanya) kullanılarak 40 °C'de uzaklaştırılmıştır. Bunun üzerine 50 mL saf su ilave edilmiş ve stabil hale getirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan emülsiyondan her bir tüpe 5 mL aktarılmıştır. Tüplere 0,2 mL seyreltilmiş örnek eklendikten sonra iyice çalkalanmıştır. Kontrol denemede ise 5 mL emülsiyon üzerine 0,2 mL metanol eklenmiştir. Spektrofotometre cihazını sıfırlamak için 20 mg linoleik asit, 200 mg Tween 40 ve 50 mL saf su kullanılmıştır. Ardından spektrofotometre 470 nm'ye ayarlanmış ve t=0 anında kontrolün ve örneklerin absorbans değeri okunmuştur. Okuma işleminden sonra örnekler 50°C'ye ayarlanmış su banyosuna yerleştirilmiştir. Kontrolün absorbans değeri 0,03'ün altına düşene

kadar her 15 dakikada bir absorbans ölçümü yapılmıştır. Yaklaşık 120 dakika sonunda elde edilen absorbans değerleri ile örneklerin antioksidan aktiviteleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Taga ve ark., 1984).

β -karotenin ağartma oranı (R) Eşitlik 3.7 ile hesaplanmıştır.

$$R = \ln (a/b) / t \quad (3.7)$$

a: Başlangıçtaki absorbans değeri

b: 120 dakika sonunda absorbans değeri

Ağartma oranları kullanılarak örneklerin antioksidan aktiviteleri Eşitlik 3.8 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Antioksidan Aktivite (\%)} = ((R_{\text{Kontrol}} - R_{\text{Örnek}}) / R_{\text{Kontrol}}) \times 100 \quad (3.8)$$

R_{Kontrol} : Kontrole ait ağartma oranı

$R_{\text{Örnek}}$: Örneğe ait ağartma oranı

3.2.10. İstatistiksel analiz

Tüm analizler dört tekrarlı olarak yapılmıştır. Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesinde SPSS 22 programı kullanılmıştır. Örnekler arasındaki farklılık Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir ($P < 0,05$).

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Serbest Yağ Asidi Miktarı

Yağ ve yağlı gıdalarda serbest yağ asidi miktarının artmasına bağlı olarak duyu ve besin değeri açısından arzu edilmeyen değişiklikler meydana gelir. Serbest yağ asidi miktarı, katı ve sıvı yağlarda ortaya çıkan ransiditeyi tespit etmek için uygun bir parametredir. Yağlara uygulanan ısıl işlem miktarına bağlı olarak hidrolitik reaksiyon meydana gelir. Bu durum gliserin ve yağ asitlerini birbirinden kopartarak serbest yağ asitlerinin artmasına neden olur (Iqbal ve Bhanger, 2007).

BHT ve farklı oranlarda şerbetçiotu yağı ilave edilmiş yağ örneklerinin serbest yağ asidi miktarı değerleri Tablo 4.1. ve işlem sürecinde ortaya çıkan değişim Şekil 4.1.'de verilmiştir. Isıl işlemler öncesi ve ilk 2 ısıl işlem sonrası karşılaştırma yapıldığında, tüm yağ gruplarında serbest yağ asidi değerlerinin genellikle değişim göstermediği ve birbirine yakın çıktığı görülebilir. Bununla birlikte K ve B grubunda, ilk 2 ısıl işlem sonunda sırasıyla %0,169 ve %0,168 olarak ölçülen serbest yağ asidi miktarı, uygulanan 10 ısıl işlem sonunda %0,209 ve %0,210 değerine yükselmiştir. S1 ve S2 grubunda ortaya çıkan değişim miktarı daha az olup her ikisinde %0,168 olarak ölçülen serbest yağ asidi miktarı, yine uygulanan 10 ısıl işlem sonunda sırasıyla %0,189 ve %0,176 değerine yükselmiştir. Tablo 4.1. incelendiğinde tüm yağ gruplarında, ısıl işlem sayısına bağlı olarak serbest yağ asidi miktarında az da olsa yükselme tespit edilmiş olup ısıl işlemler tamamlandığında örnek grupları arasında istatistik açıdan anlamlı bir fark bulunmamıştır ($P>0,05$). Serbest yağ asidi miktarı %0,225 olarak tespit edilen şerbetçiotu yağı, örneklerde asitlik artışını önemli oranda engellemiştir. Bunun yanında B ve K grubunda ise ortaya çıkan artış daha yüksek düzeyde ve birbirine yakındır. Bu durum Tsaknis ve arkadaşlarının (2002) yaptığı çalışma ile benzerdir. Çalışmada BHA ve BHT'nin zeytinyağı ve mısır yağı

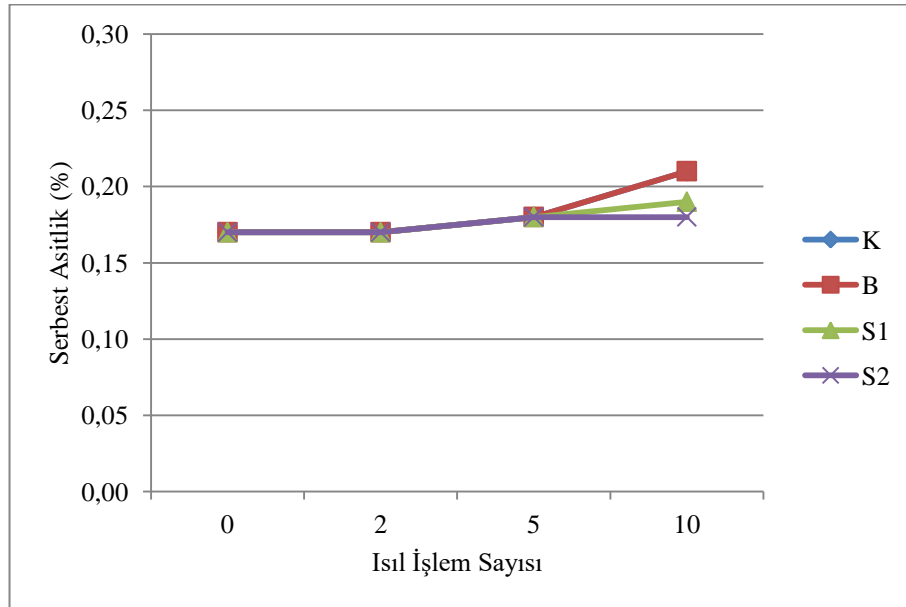
gibi bitkisel yağların bozulma süreci üzerinde etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla yağ örneklerine 175°C’de ısıtım işlem uygulamışlar ve serbest yağ asidi miktarındaki değişimi karşılaştırmışlardır. Elde edilen verilere göre BHA ve BHT katkılı örnekler ile katkı ilave edilmemiş örneklerde ortaya çıkan değişim birbirine benzer olup önemli olmayan oranda bir artış tespit edilmiştir. Çalışma sonunda, ilave edilen BHA ve BHT’nin yağın bozulma süreci üzerinde geciktirici bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir.

Tablo 4.1. Örneklerin serbest yağ asidi miktarı (%) değerleri

Örnek Grubu	Isıl İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	0,168±0,00 ^{Ab}	0,169±0,00 ^{Ab}	0,183±0,03 ^{Aab}	0,209±0,03 ^{Aa}
B	0,167±0,00 ^{Ab}	0,168±0,00 ^{Ab}	0,182±0,03 ^{Aab}	0,210±0,03 ^{Aa}
S1	0,168±0,00 ^{Ab}	0,168±0,00 ^{Ab}	0,176±0,01 ^{Aab}	0,189±0,01 ^{Aa}
S2	0,168±0,00 ^{Aa}	0,168±0,00 ^{Aa}	0,175±0,01 ^{Aa}	0,176±0,01 ^{Aa}

A: Sütun boyunca harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemli değildir (P>0,05).

a-b: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemli değildir (P>0,05).



Şekil 4.1. Örneklerin serbest yağ asidi miktarı değişimi

Yapmış olduğumuz çalışmaya benzer olarak Aydeniz ve Yılmaz (2012), zeytin yaprağı, fındık yaprağı ve fındığın yeşil kısmından elde ettikleri ekstraktı 200 ppm

oranında kanola yağına ilave etmişler ve ısıtma işlemi uygulayarak yağın stabilitesini incelemişlerdir. Çalışma sonunda ekstrakt eklenen yağlarda asitlik artışı %2'nin altında olup ekstrakt eklenmemiş yağlardan daha düşük çıkmıştır. Bununla birlikte doğal fenolik ekstraktlar oksidasyon kaynaklı bozulmaları önemli oranda engellemiştir.

Ayçiçeği ve pirina yağlarının kızartma stabilitesi üzerine yapılan bir çalışmada, Yaşdağ ve Tekin (2017) patates kullanarak 180°C' de 3 dakika olmak üzere toplam 40 kızartma işlemi uygulamıştır. Kızartma işlemleri süresince yağların serbest asitlik değişimi incelenmiş ve uygulanan kızartma işlemine bağlı olarak başlangıç ve son ölçümde tespit edilen serbest asitlik farkı, ayçiçeği ve pirina yağında sırasıyla %0,05 ve %0,06 birim olarak ölçülmüştür.

Biberiye (*Rosemarinus officinalis* L.) ekstraktının soya ve ayçiçeği yağının termal stabilitesine ve patatesin duyu özellikleri üzerine etkisinin incelendiği bir başka çalışmada ise Chammem ve arkadaşları (2015), ekstrakt eklenmiş yağ örneklerini 180°C'de 30 saat boyunca termal oksidasyona maruz bırakmışlardır. Isıtma işleminin ilk 6 saatlik kısmında yağların sahip olduğu serbest asitlik değeri stabil kalmıştır. Bu durum yapmış olduğumuz çalışma ile benzerdir, çünkü örnek gruplarımıza ait serbest yağ asidi miktarı ancak 5. ısıtma işlemi sonunda değişmiştir. Çalışmada serbest asitlik değerinin stabil kalması, asitlik artışına neden olan oksidasyonun polifenoller tarafından geciktirilmesine bağlanmıştır. Uygulanan 18 saatlik ısıtma işleminin ardından ekstrakt ilave edilmemiş yağ örneğinde asitlik değeri yaklaşık %0,04 birim, ekstrakt ilave edilmiş yağ örneğinde ise asitlik değeri yaklaşık %0,015 birim artmıştır. Belirli bir süre sonra meydana gelen asitlik artışı, ortaya çıkan ikincil oksidasyon ürünlerinin azalması, oksijen varlığı ve havanın sahip olduğu nem düzeyi ile açıklanmıştır. Biberiye gibi şerbetçiotu önemli düzeyde fenolik asitler (ferulik asit, kafeik asit, klorojenik asit) ve flavonoidleri (8-prenilnaringenin, 6-prenilnaringenin, 8-geranilnaringenin, 6,8-diprenilnaringenin, ksantohumol, 1-soksanthumol) yapısında barındırmaktadır (Çevik, 2014). Chammem ve arkadaşlarının (2015) elde ettiği sonuçlara benzer olarak, çalışmamızda serbest asitlik düzeyinin belirli bir süre stabil kalması ve şerbetçiotu yağı katkılı örneklerdeki

asitlik artışının daha az düzeyde gerçekleşmesi bu polifenollerin ısıtma ile birlikte meydana gelen oksidasyonu geciktirmesinden kaynaklanabilir.

Yapılan çalışmalarda serbest asitlik düzeyindeki artış yağın oleik asit içeriği ve doymamışlık düzeyi ile açıklanmıştır. Bu iki değer fazla olması ısıtma sırasında meydana gelen oksidasyon düzeyini önemli oranda artırmaktadır (Yaşdağ ve Tekin, 2017). Bu açıklamayı yapmış olduğumuz çalışma için de kabul edebiliriz, çünkü kullandığımız ayçiçeği yağı yaklaşık olarak %11 doymuş, %89 doymamış yağ asidi içeriğine sahiptir ve bu durum uyguladığımız ısıtma işlemine bağlı olarak serbest yağ asidi miktarındaki değişime etki etmiş olabilir.

Yine literatürde hidrolitik ve oksidatif reaksiyonlar ile ortaya çıkan serbest yağ asitlerinin kızartma işleminde uygulanan yüksek sıcaklığın etkisiyle yağın yüzeyinden buharlaşabileceği belirtilmiştir. Bu nedenle serbest yağ asidi miktarı, yağ kalitesinin bir göstergesi olsa da dinamik bir değer olduğu için diğer ölçümlerle birlikte değerlendirilmelidir (Tsaknis ve ark., 2002).

4.2. Peroksit Değeri

Peroksit değeri, lipid oksidasyonu reaksiyonunun ilk aşamasında ortaya çıkan peroksit ve hidroperoksit miktarını belirtir. Bundan dolayı katı ve sıvı yağlar için önemli bir kalite kriteridir (Zhang ve ark., 2010).

Isıl işlem uygulanmış yağ örneklerinin peroksit değerleri Tablo 4.2. ve bu değerlerde ortaya çıkan değişim ise Şekil 4.2.'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, tüm örnek gruplarında uygulanan ısıtma işlemleri ile birlikte peroksit değerleri 2,84 meq O₂/kg ile 6,20 meq O₂/kg arasında değişim göstermiştir. Isıl işlemler tamamlandığında peroksit değerlerinin önemli oranda azaldığı ve örnek grupları arasındaki farkın istatistiksel açıdan anlamlı olduğu görülebilir (P<0,05). Özellikle 5. ve 10. ısıtma işlemleri sonrası peroksit değerleri dikkate alındığında, B ve S1 grubu örneklerinde birbirine yakın ve oldukça düşük değerler tespit edilmiştir. Bunun yanında S2 grubunun peroksit değerleri ise bu iki örnek grubundan daha yüksektir.

