

664.3
S36

Bağış Tarihi: 3 / 2 / 1981

Ziraat Fak.
bağışdır.

AYÇİÇEKYAĞI, ZEYTİNYAĞI ve BUNLARIN KARIŞIMLARININ
FARKLI SICAKLIK ve SÜRELERDE GÖSTERDİKLERİ OKSİDASYON
DÜZEYİNİN SAPTANMASI ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

Dr. Fehmi SERİM

Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi
Süt ve Gıda Teknolojisi Bölümü Asistanı

Atatürk Üniversitesi
Kütüphane
Dmb. No: 48116

ERZURUM - 1978

İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sayfa
I. GİRİŞ	1
II. LİTERATÜR ÖZETİ	6
III. MATERYAL ve METOD	
A. Materyal	21
B. Metod	
1. Kimyasal Analiz Metodları	
a. Peroksitlerin Tayini	22
b. Serbest Yağ Asitleri Tayini	23
2. Işınsal Analiz Metodları	
a. Karbonilli Bileşiklerin Tayini	25
b. Kreis Reaksiyonu	26
c. Ultra-Viyolet Absorpsiyon	27
d. Kırılma İndisi Tayini	29
e. Lovibond Renk Tayini	29
3. Analiz Sonuçlarının İstatistik Değerlendirilmesi	30

IV. ARASTIRMA SONUÇLARI ve TARTISMA

A. Kimyasal Analiz Sonuçları

1. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Peroksit Değerleri	31
2. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Serbest Yağ Asitleri Değerleri	37

B. Fiziksel Analiz Sonuçları

1. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Benzidin Değerleri	44
2. Isıtılmış Yağ Örneklerinde U.V. Absorpsiyon Değerleri	51
3. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Kreis Değerleri	62
4. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Kırılma İndisi Değerleri	67
5. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Lovibond Renk Değerleri	73

V. ÖZET	88
-------------------	----

VI. SOMMAIRE	92
------------------------	----

VII. LİTERATÜR LİSTESİ	96
----------------------------------	----

I. GİRİŞ

Yapı itibariyle çok kompleks bileşikler olan yağlar çeşitli etkenlerle az veya çok bozulurlar. Halk dilinde yağların tabii hallerindeki değişmeğe kısaca acıma denir. Organoleptik olarak acılığın hissedilmesinden daha önemli olanı, bozulmuş yağlarda insan sağlığına zarar verecek maddelerin oluşmasıdır. Yağların bozulmalarında etkili bir grup enzimatik reaksiyonlardır. Araştırma konusu dışında olan bu bozulmalarda daha ziyade tad ve aroma değişiklikleri meydana gelir. Yağlarda ikinci ve önemli bozulma nedeni oksidasyondur.

Yağların oksidatif bozulmasını ısı, ışık, hava oksijeni ve eseri miktardaki prooksidan metaller hızlandırır. Fiziko-kimyasal yeni analiz tekniklerinin devamlı gelişmekte olduğu son çeyrek yüzyılda bu konu üzerinde binlerce araştırma yapılmıştır. Oksidasyonla bozulmada belirli bir başlangıç (indüksiyon) süresinde meydana gelen maddelerin otokatalitik etkileri ile oksidasyon hızı artar. Bu özelliğinden dolayı oksidasyon terimi çoğu kez otoksidasyon olarak da adlandırılır. Otoksidasyonun ilerlemiş devrelerinde yağların besin değerinde düşme ve insan sağlığı için tehlikeli maddelerde artış meydana gelir.

Yağların kullanma şekillerinden biri olan kızartmalar son yıllarda sanayi halinde gelişme göstermiştir. Bir ısı iletim ortamı olarak kullanıldığında yağ sıcaklığı 120°C - 210°C arasında değişir. Mutfaklarda yapılan kızartmalarda çoğu kez yağ sıcaklığı tütme noktasına kadar varır. Ancak bu zaman yağa verilen ısı düşürülür. Kızartma sureti ile hazırlanmış gıda sanayiinin gelişmesi ile beraber, gelişmiş memleket-

lerde yüksek sıcaklığın yağlar üzerindeki etkileri araştırılmış, yeni kızartma yöntemleri geliştirilmiş, yağların cinsi, maksimum kullanma süresi, optimum ısı derecesi araştırılmış ve yüksek sıcaklığın kötü tesirlerini en az düzeye indirecek kızartma kapları geliştirilmiştir. Böylece otoksidasyonun sakıncaları mümkün olduğu kadar azaltılmaya çalışılmaktadır.

Memleketimizde kızartma tekniği gayet ilkel olup, halkımız derin kızartma tekniğini tanımamaktadır. Yağların yüksek sıcaklıkla bozulmalarında, yağın hava ile temas alanı ile kullanılan yağ miktarı arasındaki oran çok önemlidir. Spesifik alan olarak belirtilen bu oran 1 gram yağ'a düşen cm^2 cinsinden alandır. Bu alan derin kızartma tekniğinde $0.1 - 0.15 \text{ cm}^2 / \text{g}$, yerli kızartma tekniğimizde ailelerin sosyo-ekonomik durumları ile değişmekle beraber ortalama $1.0 - 2.0 \text{ cm}^2 / \text{g}$ civarındadır.

Alüminyum madeni kapların kullanılmaları son yıllarda memleketimizde çok yaygınlaşmıştır. Bu kaplar da farklı kalitede üretilmektedir. Alüminyum kapların ısıyı çok süratle iletmeleri nedeni ile bu kaplarla yağ kızartmalarında yağın, tava tabanı ile temas alanındaki sıcaklık 300°C a kadar çıkmaktadır. Bu sakıncayı önlemek amacıyla ısıyı yavaş ileten yanmaz tavaların geniş halk tabakalarının kullanılma alışkanlığı sağlanmalıdır. Bakır tavaların kullanılması azalmış olmakla beraber, bu tava cinsi de ısıyı fazlaca iletir. Alüminyum ve bakır tavaların ısıyı süratle iletmeleri yanında, Al ve Cu Cu metallerinin eseri miktarları yağlarda oksidasyonu hızlandırır. Ayrıca Al ve Cu metallerin toksik tesirleri de unutulmamalıdır.

Yağların bozulmalarında kullanma sürelerinin etkisi büyüktür. Yağ parçalanması otokatalitik olduğundan yağı belirli bir kullanma süresinden sonra atmak gerekir. Halbuki memleketimizde genellikle yanmış ve miktarı azalmış yağ üzerine taze yağ ilave edilerek kızartmaya devam edilmektedir. Hatta yağı sonsuz kullanan aileler az değildir. Yanmış yağa katılan taze yağ çok süratle otoksidasyona başlayacaktır. Isıtma şekli de ısı miktarının yağa geçmesi bakımından önemlidir.

Kızartma yağlarının bozulmaları ile onları kullanma şekli arasında ilgi çok büyüktür. Bu bakımdan Fransız ailelerinde yapılan bir ankette, yağda kaç kızartma yapıldığı, yağın ne kadar süre muhafaza edildiği ve kullanılmış yağa, taze yağ ilavesi yapıp yapılmadığı şeklindeki sorulara verilen yanıtlar hayli ilginçtir: İki kişiden biri kullanılmış yağa taze yağ katarak kızartmaya devam ettiklerini belirtmiş; ailelerin % 25 i 10 - 20 kızartma yapmakta, % 20 si yağı sonsuz kullanmaktadır. Kızartma yağının muhafaza süresi ise, yağı 2 - 3 ay kullananlar % 40 , 4 aydan fazla kullananlar % 17 oranındadır. (Guillaumin 1971).

Memleketimizdeki kızartma yöntemi ile ilgili geniş kapsamlı anketler düzenlenmelidir. Geniş bir halk tabakasını temsil edebilecek, 30 sabit gelirli üzerinde yapılan anket ve kızartma deneyleri sonucunda yerli kızartma sisteminin sakıncalarında esas noktalar yukarıda ortaya konmuştur (Serim 1975). Oysa çeşitli yağların üretilmesi ve üretimi artırma olanaklarının bulunduğu bir tarım ülkesi olmamız, var olan sanayi ve yaygın eğitim yoluyla yağların kullanılmaları ile ilgili kötü ve tehlikeli alışkanlıkların sona ermesi için çalışılmalıdır.

Bitkisel yağlardan memleketimizde fazlaca üretimi yapılan ve üretim miktarını arttırma olanakları olan ayçiçekyağıdır. 1971 - 1975 yılları ortalama ayçiçek tohumu üretimi yılda yaklaşık 500.000 tondur. (Tarımsal Yapı ve Üretim 1978). Dolayısıyla beslenmede yağ ihtiyacının büyük kısmı ayçiçekyağı ile karşılanmaktadır. Bilhassa kızartmalarda halkın büyük çoğunluğu bu yağı kullanmaktadır.

Türkiye, zeytinyağı üretimi bakımından İspanya, İtalya, ve Yunanistan'dan sonra Dünya'da dördüncü sırayı almaktadır. 1969-1974 yılları ortalama zeytinyağı üretimi yılda 97.000 tondur. Zeytinyağı, Akdeniz ülkelerine has bitkisel bir yağ olarak yetiştirici ülkelerin ihraç ürünü olup, her memlekette aranan kalite yağdır.

Bitkisel yağlar ısıya dayanıklı olanlar ve ısıya hassas olanlar olmak üzere iki gruptur. Zeytinyağının üstünlüğü teknik olarak ta ısıya dayanıklı yağlardan olmasından ileri gelmektedir. Isıya dayanıklılık, doymamış yağ asitleri içinde en büyük kısmın bir adet çift bağ bulunduran oleik asit miktarının fazlalığından ileri gelmektedir. Türkiye zeytinyağlarında toplam yağ asitlerinin ortalama % 74 ünü oleik asit, % 9.4 ünü linoleik asit oluşturmaktadır. (Çolakoglu 1967, 1976).

Isıya daha hassas olan bitkisel yağlarda iki çift bağlı linoleik asit miktarı en fazladır. Bu grup yağlar içinde bulunan ayçiçek yağında toplam yağ asitlerinin ortalama % 59 u linoleik asit, % 28 i oleik asittir. Bu oranlar yetiştirme bölgelerine göre çok fazla değişir. Buna göre bitkisel yağlarda ısıya dayanıklılık, çok doymamış yağ asitlerinin miktarı ile ilgilidir. Bu bakımdan ısıya dayanıklılık yönünden farklı iki gruptan olan, üretim ve tüketimleri bakımından toplumumuzu

yakından ilgilendiren ayçiçekyağı ve zeytinyağı araştırmaya alınmışlardır. Ayrıca ayçiçekyağına katılacak zeytinyağı miktarının ısıya dayanıklılık üzerine hangi oranda etkili olabileceği de önemlidir. Bu bakımdan araştırma materyaline % 25 zeytinyağı katılmış ayçiçek yağı ile, % 50 zeytinyağı katılmış ayçiçek yağları da alınmıştır.

Yağları ısıtma sıcaklıkları 130°C , 160°C ve 190°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık dereceleri bir kızartma işleminde yağın seyrettiği sıcaklık dereceleridir. Optimum olarak kızartmalarda yağlar 190°C a kadar ısıtılır, sonra kızartılacak materyal konur. Bu anda süratle ısı düşmesi olur. Bu noktada yağ sıcaklığı 130°C dolayındadır. Sonra kızartma ilerledikçe ısı yükselir ve normal kızartma 160°C dolaylarında gerçekleşir. Bu nedenle kızartma sıcaklıklarına uygunluk bakımından yukarıdaki sıcaklık dereceleri alınmıştır. Aynı nedenlerle spesifik alan = $1.35 \text{ cm}^2/\text{g}$ olarak tutulmuştur.

Isıtma süresi maksimum 24 saat olarak alınmış, otoksidasyon başlangıç süresini saptamak amacıyla ilk saatlerde daha kısa zaman aralıklarında olmak üzere 7 ayrı örnek alınmıştır.

Bu çalışmayla, memleketimizde uygulanan yüksek spesifik alanda kızartmalar, en çok kullanılan ayçiçekyağı ve zeytinyağı ile bunların karışımlarının, sıcaklık ve süre faktörleriyle parçalanma düzeyleri saptanacağından; beslenme ve insan sağlığı açısından yararlı sonuçlar elde edileceği umulmaktadır.

II. LİTERATÜR ÖZETİ

Isıtmanın yağlarda veya yağ bileşenlerinde meydana getirdiği değişiklikler, çeşitli parçalanma ürünlerinin cinsi ve miktarı ile kimyasal mekanizmalarının belirlenmesi, ısı tesirini azaltan veya yükselten etkenler, bozulmanın çeşitli testlerle global olarak tayini, parçalanma ürünlerinin besin değeri ve sağlık üzerine etkileri hakkında bu güne kadar binlerce araştırma yapılmıştır. Konunun genişliği nedeniyle burada kısa bir özetle yetinilecek ve yapılan araştırma ile yakından ilgili olarak çeşitli bitkisel yağlar, sıcaklık derecesi, ısıtma süresi, hava oksijeni ve spesifik alanın oksidasyon üzerine etkileri hakkındaki araştırmalara ağırlık verilecektir.

Ortamda su olmaması halinde, sadece ısıtmanın yağlarda meydana getirdiği değişiklikler, kimyasal reaksiyonlar olup, trigliseridlerdeki yağ asidi karbon zinciri üzerinde meydana gelen bir oksidasyonla başlar ve gittikçe gelişerek yüzlerce parçalanma ürünleri meydana gelir. Otoksidasyon, karbon atomlarına bağlı bir atom hidrojenin koparılmasıyla başlar. Bunun için gerekli enerji hidrojenin yerine göre değişir. Bu enerji miktarı, RCH_2-H bağı için 104 K.Cal/mol, $R-CH-R'$ bağı için 94 K.Cal/mol'dür. Buna göre yağ asitlerinde en son karbon atomu üzerinde otoksidasyon etkisi daha azdır. Diğer karbon atomlarında bu etki değişmez. Otoksidasyonun başlangıç noktasını saptamak amacıyla, doymuş yağ asidi metil esterleri üzerinde yapılan araştırmada bütün karbon atomlarında otoksidasyonun tesiri ortaya konmuştur. Hidroperoksitler ve bunların

ikinci ürünlerinin kantitatif analizleri yapılmış, parçalanma ürünlerinde oksidasyona uğrayan yağ asidi molekülündeki karbon sayısından az olan ve bütün homolog seriyi takibeden mono ve diasitler, aldehitler ile alkol ve ketonlar bulunmuştur. Ancak parçalanma yağ asidi karbon sayısından bir eksiğine karşılık olan monoasidin bulunmaması bir ve iki numaralı karbon atomları arasında parçalanma olmadığını göstermektedir. Ayrıca araştırma içinde otoksidasyonun genel bir mekanizma şeması verilmiştir (Serim 1970 , Mercier ve Serim 1970).

Isıtılan bir yağda meydana gelen parçalanma ürünleri, sıcaklık ve hava oksijeninin birlikte etkisi ile meydana gelirler. Bu ürünler iki ana gruba ayrılırlar :

- Uçucu Parçalanma Ürünleri :

Bazı oksipolimerlerin parçalanmasından ve doymamış yağ asitlerinin oksidatif bozulmalarından ileri gelirler ve kızartma yağlarına has kokuyu verirler. Bu ürünlerin cinsi ve miktarı otoksidasyonun kimyasal mekanizmasının belirlenmesinde önemlidir. Molekül ağırlığı küçük olan bu ürünler başlıca, hidrokarbonlar, alkoller, esterler, laktonlar, aldehitler, ketonlar ve aromatik bileşiklerdir.

-Uçucu Olmayan Parçalanma Ürünleri :

Bu grupta bulunan ürünler gıda maddesini ısıttıkları ve gıda ile birlikte vücuda alındıklarından beslenme ve sağlık açısından uçucu maddelerden daha önemlidirler. Bu parçalanma ürünleri üzerinde daha az araştırma yapılmıştır. Uçucu olmayan ürünler başlıca, serbest yağ asitleri, oksiasitler, oksipolimerler, cyclic monomerler, dimerler ve polimerlerdir (Artman 1969 , Guillaumin 1971) .

Perkins (1960) ısıtma ile yağlarda meydana gelen kimyasal yapı ve besin değeri değişiklikleri üzerinde yaptığı bir derlemede, 100°C da kadar ısıtmalarda otoksidasyon, hava temasında 100°C - 200°C lar arasında termal oksidasyon ve havasız ortamda 200°C - 300°C arasında ise termal polimerizasyon meydana geldiğini belirtmektedir. Kızartma sıcaklığında ve hava temasında yağların besin değeri üzerine yeterli araştırma yapılmadığını kaydettikten sonra 200°C da 24 saat ısıtılan yağların vücut aktivitesinde ve büyümede azalmalara sebep olduğu belirtilmiş ve bu noktada hidrojene yağlar ile tereyağın, bitkisel yağlara göre daha üstün olduğu belirtilmiştir. Araştırmacı, polimerizasyon mekanizması ve polimerize ürünler hakkında bilgi sunmaktadır. Aynı araştırmacı 1967 yılında yaptığı çalışmada 200°C da ısıtılan bitkisel yağların otoksidasyonunda doymamış yağ asitlerinin konjuge peroksitler verdiğini ve bunların en son ürün olarak cyclic veya düz peroksit polimerlerine dönüştüğünü reaksiyon şemalarıyla izah etmektedir.

Kızartma sıcaklığında ısıtılan yağlarda meydana gelen uçucu parçalanma ürünleri üzerine son yıllarda en geniş araştırmalar Krishnamurthy, Chang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Mısırözü yağı, 185°C da 6 saatlik süreler halinde toplam 90 saat ısıtılmış, denemede kızarmış yağa taze yağ katılmış ve her 30 dakikada yağa su ilave edilmiştir. Uçucu maddeler soğukta yoğunlaştırılarak izole edilmiş ve moleküler damatma ile yağdan ayrılmışlardır. Toplam uçucu ürünlerin ekstraksiyonu yapılarak asit fraksiyon ve nötr fraksiyonlar ayrılmıştır. Uçucu asitler metil esterlere dönüştürülmüş ve nötr fraksiyon ile birlikte gaz kromatografisi ile analizleri yapılmıştır.

Neticede uçucu parçalanma ürünlerinin ısıtma süresi ile arttığını görülmüştür. Bu şekilde nötr fraksiyonda 64 ayrı bileşik saptanmıştır. En fazla bulunan ise aldehitler olmuştur. n nonanal ve 2- decenal'in fazla olarak bulunması oleik asitteki çift bağlara oksijen tesirinin fazla olduğunu göstermektedir. Bu görüş n octanal ve 2- undecenal'in çok az bulunmasıyla da doğrulanmaktadır. Ayrıca pentanal, heksanal, 2- heptanal, 2- octenal ve 2.4 decadienal'in yine fazla olarak bulunması linoleik asit çift bağlarında oksijen tesirinin fazlalığını göstermektedir. Asit fraksiyonda 30 ayrı bileşik bulunmuştur. Bunlar doymamış asitler, doymuş asitler, ketonik asitler, hidroksi asitler, diasitler ve bir aromatik asitten ibarettir. Bu asitler yağ asitlerinin oksidatif parçalanmasından, aldehit ve ketonlardan meydana gelmektedir. (Krishnamurthy ve ark. 1965, Reddy ve ark. 1968).

Kızartmada kullanılmış yağlar veya kızartma sıcaklığında ısıtılmış yağlarda yapılan araştırmalarda çeşitli polimerlerin hidroperoksitlerden oluşabildiği gibi, karbonilli bileşiklerden de meydana geldiği belirtilmekte ve yağlarda ayrıca asit, hidrokarbon, alkol, aldehit, keton, lakton ve aromatik bileşiklerden oluşan 100 çeşit düşük moleküllü uçucu oksidasyon ürünlerinin meydana geldiği saptanmıştır. Uçucu olmayan yüksek moleküllü polimerlerin bulunduğu da belirtilmekte ve hava oksijeni altında sıcaklık tesiriyle meydana gelen linoleik asit peroksitlerinden oluşan polimerlerin genellikle cyclic dimer veya trimerler olduğu belirtilerek, polimerlerin yalnız ısı tesiriyle meydana geldiği gibi oksidatif olarak ta oluşabildikleri ortaya konarak reaksiyon mekanizmaları verilmekte ve kızartma yağlarında oksidasyonun en az düzeye indirilmesi için kullanılabilecek fenolik

anti oksidanlar sıralanmakta ve nihayet kızartma yağlarının bir sınıflandırılması yapılarak bu yağlarda aranan özellikler belirtilmektedir. (Yasuda ve ark. 1968 , Reddy ve ark. 1968 , Baeuerlen 1968, Artman ve Alexander 1968 , Sims ve Stahle 1970 , Kummerow 1962).

Perkins ve Van Akkeren (1965) pamuk yağını 175°C da derin kızartmada kullanarak çeşitli denemeler yapmışlardır. Bunlardan birinde 382 saatlik sürekli ısıtma süresinde serbest yağ asitlerinde % 1, hidroksil gruplarında % 0.66 artış bulunmuştur. Ayrıca sabunlaşma indisi 195 den 297.9 a , karbonil indisi 182 den 206 mEq/kg , kırılma indisi 1.4628 den 1.4727 ye, polimer bileşikler % 1.4 den % 30 a yükselmişlerdir. Buna karşılık iyot indisi 112.8 den 79.9 a, peroksit indisi 11.2 den 1.5 mEq/kg a düşüş göstermişlerdir. Araştırmacılar diğer bir denemede her ısıtmada 7-8 olmak üzere aralıklı olarak toplam 62 saatlik ısıtma neticelerini elde etmişlerdir. Burada da peroksit değerindeki düşüş, hidroksil ve karbonilli bileşiklerde artış görülmüştür. Diğer denemelerde, alınan yağ örneği miktarında taze yağ katarak, patates kızartması yapılarak ve yağa su ilave edilerek neticeler elde edilmiş ve tartışılmıştır.

Kızarmış gıda maddelerinin sanayi halinde gelişmeleri sonucu uzun süre ve yüksek sıcaklıkta ısıtılmış yağların gıda ile vücuda alınmaları sonucu sağlık yönünden doğacak tehlikelere işaret edilmektedir. Patates cipslerinde yaklaşık % 40, patates kızartmalarında % 7 - 10 arasında kızarmış yağ bulunduğu saptanmıştır. Bunun sonucu olarak kızarmış gıdalarda yüzey yağlarının azaltılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Kızarmış gıdaların şematik olarak yapısı gösterilerek, ısıtılmış yağların tüketilebilmeleri için limit değerler sıralanmıştır (Robertson 1967, Mankel 1970, Nonaka ve Sayre 1974).