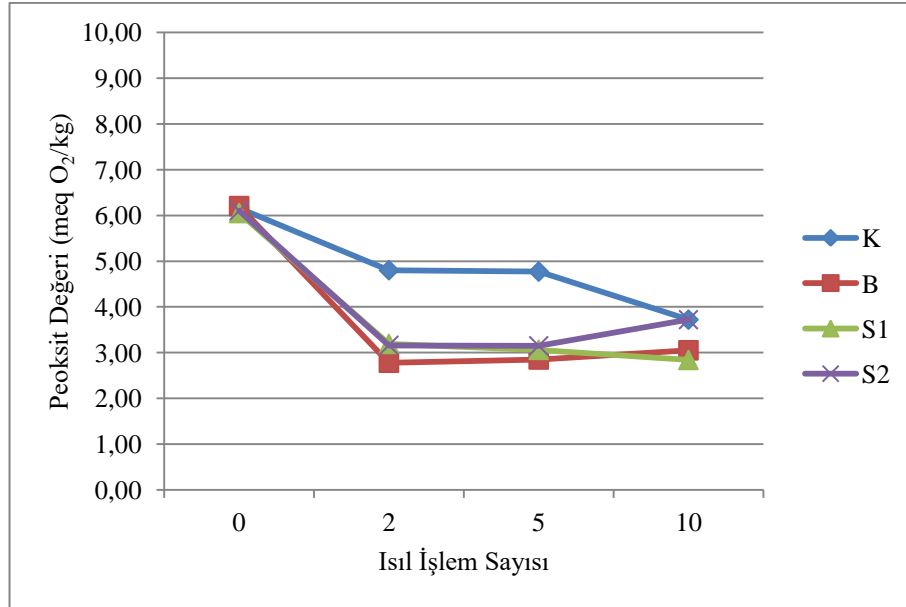
Bu durum ilave edilen şerbetçiotu yağının konsantrasyonu ve yağ asidi profilinde yer alan oleik asit (%32,96) ve linoleik asit (%55,43) miktarı ile ilişkili olabilir. Yapılan benzer çalışmalarda ısıtma işlemi ile birlikte ortaya çıkan azalmanın nedeni, ısıtma işlemi sürecinde peroksit oluşum hızının parçalanma hızından daha düşük olması şeklinde açıklanmıştır. Yağlarda oksidatif reaksiyonlar sonucu meydana gelen peroksitler ortam koşullarına bağlı olarak parçalanmakta ve ileri bozulma ürünlerine dönüşmekte yani ikincil oksidasyon ürünleri (aldehit ve keton) açığa çıkmaktadır (Kayahan, 2003). Bunlara ilave olarak, ortamda peroksit oluşumu için gerekli olan oksijenin çözünürlüğü uygulanan yüksek sıcaklığın etkisiyle azalmakta ve bu durum peroksit değerinin düşmesine neden olmaktadır (Maskan ve Bağcı, 2003; Romano ve ark., 2012; Horuz ve Maskan, 2015).

Tablo 4.2. Örneklerin peroksit değerleri (meq O₂/kg)

Örnek Grubu	Isıl İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	6,16±0,32 ^{Aa}	4,80±0,04 ^{Ab}	4,77±0,26 ^{Ab}	3,72±0,34 ^{Ac}
B	6,20±0,28 ^{Aa}	2,78±0,23 ^{Cb}	2,85±0,25 ^{Bb}	3,05±0,48 ^{Bb}
S1	6,05±0,22 ^{Aa}	3,19±0,25 ^{Bb}	3,06±0,50 ^{Bb}	2,84±0,25 ^{Bb}
S2	6,10±0,30 ^{Aa}	3,16±0,22 ^{Bc}	3,15±0,24 ^{Bc}	3,72±0,38 ^{Ab}

A-C: Sütun boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir (P<0,05).

a-c: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir (P<0,05).



Şekil 4.2. Örneklerin peroksit değeri değişimi

Yapmış olduğumuz çalışmaya benzer olarak Maskan ve Bağcı (2003), ayçiçeği yağı kullanarak patates örneklerine 170°C’de belirli aralıklarla 50 kızartma işlemi uygulamışlardır. Çalışmada örneklerin peroksit değerlerinde ortaya çıkan değişim incelenmiştir. Elde ettiğimiz verilere benzer olarak, uygulama süresince peroksit değerleri önemli oranda azalmıştır. Kızartma işlemi öncesi 12,7 meq O₂/kg olarak ölçülen peroksit değeri, 10 kızartma işlemi sonrası 5,5 meq O₂/kg ve tüm kızartma işlemleri sonunda ise 4 meq O₂/kg düzeyine inmiştir.

Diğer bir çalışmada ise Chammem ve arkadaşları (2015), soya ve ayçiçeği yağı karışımına uyguladıkları ısıl işlem sonucunda peroksit değerinin %38 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Bu durumu kızartma koşulları altında ikincil oksidasyon ürünleri olan karbonil ve aldehidik bileşiklerin açığa çıkması ile açıklamışlardır.

Literatür incelendiğinde, kullanılan yağın yapısı ve yağ asidi profiline bağlı olarak ısıl işlem altında peroksit değerlerinde farklı değişimler olduğu görülmüştür. Örneğin Chatzilazarou ve arkadaşlarının (2006) yaptığı bir çalışmada, mısır yağı ve zeytinyağı üzerine ısıl işlemin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla mısır yağı, pirina yağı ve mısır-zeytinyağı karışımına 175°C’de kızartma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlem süresince yağ örneklerinin peroksit değerleri önemli oranda artış

göstermiştir. Ancak 6 saatlik süre sonunda, diğer yağlardan farklı olarak, pirina yağının peroksit değerinde ise önemli oranda azalma tespit edilmiştir.

4.3. p-anisidin Değeri

Katı ve sıvı yağlardaki uçucu ve uçucu olmayan aldehit bileşiklerin indeksi p-anisidin değeri ile ifade edilmektedir. Bu değer, hidroperoksitlerin ikincil oksidasyon ürünleri olan aldehit ve ketonların reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan renk değişiminin absorbansına (350 nm) göre hesaplanır (Kalantzakis ve Blekas, 2006).

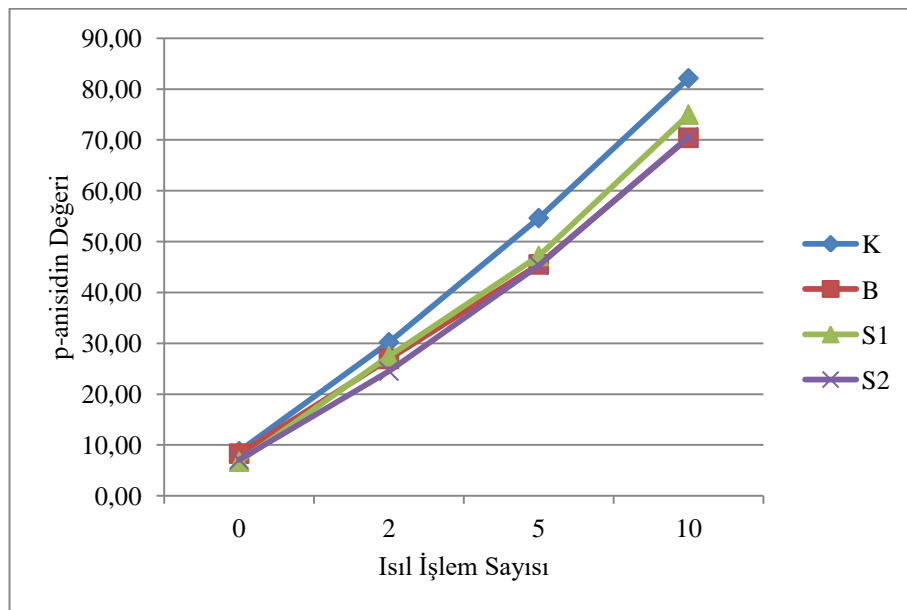
Çalışmada tüm yağ örneklerine ait p-anisidin değerleri Tablo 4.3. ve bu değerlerde ortaya çıkan değişim ise Şekil 4.3.'de verilmiştir. Literatür incelendiğinde taze yağdaki p-anisidin değeri 6,0'dan büyük olduğunda yağın hızla okside olabileceği belirtilmiştir (Gupta, 2005). Yağ örneklerinin başlangıç p-anisidin değerleri 6,0'dan büyüktür ve bu durum örneklerde oksidasyonun başladığını gösterir. Bunun yanında oksidasyona uğrama durumu ayçiçeği yağının sahip olduğu doymamış yağ asidi profili ile ilişkilidir (Kayahan, 2002). Örnek gruplarına benzer olarak, şerbetçiotu yağının p-anisidin değeri ise 6,29 olarak ölçülmüştür. Tablo 4.3. incelendiğinde, uygulanan ısı işlem sayısı ile birlikte p-anisidin değerlerinde artış meydana geldiği ve ısı işlem periyotları arasındaki farkın istatistiki açıdan anlamlı olduğu tespit edilmiştir ($P < 0,05$). Çalışmada uygulanan ısı işlemler sonrası en yüksek değerler K (82,10) ve S1 (74,96) grubunda, en düşük değerler ise B (70,39) ve S2 (70,60) grubunda belirlenmiştir. Bu durum 2400 ppm oranında ilave edilen şerbetçiotu yağının en az BHT kadar etkili olduğunu ve diğer örnek gruplarına göre ortamda daha az oranda aldehidik bileşik açığa çıktığını, yani yağın daha az düzeyde oksidasyona maruz kaldığını gösterir (Al-Kahtani, 1991).

Tablo 4.3. Örneklerin p-anisidin değerleri

Örnek Grubu	Isıl İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	8,76±0,26 ^{Ad}	30,19±0,44 ^{Ac}	54,61±0,72 ^{Ab}	82,10±1,41 ^{Aa}
B	8,28±0,31 ^{Ad}	26,89±0,49 ^{Bc}	45,49±1,11 ^{Bb}	70,39±0,73 ^{Ca}
S1	6,69±0,40 ^{Bd}	27,45±0,88 ^{Bc}	47,16±1,63 ^{Bb}	74,96±1,13 ^{Ba}
S2	7,09±0,45 ^{Bd}	24,51±0,69 ^{Cc}	45,28±1,28 ^{Bb}	70,60±1,85 ^{Ca}

A-C: Sütun boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir ($P < 0,05$).

a-d: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir ($P < 0,05$).



Şekil 4.3. Örneklerin p-anisidin değeri değişimi

Literatür incelendiğinde, bitkisel yağların oksidasyona karşı stabilitesini artırmaya yönelik benzer çalışmalar yapılmış olup elde edilen sonuçlar çalışmamızla uyumludur. Günal (2013) yapmış olduğu bir çalışmada, zeytinyağı üretiminde yan ürün olan, karasu ve pirinadan elde ettiği ekstraktların hızlandırılmış oksidasyon koşullarında ve derin yağda kızartma işlemi sırasında rafine ayçiçeği yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkilerini araştırmıştır. Çalışmada ekstrakt ve lesitin içeren ayçiçeği yağına 180°C’de ısıl işlem uygulanmış, 40 saat bekletilmiş ve belirli aralıklarla yağ örneklerine p-anisidin testi yapılmıştır. Uygulanan ısıl işlemler sonunda karasu ekstraktı ve lesitin içeren ayçiçeği yağının p-anisidin değeri (127,75),

herhangi bir katkı maddesi içermeyen yağın p-anisidin değerinden (276,99) daha düşük çıkmıştır.

Ispanak yaprağı ekstraktının ayçiçeği yağının kalite özellikleri ve fenolik profili üzerine etkisini inceleyen Zeb ve Ullah (2019), farklı oranlarda ekstrakt ilave edilmiş ayçiçeği yağı örneklerine 160°C'de 1 saat süreyle ısıl işlem uygulamıştır. Çalışma sonunda ekstrakt içermeyen yağ örneğinde en yüksek (26,3) p-anisidin değeri belirlenirken, ekstrakt içeren örneklerde ise p-anisidin değerleri birbirine yakın (18,4-20,0) ve daha düşük tespit edilmiştir. Ayçiçeği yağına ilave edilen ekstrakt, şerbetçiotu yağına benzer etki göstererek yağın termal oksidasyona karşı stabilitesini artırmıştır.

Tohma (2013) yapmış olduğu bir çalışmada, fındık yağı içerisine biberiye bitkisi, ekstraktı, uçucu yağı ilave etmiş ve kızartma işlemi sırasında yağın oksidatif stabilitesini incelemiştir. Elde ettiğimiz verilere benzer olarak, 180°C'de uygulanan kızartma işlemi süresince tüm yağ örneklerinde p-anisidin değerleri yükselmiş ancak katkı ilave edilmiş örnekler için değerler önemli oranda daha düşük çıkmıştır. Çalışma sonunda, ısıl işlem ile birlikte ortaya çıkan aldehit miktarının p-anisidin değerini etkilediği belirtilmiştir.

Bir başka çalışmada ise (Wang ve arkadaşları, 2018) esansiyel kişniş yağı ayçiçeği yağına ilave edilmiş ve 24 günlük depolama süresi sonunda oksidasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Araştırmanın sonunda 1200 ppm oranında kişniş yağının, sentetik antioksidanlar kadar etkili olduğu tespit edilmiştir. Yeo ve arkadaşları (2011), sesamolün domuz yağında termal stabilite üzerindeki etkisini farklı sıcaklıklarda (90, 120, 150 ve 180°C) araştırmışlardır. Elde edilen verilere göre, 150°C sıcaklık değerinde en yüksek p-anisidin değeri tokoferol katkılı örneklerde, en düşük değer ise TBHQ katkılı örneklerde tespit edilmiştir. Bunun yanında sesamol BHA'ya göre daha iyi bir stabilite sağlamıştır. Yunan adaçayı ve geyik otu ekstraktının termal oksidasyona karşı etkisini inceleyen Kalantzakis ve Blekas (2006), ekstrakt ilave edilmiş sızma zeytinyağı, rafine zeytinyağı, ayçiçeği yağı ve bitkisel yağ karışımına 180°C'de 10 saat süreyle ısıl işlem uygulamıştır. Çalışma sonunda termal

oksidasyona karşı en iyi stabilite geyik otu ekstraktı ile elde edilmiştir. Yine benzer bir çalışmada İnanç ve Maskan (2014), karvakrol katkılı palm yağına kızartma işlemi uygulamışlardır. Isıl işlem öncesi yağ örneğinin p-anisidin değeri 2,85 olarak ölçülmüştür. Uygulanan 40 kızartma işlemi sonrası kontrol, BHT ve karvakrol katkılı örneklerde p-anisidin değerleri sırasıyla 11,8, 11,28 ve 7,19 olarak ölçülmüştür. Elde edilen veriler karvakrolün termal oksidasyona karşı oldukça etkili olduğunu göstermiştir.

4.4. Konjuge Dien ve Konjuge Trien Miktarı

Konjuge dien miktarı, yağlarda birincil oksidasyon ürünleri oluşumunun ifadesidir ve yağlardaki çift bağların konjugasyonundan kaynaklanmaktadır. Konjuge durumdaki yağ asitleri spektrofotometrik yöntemle 232 nm dalga boyunda tespit edilebilmektedir (Bhattacharya ve ark., 2008). Konjuge trien miktarı ise ısıl işlemin etkisiyle yağlarda ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu ifade eder ve spektrofotometrik yöntemle 270 nm dalga boyunda tespit edilebilmektedir (Tabar, 2015).

Çalışmada ısıl işlem etkisi altında kalmış yağ örneklerine ait konjuge dien miktarı değerleri Tablo 4.4. ve işlem sürecinde ortaya çıkan değişim ise Şekil 4.4.'de verilmiştir. Tüm yağ gruplarında uygulanan ısıl işlem sayısına bağlı olarak konjuge dien miktarlarında artış meydana gelmiş olup değerler arasındaki fark istatistiki açıdan anlamlıdır ($P < 0,05$). Bu durum literatür ile uyumludur (Lee ve ark., 2009; Tekin ve ark., 2009; Kurtulgan, 2012). Konjuge dien miktarında artma ısıl işlemin etkisi ile oksidasyon meydana geldiğini ve ortamda hidroperoksitlerin açığa çıktığını gösterir. Şekil 4.4. incelendiğinde, ısıl işlemler sonunda en düşük değer (%0,83) B grubunda, en yüksek değer ise (%1,46) K grubunda tespit edilmiştir. Bunun yanında, şerbetçiotu yağı eklenmiş örneklerin başlangıç konjuge dien değerleri (%0,45) diğer gruplara göre daha yüksektir. Yine ısıl işlemler sonunda S2 grubunda tespit edilen değer (%1,36), B (%0,83) ve S1 (%0,97) grubuna göre daha yüksektir. Bu durum ilave edilen şerbetçiotu yağının konsantrasyonu ve sahip olduğu konjuge dien değerinden (%1,31) kaynaklı olabilir. Literatür çalışmalarında konjuge dien

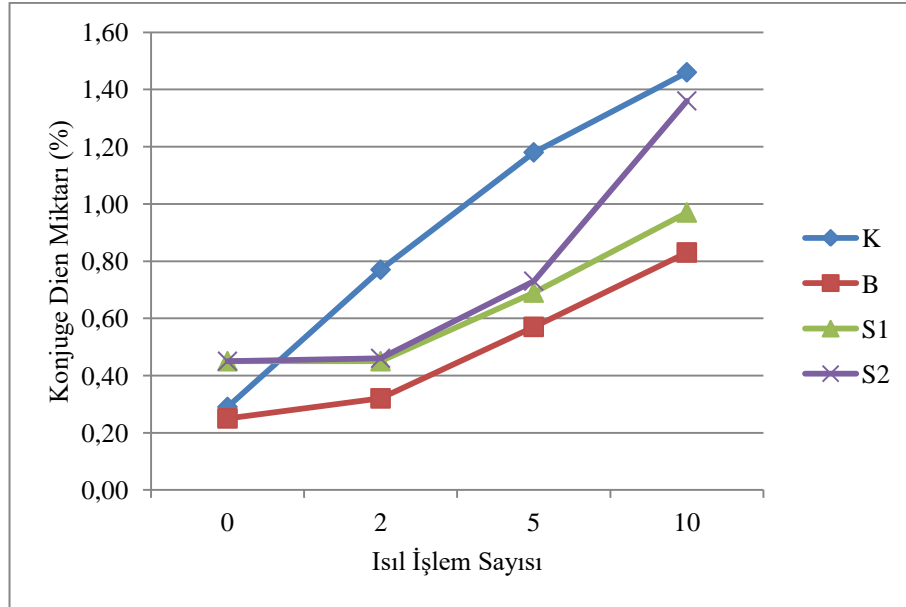
değerindeki değişim ile yağın çoklu doymamış yağ asidi profili ilişkilendirilmiştir. Tekin ve arkadaşları (2009) yapmış oldukları bir çalışmada fındık yağı, pirina yağı, üzüm çekirdeği yağı ve ayçiçeği yağına termal oksidasyona karşı stabilitelerini karşılaştırmak amacıyla 175°C sıcaklıkta 5 saat süreyle 5 gün boyunca ısı işlem uygulamışlardır. Çalışmada uygulanan ısı işlemler ile birlikte tüm örneklerin konjuge dien miktarları önemli oranda artmıştır. Isıl işlemler tamamlandığında en yüksek değer (%1,39) üzüm çekirdeği yağında tespit edilmiştir. Bu durum üzüm çekirdeği yağının sahip olduğu çoklu doymamış yağ asidi profili ile açıklanmıştır. Bu açıklama yapmış olduğumuz çalışma için de geçerli olabilir, çünkü ısı işlemler öncesi K grubunun çoklu doymamış yağ asidi oranı %63,79 olarak tespit edilmiştir. Bu çoklu doymamış yapı, konjuge dien miktarında (%1,46) etkili olabilir. Sonuç olarak, şerbetçiotu yağının en az BHT kadar örnekleri oksidasyon ve buna bağlı olarak meydana gelebilecek konjugasyona karşı koruduğu söylenebilir.

Tablo 4.4. Örneklerin konjuge dien miktarı (%) değerleri

Örnek Grubu	Isıl İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	0,29±0,03 ^{Bd}	0,77±0,02 ^{Ac}	1,18±0,07 ^{Ab}	1,46±0,04 ^{Aa}
B	0,25±0,00 ^{Bc}	0,32±0,03 ^{Cc}	0,57±0,09 ^{Bb}	0,83±0,03 ^{Da}
S1	0,45±0,04 ^{Ac}	0,45±0,01 ^{Bc}	0,69±0,06 ^{Bb}	0,97±0,02 ^{Ca}
S2	0,45±0,01 ^{Ac}	0,46±0,01 ^{Bc}	0,73±0,04 ^{Bb}	1,36±0,02 ^{Ba}

A-D: Sütun boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir (P<0,05).

a-d: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir (P<0,05).



Şekil 4.4. Örneklerin konjuge dien miktarı değişimi

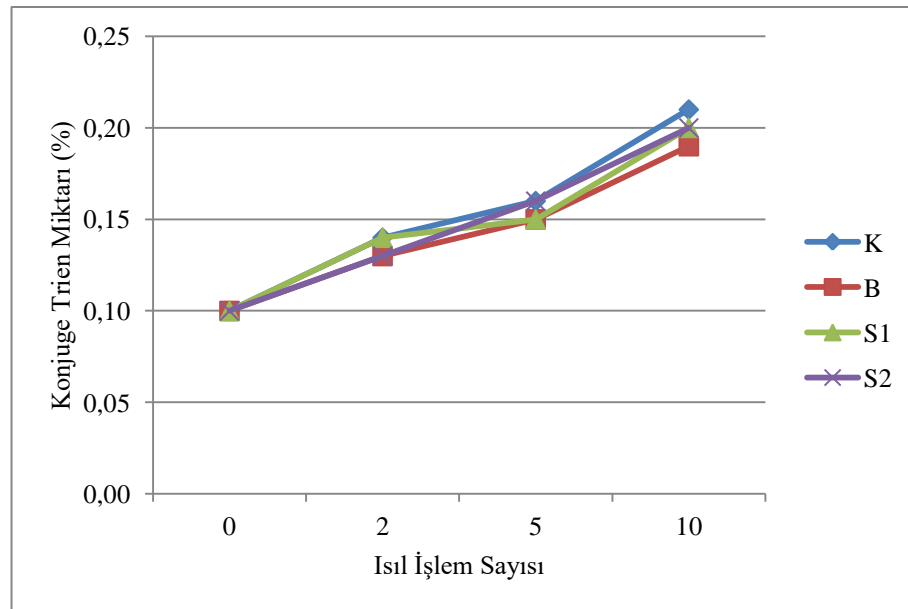
Tüm yağ örneklerine ait konjuge trien miktarı değerleri Tablo 4.5. ve bu değerlerde ortaya çıkan değişim Şekil 4.5.'de verilmiştir. Örnek grupları yanında, şerbetçiotu yağının konjuge trien değeri ise %0,08 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, örneklere ait bütün konjuge trien miktarlarında istatistiksel açıdan anlamlı bir artış meydana gelmiştir ($P < 0,05$). Bu değişim literatür ile uyumludur (Kurtulgan, 2012; İnanç ve Maskan, 2014). Bunun yanında, her ısıl işlem periyodunda örnek grupları birbiriyle kıyaslanacak olursa aralarında anlamlı bir fark olmadığı görülebilir ($P > 0,05$). Uygulanan 10 ısıl işlem sonunda, K grubuna ait konjuge trien değeri (%0,21) diğer gruplara göre biraz daha yüksektir. Yapılan çalışmada konjuge trien miktarlarında meydana gelen artış ile yağ örneklerinde aldehit ve keton gibi bileşiklerin açığa çıktığı yani duyuusal anlamda yapının değiştiği söylenebilir.

Tablo 4.5. Örneklerin konjuge trien miktarı (%) değerleri

Örnek Grubu	Isıl İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	0,10±0,00 ^{Ac}	0,14±0,00 ^{Ab}	0,16±0,01 ^{Ab}	0,21±0,02 ^{Aa}
B	0,10±0,00 ^{Ac}	0,13±0,00 ^{Abc}	0,15±0,01 ^{Ab}	0,19±0,02 ^{Aa}
S1	0,10±0,01 ^{Ac}	0,14±0,00 ^{Ab}	0,15±0,02 ^{Ab}	0,20±0,00 ^{Aa}
S2	0,10±0,00 ^{Ad}	0,13±0,00 ^{Ac}	0,16±0,01 ^{Ab}	0,20±0,00 ^{Aa}

A: Sütun boyunca harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemli değildir ($P>0,05$).

a-d: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir ($P<0,05$).



Şekil 4.5. Örneklerin konjuge trien miktarı değişimi

İnanç ve Maskan (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, karvakrol katkılı palm yağının ısıl işlem altında oksidatif stabilitesi incelenmiş ve elde ettiğimiz verilere benzer olarak konjuge dien değerleri, konjuge trien değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Literatürde bu durum, doymamış yağ asidi oranı yüksek ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağlarda linoleik asit konsantrasyonunun linolenik asit konsantrasyonundan daha yüksek olmasıyla açıklanmıştır (Abdulkarim ve ark., 2008; İnanç ve Maskan, 2014). Yapmış olduğumuz çalışma için bu açıklama geçerli olabilir, çünkü K grubu ayçiçeği yağının linoleik asit oranı %63,47 ve linolenik asit oranı ise %0,27 olarak tespit edilmiştir.

Zeytin meyvesi, yaprağı ve pirina ekstraktının ayçiçeği yağının kalite özellikleri üzerine etkisini inceleyen Kurtulgan (2012), ekstrakt ilave edilmiş yağ örneklerine 180°C sıcaklıkta 6 saatlik periyotlarda 3 gün boyunca kızartma işlemi uygulamıştır. Kızartma işlemi süresince ayçiçeği yağı örneklerinin sahip olduğu konjuge dien ve konjuge trien değerleri önemli oranda artış göstermiştir. Çalışmada en yüksek değerler ekstrakt içermeyen yağ örneklerinde tespit edilmiştir. Yine elde ettiğimiz verilere benzer olarak tüm örneklerde konjuge dien değerleri, konjuge trien değerlerinden daha yüksek çıkmıştır.

Yapılan benzer bir çalışmada Lee ve arkadaşları (2009), zeytin yaprağından elde ettikleri ekstraktı kızartma yağına ilave etmişler ve BHT katkılı yağ ile karşılaştırmışlardır. Yağların sahip olduğu konjuge dien değerleri, 180°C'de 48 saat uygulanan ısıl işlem ile birlikte önemli oranda artış göstermiştir. Çalışma sonunda, ekstrakt katkılı yağın konjuge dien değeri (1,15), BHT katkılı yağdan (1,24) daha düşük çıkmıştır.

4.5. Yağ Asidi Kompozisyonu

Yağlara uygulanan ısıl işlem ile birlikte yağ asidi kompozisyonu değişime uğramakta, lezzet ve besleme kalitesi olumsuz yönde etkilenmektedir. Isıl işlem etkisiyle yağ asitlerinde polimerizasyon, hidrolitik ve diğer kimyasal reaksiyonlar ile birlikte çift bağlarda değişim meydana gelmektedir (Romero ve ark., 2000; Liu ve ark., 2019). Bunun yanında yağ asidi kompozisyonu ısıl işlem sırasında ortaya çıkan oksidasyonun hızını etkilemektedir. Doymamışlık düzeyinin artması ile birlikte oksidasyon hızlanmaktadır. Uygulanan ısıl işlem ile birlikte doymuş yağ asidi miktarı artmakta doymamış yağ asidi miktarı ise azalmaktadır. Kısaca oksidasyon derecesi doymamış/doymuş yağ asidi oranını etkilemektedir (Al-Harbi ve Al-Kahtani, 1993; Marquez-Ruiz ve Dobarganes, 1996; Albi ve ark., 1997).