Pokorný (1970) Proteince zengin gıdaların kısa sürede yağ içinde kızartılması anında meydana gelen değişikliklerin saptanması amacıyla 170°C - 180°C da 6 saat kızartma yaparak asit indisi, benzidin indisi, tiyobarbitürik asit ve ince tabaka kromatografisi ile yaptığı analizlerde elde edilen değerler ısıtma süresi ile orantılı olarak artmaktadır. Buna karşılık peroksit indisi, epoksit indisi, oksijen absorpsiyon hızı, U.V. absorpsiyon ve kolon kromatografisi ile polimerlerin tayininde ısıtma süresi ile elde edilen değerler arasında sürekli uygunluk bulunamamıştır. Asitlik artışı ile 540 nm dalga boyunda yapılan tiyobarbitürik asit absorbans miktarı arasındaki ilgi çok fazladır.

Guillaumin (1969) yaptığı geniş bir araştırmada kızartma yağlarında meydana gelen uçucu olmayan bileşiklerin önemini, meydana geliş yollarını, kimyasal mekanizmalarını ve araştırma metodlarını vermiştir. Kızartma sıcaklığında (160°C - 200°C) yağların belirli bir zaman kullanılmasıyla polimerler meydana geldiği, cyclic ve aromatik monomerlerin çok az miktarda oluştuğu kaydedilmekte ve uçucu olmayan bu parçalanma ürünlerinin gıdaları kızartmada kullanıldığı ve bir kısmının da gıda ile birlikte vücuda alınmalarından dolayı önemli olduklarını belirtmektedir. Aynı araştırmacı 1971 yılında yayınlanan araştırmasında yağların ısıtılmaları anında meydana gelen değişiklikleri inceleme konusu yapmıştır. Çeşitli araştırmacıların bu maksatla uyguladıkları yöntemler belirtilmiştir. Yağlardaki başlıca değişikliklerden bazıları oksidasyon bileşiklerinin meydana gelişi, doymamış yağ asitlerinin izomerizasyonu, trigliseridlerarası polimer teşekkülü, cyclic monomerleri oluşmasıdır. Bütün bu bileşikler çeşitli yağlara, sıcaklık derecesine ve yağın kullanma şekline göre değişir.

Hava oksijeninin otoksidasyon üzerine olan tesirini araştırmak amacıyla yağların havasız ortamda ısıtılması veya havasız ortamda kızartmalar yapılarak aradaki fark çeşitli araştırmalarla ortaya konmuştur. Rock ve Roth (1964) 190°C da 48 saat ve 96 saat süreyle yağları hava temasında ve azot gazı altında ısıtma denemeleri yapmışlar ve azot gazı altındaki ısıtmalarda viskozite ve iyot sayısı, taze yağa göre hemen hemen değişmemiştir. Asitlik 48 saat ve 96 saat ısıtmalarda aynı bulunmuş, taze yağa göre çok az bir asitlik elde edilmiştir. Taze yağda % 0.04 asitlik (% oleik), ısıtılmış yağda % 0.10 asitlik bulunmuştur. Aynı sıcaklık ve sürede, hava temasındaki ısıtmalarda viskozite ve asitlikte önemli miktarda artış, iyot sayısında belirli bir azalma olmuştur. Aynı araştırmacılar hava oksijeninin oksidasyon üzerine tesirini başka bir yönde araştırmışlardır. Bu denemede aynı yağ, aynı sıcaklık derecesinde fakat üç farklı spesifik alanda 16 - 72 saat müddetle ısıtılmıştır. Kullanılan spesifik alanlar 0.161 , 0.322 ve 0.644 cm²/g dir. Neticede viskozite ve asitliğin spesifik alanla orantılı şekilde arttığı görülmüştür. Evans ve ark. (1971) aynı kızartma kabı içine 150 ml ile 600 ml arasında değişen oranda yağ koyarak farklı spesifik alanlarda 185°C , 193°C ve 201°C gibi birbirine yakın sıcaklıklarda yağları ısıtma denemeleri yapmışlardır.

Çeşitli bitkisel yağlarla yapılan kızartma denemelerinde polimerlerin ve izomerlerin meydana gelişi, bunların cinsleri ve tayinleri araştırılmış, yağ örnekleri üzerinde peroksit indisi, asitlik, okside asitler, iyot indisi, renk ve U.V. absorpsiyon analizleri yapılmıştır. Kızartma yapılan yağlarda oleik asit miktarında % 1-3, linoleik asit miktarında ise çeşitli yağlara göre % 1.0 - 6.5 arasında azalma olduğu görülmüştür (Firestone 1963, Kilgore ve Bailey 1970 ve Faur 1975).

Otoksidasyonda doymamış yağ asitleri, doymuş yağ asitlerine göre çok daha kolay oksitlenmektedirler. Karbon zincirinde çift bağ sayısı arttıkça oksidasyon hızıda artar. 100°C daki otoksidasyon hızı Riemenschneider ve ark. (1945) tarafından çeşitli esterlerde şu şekilde bulunmuştur : Stearat I, oleat 11, linoleat 114, linolenat 179 (Serim 1970). Buna göre yağlarda doymamış yağ asitleri oranı arttıkça oksidasyon hızı artmaktadır. Böylece yağların bileşimlerine göre ısıya karşı farklı durumları sıralanabilir. Bu sıralamada oleik asidin linoleik asitten 10 defa daha az oksidasyona uğraması göz önüne alınır. Bu bakımdan yağ asitleri bileşimi farklı bitkisel yağların ve bunların karışımlarının ısıya dayanıklılıkları üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır.

Bitkisel yağların kızartma sıcaklıklarında gösterdikleri oksidatif bozulmalar incelenerek polimerler araştırılmış, poler ve apoler fraksiyonlar doğrudan doğruya veya metil esterleri üzerinde ince tabaka kromatografisi ile ayrılmış, kızarmış yağlarda gaz kromatografik analizler serbest ve oksiasitler, iyot indisi, hidroksil indisi, yoğunluk, kırılma indisi, viskozite ve A.O.M. (Aktif oksijen metodu) tayinleri yapılarak kullanılan yağların veya karışım yağların oksidatif dayanıklılıkları araştırılmıştır. Neticede bitkisel yağlar içinde ısıya en dayanıklı olanı yerfıstığı yağı olduğu görülmüştür. Ayçiçek yağı daha az, soya yağı ise en az dayanıklı bulunmuştur. Laboratuvar şartlarında ayçiçekyağı ile yapılan 10 saatlik kızartmalar sonunda okside asitler 10, hidroksil indisi 4.5, viskozite 2 katı artmış, kırılma indisinde 0.003 kadar yükselme görülmüştür. Yalnız iyot indisi 131.5 den 121 e düşmüştür. (Rost 1963, Becker ve Rost 1964, Miyakawa 1964, Cowan ve ark. 1971, Montefredine 1963 Guhr 1973, Urakami 1976, Ziowski 1977).

Guillaumin ve ark. (1973) Ayçiçek yağı, yerfıstığı yağı, kolza yağı, soya yağı ile yerfıstığı yağı % 70 + ayçiçek yağı % 30 karışımı ve yerfıstığı yağı % 50 + ayçiçek yağı % 25 + kolza yağı % 25 üçlü karışımlarıyla 220°C da her gün bir defa olmak üzere 20 kızartma yapmışlardır. Kızartmalarda kullanılan yağ miktarı, spesifik alan, kızartılan patates miktarı, kızartma oranı ve su kaybı arasındaki çeşitli orantılar belirtilmiştir. Özellikle spesifik alan üzerinde durulmuş, bu alan araştırmada 0.2 cm²/g olarak tutulmuştur. Analiz sonuçlarında her yağın % E.C.N. (Espèces Chimiques Nouvelles) değerleri karşılaştırılmıştır. Neticede yağlardaki genel bozulmanın, yağların doymamışlık derecesi ile ilgili olduğu kadar, kızartma yöntemleriyle de çok yakından ilgili olduğu saptanmıştır.

Robertson^{ve ark.} (1977) A.B.D. de yetişen ayçiçek yağlarının bileşimlerinde bulunan linoleik asidin, ayçiçek yağının yetiştirme bölgesine göre % 40 - 70 arasında değiştiğini belirtmekte ve kızartma deneylerinde linoleik asit miktarı azaldıkça yağ dayanıklılığının arttığını saptamıştır. Araştırmacı ayrıca pamukyağı ile mısırözü yağı karışımlarını cips kızartmalarında kullanarak, karışım yağların dayanıklılığını ayçiçek yağlarıyla karşılaştırmıştır. Kızarmış yağlarda iyot indisi, peroksit indisi, serbest asitlik, lovibond renk değeri ve A.O.M. değerleri verilmiştir.

Fransa'da en çok kullanılan yerfıstığı yağı ve zeytin yağı yerine doymamışlık derecesi daha yüksek olan kolza yağı, ayçiçekyağı, soya yağı ve üzüm çekirdeği yağlarının kullanılmalarını geliştirmek amacıyla bu yağların kızartma sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda yerfıstığı yağı ve zeytin yağına göre durumlarını karşılaştırmak amacıyla

Ramel ve ark. (1965) yağlarla 10 ve 20 defa kızartma yaparak, ayrıca 200°C da hava temasında 24, 48 ve 72 saat süre ile ısıtmak suretiyle yağlarda çeşitli analizler yapmışlardır. Kızartmalar derin kızartma tekniği ile ve patates kızartılarak yapılmıştır. Bunun için yağ önce 180°C a kadar ısıtılmış, patatesler yağ içine konduğunda sıcaklık aniden 125°C dolayına düşerek kızartma ilerledikçe 155°C sıcaklık derecesine kadar yükselmekte ve bu derecede kızartma gerçekleşmektedir. Dört günde 20 kızartma yapılmış ve kızartmalar arasında taze yağ ilâve edilmemiştir. Sürekli ısıtmalar ise kızartma sıcaklığından daha yüksek ve sabit bir derecede (200°C) yapılmış, yağ içine hiç bir madde katılmamış ve spesifik alan kızartma denemeleri ile aynı miktarda tutulmuştur. 200°C dan daha yüksek bir sıcaklığın normal kızartma şartlarından uzaklaşmak olacağı belirtilmektedir. Analiz neticeleri sonunda, 20 kızartma yapılan numunelerde yağlardaki fiziko-kimyasal değişiklikler 24 saat sürekli ısıtmaya göre çok daha az olmuştur. Yoğunluk ve kırılma indisi, kızartma sayısı ve ısıtma süresiyle orantılı olarak muntazam şekilde artmaktadır. Viskositedeki artış özellikle sürekli ısıtmalarda çok yüksek olup, 24 saatten sonra gözle farkedilebilir durumdadır. 72 saat ısıtma sonunda viskozite, taze yağdakinin 30 katına erişmektedir. Renk değişikliği kızartma denemelerinde önemli olmayıp, sürekli ısıtmalarda dikkati çekici bulunmuştur. U.V. absorpsiyon kızartmalarda ve ısıtmalarda yükselmektedir. Dien konjuge bileşiklerin ölçüldüğü 230 nm de bütün yağlarda ilk değer 5-10 katına erişilmiştir. Yerfıstığı yağında absorpsiyon yükselmesi nisbeten daha azdır. 270 nm deki absorbans ölçümlerinde taze yağlardaki trien bileşikler az olduğundan kızartmalarda bu değerler daha fazla artmaktadır. Asitlik, kızartma ve ısıtmalarda

artmaktadır. Peroksitler maksimuma erişmekte, okside asitler sürekli ısıtmada çok fazla artmaktadır. Ayçiçek yağında okside asitler % 0.1 den % 3.5 miktarına yükselmiştir. Gazkromatografik analizlerde linoleik asitteki parçalanma, ısıtma süresi ile orantılı bulunmuş, ancak taze yağdaki linoleik asit miktarına bağlı olmadığı görülmüştür. Linoleik asitin çok daha hızlı parçalandığı görülmektedir. Araştırmacılar benzer bir çalışmayı tereyağı, palm yağı ve iç yağında da yapmışlardır (Le Clerc 1966).

Karstens (1970) çok doymamış yağ asitleri oranı artış gösteren 3 yağ karışımını 8 hafta müddetle 140 ailede kızartma yaptırmıştır. Böylece aynı yağlarda farklı kullanmadan ileri gelen değişim saptanmıştır. Elde edilen örneklerde başlıca serbest asitlik, renk, petrol eterinde erimeyen okside asitler, apoler dimer yağ asitleri ve viskosite analizleri yapılmıştır. Analitik sonuçların, yağların çok doymamışlık oranlarıyla pek fazla değişmediği belirtilmektedir.

Paquot ve Cuvier (1977) oleik asit, linoleik asit oranları farklı yarfıstığı yağı ile ayçiçek yağlarının 50°C - 140°C lar arasında otoksidasyonunda hidroperoksit ve epoksi peroksitlerin tayinlerini yapmışlar ve neticede otoksidasyonun başlangıcında hidrape-roksitlerin, otoksidasyon ilerledikçe epoksi peroksitlerin çoğaldığını, ayrıca ayçiçek yağının yarfıstığı yağından daha fazla oksidasyona uğradığını saptamışlardır.

Guillaumin ve ark. (1977), kızartılmış gıdaların gittikçe yaygınlaştığını, Fransa'da sadece patates kızartması için 120.000 ton yağ tüketildiğini belirterek, bugüne kadar kızarmış yağların fizyolojik

tesirleri üzerine yapılan araştırmalarda farklı neticeler bulunduğuna işaret etmektedirler. Araştırmacılar yaptıkları denemede oleik asit ve linoleik asit oranları değişik ayçiçekyağı (% 18.8 oleik asit, % 67.3 linoleik asit) , soya yağı (% 21.7 oleik asit, % 53.5 linoleik asit), yarfıstığı yağını (% 46.7 oleik asit, % 29 linoleik asit) 200°C - 220°C arasında günde 40 dakika olmak üzere 15 günde toplam 10 saat ısıtarak elde edilen yağ örneklerinde % E.C.N. değerlerini şu şekilde bulmuşlardır. Ayçiçekyağı % 9.1, soya yağı % 7, yarfıstığı yağı % 6.2 .

Combe ve ark. (1978), kızartma koşullarında ısıtılmış soya yağında meydana gelen parçalanma ürünleri olan okside bileşikler, polimerler ve cyclic bileşiklerin E.C.N. olarak gruplandırılarak bu bileşiklerin vücutta absorbe edilebilme oranlarını şu şekilde bulmuşlardır : Cyclic bileşikler % 96, okside bileşikler % 53 ve polimerler % 14. Ayrıca aynı grup içindeki çeşitli maddelerin absorbe edilebilme oranları da değişik bulunmuştur.

Kızarmış yağların besin değeri ve vücut üzerine etkileri üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır.

Kaunitz ve ark. (1959), iç yağı ve pamuk yağını 100°C da 210 saat süre ile otoksidasyona tabi tutarak bu yağlarla beslenen deneme hayvanlarında hazım sisteminde bozulma, organlarda genişleme, büyümede yavaşlama ve hatta ölümler olduğunu görmüşlerdir.

200°C da 48 saat ısıtılmış mısırözü yağı ile beslenmiş deneme hayvanlarında büyümede yavaşlama olduğunu Perkins ve Kummerow (1959) tespit etmişlerdir. Ayrıca Perkins (1960) Kaunitz (1967) ve Chang (1967) bu konuda yapılan çalışmaları derleyerek 100 den fazla

araştırma referansı vermekte, konunun sağlık yönünden önemini belirtmektedirler. Fritz (1968) mutfak şartlarında yapılan kızartma yağlarında kanser yapan hidrokarbonların meydana gelmediklerini söylemektedir. Kajimoto, Yoshida ve Shibahara (1975) ekibi bir seri araştırmalarla acılaşmış yağların toksik karakterleri üzerine eğilerek tokoferol'un oksidasyon üzerine etkisini araştırmışlardır. Denemelerde soya yağı 180°C da 50 saat ısıtıldıktan sonra deney hayvanları rasyonlarına karıştırılarak gözlemler yapılmıştır (Yoshida ve ark. 1975)

Wishner ve Keeney (1965) mısırözü yağı, domuz yağı ve çeşitli hidrojene bitkisel yağlarla 200°C da patates kızartması yaparak uçucu monokarbonilli parçalanma ürünlerini, geliştirdikleri bir kızartma sisteminde çeşitli düşük derecelerdeki kapanlarda (Piyej) elde etmişlerdir. Kızartmalar azot gazı altında yapılmıştır. Neticede mısırözü yağında bulunan toplam uçucu monokarbonilli bileşikler mikromol/kg olarak taze yağda 70.9 , ısıtılmış yağda 234, distilatta 294; hidrojene bitkisel yağda : taze yağda 8.84, ısıtılmış yağda 72.6, distilatta 306.0 bulunmuştur. Ayrıca mısırözü yağında ısıtma ile linoleik asit miktarında % 1.3 azalma olmuştur. Araştırmacı Kummerow'a (1962) atfen verdiği bilgide 200°C da 24 saatlik ısıtma ile çok doymamış bitkisel yağlarda kimyasal bozulmalar sonucu farelerde toksik tesir yapan bileşikler meydana gelmektedir.

Yağların oksidasyon düzeylerinin saptanması ve ısıya dayanıklılık için geliştirilen çeşitli testler ve oksidasyonu önleme çareleri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Kızartma yağlarında ısı ve hava oksijeni tesiri ile ve karışık bir mekanizma sonucu meydana gelen oksidasyon ürünlerinin saptanması için pek çok metod geliştirilmiştir.

Genellikle, bu metodlar yağda önemli düzeyde oksidasyon meydana geldiği zaman iyi neticeler vermektedir. Ayrıca bu metodlar termo oksidatif bozuklukları tesbit edememektedir. Gaz Kromatografisi ise en çok yağ asitlerinin % 6-8 i parçalandıktan sonra olumlu sonuç vermektedir. Bu nedenlerle yağların ve kızarmış yağların ısıya dayanıklılıkları ve oksidasyonun genel düzeyini saptamak için çeşitli test ve metodlardan belli başlıları şunlardır : Aktif oksijen metodu (AOM), fırın testi, oksijen absorpsiyon metodu, adi sıcaklıkta tutma metodu, organoleptik değerlendirme metodu, tartım metodu ve E.C.W. metodudur (Çolakoglu 1964, Guillaumin 1973, Kayahan 1975, Kajimoto ve ark. 1976, Boekennoogen 1964, 1968).

Yağlarda oksidatif bozulma düzeyini saptamak için kullanılan fotometrik metodların bir karşılaştırmasını yaparak dien absorpsiyonu 234 nm, trien absorpsiyonu 270 nm, kreis reaksiyonu 540 nm ve diğer testleri oda sıcaklığında ultra violet ışıktaki otoksidasyona tutulan metil oleat ve metil linoleat örneklerinde karşılaştırmalar yapılarak fotometrik analizler ve kullanılmaları açıklanmaktadır (Swern 1961, Tsoukalas ve Grosch 1977).

Yağların ısıtılmalarında otoksidasyon hızını azaltmak amacıyla çeşitli antioksidanların tesir hızı ve kullanma miktarı üzerine çeşitli araştırmalar yapılmış ve bazı memleketlerde kullanılmasına izin verilen antioksidanların bir listesi verilmiştir. Bu arada silikonların çeşitli antioksiyenlerden daha iyi netice verdikleri ve yüksek sıcaklıkta 8 saatlik kızartma sonunda yağların halâ iyi vasıfta oldukları ince tabaka kromatografisiyle saptanmıştır. DL-Metionin'in % 1 oranında kullanıldığında yağ dayanıklılığının arttığı ancak çok kuvvetli lahana kokusu

vermesi nedeniyle antioksidan olarak kullanılmasının sınırlı olduğu belirtilmektedir (Freeman 1973, Shervin 1976).

Yamashoji ve ark. (1977) amino asitlerin otoksidasyon üzerine yaptıkları antioksidatif ve prooksidatif etkiler üzerine yapılan çalışmaları sıraladıktan sonra Cu^{++} - amino asit komplekslerinin linoleik asit otoksidasyonunda prooksidatif etkisini ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar linoleik asit veya metil linoleat esterlerini deney tüplerinde $45^{\circ}C$ da karanlıkta L-aminoasitler ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ karışımı içinde $pH=7$ de otoksidasyona tabi tutmuşlardır. Sonuçta Cu^{++} - amino asit komplekslerinin linoleik asit otoksidasyonunda ve linoleik asit hidroperoksitlerinin parçalanmasında yüksek katalitik etkileri görülmüştür.

III. MATERIAL ve METOD

A. MATERIAL

Araştırma materyali olarak alınan ayçiçekyağı ve zeytinyağı örnekleme ile bir kg.lık teneke kutularda piyasadan temin edilmiştir. Ayçiçekyağı (A), Zeytinyağı (Z) homojen hale getirildikten sonra ayçiçekyağı % 75 + zeytinyağı % 25 (A_3Z_1) ve ayçiçek yağı % 50 + zeytinyağı % 50 (A_2Z_2) olan karışım yağlar hazırlanmıştır. Yağ örnekleri çapı 9 cm. olan birörnek petri kutularına konarak spesifik alan = $1.35 \text{ cm}^2/\text{g}$ olarak, sıcaklık derecesi $\pm 2^\circ\text{C}$ hassasiyette kontrollü etüvde ısıtmalar yapılmıştır. Etüvin hava delikleri açık olarak aynı etüvde önce 130°C , daha sonra 160°C ve 190°C daki ısıtmalar gerçekleştirilmiş ve yağ örnekleri 1-2-4-8-16 ve 24 saatler sonunda elde edilmiştir. 24 saatlik en uzun ısıtma süresi 130°C da maksimum peroksid oluşumu sağlanarak ve bu andaki parçalanma ürünlerini ölçmek maksadıyla seçilmiştir.

Etüvden çıkarılan her örnek kısa bir soğumadan sonra daha evvel hazırlanmış ağzı kapaklı 50 ml. lik şişelerde ve azot gazı altında buzdolabında muhafaza edilmiş ve her defasında çıkarılan 4 ayrı yağ örneğinin en kısa sürede analizlerinin yapılması sağlanmıştır.

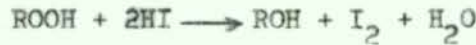
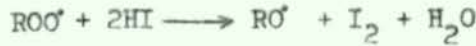
B. METOD

1. Kimyasal Analiz Metodları :

a- Peroksitlerin Tayini :

Peroksit tayin metodları çok çeşitlidir. Bunlar başlıca, iyodometrik metod, kolorimetrik metodlar ve polarografik metodur. Bu metodların birbirleri ile karşılaştırmaları yapıldığında (Serim 1970) iyodometrik metodun en eski olmasına karşın, hava oksijeni ve ışığın etkileri giderildiği zaman bulunan peroksit gerçek peroksit miktarını verebilmektedir. Bu bakımdan peroksit tayinlerinde klasik iyodometrik metod kullanılmıştır (I.U.P.A.C. II.D.13 ¹⁾).