Çalışmamızda yağ örneklerine ait yağ asidi kompozisyonu Tablo 4.6.'da verilmiştir. Isıl işlem uygulanmamış K grubu örneğine ait kromatogram Şekil 4.6., B grubu örneğine ait kromatogram Şekil 4.7., S1 grubu örneğine ait kromatogram Şekil 4.8.

ve S2 grubu örneğine ait kromatogram ise Şekil 4.9.'da verilmiştir. Isıl işlem uygulanmamış K grubu örneğinin yağ asidi dağılımı incelenecek olursa hakim yağ asitleri sırasıyla linoleik asit (%63,47), oleik asit (%25,10), palmitik asit (%6) ve stearik asit (%3,62) olduğu görülebilir. Yağ asidi dağılımı bakımından elde edilen veriler literatür ile uyumludur (Kıralan, 2006; Uslu, 2014). Bunun yanında kullanılan şerbetçiotu yağının yağ asidi dağılımı, ayçiçeği yağına benzer olup hakim yağ asitleri sırasıyla linoleik asit (%55,43), oleik asit (%32,96), palmitik asit (%5,79) ve stearik asit (%3,95) olarak tespit edilmiştir. Örneklere ilave edilen şerbetçiotu yağının yağ asidi kompozisyonuna etki ettiği, stearik asit (%0,03) ve linolenik asit (%0,04) oranında artışa neden olduğu söylenebilir. Tablo 4.6. incelendiğinde, uygulanan ısıl işlemler ile ortaya çıkan oksidasyon örneklerin yağ asidi kompozisyonunu değiştirmiştir. Genel olarak, doymuş yapıda olan palmitik asit, stearik asit ve tekli doymamış yapıda olan oleik asit oranı artmıştır. Bunun yanında çoklu doymamış yapıdaki linoleik asit oranı ise azalmıştır. Bu durum literatürde verilen bilgiler ile uyumludur (Al-Harbi ve Al-Kahtani, 1993; Marquez-Ruiz ve Dobarganes, 1996; Albi ve ark., 1997; Kayahan, 2002). Isıl işlemler öncesi ve sonrası değerler dikkate alındığında, en fazla değişim K grubunda tespit edilmiştir.

Literatür incelendiğinde, çalışmamızda olduğu gibi ısıl işlem ile birlikte ortaya çıkan oksidasyonun yağ asidi kompozisyonuna etkisi farklı çalışmalarda görülmüştür. Fauziah ve arkadaşları (2002) yapmış oldukları bir çalışmada, palm olein ve ayçiçeği yağı kullanarak 180°C'de belirli aralıklarla günde 8 saat olmak üzere 5 gün boyunca patates kızartmışlardır. Uygulanan kızartma işlemi ile birlikte örneklerin yağ asidi kompozisyonu değişmiştir. Özellikle linoleik asit oranında önemli düzeyde azalma tespit edilmiştir. Kızartma öncesi palm olein ve ayçiçeği yağında sırasıyla %11,9 ve %5,5 düzeyinde bulunan linoleik asit oranı, ısıl işlem ile birlikte azalarak %10,4 ve %2,8 düzeyine inmiştir.

Yağda kızartma işleminin bazı bitkisel sıvı yağların yağ asidi bileşimleri üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada riviera zeytinyağı, ayçiçeği yağı, soya yağı, fındık yağı ve mısırözü yağı kullanılarak 175°C'de kızartma işlemi uygulanmıştır. Tüm yağ çeşitlerinin ortalamaları dikkate alındığında, kızartma işlemi ile birlikte palmitik asit

oranı önemli düzeyde artmış ve linoleik asit oranı ise önemli düzeyde azalmıştır. Bunun yanında toplam doymuş, toplam çoklu doymamış ve toplam doymamış yağ asidi oranları önemli ölçüde değişmiştir (Okur, 2008).

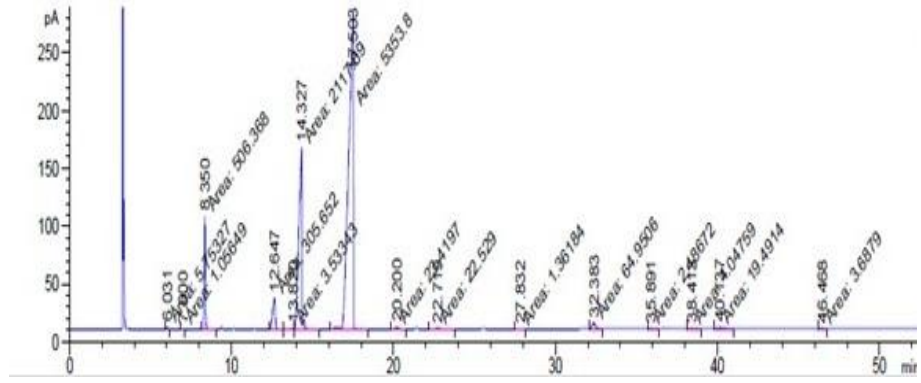
Kızartma tekerrür sayısının farklı bitkisel yağların fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini inceleyen Uslu (2014), farklı kızartma materyalleri kullanarak 180°C’de 12 kez kızartma işlemi uygulamıştır. Kızartma işlemi öncesi, ayçiçeği yağının hakim yağ asitlerini sırasıyla oleik asit (%25,61), linoleik asit (%62,45), palmitik asit (%5,62) ve stearik asit (%4,26) olarak tespit etmiştir. Uygulanan kızartma işlemi ile birlikte oleik ve palmitik asit oranı önemli düzeyde artmış, linoleik ve linolenik asit oranı ise azalmıştır.

Yapılan benzer bir çalışmada Che Man ve Wan Hussin (1998), 180°C’de belirli aralıklarla günde 5 saat süreyle 5 gün boyunca palm ve hindistan cevizi yağlarında kızartma işlemi uygulamışlardır. Uygulanan kızartma işlemi ile birlikte palmitik asit ve stearik asit oranında önemli düzeyde artış tespit edilmiş ancak oleik asit oranında değişim önemsiz bulunmuştur. Bunun yanında linoleik asit oranı her iki yağda da azalmıştır.

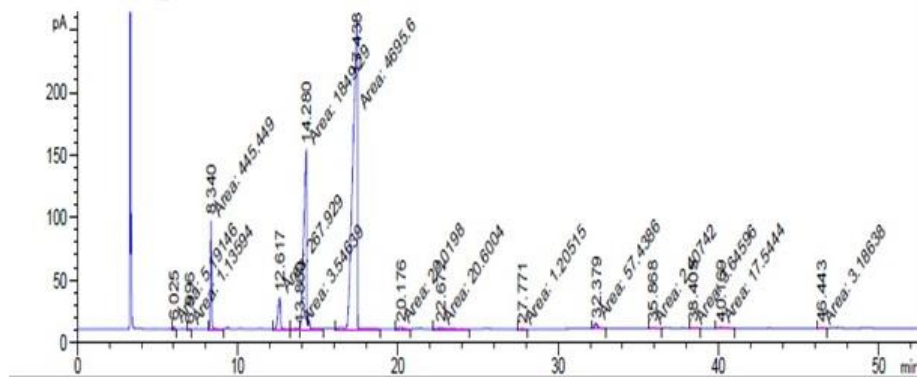
Tablo 4.6. Örneklerin yağ asidi kompozisyonu (%)

Yağ Asidi	K				B				S1				S2			
	0	2	5	10	0	2	5	10	0	2	5	10	0	2	5	10
C14:0	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07
C14:1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
C16:0	6,00	5,95	6,10	6,17	6,02	6,04	6,10	6,11	5,96	5,99	6,06	6,14	6,04	6,03	6,16	6,08
C16:1	0,04	0,05	0,05	0,07	0,05	0,04	0,07	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,05	0,09
C18:0	3,62	3,65	3,67	3,71	3,62	3,64	3,67	3,69	3,65	3,65	3,67	3,71	3,65	3,66	3,66	3,71
C18:1	25,10	25,17	25,30	25,47	25,01	25,13	25,23	25,38	25,10	25,20	25,27	25,45	25,16	25,19	25,29	25,45
C18:2	63,47	63,33	63,09	62,73	63,50	63,34	63,08	62,94	63,40	63,24	63,08	62,76	63,26	63,18	63,00	62,76
C18:3	0,27	0,29	0,28	0,29	0,28	0,28	0,30	0,27	0,31	0,31	0,30	0,32	0,31	0,34	0,31	0,33
C20:0	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,29
C20:1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
C20:4	0,05	0,05	0,05	0,08	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,06	0,06	0,07	0,05	0,08	0,07	0,08
C22:0	0,77	0,79	0,77	0,78	0,78	0,78	0,78	0,79	0,78	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,75	0,79
C22:1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
C24:0	0,23	0,24	0,23	0,23	0,24	0,25	0,24	0,23	0,24	0,24	0,23	0,24	0,23	0,22	0,25	0,23
C24:1	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05

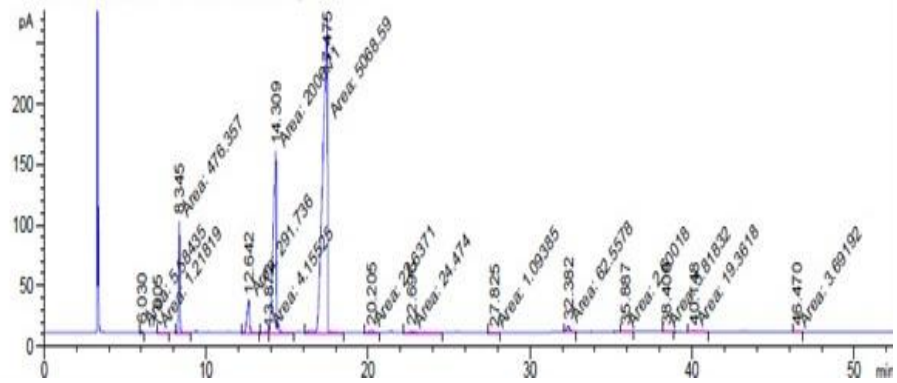
C14:0, Miristik Asit; C14:1, Miristoleik Asit; C16:0, Palmitik Asit; C16:1, Palmitoleik Asit; C18:0, Stearik Asit; C18:1, Oleik Asit; C18:2, Linoleik Asit; C18:3, Linolenik Asit; C20:0, Araşidik Asit; C20:1, Eikosenoik Asit; C20:4, Araşidonik Asit; C22:0, Behenik Asit; C22:1, Erusik Asit; C24:0, Lignoserik Asit; C24:1, Nervonik Asit



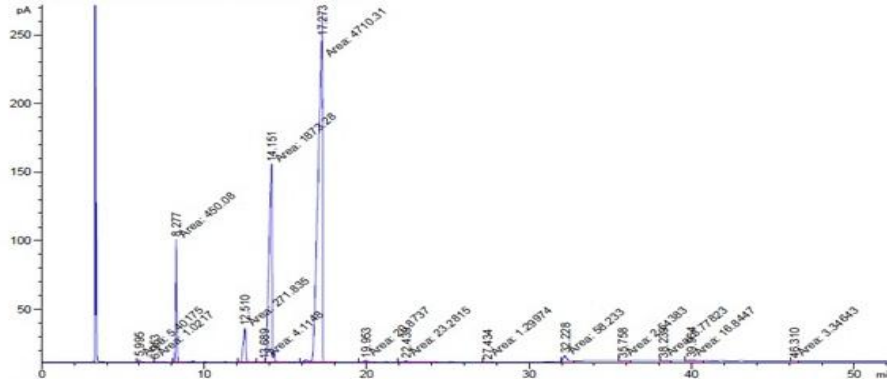
Şekil 4.6. K grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı



Şekil 4.7. B grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı



Şekil 4.8. S1 grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı



Şekil 4.9. S2 grubu örneğine ait yağ asidi kromatogramı

4.6. İndüksiyon Zamanları

Ransimat testi, yağ ve yağlı gıdalarda oksidatif stabiliteyi ölçmek ve raf ömrünü tahmin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Çalışmamızda, Hadorn ve Zurcher (1974) tarafından geliştirilen bu test kullanılarak yağ örneklerinin oksidatif stabilitesi belirlenmiştir. Ransimat testinde, kapalı bir tüp içerisine yerleştirilen yağ örneğine oksidasyonu hızlandırmak için yüksek sıcaklık uygulanır. İşlem sırasında örnekte bulunan asetik asit ve formik asit gibi uçucu bileşiklerin oksidasyon ürünleri, hava akımı yardımıyla saf su dolu bir kaba taşınır. Oksidasyon başladığında suyun iletkenliğinde değişiklik meydana gelir ve iletkenliği ölçülür, sonrasında oksidasyonun başlangıç zamanı kaydedilir. Test edilen örneğin oksidatif stabilitesi, indüksiyon süresi olarak kaydedilen iletkenlik değerindeki değişimin başlama zamanı ile ilgilidir (Bär ve ark., 2018).

Yağ örneklerine ait indüksiyon zamanları Tablo 4.7. ve ısıl işlem etkisiyle ortaya çıkan değişim ise Şekil 4.10.'da verilmiştir. Isıl işlemler öncesi en yüksek indüksiyon zamanı B grubu (5,10 saat) ve S2 grubunda (5,06 saat) tespit edilmiştir. K grubunun indüksiyon zamanı (4,32 saat) diğer yağ gruplarına göre oldukça düşük olup fark istatistiki açıdan anlamlıdır ($P < 0,05$). Yoon ve Kim (1994), tokoferol gibi antioksidatif etkiye sahip bileşikler yapılarında içeren bitkisel yağların indüksiyon zamanlarının daha uzun olduğunu bildirmiştir. Çalışmamızda S2 grubu yağların daha uzun bir indüksiyon zamanına sahip olması şerbetçiotunun içermiş olduğu α -tokoferol, lupulon türevleri ve humulon ile ilişkili olabilir (Tagasgira ve ark., 1995).

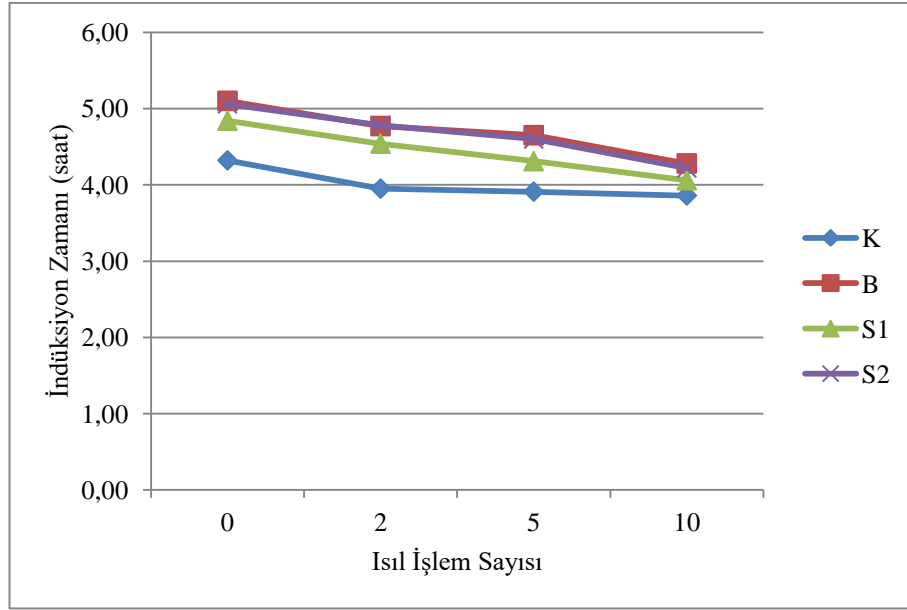
Bunun yanında Şekil 4.10. incelendiğinde ısı işlem sayısının artmasıyla birlikte tüm yağ gruplarının sahip olduğu indüksiyon zamanları istatistiki açıdan anlamlı olarak azalmıştır ($P<0,05$). Bu durum literatür ile uyumludur (Marmesat ve ark., 2005; Angelo ve Jorge, 2008). İndüksiyon zamanlarında azalma, termooksidasyona tabi tutulan yağ örneklerinde stabilitenin ısı işlem etkisiyle azaldığını gösterir. Çalışma süresince B ve S2 grubu örneklerine ait indüksiyon zamanlarının birbirine yakın olduğu görülebilir. Isıl işlemler sonrası B grubunun sahip olduğu indüksiyon zamanı 4,28 saat ve S2 grubunun sahip olduğu indüksiyon zamanı ise 4,22 saat olarak tespit edilmiştir. Yine en düşük indüksiyon zamanı 3,86 saat ile K grubunda gözlenmiştir. Uygulanan 10 ısı işlem sonrası K grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği Şekil 4.11., B grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği Şekil 4.12., S1 grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği Şekil 4.13. ve S2 grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği ise Şekil 4.14.'de verilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen değerler, ayçiçeği yağına ilave edilen 2400 ppm oranında şerbetçiotu yağının en az BHT kadar etkili olduğunu yani ısı işleminden kaynaklı oksidasyona karşı stabilite kazandırdığını göstermiştir.

Tablo 4.7. Örneklerin indüksiyon zamanları (saat)

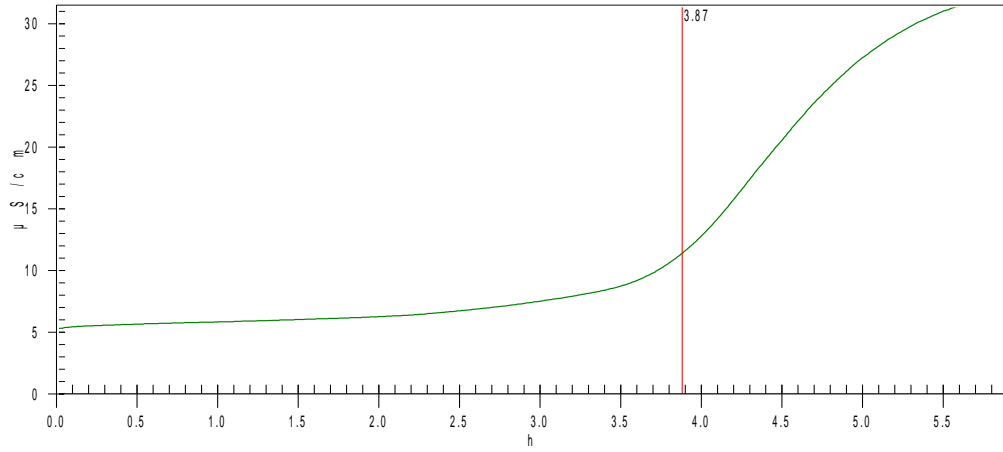
Örnek Grubu	Isıl İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	4,32±0,01 ^{Ca}	3,95±0,01 ^{Cb}	3,91±0,01 ^{Db}	3,86±0,02 ^{Dc}
B	5,10±0,02 ^{Aa}	4,77±0,01 ^{Ab}	4,65±0,01 ^{Ac}	4,28±0,01 ^{Ad}
S1	4,84±0,02 ^{Ba}	4,54±0,01 ^{Bb}	4,31±0,01 ^{Cc}	4,06±0,01 ^{Cd}
S2	5,06±0,01 ^{Aa}	4,78±0,01 ^{Ab}	4,60±0,02 ^{Bc}	4,22±0,01 ^{Bd}

A-D: Sütun boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir ($P<0,05$).

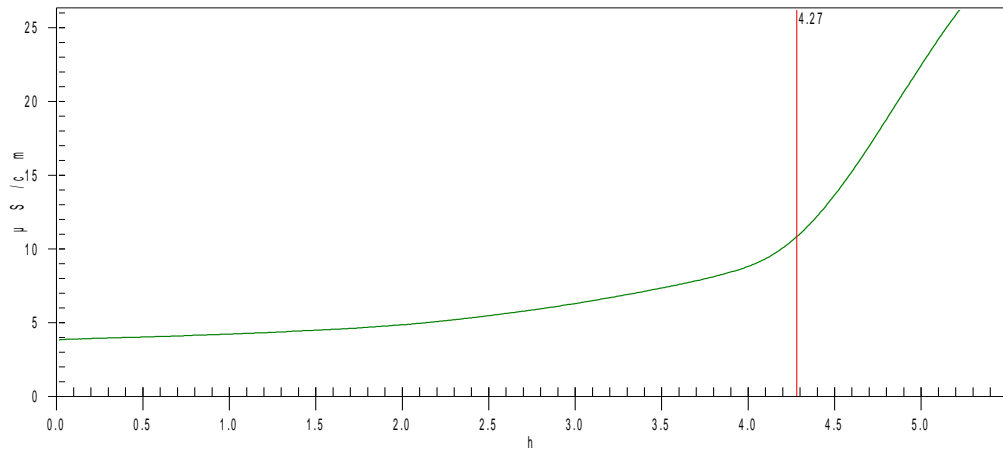
a-d: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir ($P<0,05$).



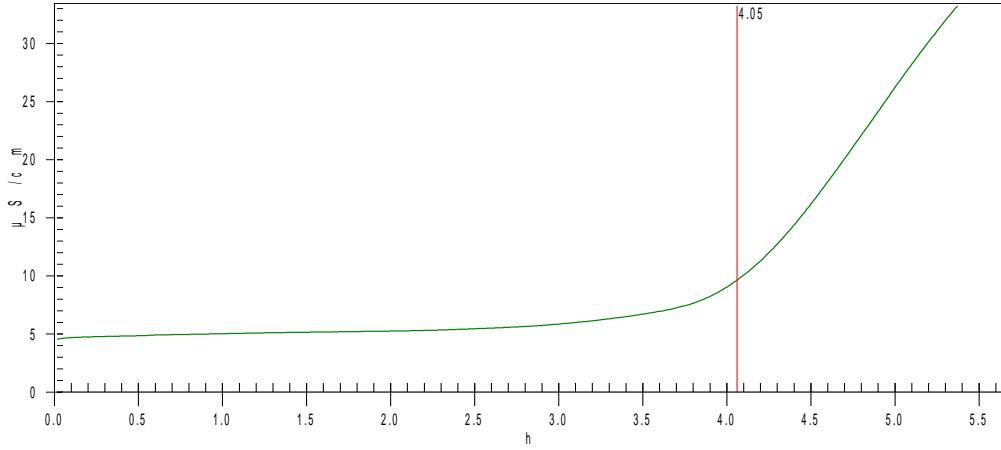
Şekil 4.10. Örneklerin indüksiyon zamanı değişimi



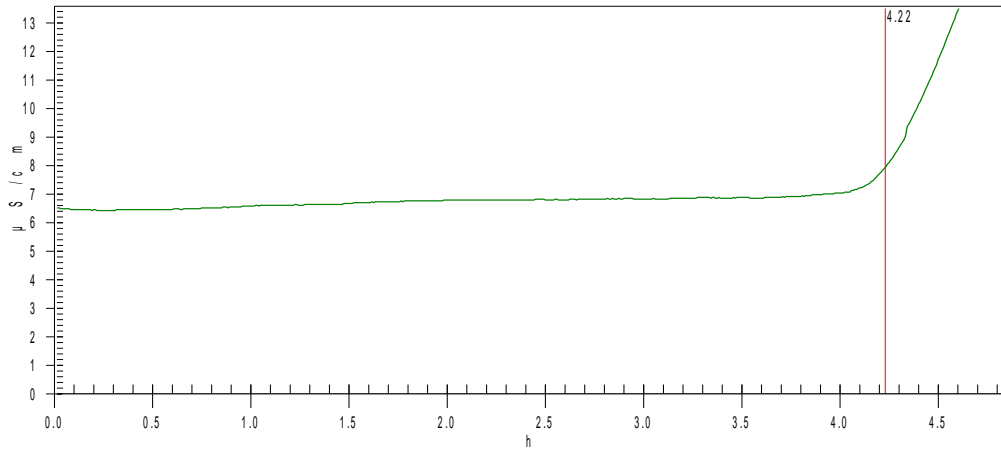
Şekil 4.11. K grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği



Şekil 4.12. B grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği



Şekil 4.13. S1 grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği



Şekil 4.14. S2 grubu örneğine ait indüksiyon periyodu grafiği

Literatür incelendiğinde yapmış olduğumuz çalışmaya benzer olarak, katkılama yapılan bitkisel yağların ransimat testi ile oksidasyona karşı stabiliteleri incelenmiştir. Horuz ve Maskan (2015) yapmış oldukları bir çalışmada kurkumin, sinnamaldehit, timol ve karvakrol ilave edilmiş mısır ve palm yağlarının ısı işlem altında (150-180°C) oksidasyona karşı stabilitelerini ransimat testi ile incelemiştir. Çalışma sonunda en etkili bileşenin karvakrol olduğunu tespit etmişlerdir. Farklı bir çalışmada ise zeytinlerin işlenmesi sonucu arta kalan kekten etanol ile ekstrakt elde edilmiş ve farklı konsantrasyonlarda (200, 400 ve 600 ppm) ayçiçeği yağına ilave edilmiştir. Uygulanan ısı işlem sonrası kontrol örneğinde indüksiyon zamanı 8 saat olmasına karşın 200, 400 ve 600 ppm ekstrakt içeren örneklerde ise sırasıyla 12,5, 17,8 ve 25,5 saat olarak tespit edilmiştir (Abd-ElGhany ve ark., 2010).

Marmesat ve arkadaşları (2005) yapmış oldukları bir çalışmada, ayçiçeği yağı ve palm olein yağını ısıtma işlemi altında oksidasyona maruz bırakmışlar ve oksidatif stabilitelerini incelemişlerdir. İşlem öncesi ayçiçeği yağı ve palm olein yağının 120°C'de indüksiyon süreleri sırasıyla 15,3 ve 12,6 saat olarak tespit edilmiştir. Uygulanan ısıtma işlemi ile birlikte indüksiyon süreleri önemli oranda azalmış, çalışma sonunda 12,9 ve 4,4 saat düzeyine inmiştir.

Kişniş ekstraktı ve askorbil palmitat ilave edilmiş ayçiçeği yağının oksidasyona karşı stabilitesini inceleyen Angelo ve Jorge (2008), yağ örneklerine 30 saat boyunca 180°C'de ısıtma işlemi uygulamışlardır. Çalışmada ısıtma işlemi ile birlikte tüm örneklerin indüksiyon zamanları önemli oranda azalmış, süre sonunda en düşük indüksiyon zamanı (0,50 saat) katkı ilave edilmemiş ayçiçeği yağında gözlenirken en uzun indüksiyon zamanı (4,22 saat) kişniş ekstraktı ve askorbil palmitat karışımını içeren ayçiçeği yağında tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada, şerbetçiotu yağının etkisine benzer olarak, ilave edilen katkı maddeleri yağın oksidasyona karşı stabilitesini artırmıştır.

Yapılan benzer bir çalışmada Lafka ve arkadaşları (2011), zeytinyağı fabrikası yan ürünlerinden elde ettikleri ekstraktları, zeytinyağı ve ayçiçeği yağı içerisine ilave ederek oksidasyona karşı stabilitelerini ransimat cihazında incelemişlerdir. Çalışmada karasu ekstraktının ayçiçeği yağında BHT, askorbil palmitat ve vitamin E'den daha etkili bir antioksidan olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durumu ekstraktın içerdiği kateşin, luteolin, hidroksitirozol, kafeik asit ve oleuropein gibi fenolik bileşiklerden kaynakladığını açıklamışlardır. Karasu ekstraktına benzer şekilde, şerbetçiotu yapısında fenolik asitleri (ferulik asit, kafeik asit, klorojenik asit) ve flavonoidleri (8-prenilnaringenin, 6-prenilnaringenin, 8-geranilnaringenin, 6,8-diprenilnaringenin, ksantohumol, ıksantohumol) içermektedir (Çevik, 2014). Çalışmamızda şerbetçiotu yağı eklenmiş örneklerin, eklenmemiş örneklere göre daha uzun bir indüksiyon zamanına sahip olması bu fenolik bileşiklerden kaynaklanabilir.

Yang ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada, biberiye ekstraktı ilave edilmiş yağ örnekleri ile BHA ve BHT ilave edilmiş yağ örneklerinin oksidatif

stabilitesi, ransimat cihazı (120°C’de 20 L/saat akış hızı) ve schaal etüv testi (62°C, 24 gün) ile incelenmiştir. Çalışma sonunda biberiye ekstraktı ilave edilmiş örneklerin oksidatif stabilitesi, antioksidan ilave edilmemiş ve sentetik antioksidan ilave edilmiş örneklerden önemli oranda daha yüksek çıkmıştır. Bu durum biberiye ekstraktının doğal antioksidan olarak gıdalarda kullanılabilceğini göstermiştir.