Prensip : Bir iyodürün (genellikle KI) asit eriyiğinin peroksidik oksijen tarafından oksitlenmesi ve meydana gelen serbest iyodun 0.01 N Sodyum Tiyosülfat eriyiği ile tayini esasına dayanır.



Sonuç peroksit indisi (PI) olarak adlandırılır.

1) International Union of Pure and Applied Chemistry

Birkaç türlü ifade tarzı olan peroksit indisi burada 1 g yağda bulunan peroksidik oksijenin mikrogram sayısını gösterir.

$$\text{Peroksit indisi} = \frac{16 \times 10^3 \times (V - V_0) \times f}{P}$$

V, V_0 = deneme ve şahit için sarfedilen sodyum tiyosülfat eriyiğinin ml. sayısı

f = Sodyum tiyosülfat eriyiğinin faktörü

P = Alınan yağ miktarı (g)

Tayinin yapılışı : Peroksit miktarına göre 0.1 - 1 g yağ daha evvel azot gazı ile havası alınmış 250 ml. lik kapaklı erlenmayer içerisine konur. 20 ml. asetik asit + kloroform (2/1) karışımı konarak karıştırılır. Ve 1 ml. taze hazırlanmış doymuş potasyum iyodür çözeltisi ilave edilir. Yeniden azot gazı geçirildikten sonra erlenmayer muhteviyatı karanlıkta 30 dakika tutulur. Müddet sonunda 50 ml. saf su ilave edilir. Sodyum tiyosülfat eriyiği ile titre edilir. Titrasyonun sonuna doğru 1 ml. % 1 lik nişasta eriyiği indikatör olarak kullanılır. Bu tayin iki deneme ve bir şahit üzerinde yapılır.

b- Serbest Yağ Asitleri Tayini :

Isıtılmış yağ örneklerindeki serbest yağ asitleri Wolff (1968) 'un anlattığı şekilde I.U.P.A.C. II. D₁ de belirtilen uluslararası metoda göre aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

Reaktifler :

- Etil alkol + oksit dietilik (1/1) : Kullanılacağı anda 0.1 N etilalkol içinde hazırlanmış potasyum hidroksit eriyiği ile 100 ml. karışım eritken için 0.3 ml. fenolftalein indikatörü yardımı ile tam olarak nötralize edilir.

- Potasyum hidroksit : % 95 - 96 lık etil alkol içinde 0.1 N olarak hazırlanır. Eriyik kullanılırken renksiz olmalıdır. (Etil alkol kullanılmadan evvel saflaştırılır. Bunun için 1 lt. etil alkol 5-10 g KOH içinde bir saat geri soğutucuyla ısıtılır ve sonra distile edilir.

- Fenolftalein eriyiği : Etil alkol içinde % 1 lik olarak hazırlanır.

Tayinin Yapılışı : 250 ml. lik erlenmayer içinde serbest yağ asitlerinin miktarına göre 4 ila 6 g ısıtılmış yağıdan tam olarak tartılır. 100 ml. etil alkol + oksid dietilik (1/1) karışımı içinde eritilir. 0.1 N KOH eriyiği ile fenolftalein muvacehesinde titrasyon yapılır. Titrasyon sonu teşekkül eden pembe rengin 10 saniye sürdüğü andır.

Serbest yağasitleri, oleik asit cinsinden % asitlik olarak aşağıdaki şekilde hesap edilir.

$$\% \text{ Asitlik} = \frac{V \times N \times 28.2}{P}$$

../.

V = Titrasyonda sarfedilen KOH miktarı ml.

N = KOH normalitesi

P = Tartılan yağ miktarı g.

28.2 = Oleik asit molekül ağırlığı $\times 10^{-1}$

2- Işınsal Analiz Metodları :

a) Karbonilli Bileşiklerin Tayini :

Karbonilli bileşikler (aldehitler ve ketonlar)

benzidin asetat ile kolorimetrik yöntemle tayin edilmişlerdir (I.U.P.A.C. II.D.15) .

Neticeler benzidin indisi olarak verilmiştir.

Reaktifler :

- Heksan

- Etil alkol absolüt : Karbonilli bileşiklerden

arınmış

- Benzidin asetat reaktifi : Asetik asit + etil alkol

absolüt (1/1) içinde % 0.25 lik benzidin çözeltisi.

Tayinin yapılışı :

25 ml. lik ölçü balonu içine karbonilli bileşiklerin miktarına göre 0.2-1.0 g yağ tartılır. Karışım eritken içinde eritilerek ölçü balonu çizgiye kadar tamamlanır. Bu eriyikten 5 ml. çekilerek bir deney tüpüne konur, diğer bir deney tüpüne yine 5 ml. yalnız karışım

eritken konur ve her iki tüpede 1 ml. benzidin asetat ilave edilerek karıştırılır. 6 dakikalık reaksiyon süresinden sonra 350 nm de absorbans ölçülür (İkinci tüp şahit olarak kullanılır). Ayrıca yağ eriyiğinin aynı dalga boyundaki absorbansı karışım eritken şahit olarak kullanılarak ölçülür.

$$\text{Benzidin indisi (BI)} = 25 \frac{1.2 A - A_0}{P}$$

A = Yağ eriyiğinin reaktifle verdiği absorbans miktarı

A₀ = Yağ eriyiğinin reaktif olmaksızın verdiği absorbans miktarı

P = Alınan yağ miktarı g

b) Kreis reaksiyonu :

Bu kolorimetrik metod epihidrik aldehidin reaktifle verdiği özel renk reaksiyonu üzerine dayanır. Absorbans ölçümü 540 nm ışık dalgaboyunda yapılır (Watts and Major 1946, Pardun 1969).

Reaktifler :

- Çözelti A : 100 ml. buzlu asetik asit içinde 40 g Triklorasetik asit eritilerek hazırlanır.

- Çözelti B : 100 ml. buzlu asetik asit içinde 1 g floroglüsin eritilerek elde edilir.

../.

Deneyin Yapılışı :

Yağ susuz kloroformda çözündürülür ve bu çözeltide 0.2 g yağ bulunduran miktarda bir kolorimetre tüpüne alınır. Kloroform ile 3 ml. ye tamamlanır. Üzerine 6 ml. çözelti A ve 1 ml. çözelti B den ilave edilir. Karışım 10 saniye çalkalandıktan sonra 37°C lık bir su banyosunda 15 dakika bekletilir. Bu süre sonunda 3 dakika soğutulur sonra kloroformda yağ çözeltisinin aynı miktarını bulunduran (0.2 g) ve 7 ml. çözelti A ilave edilmiş şahit örneğe göre absorbens ölçülür.

$$\text{Renk değeri} = \frac{E}{0.02}$$

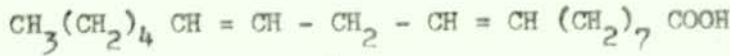
E = 540 nm de ölçülen absorbens

0.02 = ml. çözeltide g olarak yağ konsantrasyonu

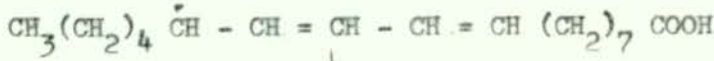
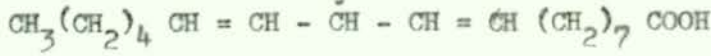
c) Ultra-Viyolet Absorbsiyon :

Yağların otoksidasyonunda konjuge olmayan çok doymamış yağ asitlerinden konjuge hidroperoksitler meydana gelmektedir. Linoleik asitte bu peroksidin meydana gelmesi aşağıda formülde görüldüğü şekilde olmaktadır. Meydana gelen dien-konjuge linoleik hidroperoksit 232 nm dalgaboyundaki absorbens miktarıyla tayin edilebilir. Linolenik asitten trien konjuge linolenik hidroperoksit meydana gelir. Bu hidroperoksitler ise 270 nm de absorbens verir (Macleod 1973). Absorbans miktarı otoksidasyonun seyri hakkında fikir verir.

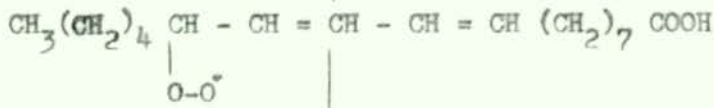
../.



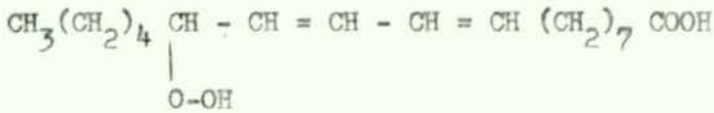
|
-H



|
+O₂



|
+H



Konjuge linoleik hidroperoksidin ikinci bileşiklerinden ketonlarda 270 nm de absorbands verirler (Wolff 1968). Buna göre 232 nm de absorbands arttıkça yağda peroksitlerin fazlalığı, 270 nm de absorbands arttıkça ikinci peroksit ürünlerinin ve trien hidroperoksitlerin fazlalığı anlaşılır.

Deneyin Yapılışı :

0.1 g yağ 10 ml. Cycloheksan (spektrofotometrik) içinde eritilir. Daha sonra bu eriyik aynı eritkenle 10 defa seyreltilerek % 0.1 lik yağ çözeltisi elde edilir. 232 nm ve 270 nm deki ayrı ayrı absorbands ölçümleri eritken şahit olarak kullanılarak yapılır. Bütün ışınsal analizler Beckmann DU-2 spektrofotometre cihazı ile yapılmış ve 1 cm.lik kuvarz küvetler kullanılmıştır.

d) Kırılma İndisi Tayini :

Kırılma indisi çeşitli yağlarda doymamış bileşiklerin miktarına göre değişir. Diğer bazı faktörlerinde etkisi olan bu değişiklik hemen hemen lineer bir şekilde olmaktadır. Kırılma indisi ile iyot indisi arasında bir orantı dahi kurulmuştur. Ayrıca kırılma indisi yoğunluk ile de aynı istikamette azalır veya çoğalır. Bu bakımdan kırılma indisi önemli analizlerden biridir. Ölçümler Abbé refraktometre cihazı ile A.O.A.C. 28.007 de belirtildiği şekilde yapılmıştır. Analiz neticeleri 20°C sıcaklık derecesine göre verilmiştir. Bu dereceye yakın sıcaklıklardaki düzeltmeler aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

$$R = R' + K (T' - T)$$

$R = 20^{\circ}\text{C}$ daki kırılma indisi

$R' = T'$ sıcaklığındaki kırılma indisi

$T =$ Standart sıcaklık derecesi (20°C)

$T' = R'$ değerinin okunduğu sıcaklık derecesi

$K =$ Sıvı yağlar için kat sayı (0.000385)

e) Lovibond Renk Değeri :

Isıtılmış yağ örneklerindeki renk değişimi Lovibond Tintometre cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan küvet genişliği 25.4 mm (1") dir.

..//.

3. Analiz Sonuçlarının İstatistik Değerlendirilmesi :

Kimyasal ve ışınsal analiz sonuçları ayrı ayrı tablolar halinde düzenlenmiş ve Snedecor ve Cochran (1967) tarafından verildiği şekilde her bir tablo varyans analizine tabi tutulmuştur. Ana varyant kaynaklarında önemli farklılık gösteren muamelelerin tayininde Duncan (1955) testi uygulanmıştır. İlgili analizler arasında korelasyon hesapları yapılmıştır (Düzgüneş 1963).

IV. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

A. Kimyasal Analiz Sonuçları :

1. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Peroksit Değerleri :

Doymamışlık dereceleri birbirinden farklı

ayçiçekyağı, zeytinyağı ve bunların farklı orandaki karışımlarının 130°C , 160°C ve 190°C sıcaklıkta ısıtılmalarında çeşitli zamandaki peroksit indisi değerleri (mikro $\text{g.O}_2/\text{g}$) tablo 1 de görülmektedir. Yağlarda doymamışlık derecesi arttıkça meydana gelen peroksit miktarı da artmaktadır. Otoksidasyon indüksiyon devresinde peroksit oluşumu az miktarda olmakta, bu devre sonunda hızlanarak bir maksimum noktaya ulaşmaktadır. Bu noktada meydana gelen peroksit miktarıyla, bunların parçalanma hızı bir denge halindedir (Ramel ^{ve teclerk} 1965). Maksimumdan sonra peroksit indisinde düşme olmaktadır. Ancak 130°C da ayçiçekyağı ve karışım yağlara ait örneklerde peroksitlerin maksimum noktası 24 saati geçmektedir. Bu, düşük sıcaklıklarda çok doymamış yağlarda peroksit oluşumunun fazla olduğunu göstermektedir. 130°C da zeytinyağında maksimum peroksit 16 saat sonunda 942 bulunmuş, aynı sıcaklık derecesi ve sürede ayçiçek yağındaki peroksit indisi 1280 dir.

Peroksit değerleri varyans analizi (Tablo-2)

sonuçlarına göre, yağları ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ile ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu istatistik bakımdan % 0.1 sınırında önemli bulunmuştur. Ana varyantlardan yağlar önemsiz çıkmıştır.

Tablo 1- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Peroksit İndisi Değerleri

Yağ Cinsi	Ayçiçek yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı % 75 Zeytin yağı % 25			Ayçiçek yağı % 50 Zeytin yağı % 50		
	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
Isıtma Süresi (Saat)												
0	144	144	144	117	117	117	132	132	132	126	126	126
1	251	265	224	140	352	234	197	231	180	175	208	204
2	366	284	251	184	420	257	282	280	201	258	262	216
4	540	310	286	471	475	306	405	320	254	384	375	323
8	657	400	546	770	354	378	520	440	542	762	410	506
16	1280	575	420	942	312	215	1310	573	265	1210	461	259
24	1310	490	270	928	307	124	1350	510	160	1236	422	138
Ortalama	650	315	306	507	334	233	599	355	248	593	323	253

Tablo 2- Peroksit İndisi Değerlerine ait Varyans
Analizi Sonuçları

Kaynaklar	S.D.	K.T.	K.O.	F
Toplam	83	7813527	-	-
Yağlar	3	65129	21709	0.727
Isıtma Süresi	6	2893240	482206	16.150 ^{xxx}
Sıcaklık Derecesi	2	1452616	726308	24.330 ^{xxx}
Yağ x Isıtma Süresi	18	190497	10583	0.355
Yağ x Sıcaklık Derecesi	6	35460	5910	0.198
I.Süresi x S. Derecesi	12	2102111	175175	5.870 ^{xxx}
H A T A	36	1074474	29846	-

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

Yağların önemsiz çıkması ayçiçekyağı ve karışım yağların peroksit miktarlarının birbirine yakın değerlerde olmasından ileri gelmektedir.

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma (Tablo 3) sonuçlarına göre bir saat ısıtma sonunda peroksit miktarında, taze yağa göre önemli bir artış bulunmamıştır. İndüksiyon devresinin bütün yağ ortalamalarına göre 2 saat kadar olduğu görülmektedir. 4 saat sonunda elde edilen peroksit değerleri, diğer sürelerdeki peroksit değerlerinden önemli derecede farklı çıkmıştır ($P= 0.05$). Bu netice 160°C ve 190°C

..//.

daki peroksit ortalamalarından hasıl olmuştur. 130°C da 4 saatlik ısıtma sonunda maksimum peroksit miktarının ancak % 30 - 40 ı kadar peroksit bulunmaktadır. 8 - 16 ve 24 saat ısıtmalardaki peroksit değerleri arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Bunun nedeni yine maksimum peroksit değerinden sonraki düşüştür.

Tablo 3- Peroksit İndisinde Isıtma Süresi Ortalamalarına
ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi (Saat)	Ortalama Peroksit İndisi	Sonuç ¹
0	130	a
1	219	a
2	272	a b
4	371	b
8	524	c
16	652	c
24	604	c

1) Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan biri_birinden önemli derecede farklıdır (.P = 0.05)

Sıcaklık derecesi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma (Tablo 4) sonuçlarına göre 130°C da ölçülen peroksit miktarı 160°C ve 190°C daki peroksit miktarına göre önemli derecede farklıdır(P=0.05)

160°C ve 190°C sıcaklıklarda peroksit değerleri arasında istatistiki bakımdan bir fark görülmemektedir. Buna göre 130°C da peroksitlerin ikinci ürünlere parçalanması daha az olmaktadır. Serim (1970), Thaler ve Kleinau'a (1968 - 1969) atfen verdiği bilgiye göre peroksitlerin parçalanma hızında 130°C limit derece olup, 150°C dan sonra parçalanma hızı sür'atle artmaktadır.

Tablo 4- Peroksit İndisinde Sıcaklık Derecesi Ortalamalarına
ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

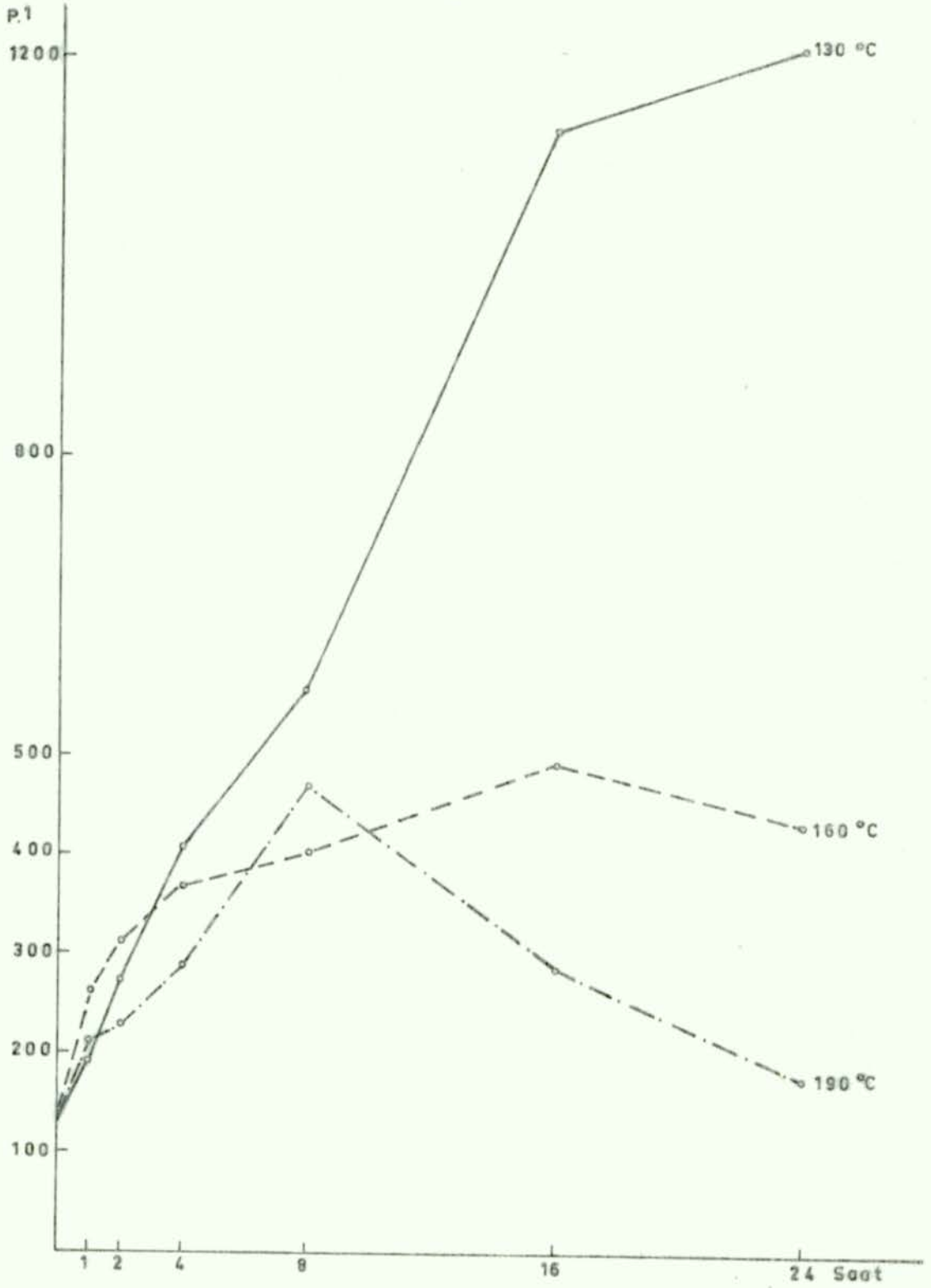
Sıcaklık Derecesi	Ortalama Peroksit İndisi	Sonuç ^{1/}
130°C	587	a
160°C	332	b
190°C	260	b

^{1/} Değişik harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05).

Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu şekil 1 de görülmektedir. Burada maksimum peroksit değerinin elde edildiği sürenin, sıcaklık derecesi yükseldikçe azaldığı görülmektedir. Bu durum yukarıda ifade edildiği gibi sıcaklık yükselmesinin peroksitler üzerine olan parçalama etkisinin yüksekliğinden ileri gelmektedir. Nitekim 190°C da maksimum peroksit noktasından sonraki düşüş hızı, 160°C daki maksimumdan sonraki düşüşten daha hızlıdır.

../.

Sekil 1- Peroksit indisinde ısıtma süresi x sıcaklık derecesi
interaksiyonu



2. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Serbest Yağ Asitleri Değerleri :

Farklı sıcaklık ve sürede ısıtılmış yağ örneklerine ait serbest yağasitleri % oleik asit cinsinden Tablo 5 te görülmektedir. Tablonun incelenmesiyle, ısıtılmış yağlarda peroksitlerin ikinci ürünleri olarak meydana gelen serbest yağasitleri miktarının sıcaklık derecesi ve ısıtma süresiyle birlikte arttığı tesbit edilmiştir.

Asitlik değerlerinin varyans analizi sonuçlarına (Tablo 6) göre ısıtmada kullanılan yağlar, ısıtma süresi, sıcaklık derecesi, yağ x ısıtma süresi ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonları istatistiki bakımdan % 0.1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur. Yağ x sıcaklık derecesi interaksyonu ise ancak % 5 ihtimal sınırında önemlidir. Bu durum sıcaklık derecesinin çeşitli yağlar üzerine tesirinin nisbeten az olduğunu göstermektedir. Böylece çeşitli peroksitlerin aynı sıcaklık derecesindeki parçalanma hızlarının pek farklı olmadığı görülmektedir.

Yağ ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 7) göre ayçiçekyağı, zeytinyağı ve bunların farklı orandaki iki karışımlarının ısıtılmalarında ortalama asitlik değerlerinin her biri birbirlerinden önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$).

Zeytinyağındaki asitlik artışının diğer üç yağdan fazla olmasında , bu yağın başlangıçtaki asitliğinin yüksek olması ve düşük peroksit bulunması yanında muhtemelen zeytinyağında serbest yağ asitlerinden karbonilli bileşiklerin oluşmasının diğer üç yağa göre daha az olduğundandır. Nitekim zeytinyağında asitlik-benzidin korelasyonu önemsizdir.

Tablo 5- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Serbest Yağ Asitleri (% oleik asit) Değerleri

Yağ Cinsi	Ayçiçek Yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı % 75 Zeytin + yağı % 25			Ayçiçek yağı % 50 Zeytin + yağı % 50		
Isıtma Süresi (saat)	130 ^o C	160 ^o C	190 ^o C	130 ^o C	160 ^o C	190 ^o C	130 ^o C	160 ^o C	190 ^o C	130 ^o C	160 ^o C	190 ^o C
0	0.19	0.19	0.19	0.41	0.41	0.41	0.24	0.24	0.24	0.28	0.28	0.28
1	0.20	0.27	0.28	0.42	0.49	0.53	0.25	0.32	0.33	0.29	0.35	0.37
2	0.21	0.28	0.29	0.43	0.54	0.54	0.26	0.35	0.36	0.30	0.38	0.40
4	0.22	0.29	0.30	0.44	0.54	0.56	0.27	0.36	0.38	0.31	0.40	0.44
8	0.23	0.36	0.41	0.46	0.59	0.70	0.28	0.39	0.46	0.32	0.42	0.48
16	0.31	0.42	0.47	0.62	0.78	0.98	0.35	0.47	0.55	0.41	0.58	0.60
24	0.41	0.58	0.63	0.77	0.93	1.49	0.55	0.66	0.87	0.57	0.67	0.89
Ortalama	0.25	0.34	0.37	0.51	0.61	0.74	0.31	0.40	0.46	0.35	0.44	0.49

Tablo 6- Asitlik (% oleik) Değerlerine ait Varyans Analizi
Sonuçları^{1/}

Kaynaklar	S.D.	K.T.	K.O.	F
Toplam	83	14.734	-	-
Yağlar	3	4.153	1.384	155.51 ^{xxx}
Isıtma Süresi	6	7.238	1.206	135.51 ^{xxx}
Sıcaklık Derecesi	2	1.448	0.724	81.35 ^{xxx}
Yağ x Isıtma Süresi	18	0.568	0.032	3.60 ^{xxx}
Yağ x Sıcaklık derecesi	6	0.152	0.025	2.81 ^x
I.Süresix S. Derecesi	12	0.856	0.071	7.98 ^{xxx}
H A T A	36	0.319	0.009	-

^{1/} Neticeler % asitlik x 2 üzerinden hesap edilmiştir.

x) % 5 ihtimal sınırında önemli

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

Ayçiçekyağı ve karışım yağlarda % 5 ihtimal sınırında korelasyon bulunmuştur. Asitlik değeri - Benzidin indisi korelasyonu en yüksek olarak ayçiçek yağında bulunmuştur ($r = + 0.800$).

..//.

Tablo 7- % Asitlikte Yağ Ortalamalarına ait Çoklu Karşılaştırma
Sonuçları

Yağ cinsi	Ortalama Asitlik	Sonuç ¹
Ayçiçekyağı	0.32	a
Ayçiçekyağı % 75 + Zeytinyağı % 25	0.39	b
Ayçiçekyağı % 50 + Zeytinyağı % 50	0.43	c
Zeytinyağı	0.62	d

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$).

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 8) göre 1 - 2 ve 4 saatlik ısıtmalardaki asitlik indisinde fark önemli bulunmamıştır ($P = 0.05$). Bilindiği gibi bu devre indüksiyon ve peroksitlerin oluşumuna raslar. 8 - 16 ve 24 saat ısıtılan yağlarda asitlik ortalamaları önemli derecede farklıdır ($p = 0.05$). 8-16 ve 24 saatlerdeki peroksit ortalamalarının önemsiz çıkması oksidasyonun bu devrelerinde peroksitlerin sür'atle serbest yağ asitlerine dönüşümünü kanıtlamaktadır.

Sıcaklık derecesi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 9) göre 130°C , 160°C ve 190°C daki asitlik ortalamaları birbirinden istatistiki bakımdan önemli derecede farklıdır ($p = 0.05$). Buna göre sıcaklık derecesi arttıkça peroksitlerin serbest yağ asitlerine dönüşmesi artmaktadır.

Tablo 8- % Asitlikte Isıtma Süresi Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi (Saat)	Ortalama % Asitlik	Sonuç ¹
0	0.29	a
1	0.34	b
2	0.36	b
4	0.38	b
8	0.42	c
16	0.55	d
24	0.75	e

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki
bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05)

Tablo 9- % Asitlikte Sıcaklık Derecesi Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Sıcaklık Derecesi C°	Ortalama % Asitlik	Sonuç ¹
130°C	0.36	a
160°C	0.45	b
190°C	0.52	c

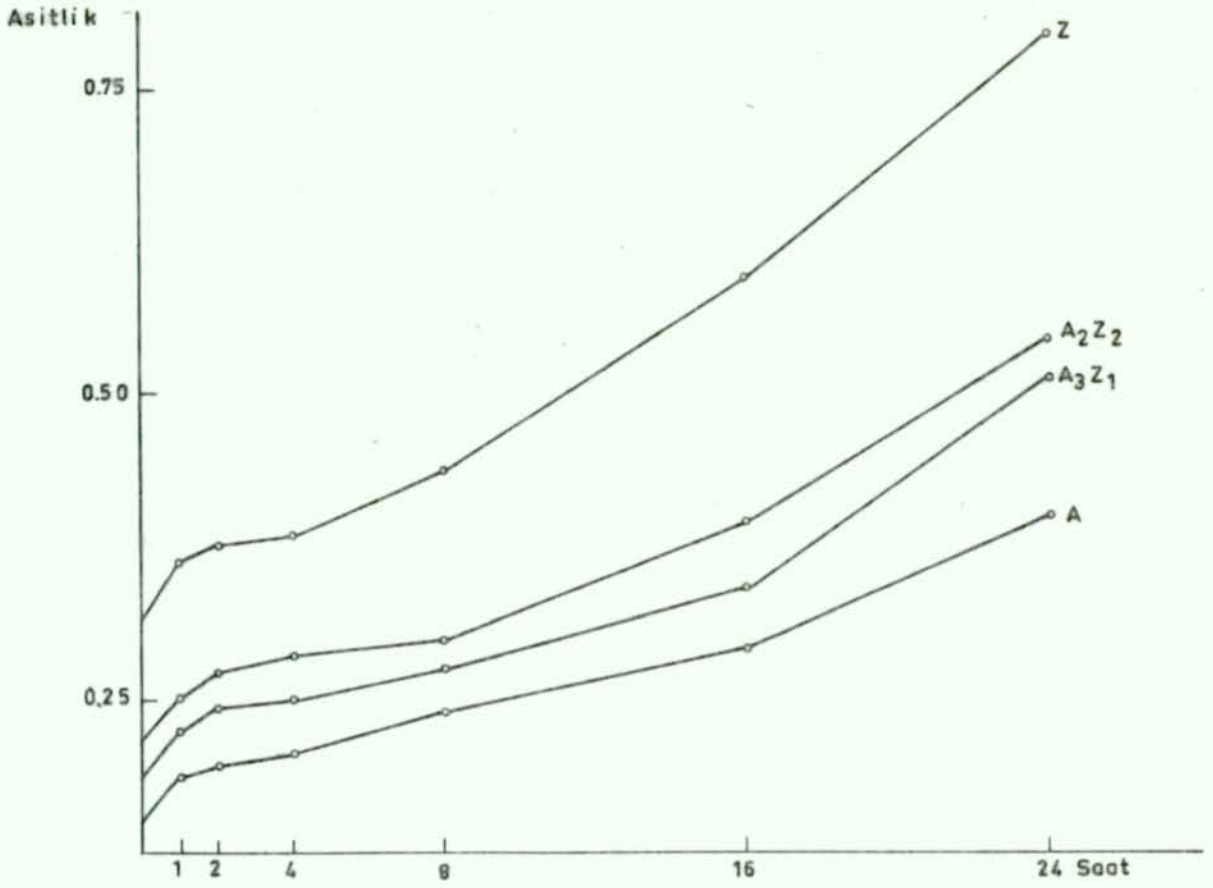
1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki
bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05)

Sıcaklık yükseldikçe peroksitlerin parçalanmasındaki artış, peroksit - asitlik korelasyonlarında açıkça görülmektedir. 130°C daki korelasyon en yüksek ve önemli (Ayçiçekyağı $r = + 0.900$, Zeytinyağı $r = +0.791$), 160°C da ayçiçek ve karışım yağlarda % 5 düzeyinde önemli, zeytinyağında önemsiz ($r = + 0.088$), 190°C da ise aynı korelasyon en düşük ve önemsiz bulunmuştur. Bu derecede ayçiçek yağında $r = + 0.488$ olmasına karşılık zeytinyağında negatif ($r = -0.342$) bulunması oleik asit ve linoleik asit miktarları farklı yağlarda meydana gelen peroksit miktarları ve cinsleri ile yakından ilgilidir.

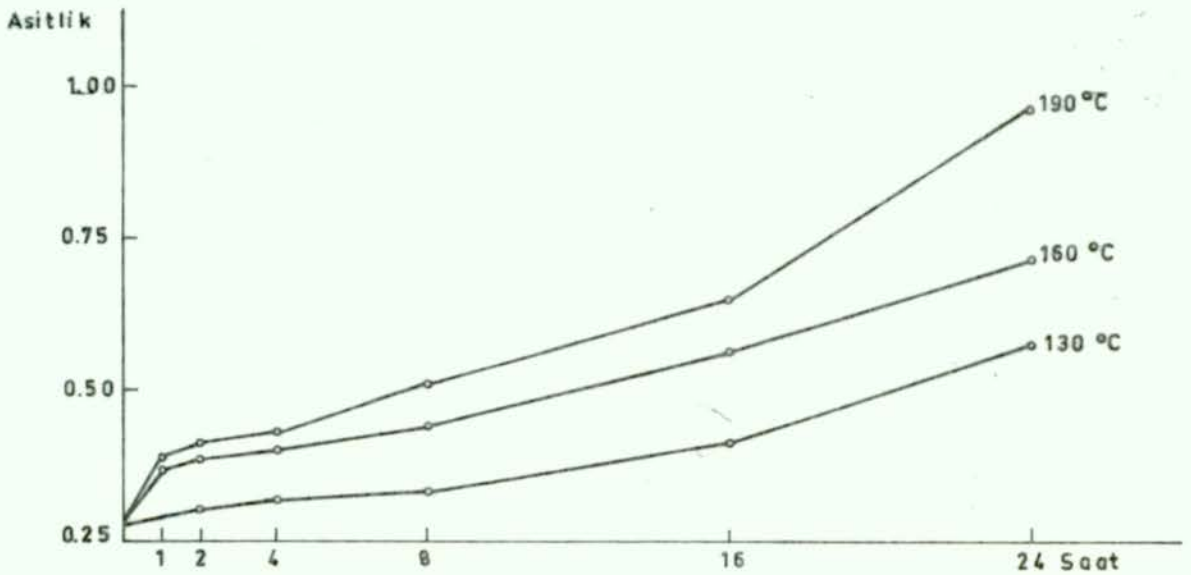
Yağ x ısıtma süresi interaksiyonunda (Şekil 2) özellikle 16 saatlik ısıtmadan sonra interaksiyon görülmektedir.

Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksiyonunda (şekil 3), özellikle 190°C sıcaklıkta yine 16 saatlik ısıtmadan sonra asitlikteki artış hızı fazlalaşmaktadır. Bu neticede, yüksek sıcaklıklarda peroksitlerin parçalanmasının hızlandığını göstermektedir.

Şekil 2- % Asitlikte, Yağ x Isıtma Süresi İnteraksiyonu



Şekil 3- % Asitlikte, Isıtma Süresi x Sıcaklık Derecesi İnteraksiyonu



B. Işınsal Analiz Sonuçları :

1. Isıtılmış yağ örneklerinde benzidin değerleri :

Ayçiçekyağı, zeytinyağı ve bunların farklı orandaki karışımlarına ait örneklerde farklı sıcaklık ve sürede ölçülen benzidin indisi değerleri Tablo 10'da görülmektedir. Bu değerlerin sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi ile birlikte arttığını görülmektedir. Ayrıca yağlarda doymamışlık derecesi arttıkça benzidin indisi de artmaktadır.

Benzidin indisi değerlerine ait varyans analizi sonuçlarına (Tablo 11) göre yağlar, ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ile yağ x ısıtma süresi ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonları % 0.1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur. Ayrıca, yağ x sıcaklık derecesi interaksyonu % 5 ihtimal sınırında önemlidir. Bu, sıcaklık derecelerinin çeşitli yağlar üzerine etkisinin karbonilli bileşiklerin meydana gelmesi üzerine olan tesirinin pek farklı olmadığını göstermektedir.

Yağ ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 12) göre karışım yağlar arasında önemli fark bulunmamakta , ancak karışım yağlar, ayçiçekyağı ve zeytinyağına göre önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$). Zeytinyağı benzidin indisi ($\bar{B} = 65.4$) , ayçiçek yağı benzidin indisinden ($\bar{B} = 109.7$) önemli derecede farklı ve az bulunmuştur ($P = 0.05$). Bu iki yağ arasındaki benzidin indisi - asitlik arasındaki farklı korelasyon durumu peroksit - benzidin korelasyonunda da görülmektedir.

Tablo 10- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Benzidin İndisi Değerleri

Yağ cinsi	Ayçiçek yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı % 75 Zeytin yağı % 25			Ayçiçek yağı % 50 Zeytin yağı % 50		
	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
Isıtma Süresi (Saat)												
0	13.5	13.5	13.5	9.7	9.7	9.7	12.3	12.3	12.3	11.9	11.9	11.9
1	15.6	16.8	45.2	11.0	15.7	33.6	14.2	16.1	40.2	13.7	15.8	34.5
2	18.8	27.6	65.6	12.3	25.8	47.0	17.6	27.5	62.0	16.9	26.4	60.3
4	26.5	50.0	106.0	20.0	32.7	77.0	23.0	39.0	95.0	21.8	33.3	89.0
8	50.0	98.0	192.0	37.6	62.4	113.0	44.0	94.0	180.0	43.6	91.4	171.0
16	211.0	221.0	272.0	109.0	113.0	136.0	155.0	170.0	250.0	153.0	165.0	245.0
24	240.0	268.0	339.0	124.0	133.0	242.0	207.0	212.0	314.0	198.0	207.0	302.0
Ortalama	82.2	99.3	147.6	46.2	56.0	94.0	67.6	81.6	136.2	65.6	78.7	130.5

Tablo 11- Benzidin İndisi Değerlerine ait Varyans
Analizi Sonuçları

Kaynaklar	S.D.	K.T.	K.O.	F
Toplam	83	666392	-	-
Yağlar	3	21262	7082.2	93.10 ^{xxx}
Isıtma süresi	6	531282	88547.0	1163.60 ^{xxx}
Sıcaklık derecesi	2	58933	29466.3	387.20 ^{xxx}
Yağ x ısıtma süresi	18	24083	1337.9	17.60 ^{xxx}
Yağ x sıcaklık derecesi	6	1192	198.6	2.59 ^x
I.Süresi x S. derecesi	12	24901	2075.1	27.30 ^{xxx}
H A T A	36	2740	76.1	-

x) % 5 ihtimal sınırında önemli

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

160^o C da peroksit - benzidin korelasyonu ayçiçekyağı için $r = + 0.901$, zeytinyağında $r = + 0.007$ dir. Diğer sıcaklık derecelerinde de ayçiçek yağında korelasyonun daha yüksek olması bu yağın çok doymamışlığından ileri gelmektedir.

../.

Tablo 12- Benzidin İndisinde Yağ Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Yağ cinsi	Ortalama Benzidin İndisi	Sonuç ^{1/}
Ayçiçekyağı	109.7	a
Ayçiçekyağı % 75 +Zeytinyağı % 25	95.1	b
Ayçiçekyağı % 50 +Zeytinyağı % 50	91.6	b
Zeytinyağı	65.4	c

^{1/} Değişik harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki
bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır (P=0.05)

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 13) göre bütün örneklerin alındığı ısıtma sürelerinde benzidin indisi ortalamaları önemli derecede farklı çıkmıştır (P=0.05). Buna göre karbonilli bileşiklerin oluşumunda ısıtma süresi önemli bir faktör olmaktadır.

Sıcaklık derecesi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 14) göre 130°C, 160°C ve 190°C daki benzidin indisi ortalamaları önemli derecede farklıdır (P = 0.05). Peroksit - benzidin indisi arasındaki korelasyon bütün yağlarda sıcaklık derecesi arttıkça önemli miktarda azalmaktadır. 130°C, 160°C ve 190°C da sırasıyla ayçiçek yağında $r=+0.964$, $r=+0.901$, $r=+0.538$, zeytinyağında $r=+0.885$, $r=+0.007$, $r= -0.015$ korelasyonları bulunmuştur.

Tablo 13 - Benzidin İndisinde Isıtma Süresi Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi (Saat)	Ortalama Benzidin İndisi	Sonuç ^{1/}
0	11.9	a
1	22.7	b
2	34.0	c
4	51.1	d
8	98.1	e
16	183.3	f
24	232.2	g

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki
Bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır (P=0.05)

Tablo 14- Benzidin İndisinde Sıcaklık Derecesi Ortalamalarına
Ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Sıcaklık Derecesi	Ortalama Benzidin İndisi	Sonuç ^{1/}
130°C	65.4	a
160°C	78.9	b
190°C	127.1	c

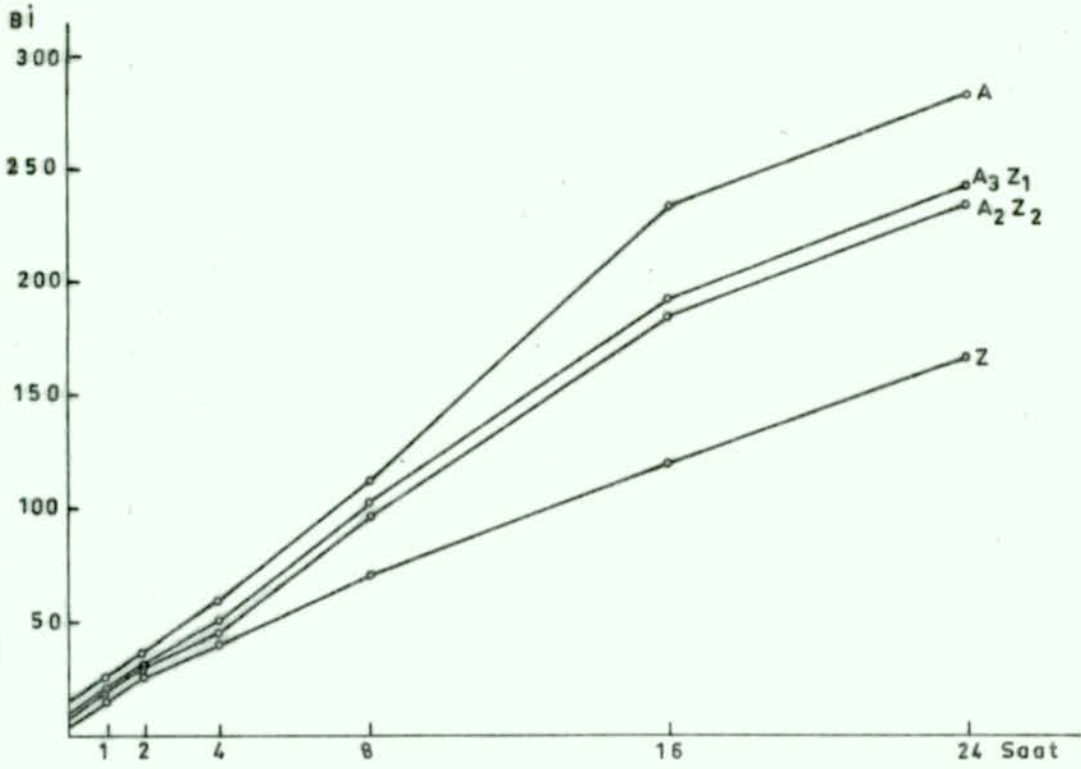
1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki
bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır
(P = 0.05).

Peroksit - benzidin korelasyonunun sıcaklık arttıkça düşmesine, sıcaklık yükseldikçe peroksitlerdeki parçalanmanın serbest yağ asitlerinde olduğu gibi, karbonilli bileşiklerin miktarında da muntazam bir artış görülmektedir.