4.7. DPPH Radikalini Yakalama Gücü ile Antioksidan Aktivite Değişimi

Elektron transferine dayalı, hızlı ve basit olan DPPH radikalini yakalama gücü testi mor renkli DPPH radikalinin antioksidanlar tarafından indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Genellikle gıdaların serbest radikal giderici etkisinin tespit edildiği bu yöntemde radikal yakalama kapasitesi, 515-528 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmektedir (Magalhaes ve ark., 2008; Albayrak ve ark., 2010).

Çalışmada BHT ve farklı oranlarda şerbetçiotu yağı ilave edilmiş ayçiçeği yağı örneklerine ait DPPH radikalini yakalama gücü ile antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.8. ve bu değerlerde ortaya çıkan değişim ise Şekil 4.15.’de verilmiştir. Isıl işlemler öncesi en yüksek antioksidan aktiviteyi B grubu (%53,44) ve ardından S2 grubu (%48,83) göstermiştir. Şekil 4.15. incelendiğinde ısıl işlem sayısının artmasıyla birlikte tüm yağ gruplarının sahip olduğu yüzde antioksidan aktivite değerleri istatistiki açıdan anlamlı olarak azalmıştır ($P < 0,05$). Ortaya çıkan değişim literatür ile uyumludur (Kurtulgan, 2012; Farahmandfar ve ark., 2018). Uygulanan 5 ısıl işlem sonrası en yüksek antioksidan aktiviteyi yine B grubu (%41,28) ve S2 grubu (%40,64) göstermiştir. Bu durum şerbetçiotu yağının en az BHT kadar ayçiçeği yağının antioksidatif kapasitesini artırmış olabileceğini gösterir. Literatür incelendiğinde antioksidatif kapasitede ortaya çıkan artış, katkı olarak kullanılan bitkisel materyalin yapısında yer alan bileşenlerin serbest radikal temizleme kapasiteleri ile ilişkilendirilmiştir (Kurtulgan, 2012; Farahmandfar ve ark., 2018). Şerbetçiotunun içermiş olduğu lupulon türevleri ve humulon potansiyel yakalayıcı ve lipid peroksidaz inhibitörüdür (Tagasgira ve ark., 1995). Çalışmamızda antioksidatif artış bu bileşiklerden kaynaklı olabilir. Bunun yanında şerbetçiotu yağının

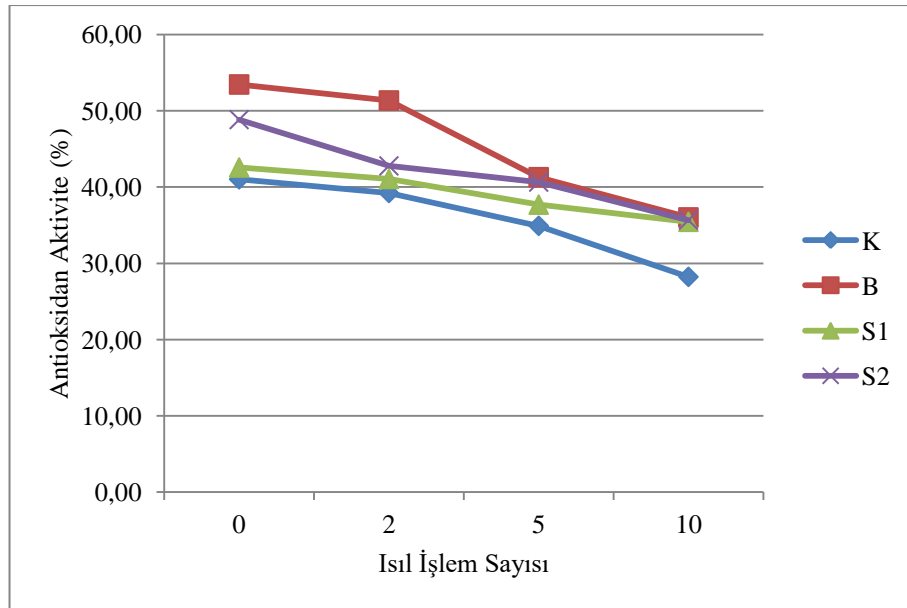
antioksidan aktivite değeri %50,16 olarak tespit edilmiştir. Uygulanan ısı işlemler sonrası BHT ve şerbetçiotu yağı eklenmiş örneklerin yüzde antioksidan aktivite değerleri birbirine yakın çıkmış ve en düşük değer K grubu (%28,22) ayçiçeği yağında gözlenmiştir.

Tablo 4.8. Örneklerin DPPH radikalini yakalama gücü ile antioksidan aktivite (%) değerleri

Örnek Grubu	Isıl İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	41,01±1,12 ^{Ca}	39,22±2,00 ^{Ca}	34,91±0,69 ^{Cb}	28,22±1,98 ^{Bc}
B	53,44±1,01 ^{Aa}	51,34±1,25 ^{Ab}	41,28±0,87 ^{Ac}	36,01±0,36 ^{Ad}
S1	42,56±1,93 ^{Ca}	41,05±1,58 ^{BCa}	37,69±2,78 ^{Bb}	35,44±1,59 ^{Ab}
S2	48,83±2,72 ^{Ba}	42,77±2,38 ^{Bb}	40,64±1,76 ^{Ab}	35,66±0,98 ^{Ac}

A-C: Sütun boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir (P<0,05).

a-d: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiki açıdan önemlidir (P<0,05).



Şekil 4.15. Örneklerin DPPH radikalini yakalama gücü ile antioksidan aktivite değişimi

Farahmandfar ve arkadaşları (2018) yapmış oldukları benzer bir çalışmada, ayçiçeği yağının stabilitesini artırmak amacıyla farklı konsantrasyonlarda limonotu (*Lippia citriodora*) esansiyel yağı kullanmışlardır. Çalışmada ilave edilen esansiyel yağ ve sentetik antioksidan BHT karşılaştırılmıştır. Uygulama sürecinde esansiyel yağ konsantrasyonu arttıkça ayçiçeği yağının antioksidatif kapasitesi de artış göstermiştir.

Esansiyel yağ içeren örneklerin inhibisyon değerlerinin BHT içeren örneklerden önemli oranda yüksek olması, limonotu yağının yapısında yer alan bileşenlerin serbest radikalleri temizleme kapasitesi ile açıklanmıştır.

Zeytin meyvesi, yaprağı ve pirina ekstraktlarını ayçiçeği yağına ilave eden Kurtulgan (2012), yağ örneklerine 180°C sıcaklıkta 6 saatlik periyotlarda 3 gün boyunca kızartma işlemi uygulamıştır. Çalışmada 200 ppm oranında ekstrakt ilave edilen örneklerin kızartma işlemi öncesi ve sonrası radikal yakalama gücü değerleri karşılaştırılmıştır. Kızartma işlemi öncesi yağ örneklerinin sahip olduğu değerler, uygulanan ısı işlem ile birlikte önemli oranda azalmıştır. Ortaya çıkan değişim yapmış olduğumuz çalışma ile benzerlik göstermektedir. Elde edilen verilere göre en yüksek aktiviteyi zeytin meyvesi ekstraktı içeren örnek grubu göstermiştir. Bu durum zeytin meyvesinde bulunan polifenollerin serbest radikal giderme aktivitesine sahip olması ile açıklanmıştır.

Chang ve arkadaşları (2016) yapmış oldukları bir çalışmada ise rezene esansiyel yağı, metanol ve etanol ekstraktlarının zeytinyağında antioksidatif etkilerini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında farklı konsantrasyonlarda (50, 100, 150, 200 ve 250 µg/mL) esansiyel yağ ve ekstraktın antioksidatif kapasitesi sentetik antioksidanlar ile karşılaştırılmıştır. Artan konsantrasyona bağlı olarak antioksidatif kapasite önemli oranda artmıştır. Çalışma sonunda rezene esansiyel yağı, BHA'dan daha fazla BHT'den ise daha az antioksidatif aktivite sergilemiştir.

4.8. β-karoten Ağartma Testi ile Antioksidan Aktivite Değişimi

Bu yöntemde, emülsiyon içerisinde bulunan linoleik asidin oksidasyona uğraması sonucu ortamda radikaller oluşur. Ortaya çıkan radikaller β-karotenin sarı renginin açılmasına neden olur. Ortamda bulunan antioksidan miktarına bağlı olarak renkte meydana gelen açılma azalmaktadır. Renkte açılma oranı 470 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak ölçülmekte ve bu oran kullanılarak antioksidan aktivite miktarı belirlenmektedir (Kulisic ve ark., 2004).

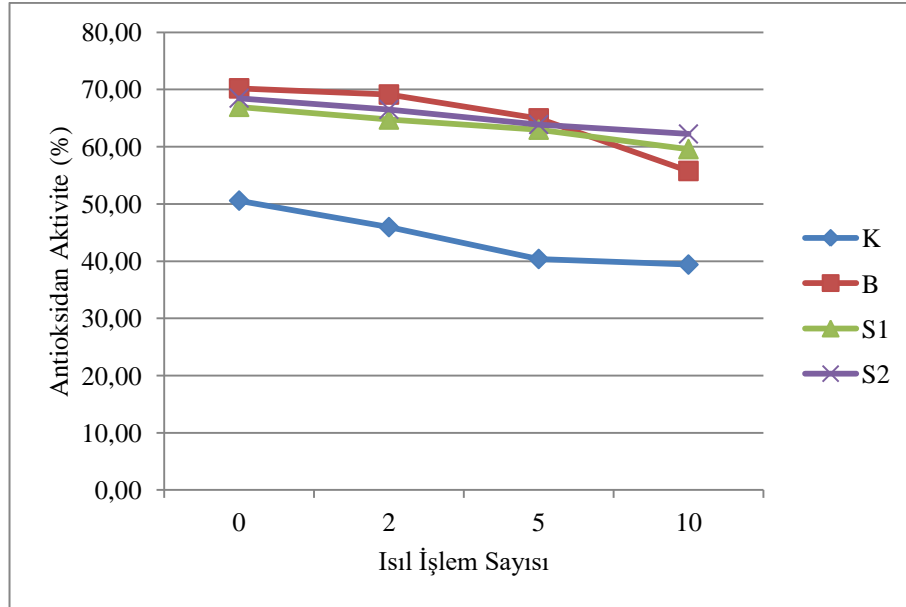
Çalışmada yağ örneklerine ait β -karoten ağartma testi ile antioksidan aktivite değerleri Tablo 4.9. ve ısıtma işlemiyle ortaya çıkan değişim ise Şekil 4.16.'da verilmiştir. Isıtma işlemleri öncesi en yüksek antioksidan aktivite değeri B grubunda (%70,19) tespit edilmiştir. S1 grubu (%66,97) ve S2 grubunun (%68,48) antioksidan aktivite değerleri birbirine yakın olup K grubundan (%50,57) daha yüksektir. Bu durum ilave edilen şerbetçiotu yağının antioksidan aktivite değeri (%71,47) ile ilişkilidir. Şekil 4.16. incelendiğinde uygulanan ısıtma işlemleri ile birlikte tüm örneklerin sahip olduğu antioksidan aktivite değerleri azalmıştır ($P<0,05$). Ortaya çıkan değişim literatür ile uyumludur. Uygulanan işlemler süresince B grubu ve S2 grubu örneklerin değerleri birbirine yakın çıkmış olsa da çalışma sonunda en yüksek antioksidan aktiviteyi S2 grubu (%62,22) göstermiştir. Bunun yanında en düşük antioksidan aktivite değeri ise K grubunda (%39,39) gözlenmiştir. Sonuç olarak, ısıtma işlemi ile ortaya çıkan oksidasyona karşı en iyi stabiliteyi, 2400 ppm oranında şerbetçiotu yağı katkılı örnek grubu sergilemiştir.

Tablo 4.9. Örneklerin β -karoten ağartma testi ile antioksidan aktivite (%) değerleri

Örnek Grubu	Isıtma İşlem Sayısı			
	0	2	5	10
K	50,57±1,59 ^{Ca}	45,94±1,99 ^{Cb}	40,37±0,62 ^{Cc}	39,39±2,41 ^{Cc}
B	70,19±1,85 ^{Aa}	69,11±0,84 ^{Aa}	64,94±0,43 ^{Ab}	55,75±0,85 ^{Bc}
S1	66,97±1,75 ^{Ba}	64,75±2,16 ^{Bab}	62,98±0,97 ^{Bb}	59,58±1,19 ^{Ac}
S2	68,48±0,64 ^{ABa}	66,51±0,06 ^{ABb}	63,87±0,22 ^{ABc}	62,22±0,26 ^{Ad}

A-C: Sütun boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($P<0,05$).

a-d: Satır boyunca farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($P<0,05$).



Şekil 4.16. Örneklerin β -karoten ağartma testi ile antioksidan aktivite değişimi

Zhang ve arkadaşları (2006) yapmış oldukları benzer bir çalışmada, maydanoz esansiyel yağının antioksidan aktivitesi ve içerdiği antioksidan maddeleri incelemiştir. Bu kapsamda β -karoten ağartma testi kullanılarak maydanoz yağının antioksidan aktivitesi α -tokoferol ve BHT ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere göre maydanoz yağı önemli düzeyde antioksidatif kapasiteye sahiptir, ancak α -tokoferol ve BHT kadar etkili değildir. Maydanoz yağında tespit edilen miristin ve apiol gibi bileşiklerin antioksidan aktivitede etkili olduğu belirtilmiştir.