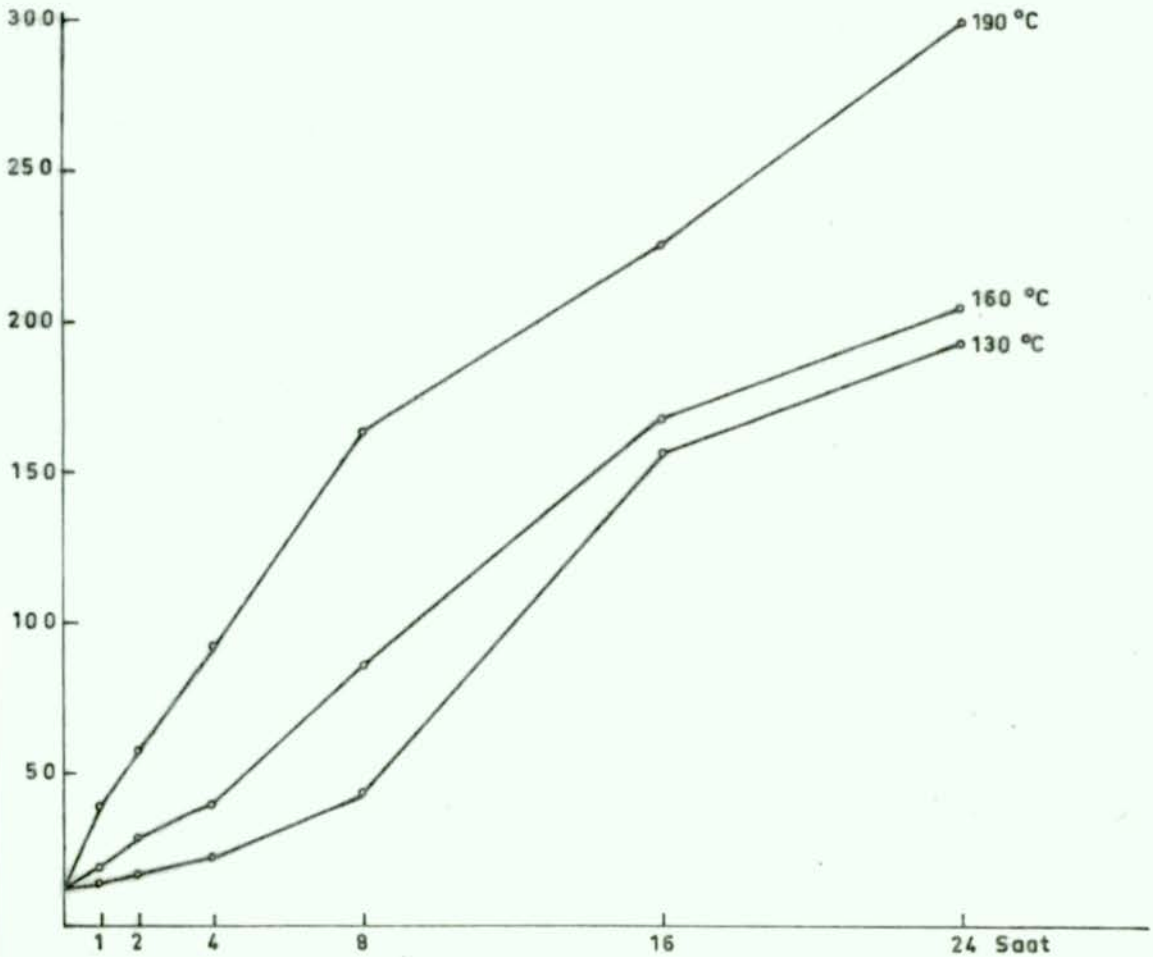
Yağ x ısıtma süresi interaksyonu şekil 4'de görülmektedir. Zeytinyağında benzidin indisindeki artış muntazam şekildedir. Ayçiçek yağı ve karışım yağlarda ise 4-16 saatler arasında artış hızı fazlalaşmaktadır.

Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu şekil 5 de görülmektedir. Burada 190°C daki interaksiyon önemlidir.

Şekil 4- Benzidin İndisinde, Yaş x Isıtma Süresi İnteraksiyonu



Şekil 5- Benzidin İndisinde, Isıtma Süresi x Sıcaklık Derecesi İnteraksiyonu



2. Isıtılmış Yağ Örneklerinde U.V. Absorpsiyon Değerleri :

Yağ örneklerine ait 232 nm ve 270 nm ışık dalga boyunda-
ki absorpsiyon (E_1) değerleri tablo 15'de görüldüğü gibi sıcaklık de-
recesi ve ısıtma süresiyle birlikte artmaktadır.

U.V. Absorpsiyon değerleri varyans analizi sonuçla-
rına (Tablo 16) göre 232 nm ve 270 nm deki ölçümlerde yağlar, ısıtma sü-
resi, sıcaklık derecesi, yağ x sıcaklık derecesi interaksiyonu ve 232 nm
deki ölçümde ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksiyonu % 0.1 ihtimal
seviyesinde önemli bulunmuştur. Ayrıca 270 nm de ısıtma süresi x sıcaklık
derecesi interaksiyonu % 1, 232 nm de yağ x sıcaklık derecesi interaksiyon-
u % 5 seviyesinde önemli bulunmuştur.

Yağ ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçları-
na göre 232 nm ve 270 nm deki absorbans, karışım yağlar arasında önemli
bulunmamış ancak bu yağların ayçiçekyağı ve zeytinyağına göre önemli olduğu
görülmüştür ($P = 0.05$). Ayçiçekyağı ve zeytinyağı arasında büyük fark bu-
lunmaktadır. 232 nm ve 270 nm deki absorbans ortalamaları sırasıyla ayçiçek
yağında 17.71 ve 3.56, zeytinyağında 7.41 ve 1.61 dir. Buna göre dien kon-
juge bileşikler ile bunların ikinci ürünleri ve trien bileşikler bakımın-
dan ayçiçekyağı, zeytinyağından önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$) .
Le Clerc (1966) ise U.V. absorpsiyon miktarı üzerine yağların doymamışlık
derecesinin tesirli olmadığını belirtmektedir. U.V. - ^{/absorpsiyon} Peroksit korelasyonu
yağlarda doymamışlık derecesi azaldıkça hissedilir derecede düşmektedir.
130°C da A, A₃Z₁, A₂Z₂ ve Z yağ örneklerinde 232 nm deki korelasyonlar
sırasıyla + 0.967, +0.973, +0.939, +0.870 dir. 270 nm deki korelasyonlar
ise aynı yağlarda sırasıyla +0.978, +0.950, +0.929, +0.668 dir. 160°C ve
190°C da korelasyon doymamışlık derecesi azaldıkça düşmektedir.

Tablo 15- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait U.V. Absorpsiyon ($E_1^{1\%1\text{cm}}$) Değerleri

Yağ cinsi		Ayçiçek yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı % 75 Zeytin yağı % 25			Ayçiçek yağı % 50 Zeytin yağı % 50		
Isıtma süresi (Saat)	Işık Dalga boyu	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
0	232	5.20	5.21	5.20	3.62	3.60	3.60	5.71	5.70	5.70	5.10	5.10	5.11
	270	1.71	1.70	1.70	1.10	1.10	1.11	1.45	1.45	1.45	1.35	1.35	1.35
1	232	6.30	7.30	9.00	3.60	5.50	5.40	5.40	7.30	8.30	5.20	6.10	7.20
	270	1.75	2.30	2.90	1.20	1.55	1.70	1.40	2.20	2.90	1.30	1.75	2.55
2	232	8.80	9.90	10.70	4.20	6.00	6.10	5.80	7.90	10.70	6.40	7.20	8.80
	270	1.85	3.15	3.45	1.30	1.65	1.55	1.50	2.50	3.45	1.55	2.20	2.80
4	232	9.00	11.50	17.50	4.10	6.50	8.10	6.10	9.20	14.00	6.50	7.90	13.40
	270	2.40	3.35	4.75	1.15	1.50	1.55	1.55	2.70	3.00	1.60	2.45	3.15
8	232	16.60	16.80	31.00	5.50	8.90	12.10	7.90	16.00	21.00	9.80	14.00	21.00
	270	3.40	4.00	5.70	1.20	1.55	1.90	2.00	2.80	3.80	2.15	3.20	3.90
16	232	25.00	30.00	39.00	7.80	9.10	15.00	17.00	21.00	24.60	15.70	16.50	31.00
	270	4.40	4.05	6.20	1.40	1.50	2.70	3.05	3.60	4.10	2.60	3.80	5.70
24	232	33.00	35.00	40.00	10.20	9.70	17.00	21.50	23.00	27.50	22.40	24.80	33.00
	270	4.70	4.90	6.40	1.70	1.60	3.80	4.20	4.40	5.00	3.70	4.70	6.40
Ortalama	232	14.80	16.50	21.80	5.60	7.00	9.60	9.90	12.90	16.00	10.20	11.70	17.10
	270	2.90	3.90	4.40	1.30	1.50	2.00	2.15	3.15	3.45	2.00	2.80	3.70

Tablo 16- U.V. Absorpsiyon Değerlerine Ait Varyans Analizi Sonuçları ^{1/}

Kaynaklar	S.D.	Işık Dalga boyu nm	K.T.	K.O.	F
Toplam	83	232	700911	-	-
		270	16173	-	-
Yağlar	3	232	111673	37224.3	162.1 ^{xxx}
		270	4114	1371.3	93.2 ^{xxx}
Isıtma Süresi	6	232	425109	70851.5	308.5 ^{xxx}
		270	7073	1178.8	80.1 ^{xxx}
Sıcaklık Derecesi	2	232	52248	26124.0	113.7 ^{xxx}
		270	2471	1235.5	83.9 ^{xxx}
Yağ x Isıtma Süresi	18	232	73226	4068.1	17.7 ^{xxx}
		270	1243	69.1	4.7 ^{xxx}
Yağ x Sıcaklık Derecesi	6	232	3256	542.7	2.4 ^x
		270	198	33.0	2.2
I. Süresi x S. Derecesi	12	232	27132	2261.0	9.8 ^{xxx}
		270	544	45.3	3.1 ^{xx}
H A T A	36	232	8268	229.7	-
		270	530	14.7	-

$\frac{1}{E_1} \%$ değerleri x 10 üzerinden hesap edilmiştir.

x) % 5 ihtimal sınırında önemli

xx) % 1 ihtimal sınırında önemli

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

Tablo 17- U.V. Absorpsiyonunda Yağ Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Yağ Cinsi	Ortalama U.V. Absorpsiyonu		Sonuç ^{1/}	
	232 nm	270 nm	232 nm	270 nm
Ayçiçekyağı	17.71	3.56	a	a
Ayçiçekyağı % 75+Z.yağı% 25	12.92	2.81	b	b
Ayçiçekyağı% 50+Z.yağı% 50	12.96	2.84	b	b
Zeytinyağı	7.41	1.61	c	c

^{1/} Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan biribirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05).

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 18) göre 232 nm deki absorbans bütün örneklerde biribirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05). Absorbans miktarının özellikle 8 saatten sonra arttığı görülmektedir. 232 nm deki absorbans 8 - 16 ve 24 saat sonundaki örneklerde önemli derecede farklıdır (P = 0.05). Oksidasyonun ilk saatlerinde dien hidroperoksitlerin oluşumu hızlı olduğundan 270 nm deki absorbans artış hızı az olmuştur. 270 nm de 0-1-2-4 saatler sonundaki absorbans miktarları sırasıyla 1.4, 2.0 , 2.3, 2.5 bulunmuştur. Guillaumin (1969) ısıtılmış yağlarda fazla miktarda absorbans artışı olduğunu 270 nm de ise artış hızının daha az olduğunuve ısıtma süresi uzadığında absorbans miktarının azaldığını belirtmektedir. Ramel ve ark. (1965) kızartma sayısı ve ısıtma süresi arttıkça absorbans miktarının sürekli arttığını tesbit etmişlerdir.

Tablo 18- U.V. Absorpsiyonunda Isıtma Süresi Ortalamalarına
ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi (Saat)	Ortalama U.V. Absorpsiyonu		Sonuç ^{1/}	
	232 nm	270 nm	232 nm	270 nm
0	4.9	1.4	a	a
1	6.4	2.0	b	bc
2	7.6	2.3	c	bcd
4	9.5	2.5	d	cd
8	15.1	3.0	e	e
16	21.0	3.6	f	f
24	24.8	4.3	g	g

^{1/} Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan
biribirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05)

Sıcaklık derecesi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 19) göre 130°C , 160°C ve 190°C da 232 nm ve 270 nm ışık dalga boyundaki absorbans ortalamaları önemli derecede farklıdır (P= 0.05). U.V. Absorpsiyon - peroksit indisi arasındaki korelasyon bütün yağlarda sıcaklık derecesi yükseldikçe, bilhassa 190°C da çok azalmaktadır. 232 nm de 130°C, 160°C ve 190°C daki korelasyonlar sırasıyla ayçiçekyağında $r=+0.967$, $r= + 0.923$, $r= +0.672$; A₃Z₁ karışımında $r= +0.973$, $r=+0.953$, $r=+0.365$; A₂Z₂ karışımında $r=+0.939$, $r=+0.771$, $r=+0.055$; Zeytinyağında $r=+0.870$, $r=+0.311$, $r=-0.015$ bulunmuştur. 270 nm de 160 C da zeytinyağı örneği ($r=+0.805$) istisna bütün yağlarda sıcaklık arttıkça ilgi azalmıştır.

Tablo 19- U.V. Absorpsiyonunda Sıcaklık Derecesi Ortalamalarına
ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Sıcaklık Derecesi	Ortalama U.V. Absorpsiyonu		Sonuç ^{1/}	
	232 nm	270 nm	232 nm	270 nm
130°C	10.1	2.1	a	a
160°C	12.0	2.6	b	b
190°C	16.1	3.4	c	c

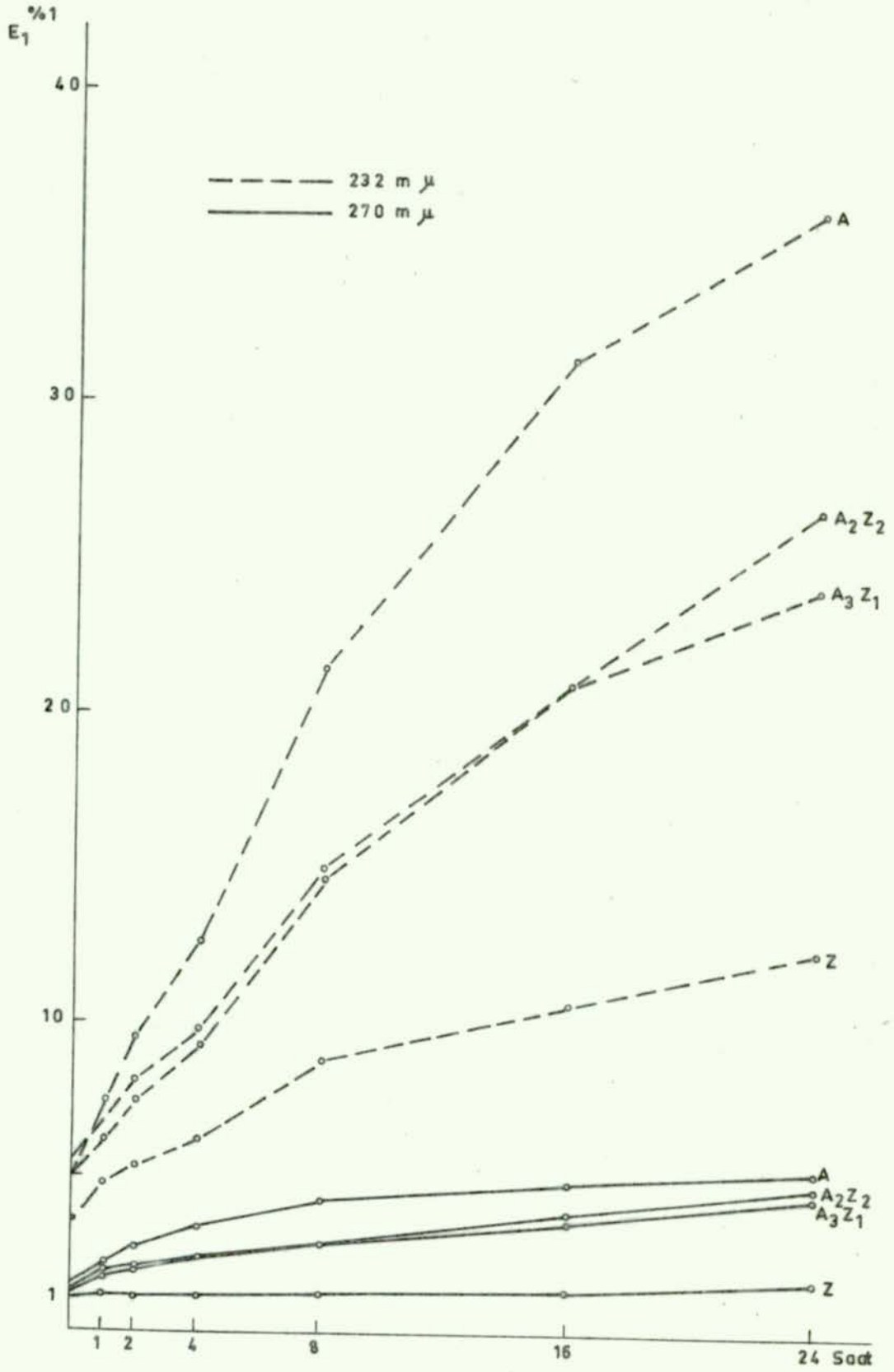
^{1/} Değişik harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki bakımdan
biribirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05).

232 nm ve 270 nm deki absorbans değerleri arasında
yağlar ve sıcaklık dereceleri arasında pozitif yönde yüksek korelasyon
bulunmuştur. Ayçiçekyağı, A₃Z₁ karışımı, A₂Z₂ karışımı ve zeytinyağı
örneklerinde 130°C da bulunan korelasyonlar sırasıyla r= +0.976 ,
r= +0.991, r= +0.993, r=+0.931 ; 190°C da ise yine aynı yağlar sırasıyla
r= +0.960, r= +0.890, r=+0.980, r=+0.913 korelasyon bulunmuştur. 160°C
da zeytinyağında korelasyon (r= +0.613) önemsiz bulunmuştur.

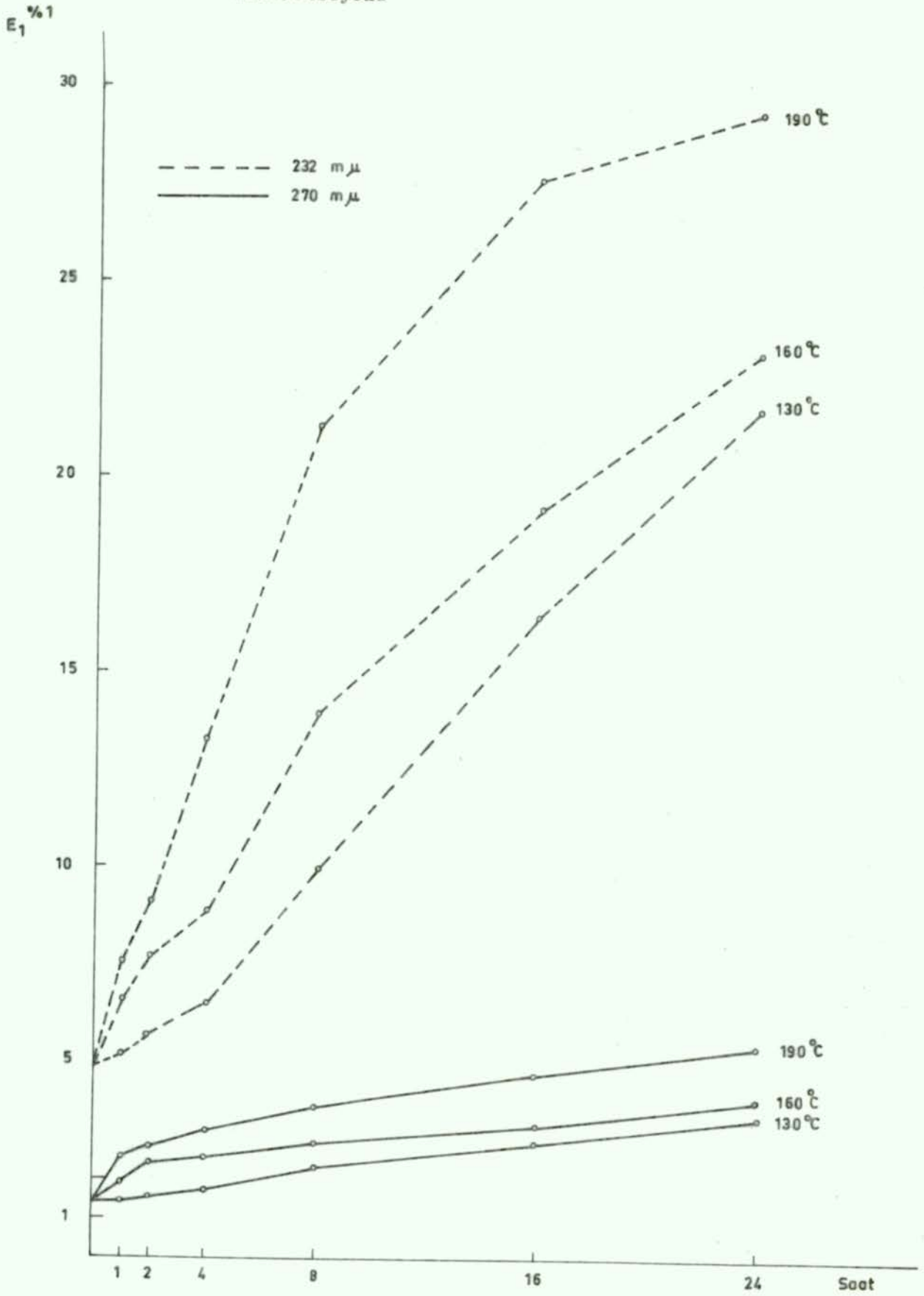
Yağ x ısıtma süresi interaksyonu şekil 6 da görülmek-
tedir. Burada özellikle 232 nm de ayçiçekyağındaki absorbans miktarında
interaksiyon önemlidir.

Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu şekil 7
de görülmektedir. Özellikle 232 nm deki absorbanslarda interaksiyon
önemli çıkmıştır.

Şekil 6- U.V. Absorpsiyonunda Yağ x Isıtma Süresi İnteraksiyonu



Şekil 7- U.V. Absorpsiyonunda, Isıtma Süresi x Sıcaklık Derecesi
İnteraksiyonu



232 nm ve 270 nm ışık dalga boyundaki absorban miktarlarının birbirine oranı (K) tablo 20 de görülmektedir. Isıtma süresiyle K oranının az miktarda arttığını tesbit edilmiştir. Bir saatlik ısıtma sonunda K değerinde çok az düşüş görülmüştür. Yağlar ve sıcaklık dereceleri arasında K ortalamalarında düzenli bir uyum bulunmamaktadır. Ramel ve ark.(1965) kızartma sayısı arttıkça K oranının arttığını, 200°C da sürekli ısıtmalarda 24 saatten daha fazla ısıtmalarda ayçiçek yağı ve zeytinyağının K oranlarında azalma olduğunu belirtmektedirler. Bu araştırmacılar ilk saatlerde K değerinde düşme olduğunu aynı şekilde saptamışlardır.

K_{232}/K_{270} değerlerine ait varyans analizi sonuçlarına (tablo 21) göre ısıtma süresi ve yağ x ısıtma süresi interaksyonu % 0.1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu % 1, yağ x sıcaklık derecesi interaksyonu % 5 düzeyinde önemli, yağlar ve sıcaklık derecesi ana varyant kaynakları önemsiz bulunmuştur.

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (tablo 22) göre 24 saatlik ısıtma süresi devamınca oksidasyon başında, ortasında ve sonuna doğru olan K değerleri önemli derecede farklıdır (P = 0.05).

Yağ x ısıtma süresi interaksyonu şekil 8 de görüldüğü gibi önemli bulunmuştur.

Tablo 20- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait U.V. Absorpsiyon K 232/K 270 Değerleri

Yağ Cinsi	Ayçiçek yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı % 75 Zeytin yağı % 25			Ayçiçek yağı % 50 Zeytin yağı % 50		
Isıtma Süresi (Saat)	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
0	3.06	3.06	3.06	3.27	3.27	3.27	3.93	3.93	3.93	3.78	3.78	3.78
1	3.60	3.70	3.10	3.00	3.75	3.18	3.86	3.32	2.86	4.00	3.49	2.82
2	4.76	3.14	3.10	3.23	3.64	3.94	3.87	3.16	3.10	4.13	3.27	3.14
4	3.75	3.43	3.68	3.57	4.33	5.23	3.94	3.41	3.89	4.06	3.22	4.25
8	4.88	4.20	5.44	4.58	5.74	6.37	3.95	5.71	5.53	4.56	4.38	5.38
16	5.68	7.41	6.29	5.57	6.07	5.56	5.57	5.83	6.00	6.04	4.34	5.44
24	7.02	7.14	6.25	6.00	6.06	4.47	5.20	5.23	5.50	6.05	5.28	5.16
Ortalama	4.68	4.05	4.42	4.17	4.67	4.57	4.32	4.10	4.40	4.66	3.97	4.28

Tablo 21- U.V. Absorpsiyonunda (K_{232}/K_{270}) Değerlerine ait
Variyans Analizi Sonuçları

Kaynaklar	S.D.	K.T.	K.O.	F
Toplam	83	111.53	-	-
Yağlar	3	0.64	0.21	1.69
Isıtma Süresi	6	87.27	14.55	155.50 ^{xxx}
Sıcaklık Derecesi	2	0.44	0.22	1.75
Yağ x ısıtma süresi	18	9.73	0.54	4.29 ^{xxx}
Yağ x sıcaklık derecesi	6	2.52	0.42	3.33 ^x
I. Süresi x S. Derecesi	12	6.37	0.53	4.21 ^{xx}
H A T A	36	4.54	0.13	-

x) % 5 ihtimal sınırında önemli

xx) % 1 ihtimal sınırında önemli

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

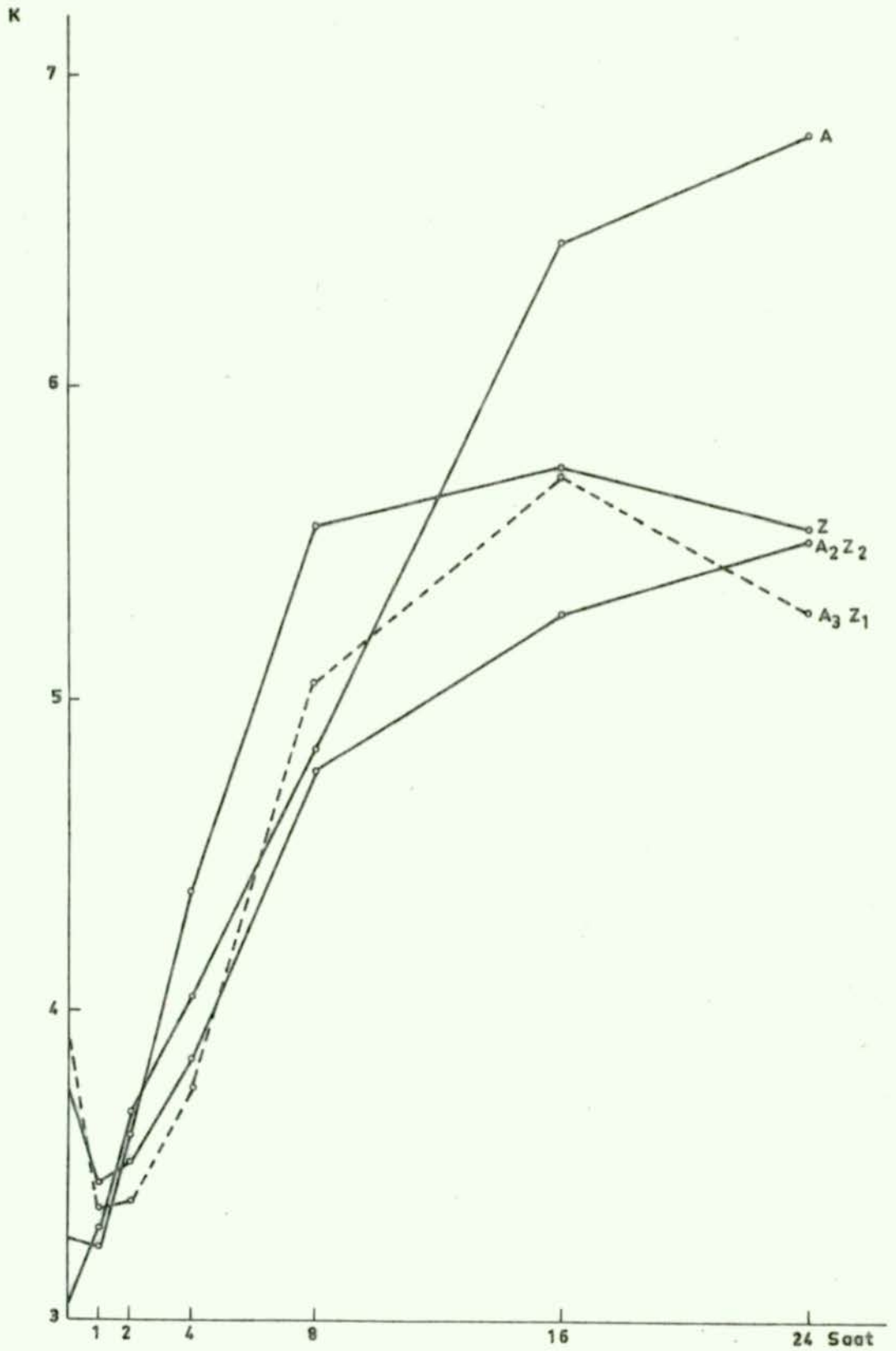
Tablo 22- U.V. Absorbsiyonunda (K_{232}/K_{270}) Değerleri Isıtma
Süresi Ortalamalarına ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi	Ortalama K Değerleri	Sonuç ^{1/}
0	3.51	a
1	3.33	a
2	3.54	a
4	3.90	b
8	5.06	c
16	5.77	d
24	5.82	d

^{1/} Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$).

Şekil 8- U.V. Absorpsiyonunda (K_{232}/K_{270}) Değerlerinde

Yağ x Isıtma Süresi İnteraksiyonu



3. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Kreis Değerleri :

Yağ örneklerine ait Kreis değerleri Tablo 23 de görülmektedir. Ortalama değerler küçültülmek suretiyle bütün yağ örneklerinde tamsayılarla ifade edilen ve 1-14 arasında değişen değerler bulunmuştur. 540 nm de ölçülen absorban miktarında bulunan ortalama değerler, yağlarda doymamışlık derecesi ve sıcaklık derecesi ile yükselmektedir. Buna göre en düşük Kreis değerleri zeytinyağında ve 130°C da elde edilmiştir. Ayrıca 4 saatlik ısıtmadan sonra da ortalama değerler hızla artmaktadır. Bu genel sonuca göre Kreis reaksiyonu yağlarda oksidatif bozulmanın derecesi hakkında fikir verebilmektedir. Bu görüşü, Kreis değerleri ile asitlik, renk ve özellikle peroksit değerleri arasındaki korelasyonlarla doğrulamak mümkündür. Buna rağmen bazı araştırmalarda Kreis reaksiyonunun yağlarda oksidasyon düzeyini tam ve doğru olarak saptanamıyacağı ve bu amaçla kullanılabilecek spesifik bir analiz olmadığı belirtilmektedir (Çolakoğlu 1964, Tsoukalas 1977).

Kreis değerleri varyans analizi sonuçlarına (Tablo 24) göre ana varyant kaynaklarından yağlar, ısıtma süresi, sıcaklık derecesi % 0.1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur. İnteraksiyonlar önemli seviyede görülmemiştir.

Yağ ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 25) göre ayçiçekyağı ve karışım yağlar arasında önemli fark bulunmamış, bu yağların zeytinyağı ortalama değerlerine göre önemli derecede farklı olduğu görülmektedir ($P = 0.05$). Ayçiçekyağı Kreis ortalaması 6.05, zeytinyağı kreis ortalaması 2.76 bulunmuştur.

Tablo 23- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Kreis Değerleri

Yağ Cinsi	Ayçiçek yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı % 75 Zeytin yağı % 25			Ayçiçek yağı % 50 Zeytin yağı % 50		
Isıtma Süresi (Saat)	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
0	2	2	2	1	1	1	2	2	2	2	2	2
1	3	3	3	1	1	2	2	3	3	2	2	3
2	4	4	4	1	2	2	3	4	4	2	2	4
4	4	4	6	2	2	3	3	4	6	3	3	6
8	5	6	10	3	3	4	4	6	10	4	5	9
16	8	9	13	4	4	5	6	7	12	6	7	11
24	10	11	14	5	5	6	9	10	13	8	9	12
Ortalama	5.0	5.6	7.4	2.4	2.6	3.3	4.0	5.0	7.0	3.9	4.3	6.7

1/ Verilen değerler Kreis $\times 10^{-1}$ i göstermektedir.

Tablo 24- Kreis Değerlerine Ait Varyans Analizi Sonuçları

Kaynaklar	S.D.	K.T.	K.O.	F
Toplam	83	1044.0	-	-
Yağlar	3	130.0	43.33	10.41 ^{xxx}
Isıtma Süresi	6	590.8	98.46	23.66 ^{xxx}
Sıcaklık Derecesi	2	78.2	39.08	9.39 ^{xxx}
Yağ x Isıtma süresi	18	42.8	2.38	0.57
Yağ x Sıcaklık derecesi	6	11.4	1.89	0.45
I. Süresi x S. Derecesi	12	41.0	3.42	0.82
H A T A	36	149.8	4.16	-

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

Kreis değerleri - Peroksit indisi arasındaki korelasyonlar 160°C ve 190°C sıcaklıklarda, yağlarda doymamışlık derecesi yükseldikçe fazlalaşmaktadır. 160°C da zeytinyağında $r = + 0.092$ A₂Z₂ karışımında $r = + 0.404$, A₃Z₁ karışımında $r = + 0.778$ ve ayçiçekyağında $r = + 0.921$ dir. Aynı yağların 190°C daki kreis değerleri - peroksit indisi arasındaki korelasyonları sırasıyla $r = -0.011$, $r = +0.177$, $r = + 0.388$ ve $r = +0.628$ dir. Yüksek sıcaklıklarda görülen bu yükselme 130°C da görülmemektedir. Bunun nedeni 130°C sıcaklığın kızartma yağlarında fazla parçalanma yapmadığından ileri gelmektedir.

Tablo 25- Kreis Değerlerinde Yağ Ortalamalarına ait

Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Yağ cinsi	Ortalama Kreis Değerleri	$\frac{1}{\text{Sonuç}}$
Ayçiçekyağı	6.05	a
Ayçiçekyağı % 75 + Zeytinyağı % 25	5.48	a
Ayçiçekyağı % 50 + Zeytinyağı % 50	4.95	a
Zeytinyağı	2.76	b

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$).

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 26) göre ilk 4 saatlik ısıtmalarda yağ örnekleri ortalamalarında önemli fark bulunmamaktadır. 8, 16 ve 24 saat ısıtılan örneklerde kreis değerleri önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$).

Eğer 8 saatlik ısıtmadan sonraki örneklerde asitlik, benzidin ve U.V. absorpsiyon değerlerinde de önemli artış olduğu düşünülürse Kreis reaksiyonunda ölçülen absorbans miktarının dekompozisyon ürünleriyle birlikte arttığını ve acılaşma hakkında diğer testlerle birlikte değerlendirildiğinde yararlı sonuç verdiği görülmektedir.

Sıcaklık derecesi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 27) göre 190°C daki ortalama kreis değerleri 130°C ve 160°C daki aynı ortalamalardan önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$). Kreis - peroksit arasındaki korelasyon sıcaklık derecesi yükseldikçe azalmaktadır. 130°C, 160°C ve 190°C da ayçiçekyağında bu korelasyon sırasıyla $r = +0.976$, $r = +0.921$, $r = +0.628$, zeytinyağında $r = +0.963$, $r = +0.092$ ve $r = -0.011$ dir. Karışım yağlarda da aynı düşüş görülmektedir.

Tablo 26- Kreis Değerlerinde Isıtma Süresi Ortalamalarına ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi (Saat)	Ortalama Kreis Değerleri	Sonuç $\frac{1}{/}$
0	1.75	a
1	2.33	a
2	3.00	a
4	3.83	a
8	5.75	b
16	7.66	c
24	9.33	d

$\frac{1}{/}$ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır ($P=0.05$).

Tablo 27- Kreis Değerlerinde Sıcaklık Derecesi Ortalamalarına ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Sıcaklık Derecesi	Ortalama Kreis Değerleri	Sonuç $\frac{1}{/}$
130°C	3.89	a
160°C	4.39	a
190°C	6.14	b

$\frac{1}{/}$ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır ($P=0.05$).

4- Isıtılmış Yağ Örneklerinde Kırılma İndisi Değerleri :

Yağ örneklerine ait kırılma indisi değerleri Tablo 28 de görülmektedir. Kırılma indisi bütün örneklerde sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi ile artmaktadır. Guillaumin (1969) aynı şekilde kırılma indisinin sıcaklık ve süre ile arttığını ve bu artışın polimerizasyon ürünlerinin fazlağından ileri geldiğini belirtmektedir.

Kırılma indisi değerlerine ait varyans analizi sonuçları Tablo 29 da görülmektedir. Buna göre yağlar, ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu % 0.1 ihtimal sınırında önemlidir. Yağ x ısıtma süresi interaksyonu % 1 sınırında önemli bulunmuştur. Yağ x sıcaklık derecesi önemsizdir.

Yağ ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tabla 30) göre ayçiçekyağı, zeytinyağı ve karışım yağların kırılma indisleri önemli derecede farklıdır ($p=0.05$). Kırılma indisi - asitlik korelasyonu yağlarda doymamışlık derecesi azaldıkça düşmektedir. Şöyleki, ayçiçekyağında $r = +0.962$, A_3Z_1 karışımında $r = +0.696$, A_2Z_2 karışımında $r = + 0.592$ ve zeytinyağında $r = +0.589$ bulunmuştur. Yalnız ayçiçekyağındaki korelasyon % 0.1 ihtimal sınırında önemlidir.

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 31) göre oksidasyonun 1 ve 2. saatlerinde bulunan kırılma indisleri arasında önemli fark bulunmamakta, ancak diğer örneklerdeki değerler önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$). Isıtma süresi arttıkça kırılma indisindeki artış oranı da fazlalaşmaktadır. Arya ve ark.(1969) sıvı yağların otoksidasyonunda kırılma indisiyle peroksit arasında tam bir ilişki bulmuşlar ve kırılma indisinin dikine yükseldiği noktada indüksiyon süresinin sona erdiğini ve acılaşmanın başladığını saptamışlardır.

Tablo 28- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Kırılma İndisi (n_D^{20}) Değerleri

Yağ Cinsi	Ayçiçek yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı % 75 + Zeytin yağı % 25			Ayçiçek yağı % 50 + Zeytin yağı % 50		
Isıtma Süresi (Saat)	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
0	1.4750	1.4750	1.4750	1.4691	1.4691	1.4691	1.4734	1.4734	1.4734	1.4721	1.4721	1.4721
1	1.4750	1.4752	1.4754	1.4691	1.4695	1.4697	1.4734	1.4739	1.4740	1.4721	1.4724	1.4625
2	1.4751	1.4753	1.4756	1.4692	1.4696	1.4699	1.4735	1.4740	1.4742	1.4722	1.4725	1.4727
4	1.4752	1.4754	1.4763	1.4693	1.4697	1.4702	1.4736	1.4742	1.4749	1.4723	1.4727	1.4730
8	1.4754	1.4761	1.4778	1.4695	1.4701	1.4709	1.4738	1.4748	1.4757	1.4725	1.4733	1.4741
16	1.4760	1.4770	1.4794	1.4699	1.4708	1.4723	1.4745	1.4756	1.4776	1.4731	1.4741	1.4761
24	1.4771	1.4784	1.4813	1.4709	1.4715	1.4741	1.4756	1.4766	1.4798	1.4740	1.4750	1.4780
Ortalama	1.4755	1.4761	1.4773	1.4696	1.4700	1.4709	1.4740	1.4746	1.4757	1.4726	1.4732	1.4741

Tablo 29- Kırılma İndisi Değerlerine ait Varyans Analizi

Sonuçları^{1/}

Kaynaklar	S.D.	K.T.	K.O.	F
Toplam	83	61676	-	-
Yağlar	3	42924	14308.0	4517.8 ^{xxx}
Isıtma Süresi	6	12322	2053.7	648.5 ^{xxx}
Sıcaklık derecesi	2	3422	1711.0	540.3 ^{xxx}
Yağ x ısıtma süresi	18	155	8.6	2.72 ^{xx}
Yağ x sıcaklık derecesi	6	43	7.2	2.26
I.Süresi x S. derecesi	12	2696	224.7	70.90 ^{xxx}
H A T A	36	114	3.2	-

^{1/}(Kırılma indisi x 10.000) -14.000 değerleri üzerinden hesabedilmiştir.

xx) % 1 ihtimal sınırında önemli

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

Sıcaklık derecesi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 32) göre 130°C, 160°C ve 190°C sıcaklıklarda bulunan kırılma indisi ortalamaları istatistik bakımdan önemli derecede farklıdır (P = 0.05).

Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksiyonu Şekil 9 da görülmektedir.

../.

Tablo 30 - Kırılma İndisinde Yağ Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Yağ cinsi	Ortalama Kırılma İndisi	Sonuç ^{1/}
Ayçiçekyağı	1.4763	a
Ayçiçekyağı % 75+Zeytinyağı % 25	1.4748	b
Ayçiçekyağı % 50+Zeytinyağı % 50	1.4733	c
Zeytinyağı	1.4702	d

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan biribirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05).

Tablo 31- Kırılma İndisinde Isıtma Süresi Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi (Saat)	Ortalama Kırılma İndisi	Sonuç ^{1/}
0	1.4724	a
1	1.4727	b
2	1.4728	b
4	1.4731	c
8	1.4737	d
16	1.4747	e
24	1.4760	f

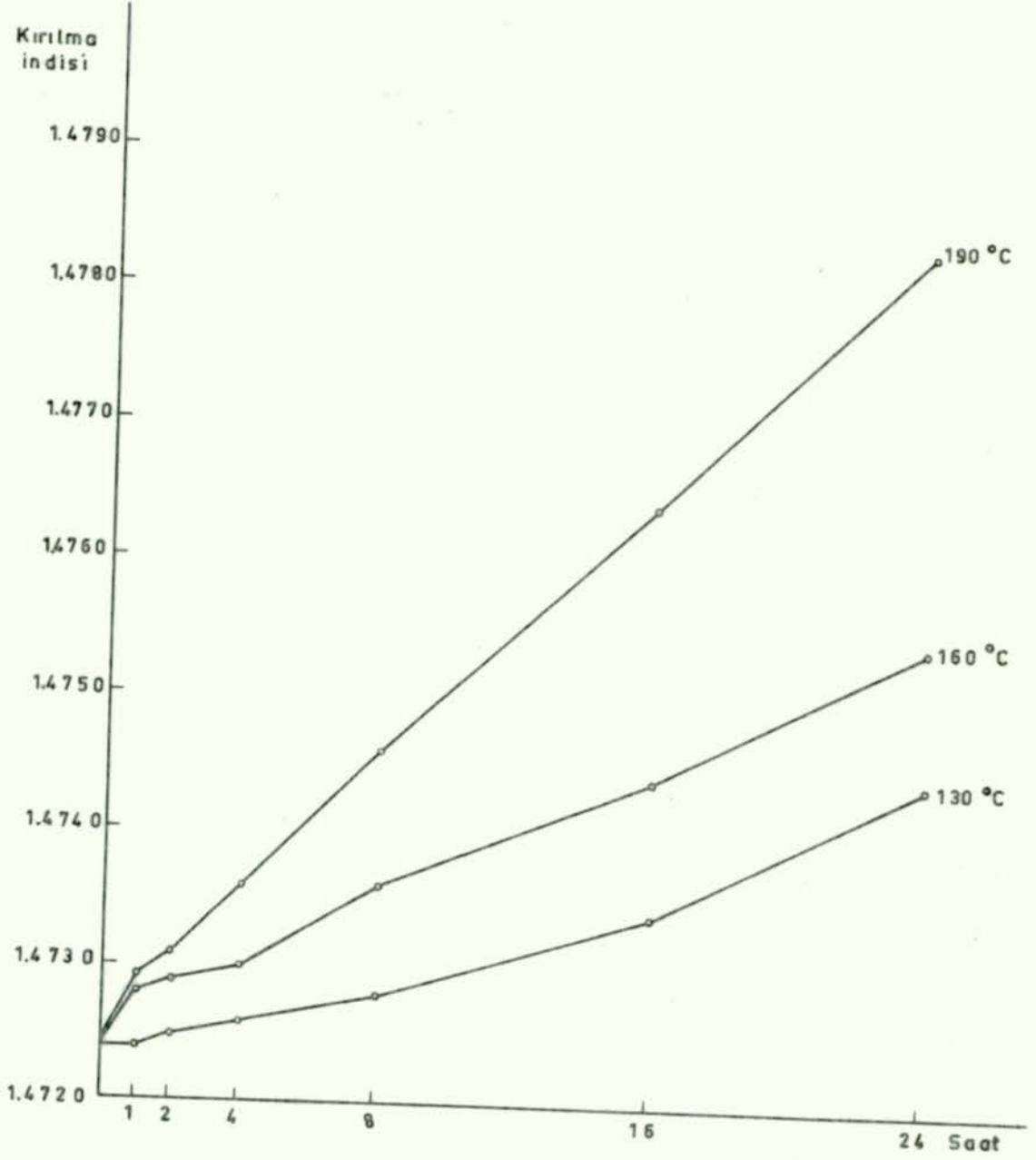
1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistik bakımdan biribirinden önemli derecede farklıdır (P= 0.05).

Tablo 32- Kırılma İndisinde Sıcaklık Derecesi Ortalamalarına
ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Sıcaklık Derecesi	Ortalama Kırılma İndisi	Sonuç ^{1/}
130°C	1.4729	a
160°C	1.4735	b
190°C	1.4745	c

^{1/} Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan
biribirinden önemli derecede farklıdır (P= 0.05).

Şekil 9- Kırılma İndisinde, Isıtma Süresi x Sıcaklık Derecesi
İnteraksiyonu



5. Isıtılmış Yağ Örneklerinde Lovibond Renk Değerleri :

Yağ örneklerinde lovibond tintometresiyle elde edilen kırmızı ve sarı renk kompozisyonu ayrı ayrı değerler halinde Tablo 33 de görülmektedir. Renk artışı 190°C da 16 saatlik ısıtmadan sonra belirgin olup, aynı derecede 24 saat ısıtılmış örneklerde tabii yağ renginden çok uzaklaşmakta ve dikkati çekecek derecede koyulaşmaktadır.

Renk değerleri varyans analizi sonuçlarına (Tablo 34) göre ısıtma süresi, sıcaklık derecesi ile yağlarda sarı renk ve ısıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu % 0.1 ihtimal sınırında önemli bulunmuştur. Yağlarda kırmızı renk ortalamaları % 1 sınırında önemlidir.

Yağ ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 35) göre ayçiçekyağı ve karışım yağlar arasında önemli renk artışı bulunmamış, zeytinyağı bu üç yağdan önemli derecede farklı çıkmıştır ($P = 0.05$). Zeytinyağında sarı renk artışı, kırmızı renk artışından daha fazladır. Lovibond renk değerleri ile kreis değerleri arasındaki korelasyonlar^{/yon} yağlar arasında bir ilgi bulunmamaktadır. Kırmızı renkte , 190°C da yalnız zeytinyağı örneğinde ($r = +0.851$) % 5 ihtimal sınırında önemli korelasyon bulunmuş, sarı renkte A_2Z_2 yağ örneği hariç bütün örneklerde % 5 ihtimal sınırında önemli korelasyon görülmektedir.

Isıtma süresi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 36) göre kırmızı renkteki değişim ilk 8 saatlik ısıtmalarda önemli derecede fark göstermemiştir. 16 ve 24 saat ısıtılmış örneklerde kırmızı renkteki artış önemli derecede farklıdır ($P=0.05$).

Tablo 33- Isıtılmış Yağ Örneklerine Ait Lovibond Renk Değerleri ^{1/}

Yağ cinsi	Ayçiçek yağı			Zeytin yağı			Ayçiçek yağı + Zeytin yağı % 75 % 25			Ayçiçek yağı + Zeytin yağı % 50 % 50		
	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C	130°C	160°C	190°C
Isıtma Süresi (Saat)												
0	0.3+1.2	0.3+1.2	0.3+1.2	0.9+3.6	0.9+3.6	0.9+3.6	0.5+1.5	0.5+1.5	0.5+1.5	0.6+2.2	0.6+2.2	0.6+2.2
1	0.3+1.0	0.6+1.5	0.6+1.5	0.8+2.1	0.9+2.5	0.9+2.9	0.4+1.1	0.6+1.9	0.7+1.8	0.4+1.2	0.6+1.9	0.7+2.1
4	0.3+1.0	0.6+1.6	0.6+2.2	0.8+2.1	0.9+3.4	0.1+5.0	0.4+1.1	0.6+1.9	0.8+1.8	0.4+1.2	0.6+1.9	0.7+2.5
8	0.3+1.0	0.6+1.7	0.7+3.5	0.8+2.1	0.9+3.6	0.7+11.0	0.4+1.1	0.6+1.9	1.0+3.0	0.4+1.3	0.6+1.9	1.0+6.0
16	0.3+1.1	0.6+1.7	1.5+20.0	0.8+2.2	1.2+10.0	5.5+30.0	0.4+1.2	0.6+2.0	3.0+20.0	0.4+1.3	0.6+2.7	4.0+22.0
24	0.3+1.1	0.6+2.5	4.0+30.0	0.8+2.3	1.2+10.1	11.0+30.0	0.4+1.2	0.6+4.0	6.4+30.0	0.4+1.3	0.7+4.0	8.6+30.0
Ortalama	0.3+1.1	0.6+1.7	1.3+9.7	0.8+2.4	1.0+5.5	3.5+13.8	0.4+1.2	0.6+2.2	2.1+8.3	0.4+1.4	0.6+2.4	2.6+9.0

^{1/} Her örneğe ait renk değerlerinde ilk rakam kırmızı rengi, ikinci rakam sarı rengi göstermektedir.

Tablo 34-Renk İndisi Değerlerine Ait Varyans Analizi Sonuçları ^{1/}

Kaynaklar	S.D.	Renk	K.T.	K.O.	F
Toplam	71	Kırmızı	24031.0	-	-
		Sarı	452498.0	-	-
Yağlar	3	Kırmızı	1062.5	354.2	4.61 **
		Sarı	10705.0	3568.0	21.00 ***
Isıtma Süresi	5	Kırmızı	5173.0	1034.6	13.50 ***
		Sarı	122667.0	24533.0	144.60 ***
Sıcaklık derecesi	2	Kırmızı	5063.0	2531.7	32.90 ***
		Sarı	124897.0	62448.0	368.10 ***
Yağ x Isıtma Süresi	15	Kırmızı	520.8	34.7	0.45
		Sarı	3830.0	255.3	1.50
Yağ x Sıcaklık Derecesi	6	Kırmızı	669.3	111.6	1.45
		Sarı	1953.3	325.6	1.92
I.Süresi x S. Derecesi	10	Kırmızı	9236.0	923.6	12.00 ***
		Sarı	183339.0	18334.0	108.10 ***
HATA	30	Kırmızı	2306.0	76.9	-
		Sarı	5090.0	169.7	-

1/ Renk indisi x 10 değerleri üzerinden hesapbedilmiştir.

**) % 1 ihtimal sınırında önemli

***) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

Tablo 35 - Lovibond Renk Değerinde Yağ Ortalamalarına ait
Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Yağ cinsi	Ortalama Renk Değeri		Sonuç ^{1/}	
	Kırmızı	Sarı	Kırmızı	Sarı
Ayçiçekyağı	0.7	4.2	a	a
Ayçiçekyağı % 75 + Zeytinyağı % 25	1.0	4.4	a	a
Ayçiçekyağı % 50 + Zeytinyağı % 50	1.2	4.9	ab	a
Zeytinyağı	1.8	7.2	bc	b

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır (P = 0.05).

Tablo 36 - Lovibond Renk Değerinde Isıtma Süresi Ortalamalarına
ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

Isıtma Süresi (Saat)	Ortalama Renk Değeri		Sonuç ^{1/}	
	Kırmızı	Sarı	Kırmızı	Sarı
0	0.6	2.1	a	ab
1	0.6	1.8	a	a
4	0.6	2.1	a	ab
8	0.8	3.2	a	bc
16	1.6	9.5	b	d
24	2.9	12.2	c	e

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar, istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır (P= 0.05).

Sarı renk değerinde oksidasyonun ilk saatlerinde önemli fark bulunmamakta, 16 ve 24 saat sonundaki örneklerde önemli derecede farklılık görülmektedir ($P = 0.05$). Bir saatlik ısıtma sonunda, taze yağa göre kırmızı ve sarı renkte bir azalma olmaktadır. Bu azalma 130°C da ve renk pigmentlerinin fazla olduğu zeytinyağında daha çoktur. Guillaumin (1969) aynı şekilde başlangıçta renk azalmasını saptamış ve bunun tabii pigmentlerin, ısıtma ile meydana gelen renk maddeleriyle parçalanmasından ileri geldiğini belirtmektedir. Ramel (1965) zeytinyağında yaptığı kızartma denemelerinde, 10 kızartma sonunda elde edilen maksimum rengin daha sonra azalarak, 20 kızartma sonunda taze yağ rengine dönüşümünü belirtmektedir. Bunun nedeni olarak karotenoidler ve klorofilin ısıyla parçalanması gösterilmektedir. Ancak sürekli ısıtmalarda renk devamlı olarak artmaktadır. Kızartma denemeleri ile sürekli ısıtma denemeleri arasındaki bu fark muhtemelen kızartmalarda meydana gelen hidroliz olayı ile ilgilidir.

Sıcaklık derecesi ortalamalarına ait çoklu karşılaştırma sonuçlarına (Tablo 37) göre sarı renk değişimi 130°C , 160°C ve 190°C sıcaklıklarda önemli derecede farklıdır ($P = 0.05$). Kırmızı renk değerlerindeki artış 130°C ve 160°C da önemsiz, 190°C da önemli bulunmuştur ($P = 0.05$). Guillaumin (1969) renk değişikliğinin $170^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$ da belirli bir ısıtma süresinden sonra hissedildiğini kaydetmektedir. Renk değeri - kreis arasındaki korelasyonlarda sıcaklık derecesinin etkisine bakıldığında, 190°C da kırmızı renkteki r değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sarı renk değerleri ile olan korelasyonlarda ayçiçekyağı ve ayçiçekyağı oranı yüksek karışımda sıcaklık yükseldikçe korelasyon düşmekte, zeytinyağı ve zeytinyağı oranı % 50 olan karışımda sıcaklık yükseldikçe korelasyon yükselmektedir.

Tablo 37 - Lovibond Renk Değerinde Sıcaklık Derecesi

Ortalamalarına ait Çoklu Karşılaştırma Sonuçları

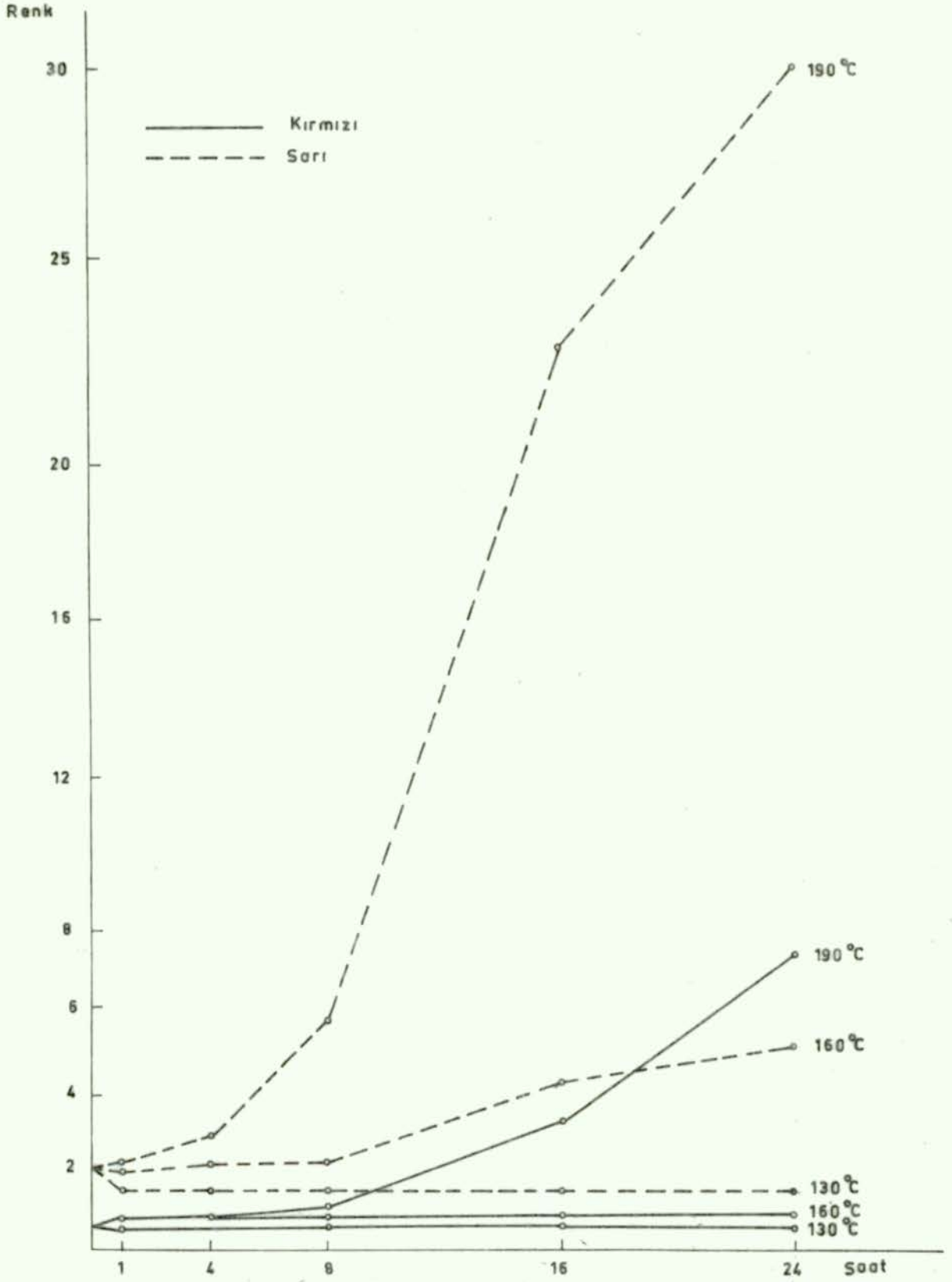
Sıcaklık Derecesi	Ortalama renk indisi		Sonuç ^{1/}	
	Kırmızı	Sarı	Kırmızı	Sarı
130°C	0.5	1.5	a	a
160°C	0.7	2.8	a	b
190°C	2.4	11.0	b	c

1/ Değişik harflerle gösterilen ortalamalar istatistiki bakımdan birbirinden önemli derecede farklıdır. (P = 0.05).

Isıtma süresi x sıcaklık derecesi interaksyonu Şekil 10 da görülmektedir. Burada kırmızı renkte, 190°C da ve sarı renkte, 160°C ve 190°C da interaksiyon önemlidir.

../.

Şekil 10- Lovibond Renk Değerinde Isıtma Süresi x Sıcaklık Derecesi
İnteraksiyonu



Tablo 38- Isıtılmış Yağ Örnekleri Analiz Sonuçlarına ait
Korelasyonlar

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi °C	Korelasyon katsayısı r
Peroksit-Asitlik	A	130	+0.900 ^{xx} ± 0.190
" "	"	160	+0.841 ^x ± 0.242
" "	"	190	+0.448 ± 0.400
" "	A ₃ Z ₁	130	+0.836 ^x ± 0.245
" "	"	160	+0.823 ^x ± 0.253
" "	"	190	+0.008 ± 0.447
" "	A ₂ Z ₂	130	+0.868 ^x ± 0.222
" "	"	160	+0.797 ^x ± 0.270
" "	"	190	-0.066 ± 0.446
" "	Z	130	+0.791 ^x ± 0.273
" "	"	160	+0.088 ± 0.445
" "	"	190	-0.342 ± 0.420

x) % 5 ihtimal sınırında önemli

xx) % 1 ihtimal sınırında önemli

xxx) % 0.1 ihtimal sınırında önemli

..//.

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi °C	Korelasyon katsayısı r
Peroksit - Benzidin	A	130	+0.964 ^{xxx} ± 0.120
" "	"	160	+0.901 ^{xx} ± 0.194
" "	"	190	+0.538 ± 0.376
" "	A ₃ Z ₁	130	+0.977 ^{xxx} ± 0.096
" "	"	160	+0.911 ^{xx} ± 0.184
" "	"	190	+0.246 ± 0.433
" "	A ₂ Z ₂	130	+0.937 ^{xx} ± 0.157
" "	"	160	+0.789 ^x ± 0.274
" "	"	190	+0.314 ± 0.424
" "	Z	130	+0.885 ^{xx} ± 0.208
" "	"	160	+0.007 ± 0.447
" "	"	190	-0.015 ± 0.442

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi °C	Korelasyon katsayısı r
Peroksit - Kreis	A	130	+0.976 ^{xxx} ± 0.097
" "	"	160	+0.921 ^{xx} ± 0.174
" "	"	190	+0.628 ± 0.348
" "	A ₃ Z ₁	130	+0.944 ^{xx} ± 0.148
" "	"	160	+0.778 ^x ± 0.281
" "	"	190	+0.383 ± 0.413
" "	A ₂ Z ₂	130	+0.961 ^{xxx} ± 0.124
" "	"	160	+0.404 ± 0.409
" "	"	190	+0.177 ± 0.440
" "	Z	130	+0.963 ^{xxx} ± 0.120
" "	"	160	+0.092 ± 0.445
" "	"	190	-0.011 ± 0.447

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi °C	Korelasyon katsayısı r
Peroksit - U.V. Absorbsiyon 232 nm	A	130	+0.967 ^{xxx} ± 0.114
" "	"	160	+0.923 ^{xx} ± 0.172
" "	"	190	+0.672 ± 0.331
" "	A ₃ Z ₁	130	+0.974 ^{xxx} ± 0.104
" "	"	160	+0.953 ^{xxx} ± 0.135
" "	"	190	+0.365 ± 0.416
" "	A ₂ Z ₂	130	+0.939 ^{xx} ± 0.154
" "	"	160	+0.771 ^x ± 0.285
" "	"	190	+0.055 ± 0.447
" "	Z	130	+0.870 ^{xx} ± 0.221
" "	"	160	+0.311 ± 0.425
" "	"	190	-0.015 ± 0.447

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi °C	Korelasyon katsayısı r
Peroksit - U.V. Absorpsiyon 270 nm	A	130	+0.978 ^{xxx} ± 0.093
" "	"	160	+0.885 ^{xx} ± 0.208
" "	"	190	+0.724 ± 0.309
" "	A ₃ Z ₁	130	+0.950 ^{xxx} ± 0.140
" "	"	160	+0.906 ^{xx} ± 0.189
" "	"	190	+0.271 ± 0.430
" "	A ₂ Z ₂	130	+0.929 ^{xx} ± 0.165
" "	"	160	+0.877 ^{xx} ± 0.215
" "	"	190	+0.048 ± 0.447
" "	Z	130	+0.668 ± 0.332
" "	"	160	+0.805 ^x ± 0.265
" "	"	190	-0.317 ± 0.424

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi ⁰ C	Korelasyon katsayısı r
U.V. Abs.232 - U.V. Abs. 270	A	130	+0.976 ^{xxx} ± 0.097
" "	"	160	+0.893 ^{xx} ± 0.201
" "	"	190	+0.960 ^{xxx} ± 0.125
" "	A ₃ Z ₁	130	+0.991 ^{xxx} ± 0.060
" "	"	160	+0.929 ^{xx} ± 0.166
" "	"	190	+0.850 ^{xx} ± 0.204
" "	A ₂ Z ₂	130	+0.993 ^{xxx} ± 0.054
" "	"	160	+0.979 ^{xxx} ± 0.091
" "	"	190	+0.980 ^{xxx} ± 0.090
" "	Z	130	+0.931 ^{xx} ± 0.163
" "	"	160	+0.613 ± 0.353
" "	"	190	+0.913 ^{xx} ± 0.183

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi °C	Korelasyon katsayısı r
Asitlik - Benzidin	A	130+160+190	+0.800 ^x ± 0.268
" "	A ₃ Z ₁	"	+0.772 ^x ± 0.284
" "	A ₂ Z ₂	"	+0.779 ^x ± 0.280
" "	Z	"	+0.736 ± 0.302
Asitlik - Kreis	A	"	+0.817 ^x ± 0.257
" "	A ₃ Z ₁	"	+0.732 ± 0.304
" "	A ₂ Z ₂	"	+0.593 ± 0.360
" "	Z	"	+0.759 ^x ± 0.291
Asitlik - Kırılma indisi	A	"	+0.962 ^{xxx} ± 0.122
" "	A ₃ Z ₁	"	+0.696 ± 0.321
" "	A ₂ Z ₂	"	+0.592 ± 0.360
" "	Z	"	+0.589 ± 0.361

Korelasyon aranan analizler	Yağ Cinsi	Sıcaklık Derecesi °C	Korelasyon katsayısı r
Kreis - Lovibond kırmızı renk	A	130 + 160	+0.530 $\bar{+}$ 0.423
"	"	190	+0.759 $\bar{+}$ 0.326
"	A ₃ Z ₁	130 + 160	+0.000 $\bar{+}$ 0.000
"	"	190	+0.778 $\bar{+}$ 0.314
"	A ₂ Z ₂	130 + 160	-0.066 $\bar{+}$ 0.483
"	"	190	+0.774 $\bar{+}$ 0.316
"	Z	130 + 160	+0.770 $\bar{+}$ 0.319
"	"	190	+0.851 ^X $\bar{+}$ 0.262
Kreis - Lovibond sarı renk	A	130 + 160	+0.905 ^X $\bar{+}$ 0.212
"	"	190	+0.857 ^X $\bar{+}$ 0.258
"	A ₃ Z ₁	130 + 160	+0.848 ^X $\bar{+}$ 0.265
"	"	190	+0.814 ^X $\bar{+}$ 0.291
"	A ₂ Z ₂	130 + 160	+0.669 $\bar{+}$ 0.372
"	"	190	+0.860 ^X $\bar{+}$ 0.255
"	Z	130 + 160	+0.835 ^X $\bar{+}$ 0.275
"	"	190	+0.908 ^X $\bar{+}$ 0.209

Doymamışlık derecesi sıra ile azalan ayçiçekyağı, ayçiçekyağı % 75 + Zeytinyağı % 25, ayçiçekyağı % 50 + zeytinyağı % 50 ve zeytinyağı 24 saat müddetle $\pm 2^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle ısı kontrollu etüvde 130°C , 160°C ve 190°C de ısıtılmışlardır. Her örnek için alınan yağ miktarı $1.35 \text{ cm}^2/\text{g}$ spesifik alan meydana getirecek miktardadır. Yüksek düzeydeki bu spesifik alan Türkiyedeki kızartmalarda kullanılmaktadır.

Spesifik alanla oksidatif bozulma arasında önemli bir ilgi vardır. Bu sebeple gelişmiş memleketlerde kızartma tekniği değişiktir. Derin kızartma olarak adlandırılan bu teknikte spesifik alan $0.1- 0.15 \text{ cm}^2/\text{g}$ dir. Derin kızartma ile ısıtılmış yağlar üzerine pek çok araştırma bulunmasına karşılık $1.35 \text{ cm}^2/\text{g}$ spesifik alan civarında araştırma bulunmamaktadır.

Ayçiçekyağı ve zeytinyağı üretim ve tüketimleri bakımından memleketimiz için önemlidir. Bundan başka, ayçiçekyağı yüksek linoleik asit (% 59) oranı bakımından doymamışlık derecesi yüksektir. Oleik asit miktarı linoleik asitin yaklaşık yarısı kadardır. Bu iki asit oranı yetiştirme bölgelerine göre çok fazla değişir. Doymamış yağ asitlerinin bu kompozisyonu bakımından ayçiçekyağı kızartma sıcaklıklarına karşı çok hassastır. Buna karşılık zeytinyağının yağ asitleri kompozisyonu ayçiçekyağında farklıdır. Bu yağda ortalama % 74 oleik asit ve % 9.4 linoleik asit bulunur. Bu bakımdan zeytinyağı kızartma sıcaklıklarına daha dayanıklıdır. Linoleik asitin otoksidasyon hızı oleik asitten 11 defa daha fazladır (Serim 1970).

Ayçiçekyağı ve zeytinyağı karışımlarının daha evvelki araştırmalarda yapılmamış olması nedeniyle bu karışımların ısıya dayanıklılıklarının bulunması ilginç olacaktır. En uzun ısıtma süresi ayçiçekyağının 130°C da maksimum peroksit meydana getireceği şekilde seçilmiştir. İndüksiyon süresini saptamak amacıyla oksidasyonun başlarında daha fazla örnek alınmıştır. Yağ örnekleri 1, 2, 4, 8, 16 ve 24 saat ısıtılmışlardır.

Kimyasal ve ışınsal analizler neticesi önemli olan sonuçlar aşağıdadır :

1. Peroksit indisi : Yağlarda doymamışlık derecesi arttıkça peroksit oluşumu daha fazla olmaktadır. 130°C da bulunan peroksit miktarı 160°C ve 190°C daki peroksit miktarından fazladır. Bu netice düşük sıcaklıkta (130°C) Peroksit dekompozisyonunun daha yavaş olduğunu göstermektedir.

2. Serbest yağ asitleri (% oleik asit) : Peroksitlerin parçalanmasından meydana gelen serbest yağasitleri ısıtma süresi ve sıcaklık derecesiyle artmaktadır. Çeşitli peroksitlerin asitlere parçalanması üzerine sıcaklık derecesinin etkisi önemli bulunmamıştır. 130°C , 160°C ve 190°C da ortalama asitlik değerleri önemli düzeyde farklıdır ($P = 0.05$). Buna göre peroksitlerin asitlere parçalanması sıcaklık derecesiyle yükselmektedir.

3. Benzidin indisi : Karbonilli fonksiyonlar 350 nm de benzidin indisiyle tayin edilmişlerdir. Benzidin değerlerinin ısıtma süresi ve sıcaklıkla arttığını görülmüştür. Ayçiçekyağı ortalama benzidin indisi 109.7 , zeytinyağı ortalaması 65.4 bulunmuştur. İki yağ arasındaki bu fark doymamışlık derecelerinin farklı olmasından ileri gelmektedir.

Bu durum iki yağın farklı dekompozisyon düzeylerini gösterir. Isıtma süresi ve sıcaklık derecesi ortalama benzidin değerleri önemli düzeyde farklıdır ($P = 0.05$).

4. Ultra-Violet absorpsiyon : Dien-konjuge bileşikler ve bunların parçalanma ürünleri ile trien-konjuge bileşikler 232 ve 270 nm de ölçülmüşlerdir. Alınan neticelere göre, ayçiçekyağı ve zeytinyağı ortalama absorbans miktarı arasındaki farklılık % 5 düzeyinde önemlidir. Ayçiçekyağı $K_{232} = 17.71$, $K_{270} = 3.56$; zeytinyağında $K_{232} = 7.41$, $K_{270} = 1.61$ bulunmuştur. Buna göre ayçiçekyağı zeytinyağından daha fazla dien-konjuge ve bunların parçalanma ürünlerini bulundurmaktadır. U.V. absorpsiyon ve peroksit arasındaki korelasyon doymamışlık derecesi azaldıkça düşmektedir. 232 nm deki absorbans ortalamaları ısıtma süresi için bütün örneklerde önemli derecede farklıdır ($P=0.05$). K_{232}/K_{270} oranı ortalaması oksidasyon başında, ortalarında ve sonunda önemli düzeyde farklıdır. ($p = 0.05$).

5. Kreis reaksiyonu : Isıtılmış yağların oksidasyon düzeyleri kreis reaksiyonuyla 540 nm de ölçülmüştür. Ortalama kreis değeri ayçiçekyağında 6.05 ve zeytinyağında 2.76 bulunmuştur. Elde edilen kreis değerleri, asitlik, benzidin ve U.V. absorbans neticelerine göre bütün değerlerde muntazam artış görülmektedir. Buna göre kreis reaksiyonu oksidasyon düzeyi hakkında fikir verebilecek önemdedir.

6. Kırılma indisi : Isıtılmış yağlarda kırılma indisi, sıcaklık derecesi ve ısıtma süresiyle artmaktadır. Yağların ortalama kırılma indisi değerleri birbirinden önemli düzeyde farklıdır($p=0.05$). 130°C , 160°C ve 190°C daki ortalamalar önemli derecede farklıdır($p=0.05$).

7. Renk değerleri : Isıtılmış yağların renkleri Lovibond tintometresiyle llmřtr. 190°C da ve 16 saatten sonraki renk değişikliği önemlidir. Ayçiçekyağı ve zeytinyağı ortalama renk değerleri biribirinden önemli düzeyde farklıdır ($P= 0.05$). Sarı renk ortalama-ları 130°C, 160°C ve 190°C da önemli düzeyde farklı bulunmuştur($P=0.05$).

VI. SOMMAIRE

Les huiles dont le degré de l'insaturation descendantes dans l'ordre, l'huile de tournesol, l'huile de tournesol % 75 + l'huile d'olive % 25, l'huile de tournesol % 50 + l'huile d'olive % 50 et l'huile d'olive sont chauffées pendant 24 heures à 130°C , 160°C et 190°C dans une étuve à température constante à $\pm 2^{\circ}\text{C}$. La quantité de l'huile prise pour chaque échantillon donne une surface spécifique de $1.35 \text{ cm}^2/\text{g}$. Cette surface spécifique de haute teneur est utilisée approximativement pour les fritures en Turquie.

Entre le degré de l'oxidatif détérioration et la surface spécifique il y a un rapport très important. A cause de cela, généralement dans les pays développés, la technique de friture est différent. Ici, on utilise une surface spécifique entre $0.1-0.15 \text{ cm}^2/\text{g}$. Cette technique s'appelle la friture profonde. Il y a plusieurs recherches pour les huiles chauffées en friture profonde, par contre, on n'a pas trouvé un travail prenant une surface spécifique de $1.35 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Les huiles de tournesol et d'olive sont importantes pour notre pays par leurs productions et leurs consommations. En outre, l'huile de tournesol a une l'insaturation importante à cause de très haute teneur en acide linoléique (% 59), la quantité de l'acide oléique est environ la moitié de l'acide linoléique. Le rapport de deux acides est très variable selon les régions de production. A cause de cette composition en acides gras polyinsaturés, l'huile de tournesol est très sensible aux températures de friture. Par contre, la composition

en acides gras de l'huile d'olive est différente de celle de l'huile de tournesol. Elle renferme en moyenne 74% l'acide oléique et 9.4 % l'acide linoléique. L'huile d'olive est plus stable aux températures de friture. La vitesse de l'autoxydation de l'acide linoléique est 11 fois plus grande que l'acide oléique (Serim 1970). Le mélange l'huile de tournesol et d'olive n'a pas été fait dans les travaux précédents et il sera intéressant de trouver la stabilité des mélanges d'huiles. La plus longue durée de chauffage est choisie pour la formation maximum des hydroperoxydes de l'huile de tournesol à 130°C. Pour déterminer la période d'induction on a pris plus de l'échantillons au début de l'oxydation. Les échantillons sont chauffés pendant 1, 2, 4, 8, 16 et 24 heures.

L'extrait des résultats des analyses chimiques et photométriques sont les suivants :

1. L'indice de peroxyde; plus l'insaturation des huiles augmente la formation des peroxydes est plus importante. A 130°C. On a trouvé plus des peroxydes qu'aux températures à 160°C et 190°C. C'est à dire que à basse températures (130°C) la décomposition des peroxydes est lente.

2. Les acides gras libres (en acide oléique %) : Les acides gras libres provenant de la décomposition des peroxydes augmentent avec la durée et la température de chauffage. L'influence de la température sur la décomposition des différents peroxydes en acides gras est peu importante. Les valeurs moyennes de l'acidités à 130°C, 160°C et 190°C sont différentes au niveau d'importance ($P=0.05$). Donc la décomposition des peroxydes en acides gras libres augmente avec l'augmentation de la température.

3. L'indice de benzidine : Les fonctionnes carbonylées ont été dosées par l'indice de benzidine à 350 nm. On a constaté l'augmentation des valeurs de benzidine avec le degré et la durée de chauffage. Le moyen de l'indice de benzidine de l'huile de tournesol est 109.7, celle de l'huile d'olive 65.4. Cette difference entre l'huile de tournesol et l'huile d'olive vient de la teneur de l'insaturation et par consequant par le niveau different de decomposition des deux huiles. Les valeurs moyennes de l'indice de benzidine et la durée de chauffage et celles des températures de chauffage sont differants au niveau d'importance ($P = 0.05$).

4. Ultra-Violet absorption : Le dosage des dien-conjugués et les produits de decomposition de ceux-ci et les trien-conjugués ont été dosés à 232 nm et 270 nm. Les résultats sont, la difference de l'absorbance moyennes de l'huile de tournesol et de l'huile d'olive sont importante au niveau de 5%. L'huile de tournesol $K_{232} = 17.71$, $K_{270} = 3.56$; l'huile d'olive $K_{232} = 7.41$, $K_{270} = 1.61$. Par conséquent l'huile de tournesol comporte plus des dien conjugués et les produits de decomposition de celles-cique l'huile d'olive. Les corrélations entre U.V. absorption et peroxydes descendent avec diminution de l'insaturation des huiles. Les moyennes de l'absorbances à 232 nm pour les durées de chauffages sont importantes pour tous les échantillons ($P = 0.05$). Le moyen de rapport de K_{232}/K_{270} est different au début, au milieux et à la fin de l'oxydation des huiles ($P = 0.05$).

5. La Réaction de Kreis : L' état d'oxydation des huiles chauffées est mesuré par la réaction de Kreis à 540 nm. La moyenne de valeur de Kreis pour l'huile de tournesol est 6.05, et ceux de l'huile d'olive 2.76. D'après les résultats de Kreis, acidité , indice de benzidine et U.V. absorbance on voit une augmentation régulière des valeurs. En conséquence on peut dire que la réaction de Kreis donne une idée au niveau de l'oxydation.

6. L'indice de Réfraction : L'indice de réfraction des huiles chauffées augmente avec la durée et la température de chauffage. Les valeurs moyens de l'indice de refractions des huiles sont differants au niveau d'importance ($P = 0.05$). Les valeurs moyens aux températures 130°C , 160°C et 190°C sont differents ($P = 0.05$).

7. Les Valeurs des Couleurs : Les couleurs des huiles chauffées sont mesurées par Lovibond Tintometer. Le changement de couleur est importante après 16 heures de chauffage à la température 190°C . Les moyennes des couleurs des huiles de Tournesol et d'olive sont differantes au niveaux d'importance ($P = 0.05$). Les moyennes des couleurs jaunes à 130°C , 160°C et 190°C sont differantes au niveau d'importance ($P = 0.05$).

VII. LİTERATÜR LİSTESİ

- Artman, N.R., and J.C.Alexander, 1968. Characterization of some heated fat components. J.amer. Oil chem. Soc. 45: 643-648
- Artman, N.R., 1969. The chemical and biological properties of heated and oxidized fats. Advances in lipid research 7:245-330
Academic press-New-York
- Arya, S.S; S. Ramanujan, P.K. Vijayaragharam, 1969. Der Refraktionsindex als objektives mass für die Bewertung der ranziditaet in essbaren ölen und fetten. Milch wiss 24: 566-571
- Baeuerlen, R., H. Brody and D. Erickson, 1968. Frying fats and their uses. Beker's Digest. 42:51-55, 62
- Becker, E. und H.E. Rost, 1964. Untersuchungen an fritürefetten.
Fette. Seifen. Anstrichmittel 66: 123-132
- Bookenoogen, H.A., 1964, 1968. Analysis and characterization of oils, fats and fat products. Vol. I, Vol II. John Wiley and Sons, inc.,
- Chang, S.S., 1967. Chemistry and technology of deep fat frying.
Food Technol. 21: 33-34
- Combe, N., M.J. Constantin et B. Entressangles, 1978. Etude sur les huiles chauffées. IV. Rev. franç. Corps gras 25: 27-28
- Cowan, J.C., H. Moser, G.R. List and C.D. Evans, 1971. Organoleptic and oxidative stability of blends of soybean and peanut oils. J. amer. Oil chem. Soc. 48 : 835-839
- Çolakoğlu, M., 1964. Yağların bozulma şekilleri, mekanizması, acılaşmayı tayin metodları ve önleme çareleri. Türkiye Ticaret Odaları Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliği Matbaası-Ankara

- Çolakoglu, M., 1964. Zeytin ve ayçiçeği yağlarının uzun süre bekletilmesiyle meydana gelen değişiklikler üzerine araştırmalar. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları. 233
- ., 1967. Zeytinyağlarının bünyeleri ve diğer nebati yağlarla taşımasının önlenmesi üzerinde kromatografik araştırmalar. E.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları. 129.
- ., 1976. Zeytinyağı ve bitkisel (tohum) yağlarının insan sağlığı ile ilişkileri ve standartları. Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliği Matbaası. Ankara.
- Duncan, D.B., 1955. Multiple range and multiple F tests. Biometrics 11:1-42
- Düzgüneş, O., 1963. Bilimsel araştırmalarda istatistik prensipleri ve metodları. E.Ü. Matbaası. İzmir.
- Evans, C.D., H. Moser, G.R. List, and J.C. Cowan, 1971. Edible oil evaluation by room odor tests. J. amer. Oil chem. Soc. 48:711-714
- Faur, L., 1975. Utilisation de l'huile de palm en friture profonde. Rev. franç. Corps gras 22:77-83
- Firestone, D., 1963. The determination of polymers in fats and oils. J. amer. Oil chem. Soc. 40:247-255
- Freeman, I., 1973. Use of silicones in frying oils. J. amer. Oil chem. Soc. 50:101-103
- Fritz, W., 1968. Formation d'hydrocarbures cancereuges lors du traitement thermique des denrées alimentaires. IV. Influence de la friture. Nahrung 12: 809-814

- Guhr, G., 1973. Untersuchungen zur charakterisierung von fritierfetten aus der praxis. Fette, Seifen, Anstrichmittel. 75:153-157
- Guillaumin, R., 1969. Composés non volatils formés lors des fritures. I-II. Rev. franç. Corps gras. 16:119-124 / 189-204
- ., 1971. Modification d'ordre chimique intervenant lors du chauffage des corps gras. Rev. franç. Corps gras. 18:445-456
- ., 1973. Détermination des Espèces Chimique Nouvelles formées durant le chauffage des huiles. Rev. franç. Corps gras. 20: 285-298
- Guillaumin, R., M. Gente et M. Desrieux 1973. Etude comparative de l'influence des opérations de friture sur le pourcentage E.C.N. examen de diverses huiles. Rev. franç. Corps gras 20: 413-419
- Guillaumin, R., 1973. Huiles Chauffées : II. Méthode physico-chimique d'appréciation résultats obtenus. Rev. franç. Corps gras 20: 457-462
- Guillaumin, R., M. Gente- Jaumiaux et C. Barbati, 1977. Etude sur les huiles Chauffées I. Rev. franç. Corps gras 24: 477-481
- KAJIMOTO, G., H. Yoshida and A. Shibahara 1975. Toxic character of rancid oil. XVI. Comparison of nutritive value among thermally oxidized oil and tocopherol free fresh oil. J. jap. Oil chem. Soc. 24: 511-517
- Kajimoto, G., K. Horikawa, T. Narayama and S. Masuyama, 1976. Studies on a standardization of fat stability tests on autoxidation I. J. jap. Oil chem. Soc. 25:525-533
- Karstens, H., 1970. Untersuchung von in haushalten benutzten fritierfetten. Fette Seifen Anstrichmittel 72: 561-565

- Kaunitz, H., C.A. Slanetz, R.E. Johnson, H.B. Knight, R.E. Koos and D. Swern 1959. Influence of feeding fractionated esters of autoxidized lard and cottonseed oil on growth, thirst, organ weights and liver lipids of rats.
J. amer. Oil chem. Soc. 36: 611-615
- Kaunitz, H., 1967. Nutritional aspects of thermally oxidized fats and oils. Food Technol 21: 278-282
- Kayahan, M., 1975. Yağlarda meydana gelen oksidatif bozulmalar ve önleme çareleri. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları: 495, Derleme: 14
- Kilgore, L., and M. Bailey 1970. Degradation of Linoleic acid during potato frying. J. amer. Dietetic Assoc. 56: 130-132
- Krishnamurthy, R.G., T. Kawada and S.S. Chang 1965. Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods. I.
J. amer. Oil chem. Soc. 42: 878-884.
- Kummerow, F.A., 1962. Symposium of foods : Lipids and their oxidation. Avi. Publishing Co., Westport, Conn., 214-320
- Le Clerc, A. -M., P. Ramel, J. Dumain et D. Fauquembergue, 1966. Etude du comportement de quelques matières grasses concrètes au cours d'opérations de friture et de surchauffe contrôlées.
- Macleod, A.J., 1973. Instrumental methods of food analysis.
Elec Science - London.
- Mankel, A., 1970. Zur analytik und beurteilung von friturfetten I, II.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 72: 483-487 / 677-688
- Mercier, J., et F. Serim, 1970. Etude des hydroperoxydes d'esters d'acides gras saturés formés par autoxydation à température modérée.
Rev. franç. Corps gras. 17:619-625.

- Miyakawa, T., 1964. Verden ben der Speiseöle beim braten und zusammenhang mit dem schäumen. Fette, Seifen, Anstrichmittel 66:1048-1052
- Montefredine, A., 1969. Modification des huiles et graisses alimentaires employées pour divers procédés de cuisson des aliments. Ind. Aliment. Agricole. 50:69-76
- Nonaka, M., and R.N. Sayre. 1974. Reducing the surface oil content of fried products. Food Technol. 28: 50-55
- Paquot, C., et P. Cuvier 1977. Autoxydation des huiles à température relativement élevées. Rev. franç. Corps gras 24:41-45
- Pardun, H., 1969. Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV. Springer-Verlag Berlin
- Perkins, E.G., and F.A. Kummerow 1959. The Nutritional Effect of polymers isolated from thermally oxidized corn oil. J. Nutrition 68 : 101-108
- Perkins, E.G., 1960. Nutritional and chemical changes occurring in heated fats: A Review. Food Technol. 14: 508-514
- , 1965. Heated fats. IV. Chemical changes in fats subjected to deep fat frying processes. Cottonseed oil. J. amer. Oil chem. Soc. 42: 782-786
- , 1967. Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. Food Technol. 21: 125-130
- Pokorny, J., 1970. Bewertung von Friturfetten I : Kurzzeitiges rosten eiweißreichen lebensmittel. Fette, Seifen, Anstrichmittel 72 : 110-113

- Ramel, P., A.-M. Le Clerc, J. Dumain et D. Fauquemberque. 1965.
Etude du comportement de quelques huiles alimentaires,
au cours d'opérations de friture et de surchauffé contrôlées. Rev. franç. Corps gras. 12:153-164
- Reddy, B. R., K. Yasuda, R.G. Krishnamurthy and S.S.Chang, 1968. Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods.
J. amer. Oil chem. Soc. 45: 629-631
- Robertson, J., 1967. The practice of deep fat frying.
Food Technol. 21 : 34-36
- Robertson, J., R.J. Sims and J.A. Fioriti, 1977. Effect of head and frying on sunflower oil stability.
J. amer. Oil chem. Soc. 54 : 77 A - 81 A
- Rock, S.P. and H. Roth, 1964. Factors affecting the rate of deterioration in the frying qualities of fats. I. Exposure to air.
J. amer. Oil chem. Soc. 41: 228-230
- Rost, H.E., 1963. Bestimmung geringer mengen polymerer anteile in thermisch behandelten ölen.
Fette. Seifen. Anstrichmittel 65: 463-466
- Serim, F., 1970. Contribution a` l'Etude de l'autoxydation des esters méthyliques d'acides gras saturés. 1^{ère} thèse-Paris.
- , 1970. Dosage des peroxydes organiques. 2^{ème} thèse - Paris
- , 1975. Mutfak şartlarında patates kızartması yapılmış ayçiçek-yağında görülen parçalanmanın peroksit ve asit indisleri ile takibi. Erzurum.
- Shervin, E.P., 1976. Antioxydants for vegetables oils.
J. amer. Oil. chem. Soc. 53: 430-436

- Sims, R.J. and H.D. Stahl, 1970. Thermal and oxidative deterioration of frying fats. *Baker, Digest.* 44: 50-52
- Snedecor, G., and W.G. Cochran, 1967. *Statistical Methods.* 6th edition, Iowa State University press, Ames, Iowa
- Swern, D., 1961. *Autoxidation and antioxidants.* Interscience-New-York
- Urakami, C., 1976. Evaluation d'huiles de friture chauffées I. *J. jap. Oil chem. Soc.* 25: 764-772
- Tarımsal Yapı ve Üretim. 1978. Yayın No: 827. Devlet İstatistik Enstitüsü Matbaası. Ankara
- Tsoukalas, B. and W. Grosch, 1977. Analysis of fat deterioration, comparison of some photometric tests. *J. amer Oil chem. Soc.* 54: 490-493
- Watts, B.M. and R. Major, 1946. Comparison of a simplified quantitative Kreis test with peroxyde values of oxidizing fats. *Oil and soap* 23: 222-225
- Wishner, L.A. and M. Keeney, 1965. Comparative study of monocarbonyl compounds formed during deep fat frying in different fats. *J. amer. Oil chem. Soc.* 42: 776-778
- Wolff, J.P., 1968. *Manuel d'Analyse des corps gras.* Azoulay Editeur. Paris
- Yamashoji, S., H. Yoshida and G. Kajimoto, 1977. Prooxidative effects of Cu^{++} - Amino acid complexes on the autoxidation of linoleic acid. *Agric. Biol. Chem.* 41: 1947-1951

Yasuda, K., B.R. Reddy, S.S. Chang, 1968. Chemical reactions involved in the deep fat frying of foods. V. Identification of non acidic volatile decomposition products of hydrogenated cottonseed oil.

J. amer. Oil chem. Soc. 45: 625-628

Yoshida, H., A. Shibahara and G. Kajimoto, 1975. Toxic character of rancid oil XVII.

J. Jap. Oil chem. Soc. 24: 575-581

Ziombski, H., 1977. Modification des graisse de porc et des huiles végétales employées pour la friture de divers produits dans des conditions plus ou moins sévères.

Rocz. Panstw. Zakl. Hig. 27: 317-329