Tohma (2013) yapmış olduğu bir çalışmada, biberiye uçucu yağının etanol ve metanol ekstraktının antioksidan aktivitesini α -tokoferol ve BHT ile karşılaştırmıştır. Çalışma sonunda ekstraktların sahip olduğu antioksidan aktivite değerleri α -tokoferol ve BHT'ye yakın ancak biberiye uçucu yağının sahip olduğu değerler ise daha düşük çıkmıştır. Bunun yanında tüm örneklerde konsantrasyon miktarının artmasıyla birlikte antioksidan aktivite değerlerinin önemli oranda arttığı görülmüştür. Konsantrasyon artışına bağlı olarak ortaya çıkan bu değişim yapmış olduğumuz çalışmada gözlenmiştir. Tablo 4.9. incelenecek olursa ilave edilen şerbetçiotu yağı miktarına bağlı olarak antioksidan aktivite değerlerinin arttığı görülebilir.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, ayçiçeği yağının termal oksidatif stabilitesi üzerine şerbetçiotu yağının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ayçiçeği yağı örneklerine 100 ppm BHT, 1200 ppm ve 2400 ppm şerbetçiotu yağı ilave edilmiştir. Yağ örneklerine 180°C’de 5 dakika olmak üzere 10 defa ısıl işlem uygulanmıştır. Uygulanan ısıl işlemler sonrası örneklerde ortaya çıkan oksidasyon düzeyini tespit etmek amacıyla serbest yağ asidi miktarı, peroksit sayısı, p-anisidin değeri, konjuge dien miktarı ve konjuge trien miktarı incelenmiştir. Örneklerin oksidatif stabilitesini belirlemek için antioksidan aktivite analizleri ile birlikte ransimat testi uygulanmıştır. Bunlara ilave olarak, yüksek sıcaklık ile ortaya çıkan oksidasyonun yağ asidi dağılımı üzerine etkisini belirlemek için örneklerin yağ asidi kompozisyonundaki değişim gaz kromatografisi ile incelenmiştir.

Çalışma sonunda elde edilen verilere göre;

- Ayçiçeği yağı örneklerinin serbest yağ asidi miktarı, uygulanan ilk 2 ısıl işlemde değişmemiş ancak sonraki ısıl işlemler ile birlikte artmıştır. Isıl işlemler tamamlandığında en az asitlik artışı şerbetçiotu yağı ilave edilmiş S1 (%0,189) ve S2 (%0,176) grubu örneklerde tespit edilmiştir. Çalışmada ilave edilen BHT’nin ayçiçeği yağının asitlik artışı üzerinde bir etkisi olmamasına karşın 2400 ppm oranında ilave edilen şerbetçiotu yağı ise asitlik artışına önemli oranda engel olmuştur.
- Tüm örnek gruplarında uygulanan ısıl işlemler ile birlikte peroksit değerleri azalmış ve 2,84 meq O₂/kg ile 6,20 meq O₂/kg arasında değişim göstermiştir. Bu durum ısıl işlem sürecinde peroksit oluşum hızının parçalanma hızından

daha düşük olması ve uygulanan yüksek sıcaklığın etkisiyle oksijenin çözünürlüğünün azalması ile açıklanabilir.

- Ayçiçeği yağı örneklerinin p-anisidin değerleri uygulanan ısıl işlemler ile birlikte istatistiki açıdan anlamlı bir şekilde artmıştır ($P < 0,05$). Çalışma sonunda en yüksek değerler K (82,10) ve S1 (74,96) grubunda, en düşük değerler ise B (70,39) ve S2 (70,60) grubunda tespit edilmiştir. Bu veriler ile 2400 ppm oranında kullanılan şerbetçiotu yağının en az BHT kadar etkili olduğu ve katkılama yapılan örneğin daha az düzeyde oksidasyona maruz kaldığı söylenebilir.
- Tüm yağ gruplarında uygulanan ısıl işlem sayısına bağlı olarak konjuge dien miktarlarında artış meydana gelmiştir. Ortaya çıkan bu değişim ısıl işlemin etkisi ile oksidasyon meydana geldiğini ve ortamda hidroperoksitlerin açığa çıktığını gösterir. Çalışma sonunda en düşük değer (%0,83) B grubunda, en yüksek değer ise (%1,46) K grubunda tespit edilmiştir.
- Aldehit ve keton gibi bileşiklerin oluştuğunu gösteren konjuge trien miktarı uygulanan ısıl işlemlerin etkisiyle artış göstermiştir. Yağ örneklerinin sahip olduğu değerler birbirine yakın çıkmış olsa da 10 ısıl işlem sonunda K grubuna ait konjuge trien değeri (%0,21) diğer gruplara göre biraz daha yüksektir.
- Çalışmamızda ısıl işlemler ile birlikte ortaya çıkan oksidasyon örneklerin yağ asidi kompozisyonunu değiştirmiştir. Özellikle palmitik asit, stearik asit ve oleik asit oranı belirgin bir şekilde artmıştır. Bunun yanında linoleik asit oranı ise azalmıştır. Örneklere ilave edilen şerbetçiotu yağının yağ asidi kompozisyonuna etki ettiği, stearik asit (%0,03) ve linolenik asit (%0,04) oranında artışa neden olduğu söylenebilir.
- İndüksiyon zamanı, termooksidasyona tabi tutulan yağ örneklerinde stabiliteyi gösteren önemli bir parametredir. Uygulanan ısıl işlemler ile birlikte tüm örnek gruplarında indüksiyon zamanları azalmıştır. Çalışma

sonunda en yüksek indüksiyon zamanı B grubu (4,28 saat) ve S2 grubunda (4,22 saat) tespit edilmiştir. Bu durum, ayçiçeği yağına ilave edilen şerbetçiotu yağının sıcaklığın etkisiyle hızlanan bozulma süreci üzerinde engelleyici olduğunu göstermiştir.

- DPPH radikalini yakalama gücü ile antioksidan aktivite değişimi incelendiğinde, ısıt işlemler öncesi en yüksek aktivite B grubu (%53,44) ve S2 grubunda (%48,83) tespit edilmiştir. Ancak ısıt işlem sayısının artmasıyla birlikte tüm örneklerin antioksidan aktivite değerleri azalmıştır. Uygulanan 10 ısıt işlem sonunda, BHT ve şerbetçiotu yağı katkılı örneklerin yüzde antioksidan aktivite değerleri birbirine yakın çıkmış ve en düşük değer K grubu (%28,22) yani katkı ilave edilmemiş ayçiçeği yağında gözlenmiştir.
- β -karoten ağartma testi ile antioksidan aktivite değişiminde, ısıt işlemler öncesi en yüksek antioksidan aktivite değeri B grubunda (%70,19) tespit edilmiştir. Bunun yanında şerbetçiotu yağı katkılı örneklerin değerleri ise birbirine yakın olup K grubundan daha yüksektir. Isıt işlemler ile birlikte tüm örneklerin sahip olduğu antioksidan aktivite değerleri azalmıştır. Uygulanan 10 ısıt işlem sonunda en yüksek antioksidan aktiviteyi S2 grubu (%62,22) göstermiştir.

Sonuç olarak şerbetçiotu yağı, ilave edildiği ayçiçeği yağını ısıt işlem etkisi ile ortaya çıkan oksidasyona karşı muhafaza etmiş ve stabilite kazandırmıştır.

Çalışmada 2400 ppm oranında kullanılan şerbetçiotu yağının etkisi oldukça net görülmüştür. Oksidasyon sonucu ilk aşamada hidroperoksit ve sonrasında aldehit, keton ve alkol gibi bileşiklerin oluşumu gözlenir. Belirtilen miktarda şerbetçiotu yağının, bu bileşiklerin ortaya çıkma hızını azalttığı söylenebilir. Tespit edilen bu etki, şerbetçiotunun içerdiği α -tokoferol, lupulon türevleri ve humulon gibi bileşiklerden kaynaklı olabilir (Tagasgira ve ark., 1995).

Şerbetçiotu yağı, sentetik bir antioksidan olan BHT ile karşılaştırılmış ve en az BHT kadar antioksidatif aktivite sergilemiştir. Günümüzde BHA ve BHT gibi sentetik antioksidanların insan sağlığına zararlı etkileri nedeniyle doğal antioksidanlara ilginin arttığı göz önüne alınırsa elde ettiğimiz sonucun ne kadar önemli olduğu anlaşılabilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile ayçiçeği yağı gibi bitkisel sıvı yağlarda ısı işleminden kaynaklı oksidasyon ve sonrasında ortaya çıkan ransiditeye karşı doğal katkı maddesi olarak şerbetçiotu yağının kullanımı alternatif bir yöntem olarak önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abd-ElGhany, M.E. Ammar, M.S., Hegazy, A.E. 2010. Use of olive waste cake extract as a natural antioxidant for improving the stability of heated sunflower oil. *World Appl Sci J*, 11(1):106-113.
- Abdulkarim, S.M. Frage, A., Tan, C.P., Ghazali, H.M. 2008. Determination of the extent of frying fat deterioration using differential scanning calorimetry. *J. Food Agric. Environ*, 6(3):54-59.
- Aksu, P. Hışıl, Y. 2002. Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu ile Elde Edilmiş Biberiye Ekstraktının Ayçiçeği Yağındaki Antioksidan Aktivitesinin Araştırılması. Gıda Teknolojisi Derneği 7. Gıda Kongresi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Al-Harbi, M.M. Al-Kahtani, H.A. 1993. Chemical and biological evaluation of discarded frying palm oil commercial restaurants. *Food Chemistry*, 48:395– 401.
- Al-Kahtani, H.A. 1991. Survey of quality of used frying oils from restaurants. *J Am Oil Chem Soc*, 68:857-862.
- Albayrak, S. Sağdıç, O., Aksoy, A. 2010. Bitkisel ürünlerin ve gıdaların antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(4):401-409.
- Albi, T. Lanzon, A., Guinda, A., Perez-Camino, M.C., Leon, M. 1997. Microwave and conventional heating effects on some physical and chemical parameters of edible fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45:3000-3003.
- Angelo, P.M. Jorge, N. 2008. Antioxidant evaluation of coriander extract and ascorbyl palmitate in sunflower oil under thermoxidation. *J Am Oil Chem Soc*, 85:1045–1049.
- Anonim 2019. 2018 Yılı Ayçiçeği Raporu. T.C. Ticaret Bakanlığı Esnaf, Sanatkârlar ve Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, 11.
- Anonim 2020. Tarım Ürünleri Piyasaları Ayçiçeği, Ocak 2020. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü.
- Anonymous 1987. IUPAC-Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, edited by C Paquot and A Hautfenne, 7th edn. Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, London, Edinburgh.

- Anonymous 1990. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Urbana-Champaign, Ill.: AOCS Press, Ti 1a-64.
- Anonymous 1997. Peroxide value acetic acid - isooctance method. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Cd 8b-90.
- Anonymous 1998. p-Anisidine value. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 5th ed.; American Oil Chemists' Society: Champaign, Illinois, Cd 18-90.
- Arena, E. Fallico, B., Maccarone, E. 2001. Evaluation of antioxidant capacity of blood orange juices as influenced by constituents, concentration process and storage. *Food Chemistry*, 74:423-427.
- Ayadi, M.A. Grati-Kamoun, N., Attia, H. 2009. Physicochemical change and heat stability of extra virgin olive oils flavoured by selected Tunisian aromatic plants. *Food and Chemical Toxicology*, 47:2613-2619.
- Aydeniz, B. 2012. Bazı doğal antioksidanların yerfıstığı yağının kızartma kalitesi üzerine etkileri. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Aydeniz, B. Yılmaz, E. 2012. Enrichment of frying oils with plant phenolic extracts to extend the usage life. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 114:933-941.
- Aydın, S. 2018. Turunçgil kabuğu kaynaklı antioksidanların kızartma süresince yağın stabilitesi üzerine etkileri. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Bär, F. Hopf, H., Knorr, M., Krahl, J. 2018. Rancimat and PetroOxy oxidation stability measurements of rapeseed oil methyl ester stabilized with hydrazides and antioxidants. *Fuel*, 232:108-113.
- Başoğlu, F. 2012. Yemeklik Yağ Teknolojisi, Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa, 21-26.
- Bhattacharya, A.B. Sajilata, M.G., Tiwari, S.R., Singhal, R.S. 2008. Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents. *Food Chemistry*, 110:562-570.
- Bilişli, A. 2015. Gıda Kimyası, Sidas Medya, Yayın No:005-3B, İzmir, 288-290.
- Bovee, T.F. Helsdingen, R.J., Rietjes, I.M., Keijer, J., Hoogenboom, R.L. 2004. Rapid yeast estrogen bioassays stably expressing human estrogen receptors alpha and beta and green fluorescent protein: a comparison of different compound with both receptor types. *J Steroid Biochem Mol Biol*, 91:99-109.
- Brand-Williams, W. Cuvelier, M.E., Berset, C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 28:25-30.

- Bravi, E. Perretti, G., Falconi, C., Marconi, O., Fantozzi, P. 2017. Antioxidant effects of supercritical fluid garlic extracts in sunflower oil. *J Sci Food Agric*, 97:102-107.
- Can, A. Özçelik, B., Güneş, G. 2005. Meyve Sebzelerin Antioksidan Kapasiteleri. GAP IV. Tarım Kongresi, Şanlıurfa, 1458-1461.
- Casal, S. Malheiro, R., Sendas, A., Oliveira, B.P.P., Pereira, J.A. 2010. Olive oil stability under deep-frying conditions. *Food and Chemical Toxicology*, 48:2972-2979.
- Cemeroğlu, B. 2010. Gıda Analizleri, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:34, 168-178.
- Cerit, İ. 2015. Kırmızı biberin (*Capsicum annuum* L.) fonksiyonel ve mikrobiyal özellikleri üzerine modifiye atmosferde paketlemenin etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Chadwick, L.R. Pauli, G.F., Farnsworth, N.R. 2006. The pharmacognosy of *Humulus lupulus* L. (Hops) with the emphasis on estrogenic properties. *Phytomedicine*, 13(1-2):119-131.
- Chammem, N. Saoudi, S., Sifaoui, I., Sifi, S., Person, M., Abderraba, M., Moussa, F., Hamdi, M. 2015. Improvement of vegetable oils quality in frying conditions by adding rosemary extract. *Industrial Crops and Products*, 74:592-599.
- Chang, S. Abbaspour, H., Nafchi, A.M., Heydari, A., Mohammadhosseini, M. 2016. Iranian *Foeniculum vulgare* essential oil and alcoholic extracts: Chemical composition, antimicrobial, antioxidant and application in olive oil preservation. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 19(8):1920-1931.
- Chatzilazarou, A. Gortzi, O., Lalas, S., Zoidis, E., Tsaknis, J. 2006. Physicochemical changes of olive oil and selected vegetable oils during frying. *Journal of Food Lipids*, 13:27-35.
- Che Man, Y.B. Wan Hussin, W.R. 1998. Comparison of the frying performance of refined, bleached and deodorized palm olein and coconut oil. *Journal of Food Lipids*, 5:197-210.
- Choe, E. Min, D.B. 2007. Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science*, 72(5):77-84.
- Çalikoğlu, E. Kıralan, M., Bayrak, A. 2009. Effect of direct applications of sage (*Salvia officinalis* L.) leaves on oxidative stability of sunflower oil during accelerated storage. *Journal of Food Quality*, 32(5):566-576.
- Çevik, F. 2014. *Humulus lupulus* L. bitkisinin fitoterapideki kullanımı üzerine araştırmalar. Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmakognozi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- Demirci, M. 2014. Gıda Kimyası, Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:40, İstanbul, 84-87.
- Dıraman, H. Baydır, A.T. 2017. Yağların oksidasyon kararlılıklarının tespit edilmesinde kullanılan hızlandırılmış stabilite metotları ve bu metotların karşılaştırılması. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, 18:34-41.
- Du, H. Li, H. 2008. Antioxidant effect of *Cassia* essential oil on deep-fried beef during the frying process. Meat Science, 78(4):461-468.
- Duman, E. Baydır, A.T., Duman, S. 2015. The determination of the effect of retinol palmitat on oxidation stability in sunflower oil with the rancimat method. Kocatepe Veterinary Journal, 8(1):33-38.
- Durmaz, G. 2002. Kayısı meyvesinin ve kavrulmuş kayısı çekirdeğinin antioksidan özellikleri. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Durmaz, G. 2008. Kayısı çekirdeği yağının oksidatif stabilitesi ve antioksidan özelliklerinin araştırılması. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Eken, S. 2007. Bazı materyallerde antioksidan tayinleri. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Eri, S. Khoo, B.K., Lech, J., Hartman, T.G. 2000. Direct thermal desorption-gas chromatography and gas chromatography–mass spectrometry profiling of hop (*Humulus lupulus* L.) essential oils in support of varietal characterization. J Agric Food Chem, 48:1140-1149.
- Erickson, M.C. 2002. Lipid Oxidation of Muscle Foods. In C.C. Akoh and D.B. Min, Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotechnology. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.
- Farag, R.S. Mahmoud, E.A., Basuny, A.M. 2007. Use crude olive leaf juice as a natural antioxidant for the stability of sunflower oil during heating. International Journal of Food Science and Technology, 42:107-115.
- Farahmandfar, R. Asnaashari, M., Pourshayegan, M., Maghsoudi, S., Moniri, H. 2018. Evaluation of antioxidant properties of lemon verbena (*Lippia citriodora*) essential oil and its capacity in sunflower oil stabilization during storage time. Food Sci. Nutr., 6:983-990.
- Fauziah, A. Razali, I., Aini, S. 2002. Frying performance of palm olein and high oleic sunflower oil during batch frying of potato crisps. Malaysian Palm Oil Board, 1-7.
- Gerhauser, C. Alt, A., Heiss, E. 2002. Cancer chemopreventive activity of xanthohumol a natural product derived from hop. Mol Cancer Ther, 1:959-969.

- Gomez, S. Campos, V., Salvador, M., Fregapane, G. 2004. Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25–75°C). *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 106:369–375.
- Gönenç, T.M. Kayalar, H., Erdoğan, T., Kıvçak, B. 2014. Taze ve hazır meyve sularında karşılaştırmalı α -tokoferol miktar tayini ve antioksidan aktivite araştırması. *Türk Biyokimya Dergisi*, 39(2):215-220.
- Görünmezoğlu, Ö. 2008. Kayısı ve incir meyvelerinin antioksidan kapasitelerinin araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Gupta, M.K. 2005. Frying Oils. In: F. Shahidi (Eds.): *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., Vol. 4). John Wiley & Sons, 1-31.
- Günel, D. 2013. Zeytin karasu ve pirina ekstraktlarının rafine ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Hadorn, H. Zurcher, K. 1974. Zur bestimmung der oxidationsstabilität von olen und fetten. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*.
- Heyerick, A. Vervarcke, S., Depypere, H., Bracke, M., De Keukeleire, D. 2006. A first prospective, randomized, double-blind placebo-controlled study on the use of a standardized hop extract to alleviate menopausal discomfort. *Maturitas*, 54:169-175.
- Horuz, T.İ. Maskan, M. 2015. Effect of the phytochemicals curcumin, cinnamaldehyde, thymol and carvacrol on the oxidative stability of corn and palm oils at frying temperatures. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12):8041-8049.
- Hudson, B.J.F. 1990. *Food Antioxidants*. Elsevier Applied Science, London and New York.
- International Organization for Standardization 1978. Animal and vegetable fats and oils-Preparation of methyl esters of fatty acids. Method ISO 5509, 1-6.
- Iqbal, S. Bhangar, M.I. 2007. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. *Food Chemistry*, 100:246-254.
- Iqbal, S. Haleem, S., Akhtar, M., Zia-ul-Haq, M., Akbar, J. 2008. Efficiency of pomegrante peel extracts in stabilization of sunflower oil under accelerated conditions. *Food Research International*, 41(2):194-200.
- İnanç, T. Maskan, M. 2014. Effect of carvacrol on the oxidative stability of palm oil during frying. *Grasas Aceites*, 65(4):e042.

- Kalantzakis, G. Blekas, G. 2006. Effect of Greek sage and summer savory extracts on vegetable oil thermal stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(10):842-847.
- Kayahan, M. 2002. Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayınları, 227-249, 263.
- Kayahan, M. 2003. Yağ Kimyası, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayınları, 220.
- Kehili, M. Choura, S., Zammel, A., Allouche, N., Sayadi, S. 2018. Oxidative stability of refined olive and sunflower oils supplemented with lycopene-rich oleoresin from tomato peels industrial by-product, during accelerated shelf-life storage. *Food Chemistry*, 246:295-304.
- Kıralan, M. 2006. Ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine ısırgan (*Urtica dioica* L.), keten (*Linum usitassium* L.), kişniş (*Coriandrum sativum* L.) ve çörekotu (*Nigella sativa* L.) tohum ekstraktlarının etkileri. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Kulisic, T. Radonic, A., Katalinic, V., Milos, M. 2004. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. *Food Chemistry*, 85:633-640.
- Kurtulgan, A.B. 2012. Zeytinyağı ikamesi olarak fenolik bileşenlerce zenginleştirilmiş ayçiçeği yağının antioksidan etkileri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Lafka, T.I. Lazou, A.E., Sinanoglou, V.J., Lazos, E.S. 2011. Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food Chemistry*, 125:92-98.
- Lee, O.H. Lee, B.Y., Lee, J., Lee, H.B., Son, J.Y., Park, C.S., Shetty, K., Kim, Y.C. 2009. Assessment of phenolic-enriched extract and fractions of olive leaves and their antioxidant activities. *Bioresource Technology*, 100:6107-6113.
- Liu, Y. Li, J., Cheng, Y., Liu, Y. 2019. Effect of frying oils' fatty acid profile on quality, free radical and volatiles over deep-frying process: A comparative study using chemometrics. *LWT-Food Science and Technology*, 101:331-341.
- Magalhaes, L.M. Segundo, M.A., Reis, S., Lima, J.L. 2008. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. *Analytica chimica acta*, 613(1):1-19.
- Marmesat, S. Mancha, M., Ruiz-Méndez, M.V., Dobarganes, M.C. 2005. Performance of sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids during industrial frying of almonds, peanuts and sunflower seeds. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 82:505-510.

- Marquez-Ruiz, G. Dobarganes, C. 1996. Short-chain fatty acid formation during thermoxidation and frying. *Journal of Science for Food and Agriculture*, 70:120-126.
- Maskan, M. Bağcı, H.İ. 2003. The recovery of used sunflower seed oil utilized in repeated deep - fat frying process. *European Food Research Technology*, 218(1):26-31.
- Nas, S. Gökalp, H.Y., Ünsal, M. 1992. *Bitkisel Yağ Teknolojisi*, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı Yayın No:64, 43-44.
- Okur, A. 2008. Derin yağda kızartma işleminin bazı bitkisel sıvı yağların yağ asidi bileşimleri ile oksidatif stabiliteleri üzerine etkileri. *Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.
- Oliver, J. Palou, A. 2000. Chromatographic determination of carotenoids in foods. *Journal of Chromatography A*, 881:543-555.
- Prior, R.L. Cao, G. 1999. In vivo total antioxidant capacity: Comparison of different analytical methods. *Free Radical Bio. Med.*, 27:1173-1181.
- Prior, R.L. Wu, X., Schaich, K. 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J Agric Food Chem*, 53(10):4290-4302.
- Romano, R. Giordano, A., Vitiello, S., Le Grottaglie, L., Musso, S.S. 2012. Comparison of the frying performance of olive oil and palm superolein. *Journal Food Science*, 77:519-531.
- Romero, A. Sánchez-Muniz, F.J., Cuesta, C. 2000. Deep fat frying of frozen foods in sunflower oil. Fatty acid composition in fryer oil and frozen prefried potatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(14):2135-2141.
- Saguy, S. Dana, D. 2001. Integrated approach to deep fat frying:engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Journal of Food Engineering*, 56:143-152.
- Said, S. Allam, M., Moustafa, H., Mohamedz, A. 2002. A thermal stability of some commercial natural and synthetic antioxidants and their mixtures. *J Food Lipids* 9:277-293.
- Salta, F.N. Mylona, A., Chiou, A., Boskou, G., Andrikopoulos, N.K. 2007. Oxidative stability of edible vegetable oils enriched in polyphenols with olive leaf extract. *Food Science and Technology*, 13:413.
- Shahidi, F. Zhong, Y. 2005. Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: Shahidi, F. Ed. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Products and Applications* (6th ed., Vol. 1). Wiley Interscience Publication, 357-385.

- Suja, K.P. Abraham, J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, T.A., Arumughan, C. 2004. Antioxidant efficacy of susame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry*, 84:393-400.
- Şahan, A. 2012. Farklı zamanlarda hasat edilen ekinezya (*Echinacea pallida*) bitkisinin biyoaktif özellikleri ve bitkisel yağların stabilitesi üzerine etkisi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Şahin, S. Şumnu, S.G. 2009. *Advances in Deep-Fat Frying of Foods*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 1-3.
- Tabar, B. 2015. Ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine farklı bitkisel ekstraktların etkisi. Iğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Tabar, B. Baştürk, A. 2018. Farklı bitkisel ekstraktların ayçiçeği yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkileri. *The Journal Of Food*, 43(2):333-346.
- Taga, M.S. Miller, E.E., Pratt, D.E. 1984. Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(5):928-931.
- Tagasgira, M. Watanabe, M., Uemitsu, N. 1995. Antioxidative activity of hop bitter acids and their analogues. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 59:740-742.
- Tekin, L. Aday, M.S., Yılmaz, E. 2009. Physicochemical changes in hazelnut, olive pomace, grapeseed and sunflower oils heated at frying temperatures. *Food Sci. Technol. Res.*, 15(5):519-524.
- Tohma, S. 2013. Derin yağda kızartma işlemi sırasında rafine fındık yağının oksidatif stabilitesi üzerine biberiye (*Rosmarinus officinalis L.*) bitkisinin, çözücü ekstraktının ve uçucu yağının etkilerinin belirlenmesi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Tsaknis, J. Lalas, S., Protopapa, E. 2002. Effectiveness of the antioxidants BHA and BHT in selected vegetable oils during intermittent heating. *Grasas y Aceites*, 53(2):199-205.
- Tyagi, V.K. Vasishtha, A.K. 1996. Changes in characteristics and composition of oils during deep fat frying. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 73:499-506.
- Ulaş, M. 2015. Ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine çörekotu (*Nigella sativa*) yağının etkileri. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Uslu, N. 2014. Kızartma tekerrür sayısının farklı bitkisel yağların fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- Velasco, J. Dobarganes, C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104:661–676.
- Verzele, M. De Keukeleire, D. 1997. Chemistry and analysis of hop and beer bitter acids. Elsevier, 23:108-112.
- Xu, X.Q. Tran, V.H., Palmer, M., White, K., Salisbury, P. 1999. Chemical and physical analyses and sensory evaluation of six deep fat frying oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76:1091-1099.
- Wang, D. Fan, W., Guan, Y., Huang, H., Yi, T., Ji, J. 2018. Oxidative stability of sunflower oil flavored by essential oil from *Coriandrum sativum* L. during accelerated storage. *Lwt*, 98:268-275.
- Yang, Y. Song, X., Sui, X., Qi, B., Wang, Z., Li, Y., Jiang, L. 2016. Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil oxidative stability. *Industrial Crops and Products*, 80:141- 147.
- Yaşdağ, T. Tekin, A. 2017. Ayçiçek ve pirina yağlarının kızartma stabiliteilerinin karşılaştırılması. *The Journal of Food*, 42(2):105-115.
- Yeo, J. Park, J., Lee, J. 2011. Evaluation of antioxidant capacity of sesamol and free radical scavengers at different heating temperatures. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(7):910-915.
- Yoon, S.K. Kim, S.K. 1994. Oxidative stability of high-fatty acid rice bran oil at different stages of refining. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71(2):227-229.
- Zeb, A. Ullah, F. 2019. Effects of spinach leaf extracts on quality characteristics and phenolic profile of sunflower oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 121, 1800325.
- Zhang, H. Chen, F., Wang, X., Yao, H.Y. 2006. Evaluation of antioxidant activity of parsley (*Petroselinum crispum*) essential oil and identification of its antioxidant constituents. *Food Research International*, 39:833-839.
- Zhang, Y. Yang, L., Zu, Y., Chen, X., Wang, F., Liu, F. 2010. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. *Food Chemistry*, 118(3):656-662.
- Zurita, J.L. Jos, Á., Peso, A., Salguero, M., López-Artíguez, M., Repetto, G. 2007. Ecotoxicological effects of the antioxidant additive propyl gallate in five aquatic systems. *Water Research*, 41:2599-2611.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kamil ÇELEBİ

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Doktora	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Gıda Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Gıda Mühendisliği	2011
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Gıda Mühendisliği	2007
Lise	Afyon Lisesi	2002

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2012-Halen	Yalova Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce