

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI BİTKİSEL YAĞLARDA OKSİDASYON
KİNETİĞİNİN FAZ DUYAR KAPASİTANSMETRE
İLE İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Elif KABA**

**Danışman
Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU**

Yüksek Lisans Tezi

**Mart 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI BİTKİSEL YAĞLARDA OKSİDASYON
KİNETİĞİNİN FAZ DUYAR KAPASİTANSMETRE
İLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Elif KABA**

**Danışman
Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU**

**Mart 2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Elif KABA

İmza



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Farklı bitkisel yağlarda oksidasyon kinetiğinin faz duyar kapasitansmetre ile incelenmesi” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.



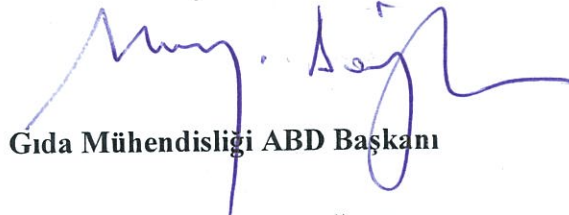
Hazırlayan

Elif KABA



Danışman

Prof.Dr. Kemal SARIOĞLU



Gıda Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Mahmut DOĞAN

Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU danışmanlığında **Elif KABA** tarafından hazırlanan “**Farklı Bitkisel Yağlarda Oksidasyon Kinetiğinin Faz Duyar Kapasitansmetre ile İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği** Anabilim Dalında **yüksek lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

22/02/2019

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU

K Sarıoğlu

Üye : Prof. Dr. Hasan YAÇIN

Hasan Yaçın

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Kevser KAHRAMAN

KK

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 02/02/2019 tarih ve 2019/24-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Mehmet Akkurt

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca farklı bakış açısı ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bugünlere gelmemde en büyük katkı sahibi olan sayın hocam Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU'na

Laboratuvar çalışmalarım için gerekli desteği sağlayan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Hasan YALÇIN ve Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN'e

İstatistiksel analiz aşamasında ve laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı değerli hocam Arş. Gör. Tuğba DURSUN ÇAPAR'a

Tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen canım arkadaşım Göknur AĞCA'ya

Ayrıca tez çalışmam boyunca sabır göstererek beni daima destekleyen, bana güvenen ve desteğini hep hissettiğim sevgili eşim Yusuf 'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Elif KABA

Mart 2019, KAYSERİ

FARKLI BİTKİSEL YAĞLARDA OKSİDASYON KİNETİĞİNİN FAZ DUYAR KAPASİTANSMETRE İLE İNCELENMESİ

Elif KABA

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Mart 2019
Danışman: Prof.Dr. Kemal SARIOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı 120, 140, 160 ve 180°C sıcaklıklarda içerisinde 2 L/dk kurutulmuş hava geçirilerek 10 saat boyunca termal oksidasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen örneklerle Toplam polar madde tayini, peroksit sayısı, serbest asitlik, p-Anisidin, totox, indüksiyon periyodu ve faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Termal oksidasyon boyunca sürenin ve sıcaklığın artışına bağlı olarak tüm analizlerin sonuçları arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde farklılık bulunmuştur ($p < 0,05$). Elde edilen verilerden TPM, p-Anisidin, İndüksiyon periyodu ve faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitinde meydana gelen değişimin birinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur.

Ayçiçek yağında aktivasyon enerjisi 36,23-40,59 kJ/mol arasında değişirken, zeytin yağında aktivasyon enerjisi 46,39-67,43 kJ/mol arasında ve palm yağında aktivasyon enerjisinin 60,64-72,24 kJ/mol arasında değiştiği hesaplanmıştır. Ayrıca faz duyar kapasitansmetrenin diğer yöntemlerle arasındaki korelasyon incelenmiş ve diğer yöntemlerle arasında pozitif bir korelasyon olduğu görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda oksidasyona en dayanıklı yağın sırasıyla palm yağı, zeytin yağı ve ayçiçek yağı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksidasyon kinetiği, ayçiçek yağı, zeytinyağı, palm yağı, faz duyar kapasitansmetre

INVESTIGATION OF OXIDATION KINETICS WITH PHASE SENSITIVE CAPACITANCE METER IN DIFFERENT VEGETABLE OILS

Elif KABA

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, March 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU

ABSTRACT

In this study oxidation kinetics of sunflower oil, olive oil and palm oil heated at the temperature range from 120 to 180°C was evaluated. Thermal oxidation continued for 10 hours. TPM, peroxide number, free fat acidity, p-Anisidine, totox, induction period and phase sensitive capacitance meter were investigated in the obtained samples. There was a statistically significant difference between the results of all analyzes due to increase in temperature and temperature during thermal oxidation ($p < 0,05$). The changes in TPM, p-Anisidine value, induction period and phase sensitive capacitance meter values during oxidation were best fitted to first order kinetic model. Activation energy in sunflower oil ranged from 36,23-40,59 kJ/mol, while the activation energy in olive oil ranged from 46,39-67,43 kJ/mol and the activation energy in the palm oil ranged from 60,64-72,24 kJ/mol. In addition the correlation between phase sensitive capacitance meter and other methods was investigated and a positive correlation was found between the other methods. As a result of the study, it was determined that the oil which is the most resistant to oxidation was palm oil, olive oil and sunflower oil respectively.

Keywords: Oxidation kinetics, sunflower oil, olive oil, palm oil, phase sensitive capacitance meter

İÇİNDEKİLER

FARKLI BİTKİSEL YAĞLARDA OKSİDASYON KİNETİĞİNİN FAZ DUYAR KAPASİTANSMETRE İLE İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Bitkisel Yağlar ve Beslenmedeki Önemi	4
1.1.1. Ayçiçek yağı.....	5
1.1.2. Zeytinyağı	7
1.1.3. Palm yağı	8
1.2. Yağların oksidasyon kinetiği	10
1.3. Bitkisel yağların oksidasyon düzeyinin belirlenmesi.....	17
1.4. Bitkisel Yağların Oksidatif Stabilitesinin Belirlenmesi	19
1.5. Literatür Çalışması	19

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Gereç.....	27
2.2. Yöntem	28
2.2.1. Yağ örneklerinin hazırlanması.....	28
2.2.3. Peroksit sayısının belirlenmesi	30
2.2.4. Toplam Polar Madde Analizi	31
2.2.5. Faz Duyar Kapasitif Metod İle Dielektrik Sabitindeki Değişim Analizi	32
2.2.6. Ransimat Metodu İle Yağların İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi	34

2.2.7. p-Anisidin Analizi	36
2.2.8. Toplam Oksidasyon (Totox) Değeri	37
2.2.9. Yağların Oksidasyon Kinetiğinin Matematiksel Modellenmesi.....	38
2.2.10. Kimyasal Analiz Sonuçlarının İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi.	40

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Serbest Yağ Asidi Analiz Sonuçları	41
3.2. Peroksit Sayısı Analiz Sonuçları	44
3.3. Toplam Polar Madde Analizi Sonuçları.....	46
3.4. Faz Duyar Kapasitif Metod İle Dielektrik Sabitindeki Değişim Sonuçları .	49
3.5. Ransimat Metodu İle Yağların indüksiyon Periyodunu Analiz Sonuçları ...	52
3.6. p-Anisidin Analiz Sonuçları	53
3.7. Totox Analizi Sonuçları	56
3.8. Ayçiçek Yağı, Zeytin Yağı ve Palm Yağının Reaksiyon Hızlarının ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması	59
3.9. İncelenen Parametrelerin Birbirleri İle İlişkisi	66

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma	68
4.2. Sonuç ve Öneriler	74
KAYNAKÇA	76
EKLER.....	85
ÖZ GEÇMİŞ.....	109

KISALTMALAR

AOM	: Aktif oksijen metodu
abs	: Absorbans
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
E _a	: Aktivasyon enerjisi
L	: litre
LIA	: Lock in amplifier
meq	: miliekivalent
ml	: Mililitre
mg	: Mili gram
nm	: Nanometre
N	: Normalite
PS	: Peroksit sayısı
SA	: Serbest asitlik
İP	: İndüksiyon periyodu
μS	: Mikro saniye
kcal	: Kilo kalori
kj	: Kilo joule
j	: Joule

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Ayçiçek yağının yağ asitleri bileşimi ve özellikleri.....	6
Tablo 1.2.	Zeytinyağının Kimyasal Bileşimi	8
Tablo 1.3.	Palm yağının bazı karakteristik özellikleri	9
Tablo 1.4.	Palm Yağının Yağ Asidi Ve Trigiliserit Kompozisyonu.....	9
Tablo 1.5.	C ₁₈ serisi yağ asitlerinin 25 °C’de saptanan indüksiyon periyodu ve rölatif oksidasyon hızı.....	11
Tablo 2.1.	Analizler için kullanılan kimyasal malzemeler	27
Tablo 2.2.	Çalışmada kullanılan cihaz alet ve ekipmanlar.....	28
Tablo 2.3.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan yağların bazı kimyasal özellikleri	28
Tablo 2.4.	Peroksit sayısı için alınacak numune miktarı	30
Tablo 2.5.	Deneyisel Kapasitans Ölçüm Düzeneklerinin Teknik Özellikleri	33
Tablo 3.1.	Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda TPM oluşum hızı üzerindeki etkisi.....	49
Tablo 3.2.	Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda dielektirik geçirgenlik artış hızı üzerine etkisi	52
Tablo 3.3.	Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının indüksiyon periyotları	52
Tablo 3.4.	Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda indüksiyon periyodu değişimi üzerine etkisi	53
Tablo 3.5.	Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda p-Anisidin oluşum hızı üzerine etkisi.....	56
Tablo 3.6.	Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının termal okisidasyon süresince incelenen parametrelerin dielektirik sabitiyle olan Pearson Karesi ile korelasyon sonuçları.....	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Lipid oksidasyon mekanizması.....	13
Şekil 2.1.	Testo 270 kızartma yağı test cihazı.....	32
Şekil 2.2.	Dielektrik Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği	32
Şekil 2.3.	Methorm Rancimat Cihazı.....	34
Şekil 2.4.	Ransimat Yönteminin Çalışma Prensibi	35
Şekil 2.5.	Oksidatif tepkimelerin zamanın fonksiyonu olarak gelişimi	36
Şekil 2.6.	İndüksiyon Periyodu	36
Şekil 2.7.	Aktivasyon enerji bariyeri	39
Şekil 2.8.	Arrhenius eşitliğini ifade eden, $\ln k$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik ...	40
Şekil 3.1.	Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden)	42
Şekil 3.2.	Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden).....	43
Şekil 3.3.	Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden).....	43
Şekil 3.4.	Termal oksidasyon süresi boyunca Ayçiçek yağı peroksit sayısında meydana gelen değişim (meq g O ₂ /kg).....	44
Şekil 3.5.	Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı peroksit sayısında meydana gelen değişim (meq g O ₂ /kg).....	45
Şekil 3.6.	Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı peroksit sayısında meydana gelen değişim (meq O ₂ /kg).....	46
Şekil 3.7.	Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı toplam polar madde sayısında meydana gelen değişim (% TPM).....	47
Şekil 3.8.	Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı toplam polar madde sayısında meydana gelen değişim (% TPM).....	48
Şekil 3.9.	Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı toplam polar madde sayısında meydana gelen değişim (% TPM).....	48
Şekil 3.10.	Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı faz duyar kapasitif sensör ile dielektirik sabitindeki meydana gelen değişim (volt).....	50

Şekil 3.11.	Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı faz duyar kapasitif sensör ile dielektrik sabitindeki meydana gelen değişim (volt).....	51
Şekil 3.12.	Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı faz duyar kapasitif sensör ile dielektrik sabitindeki meydana gelen değişim (volt).....	51
Şekil 3.13.	Termal oksidasyon süresi boyunca Ayçiçek yağı p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ)	54
Şekil 3.14.	Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ).....	55
Şekil 3.15.	Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ).....	55
Şekil 3.16.	Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı totox değerinde meydana gelen değişim.....	57
Şekil 3.17.	Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı totox değerinde meydana gelen değişim.....	58
Şekil 3.18.	Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı totox değerinde meydana gelen değişim.....	58
Şekil 3.19.	Ayçiçek yağı TPM verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği.....	60
Şekil 3.20.	Ayçiçek yağı için LIA verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği.....	60
Şekil 3.21.	Ayçiçek yağı için p-Anisidin verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği.....	61
Şekil 3.22.	Ayçiçek yağı için ransimat analizi verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği.....	61
Şekil 3.23.	Zeytin yağı TPM verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği.....	62
Şekil 3.24.	Zeytin yağı faz duyar kapasitans metre verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği	63
Şekil 3.25.	Zeytin yağı p-Anisidin verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği.....	63
Şekil 3.26.	Zeytin yağı için ransimat analizi verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği.....	64

Şekil 3.27.	Palm yağı TPM verileri kullanılarak çizilen $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği	64
Şekil 3.28.	Palm yağı faz duyar kapasitans metre verileri kullanılarak çizilen $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği	65
Şekil 3.29.	Palm yağı p-Anisidin verileri kullanılarak çizilen $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği	65
Şekil 3.30.	Palm yağı için ransimat analizi verileri kullanılarak çizilen $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği	66



GİRİŞ

Karbonhidrat, yağ ve proteinler canlıların varlığını sürdürebilmesi için en önemli yapıtaşları ve enerji kaynaklarıdır. Çünkü yaşayan organizmaların ihtiyacı olan enerji, hücrelerde depolanmış olan besin maddelerinin yakılması ile sağlanmaktadır. Yağlar, karbonhidrat ve proteinlere göre daha düşük sayıda oksijen atomu ve daha yüksek sayıda karbon atomu içerdiklerinden dolayı ortalama gram da 9,3 kcal'lik enerji verirler ve en yoğun besin ögesi olarak kabul edilirler. Ayrıca insan vücudundaki hücre, doku ve organların yapılarında yer almaları, yaşamın devamı ve vücudun değişik işlevlerini yerine getirebilmeleri, vücut sıcaklığının ve suyunun korunabilmesi, yağda çözünen vitaminlerin taşınması gibi birçok açıdan mutlaka alınması gereken besin öğeleridir [1].

Yağlar genel olarak bitkisel ve hayvansal kaynaklı olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Yemelik yağların yaklaşık %71'i bitkisel kaynaklıdır. Yağ elde edilen bitkilerin yağları tohum ya da meyve kısmında depo edilmiştir. Yağlı tohumların bazıları (yer fıstığı, fındık gibi) insanlar tarafından direkt olarak tüketilirken bazıları da bir takım işlemler sonucunda tüketilir hale gelir [2].

Bitkisel yağlar içerdiği yağ asidi içerikleri, antioksidan özellikleri gibi konularda araştırmacılar için ilgi çekici bir konu olmuştur. Son yıllarda geleneksel bitkisel yağların (zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır özü vb.) yanı sıra geleneksel olmayan yağlar üzerine yapılan araştırmalar da artmıştır. Geleneksel olmayan bitkisel yağlar özgün kimyasal özelliğe sahip bileşenleri, antioksidan bileşikler, vitaminleri, mineral içerikleri nedeniyle önemlidir ve belki de bu yağlar gelecekte yemelik yağ ihtiyacını karşılayabilir duruma gelecektir [3]. Yağlardan beklenen yararların sağlanabilmesi, bozunmamış yağların tüketimi ile gerçekleşir.

Yağlarda görülen en önemli bozulma tipi oksidasyondur. Lipit oksidasyonu gıdaların rengini, lezzetini, tekstürünü ve besin değeri gibi kalite kriterlerini olumsuz yönde etkileyen ve istenmeyen ürünlerin oluşmasına yol açan bir reaksiyondur.

Bitkisel yağlar, metal iyonları gibi katalizörlerin varlığında ve atmosferik oksijene uzun süre maruz kaldıklarında yoğun bir bozunmaya uğrarlar. Reaksiyonların birincil ürünleri olan hidroperoksitler çoğunlukla konjuge çift bağlar içerir. Bu çift bağlar oluşur oluşmaz aldehitler, esterler, ketonlar, laktonlar ve hidrokarbonlar gibi ikincil reaksiyon ürünlerinin bir serisine bozunur. Bu ikincil ürünler özellikle de aldehitler yağ aromasının bozunmasından sorumludur [5].

Yenilebilir yağların oksidasyonu birkaç faktörle nitelendirilir. Lipitlerin doymamışlık derecesi, oksijen değerleri ve uygunluğu, ısı, ışık, prooksidantlar örneğin metaller, fosfolipitler serbest yağ asitleri, mono ve digliseridler ve termal olarak okside olmuş bileşikler, tokoferoller, [5] hidrojenasyon, farklı yağların karışımı, vakum veya kontrollü paketlenme ve antioksidanların eklenmesi gibi metotlar bitkisel yağların oksidatif kararlılığını yükseltmek için uygundur [6]. Bu yüzden yağların oksidasyon stabilitelerinin ölçülmesi ve belirlenmesi hem tüketiciler hem de üreticiler açısından oldukça önemlidir.

Reaksiyon kinetiği kimya biliminin bir alt dalı olup esas olarak kimyasal reaksiyonların hızı ile ve ayırıcı reaksiyonların mekanizmaları ile ilgilenerek ürünlerin raf ömrü ile ilgili çeşitli matematiksel veriler sunar.

Yağların stabilitesi ve kalitesinin belirlenmesinde peroksit değeri, serbest asitlik, p-Anisidin değeri, konjuge çift bağ sayısı, aktif oksijen metodu (AOM), ransimat testi, tepe boşluğu analizi gibi bir çok spektral, kromatografik ve kimyasal metod kullanılmaktadır [7]. Bu metodların çoğunda, yağ örneği oksidasyon koşullarının hızlandırıldığı bir ortamda bekletilir. Bu ortamda sıcaklık artırılarak yağ örneğinin hava ile temas etmesi sağlanır. Sonuçta, yağ örneğinde periyodik olarak oluşan oksidasyon ürünleri (peroksitler, aldehitler vb), ağırlık artışı ile ransiditeyi belirlemek için duyu analizler yapılır.

Bu çalışmada ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı 120°C, 140°C, 160°C ve 180°C sıcaklıklarda 10 saat boyunca içerisinde 2 L/dk hızında kurutulmuş hava geçirilerek hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuştur. Saat başı örnek alındıktan sonra alınan bu örneklerle serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, p-Anisidin, Food Oil Sensör ile toplam polar madde tayini yapılmıştır. Aynı zamanda bu yağlara ransimat metodu ile indüksiyon periyodu belirleme analizleri yapılmıştır. Ayrıca Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi

Analitik Kimya Anabilim dalından Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN ve Ali GÖKMEN tarafından tasarımı yapılan faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitindeki artış incelenmiştir. Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra kinetik verilerle reaksiyon hızları, aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Elde edilen veriler temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetre sonuçları ile karşılaştırılarak bu cihazın diğer analiz yöntemleri gibi yağların oksidasyonunun belirlenmesinde kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır.



1.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Bitkisel Yağlar ve Beslenmedeki Önemi

Gıda bileşiklerinin yapısında bulunan, üç ana unsurdan birini de yağlar oluşturmaktadır. Yağlar vücut için gerekli olan enerjiyi sağlar, vücudun temel yapı taşlarından ve fizyolojik süreçlerin düzenlenmesi için gerekli olan bileşiklerdir. Günlük aldığımız enerjinin yaklaşık %25'i yağlardan karşılanmaktadır [8].

Bitkisel yağlar, yağ içeren tohumlardan, meyveler ya da kabuklu yemişlerden basınçla, solvent ekstraksiyonu ya da her ikisinin beraber kullanılmasıyla elde edilir. Çeşitli kaynaklardan elde edilen birçok bitkisel yağ çeşidi bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok bilinenleri zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısırözü yağı, kolza yağı, kanola yağı ve soya yağıdır. Bitkisel yağlar doğal antioksidan olarak fonksiyon gösteren birçok bileşiği yapısında barındırır. Bu bileşikler arasında askorbik asit, α - tokoferol, β -karoten, flavonoidler vardır [9].

Ayrıca kendisinden yağ elde edilen bitkiler tarım sektörünün ekonomik gelişimi için oldukça değerli bir yere sahiptir. Gıda endüstrisinde bitkisel yağlar metal katalizörlüğünde hidrojenize edilerek katı ya da yarı-katı yağların üretiminde kullanılır. Az bulunan yağ asitleri içeren yağlı tohumların, ilaç, kozmetik, sabun, tekstil, plastik sanayinde kullanımı endüstriyel açıdan önemlidir [10].

Yağlı tohumlar insan beslenmesi için önemli olan yağların ve yağda çözünebilir vitaminlerin asıl kaynağı olması nedeniyle uzun süreden beri beslenmemizin bir parçasını oluşturmaktadır [11]. Bu tohumlarının üretimleri son on yılda kayda değer bir artış göstermiştir. Bu gelişmenin nedeni bitkisel yağların, margarin, şortening gibi dönüşüm ürünlerinin ve fonksiyonel gıdaların kullanımlarının artmasıdır.

Günümüzde, hayvansal kaynaklı yağlarla (tereyağı) beslenen insanların çoğunlukta

olduğu ülkelerde beslenme eğilimi artık bitkisel kaynaklı yağların kullanımına doğru olmaktadır. Bu değişim daha sağlıklı bir yaşam tarzı için sağlık üzerinde olumlu katkıda bulunan, doğruluğu ispatlanmış, faydalı bileşenler içeren gıdaların (Omega 3, antiosidanlar vb.) talep edilmesiyle ilgilidir. Bu nedenler yüzünden soğuk-pres ekstraksiyonu gibi daha zengin bileşen içeren ürünlerin bulunmasını sağlayan tohum yağı prosesleri giderek artmaktadır [12]. Bitkisel yağların kimyasal yapıları esas olarak %95-98 triaçilgliserolden ve %2-5'lik kısmı da kompleks minör bileşiklerden oluşmaktadır. Bu minör bileşenler bulundukları bitkiye bağlı olarak çeşitli kalitatif ve kantitatif farklılık gösterirler. Hatta aynı türlerde bile meyve ya da tohumun yetiştiği iklim koşullarına, tohum kalitesine, ekstraksiyon yöntemine ve rafinasyon sistemleri gibi nedenlere bağlı olarak farklılık görülebilir. Bitkisel yağlarda bulunan minör bileşenlerden başlıcaları: yağ alkolleri, mumlar (vaks), esterler, hidrokarbonlar, tokoferol ve tokotrienoller, fenolik bileşikler, uçucu bileşenler, pigmentler ve fosfolipidler ve triterpenik asittir [13].

1.1.1. Ayçiçek yağı

Ayçiçeği (*Helianthus annuus*) *Compositae* familyasından yıllık bir bitkidir. Ayçiçeği bir yağ bitkisidir. Yağı sarı renkli ve kokusuzdur. Birçok yerde yemek yağı olarak kullanıldığı gibi margarin yapımında da kullanılmaktadır [14].

Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) tohumundan elde edilen yağ, linoleik asit kaynaklarının en önemlilerindendir. Yağında linoleik yağ asidinin miktarı nadir olarak %60'ın altına düşen ayçiçeği dünyada ve ülkemizde ekilen yağ bitkileri içerisinde en büyük yeri tutmakta ve önem taşımaktadır [15].

Ayçiçeği yağının, yağ asidi oranı ağırlıklı olarak %48-70 linoleik, %14-40 oleik, %4-9 palmitik ve %1-7 stearik asitten oluşur [16]. Yüksek linoleik, yüksek oleik ve orta oleik yağ asidi içeren ayçiçek yağı çeşitleri bulunmaktadır. Yüksek linoleik asit içeren ayçiçek yağı tipik olarak en az %69 linoleik asitten oluşmaktadır. Yüksek oleik asit içeren ayçiçek yağı da yapısında en az %82 oleik asit bulundurur. Doymamış yağ asidi profilindeki farklılık, tohumun genetik ve iklim şartlarının farklılığından ileri gelmektedir. Son yıllarda, hidrojenasyonun yerine gıda endüstrisinde kullanılmak üzere, İspanya gibi ülkelerde yüksek stearik asit içerikli ayçiçek yağı üretimi de yapılmaktadır [16]. Ayçiçek yağı lesitin, tokoferol, karotenoid ve vaks içerir. Ayçiçek yağının özellikleri tipik bitkisel

trigliserit yağlar gibidir. Tadı ve görünümü hafiftir. E vitamini içeriği yüksektir. Ayçiçek yağı oda sıcaklığında sıvı haldedir ve aşağıdaki fiziksel özelliklere sahiptir [16]:

Dumanlanma noktası (rafine):232 °C

Dumanlanma noktası (rafine olmamış):227 °C

Yoğunluk (25 °C): 917 kg/m³

Refraktif indeks (25 °C): ≈1,473

Viskozite (25 °C, rafine olmamış): 0,04914 kg/m.s

Yemeklik yağların beslenmedeki önemi içerdikleri bazı yağ asitlerine bağlıdır. Esansiyel (elzem) yağ asitleri olarak adlandırılan ve yapısında birden fazla çift bağ bulunan bu yağ asitleri linoleik asit, linolenik asit ve araşidonik asittir. İnsan vücudunda diğer gıdalardan sentezlenemeyen bu yağ asitleri vücut için gerekli olduklarından gıda ile vücuda alınmaları zorunludur. Fakat bunlardan linolenik ve araşidonik asidin vücutta çeşitli kimyasal tepkimelerle linoleik asitten dönüştürülebildikleri kaydedilmektedir [17]. Tablo 1.1 'de Ayçiçek yağının yağ asitleri bileşimi Gustafson tarafından bildirilmiştir [18].

Tablo 1.1. Ayçiçek yağının yağ asitleri bileşimi ve özellikleri [18]

Yağ asitleri		%
-	C<14	0.1
Miristik	C14:0	0.5
Palmitik	C16:0	3-10
Palmitoleik	C16:1	1
Stearik	C18:0	1-10
Oleik	C18:1	14-65
Linoleik	C18:2	20-75
Linolenik	C18:3	0.7

Tablo 1.1. (devam) Ayçiçek yağının yağ asitleri bileşimi ve özellikleri [18]

Araşidik	C20:0	1
Eikosenik	C20:1	0.5
Behenik	C22:0	1
Dokosenoik	C22:1	0.5
Lignoserik	C24:0	0.5
Nevronik	C24:1	0.5

1.1.2. Zeytinyağı

Zeytinyağı; zeytin ağacının (*Olea europaea sativa Hoffm. et Link*) olgun meyvelerinden mekanik yolla elde edilen, oda koşullarında sıvı halde bulunan, berrak, yeşilden sarıya değişen renkte, kendine özgü tat ve kokuda, doğal olarak tüketilebilen önemli bir bitkisel kaynaklı yağ çeşididir. Çözücü bir madde kullanılarak ekstrakte edilen veya reesterifikasyon işlemi görmüş yağlar ve diğer cins yağlarla karışımı bu tanımın dışında kalmaktadır [19].

Çok yüksek bir ekonomik değere sahip olan zeytinyağının üretiminde amaç; yağın duyuşsal, fiziksel ve kimyasal özelliklerini en iyi şekilde koruyacak biçimde ve fiziksel yöntemler kullanarak zeytini yağa dönüştürmek ve kimyasal rafinasyona uğratmadan doğal olarak tüketilebilen zeytin yağı üretebilmektir [19].

Zeytinyağının içerisinde bulunan majör ve minör bileşenler kullanılan zeytin ağacının çeşidine, üretim senesine, ortamın ekolojik koşullara, zeytinin geldiği bölgeye ve zeytinin sıkılma metoduna göre değişir. Zeytinyağı; yağ asitleri, vitaminler, uçucu bileşenler, suda eriyen bileşenler ve mikroskobik zeytin parçacıklarından oluşan, kompleks bir bileşimdir. Zeytinyağının kimyasal yapısı; doymuş yağ asitleri (%15), çoklu doymamış yağ asitleri (%15) ve esas olarak, tekli doymamış yağ asitlerinden (%70) oluşur. Zeytinyağının yağ asidi bileşiminin ana unsuru; tekli doymamış asit düzeyinin çok yüksek olmasıdır. Bu durumsa beslenme ilkelerine uygun ve beslenme açısından önemli bir bileşim olup insanların günlük tüketiminde vücuda alınması istenmektedir. Zeytinyağının kimyasal bileşimi Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. Zeytinyağının Kimyasal Bileşimi [20]

Zeytinyağı Bileşenleri	
Majör Bileşenler	Minör Bileşenler
Yağ asitleri	
Oleik asit (%56-83)	
Linoleik asit (%3.5-20)	Alfa tokoferol
Palmitik asit (%7.5-20)	Vitamin E
Stearik asit (%0.6-6)	(12-150 mg/kg)
Linolenik asit (%□ 1.6)	
	Steroller
	160-200 mg/100 kg
	Fenolik bileşenler
Gliseritler	30-500 mg/kg
	Hidrokarbonlar
	Alifatik alkoller
	Fosfolipitler
	Renk verici ve aroma bileşenleri

Zeytin yağına, kendine özgü lezzetini veren birçok bileşik bulunmaktadır. Bu bileşikler arasında en önemli unsuru fenolik bileşikler oluşturmaktadır. Zeytin yağı, antioksidan olan oleuropein ve hidroksitirosolün de doğadaki zengin kaynaklarından. Hidroksitirosol; zeytin ve zeytinyağının kimyasal yapısında bulunan, oleuropeinin doğal parçalanma ürünü olan doğal-güçlü fenolik bir antioksidandır. Hidroksitirosol, en güçlü doğal serbest radikal bağlayıcısıdır. Zeytinyağına duysal özelliğini verir ve zeytin yağında zamanla meydana gelen acılaşmayı önler. Ürüne dönüşmüş zeytin meyvesinde ve zeytinyağında doğal olarak bulunur. Taze zeytinyağında miktarı daha azdır. Zeytinyağı üretim aşamalarında oleuropein miktarı azalırken, hidroksitirosol miktarı artar. Zeytinyağı, en yüksek E vitamini aktivitesi gösteren α -tokoferol içerir. A vitamini, D vitamini, az miktarda fitoserol maddesi de zeytinyağında bulunmaktadır. Ayrıca zeytinyağında bulunan; kalsiyum, fosfor, potasyum, kükürt, magnezyum, demir, bakır gibi bazı mineral maddeler kemik gelişimini desteklemektedir [21].

1.1.3.Palm yağı

Palm yağı, *Elaeis guineensis* olarak bilinen, Malezya, Batı ve Orta Afrika ile Endonezya' da ekimi yaygın olarak yapılan yağlı meyvenin pulp kısmından (yağ oranı %50) elde

edilen bir yağ çeşididir. Palm ağacının meyve çekirdeğinden elde edilen ve laurik asit (%40-52) içeriği yüksek olan yağ ise palm çekirdeği yağı olarak bilinmektedir.

Palm meyvesi özellikle hasat ve ürüne işleme sırasında çok kuvvetli enzimatik hidroliz reaksiyonlarına maruz kaldığı için bazı durumlarda palm yağının serbest yağ asidi miktarı %50'ye kadar ulaşabilmektedir. İyi durumdaki ve kaliteli meyvelerden elde edilen palm yağının bile serbest yağ asidi içeriği diğer bitkisel kaynaklı yağlardan daha yüksektir [22]. Palm yağının bazı karakteristik özellikleri Tablo 1.3'te verilmiştir.

Trigliserid yapısı ve serbest yağ asidi içeriği ise palm yağının erime ve plastik özelliklerini etkileyerek kimyasal bileşiminde bazı değişikliklere neden olmaktadır.

Tablo 1.3. Palm yağının bazı karakteristik özellikleri [22]

Analizler	Değerler
Kırılma indeksi (40 °C)	1.457-0.459
Erime noktası °C	38-45
İyot sayısı	46-60
Sabunlaşma sayısı	196-202
Sabunlaşmayan madde miktarı	%0.2-0.5

Palm yağı %38-52 oleik asit, %5-11 linoleik asit içeriği ile oleik linoleik yağ asidi grubu yağlar arasında yer almaktadır. Palm yağının doymuş yağ asitlerinden palmitik asit içeriği ise %35- 45 arasında değişmektedir. Oda sıcaklığında yarı katı haldeki palm yağında doymamış yağ asitlerinin %85'den fazlası gliserol molekülünün 2-pozisyonunda yer almaktadır [22]. Tablo 1.4'te palm yağının yağ asidi ve trigliserit kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 1.4. Palm Yağının Yağ Asidi ve Trigliserit Kompozisyonu [22]

Analizler	Değerler
Yağ asitleri (%ağırlık)	
Mirisitik	0.5-6
Palmitik	32-45
Stearik	2-7
Linoleik	5-11
Oleik	38-52
Trigliseritler	
Tripalmitin	2-5.5
Dipalmitosterain	1-3.5
Palmitodiunsaturated	31-51

1.2. Yağların oksidasyon kinetiği

Oksidatif kararlılık bitkisel yağların üreticileri ve tüketicileri için önemli bir kalite kontrol kriteridir. Lipit oksidasyonu doymamış yağ asitlerinin yapısında bulunan çift bağlarda meydana gelen, çeşitli oksidasyonların gelişmesine veya aldehitler, ketonlar, asitler ve alkoller gibi bozunma reaksiyon ürünlerine yol açan bir bozulma sürecidir [23].

Lipitlerde ve yağ içeren gıda maddelerinde oksidasyon tat ve koku bozulmalarının birincil nedenidir. Aynı zamanda oksidasyon sırasında oluşan tepkime ürünlerinin (aldehit, keton, alkol vb.) insan sağlığı açısından tehlikeli olduğu ve karsinojenik maddelerin oluştuğu ileri sürülmektedir. Lipitlerde oluşan oksidatif tepkimeler, kimyasal, enzimatik, otokatalitik, termal oksidasyon, oksipolimerizasyon(kuruma) gibi tek tek ya da bunların karışımı şeklinde meydana gelebilmektedir. Ancak hangi durumda olursa olsun, lipit oksidasyonunda lipidin yapısında yer alan doymamış bileşenlerin miktarı ve ortamda bulunan oksijen, metal iyon varlığı tepkimelerin başlamasına neden olan esas nedendir. Aynı zamanda ortamın ışık dalga boyu, çok değerlikli metallerin lipide bulaşması ve ortamın sıcaklığı, tepkimeleri etkileyen diğer faktörlerdir [4].

Yağların oksidasyonundaki tepkime hızı, kısmi oksijen basıncı, yağın oksijenle temas ettiği yüzey alanının genişliği, yağın bileşimindeki yağ asitlerinin kimyasal özellikleri ve miktarı, sıcaklık ve nem gibi depolama şartları ve içerdiği prooksidan ve antioksidanların etkinliğine ve miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [4].

Lipit içeren gıdalarda ve yağlarda ilk oksidasyon ürünleri, çoğunlukla belirli bir depolama süresi geçtikten sonra meydana gelmektedir. Oksidasyon tepkimelerinin hızlanması, belirleyici bir evre olan indüksiyon periyodunun aşılmasından sonra meydana gelmektedir. Bununla beraber, kimyasal yapılarında fazlaca prooksidan maddeleri içeren gıdalardaki lipitler, bir indüksiyon periyodunu aşmadan, doğrudan ve hızlı bir şekilde oksidasyon tepkimesi meydana getirirler [4].

Lipitlerin oksidasyonunda indüksiyon periyodunun uzunluğu ve tepkimenin hızı, temel olarak lipitlerin yağ asitlerinin kimyasal bileşimine bağlıdır. Tablo 1.5'te görüldüğü üzere, yağ asitlerinin içerdiği allil gurubu ($-C=C-$) sayısı arttıkça, oksidatif tepkimelerin rölatif hızı artarak, bu yapıları içeren yağların indüksiyon periyodu kısalarak yağ daha çabuk bozulmaktadır [4].

Bitkisel kaynaklı yağlar hayvansal kaynaklı yağlara göre doymamış yağ asitlerini yüksek oranda yapılarında bulundurlar. Özellikle yapılarında çoklu doymamış yağ asitlerini yüksek oranda bulunduran soya yağı, ayçiçeği yağı, mısırözü yağı vb. yağlar stabil bileşikler olmadıkları için hızla okside olarak biyolojik önemlerini kaybederler. Tek karbon atomu doymamış yağ asidi (oleik asit) bakımından zengin olan yağlarda (zeytinyağı) ise oksidatif tepkimeler oldukça yavaş gerçekleşir. Bu grupta yer alan en önemli bitkisel sıvı yağ çeşidi zeytinyağıdır. Yağlar; ısı, ışık, su, hava ve bazı metaller gibi dış etkenler ile bakteri, maya, küf gibi mikroorganizmaların etkisine karşı çok hassas bileşiklerdir [4]. Kayahan [4] tarafından yapılan bir çalışmada 25°C’de saptanan C₁₈ serisi yağ asitlerinin indüksiyon periyodu ve rölatif oksidasyon hızı Tablo 1.5’te verilmiştir.

Tablo 1.5. C₁₈ serisi yağ asitlerinin 25°C’de saptanan indüksiyon periyodu ve rölatif oksidasyon hızı [4]

	Allil Grup Adedi	İndüksiyon Süresi	Oksidasyon Hızı
Stearik asit	0	-	1
Oleik asit	1	82 saat	100
Linoleik asit	2	19 saat	1200
Linolenik asit	3	1.34 saat	2500

Oksidasyon; herhangi bir madde ile moleküler oksijen arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Oksidasyon bir dizi zincir tepkimeden meydana gelmektedir ve oksidasyonu açıklayan zincir tepkimeleri üç aşamadan oluşmaktadır.

Birinci kademe (İndüksiyon süresi)



Bu aşamada doymamış yağ asidinin çift bağlarından birisi ısı, ışık ve bazı metallerin etkisiyle yapısına oksijen alır ve peroksi (R-COO), alkoksi (R-O), veya alkil (R-) gibi serbest radikaller meydana gelmeye başlar. Bu aşamada yağların kimyasal diziliminde çok büyük değişiklikler olmaz [4]. Lipid oksidasyonu sonucu oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri sağlık için zararlıdır. Vücutta serbest radikallerin aşırı üretimi yağ

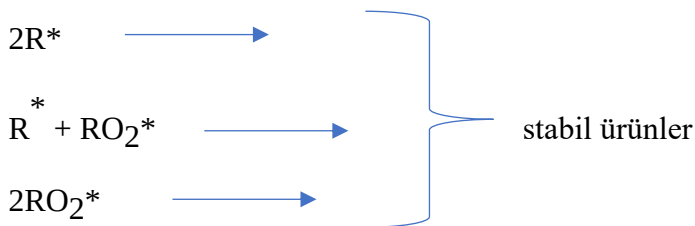
hücre membranında, DNA hasarı, yaşlanma, kalp hastalıkları ve kanser gibi biyolojik değişimlere sebep olan reaktif oksijen türleri ve lipid peroksitlerini artırır [24]. Serbest radikaller son yörüngelerinde paylaşılmamış elektron içeren moleküllerdir ve kimyasal olarak oldukça kararsız bir halde bulunurlar [25].

İkinci kademe (Tepkimenin Gelişmesi)

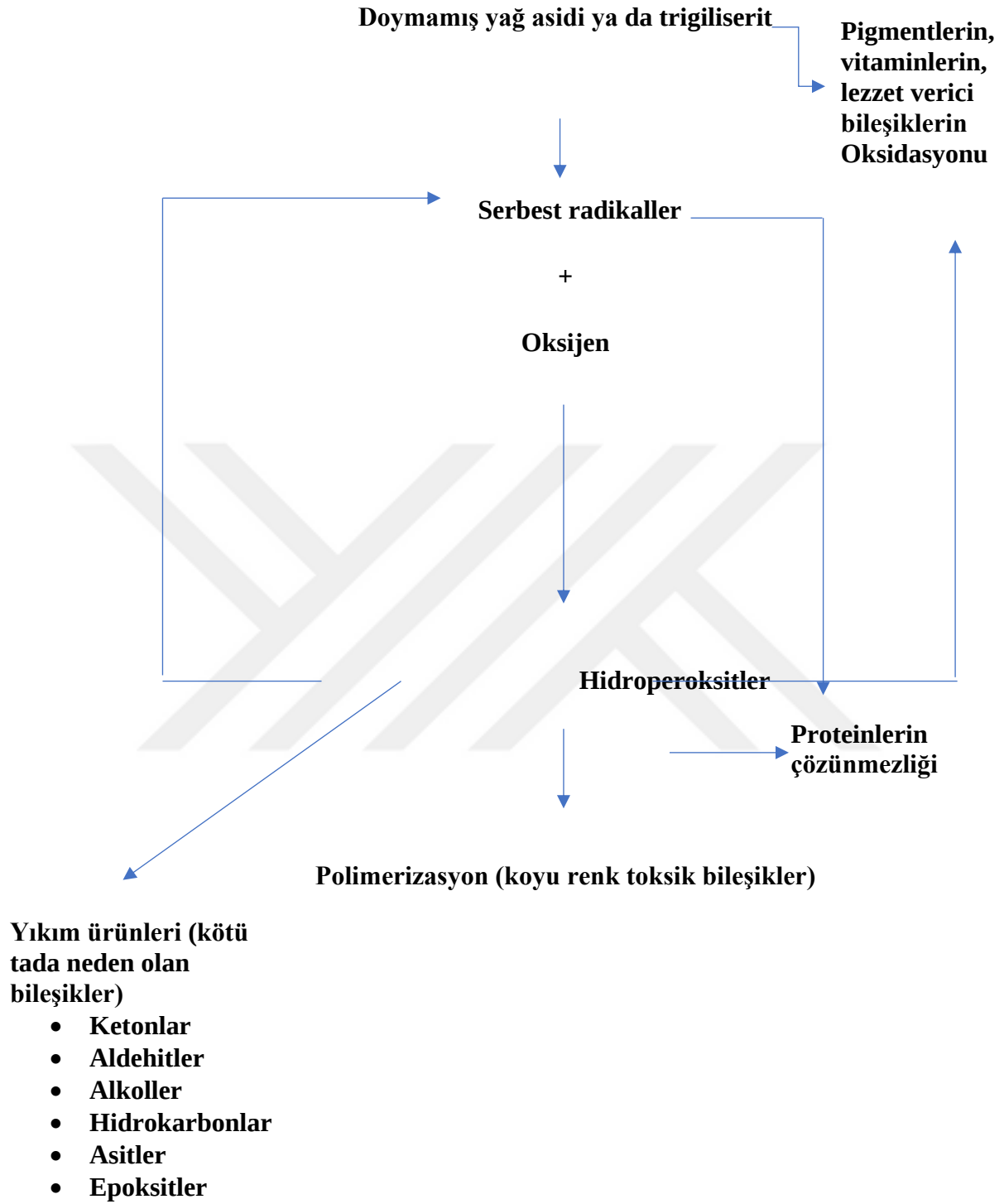


Serbest radikallerin oluşmasından sonra oksidasyon tepkimesi, serbest radikallere oksijenin moleküler formda bağlanması ve aktif epoksit, oksit, peroksit ve hidroperoksit radikallerinin oluşması şeklinde gelişmektedir [19].

Üçüncü kademe (Zincir Parçalanması)



Üçüncü aşamada; oluşan peroksitler ve hidroperoksitler parçalanarak aldehitler, ketonlar, organik asitler ve alkoller meydana gelmektedir. Ayrıca bu aşamada oluşan bu bileşikler birleşerek daha büyük yapıdaki molekülleri oluştururlar. Polimerizasyon olarak bilinen bu olay sonucu viskoz yapıdaki dimerik ve polimerik maddeler meydana gelmekte ve yağ kuruyan bir yapı kazanmaktadır [19]. Şekil 1.1’de lipit oksidasyon mekanizmasının aşamaları görülmektedir [26].



Şekil 1.1. Lipid oksidasyon mekanizması [26]

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi yağ asitleri oksijenle temasa girerek birincil oksidasyon ürünü olan hidroperoksit oluşumuyla birlikte yağın oksidasyonunun artmasına yol açar [27]. Bu peroksitler stabil değildir ve fizyon, dehidrasyon ve serbest radikal oluşumu

ile uçucu (Volatile Decomposition Products, VDP) ve uçucu olmayan (Non-Volatile Decomposition Products, NVDP) çeşitli ürünleri oluşturmak üzere parçalanırlar [27].

Hidroperoksitler fizyona uğrayarak alkoller, aldehytleri, asitleri ve hidrokarbonları oluşturur. Bu oluşumlar da yağda aroma, koku değişimine ve renkte koyulaşmaya neden olur. Hidroperoksitler ketonların oluşumu için dehidrasyona uğrar ya da dimerlerin, trimerlerin, epoksitlerin, alkollerin ve hidrokarbonların oluşumu için serbest radikalleri oluşturur. Bunların hepsi yağda viskozite artışına yol açmaktadır [28].

Yağların kalitesinde oluşan son değişiklik, sıcaklığın etkisiyle gerçekleşen polimerizasyondan dolayı sıklık bileşiklerin ve dimerlerin oluşmasıdır. Oluşan karbon karbon (C-C) bağları tek bir yağ asidinin içinde oluşursa sıklık yağ asitleri meydana gelir. C-C bağları, bir trigliserit molekülü içinde yer alan iki yağ asidi ya da iki ayrı trigliserit molekülünde bulunan iki yağ asidi arasında oluşursa dimerik asitler meydana gelir. Bu moleküller arasında ileri düzeydeki çapraz bağlanma yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin oluşmasına yol açar [29]. Polimerizasyon yağın renginin koyulaşmasına, viskozitesinin ve köpüklenmesinin artmasına yol açmaktadır [30].

Yağlarda oluşan bu yıkım mekanizması sonucunda yağda istenmeyen tat ve koku maddeleri oluşmakta, yağın besin değeri düşmekte, yağ toksik özellik kazanmaktadır. Ayrıca yağın biyolojik değeri de düşmekte, yağda çözünen vitaminler tahribata uğramakta, yağın içerdiği doymamış yağ asitleri azalmaktadır [26].

Lipitlerin yağlarda ve yağ içeren diğer gıda maddelerinde oksidasyonu, yalnızca neden oldukları tat ve koku bozulmaları yönünden önem taşımaz. Bunun yanında oksidasyon sırasında değişik tepkime ürünlerinin insan sağlığı açısından tehlike oluşturması, hatta karsinogenik maddelerin oluştuğunun ileri sürülmesi, bu tepkimelerin mekanizması ve oluşan ürünlerin nitelikleri üzerindeki araştırmaların artmasını zorunlu hale getirmiştir [4].

Raf ömrü, bir gıda ürününün bozunmaya (kimyasal, fiziksel, mikrobiyal) uğramadan depolanabileceği süre olarak kabul edilmektedir [31]. Raf ömrünün kabul edilmiş sıradan bir tanımı olmamakla beraber, raf ömrü ve/veya raf ömrü sonunun tayini için kullanılan kriterin tanımı, gıdaların özelliklerine ve tanımlamanın yapılış amacına bağlı olmaktadır. Örneğin Avrupa Birliği'nin gıda etiketlemesi üzerine yayınlanmış olan direktifinde,

gıdaların uygun şekilde depolandığında ürüne ait spesifik özelliklerinin korunacağı süre olarak tanımlanan *minumum dayanıklılık süresi (time of minimum durability)* kavramı yer almaktadır [32]. Herhangi bir gıda maddesinin raf ömrünün değerlendirilmesinde başvurulmuş genel ve pratik yol, söz konusu gıdada seçilecek olan kalite kriterlerinin zamana karşı olan değişimlerinin belirlenmesi olarak görülmektedir. Bu nedenle gıdanın kalite özelliklerinin kantitatif olarak tayin edilmesinde ampirik ve/veya analitik teknikler kullanılması gerekmektedir. Mikroorganizmaların sayımı ya da kimyasal bileşenlerin varlığı analitik tekniklere, duyu kalite karakteristiklerinin şiddetindeki değişimlerin izlenmesinde duyu ölçme tekniklerinin kullanımı ise ampirik tekniklere örnek olarak gösterilmektedir [33].

Gıda bileşimlerinin kalitesindeki değişimlerin modellenmesinde kimyasal kinetik yaklaşımının kullanımı ilk olarak Kwolek ve Bookwalter tarafından önerilmiştir [34]. Araştırmacılar çalışmalarında ürün stabilitesinin matematiksel olarak modellenmesinde; seçilen kalite kriterinin, depolama süresinin ve sıcaklığın üç değişken olarak göz önünde bulundurulduğunu ifade etmektedirler [32].

Kinetik belirlemede oluşturulan bu metodolojide, gıdanın güvenliğini ve kalitesini etkileyen kimyasal ve biyolojik reaksiyonların açıklanması ilk sırada yer almaktadır. Daha sonra ise, gıda bileşenleri ve prosesler boyunca yapılan dikkatli bir çalışma ile bozunma oranı üzerine en önemli kritik etkiye sahip olduğu düşünülen kimyasal reaksiyonlar belirlenmektedir. Sıcaklık, ışık, basınç, bağıl nem, vb. gibi çevresel faktörlerin etkileri kontrol edilebilir etkiler oldukları düşünülmekte ve bu faktörlerin etkileri, belirlenen varyasyonlar içerisinde ihmal edilebilir etkiler olarak ön görülmektedir. Bu nedenle, sadece iç faktörlerin etkilerinin yer alacağı basitleştirilmiş kimyasal reaksiyon denklemleri geliştirilmekte ve buradaki esas amacın, gıda kalitesine etki eden bileşenlerin konsantrasyonlarındaki değişimlerinin zamanının bir fonksiyonu olarak modellenmesi olduğu önemle vurgulanmaktadır [32, 33].

Gıdalar, kompleks sistemler oldukları için, kalitede gözlenen değişikliklere neden olan kimyasal reaksiyon mekanizmalarını izole etmek ya da değişik işlem koşullarında reaksiyon hızını tanımlayan matematiksel modelleri oluşturmak her zaman mümkün değildir [35, 36].

Gıdalarda kalite kaybı şu şekilde ifade edilir [37];



A: istenen kalite B: istenmeyen kalite

Labuza, kimyasal reaksiyonlar sonucu gıdaların kalitelerinde meydana gelen bozulmaların sıfırcı dereceden ya da birinci dereceden reaksiyonlar olduğunu belirtilmiştir [37]. Kalite kaybının ve kazancının zamana göre değişimi şöyle ifade edilir;

Sıfırcı dereceden reaksiyonlar için;

$$\text{Kayıp: } [A] = [A]_0 - k_0 t \quad (1.1)$$

$$\text{Kazanç: } [B] = [B]_0 + k_0 t \quad (1.2)$$

Bir gıda ürününün belirlenen kalite faktöründe meydana gelen kayıplar depolama süresi boyunca sabit kaldığı ve kayıp oranının söz konusu kalite kriterinin konsantrasyonuna bağlı olmadığı kimyasal bozunma reaksiyonları, sıfırcı dereceden reaksiyonlar ($n=0$) olarak tanımlanmaktadır [35, 36].

Birinci dereceden reaksiyonlar için;

$$\text{Kayıp: } \ln[A]/[A]_0 = -k_1 t \quad [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (1.3)$$

$$\text{Kazanç: } \ln[B]/[B]_0 = k_1 t \quad [B] = [B]_0 e^{k_1 t} \quad (1.4)$$

Gıdaların raf ömrü çalışmalarında birçok durumda, bazı kalite kriterlerinin bozunma reaksiyon oranları, depolama süresi boyunca basit ve sabit durumda kalmamaktadır. Gerçekte, birçok bozunma reaksiyon tipinde reaksiyon derecesinin (n), rasyonel ya da tam sayı olmak üzere 0'dan 2'ye kadar değişen değerler aralığına sahip olduğunu belirten Labuza, çeşitli gıdalara $n=1$ olan birinci dereceden bozunma reaksiyonunun yaklaşımının uygulandığı vurgulanmaktadır. Birinci dereceden bozunma reaksiyonlarında kalite faktörüne ait reaksiyon oranı, sabit kalmayıp söz konusu kalite faktörünün bozunmadan kalan miktarına bağlı olmaktadır. Yani, belirlenen kalite faktöründeki bozunmadan kalan

miktar, depolama süresi boyunca azaldıkça bozunma reaksiyon oranı yavaşlamakta, bir başka ifade ile reaksiyon oranı üssel şekilde azalmaktadır [32, 33, 35, 36].

1.3. Bitkisel yağların oksidasyon düzeyinin belirlenmesi

Bitkisel yağların oksidasyon düzeylerinin belirlenmesinde serbest yağ asidi miktarı, peroksit değeri, p-Anisidin değeri, totoks değeri, toplam polar madde artışı, tiyobarbütirik asit tayini (TBA) ve UV ışığında özgül soğurma (K_{232nm} ve K_{270nm}) değerlerinden yararlanılmaktadır. Ayrıca bu tez çalışmasında Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Anabilim dalından Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN ve Ali GÖKMEN tarafından tasarımı yapılan faz duyar kapasitansmetre ile dielektirik sabitindeki meydana gelen değişim ölçülerek analizler gerçekleştirilmiş, kullanılan bu cihazın diğer yöntemler gibi yağların oksidasyonunda bir belirteç olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır.

Serbest yağ asidi miktarı, yağın içerisinde serbest halde bulunan, gliserine bağlı olmayan yağ asitleridir. Trigliseridlerin oksidasyonun yan ürünleri ortaya çıkmaktadır. Yağ içerisinde miktarının fazla olması yağın acılaştığının bir göstergesidir [38, 39]. Doğal sızma zeytinyağında, kabul edilebilir en yüksek değer %0.8 (oleik asit cinsinden)'dir [40]. Zeytinyağları ve diğer yemeklik yağlar için önemli bir kalite kriteridir. Çünkü yağın serbest asitlik içeriği bir taraftan zeytin yağlarının sınıflandırmasında yani ticari değerlerinin belirlenmesinde kullanılırken, diğer yandan da zeytin yağının yemeklik veya rafinajlık olması hakkında fikir vermektedir [41].

Yağlarda **peroksit değeri** yağın kalitesi açısından önemli olup bu değer zeytinyağlarında 20 meq/kg yağı geçmesi istenmez [40]. Peroksit değeri oksidatif bozulmanın başlangıç aşamasında oluşan hidroperoksitlerin miktarını meq O₂/kg yağ cinsinden vermektedir [14, 35, 39, 41].

Oksidasyona uğramış bir yağda peroksitler oksidasyonun ileri aşamalarında karbonil gibi dekompoze olmuş ikincil ürünlere dönüşürler. **p-Anisidin değeri**; yüksek molekül ağırlıklı bu karbonil bileşiklerini (aldehitler, 2-alkenler vb.) ifade eder. Yağların oksidasyonu sırasında birincil oksidasyon ürünlerinin parçalanması sonucu ikincil oksidasyon ürünleri ortaya çıkmaktadır, p-Anisidin değeri oksidasyon sırasında meydana gelen ikincil ürünlerin miktarı açısından bilgi vermektedir [40, 42].

Yağlarda oksidasyon sonucu peroksitler, aldehitler ve ketonlar gibi birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri oluşur. Bu üç ana bileşiğin toplamı **totoks (toplam oksidasyon) değerini** vermekte olup, CRN (The Council for Responsible Nutrition, Uluslararası Beslenme Konseyi) tarafından kullanılan standart bir metottur [40].

Yüksek sıcaklıklara maruz kalan yağların oksidasyon düzeylerinin belirlenmesinde; kullanımı pratik, eğitilmiş kişilere ihtiyaç duyulmayan, laboratuvar koşulları gerektirmeyen yeni test yöntemleri ve cihazlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemlerden biri de yağın **dielektrik sabitinin** belirlenmesidir. Bu amaçla “Food-Oil Sensor Oil Quality Analyzer” kullanılmaktadır. Yağın oksidasyonu sırasında oluşan polar moleküllerin miktarının artması ile yağın dielektrik sabiti de yükselmektedir [43].

Yağ ve yağlı gıdalarda oksidasyon sonucu oluşan ve oksidatif acılaşma düzeyini belirlemek açısından oldukça iyi ve hassas bir yöntem olan **tiyobarbitürik asit (TBA) tayini**, mg malonaldehit/kg örnek olarak ifade edilir [44]. Çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu süresince malonaldehit oluşur.

Spektrofotometrik yöntemler; özellikle yağların saflığını ve kalitesini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yağın UV ışığında özgül soğurma ($K_{232\text{ nm}}$ ve $K_{270\text{ nm}}$) değerindeki yükselme; oksidatif tepkimeler sonucunda ya da zeytinyağının animasyonu sırasında ve özellikle ağartma ve deodorizasyon aşamasında oluşabilmektedir [45]. Dien konjugasyon 232 nm de birincil oksidasyon ürünleri, trien konjugasyon ise 270 nm dalga boyundaki ikincil oksidasyon ürünlerindeki UV soğurma değerinin yükselmesine neden olmaktadır [35]. Natürel sızma zeytinyağında UV ışığında özgül soğurmanın kabul edilebilir maksimum değeri 270 nm . de $\leq 0,25$, $\Delta E \leq 0,01$ olmalıdır [40].

Bu yöntemlere ek olarak Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Anabilim dalından Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN ve Ali GÖKMEN tarafından tasarımı yapılan faz duyar kapasitansmetre ile yağların dielektrik sabitindeki değişim ölçülerek analizler gerçekleştirilmiştir. Yağlar bozulmaya başladıkça içerisindeki oluşan polar özellikli maddeler artar ve bu artış yağların dielektrik sabitinde artışa neden olur. Faz duyar kapasitansmetre oluşan dielektrik sabitindeki değişimi ölçerek yağın oksidasyon stabilitesi hakkında bilgi verir. Daha önce yapılan çalışmalarda [28, 46] termal oksidasyon sırasında yağların dielektrik sabitinde meydana gelen değişimlerin yağların oksidasyonunun bir göstergesi olarak kullanılabileceği söylenmiştir. Bu çalışmalardan

yola çıkılarak temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetrenin yağların oksidasyonun bir göstergesi olup olamayacağı incelenmiştir.

1.4.Bitkisel Yağların Oksidatif Stabilitesinin Belirlenmesi

Bitkisel yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde; Aktif Oksijen Metodu (AOM), Schaal Oven Test ve Ransimat Yönteminden faydalanılmaktadır.

Aktif Oksijen Metodu: Bu yöntemde yağ 98°C’de hızlandırılmış oksidasyona tabi tutularak peroksit sayısının 100 meq/kg değerine ulaşması için gerekli zaman, indüksiyon periyodu olarak ifade edilmektedir [47, 48].

Schaal Oven Testi: Bu yöntemde yağ 60°C sıcaklıkta oksidasyona uğratılmakta ve peroksit sayısı, konjuge dien değeri ya da hekzanal miktarı saptanarak indüksiyon periyodu tespit edilmektedir [41, 42, 48].

Ransimat Yöntemi; Bu yöntem yağların indüksiyon periyotlarının belirlenmesinde kullanılan ve oldukça zor bir yöntem olan AOM (aktif oksijen metodu) ın otomatikleştirilmiş ve hızlandırılmış şeklidir. Ransimat yönteminde, yüksek sıcaklıklarda yağın bozulması sonucu oluşan uçucu organik asitler suyun içinde toplanır ve bu suyun iletkenlik değerlerinde oluşturduğu değişiminin ölçülmesi esasına dayanarak indüksiyon periyodu belirlenmektedir. Bu yöntem, kullanım sürecinde oldukça gelişmiş ve uluslararası standartlara dahil edilerek kullanılmaya başlanmıştır [25, 41].

1.5.Literatür Çalışması

Yerli ve yabancı araştırmacıların yağların oksidasyon kinetiğinin belirlenmesine yönelik yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri bulgular aşağıda sıralanmıştır.

Kiriş [49] yaptığı tez çalışmasında oleik asidin dimerizasyonu ile reaksiyon kinetiğini incelemiştir. Yapılan tez çalışmasında 180, 200 ve 220°C reaksiyon sıcaklıklarında ve 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikalık sürelerde oleik asitin dimerleşme reaksiyonu meydana getirilmiştir.

Dimerleşme reaksiyonun tamamlanmasından sonra oluşan ürün soğutulmuş ve daha sonra süzme işlemi ile ürünün katalizörden ayrılması sağlanmıştır. ‘Oleik asit → Dimer + Trimer’ reaksiyonuna ait birinci derece hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen birinci

derece hız sabitlerinden Arrhenius denklemi kullanılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve 64 kJ/mol olarak bulunmuştur [49].

Solak [50] tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında rafine fındık yağının termal oksidasyon kinetiği incelenmiştir. Yapılan çalışmada rafine fındık yağının 80°C'den 180°C'ye 20°C'lik aralıklarla ısıtılması sırasında yağ asidi bileşimi, polimer trigliserit içeriği, tokoferol içeriği, peroksit sayısı, p-anisidin değeri, TOTOX değeri, indüksiyon periyodu ve rengindeki değişim incelenmiştir. Kinetik hesaplamalar peroksit sayısı, indüksiyon periyodu ve renk değerleri dışında 80-180°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Hesaplamalar sonucu reaksiyonların sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğu bulunmuştur. p-Anisidin değeri ve polimer trigliserit oluşumu için aktivasyon enerjileri 47,49 ve 52,65 kJ/mol, peroksit sayısı için ise 80-140°C sıcaklık aralığında 29,95 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Oksidasyonun göstergesi olan TOTOX değeri, oksidasyon süresi arttıkça doğrusal olarak artış göstermiştir [50].

Akçar [40] yapılan çalışmada çeşnili zeytin yağlarının oksidasyon kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmada çeşitli doğal aromalar ve aromatik bitki-zeytinyağı konsantrelerinin değişik konsantrasyonlarda kullanılmasıyla hazırlanan çeşnili zeytinyağı örnekleri duysal olarak değerlendirilmiş ve en çok beğenilen konsantrasyonlar saptanmıştır. Çalışmada kullanılan çeşnili zeytinyağlarının; serbest yağ asidi içerikleri, peroksit değerleri, p-anisidin değerleri, toplam oksidasyon değerleri (totoks) ve UV özgül soğurma değerleri analizleri uygulanmıştır.

Natürel sızma zeytinyağı ile çeşnili zeytinyağlarının indüksiyon periyotları ve raf ömürleri, ransimat cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Doğal aroma maddesi kullanımının natürel sızma zeytinyağının tüm sıcaklıklarda belirlenen indüksiyon periyotlarını yükselttiği saptanmıştır. Yağ örneklerinin raf ömürleri, değişik sıcaklıklarda belirlenen indüksiyon periyotları kullanılarak 25°C sıcaklık için hesaplanmıştır. Doğal aroma maddeleri kullanılarak hazırlanan çeşnili zeytinyağlarının raf ömürlerinin 9-16 ay, aromatik bitki-zeytinyağı konsantresi ile hazırlanan zeytinyağlarının raf ömürlerinin 8-13 ay arasında değiştiği belirlenmiştir. Piyasalardan temin edilen çeşnili zeytinyağlarının raf ömürlerinin ise 14-19 ay arasında değiştiği belirlenmiştir [40].

Düzakar [51] tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında bitkisel sıvı yağların termik oksidasyon kinetiğinin matematiksel modellenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada; riviera

tipi zeytinyağı ve rafine soya yağı 100°C, 130°C, 160°C, 190°C sıcaklıklarda, 170 mL/dk hava debisinde, 21 saat süreyle hızlandırılmış termik oksidasyona tabi tutularak tintometrik renk değerlerinde, kırılma indeksinde, peroksit sayısında, p-anisidin değerinde, totox değerinde, 232 nm ve 270 nm UV absorbans değerlerinde, dielektrik sabitinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Zeytinyağının ve soya yağının dielektrik sabitlerinde, oksidasyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak sürekli bir artış saptanmıştır. Dielektrik sabitinde oksidasyon sıcaklığı ile meydana gelen değişimin sıfıncı mertebeden reaksiyonlar olduğu belirlenmiş ve her iki yağ çeşidi için de Arrhenius eşitlikleri oluşturulmuştur. Zeytinyağı için aktivasyon enerjisi 36,573 kJ/mol, soya yağı için 13,577 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Oksidatif tepkimelerin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisinin soya yağı için daha düşük olması, bu yağın oksidasyona, zeytinyağından daha duyarlı olduğunu göstermiştir [51].

Kaya [52] tarafından yapılan bir çalışmada fındık, zeytin ve pamuk yağlarında peroksit oluşum kinetiği incelenmiş ve bu çalışmada hızlandırılmış oksidasyon koşullarında (45, 60 ve 75°C sıcaklık, 1 mL/s hızında hava akımı) ticari fındık, pamuk ve zeytinyağı örneklerinde peroksit oluşumu araştırılmıştır. Verilerin kinetik değerlendirilmesi, sıcaklık artışıyla peroksit oluşumunun 0. dereceden reaksiyona uygun olduğunu ve reaksiyon hız sabitinin artış gösterdiğini ortaya koymuştur. Fındık, zeytin ve pamuk yağlarında peroksit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla, 83,02, 80,85 ve 105,90 kJ/mol olarak bulunmuştur. Çalışmada kullanılan yağlar arasında pamuk yağının peroksit oluşumu için en yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu tespit edilmiştir [52].

Şimşek vd. [53] tarafından yapılan çalışmada kızırtma yağlarının kararlılığı ve termal yöntemler ile yağların kalitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kızırtma yağlarının (mısır, ayçiçeği, soya ve fındık) oksidatif kararlılığını belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılarak çalışılmıştır. DSC cihazı: numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

DSC deneyleri 140-200°C sıcaklıkları arasında 20°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak fındık yağının diğer yağlara göre yüksek kararlılığa

sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır [53].

Önal [54] tarafından yapılan bir çalışmada yüksek linolenik asitli kanola yağının derin kızartma sırasındaki oksidatif kararlılığı araştırılmıştır. Bu amaçla yüksek linolenik asitli kanola yağının $190\pm 5^{\circ}\text{C}$ de patates kızartılması sırasındaki oksidatif stabilitesi üzerine kızartma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kanola yağı günde bir kez ve hafta da bir kez olmak üzere toplam on gün ve on hafta patates kızartılmasında kullanılmıştır. Kanola yağının kızartma sırasındaki stabilitesi, serbest asitlik ve renk ölçümü ile %linoleat/%palmitat (C18:2/ C16:0) oranındaki değişime göre değerlendirilmiştir. Kanola yağının haftalık kızartılması sırasında C18:2/C16:0 oranında meydana gelen düşüşe ait reaksiyon hız sabitleri, günlük kızartma için 0.0130 saat^{-1} ve haftalık kızartma için $0,0235 \text{ saat}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Serbest asitlik değerindeki artışa ait reaksiyon hız sabitleri ise günlük kızartmada için $0,01 \text{ mol/saat}$ ve haftalık kızartma için $0,0143 \text{ mol/saat}$ olarak hesaplanmıştır. Haftada bir patates kızartmasında kullanılan kanola yağı, günde bir kere kızartılan kanola yağına göre daha düşük oksidasyon stabilitesi göstermiştir [54].

Jung et al. [55] renk, konjüge dien ve trien, peroksit sayısı, tokoferol ve yağ asidi bileşimini inceleyerek kavrulma süresinin artışına paralel olarak soya fasulyesi yağının oksidatif stabilitesinin arttığını belirtmektedirler. Çalışmada 65°C 'de 60 gün süreyle bekletilen ticari rafine soya fasulyesi yağının peroksit sayısının 220 meq/kg 'a yükseldiğini gösterirken, kavrulmuş soya yağının peroksit değerindeki artışın daha düşük olduğunu ve 9. günün sonunda $1,6 \text{ meq/kg}$ 'a ulaştığını saptamışlardır. 130 , 150 ve 170°C 'de kavru lan soya fasulyesi yağlarının 43. günün sonundaki peroksit sayılarının sırasıyla; 457 , 121 ve 50 meq/kg olduğu tespit edilirken, 170°C 'de kavru lan soya fasulyesi yağının 60. günün sonundaki peroksit sayısının 158 meq/kg 'a ulaştığı saptanmıştır [55].

Gutiérrez et al. [56] yaptıkları bir çalışmada; natürel sızma zeytinyağının oksidasyonu sırasında majör ve minör bileşimindeki değişiklikleri incelemiştir. İndüksiyon periyodunda tokoferol, polifenol, renk pigmentleri gibi doğal antioksidanların ilk indirgenen bileşikler olduklarından dolayı miktarlarında önemli bir azalma kaydedilmiş, peroksit değeri ve $K_{232} \text{ nm}$ ve $K_{270} \text{ nm}$ değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Oksidasyonun üssel olarak ilerleyen evresinde, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit

miktarlarında azalma görülmüş, serbest yağ asidi miktarının da arttığı saptanmıştır. Zeytinyağının içinde bulunan doğal antioksidan maddeleri ile yağların raf ömrü arasında doğrusal ilişki olduğu belirtilmektedir [56].

Hasenhuettl ve Wan [57] yaptıkları çalışmada; Ransimat Model 617 Metrohm cihazını kullanarak 20 L/saat gaz akış hızında 100°C, 110°C, 120°C, 130°C ve 140°C’de zeytinyağı, yerfıstığı yağı, kolza yağı, mısır yağı, soya yağı ve aspir yağının indüksiyon periyotlarını belirlemişlerdir. Bunun sonucunda zeytin yağının diğer yağlardan daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir [57].

Gómez et al. [35] zeytinyağını farklı sıcaklıklarda (25, 40, 50, 60 ve 75°C) karanlıkta bekletmişler ve termal oksidasyon kinetiğini incelemişlerdir. İndüksiyon periyodunda birincil oksidasyon ürünlerini sıfırcı dereceden reaksiyon olarak tanımlamışlar, Arrhenius eşitliğini kullanarak hidroperoksitlerin aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamışlardır.

İkincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu ikinci dereceden reaksiyon olarak tanımlamışlar ve reaksiyon hızının sıcaklığın artmasıyla üssel olarak arttığını belirtmişlerdir [35].

Igbal ve Bhanger [58] sarımsak ekstraktının, hızlandırılmış koşullarda ayçiçeği yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisini araştırdıkları çalışmada, sarımsağın metanol ekstraktını, farklı konsantrasyonlarda ve 50°C’de ayçiçeği yağına ilave ederek oksidasyon hızındaki değişimi incelemişler, sonuçları 200 ppm BHA ve BHT içeren kontrol örneği ile karşılaştırmışlardır. Sarımsak içeren ayçiçeği yağının (1000 ppm) 24 günlük depolama süresi sonunda peroksit, serbest yağ asidi içeriği, konjuge dien, trien ve tiyobarbitürik asit oluşumu açısından oksidasyon stabilitesi en yüksek yağ olduğunu saptamışlardır [58].

Ceballos et al. [59] 6 farklı çeşit zeytin yağını ransimat yöntemini kullanarak 100°C’de 10 L/saat gaz akış hızında, toplam 63 saat boyunca hızlandırılmış oksidasyona maruz bırakmışlardır. Yağ örneklerinin her 3 saate bir klorofil ve karotenoid içeriklerine, L^* , a^* , b^* değerlerine bakmışlardır. Zeytinyağının oda sıcaklığındaki (20°C) değerlerine göre; 63 saat sonundaki L^* , a^* , b^* değerlerinin azaldığını ve bazı örneklerin parlaklığını (L^*) kaybedip renginin koyulaştığını gözlemlemişlerdir [59].

Kowalski ve Kot (1989), DSC (diferansiyel scannig calorimeter) cihazını kullanarak soya yağını ve ayçiçek yağını hızlandırılmış termik oksidasyona uğratmışlardır. Elde ettikleri sonuçlardan Arrhenius eşitliğiyle matematiksel modeller geliştirmişlerdir. Çalışma sonunda soya yağı için aktivasyon enerjisini 62,80 kJ/mol, ayçiçek yağı için 60,70 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Araştırma sonucunda soya yağının ayçiçek yağına göre termik oksidasyona daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir [60].

Koyuncu [61] yapılan bir yüksek lisans çalışmasında rafine fındık yağının derin yağda kızartma işleminde kullanılması sırasında fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimi belirlemek için yapılmıştır. Çalışma süresince rafine fındık yağının kızartma öncesi ve kızartma süresince renk, kırılma indisi, viskozite, toplam polar madde, yağ asidi kompozisyonu, tokoferol miktarı, serbest asitlik miktarı, peroksit sayısı, iyot sayısı, dumanlanma noktası analizleri yapılmıştır.

Kızartma işlemlerinde 24 saatte (1440 dakika) 100 kızartma sonunda Toplam Polar Madde (TPM) miktarı %22,33 olarak bulunmuştur. Rafine fındık yağının dumanlanma noktası 240°C olarak belirlenirken işlem sonucunda 211°C'ye kadar düşmüştür. Toplam tokoferol içeriği 6. saat (360 dakika) sonunda 406,22 ppm'den 0'a düşmüştür. Peroksit sayısı 9. saate kadar artış göstermiş ve daha sonra azalmaya başlamıştır. Yağda yapılan tüm analizlerdeki değişim (renk değerlerinden L ve a hariç) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$) [61].

Cuesta ve Sanchez- Muniz [62] yüksek oleik asitli ayçiçeği yağı ve naturel zeytinyağı kullanarak 2 mm kalınlığındaki patatesleri 3 L kapasiteli bir fritözde 180°C'de 8 dakika kızartmışlar; 10, 20, 30, 50, 60 ve 75. defa yapılan kızartmalardan analiz için örnek almışlardır. Kızartma süresi arttıkça polar materyal ve termooksidatif bileşiklerde artış olduğunu, polar materyal veya farklı termooksidatif bileşikler ve kızartma sayısı arasında yüksek lineer bir ilişki bulduklarını bildirmişlerdir [62].

Naz vd. [63] nin gerçekleştirdiği çalışmada, hava ve ışık ile 30 gün boyunca temas içinde bulunan, sadece hava ile temasta bulunan ve 180°C'de 30, 60, 90 dakikalarda kızartma yapılan zeytin, mısır ve soya yağlarının iyot ve peroksit sayılarını belirlemişlerdir. Hava ve ışık ile temasta olan yağlar, %60-70 nem içeriğinde, oda sıcaklığında günde 10-12 saat olmak üzere 30 gün, hava ile temas içerisinde olan yağlar ise ışısız ortamda aynı şartlarda bekletilmiştir. Tüm denemelerde iyot sayısının azaldığı ve peroksit sayısının

arttığı belirtilmiştir. Uygulanan işlemlerde en fazla bozulmanın kızartma koşullarında gerçekleştiğini, bunu hava ve ışık ile temas işleminin takip ettiğini, en iyi değerlerin sadece hava temas ettirilen işlemlerde görüldüğünü bildirmişlerdir [63].

Smith et al. [46] ticari derin kızartmada kullanılan shorteninglerdeki değişimi saptamak için çeşitli metotlar kullanmışlardır. Bunlar arasında dielektrik sabiti, TPM ve serbest asitlik ile kızartma süresi arasındaki ilişkinin yüksek olduğunu ve bu üç yöntemdeki artışlar arasında da yüksek bir korelasyon olduğunu bulmuşlardır [46].

Augustin et al. [64] statik ısıtma ve patates cipslerinin aralıklı kızartılmaları sırasında yağda gerçekleşen bozulmanın ölçülmesine yönelik metotlar içerisinde iyot sayısı, 18:2/16:0 yağ asidi oranı, TPM ile dielektrik sabiti arasında doğrusal bir ilişki olduğunu, bunun yanında dumanlanma noktası, asit değeri ile TPC arasında ve polimer içerik ile TPC arasında doğrusal olmayan ilişki olduğunu bulmuşlardır [64].

Kızartma yağı olarak mısır yağının kullanıldığı bir çalışmada kalite saptanmasında polar bileşiklerin kolon kromatografisi (CC), dielektrik sabiti ölçümleri ve trigliserid dimerlerinin gaz likid kromatografisi (GLC) analizleri karşılaştırılmıştır. GLC yöntemi CC'den daha basit ve spesifik bulunurken, dielektrik sabiti ölçümünün en basit ve kolay olduğu saptanmıştır [65].

Farhoos et al. [66] yapılan bir çalışmada palm yağı, zeytin yağı, kanola ve mısır yağı karışımlarının kızartma stabiliteleri incelenmiştir. Bu amaçla yağlara peroksit sayısı, serbest asitlik sayısı, iyot sayısı, toplam tokoferol ve toplam fenolik madde içerikleri incelenmiştir. Sonuç olarak kanola yağının ikili ve üçlü yağ karışımlarının oksidasyon stabilitesi istatistiksel olarak diğer yağ ve karışımlarından yüksek olduğu bulunmuştur [66].

Mba et al. [67] yapılan bir çalışmada palm yağı, kanola yağı ve bunların karışımlarının derin yağda kızartma sonucunda (170, 180, 190, 200°C'de 20 saat boyunca) reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Araştırma sonunda peroksit sayısındaki ve serbest asitlik değişiminin birinci mertebeden, p-Anisidin ve TPM değişiminin sıfırıncı derece kinetiğe uygun olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak peroksit sayısı için palm yağının aktivasyon enerjisi 6,6 kJ/mol, kanola yağının aktivasyon enerjisi 5,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Serbest yağ asitliği içinse aktivasyon enerjileri 31,7- 76,5 kJ/mol arasında değiştiği hesaplanmıştır [67].



2.BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında yapılan çalışmaların birinci kısmı; ayçiçek yağı, zeytinyağı ve palm yağının 10 saat boyunca içerisinde 2L/dk hızında kurutulmuş hava geçirilerek 120°C, 140°C, 160°C ve 180°C sıcaklıklarda hızlandırılmış oksidasyona uğratarak örneklerin toplanmasından oluşmuştur. Sonraki aşamada toplanan örneklerle; serbest asitlik, peroksid sayısı, TPM analizi, faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitindeki artış, ransimat metodu ile İndüksiyon periyodunun belirlenmesi, totox ve p-Anisidin analizlerinin yapılarak kinetik çalışması için verilerin toplanması aşamasından oluşmuştur. Son aşamadaysa toplanan kinetik verilerle seçilen yağların reaksiyon hız sabitleri ve E_a 'ları hesaplanmıştır.

Ayrıca Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı hocası Prof. Dr. Ahmet ÜLGİN tarafından geliştirilen faz duyar sensör ile dielektrik sabitindeki değişimin yağların oksidasyon kinetiğinin belirlenmesinde diğer yöntemler gibi kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde örneklerin toplanması, çalışmada kullanılan metot ve yöntemler, reaksiyonların kinetik çalışmasının nasıl yapıldığı ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.1. Gereç

Çalışmada kullanılan ayçiçek yağı, zeytinyağı ve palm yağı Kayseri piyasasındaki çeşitli marketlerden temin edilmiştir.

Çalışma kapsamında analizlerde kullanılan kimyasallar Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1. Analizler için kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasal	Marka
Dietileter	Merck, A. G., Almanya
Etanol	Merck, A. G., Almanya
Potasyum hidroksit	Merck, A. G., Almanya
Fenolftalain	Aldrich Chem. Co., ABD
Kloroform	Merck, A. G., Almanya

Tablo 2.1. (devam) Analizler için kullanılan kimyasal malzemeler

Asetik asit	Merck, A. G., Almanya
Potasyum iyodür	Sigma- Aldrich, ABD
Sodyum tiyosülfat	Aldrich Chem. Co., ABD
Sodyum karbonat	Sigma- Aldrich, ABD
Nişasta	Merck, A. G., Almanya
İzooktan	Merck, A. G., Almanya
p-Anisidin	Sigma- Aldrich, ABD

Çalışma kapsamında kullanılan cihaz, alet ve ekipmanlar Tablo 2.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Çalışmada kullanılan cihaz alet ve ekipmanlar

Cihaz	Marka, Model
Manyetik karıştırıcı	Stuart CC 162, İngiltere
UV-Vis Spektrofotometre	Agilent 8453 E UV SS, U.S.A
Hassas Terazı	Sartorius BP 221 S, Almanya
Etüv	Elektro-Mag 5040 P, Türkiye
Ultrasonik Su Banyosu	Bandelin Sonore RK100H, Almanya
Elektrikli fritöz	Tefal MINUTO, SERIE F 48-RA, TR
Food oil sensör	Testo 270, Almanya
Ransimat cihazı	Metrohm Ransimat 743, İsviçre

2.2. Yöntem

2.2.1. Yağ örneklerinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan ayçiçek yağı, zeytinyağı ve palm yağı sırasıyla fritöz içerisinde 2 L/dk kurutulmuş hava geçirilerek 120°C, 140°C, 160°C ve 180°C olmak üzere toplam dört farklı sıcaklıkta 10 saat boyunca hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuştur. Kurutulmuş hava düzeneği için akvaryum pompasından elde edilen hava silika jel kolon içerisinde geçirilerek kurutulmuştur. Her saat başı tüplere 20 ml örnek alınarak analizler için -18°C’de saklanmıştır. Daha sonra bu örneklerle serbest asitlik, peroksit sayısı, toplam polar maddedeki artış, faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitindeki değişim, p-Anisidin, totox ve ransimat metodu ile yağların indüksiyon periyodunun belirlenmesi analizleri yapılmıştır.

Analizler iki paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 2.3’de deneysel çalışmalar sırasında kullanılan yağların bazı kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan yağların bazı kimyasal özellikleri

	Ayçiçek Yağı	Zeytin Yağı	Palm Yağı
TPM (%)	4	3	3
Serbest Asitlik (% oleik asit)	0,14	0,14	0,053
Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg)	17,33	6,27	1,85
p-Anisidin (abs/g yağ)	6,26	0,47	8,41

2.2.2. Serbest yağ asitliği tayini

Serbest yağ asitleri yağın yapısında trigliserit yapıya bağlı olmayan, serbest halde bulunan yağ asitlerini ifade etmektedir.

Bu tür yağ asitleri ham yağ çeşitlerinde fazla miktarda bulunan yağ asitleridir. Yağın rafine edilmesiyle miktarları belirli bir düzeye iner. Yağlardaki asit sayısı 1 gram yağın nötrleşmesi için gerekli potasyum hidroksit veya sodyum hidroksitin mg olarak ağırlığı şeklinde ifade edilmektedir. Serbest yağ asitliği, yağ için önemli bir kalite faktörüdür ve devamlı olarak yağda raf ömrü takip parametresi olarak kullanılmaktadır. Serbest yağ asitliği trigliserit yapıdan yağ asidinin çeşitli faktörlerle hidrolize olmasının bir neticesidir.

Alkol-eter karışımında çözündürülen yağdaki serbest yağ asitlerinin ayarlı bir alkali çözeltisi ile fenolftalein eşliğinde titrasyonu ve harcanan alkali miktarından yararlanarak formül yoluyla hesaplanması ilkesine dayanır.

İncelenen örneklerin serbest yağ asitliğinin belirlenmesinde IUPAC 2.201 sayılı metot uygulanmıştır [68].

Analiz için yağ numunesinden 5-10 gram, 0,01 g duyarlılıkta tartılıp, 50-100 ml etanol-dietileter (1:1, v/v) karışımı ile çözündürülmüştür. Yağın çözünmesi için yaklaşık 1 dakika hızlıca çalkalanmış ve fenolftaleyn (%1) damlatılmıştır. 0,1 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisi ile açık pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Aşağıda verilen formüle göre serbest yağ asitlikleri hesaplanmıştır. Bu analiz iki tekrarlı yapılmıştır. Serbest yağ asitliği, yağlarda bağlı olmayan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtilmektedir.

$$\% \text{ Serbest yağ asitliği} = \frac{V \times N \times Ma}{m}$$

V: Harcanan 0.1 N etanollü potasyum hidroksit çözeltisi, ml

m: Örnek ağırlığı, g

Ma: Oleik asitin molekül ağırlığı

N: Etanollü potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

2.2.3. Peroksit sayısının belirlenmesi

Yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının bir ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekivalen gram olarak miktarıdır.

Yağların depolanmaları sırasında oksijenin, metal iyonlarının, sıcaklığın, ışığın vb. katalitik etkisiyle bozulmaları söz konusudur. Ayrıca oksijen, doymamış yağ asitlerini parçalayarak daha küçük moleküllü yağ asitlerinin meydana gelmesine de neden olmaktadır. Peroksit sayısı deodorizasyon işleminin etkin bir şekilde yapılıp yapılmadığını gösterir. Ayrıca depolanan yağlarda bu test yapılarak oksidasyonun başlangıcı hakkında fikir vermektedir. Peroksit sayısı oksidasyon derecesini gösteren bir parametredir.

İncelenen örneklerin peroksit sayısının belirlenmesinde AOAC'nin metodu uygulanmıştır [69].

Hidroperoksitler, lipit oksidasyonunda açığa çıkan birincil ürünlerdir. Peroksit sayısı değeri ile lipit oksidasyonunun başlangıç aşamasında oluşan bu birincil ürünlerin miktarının belirlenmesi mümkün olmaktadır. Peroksit sayısı; kloroform-asetik asit çözeltisinde çözülen ve potasyum iyodür içeren yağın nişasta belirteci kullanılarak sodyum tiyosülfat ile titrasyonu sonucu harcanan kısım dikkate alınarak saptanan bir değerdir. Beklenen peroksit sayısına göre 0,001 g duyarlılıkta örnekten Tablo 2.4.'e göre tartım yapılmıştır.

Tablo 2.4. Peroksit sayısı için alınacak numune miktarı [60]

Beklenen Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg)	Numune Miktarı (g)
---	--------------------

5'e kadar	2.0
5-10	1.6
11-15	1.4
16-20	1.2
21-30	1.0

Erlene tartılan 2 gram yağ örneği üzerine 10 ml kloroform eklenerek hızla çalkalanıp yağın çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra 15 ml asetik asit ve 1 ml KI (potasyum iyodür) çözeltisi eklenmesinin ardından kapakları kapatılan erlenler 1 dakika çalkalanıp 10 dakika karanlıkta tutulmuştur. Bu sürenin sonunda 75 ml distile su ve 1 ml nişasta çözeltisi ilave edilen örnek 0,01 N sodyum tiyosülfat ile (kloroform fazındaki iyot tamamen yok oluncaya kadar) titre edilmiş ve sarf edilen tiyosülfat miktarı kaydedilmiştir. Serbest hale geçen iyot, nişasta çözeltisine karşı beklenen peroksit sayısı 12,5' dan az ise 0,002 N, 12,5 veya daha fazla ise 0,01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Aşağıda verilen formüle göre peroksit değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit sayısı} = \frac{V \times N \times 1000 \text{ meq g Oz/kg}}{m}$$

V: Harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi, ml

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

m: örnek ağırlığı, g

2.2.4. Toplam Polar Madde Analizi

Yüksek sıcaklıklara maruz kalan yağların kalitelerinin belirlenmesinde; kullanımı kolay, profesyonel kişilere gerek kalmadan, laboratuvar şartlarını gerektirmeyen yeni test metotları geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemlerden biri de yağın dielektrik sabitinin belirlenmesidir. Bu amaçla “Food-Oil Sensor Oil Quality Analyzer” kullanılmaktadır. Yağın oksidasyonu sırasında oluşan polar moleküllerin miktarının artması ile yağın dielektrik sabiti de yükselmektedir [30].

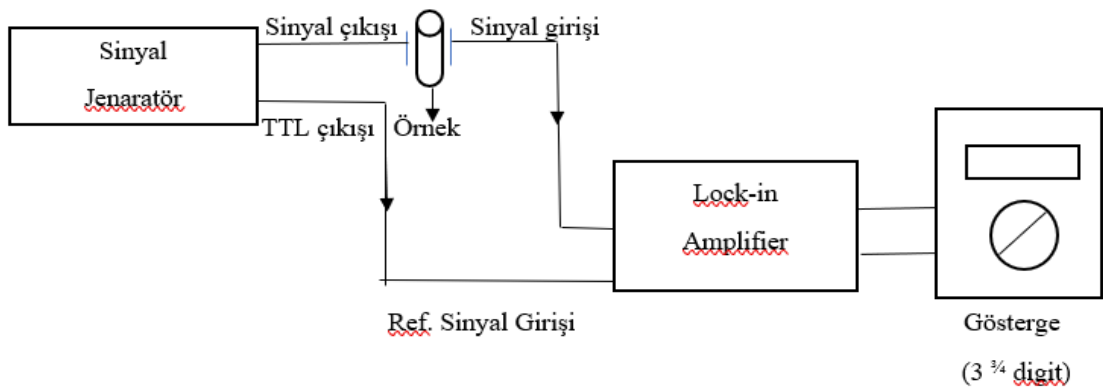
Hızlandırılmış termik oksidasyon işlemi sonrası yağ örneklerinin toplam polar madde içeriği, Testo 270 kızartma yağı test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz kullanımdan önce kalibrasyon yağı ile kalibre edilerek ölçümler 120, 140, 160 ve 180°C’de iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Testo 270 kızartma yağı test cihazı

2.2.5. Faz Duyar Kapasitansmetre İle Dielektrik Sabitindeki Değişim Analizi

Deneyisel çalışmalarda lock-in amplifier (LIA) kullanılarak geliştirilen bir faz duyar kapasitansmetre kullanılmıştır. Osilatör frekansı 50 kHz'dir. Ölçüm düzeneğimiz faradayık silindirik numune kabı ya da hücresi, bir sinyal üretici, bir Faz Duyar Dedektör (PSD) ve bir göstergeden (multimeter) oluşmaktadır. Deneylerde kullanılan ölçüm düzeneğinin diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmiş olup teknik özellikler Tablo 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Dielektrik Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği [70]

Tablo 2.5. Deneyisel Kapasitans Ölçüm Düzeneklerinin Teknik Özellikleri [70]

Lock-in Amplifier	Ortec brookdeal phase sensitive detector 9412 Model Sensitivity: 100 mVrms Time Constant: 100 ms Mode: Normal
Sinyal Jeneratör	Bremi Instruments Function Generator BRI 8510 Model Max: 2 MHz with analogue and TTL out, 6 digit LED Display
Yüksek çözümlü multimetre	TES 2360 LCR Multimetre 3 3/4 digit (LCD-display)
Ölçüm küveti	Yağlarda dielektrik sabitindeki değişimin ölçülmesi için plastik silindirik kap kullanılmıştır.

Şekil 2.2’de görülen blok diyagramı gösterilen sistemin çalışma prensibi şöyledir; Sinyal üretici ya da osilatörden istenen frekans ve istenen genlikte kare dalga veya sinüs dalga sinyali örnek hücrelerini oluşturan paralel iki levhadan birine aktarılır, buna transmitter (aktarıcı) denir. Osilatörden alınan ve sinyal çıkışından izole ancak aynı faz ve frekanstaki bir başka kare veya sinüs dalga (ya da TTL –sinyal) referans olarak LIA (Lock-in Amplifier)’ya gönderilir. Örnek hücrelerine bakan ikinci levhaya (reciver) indükleme ile aktarılan ya da yansıyan a.c sinyali direkt LIA’nın sinyal girişine uygulanır. Diğer kapasitörlerde olduğu gibi hücremizde de sinyalin faz açısı 90° kaymış olarak LIA’ya gider. LIA otomatik olarak ya da manuel olarak sinyal ve referans işaretlerinin fazlarını karşılaştırır. Böylece osilatör bir modülatör, LIA ise bir demodülatör olarak davranır. Hücredeki maddemizin ϵ (dielektrik sabiti) büyüklüğüne göre yüksek frekansa (50 kHz) ayak uydurabilmesi sığa veya a.c. geçirgenlik değerleri şeklinde ölçülebilir. Ancak daima referans bir madde seçilmelidir (su, benzen, CCl_4). LIA çıkışındaki sinyal tamamen referansa göre bilinmeyen ϵ (dielektrik sabiti) ya da hücre sığası değerini verir. LIA, 50 Hz gibi şebeke frekansı ya da harmoniklerinin girişimlerini ve sürekli gürültü kaynaklarını bastırarak, kapasitans köprüsüne dayalı olarak çalışan normal bir kapasitansmetreye göre çok daha üstün bir performansla çalışmaktadır. Ayrıca sinyal

girişi, çıkış sinyal büyüklüğü ile integrasyon zamanı, faz açısı gibi değişkenler istenildiği gibi ayarlanabilmekte, çözeltideki termal konveksiyonun dahi izlenebilmesine olanak vermektedir [70].

Çalışmada cihaz ısıtıl işlem görmemiş yağ ile sıfırlanmıştır. Daha sonra sırasıyla örnekler örnek küvetine her defasında aynı hacimde doldurularak gösterge de okunan değerler kinetik veriler için kaydedilmiştir.

2.2.6. Ransimat Metodu İle Yağların İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi

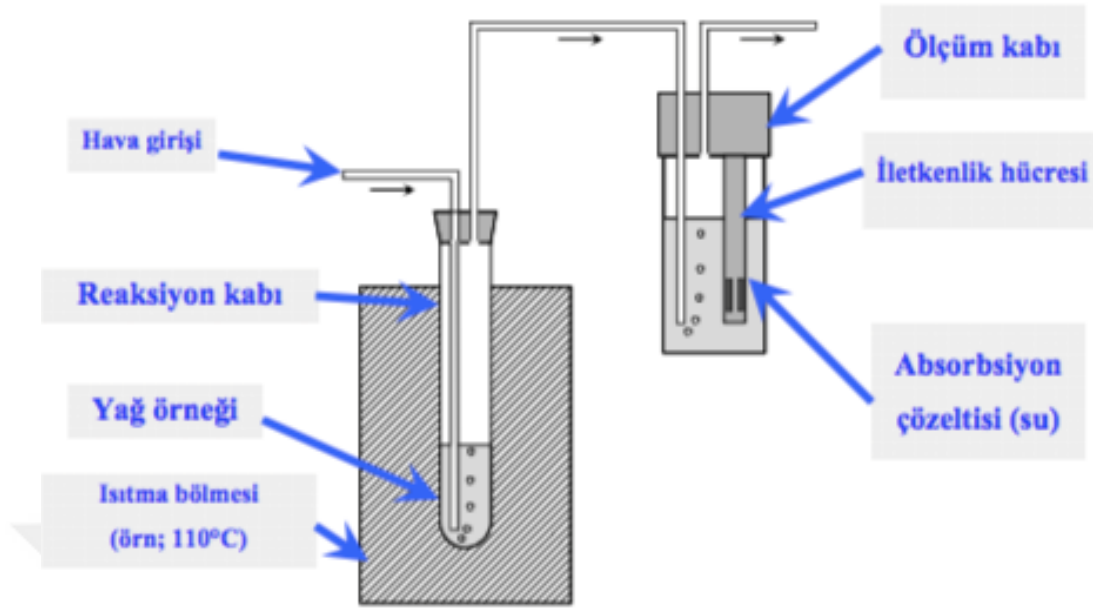
Araştırmada kullanılan yağ örneklerinin oksidatif stabiliteleri Şekil 2.3’de gösterilen Metrohm Rancimat model 743 (Metrohm, Switzerland) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 2.3. Metrohm Rancimat Cihazı

Ransimat cihazı bilgisayar destekli, gaz hızı ve sıcaklığı bilgisayar üzerinden ayarlanabilen, grafik olarak indüksiyon periyodunu veren geliştirilmiş bir sistemdir. Cihazda 2 farklı sıcaklığa sahip 8 ölçüm bölümü bulunmaktadır. Cihazın çalışma sıcaklığı 50-220°C arasında farklılık göstermektedir. Cihaz analiz sonuçlarını, otomatik olarak değerlendirmekte ve grafiksel olarak kaydetmektedir.

Ransimat yöntemi yağların oksidasyon stabilitesini belirleyen diğer yöntemlerle kıyaslandığında; tekrar edilebilirlik, güvenilirlik ve analiz için geçen süre bakımından en iyi sonuçları vermektedir. Şekil 2.4’de ransimat yönteminin çalışma prensibi şekilsel olarak anlatılmıştır.



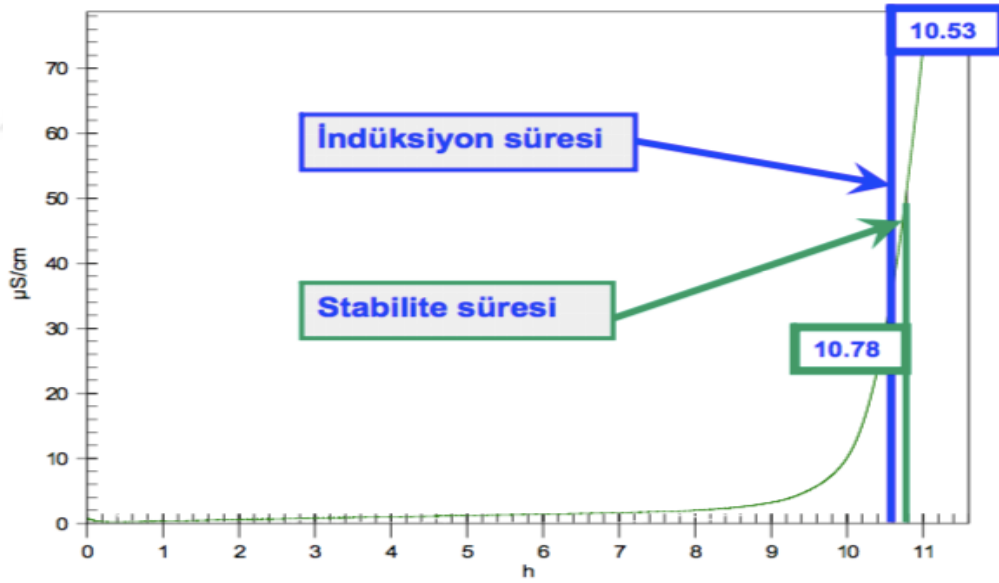
Şekil 2.4. Ransimat Yönteminin Çalışma Prensibi [40]

Ransimat yönteminde yaklaşık olarak 3 gram örnek, örnek tüpüne tartılır. Bir kompresör yardımıyla genellikle 20 L/s debiyle hava yağa verilmektedir. Bu arada yağın sıcaklığı, seçilen çalışma sıcaklığına kadar çıkmaktadır. Çalışmamızda seçtiğimiz beş farklı sıcaklıkta (120, 140, 160, 180°C) analizler her bir yağ için 2 paralel olarak yapılmıştır. Ancak en uygun sıcaklığın her yağ çeşidi için ön denemelerle saptanması gerekmektedir. Ölçüm sıcaklığına ısıtılan yağa 20 L/s debide hava verilerek hızlandırılmış bir oksidasyon ortamı oluşturulmaktadır. Oksidatif tepkimeler sonucu oluşan uçucu bileşenler ölçüm kolonunda yer alan su içerisinde tutulmaktadır. Deneylerde kullanılan saf suyun elektriksel iletkenliğinin 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den daha az olması şartı aranmaktadır.

Ölçüm kabındaki suda çözünen oksidasyon ürünlerindeki artışa bağlı olarak suyun iletkenliğindeki değişim miktarı cihaz tarafından otomatik olarak zamana göre kaydedilmektedir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi oksidasyonun zamanıyla suyun iletkenliği arasındaki değişiklik grafiksel olarak ifade edilmektedir. Ancak belirli bir noktaya gelindikten sonra uçucu bileşenlerin miktarındaki artışa bağlı olarak suyun iletkenliğinde hızlı bir artış oluşmaktadır. Elde edilen grafik yardımıyla yağın oksidasyona direncinin bir ölçütü olan indüksiyon zamanı hesaplanmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. Oksidatif tepkimelerin zamanın fonksiyonu olarak gelişimi [40]



Şekil 2.6. İndüksiyon Periyodu [40]

2.2.7. p-Anisidin Analizi

Kızartma işlemlerinde ve yağların oksidasyonunda yağların p-Anisidin değerlerindeki artış birincil oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitlerin aldehidik bileşiklere dönüşümünü ifade etmektedir. Buna göre p-Anisidin değeri, yağlarda oksidasyon sonucu oluşan ve uçucu olmayan aldehitlerin (2-alkenal ve 2,4-dienal) ölçütü olarak kabul edilmektedir. p-Anisidin değeri yağ oksidasyon düzeyinin belirlenmesinde güvenli bir

analiz olarak görülmektedir [71]. p-Anisidin, yağların ikincil oksidasyon ürünleri olan aldehitlerle karşı reaksiyon verir ve oluşan bu ürünler 350 nm dalga boyundaki UV ışığı absorbe ederek yağların oksidasyonu sonucu meydana gelen aldehitlerin miktarı açısından fikir sahibi verir.

Yağların oksidasyonunda aldehit yapısındaki yüksek moleküllü karbonil bileşikler olan ikincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde kullanılan p-Anisidin testi, IUPAC 2.504’de verilen yöntemle göre yapılmıştır [72].

Analiz için 0,5 gram yağ örneği üzerine 25 ml izooktan eklenerek numuneler hazırlanmıştır. Bu örnekten 5 ml alınarak üzerine 1 ml p-Anisidin çözeltisi (0,025 gramı 10 ml asetik asitte çözünmüş) eklenerek 10 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 350 nm’de spektrofotometreyle ölçüm yapılmıştır.

Referans okuma için 5 ml izooktan üzerine 1 ml p-Anisidin eklenmiş ve 10 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 350 nm’de ölçüm yapılmıştır. Cihazın sıfırlaması (kör okuma) saf izooktanla yapılmıştır.

Okunan değerler kaydedilerek aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılır.

$$\text{p-Anisidin değeri} = \frac{25 \times 1.2 \times (A_2 - A_1)}{m}$$

A₂: Yağ örneğinin 350 nm deki ölçüm sonucu, nm

A₁: Referans okuma, nm

m: Tartılan örnek miktarı, g

2.2.8. Toplam Oksidasyon (Totox) Değeri

Kompleks oksidasyon prosesi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşaması yağ asitlerinin oksijenle reaksiyonu sonrası kokusuz peroksitlerin oluştuğu aşamadır. İkinci aşamada ise bu peroksitlerin uçucu olmayan aldehitlere ve istenmeyen aroma, koku oluşuma neden olan uçucu aldehitlere dönüşmesi sürecidir [73]. Yağın oksidatif durumu belirlenirken bu iki aşamayıda göz önünde bulundurmamak gerekmektedir. Sadece peroksit sayısı analizi tek başına oksidasyonun başlangıcıyla ilgili bilgi vermesine rağmen; p-Anisidin değeri ile

birlikte oksidasyonun geçmişinin belirlenmesini sağlamaktadır. Bu yüzden oksidasyonun her iki aşamasında göz önüne alarak totox değeri tanımlanmıştır [35].

$$\text{TOTOX değeri} = p - \text{Anisidin} + (2 \times \text{Peroksit Sayısı}) \quad (2.1)$$

2.2.9. Yağların Oksidasyon Kinetiğinin Matematiksel Modellenmesi

Gıda mühendisliğinde reaksiyon kinetiğinin amacı, gıdalarda gerek işlenme gerekse depolanma sırasında meydana gelen ve kaliteyi etkileyen reaksiyonlarla ilgili verilerin elde edilmesi, bu verilerin değerlendirilmesi ve matematiksel modellere dönüştürülmesi ile ilgili bilgi vermektir.

Gıdalarda kalite azalmasına neden olan reaksiyonların bir çoğu sıfırcı veya birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olarak gelişmektedir [37]. Bu çalışmada da hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuş yağlarda serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, toplam polar madde, faz duyar kapasitansmetre ile dielektirik sabitinde meydana gelen değişim, totox ve p-Anisidin değerlerindeki artışındaki değişim kinetiği incelenmeye çalışılmıştır. Bu değişimlerin sıfırcı veya birinci dereceden kinetiğe uygun olarak geliştikleri belirlenmiştir.

Sıfırcı derece reaksiyon kinetiği için hesaplamalar için:

$$C = C_0 - kt \quad (2.2)$$

Burada; C: incelenen bileşenin t=0 anındaki konsantrasyonu, k: sıfırcı dereceden reaksiyon hız sabiti, t: süre (saat)

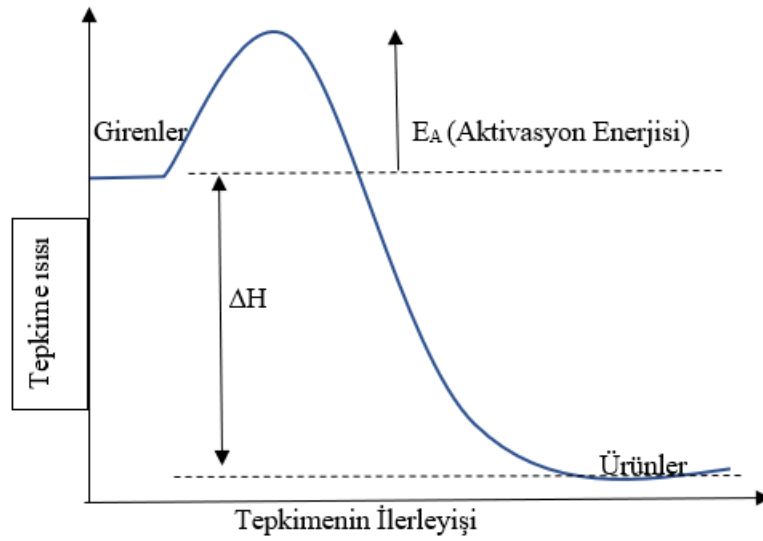
Birinci derece reaksiyon kinetiği için hesaplamalar için:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (2.3)$$

Burada; C: incelenen bileşenin (veya kalite faktörünün) t anındaki konsantrasyonu, C₀: incelenen bileşenin t=0 anındaki konsantrasyonu, k: birinci dereceden reaksiyon hız sabiti, t: süre (saat)

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması:

Aktivasyon enerjisi, reaksiyon sırasında reaktanların ürüne dönüşebilmesi için, mutlaka aşılması gereken minimum enerji bariyeridir. Şekil 2.7’de reaktan enerji bariyeri ve ürünün konumları şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde y- eksenini enerji düzeyini, x- eksenini ise, reaktanların ürüne dönüşüncüye kadar aşmaları gereken süreci, yani reaksiyonun gelişimini temsil etmektedir [74].



Şekil 2.7. Aktivasyon enerji bariyeri [75]

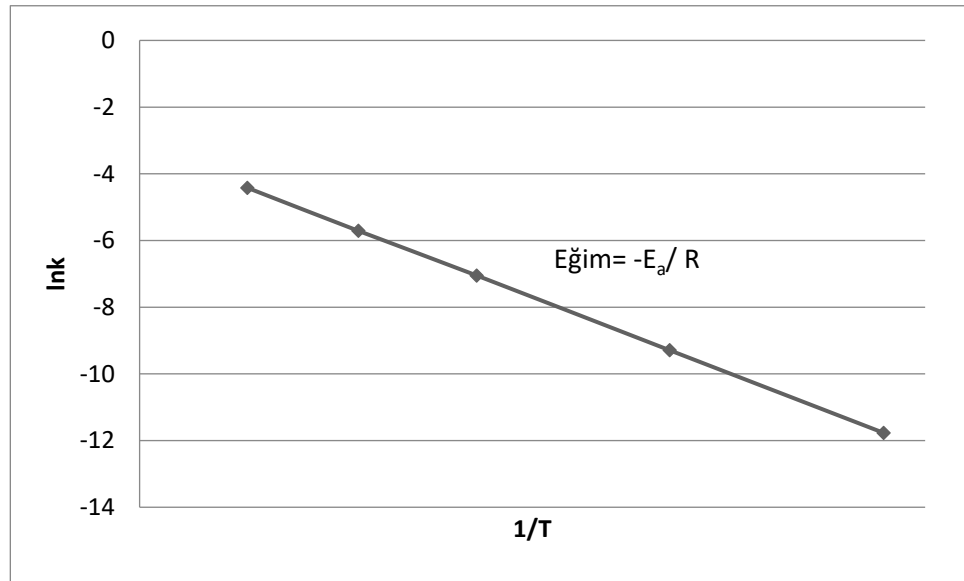
Reaksiyon hız sabitinin mutlak sıcaklık ile ilişkisi 2.4 nolu eşitlikte tanımlanmaktadır.

$$k = k_0 e^{-E_a / RT} \quad (2.4)$$

Burada k: reaksiyon hız sabiti, R: üniversal gaz sabiti (8,314 kJ/molK veya 1,987cal/molK), E_a : aktivasyon enerjisi (J/mol), T: mutlak sıcaklık (Kelvin), e: 2,718... doğal logaritma tabanı sayısıdır [75].

Aktivasyon enerjisi reaksiyonun sıcaklığa karşı duyarlılığının ölçüsüdür. Sıcaklık yükseldikçe reaksiyonun ne kadar hızlanacağını gösterir [37].

Arrhenius eşitliğinde logk ile 1/T arasında çizilen grafik Şekil 2.8’de görülmektedir [75].



Şekil 2.8. Arrhenius eşitliğini ifade eden, $\ln k$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik [75]

Bu grafiğin eğimi E_a / R değerini, ordinatı kestiği nokta ise $\ln k$ değerini vermektedir. Sonuç olarak her bir reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjileri bu yolla hesaplanabilmektedir.

2.2.10. Kimyasal Analiz Sonuçlarının İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Yapılan analizler sonucunda elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde Windows tabanlı Minitab17 istatistik paket programı kullanılmıştır. Örnekler üzerine termal oksidasyon süresi, yağ çeşidi ve sıcaklık farklılıklarının etkisinin olup olmadığı ANOVA (tek yönlü varyans) testi ile tespit edilmiştir. Örnekler arasında süre, yağ çeşidi ve sıcaklığa bağlı olarak farklılıkların olup olmadığını belirlemek amacıyla %95 güven aralığında Tukey çoklu karşılaştırma yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik ölçümlerinin diğer yöntemlerle kıyaslanmasında Korelasyon Analizi Pearson Karesi metoduyla yapılmıştır.

3. BÖLÜM

BULGULAR

Bu çalışmada, 120, 140, 160 ve 180°C’de her saat başı olmak üzere toplam 10 saat boyunca içerisinde 2 L/dk hızında kurutulmuş hava geçirilmiş ayçiçek yağı, zeytinyağı ve palm yağı hızlandırılmış termal oksidasyona tabi tutulmuştur. Alınan örnekler analiz edilerek yağlarda meydana gelen değişiklikler (serbest yağ asitliği, peroksit sayısı, toplam polar madde miktarı, p-Anisidin miktarı, faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik geçirgenlikteki değişim miktarı) belirlenmiştir. Ayrıca termal oksidasyon süresince elde edilen verilerden ayçiçek yağı, zeytinyağı ve palm yağının aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Analiz sonuçlarının sayısal değerleri EK-1’de ortalama $\pm$ standart sapma değerleriyle birlikte verilmiş, istatistiksel olarak önem düzeyleri belirtilmiştir.

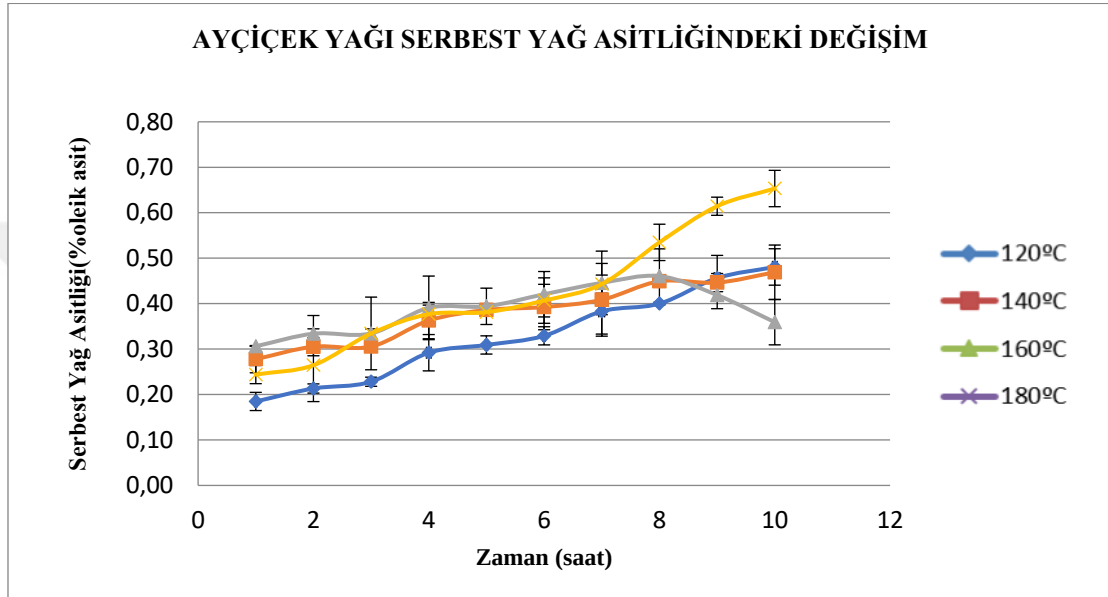
3.1. Serbest Yağ Asidi Analiz Sonuçları

Yemeklik yağlarda asitlik tayini sayısı asitlik sayısı ile serbest yağ asitleri tayinini kapsar. Bu analiz yağların bozulması hakkında fikir vermesi ve yağların kalite sınıflandırılmasında bir ölçü olarak kabul edilmektedir.

Yağda serbest yağ asitliği içeriğinin belirlenmesi, kullanılmış kızartma yağlarının kalite kontrol değerlendirilmesinde tercih edilen yöntem olarak görülmektedir [43].

Şekil 3.1’de ayçiçek yağının, Şekil 3.2’de zeytin yağının Şekil 3.3’de palm yağının termal oksidasyon süresince serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişimler grafiksel olarak gösterilmiştir.

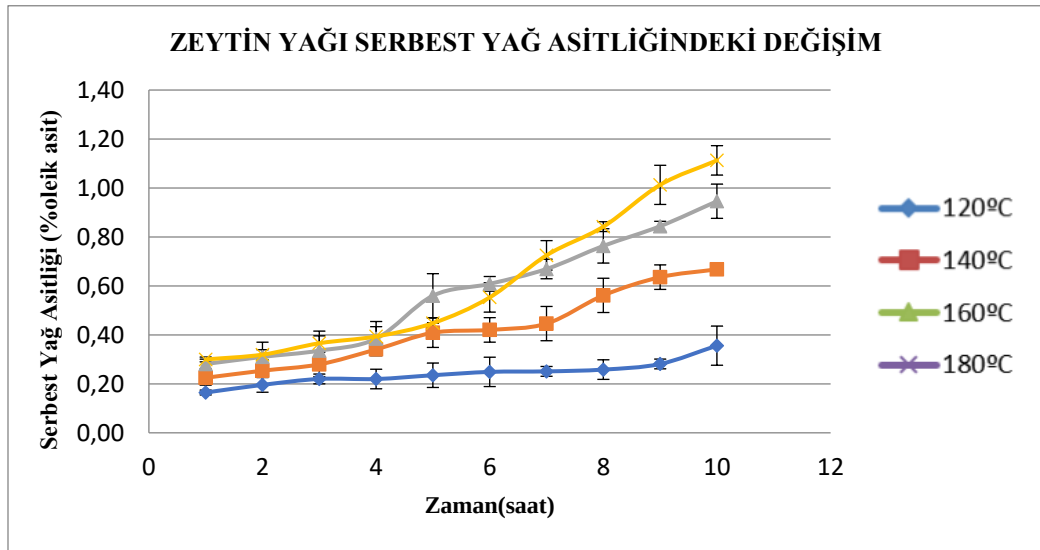
Şekil 3.1’de ayçiçek yağı için 120°C’de birinci saat sonunda serbest asitlik %0,18’den %0,48’e yükselmiştir. 140°C’de ise 0,28’den %0,47’ye yükselirken; 160°C’de ise %0,3’den onuncu saat sonunda %0,36’ya yükselmiştir. Seçilen en yüksek sıcaklık olan 180°C içinse birinci saat sonunda %0,24 bulunurken bu değer onuncu saatin sonunda %0,65’e yükselmiştir.



Şekil 3.1. Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden)

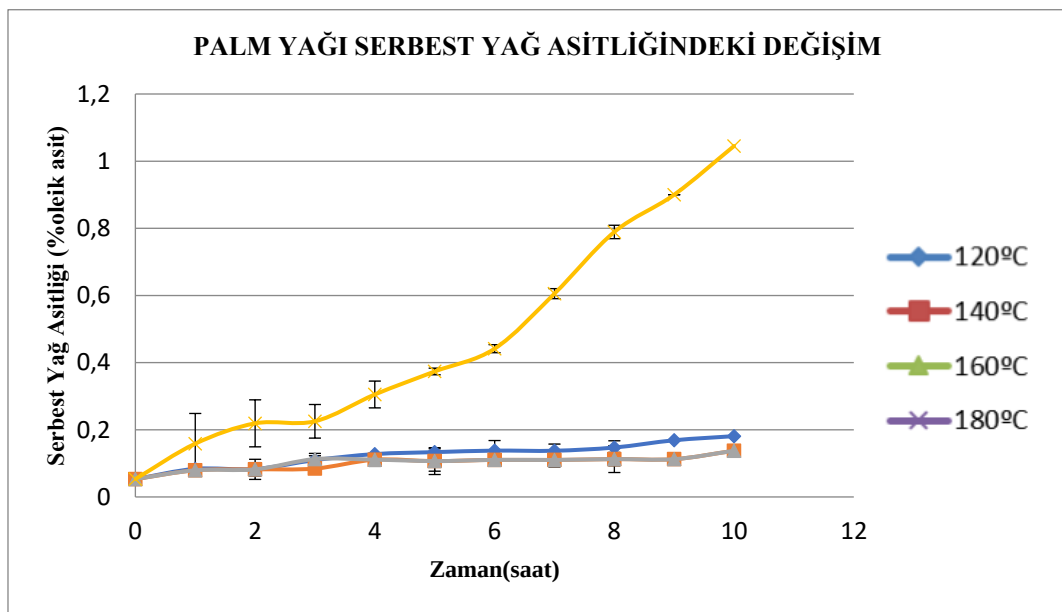
Şekil 3.2 incelendiğinde zeytin yağı için 120°C’de birinci saat sonunda serbest asitlik %0,16’dan %0,36’ya yükselmiştir. 140°C’de ise 0,22’den %0,67’ye yükselirken; 160°C’de ise %0,28’den onuncu saat sonunda %0,95’ya yükselmiştir. Seçilen en yüksek sıcaklık olan 180°C içinse birinci saat sonunda %0,3 bulunurken bu değer onuncu saatin sonunda %1,11’e yükselmiştir.

Zeytin yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de serbest yağ asitliğinde meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.2. Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden)

Şekil 3.3 incelendiğinde palm yağı için 120°C’de birinci saat sonunda serbest asitlik %0,05’den %0,18’e yükselmiştir. 140°C’de ise 0,08’den %0,14’e yükselirken; 160°C’de ise %0,05’den onuncu saat sonunda %0,14’e yükselmiştir. Seçilen en yüksek sıcaklık olan 180°C içinse birinci saat sonunda %0,05 bulunurken bu değer onuncu saatin sonunda %1,04’e yükselmiştir. Palm yağında termal oksidasyon süresinin ve sıcaklığın doğrusal artışıyla serbest yağ asitliğinde meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.3. Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden)

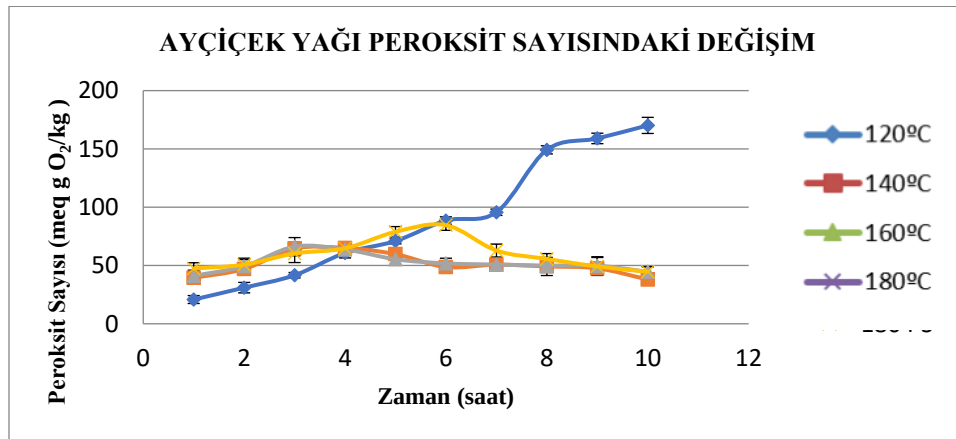
3.2. Peroksit Sayısı Analiz Sonuçları

Peroksit sayısı, bir yağda oluşan oksidasyon boyutunun bir ölçümüdür. Doymamış ve doymuş yağ asitlerinden oluşan yağlarda, doymamış yağ asitleri ve oksijen, peroksit ve hidroperoksitleri oluşturacak şekilde oksijenin yağ asidi zincirine katılarak oksidasyonu oluşturur. Peroksit değeri, her kilogram yağla birleşen peroksit hidrojeninin mili ekivalenti olarak ifade edilir [76].

Şekil 3.4’de ayçiçek yağının, Şekil 3.5’de zeytin yağının Şekil 3.6’da palm yağının termal oksidasyon süresince peroksit sayısında meydana gelen değişimler grafiksel olarak gösterilmiştir.

Şekil 3.4’de görüldüğü gibi ayçiçek yağında en düşük peroksit sayısı değeri 20,81 meq O₂/kg ile 120°C de birinci saatin sonunda okunurken, en yüksek değer 170,17 meq O₂/kg ile 120°C de onuncu saatin sonunda okunmaktadır. Normal şartlar altında oksidasyon süresi boyunca en yüksek peroksit değerinin 180°C de görülmesi beklenmektedir. Fakat peroksitlerin oluşum ve parçalanma mekanizması oldukça hızlı ve karmaşık olduğundan en yüksek peroksit değeri 120°C’de görülmektedir. 180°C’de peroksitlerin parçalanma hızı oluşum hızından yüksek olduğundan peroksit değeri 120°C’de en yüksek olarak okunmuştur.

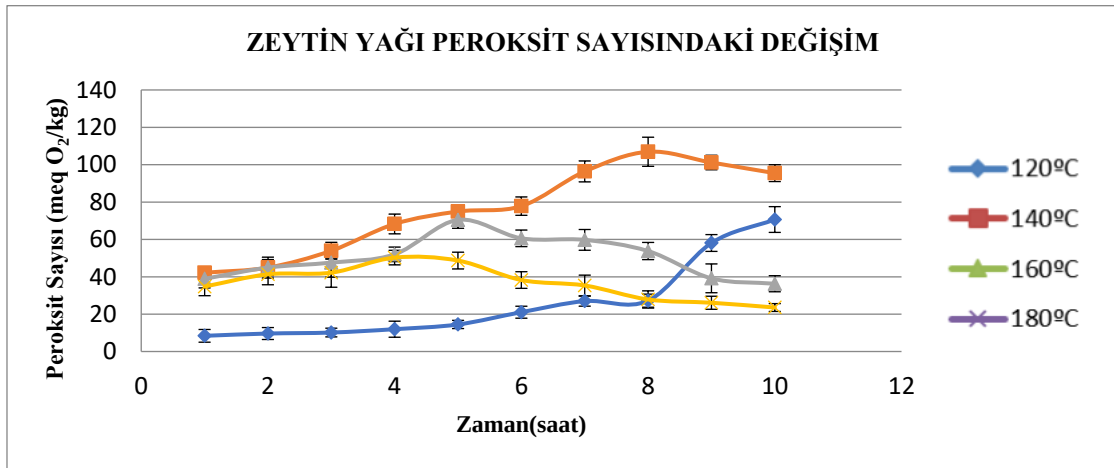
Ayçiçek yağında termal oksidasyon süresinin ve sıcaklığın artışıyla peroksit sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Fakat bu farklılık doğrusal olarak artış göstermemiştir.



Şekil 3.4. Termal oksidasyon süresi boyunca Ayçiçek yağı peroksit sayısında meydana gelen değişim (meq O₂/kg)

Şekil 3.5 incelendiğinde zeytin yağı için en düşük peroksit sayısı 120°C’de birinci saatin sonunda 8,41 meq O₂/kg olarak hesaplanırken, en yüksek peroksit sayısı 106,92 meq O₂/kg olarak 140°C’de sekizinci saat sonunda hesaplanmıştır. Ayçiçek yağında olduğu gibi zeytin yağında da peroksit sayısının artışında dalgalanmalar mevcuttur. Deneyler sırasında yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için peroksitlerin parçalanıp ikincil ürünlere dönüşme hızı oluşum hızından yüksek olduğundan bu dalgalanmalar görülmektedir.

Zeytin yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de peroksit sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Fakat bu farklılık doğrusal olarak artış göstermemiştir.



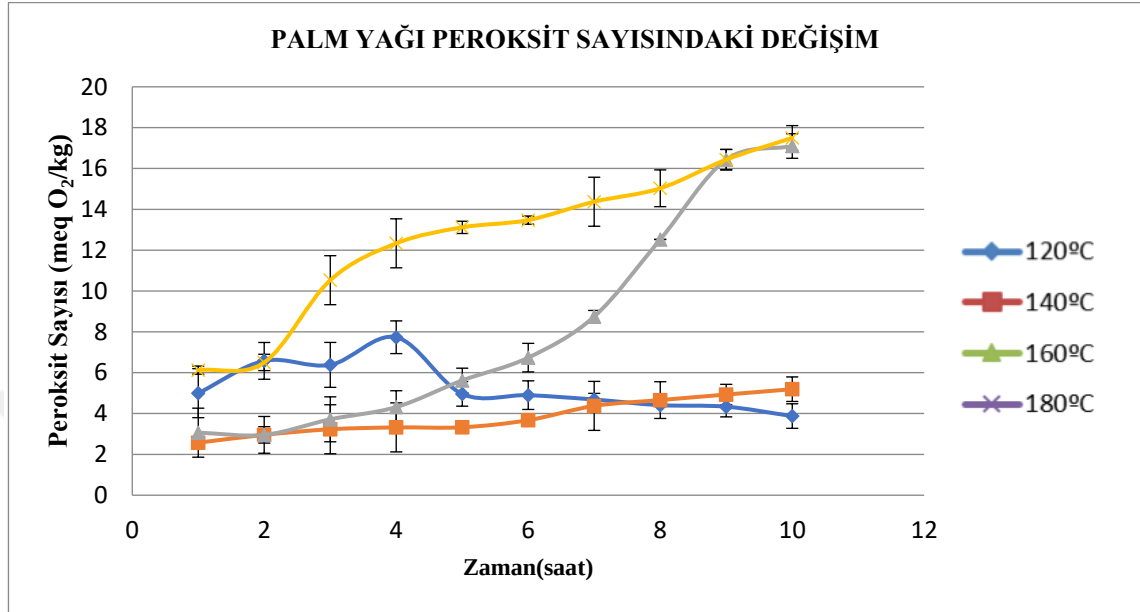
Şekil 3.5. Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı peroksit sayısında meydana gelen değişim (meq O₂/kg)

Şekil 3.6 incelendiğinde palm yağı için en düşük peroksit sayısı 140°C’de birinci saatin sonunda 2,57 meq O₂/kg olarak görülürken, en yüksek peroksit sayısı 180°C’de onuncu saatin sonunda 17,50 meq O₂/kg olarak görülmektedir.

Şekil 3.6’da görüldüğü üzere palm yağının peroksit sayısındaki artış sıcaklık ve zamandaki değişikliğe bağlı olarak ayçiçek ve zeytin yağına göre daha doğrusal olduğu görülmektedir. Bunun nedeni palm yağı içerisinde bulunan yüksek palmitik asit ve tokoferollerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Palm yağında termal oksidasyon süresinin ve sıcaklığın artışıyla peroksit sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).

Palm yağı oksidasyona dayanıklı bir yağ olduğundan sıcaklığın artışıyla peroksit sayısında doğrusal bir artış göstermektedir.



Şekil 3.6. Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı peroksit sayısında meydana gelen değişim (meq O₂/kg)

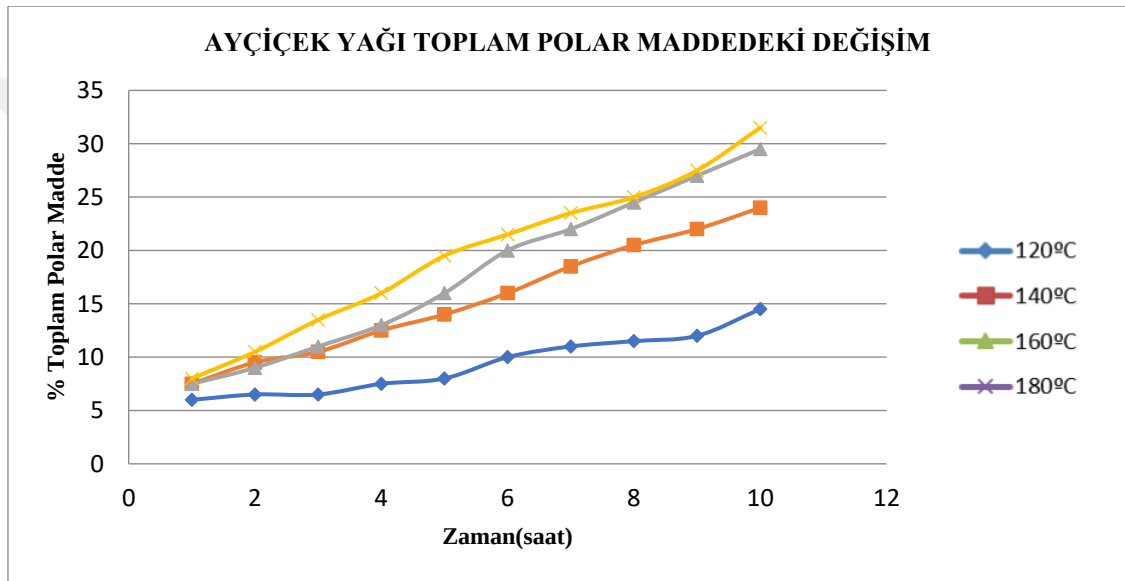
3.3. Toplam Polar Madde Analizi Sonuçları

Yağların termal oksidasyonu sırasında oluşan polar yapıdaki bozulma ürünlerinin bir kısmı küçük molekül ağırlıklı aldehitler, ketonlar, epoksitler, hidrokarbonlar ve siklik yapıdaki uçucu bileşiklerdir. Uçucu olmayan bozulma ürünleri ise orta molekül ağırlıklı aldehitler, okso-, hidroksi-, epoksi- ve siklik asit grupları içeren trigliseritler ile bu trigliserit ve asitlerin dimer ve polimerleridir. Oksidasyon devam ettiği sürece bozulma ürünlerinin miktarları giderek artmaktadır. Tüm bozulma ürünleri polar karakterli maddeler olduğu için, kızartma yağlarının toplam polar madde içerikleri, meydana gelen bozulma reaksiyonlarının miktarı hakkında sağlıklı bilgi verebilmektedir. Bu nedenle, kızartma yağlarının kullanımdan çekilmesi için TPM içerikleri sınırlayıcı değer olarak kabul edilmektedir [77].

Şekil 3.7’de ayçiçek yağının, Şekil 3.8’de zeytin yağının Şekil 3.9’da palm yağının termal oksidasyon süresince toplam polar madde miktarında meydana gelen değişimler grafiksel olarak gösterilmiştir.

Şekil 3.7’de görüldüğü gibi ayçiçek yağı için en düşük TPM 120°C’de %6’yla birinci saatin sonunda bulunurken, en yüksek 180°C’de TPM %31,5’e onuncu saatin sonunda bulunmuştur.

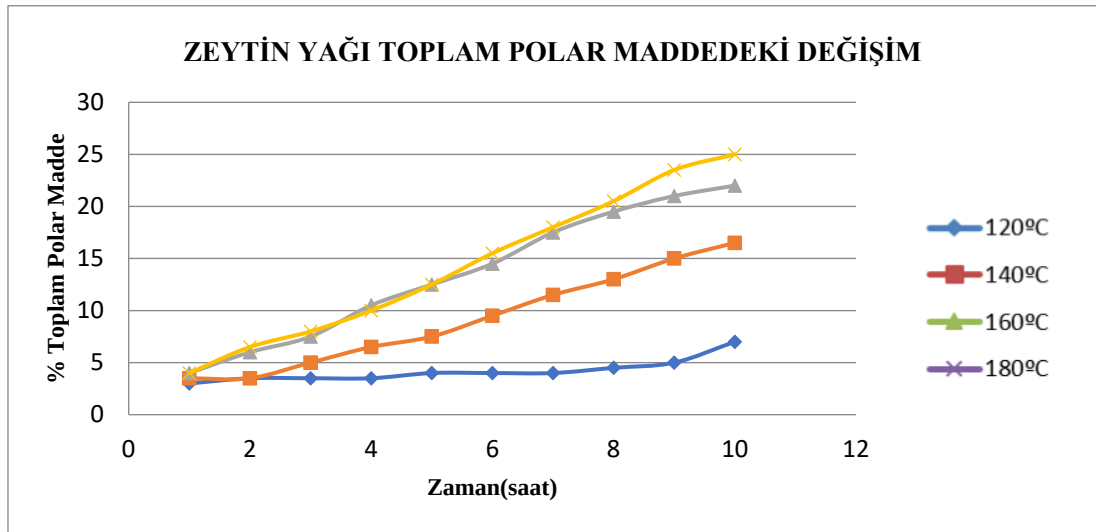
Ayçiçek yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de TPM sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Bu artışın sıcaklık ve sürenin doğrusal artışına bağlı olarak doğrusal olarak arttığı istatistiksel olarak kanıtlanmıştır.



Şekil 3.7. Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı toplam polar madde sayısında meydana gelen değişim (% TPM)

Şekil 3.8 incelendiğinde zeytin yağı için en düşük TPM 120°C’de birinci saatin sonunda %3 olarak bulunurken, en yüksek TPM 180°C’de onuncu saatin sonunda %25 olarak bulunmuştur.

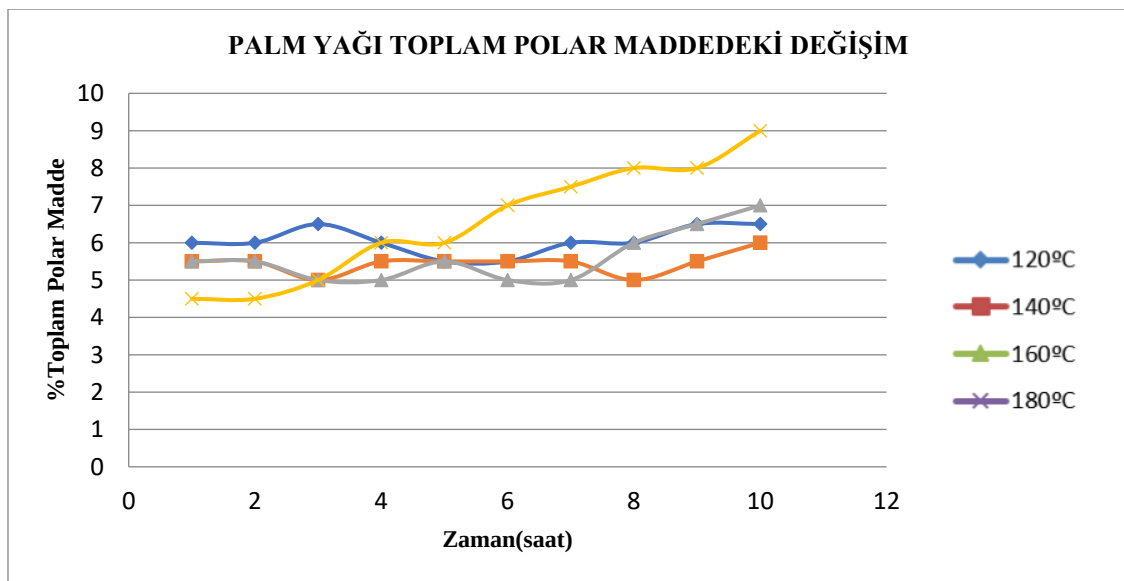
Zeytin yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de termal TPM sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Bu artışın sıcaklık ve sürenin doğrusal artışına bağlı olarak doğrusal olarak arttığı Şekil 3.8’de görülmektedir.



Şekil 3.8. Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı toplam polar madde sayısında meydana gelen değişim (% TPM)

Şekil 3.9 incelendiğinde palm yağı için en düşük TPM 180°C’de birinci saatin sonunda %4,5 olarak ölçülürken, en yüksek TPM 180°C’de onuncu saatin sonunda %9 olarak ölçülmüştür.

Palm yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de TPM sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Palm yağının toplam polar madde miktarı zamana ve sıcaklık artışına karşı stabilitesini en çok koruyan yağ çeşidi olduğu görülmüştür.



Şekil 3.9. Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı toplam polar madde sayısında meydana gelen değişim (% TPM)

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı çeşidinin farklı sıcaklıklardaki TPM oluşum hızı üzerinde olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda TPM oluşum hızı üzerindeki etkisi

Yağ çeşidi	120 °C	140 °C	160 °C	180°C
Ayçiçek yağı	0,9242a	1,8545a	2,5606a	2,6316a
Zeytin yağı	0,3120b	1,5424b	2.1212b	2,4091b
Palm yağı	0,0333c	0,0273c	0,1515c	0,5118c

* Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir ($p < 0,05$).

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının farklı sıcaklıklarda TPM oluşum hızı üzerine etkisi istatistiksel olarak birbirinden farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Bu sonuçlar termal oksidasyon boyunca uygulanan tüm sıcaklıklar (120, 140, 160 ve 180°C) için hesaplanmıştır. Bu sonuçlar analizler arasındaki istatistiksel olarak farklılığın sadece sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olmayıp yağ çeşidine de bağlı olduğunu göstermektedir. Bu durum yağların oksidasyonunda sıcaklık artışı, ortamdaki oksijen varlığı, termal işleme maruz kaldığı süre gibi dış etkenler dışında yağ çeşidinin de etkili olduğunu göstermiştir. Oluşan bu farklılığın nedeni her yağ çeşidi içindeki farklı yağ asidi bileşiminden, yağ içerisinde bulunan doğal oksidasyon önleyicisi antioksidanlar, tokoferollerden ya da yağın işlenmesi sırasında yağ içerisine katılan yapay antioksidanlardan kaynaklanmaktadır.

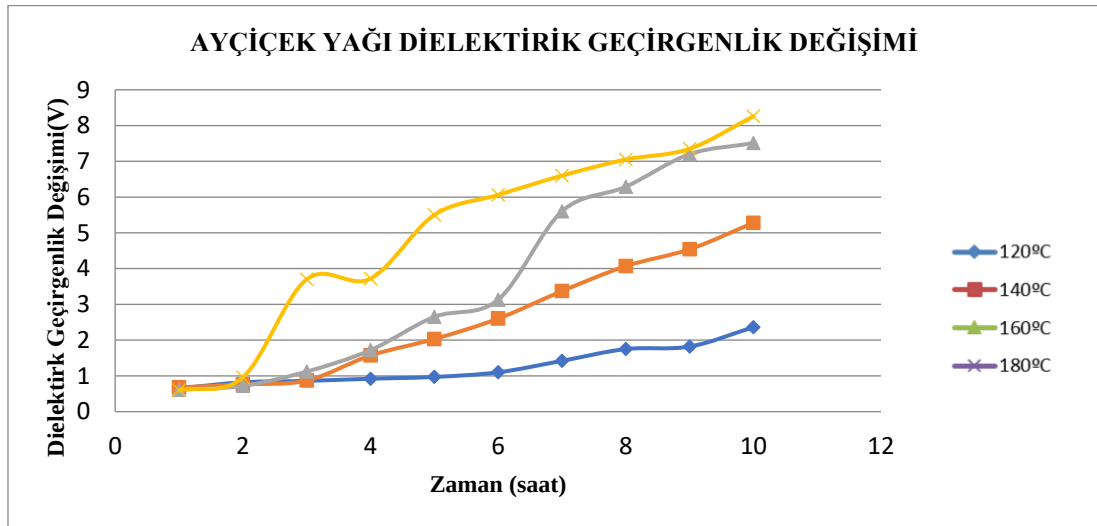
3.4. Faz Duyar Kapasitansmetre İle Dielektirik Geçirgenlikteki Değişim Sonuçları

Standart yöntemlerin rutin kalite kontrol uygulamaları için çok fazla zaman gerektirmesi ve çok fazla el emeği istemesinden dolayı hızlı test sistemleri geliştirilmiştir [29]. Bu hızlı testler arasında polar moleküllerdeki artışı dielektrik sabitine dayalı olarak ölçen Food Oil Sensor, okside olmuş bileşiklere duyarlı kalorimetrik test kiti RAU - test ya da Oxifrit, karbonil bileşiklerine yönelik kalorimetrik test kiti Friest, serbest asitlik ölçümüne yönelik kalorimetrik test kiti Spot test, alkali kontaminant materyallerin ölçümüne yönelik test (ACM) ile relatif viskozite ve yoğunluk ölçümüne dayalı olarak polar moleküllerdeki artışı saptayan Fri - Check yer almaktadır [71]. Bu metotların her birinin temeli yağda gerçekleşen bir kimyasal değişimin saptanmasına dayanmaktadır [29].

Yapılan çalışmalarda [28, 46, 64] yağların oksidasyonu sırasında meydana gelen polar bileşiklerdeki artışla yağın dielektrik sabitinde ki değişim arasında pozitif anlamda bir korelasyon bulunmuştur. Bu mantıktan yola çıkarak Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN tarafından tasarlanan Faz Duyar Kapasitansmetre ile dielektrik sabitindeki değişim incelenmiştir ve bu cihazın yağlardaki oksidatif bozulmanın bir göstergesi olup olmayacağı istatistiksel olarak araştırılmıştır. Temin edilen bu cihazda lock in amplifier bulundurulularak sinyal/gürültü oranı azaltılmış diğer dielektrik yöntemle sahip analizlerden daha hassas bir cihaz elde edilmiştir.

Şekil 3.10'de ayçiçek yağının, Şekil 3.11'de zeytin yağının Şekil 3.12'de palm yağının termal oksidasyon süresince faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik geçirgenlikte meydana gelen değişimler grafiksel olarak gösterilmiştir.

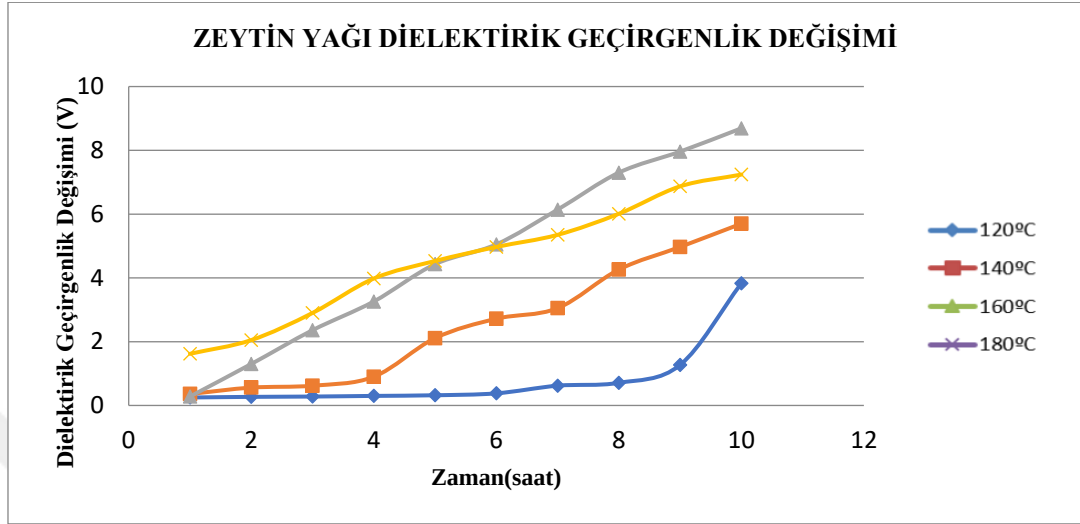
Şekil 3.10'da görüldüğü gibi ayçiçek yağının dielektrik sabitinde meydana gelen en düşük okuma 180°C'de 0,6 volt birinci saat sonunda okunurken, en yüksek okuma 180 °C'de 8,26 volt olarak onuncu saatin sonunda okunmaktadır. Ayçiçek yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C'de dielektrik sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.10. Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı faz duyar kapasitif sensör ile dielektrik sabitindeki meydana gelen değişim (volt)

Şekil 3.11 incelendiğinde zeytin yağı için dielektrik sabitinde meydana gelen en düşük değişim 120°C'de birinci saatin sonunda 0,25 volt olarak okunurken, dielektrik

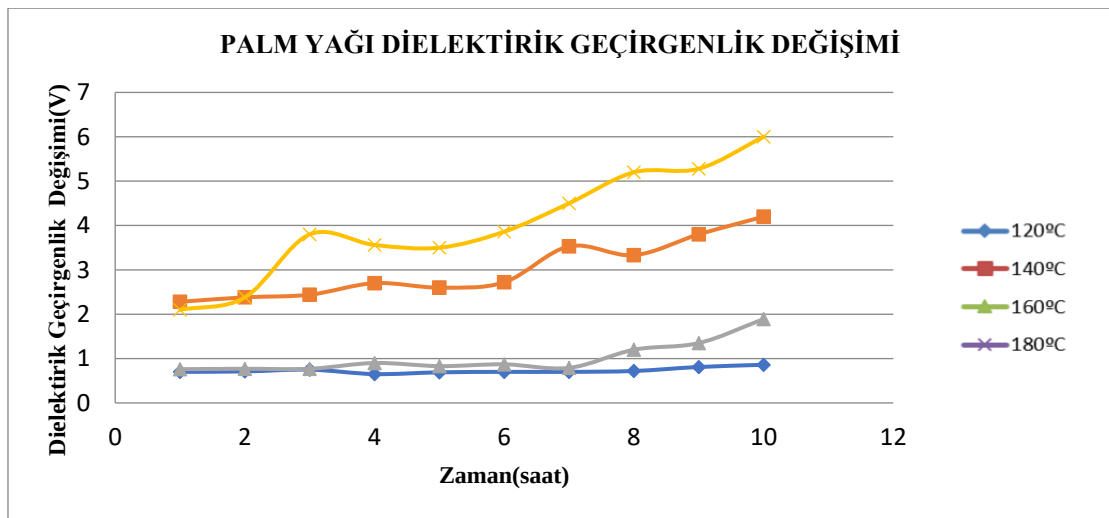
sabitinde meydana gelen en yüksek değişim 180°C’de onuncu saatin sonunda 7,24 volt olarak okunmuştur.



Şekil 3.11. Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı faz duyar kapasitif sensör ile dielektirik sabitindeki meydana gelen değişim (volt)

Şekil 3.12’de görüldüğü üzere palm yağı için dielektirik katsayısında meydana gelen en düşük değişiklik 120°C’de birinci saat sonunda 0,7 volt olarak okunurken, en yüksek değişim 180°C’de onuncu saat sonunda 6 volt olarak okunmuştur.

Palm yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de dielektirik sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.12. Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı faz duyar kapasitif sensör ile dielektirik sabitindeki meydana gelen değişim (volt)

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı çeşidinin farklı sıcaklıklardaki faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik geçirgenlik miktarındaki artış hızı üzerine olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda dielektrik geçirgenlik artış hızı üzerine etkisi

Yağ çeşidi	120 °C	140 °C	160 °C	180°C
Ayçiçek yağı	0,1725b	0,5444b	0,8814b	0,8414a
Zeytin yağı	0,2569a	0,6315a	0,9471a	0,6328b
Palm yağı	0,0130c	0,2078c	0,0975c	0,3975c

* Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir ($p < 0,05$).

İstatistiksel olarak bulunan bu farklılık daha önce de belirttiğimiz gibi yağların oksidasyonu üzerinde sadece sıcaklık, zaman, metal iyonları, ortamdaki oksijen ve su varlığı gibi dış etkenlerin etkili olmadığını seçilen yağ çeşidinde oksidasyon üzerinde etkili bir faktör olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum büyük işletmeler için kızartmada kullanılacak yağ çeşidinin belirlenmesinde bir etkindir.

3.5. Ransimat Metodu İle Yağların İndüksiyon Periyodunu Analiz Sonuçları

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağlarının indüksiyon periyotları ransimat cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının dört farklı sıcaklıktaki (120°C, 140°C, 160°C, 180°C) indüksiyon periyotları belirlenmiştir. Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağına ait indüksiyon periyoduna ait grafikler EK-2’de verilmiştir. Tablo 3.3’de ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının İP dört farklı sıcaklık için iki paralel halinde yapılan analiz sonuçlarının ortalamaları verilmiştir.

Tablo 3.3. Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının indüksiyon periyotları

	Yağ Çeşidi	Sıcaklık			
		120°C	140°C	160°C	180°C
İndüksiyon Periyodu (Saat)	Ayçiçek Yağı	1,43 Ac	0,19 Bc	0,175 Cb	0,135 Dc
	Zeytin Yağı	6,055 Ab	0,84 Bb	0,165 Cc	0,155 Db
	Palm Yağı	24,87 Aa	5,865 Ba	1,9 Ca	0,605 Da

* Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir ($p < 0,05$).

* Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir ($p < 0,05$).

Tablo 3.3 incelendiğinde yağ çeşidindeki ve sıcaklığa bağlı meydana gelen değişime göre indüksiyon periyodunda değişiklik gözlenmiştir ($p < 0,05$). Analiz sıcaklığı arttıkça yağların indüksiyon periyodunda azalma izlenmiştir. Bu durum yağların oksidasyon stabilitesi üzerinde sıcaklığın oldukça etkili olduğunu göstermektedir. En uzun indüksiyon periyodu 120°C 'de palm yağı için ortalama 24,87 saat bulunurken en kısa indüksiyon periyodu 180°C 'de ayçiçek yağı için ortalama 0,135 saat bulunmuştur. Bu da palm yağının ayçiçek ve zeytin yağına göre oksidasyona daha dayanıklı olduğunun bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı çeşidinin farklı sıcaklıklardaki indüksiyon periyodundaki değişim hızı üzerine olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda indüksiyon periyodu değişimi üzerine etkisi

Yağ çeşidi	120 °C	140 °C	160 °C	180°C
Ayçiçek yağı	23,172b	58,631a	102,61a	112,14b
Zeytin yağı	9,6132c	14,478c	60,571b	114,35a
Palm yağı	32,356a	24,416b	26,946c	94,957c

* Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir ($p < 0,05$).

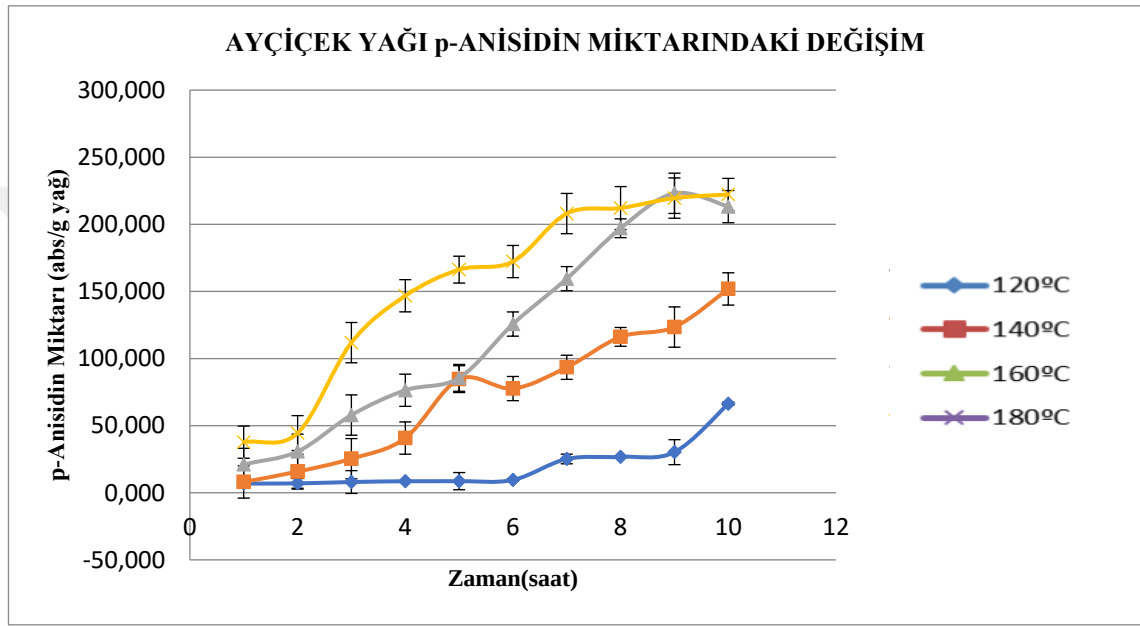
3.6. p-Anisidin Analiz Sonuçları

p-Anisidin değeri oksidasyonun ikincil ürünlerinden özellikle dienallerin belirlenmesine yönelik bir metottur [78]. Keton yapısındaki ikincil oksidasyon ürünlerini ölçmemektedir [79]. Termal oksidasyon boyunca gerçekleşen oksidasyon nedeniyle oksidasyonun birincil ürünleri olan hidroperoksitler ve konjuge yapıdaki yağ asitleri kararsız olduklarından parçalanarak oksidasyonun ikincil ürünleri olan aldehitlere, ketonlara, alkollere, kısa zincirli yağ asitlerine dönüşmektedirler [80]. Bu dönüşüm sırasında aldehit artışına bağlı olarak yağın p- Anisidin değeri yükselmektedir.

Şekil 3.13'de ayçiçek yağının, Şekil 3.14'de zeytin yağının Şekil 3.15'te palm yağının termal oksidasyon süresince p-Anisidin miktarında meydana gelen değişimler grafiksel olarak gösterilmiştir.

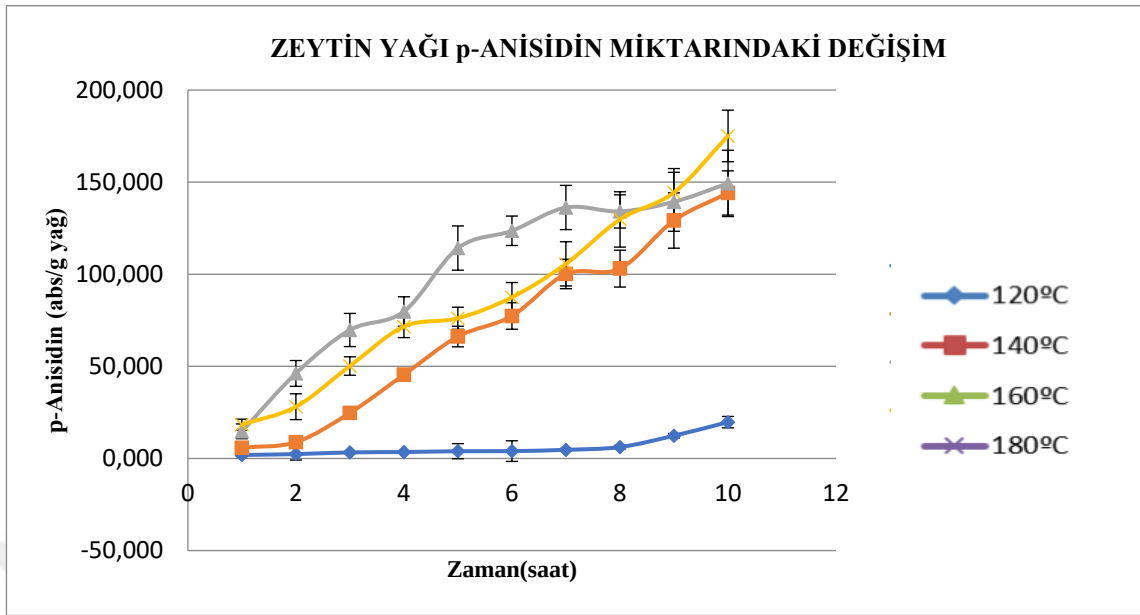
Şekil 3.13 incelendiğinde en düşük p-Anisidin değeri 120°C’de birinci saatin sonunda 6,85 abs/g yağ olarak hesaplanırken, en yüksek p-Anisidin değeri 180°C’de onuncu saatin sonunda 222,24 abs/g yağ olarak hesaplanmıştır.

Ayçiçek yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de p-Anisidin sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.13. Termal oksidasyon süresi boyunca Ayçiçek yağı p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ)

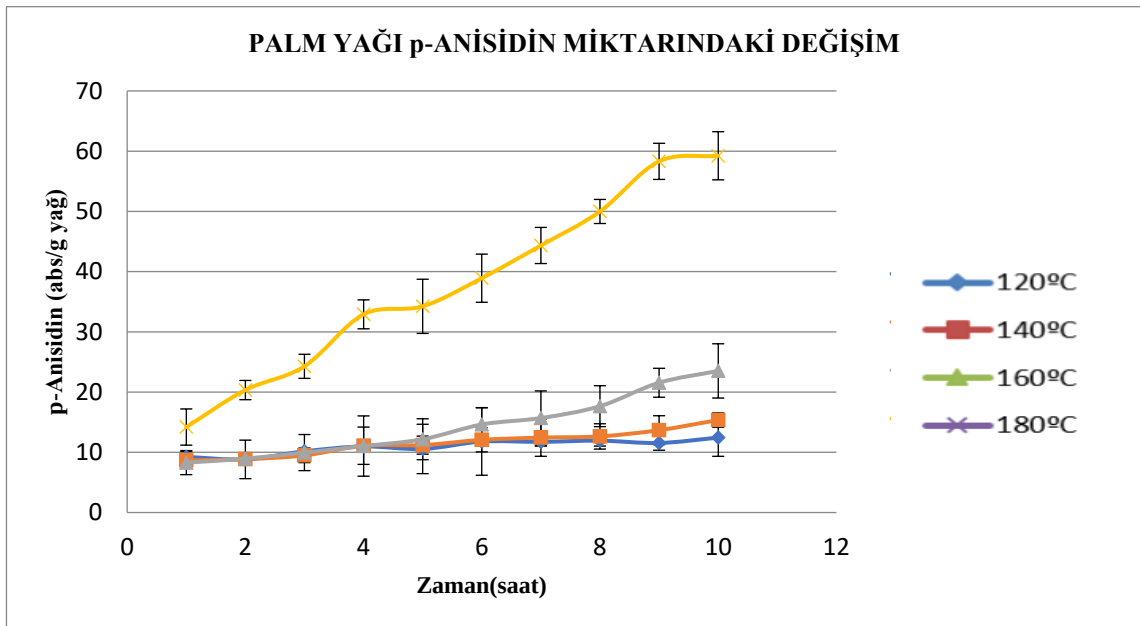
Şekil 3.14 incelendiğinde zeytin yağı için en düşük p-Anisidin değeri 120°C’de birinci saat için 1,91 abs/g yağ olarak, en yüksek p-Anisidin değeri 180 °C’de onuncu saat için 175,08 abs/g yağ olarak hesaplanmıştır. Zeytin 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de p-Anisidin sayısında meydana gelen artış önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.14. Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ)

Şekil 3.15'te görüldüğü gibi palm yağı için en düşük p-Anisidin değeri 160°C'de birinci saatin sonunda 8,29 abs/g yağ olarak hesaplanırken, en yüksek p-Anisidin değeri 180°C'de onuncu saatin sonunda 59,23 abs g/ yağ olarak hesaplanmıştır.

Palm yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C'de p-Anisidin sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.15. Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ)

Bütün yağ çeşitleri için sıcaklık ve termal oksidasyon süresi arttıkça p-Anisidin değerinde doğrusal bir artış olduğu görülmüştür. Buna rağmen p-Anisidin değeri arasındaki en az farkın palm yağında olduğu görülmüştür.

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı çeşidinin farklı sıcaklıklar için p-Anisidin miktarındaki artış hızı üzerinde olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Yağ çeşitlerinin farklı sıcaklıklarda p-Anisidin oluşum hızı üzerine etkisi

Yağ çeşidi	120 °C	140 °C	160 °C	180°C
Ayçiçek yağı	4,442a	15,106b	23,562a	22,96a
Zeytin yağı	1,505b	16,081a	14,327b	16,581b
Palm yağı	0,3652c	0,6946c	1,6984c	5,0831c

* Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir ($p < 0,05$).

Tablo 3.5’te görüldüğü gibi ayçiçek yağı, zeytin yağ ve palm yağı çeşidinin p-Anisidin oluşum hızı üzerine etkisi istatistiksel olarak farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Diğer analizlerde olduğu gibi kullanılan yağ çeşidinin oksidasyon stabilitesinin belirlenmesinde bir parametre olarak kullanılabileceği istatistiksel olarak kanıtlanmıştır.

3.7. Totox Analizi Sonuçları

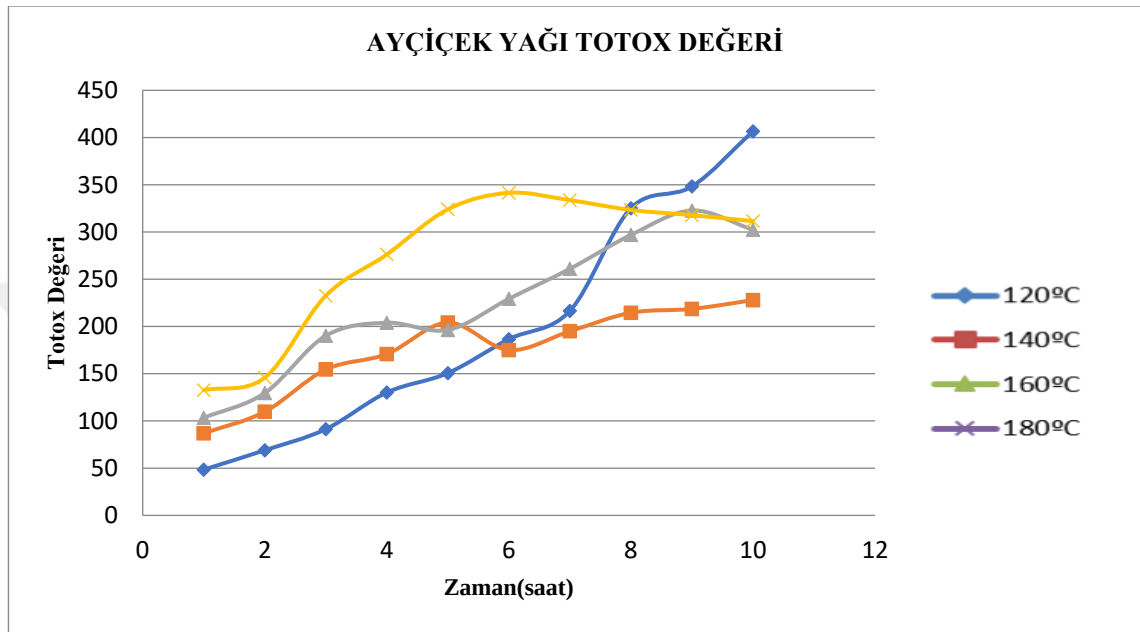
Peroksit sayısı ve p-Anisidin değeri belirlenen örneklerin TOTOX değerleri aşağıda verilen eşitlikle belirlenmiştir [35].

$$\text{TOTOX değeri} = p - \text{Anisidin} + (2 \times \text{Peroksit Sayısı})$$

Şekil 3.16’de ayçiçek yağının, Şekil 3.17’de zeytin yağının Şekil 3.18’de palm yağının termal oksidasyon süresince totox değerinde meydana gelen değişimler grafiksel olarak gösterilmiştir.

Şekil 3.16 incelendiğinde ayçiçek yağı için en düşük totox değeri 120°C’de birinci saat sonunda 48,47 olarak hesaplanırken, en yüksek totox değeri 120°C’de onuncu saat sonunda 406,67 olarak hesaplanmıştır. Ayçiçek yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de totox sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede

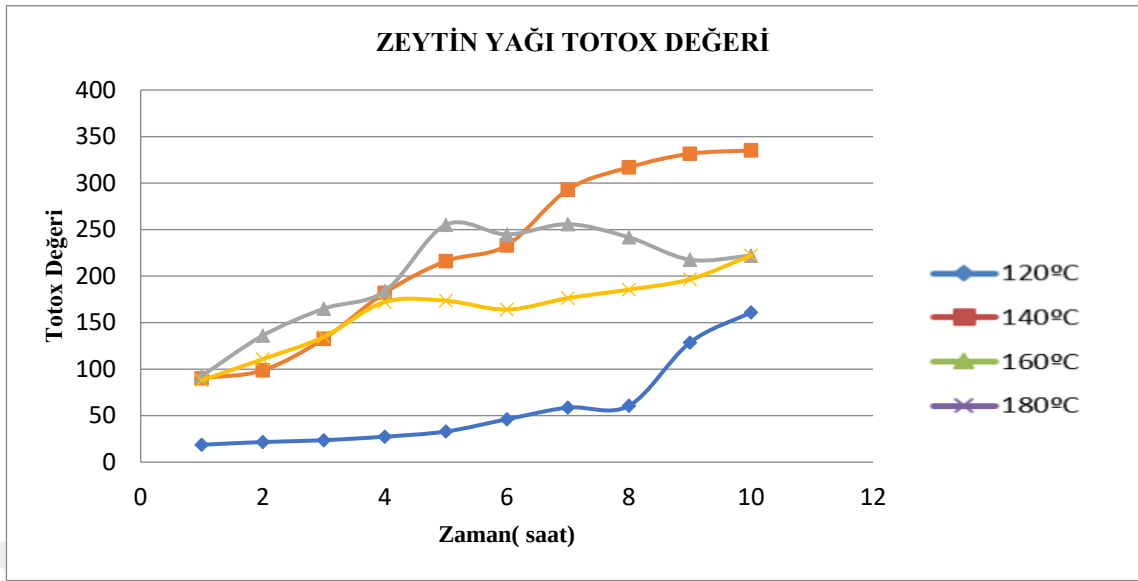
farklı bulunmuştur ($p < 0,05$). Ayrıca Şekil 3.16’da görüldüğü gibi ayçiçek yağı için totox değerinin sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak doğrusal olmayan bir şekilde arttığı görülmektedir. Bunun nedeni hesaplamalarda kullanılan peroksit sayısının doğrusal olarak artış göstermemesidir.



Şekil 3.16. Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı totox değerinde meydana gelen değişim

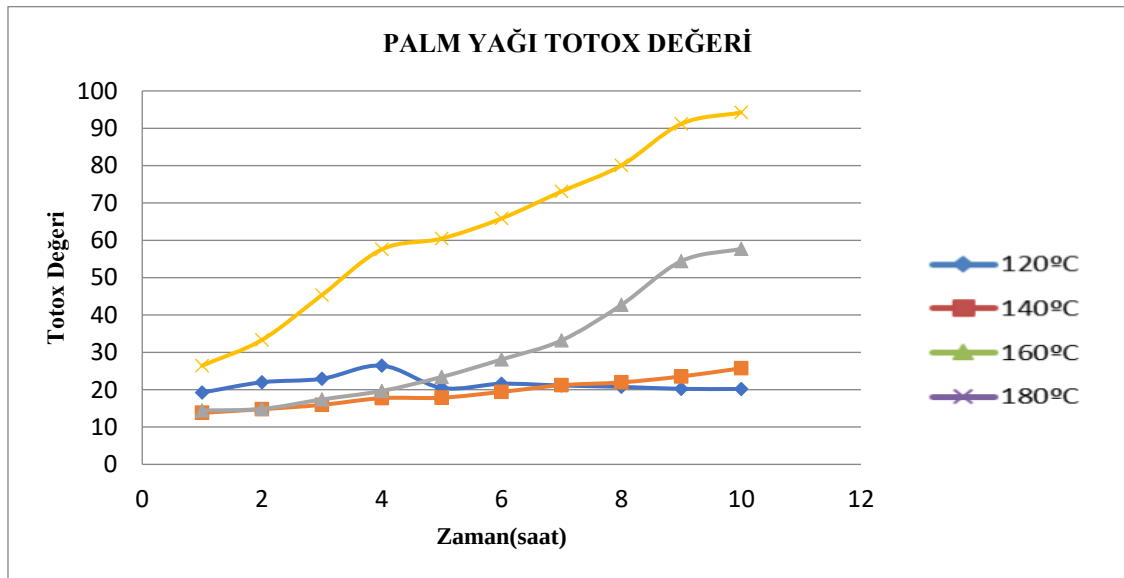
Şekil 3.17 incelendiğinde zeytin yağı için en düşük totox değeri 120°C’de birinci saat sonunda 18,73 olarak hesaplanırken, en yüksek totox değeri 140°C’de onuncu saat sonunda 335,09 olarak hesaplanmıştır.

Zeytin yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de totox sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.17. Termal oksidasyon süresi boyunca zeytin yağı totox değerinde meydana gelen değişim

Şekil 3.18 incelendiğinde palm yağı için en düşük totox değeri 140°C’de birinci saat sonunda 13,80 olarak hesaplanırken, en yüksek totox değeri 180°C’de onuncu saat sonunda 94,23 olarak hesaplanmıştır. Palm yağında 10 saat boyunca 120, 140, 160 ve 180°C’de totox sayısında meydana gelen artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).



Şekil 3.18. Termal oksidasyon süresi boyunca palm yağı totox değerinde meydana gelen değişim

Normal şartlar altında sıcaklık ve süredeki artışa bağlı olarak verilerin de artışında doğrusallık beklenmiştir fakat yağların oksidasyon süreci oldukça kompleks

tepkimelerden oluştuğu için perokistlerin hızlıca parçalanması sonucu peroksit sayısında meydana gelen dalgalanmalar totox sayısında da dalgalanmalara neden olmuştur.

3.8. Ayçiçek Yağı, Zeytin Yağı ve Palm Yağının Reaksiyon Hızlarının ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

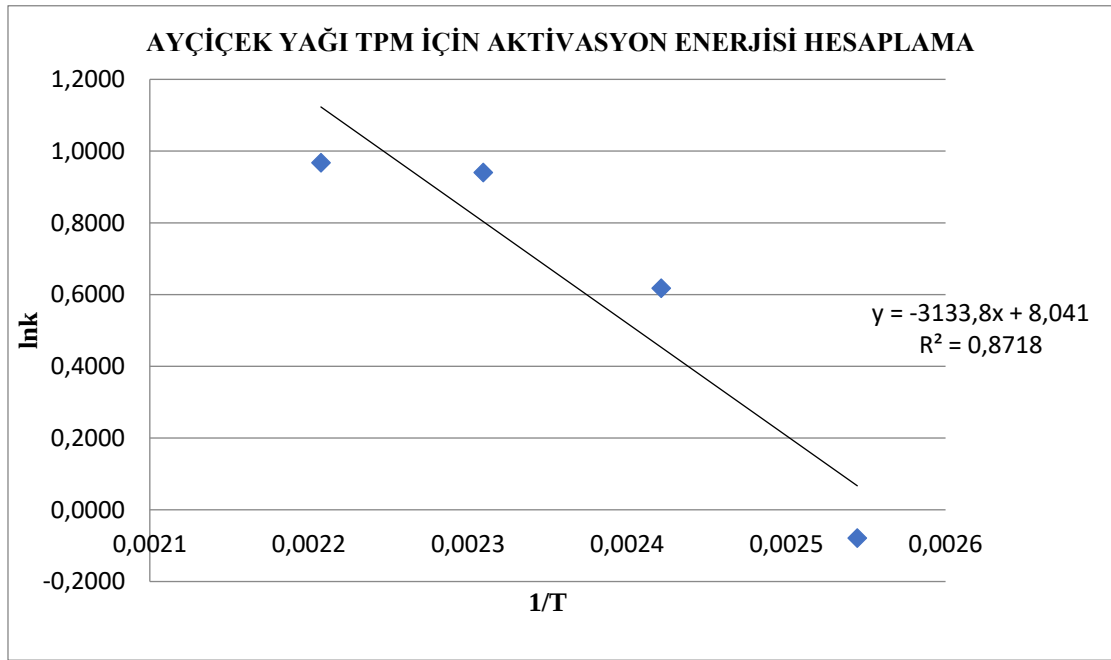
Çalışmamızda hızlandırılmış termik oksidasyona tabi tutulan ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının sıcaklık ve süreye bağlı olarak oksidasyon hızları; bazı kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenerek matematiksel olarak ifade edilmeye çalışılmıştır.

Hesaplamalar yapılırken TPM, faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitinde meydana gelen değişim, p-Anisidin miktarındaki değişim ve ransimat cihazıyla indüksiyon periyodu belirleme analizinde zamana bağlı olarak suyun iletkenliğinde meydana gelen değişiklik verileriyle hesaplamalar yapılmıştır. Ransimat cihazıyla hesaplamalar yapılırken veriler hızlandırılmış reaksiyon aşamasındaki veriler kullanılmış indüksiyon için geçen veriler hesaplamada kullanılmamıştır. Yağların oksidasyonunun birinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur.

Her bir sıcaklık ve yağ çeşidi için elde edilen hız sabitleri ve reaksiyon denklemleri EK-3'te verilmiştir.

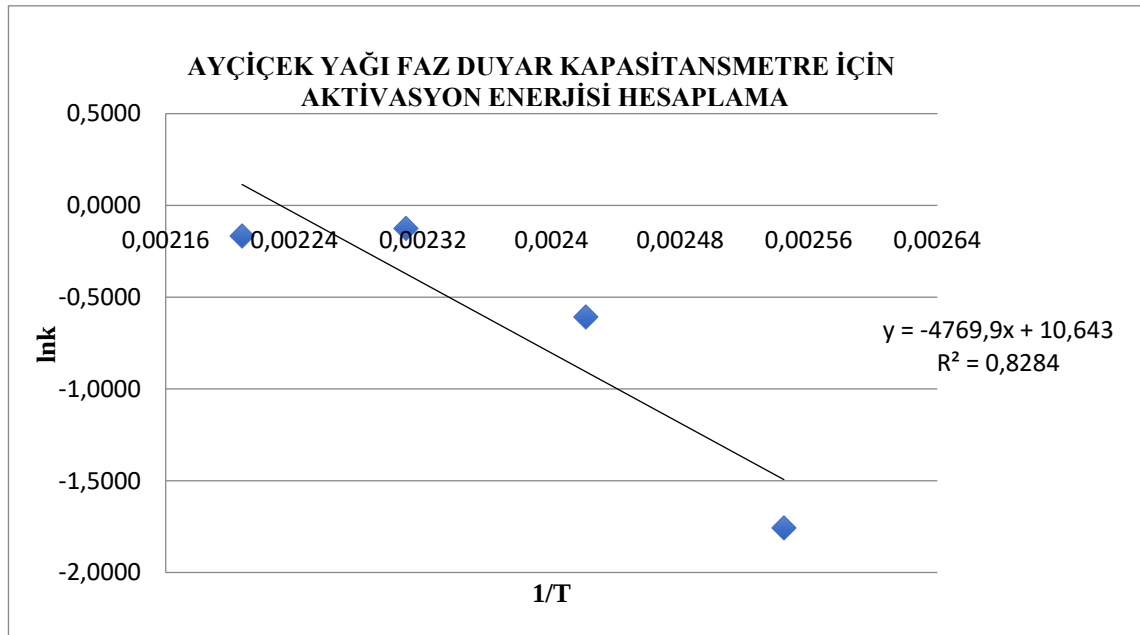
Şekil 3.19'da Ayçiçek yağı için TPM analizi verileri, Şekil 3.20'de faz duyar kapasitansmetre analiz verileri, Şekil 3.21'de p-Anisidin analiz verileri, Şekil 3.22'de ransimat cihazıyla iletkenlik ölçümünde meydana gelen değişimler sonucu elde edilen verilerin $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafikleri gösterilmiştir. Elde edilen bu grafiklerin denklemlerinde grafiklerin eğimiyle universal gaz sabiti ($R=8,134 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ile çarpılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Ayçiçek yağında TPM kinetik verilerinden elde edilen hesaplamalar sonucu aktivasyon enerjisi $36,23 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.19).

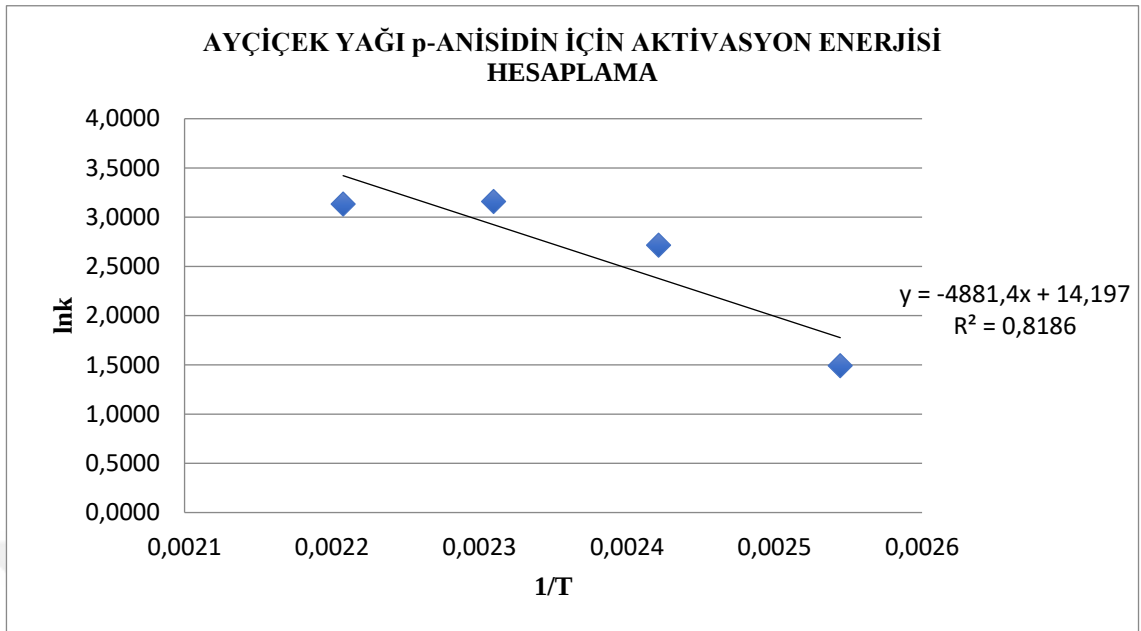


Şekil 3.19. Ayçiçek yağı TPM verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık ln k grafiği

Ayçiçek yağında faz duyar kapasitansmetre ile yapılan dielektrik geçirgenliğinde meydana gelen kinetik verilere göre aktivasyon enerjisi 39,66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.20)

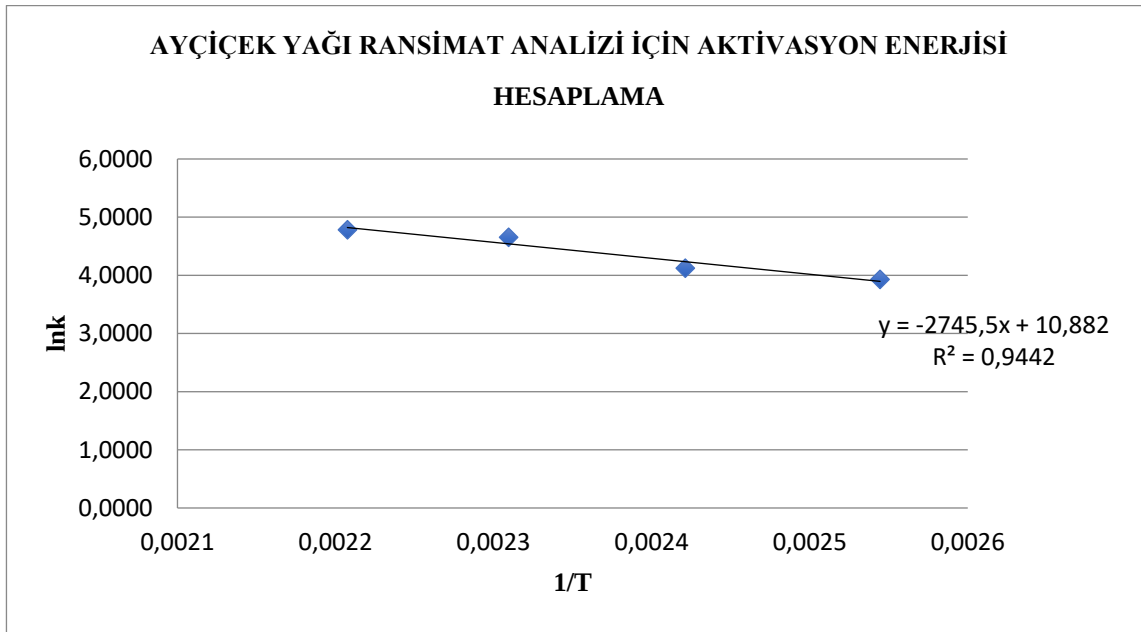


Şekil 3.20. Ayçiçek yağı için Fdk verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık ln k grafiği
Ayçiçek yağında, p-Anisidin kinetik verilerine göre aktivasyon enerjisi 40,59 kJ/mol, olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Ayçiçek yağı için p-Anisidin verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık ln k grafiği

Ayçiçek yağında, ransimat analizi ile elektirik iletkenliğinde meydana gelen değişim sonucu elde edilen kinetik verilere göre aktivasyon enerjisi 39,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.22).

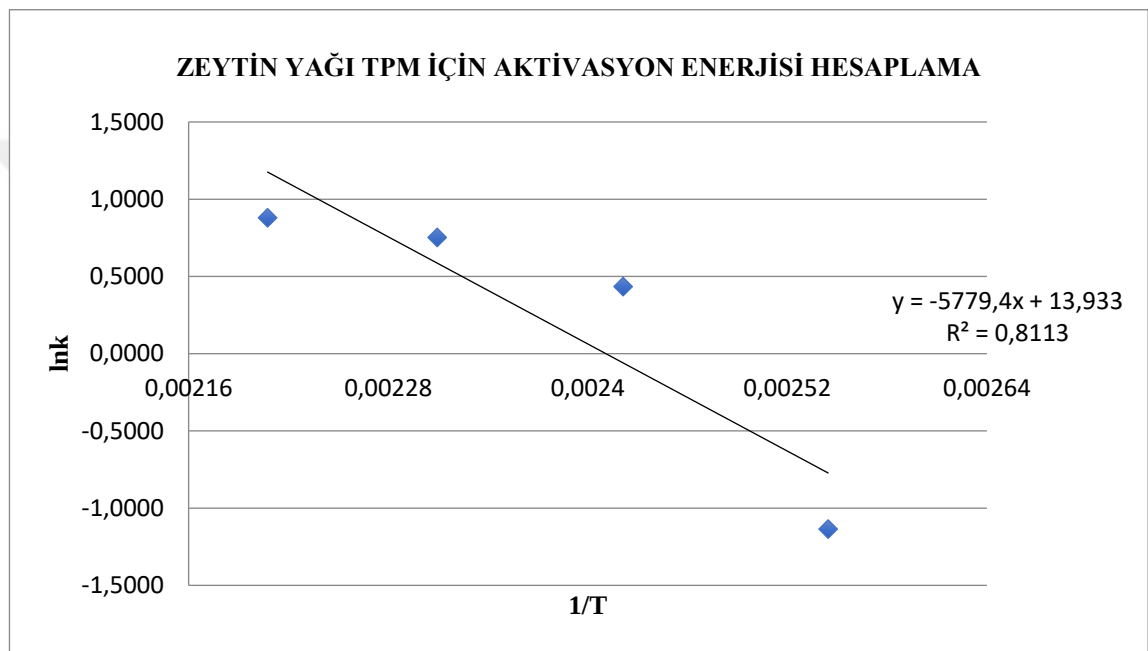


Şekil 3.22. Ayçiçek yağı için ransimat analizi verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık ln k grafiği

Şekil 3.23'te zeytin yağı için TPM analizi verileri, Şekil 3.24'de faz duyar kapasitansmetre analiz verileri, Şekil 3.25'te p-Anisidin analiz verileri, Şekil 3.26'da

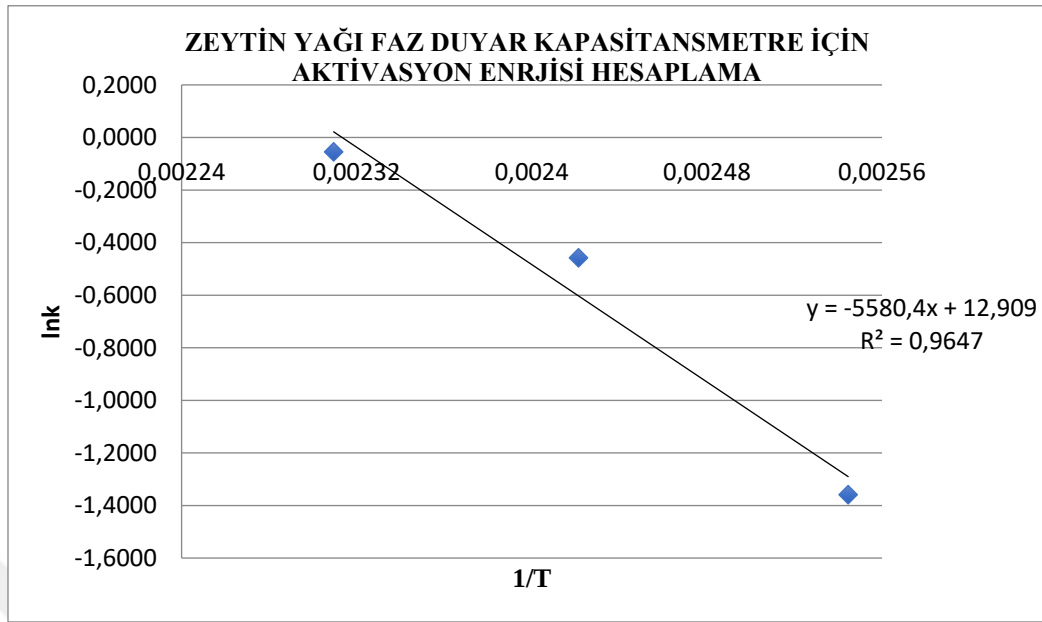
ransimat cihazıyla iletkenlik ölçümünde meydana gelen değişimler sonucu elde edilen verilerin $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafikleri gösterilmiştir. Elde edilen bu grafiklerin denklemlerinde grafiklerin eğimiyle üniversal gaz sabiti ($R=8,134 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ile çarpılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Zeytin yağında TPM kinetik verilerinden elde edilen hesaplamalar sonucu aktivasyon enerjisi 67,43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.23).



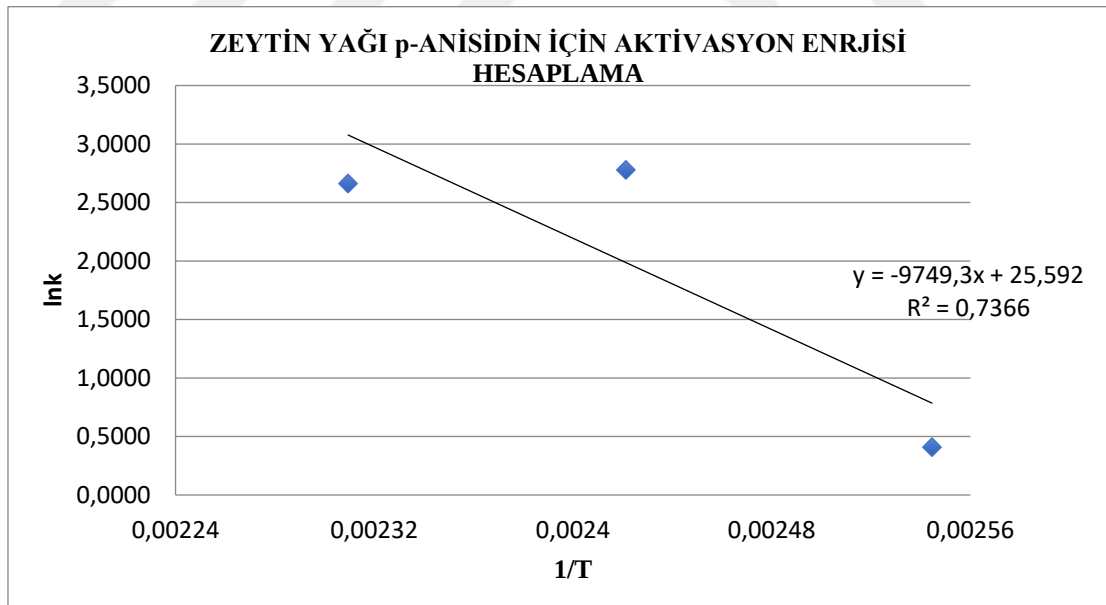
Şekil 3.23. Zeytin yağı TPM verileri kullanılarak çizilen $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği

Zeytin yağında faz duyar kapasitif metotla yapılan dielektrik geçirgenliğinde meydana gelen kinetik verilere göre aktivasyon enerjisi 46,39 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.24).



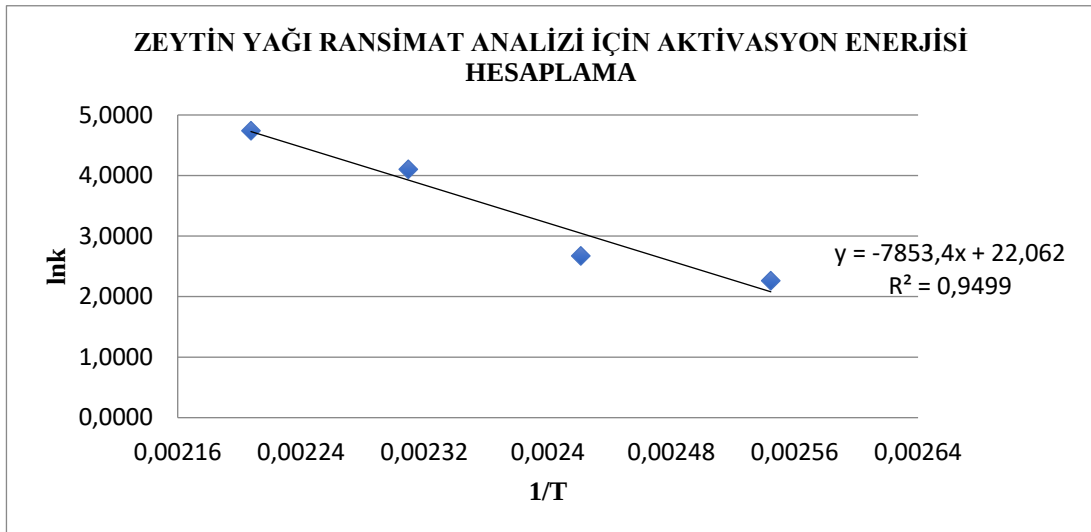
Şekil 3.24. Zeytin yağı faz duyar kapasitans metre verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği

Zeytin yağında p-Anisidin kinetik verilerine göre aktivasyon enerjileri 62,77 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Zeytin yağı p-Anisidin verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği

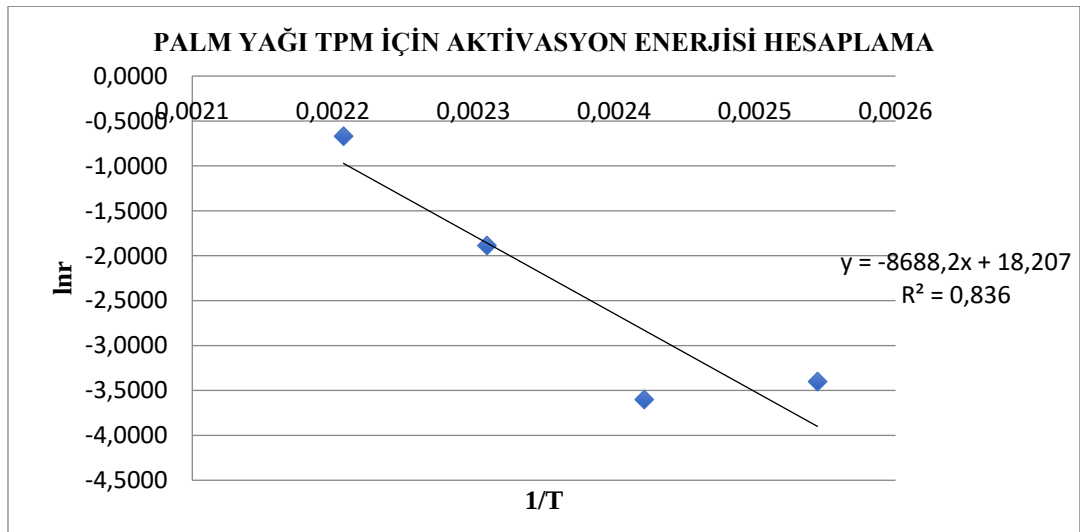
Zeytin yağında, ransimat analizi ile elektrik iletkenliğinde meydana gelen değişim sonucu elde edilen kinetik verilere göre aktivasyon enerjisi 62,30 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. Zeytin yağı için ransimat analizi verileri kullanılarak çizilen $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği

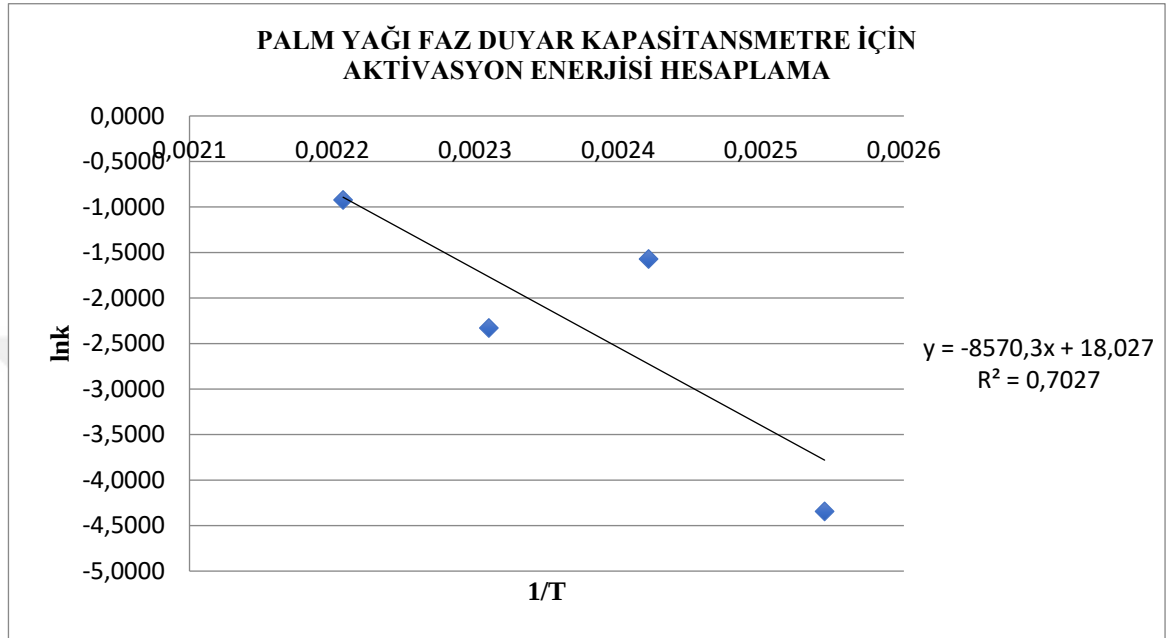
Şekil 3.27'de palm yağı için TPM analizi verileri, Şekil 3.28'de faz duyar kapasitansmetre analiz verileri, Şekil 3.29'da p-Anisidin analiz verileri, Şekil 3.30'da ransimat cihazıyla iletkenlik ölçümünde meydana gelen değişimler sonucu elde edilen verilerin $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafikleri gösterilmiştir. Elde edilen bu grafiklerin denklemlerinde grafiklerin eğimiyle universal gaz sabiti ($R=8,134 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ile çarpılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Palm yağında TPM kinetik verilerinden elde edilen hesaplamalar sonucu aktivasyon enerjisi $72,24 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.27).



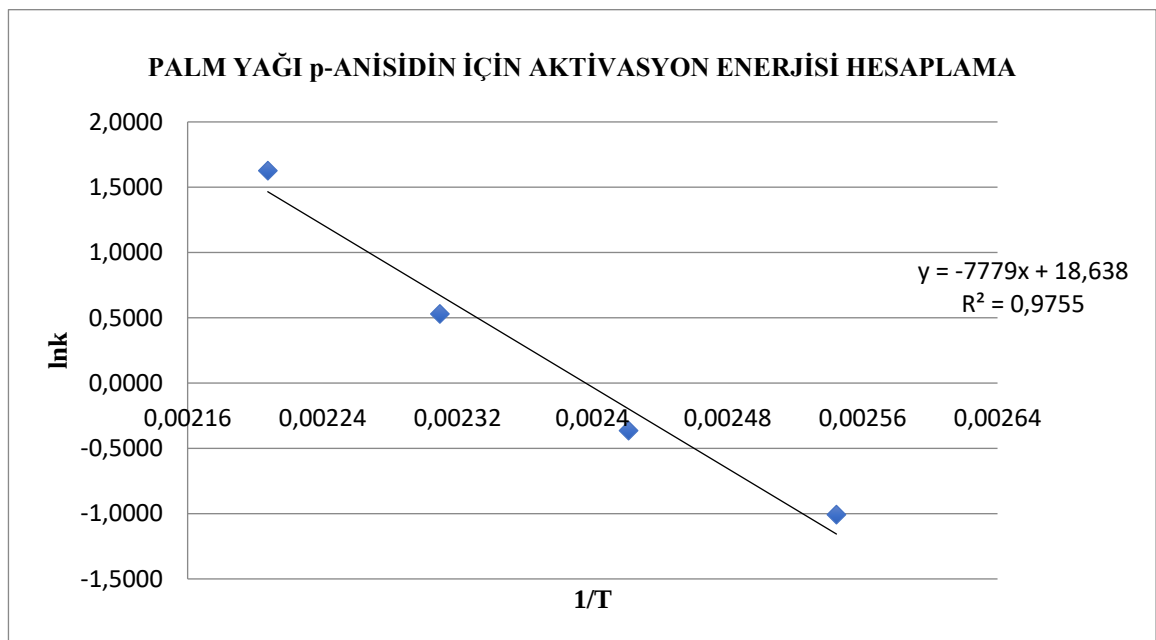
Şekil 3.27. Palm yağı TPM verileri kullanılarak çizilen $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiği

Palm yağında faz duyar kapasitansmetre ile yapılan dielektrik geçirgenliğinde meydana gelen değişime göre aktivasyon enerjisi 72,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.28).



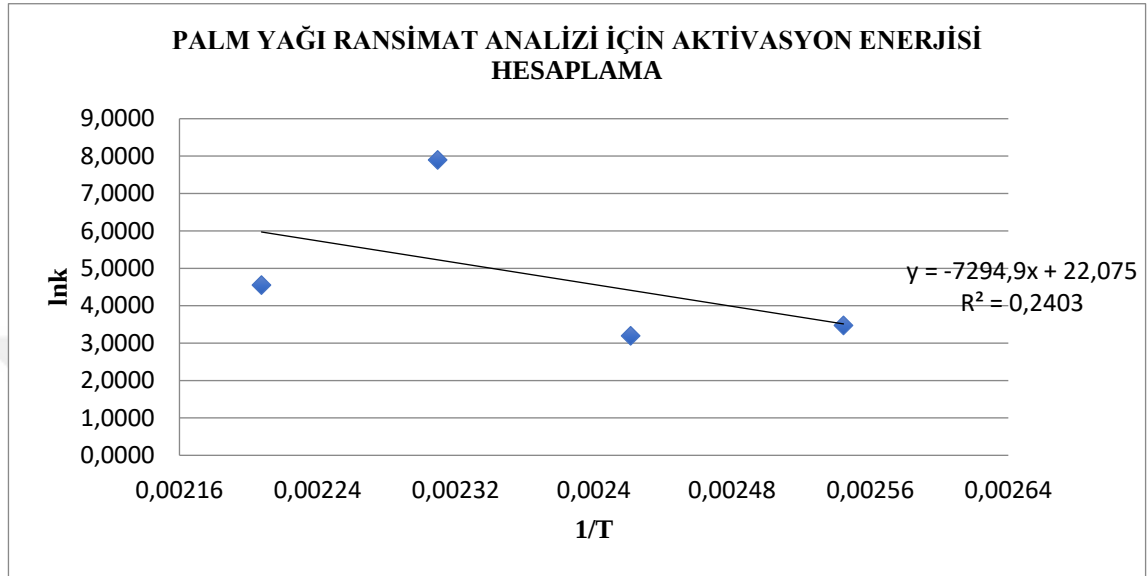
Şekil 3.28. Palm yağı faz duyar kapasitansmetre verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık ln k grafiği

Palm yağında p-Anisidin kinetik verilerine göre aktivasyon enerjisi 65,92 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.29).



Şekil 3.29. Palm yağı p-Anisidin verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık ln k grafiği

Palm yağında, ransimat analizi ile elektrik iletkenliğinde meydana gelen değişim sonucu elde edilen kinetik verilere göre aktivasyon enerjisi 60,64 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.30).



Şekil 3.30. Palm yağı için ransimat analizi verileri kullanılarak çizilen 1/T'ye karşılık lnk grafiği

Hesaplamalar yapılırken serbest asitlik sayısı, peroksit sayısı ve totox değerlerinden elde edilen veriler kullanılmamıştır. Bu ürünler oksidasyon sırasında meydana gelen ara ürünler olup çabuk bozundukları için aktivasyon enerjisi hesaplamalarında tutarlı sonuçlar elde edilememiştir.

3.9. İncelenen Parametrelerin Birbirleri İle İlişkisi

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının termal oksidasyon süresince incelenen parametrelerin faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitindeki meydana gelen değişimi ile olan ilişkileri Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının termal oksidasyon süresince incelenen parametrelerin dielektirik sabitiyle olan Pearson Karesi ile korelasyon sonuçları

	TPM	Serbest Asitlik	Peroksit Sayısı	p-Anisidin değeri	Totox değeri
Ayçiçek yağı LIA	0,968**	0,758**	-0,116**	0,977**	0,736**
Zeytin yağı LIA	0,967**	0,941**	0,273**	0,937**	0,736**
Palm yağı LIA	0,503**	0,747**	0,523**	0,777**	0,700**

** p < 0,01 düzeyinde önemli

Tablo 3.6 incelendiğinde ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının dielektirik katsayısı ile TPM, serbest asitlik, p-Anisidin ve totox değerleri arasında pozitif bir korelasyon olduğu görülmüştür. Ayçiçek yağının dielektirik kat sayısı ile peroksit sayısı arasında negatif bir korelasyon görülürken, zeytin yağı ve palm yağının dielektirik kat sayısı arasında pozitif bir korelasyon olmasına rağmen bu oran oldukça düşük bulunmuştur.

Elde edilen yüksek korelasyon katsayıları temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetrenin yağların oksidasyonunda alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceğinin bir göstergesidir. Özellikle TPM analizi ile elde edilen korelasyon katsayıları (Ayçiçek yağı için 0,968, zeytin yağı için 0,967, palm yağı için 0,503) dielektirik sabitinde meydana gelen değişimin yağların oksidasyonu sırasında artan polar madde içeriğiyle ilişkilendirilmiştir. Yapılan bu çalışmanın literatürde yer alan birçok çalışma ile uyumluluk içinde olduğu görülmüştür [22,30].

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı içerisinde 2 L/dk akış hızında kurutulmuş hava geçirilerek 120, 140, 160 ve 180°C’de 10 saat boyunca hızlandırılmış termal oksidasyona uğratılmıştır. Toplanan yağ örneklerinde serbest asitlik, peroksit sayısı, TPM, dielektrik sabitinde meydana gelen değişim, p-Anisidin, totox, indüksiyon periyodunun belirlenmesi parametreleri incelenmiştir. Elde edilen verilerle kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca bu parametrelerin analitik kimya laboratuvarından temin ettiğimiz faz duyar sensör ile dielektrik sabitindeki değişimin arasında bir korelasyon olup olmadığı araştırılarak geliştirilen bu yeni yöntemin diğer yöntemler gibi kullanıp kullanılamayacağı araştırılmıştır.

Termal oksidasyona uğratılmış ayçiçek yağında serbest asitlik %0,14-0,65 arasında değişmiştir. Zeytin yağında ise serbest asitlik %0,14-1,11 arasında değişirken bu değer palm yağında %0,05 ile 1,04 arasında değişmektedir. Genel olarak yağ çeşitlerinin serbest asitliğinde sıcaklık ve termal oksidasyon süresindeki artışa bağlı olarak istatistiksel olarak önemli artışlar görülmüştür ($p < 0,05$). Labuza [37] kızartmada kullanılacak yağların serbest asitliğinin %0,1 olması gerektiğini bu değer yemelik ayçiçek yağında en çok %0,3 olabileceğini bildirmiştir. Termal oksidasyona uğratılmadan önce ayçiçek yağının serbest yağ asitliği %0,14 olarak bulunmuştur. Bu değer standartlarda bildirilen değerler içindedir. TGK zeytin yağı ve prina yağı tebliğinde rafine zeytin yağlarının en yüksek serbest asitlik değerinin en çok %0,3 olması gerektiği bildirilmiştir. Bu değer zeytin yağının oksidasyona uğramadan önceki değerleri arasındadır. Palm yağında ise serbest asitlik değerinin %3,17-5,0 arasında

değişebileceği bildirilmiştir [81]. Palm yağı için belirtilen bu değerler deneylerde kullandığımız palm yağının başlangıçtaki serbest asitlik değerinden (0,053 %oleik asit) oldukça fazladır. Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı ve zeytin yağı bu değerlerin dışına çıkarken, palm yağı bu değerler arasında kalarak oksidasyona ayçiçek yağı ve zeytin yağından daha dayanıklı olduğunu göstermiştir. Fakat serbest yağ içeriğinde meydana gelen değişimin yağların oksidasyon stabilitesinin belirlenmesinde kullanılması konusu literatürde tartışmalı bir konudur. Çünkü oksidasyon süresince oluşan serbest yağ asitlerinin uçucu olduğu ve ısınma ile buhar destilasyonu yoluyla kaybedildiği belirtilmektedir. Ayrıca oksidasyon süresince serbest yağ asitleri uçucu olan diğer bileşiklere parçalandığı gibi, uçucu olmayan bileşikleri de oluşturmak için çeşitli reaksiyonlara girmektedir [82]. Bu durum analizler sırasında meydana gelen serbest yağ asitliği değerlerindeki değişimlerde görülmektedir. Sıcaklık ve zamanın artışına bağlı olarak serbest yağ asitliğinde düzenli bir artış beklenmesine rağmen bu artış ayçiçek yağında çeşitli dalgalanmalar göstermektedir (Şekil 3.1). Ayçiçek yağı için serbest asitlik değerleri 160°C için birinci saatin sonunda 0,31 olup sekizinci saatin sonunda 0,46 değeriyle maksimum seviyeye ulaşırken onuncu saatin sonunda 0,36 değerine düşmüştür. Zeytin yağı ise ayçiçek yağından daha dayanıklı olduğundan doğrusal bir artış göstermiştir (Şekil 3.2). Palm yağında ise 120, 140, 160 °C’de serbest yağ asitliği değeri belli bir değer arasında (0,05-0,14) stabilite gösterirken 180°C’de zamana bağlı olarak palm yağının serbest yağ asitliğinde bir artış görülmektedir (Şekil 3.3). Palm yağında 180°C’de serbest asitlik birinci saatin sonunda 0,16 olarak hesaplanırken bu değer onuncu saatin sonunda doğrusal bir artış göstererek 1,04 olarak hesaplanmıştır. Araştırmamızda elde ettiğimiz sonuçlar sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak serbest yağ asitliği değerinde artış olduğunu söyleyen birçok çalışma ile uyum içindedir [65, 83-85].

Peroksit oluşumuna yağın acılaşması ve toksikolojik olarak bakıldığında yağın kalitesi ve sağlık açısından önemli bir kaygı nedeni olmaktadır. Peroksitler, serbest radikaller malonaldehit ve çeşitli kolesterol ürünleri gibi gıdaların yağ oksidasyonu sonucu ortaya çıkan bozunma ürünlerinin koroner kalp hastalıklarını ve diğer sağlık rahatsızlıklarını (damar hastalıkları, karaciğer rahatsızlıkları) olumsuz anlamda teşvik ettiği bildirilmiştir [86]. Fritsch et al. [28] derin yağda kızartma sırasında yağın bozulma derecesini belirlemek için peroksit sayısının kullanılmasının doğru bir yöntem olmadığını belirtmişlerdir [28]. Çünkü peroksitler stabil bileşikler olmayıp, karbonil ve hidroksil gibi

ikincil oksidasyon bileşiklerin oluşumu için ara ürünlerdir. Fakat peroksidler oksidasyonun başlangıç aşamasını göstermeleri açısından iyi bir analiz yöntemidir.

Bununla birlikte termal oksidasyon süresi arttıkça peroksit sayısı zamanla en yüksek pik değerine ulaşmakta ve daha sonra azalmaktadır. Peroksit değerinin belirlenmesinde diğer bir problemde yağ örneği alındıktan kısa süre içerisinde peroksit sayısının çok hızlı bir şekilde yükselmesidir [87]. Yapılan birçok araştırmada da [88-90] bizim sonuçlarımızda görüldüğü gibi (Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6) artarak değişen sıcaklığa ve termal oksidasyon süresine bağlı olarak peroksit sayılarının değişken olduğu ve sabit bir artış göstermeyerek doğrusal olmayan sonuçlar verdiği görülmüştür. Yağ çeşidi üzerinde peroksit sayılarının farklılığı incelendiğinde ise en stabil yağın palm yağı olduğu görülmüştür.

Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçeği yağında TPM %6 ile 31,5 arasında değişirken, zeytin yağında %3 ile 25 arasında ve son olarak palm yağında %6-9 arasında değişkenlik göstermektedir. TGK kızartma olarak kullanılacak yağın özelliklerini belirtirken TPM'nin %25'i geçmemesi istenmiştir [91]. Palm yağıyla ilgili yapılan çalışmalarda palm yağının TPM içeriğinin %9 ile 19.50 arasında değiştiğini bildirmektedirler [92, 93]. Termal oksidasyon süresi boyunca ayçiçek yağı ve zeytin yağı TGK'nin belirttiği değerler dışına çıkarak oksidasyona uğrarken, palm yağının TPM içeriği %25'in altında kalarak stabilitesini korumuştur. Yapılan bir çalışmada riviera zeytin yağının ve ayçiçek yağının başlangıç toplam polar madde miktarları sırasıyla %6 ve %13,5 bulunurken 170°C'de toplam 3 saatlik kızartma işlemi sonucunda toplam polar madde içerikleri %8 ve %17,5 olarak arttığı görülmüştür [94]. Tarmizi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 180°C'de kızartma işlemine tabi tutulan palm olein yağının toplam polar madde içeriği %7,81'den %17,19'a kadar yükselmiştir [95]. Yapılan bu çalışmalar kendi yaptığımız çalışmayla paralellik göstermektedir.

Yağların oksidasyonu sırasında meydana gelen polar maddeler, dielektrik sabitinde yükselişe neden olmaktadır. Bu yüzden yağların oksidasyon derecelerinin belirlenmesinde hızlı ve pratik olan dielektrik sabitinde meydana gelen değişimlerden de yararlanılmaktadır [22, 30]. Bilim insanları dielektrik sabitinde meydana gelen bu değişimden yola çıkarak Food Oil Sensör ile TPM içeriğinin belirlenmesi cihazı geliştirilmiştir. Araştırmacılar, Food Oil Sensör tarafından ölçülen TPM içeriğindeki

değişimin restoranlardaki kızartma yağlarının kalite kontrolünün sağlanmasında çok yaygın olarak kullanıldığını belirtmektedir [29]. Bailey [22], kızartma yağlarının değişim zamanının belirlenmesinde dielektrik sabitinde meydana gelen değişimi kullanmış ve dielektrik sabitinin 4,0 değeri üzerine çıktığında yağın değiştirilmesi gerektiğini bildirmiştir [22]. Ayçiçek yağında 140°C’de 8. saatin sonunda, zeytin yağında 140°C’de 8. saatin sonunda ve son olarak palm yağında da 180°C’de 7. saatin sonunda 4,0 değerinin üzerine çıkmıştır. Çalışmamızda ayçiçek yağında faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitinde meydana gelen değişim 0,65-8,26 volt arasında değişim gösterirken, zeytin yağında 0,25-8,69 volt son olarak palm yağında 0,7 ile 6,0 volt olarak okunmuştur. Okunan bu değerler 180°C’de onuncu saatin sonunda tüm yağ çeşitlerinin oksidasyona uğradığının bir göstergesidir. Termal oksidasyon süresinin ve sıcaklığın artmasıyla dielektrik sabitinde meydana gelen değişimde artış göstermektedir (Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12). Süre ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen bu artış istatistiksel olarak önemli derecede farklı bulunmuştur ($p < 0,05$).

Birçok araştırma [96-98] yağların oksidasyonu sırasında meydana gelen kimyasal değişimlerin yağın dielektrik sabitinde bir değişiklik meydana getirdiğini ve bu değişikliğin toplam polar maddedeki artışla arasında pozitif bir korelasyon olduğunu bildirmiştir. Bizim de amacımız bu çalışmalardan yola çıkarak temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitinde meydana gelen değişimin yağların oksidasyon stabilitesinin belirlenmesinde kullanılan TPM, serbest asitlik, peroksit sayısı, p-Anisidin, indüksiyon periyodu gibi yöntemlerin yerine bir alternatif olarak kullanılıp kullanılmayacağının araştırılmasıdır. Çalışmamız sonunda analitik kimya laboratuvarından temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik geçirgenliğin ölçülmesiyle diğer yöntemler arasında pozitif bir korelasyon olduğu görülmüştür (Tablo 3.29).

Peroksitlerin parçalanma ürünleri olan aldehit yapısındaki yüksek moleküllü karbonil bileşiklerin belirlenmesi için yapılan p-Anisidin analizinde ayçiçek yağı için 6,26 ile 222,24 abs/ g yağ değerleri arasında değişirken bu değerler zeytin yağında 0,47-175,08 abs/ g yağ arasında, palm yağında 8,02-59,23 abs/ g yağ arasında değişmektedir. Palm yağı için yapılan çalışmalarda oksidasyona uğramamış palm yağının p-Anisidin değerinin 0,6-4,65 arasında değişeceği bildirilmiştir [99]. Çalışmamızda palm yağının termal oksidasyona uğramadan önce bulduğumuz p-Anisidin değeri bu değerlerden farklılık

göstermektedir. Bunun nedeni kullanılan palm yağının içeriğinin değişikliğinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca termal oksidasyon süresi boyunca tüm yağ çeşitlerinde zamanın ve sıcaklığın artışına paralel olarak p-Anisidin değerindeki artış istatistiksel olarak anlamlı derecede farklı bulunmuştur ($p<0,05$). Yağlarda meydana gelen oksidatif tepkimeler sonucu birincil ve ikincil ürünlerin toplamı ise toplam oksidasyon derecesi olarak tanımlanmış totox değerini vermektedir. Fakat totox hesaplaması yapılırken peroksit sayısında meydana gelen değişimden faydalanıldığı için elde edilen sonuçlar peroksit sayısında olduğu gibi çeşitli dalgalanmalardan oluşmuştur (Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve Şekil 3.18). Bu dalgalanmalara rağmen sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak totox değerlerindeki artışlar istatistiksel olarak anlamlı derecede farklı bulunmuştur ($p<0,05$).

Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının indüksiyon periyotları ransimat cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yağ çeşitlerinin 120, 140, 160 ve 180°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta indüksiyon periyotları belirlenmiştir. Ayçiçek yağı için 120°C’de indüksiyon periyodu 1,43 saat, 180°C’de 0,135 saat bulunmuştur. Zeytin yağı için en yüksek indüksiyon değeri 6,055 saatle 120°C’de bulunurken en düşük indüksiyon periyodu 180°C’de 0,155 saat bulunmuştur. Palm yağının indüksiyon periyodu ise 120°C’de 24,87 saat olarak belirlenirken bu değer 180°C’de 0,605 saat olarak saptanmıştır. Yağ çeşitleri ve sıcaklıkta ki artışa bağlı olarak tüm indüksiyon periyotları istatistiksel olarak anlamlı olarak farklı bulunmuştur ($p<0,05$). Sıcaklık arttıkça indüksiyon periyodu azalırken, oksidasyona en dayanıklı yağ palm yağı olarak bulunmuştur. Hasenhuettl ve Wan [57] tarafından yapılan bir çalışmada 20 L/saat gaz akış hızında 100, 110, 120, 130 ve 140°C’de zeytin yağının indüksiyon periyodu sırasıyla 20, 11, 5,5, 3,5, 1,8 saat olarak bulunmuşlardır. Genel olarak sıcaklıktaki 10 °C’lik bir artışın indüksiyon periyodunu %50 oranında düşürmektedir. Palm yağıyla ilgili yapılan bir derleme çalışmasında 110°C’de indüksiyon periyodunun 16.6, 19 saat arasında olduğunu belirtmişlerdir [81]. Laubli ve Bruttel [100] tarafından yapılan başka bir çalışmada altı çeşit yağ seçilerek 100, 110 ve 120°C’ de bu yağların oksidasyon kinetiği AOM yöntemi ransimat metoduyla karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak ransimat yöntemiyle yapılan analizlerde ayçiçek yağının indüksiyon periyodu 120°C’de 2,27 saat bulunurken, zeytin yağının 120°C’ de indüksiyon periyodu 6,42 saat olarak bulunmuştur [100]. Yapılan bu çalışmaların kendi yaptığımız analizlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Yağ sistemlerindeki farklı iç ve dış etkenler, oksidasyonun oldukça karmaşık reaksiyonlardan oluşmasına neden olurken, tek bir basit kinetik modelin bu reaksiyonların açıklamasını imkansız hale getirmektedir [101]. Oksidasyon yağ çeşidi ve oksidasyon koşullarına bağlı olarak art arda veya eş zamanlı yürüten reaksiyonlardan oluşmaktadır. Çalışmamız sırasında çok yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için kinetik hesaplamalar yapılırken peroksit sayısı, serbest asitlik ve totox değeri oluşum hızları dikkate alınmamıştır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda meydana gelen oksidasyon sırasında peroksit sayısı ve serbest asitlik sayısında zamana bağlı bir artış mevcutken sürenin ilerlemesiyle oluşan bu ürünler ikincil ürünlere ya da uçucu olan bileşiklere dönüşürler. Bu durumda kinetik hesaplamaların doğruluğunu engeller. Peroksit sayısında meydana gelen dalgalanmalar neticesinde totox değerinde de dalgalanmalar söz konusu olduğundan kinetik hesaplamalara dahil edilmemiştir. Kaya [102] tarafından yapılan bir tez çalışmasında fındık ve zeytin yağlarının peroksit oluşum kinetiğini incelenmiş sonuçta fındık yağı için 41,75 kJ/mol, zeytin yağı için peroksit oluşum kinetiği 31,48 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [102]. Altı çeşit bitkisel yağ üzerinde yapılan DSC ve nükleer manyetik rezonans spektrofotometresiyle elde edilen kinetik veriler sonucu ayçiçek yağının aktivasyon enerjisi 63,81 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [101]. Ayçiçek yağında DSC ile yapılan bir başka kinetik çalışmasında ise ayçiçek yağının aktivasyon enerjisi 86,88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [103]. Gomez ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise zeytin yağını 25, 40, 50, 60, 75°C’de karanlıkta bekleterek oksidasyon kinetiğini incelemişlerdir. Hidroperoksiterin oluşum reaksiyonu sıfırıncı derece reaksiyona uygun bulunmuş ve aktivasyon enerjisi 32,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [35]. Çalışmamızda ayçiçek yağı için aktivasyon enerjisi TPM kinetik verilerine göre 36,23 kJ/mol, dielektirik sabitinde meydana gelen değişime göre 39,66 kJ/mol, p-Anisidin kinetik verilerine göre 40,59 kJ/mol, ransimat cihazı kinetik verilerine göre 39,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Zeytin yağı için aktivasyon enerjisi TPM kinetik verilerine göre 67,43 kJ/mol, dielektirik sabitinde meydana gelen değişime göre 46,39 kJ/mol, p-Anisidin oluşumu kinetik verilerine göre 62,77 kJ/mol, ransimat cihazı verilerine göre 62,30 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Palm yağı için aktivasyon enerjisi TPM oluşum kinetik verilerine göre 72,24 kJ/mol, dielektirik sabitinde meydana gelen değişime göre 71,30 kJ/mol, p-Anisidin oluşum kinetik verilerine göre 65,92 kJ/mol, ransimat cihazı verilerine göre 60,64 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi kimyasal reaksiyonlar için en yüksek aktivasyon enerjisine palm yağı

ihtiyaç duyarken en düşük aktivasyon enerjisine ayçiçek yağı ihtiyaç duymuştur. Elde edilen kinetik verilerin hesaplanmasıyla elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içinde bulunmuştur [101] .

4.2. Sonuç ve Öneriler

Termal oksidasyona tabi tutulan ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağının oksidasyon stabiliteleri ve kinetiği araştırılmıştır. Bu sonuçların temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetre ile uyum içinde olup olmadığı araştırılmıştır. Sonuç olarak;

1. Analitik kimya laboratuvarından temin ettiğimiz faz duyar kapasitansmetre ile yağların dielektrik sabitinde meydana gelen değişim analizinin diğer yöntemlerle olan ilişkisi araştırılmış ve bu yöntemin diğer yöntemlerle arasında pozitif bir korelasyon olduğu görülmüştür.
2. Kullanılan faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitinde meydana gelen değişim analizinde diğer yöntemler gibi kimyasal madde kullanılmaması ve okuma yapılması için eğitilmiş kişilere ihtiyaç duyulmaması açısından son derece kullanımı kolay ve anlaşılırdır. Ayrıca analiz sırasında beklemeden okuma yapılabilirdiği için zamandan da tasarruf sağlamaktadır.
3. Elde edilen aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında ise palm yağının zeytin yağı ve ayçiçek yağından yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması, palm yağının oksidasyona daha dayanıklı olduğunun bir göstergesidir. Bu durum da yağların stabilitesinin araştırılmasında reaksiyonun kinetiğinin ve aktivasyon enerjilerinin matematiksel olarak hesaplanmasında bir yöntem olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur.
4. Analizler sırasında faz duyar sensörün dış etkenlere oldukça duyarlı olduğu belirlenmiştir, bunun için cihazın kendine ait bir koruyucu oda içerisine yerleştirilerek bu etkenlerden uzaklaştırılması sonuçların güvenilirliğini arttıracaktır.
5. Faz duyar sensör ile ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı ile çalışılmıştır. Piyasadan elde edilecek diğer yağ çeşitleriyle (mısır, kanola, fındık, pamuk vb.)

analizlerin tekrarlanması elde edilen bu bilgilerin literatürle olan uyumluluğu tartışılmalıdır.

6. Yapılan cihazda kullanılan LIA ile 4 farklı dalga boyunda ve farklı frekans aralığında okuma yapmak mümkündür. Dalga boyları ve frekans aralığı değiştirilerek yeni çalışmaların yapılması bu sonuçların birbiriyle olan ilişkileri karşılaştırılmalıdır.
7. Yapılan TPM, faz duyar kapasitansmetre ile dielektrik sabitinde meydana gelen değişim, peroksit sayısı, serbest asitlik, p-Anisidin ve ransimat cihazıyla indüksiyon periyodunun belirlenmesi analizlerinin tümünde oksidasyona en dayanıklı yağın palm yağı daha sonra zeytin yağı ve ayçiçek yağının olduğuna karar verilmiştir.
8. Palm yağının dayanıklılığın sebebi içerisindeki yüksek oranda bulunan palmitik asit içeriğine ve E vitaminine bağlanmıştır. Ayrıca piyasadaki marketlerden temin edilen palm yağının içerisinde yapay antioksidanların da varlığı palm yağının stabilitesinin zeytin yağı ve ayçiçek yağından fazla olmasında önemli bir etkidir.
9. Yapılan tüm analizlerde sıcaklık ve sürenin artışına bağlı olarak kimyasal reaksiyon hızlarının ve tespit edilen oksidasyon ürünlerinin miktarlarının arttığı istatistiksel olarak belirlenmiştir. Bu da yağlarda oksidasyonun sıcaklık ve zamandan etkilendiğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKÇA

1. Anonim, Rosemary Extract, PLT Press, Winter, 263pp.
2. Salunkhe, D., et al., Sunflower World Oilseeds, PLT Press, London, 250pp.
3. Ramadan, M.F. and J.-T. Moersel, (2006). Screening of the antiradical action of vegetable oils. **Journal of Food Composition and Analysis**,19(8): p. 838-842.
4. Kayahan, M., (1986), Yağ kimyası. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim AŞ Yayınları, 325s.
5. Nawar, W.W., (1969). Thermal degradation of lipids. **Journal of agricultural and food chemistry**, 17(1): p. 18-21.
6. Frankel, E.N., Lipid Oxidation. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 463pp.
7. Adhvaryu, A., et al., (2000). Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Thermochimica Acta**, 364(1-2): p. 87-97.
8. Zambiazzi, R.C., et al., (2007). Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, 25(1).
9. Aluyor, E.O. and M. Ori-Jesu,2008. The use of antioxidants in vegetable oils–A review. **African Journal of Biotechnology**, 7(25).
10. Eganathan, P., et al., (2006). Oil analysis in seeds of *Salicornia brachiata*. **Industrial Crops and Products**, 23(2): p. 177-179.
11. Stuchlík, M. and S. Zak, (2002). Vegetable lipids as components of functional foods. **Biomedical papers-palacky university in olomouc**, 146(2): p. 3-10.
12. Tuberoso, C.I., et al., (2007). Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chemistry**, 103(4): p. 1494-1501.
13. Cert, A., W. Moreda, and M. Pérez-Camino, (2000). Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. **Journal of Chromatography A**, 881(1-2): p. 131-148.
14. Savaş, R., (2000), Ticaret ve Endüstri Bitkileri (Özel Tarla ZiraatıKardeş Matbaası, 187s.

15. Şenelt, S., Bozkurt, M., (1985). Biyolojik Değeri Yüksek Bir Yağ Olan Zeytinyağına Katılan Ayçiçek Yağının İnce Tabaka Kromatografisi İle Tespiti Üzerine Bir Çalışma. **Türk Hijyen Biyoloji Dergisi**, 42(1): s. 22
16. Baydar, H. and İ. Turgut, (1999). Yağlı tohumlu bitkilerde yağ asitleri kompozisyonunun bazı morfolojik ve fizyolojik özelliklere ve ekolojik bölgelere göre değişimi. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, 23(1): s. 81-86.
17. Moore, E. and E. McCreath, Margarine and cooking fats. Information Division, Unilever, England, 465pp.
18. Gustafson, E., (1978). Raw materials handling and controls. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 55 (11): p. 751-753.
19. Gümüşkesen, A. and F. Yemisçioglu, Bitkisel yağ teknolojisi, Asya Tip Press, İzmir, 258 s.
20. Tunalioglu, R. and P. Karahocagil, (2010), Türkiye I. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu Bildirileri.12-13, İzmir, 2010, 256.
21. Benavente-Garcia, O., et al., (2000). Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. **Food Chemistry**. 68(4): p. 457-462.
22. Bailey, A.E., (1945), Industrial oil and fat products. Interscience Publishers, Inc.; New York, 365pp.
23. Sherwin, E., (1978), Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 55(11): p. 809-814.
24. Dimitrios, B., (2006), Sources of natural phenolic antioxidants. **Trends in Food Science & Technology**, 17(9): p. 505-512.
25. Fang, Y., S. Yang, and G. Wu, 2002, Free radicals, antioxidants, and nutrition Nutrition 18. N.
26. Labuza, T.P. and L. Dugan Jr, (1971), Kinetics of lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, 2(3): p. 355-405.
27. Melton, S., et al., (1994), Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. **Journal of the American oil chemists' society**, 71(12): p. 1301-1308pp.
28. Fritsch, C., (1981), Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 58(3): p. 272-274.

29. White, P.J., (1991), Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. **Food technology** (USA), **58**(7): p. 252-264.
30. Stevenson, S., M. Vaisey-Genser, and N. Eskin, 1984, Quality control in the use of deep frying oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, **61**(6): p. 1102-1108.
31. Wilbey, R.A., (1997), Estimating shelf-life. **International journal of dairy technology**, **50**(2): p. 64-67.
32. Taoukis, P.S., T.P. Labuza, and I.S. Saguy, (1997), Food Engineering Practice, 9 Kinetics of Food Deterioration and Shelf-Life Prediction. CRC Press, New York, 698pp.
33. Singh, R., (1994), Scientific principles of shelf life evaluation, in Shelf life evaluation of foods. Springer, Boston, 326pp.
34. Kwolek, W. and G. Bookwalter, (1971), Predicting storage stability from time-temperature data. **Food Technology**, **25**(10): p. 51.
35. Gómez-Alonso, S., et al., (2004), Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25–75° C). **European Journal of Lipid Science and Technology**, **106**(6): p. 369-375.
36. Gómez-Alonso, S., M. Salvador, and G. Fregapane, (2004), Evolution of the oxidation process in olive oil triacylglycerol under accelerated storage conditions (40–60 C). **Journal of the American oil chemists' society**, **81**(2): p. 177-184.
37. Labuza, T.P., 1984, Application of chemical kinetics to deterioration of foods., ACS Publications, New York, 457pp.
38. Korkut, A.Y., A. Kop, and P. Demir, (2007), Balık yemlerinde kullanılan balık yağı ve özellikleri. **Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi**, **24**(1-2): p. 195-199.
39. Yousfi, K., R.M. Cert, and J.M. García, (2006), Changes in quality and phenolic compounds of virgin olive oils during objectively described fruit maturation. **European Food Research and Technology**, **223**(1): p. 117-124.
40. Akçar, H.H., (2009), Çeşnili Zeytinyağlarının Oksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi., Ege Üniversitesi FBE, Yüksek lisans tezi, İzmir, 203s.

41. Kiritsakis, A., A. Kanavouras, and K. Kiritsakis,(2002), Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, **104**(9-10): p. 628-638.
42. Ohno, Y., 2005, Stability of edible oils containing triacylglycerol and diacylglycerol in the presence of tocopherol and/or vitamin C. **Journal of Oleo Science**, **54**(4): p. 241-249.
43. Stevenson, S.G., M. Vaisey-Genser, and N.A.M. Eskin, (1984), Quality control in the use of deep frying oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, **61**(6): p. 1102-1108.
44. Bilgin, S., M.E., Erdem, H.A., Duyar, (2006), Pişmiş ve çiğ olarak buzdolabı sıcaklığında muhafaza edilen kahverengi karides'in (*Crangon crangon*), kimyasal kalite değişimleri.**Fırat üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, **18**(2),171-179s.
45. Sciancalepore, V., G. De Stefano, and P. Piacquadio, (2000) Effects of the cold percolation system on the quality of virgin olive oil. **European journal of lipid science and technology**, **102**(11): p. 680-683.
46. Smith, L.M., et al., (1986), Changes in physical and chemical properties of shortenings used for commercial deep-fat frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **63**(8): p. 1017.
47. Velasco, J. and C. Dobarganes, (2002), Oxidative stability of virgin olive oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, **104**(9-10): p. 661-676.
48. Mateos, R., et al., (2006), Relationship of Rancimat method values at varying temperatures for virgin olive oils. **European Food Research and Technology**, **223**(2): p. 246-252.
49. Kiriş, B., (2008), Oleik Asidin Dimerizasyonu ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD, Yüksek lisans tezi, İstanbul,106s.
50. Solak, R., (2015), Rafine fındık Yağının Termal Oksidasyon Kinetiğinin Belirlenmesi Abant İzzet Baysal Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD. Yüksek lisans tezi, Bolu, 156s.

51. Düzakar, H., (1995), Bitkisel Sıvı Yağların Termik Oksidasyon Kinetiğinin Matematiksel Modellenmesi, Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD, Yüksek lisans Tezi , İzmir, 98s.
52. Kaya, S., E. Bakkalbaş, and İ. Cavidoğlu, (2017), Fındık, Zeytin ve Pamuk Yağlarında Peroksit Oluşum Kinetiği. **Akademik Gıda**, **15**(1): p. 36-42.
53. Şimşek, A., ve O., Serindağ, (2008), Kızartma Yağlarının Kararlılığı ve Termal Yöntemler İle Kalitesinin Belirlenmesi. **Çankırı Üniversitesi FBE Dergisi**, **19**(1), 30s.
54. Ulusoy, B.Ö., (2002), Kanola Yağında Derin Kızartma Sırasında Meydana Gelen Değişimler ile Eklenen Alfa-Tokoferol Ve Askorbil Palmitatın Kanola Yağının Termik Oksidasyonuna Antioksidatif Etkileri, Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD, Yüksek lisans tezi, Ankara, 110s.
55. Jung, M.Y., et al., (1997), Pyrazine contents and oxidative stabilities of roasted soybean oils. **Food chemistry**, **60**(1): p. 95-102.
56. Gutiérrez, F., M.J. Villafranca, and J.M. Castellano, (2002), Changes in the main components and quality indices of virgin olive oil during oxidation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **79**(7): p. 669-676.
57. Hasenhuettl, G.L. and P.J. Wan, (1992), Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists Society**, **69**(6): p. 525-527.
58. Iqbal, S. and M.I. Bhanger, (2007), Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. **Food Chemistry**, **100**(1): p. 246-254.
59. Ceballos, C., et al., (2003), Chromatic evolution of virgin olive oils submitted to an accelerated oxidation test. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. **80**(3): p. 257-262.
60. Kowalski, B. and B. Kot, (1989), Thermoanalytical investigations of edible oils and fats. Part II Kinetics of thermo-oxidative decomposition of soybean and sunflower oils. **Acta Alimentaria Polonica**, **1**(15), 39-45pp.
61. Koyuncu, G., (2013), Rafine Fındık Yağının Kızartma Performansının Belirlenmesi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD, Yüksek lisans Tezi, Samsun, 101s.

62. Cuesta, C. and F.J. Sánchez-Muniz, 1998, Quality control during repeated fryings. **Grasasy Aceites**, **49**(3-4): p. 310-318.
63. Naz, S., et al., (2005), Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. **Food Research International**, **38**(2): p. 127-134.
64. Augustin, M.A., T. Asap, and L.K. Heng, (1987), Relationships between measurements of fat deterioration during heating and frying in RBD olein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **64** (12): p. 1670-1675.
65. Paradis, A.J. and W.W. Nawar, (1981), Evaluation of new methods for the assessment of used frying oils. **Journal of Food Science**, **46**(2): p. 449-451.
66. Farhoosh, R., R. Esmaeilzadeh Kenari, and H. Poorazrang, 2009, Frying stability of canola oil blended with palm olein, olive, and corn oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **86**(1): p. 71-76.
67. Mba, O.I., M.J. Dumont, and M. Ngadi, (2016), Deterioration Kinetics of Crude Palm Oil, Canola Oil and Blend During Repeated Deep-Fat Frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **93**(9): p. 1243-1253.
68. IUPAC, (1992), Standard methods for the analysis of oils fats and derivatives. Pergamon Press: Oxford
69. AOAC, 2000, Official Methods of Analysis Chemists. Washington.
70. Giritlioğlu, S., (2007), Faz Duyar Kapasitansmetre İle Toz Şekerde Nem Tayini, Erciyes Üniversitesi Kimya ABD, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 106s.
71. Al-Kahtani, H.A., (1991), Survey of quality of used frying oils from restaurants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, **68**(11): p. 857-862.
72. IUPAC, A., (1979), Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, Pergamon Press: Great Britain.
73. Labrinea, E.P., N.S. Thomaidis, and C.A. Georgiou, 2001, Direct olive oil anisidine value determination by flow injection. **Analytica Chimica Acta**, **448**(1-2): p. 201-206.
74. Pilling, M.J., Sakins, P.W, 2009, Reaction Kinetics, Oxford University Press, 216pp.
75. Cemeroğlu, B., (2015), Reaksiyon Kinetiği (Gıdaların Bozulma Kinetiği). Ankara Bizim Grup Yayınevi, 321s.

76. Anonymus, (2005), Zeytinyağı ve Prina Yağı Sempozyum ve Sergisi, Bildiriler, Kimya Mühendisleri Odası, İzmir,2005, 435 s.
77. Çanakçı, M., (2008), Kullanılmış kızartmalık yağlarla ilgili dünyadaki uygulamalar. (<http://www.albiyobir.org.tr/e08-1501-sempozyum/m-canakci.pdf>),(erişim tarihi Ekim 2018)
78. Man, Y.B.C. and W.R.W. Hussin, (1998), Comparison of the frying performance of refined, bleached and deodorized palm olein and coconut oil. **Journal of Food Lipids**, 5(3): p. 197-210.
79. Man, Y.B.C. and I. Jaswir, (2000), Effect of rosemary and sage extracts on frying performance of refined, bleached and deodorized (RBD) palm olein during deep-fat frying. **Food Chemistry**, 69(3): p. 301-307.
80. Maskan, M. and H.İ. Bağcı, (2003), The recovery of used sunflower seed oil utilized in repeated deep-fat frying process. **European Food Research and Technology**, 218(1): p. 26-31.
81. Mba, O.I., M.-J. Dumont, and M. Ngadi, (2015), Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry–A review. **Food bioscience**,. (10): p. 26-41.
82. Melton, S.L., et al., (1994), Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. **Journal of the American oil chemists' society**, 71(12): p. 1301-1308.
83. Tyagi, V.K. and A.K. Vasishtha, (1996), Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. **Journal of the American oil chemists' society**, 73(4): p. 499-506.
84. Man, Y.B.C. and C.P. Tan, (1999), Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in refined, bleached, and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 76(3): p. 331.
85. Miyagawa, K., K. Hirai, and R. Takezoe, (1991), Tocopherol and fluorescence levels in deep-frying oil and their measurement for oil assessment. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 68(3): p. 163-166.
86. Subramanian, R., et al., (2000), Membrane processing of used frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 77(3): p. 323.

87. Gray, J.I., (1978), Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 55(6): p. 539-546.
88. Paulose, M.M. and S.S. Chang, (1973), Chemical reactions involved in deep fat frying of foods: VI. Characterization of nonvolatile decomposition products of trilinolein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 50(5): p. 147-154.
89. Du Plessis, L.M., et al., (1981), Evaluation of peanut and cottonseed oils for deep frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 58(5): p. 575-578.
90. Sakata, M., Y. Takahashi, and M. Sonehara, (1985), Quality of fried foods with palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1985. 62(2): p. 449-454.
91. Tekelioğlu, I., B. Özçelik, and A., Karaali, (2008), Kızartma işleminin sağlık üzerindeki etkileri ve ilgili yasal düzenlemeler, **Gıda Derneği**, 19(2), 45-51s.
92. Almeida, D.T.d., et al., (2013), A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil, 250pp.
93. Berger, K.G., (2005), The use of palm oil in frying. Malasian Palm Oil Promotion Council-MPOPC. Colombia, 125pp.
94. Casal, S., et al., (2010), Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and chemical toxicology**,. 48(10): p. 2972-2979.
95. Tarmizi, A.H.A., K. Niranjana, and M. Gordon, (2013), Physico-chemical changes occurring in oil when atmospheric frying is combined with post-frying vacuum application. **Food chemistry**, 136(2): p. 902-908.
96. Djabatna, T., and E., Noor, (2017), An identification and characterization of biodiesel fatty acid based by using dielectric sensor. **Earth and Environmental Science**.21 (3), 36-45pp.
97. Khamil, K.N.K. and M. Mood, (2017), Dielectric Sensing (Capacitive) On Cooking Oil's TPC Level. Journal of Telecommunication, **Electronic and Computer Engineering (JTEC)**,. 9(3): p. 27-32.
98. Stevan, S.L., et al., (2015), Sensor and methodology for dielectric analysis of vegetal oils submitted to thermal stress. **Sensors**, 15(10): p. 26457-26477.
99. Chong, C.L., (2012), Measurement and maintenance of palm oil quality, in Palm Oil., Elsevier. p. 431-470.

100. Läubli, M.W. and P.A. Bruttel, (1986), Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**,
101. Adhvaryu, A., et al., (2000), Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Thermochimica Acta**, **364**(1-2): p. 87-97.
102. Kaya, S., (2008), Fındık ve Zeytin Yağlarının Oksidatif Stabilitelerinin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Van, 54s
103. Souza, A., et al., (2004), A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, **21**(2): p. 265-273.

EKLER

EK-1 Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı için yapılan TPM, faz duyar sensör ile dilelektirik sabitinde meydana gelen değişim, peroksit analizi, serbest yağ asitliği, p-Anisidin ve totox analizlerinin elde edilen sayısal sonuçları

Ayçiçek yağı için termal oksidasyon süresi boyunca serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden)

Zaman (saat)	Ayçiçek Yağı Serbest Yağ Asidi Değerleri (% oleik asit)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	0,14± 0,00 Dk	0,14± 0,00 Dk	0,14± 0,05 Dk	0,13± 0,06 Dk
1	0,18± 0,02 Dj	0,28± 0,03 Bj	0,31± 0,00 Aj	0,24± 0,02 Cj
2	0,21± 0,01 Di	0,31± 0,02 Bi	0,33± 0,04 Ai	0,26± 0,08 Ai
3	0,23± 0,01 Dh	0,31± 0,01 Ch	0,33± 0,08 Bh	0,33± 0,01 Bh
4	0,29± 0,04 Dg	0,36± 0,04 Cg	0,39± 0,07 Af	0,38± 0,02 Ag
5	0,31± 0,02 Df	0,39± 0,01 Cf	0,39± 0,04 Be	0,38± 0,00 Bf
6	0,33± 0,02 De	0,39± 0,05 Ce	0,42± 0,05 Ad	0,41± 0,05 Ae
7	0,38± 0,05 Dd	0,41± 0,08 Cd	0,44± 0,07 Bb	0,44± 0,02 Ad
8	0,4± 0,003 Dc	0,45± 0,00 Cc	0,46± 0,06 Ba	0,53± 0,04 Ac
9	0,46± 0,05 Bb	0,45± 0,02 Cb	0,42± 0,03 Dc	0,61± 0,02 Ab
10	0,48± 0,04 Ba	0,47± 0,06 Ca	0,36± 0,05 Dg	0,65± 0,04 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Zeytin yağı için termal oksidasyon süresi boyunca serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden)

Zaman (saat)	Zeytin Yağı Serbest Yağ Asidi Değerleri (% oleik asit)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	0,14± 0,07 Dk	0,14± 0,00 Dk	0,14± 0,05 Dk	0,13± 0,06 Dk
1	0,16± 0,01 Dj	0,22± 0,03 Cj	0,28± 0,02 Bj	0,3± 0,01 Aj
2	0,2 ± 0,03 Di	0,25± 0,06 Ci	0,31± 0,06 Bi	0,32± 0,02 Ai
3	0,22± 0,02 Dh	0,28± 0,05 Ch	0,34± 0,08 Bh	0,37± 0,03 Ah
4	0,22± 0,04 Dg	0,34± 0,02 Cg	0,38± 0,07 Bg	0,39± 0,04 Ag
5	0,24± 0,05 Df	0,41± 0,06 Cf	0,56± 0,09 Af	0,45± 0,00 Bf
6	0,25± 0,06 De	0,42± 0,05 Ce	0,61± 0,03 Ae	0,55± 0,06 Be
7	0,25± 0,02 Dd	0,45± 0,07 Cd	0,67± 0,04 Bd	0,72± 0,06 Ad
8	0,26± 0,04 Dc	0,56± 0,07 Cc	0,76± 0,07 Bc	0,84± 0,02 Ac
9	0,28± 0,02 Db	0,64± 0,05 Cb	0,84± 0,02 Bb	1,01± 0,08 Ab
10	0,36± 0,08 Da	0,67± 0,00 Ca	0,95± 0,07 Ba	1,11± 0,06 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Palm yağı için termal oksidasyon süresi boyunca serbest yağ asitliğinde meydana gelen değişim (% oleik asit cinsinden)

Zaman (saat)	Palm Yağı Serbest Yağ Asidi Değerleri (% oleik asit)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	0,05± 0,01 Dk	0,05± 0,01 Dk	0,05± 0,00 Dk	0,05± 0,02 Dk
1	0,08± 0,02 Aj	0,08± 0,01 Bj	0,08± 0,00 Cj	0,16± 0,00 Aj
2	0,08±0,05 Di	0,08± 0,02 Ci	0,08± 0,01 Bi	0,22± 0,06 Ai
3	0,11± 0,00 Ch	0,08± 0,04 Dh	0,11± 0,02 Bh	0,23± 0,04 Ah
4	0,13± 0,03 Bg	0,11± 0,00 Dg	0,11± 0,03 Cg	0,31± 0,05 Ag
5	0,13± 0,00 Bf	0,11± 0,02 Df	0,11± 0,06 Cf	0,37± 0,05 Af
6	0,14± 0,03 Be	0,11± 0,01 De	0,11± 0,05 Ce	0,44± 0,00 Ae
7	0,14± 0,01 Bd	0,11± 0,04 Dd	0,11± 0,02 Cd	0,61± 0,06 Ad
8	0,15± 0,02 Bc	0,11± 0,00 Dc	0,11± 0,02 Cc	0,79 ±0,00 Ac
9	0,17± 0,01 Bb	0,11± 0,03 Db	0,11± 0,02 Cb	0,90± 0,03 Ab
10	0,18±0,01 Ba	0,14± 0,01 Da	0,14± 0,02 Ca	1,04± 0,00 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Termal oksidasyon süresince Ayçiçek yağının 120, 140, 160 ve 180°C’de ki peroksit sayısındaki değişim (meqg O₂/kg cinsinden)

Zaman (saat)	Ayçiçek yağı Peroksit Değerleri (meqg O ₂ /kg)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	17,34± 0,22 Dk	17,34± 0,23 Dk	17,34± 0,02 Dk	17,34± 0,25 Dk
1	20,81± 0,35 Dj	39,421± 0,35Ci	41,08± 0,21 Bj	47,43± 0,00 Ai
2	30,98± 0,00 Di	47,00± 0,01 Bh	49,40± 0,78 Ch	50,69±0,02 Ag
3	41,65± 0,02 Dh	64,53± 0,25 Bb	66,15± 0,05 Aa	60,34± 0,22 Ce
4	60,76± 0,36 Dg	65,00± 0,07 Aa	63,79± 0,04 Cb	64,73± 0,33 Bc
5	71,00± 0,08 Af	59,74± 0,00 Bc	55,34± 0,32 Dc	78,88± 0,25 Cb
6	88,51± 0,58 Ae	48,69± 0,01 Df	51,79± 0,58 Cd	84,61± 0,58 Ba
7	95,67± 0,47 Ad	50,72± 0,41 Dd	50,76± 0,14 Ce	62,83± 0,47 Bd
8	149,20± 0,00 Ac	49,18± 0,36 De	49,91± 0,00 Cf	55,61± 0,14 Bf
9	159,00± 0,03 Ab	47,57± 0,25 Dg	49,82± 0,03 Bg	49,16± 0,74 Ch
10	170,17± 0,00 Aa	37,99± 0,14 Dj	44,63±0,05 Ci	44,63± 0,26 Bj

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Termal oksidasyon süresince Zeytin yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki peroksit sayısındaki değişim (meq g O₂/kg cinsinden)

Zaman (saat)	Zeytin yağı Peroksit Değerleri (meqg O ₂ /kg)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	6,28± 0,01 Dk	6,44± 0,01 Dk	6,44± 0,36 Dk	5,95± 0,03 Ck
1	8,41± 0,03 Dj	42,18± 0,02 Aj	38,93± 0,02 Bi	34,77± 0,05 Cg
2	9,63± 0,36 Di	44,93± 0,00 Bi	44,93± 0,28 Ag	41,33± 0,05 Cd
3	10,15± 0,00 Dh	53,94±0,25 Ah	47,59± 0,00 Bf	42,22± 0,36 Cc
4	11,96± 0,05 Dg	68,28± 0,36 Ag	52,02± 0,74 Be	50,27±0,89 Ca
5	14,49± 0,36 Df	74,94± 0,25 Af	70,46± 0,63 Ba	48,70± 1,25 Cb
6	21,05± 0,07 De	77,82± 0,85 Ae	60,59± 0,04 Bb	38,27± 0,74 Ce
7	26,99± 0,31 Dd	96,39± 0,32 Ac	59,76± 1,05 Bc	35,34± 0,25 Cf
8	27,22± 0,58 Dc	106,92± 0,03 Aa	53,78± 0,36 Bd	27,86± 0,01 Ch
9	58,09± 0,14 Bb	101,17±0,25 Ab	39,16± 0,56 Ch	26,11± 0,69 Di
10	70,66± 0,85 Ba	95,48± 0,96 Ad	36,28± 0,48 Cj	23,55± 0,00 Dj

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Termal oksidasyon süresince Palm yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki peroksit sayısındaki değişim (meq g O₂/kg cinsinden)

Zaman (saat)	Palm yağı Peroksit Değerleri (meqg O ₂ /kg)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	1,86± 0,02 Dk	1,86± 0,02 Dk	1,86± 0,89 Dk	1,86± 0,06 Dk
1	5,00± 0,03 Bd	2,57± 0,35 Dj	3,06± 0,89 Cj	6,13± 0,86 Aj
2	6,58± 0,08 Ab	2,96± 0,96 Di	2,96± 0,00 Ci	6,50± 0,69 Bi
3	6,38± 0,96 Bc	3,23± 0,38 Dh	3,71± 0,06 Ch	10,53± 0,87 Ah
4	7,73± 0,85 Ba	3,32± 0,00 Dg	4,32± 0,89 Cg	12,33± 0,98 Ag
5	4,96± 0,12 Ce	3,33± 0,05 Df	5,62± 0,04 Bf	13,17± 0,45 Af
6	4,90± 0,32 Cf	3,67± 0,96 De	6,74± 0,86 Be	13,47± 0,85 Ae
7	4,69± 0,36 Cg	4,37± 0,25 Dd	8,74± 0,89 Bd	14,37± 0,12 Ad
8	4,40± 0,85 Dh	4,66± 0,08 Cc	12,52± 0,23 Bc	15,03± 0,48 Ac
9	4,34± 0,06 Di	4,93± 0,96 Cb	16,43± 0,69 Bb	16,43± 0,36 Ab
10	3,88± 0,36 Dj	5,19± 0,85 Ca	17,10± 1,25 Ba	17,50± 0,89 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Ayçiçek yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca toplam polar madde içeriğinde meydana gelen değişim (% TPM cinsinden)

Zaman (saat)	Ayçiçek yağı TPM Değerleri (%)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
1	6 ±0,00 Dj	7,5 ±0,00 Cj	7,5 ±0,00 Bj	8 ±0,00 Aj
2	6,5 ±0,00 Di	9,5 ±0,00 Ai	9 ±0,00 Ci	10,5 ±0,00 Bi
3	6,5 ±0,00 Dh	10,5 ±0,00 Ch	11 ±0,00 Bh	13,5 ±0,00 Ah
4	7,5 ±0,00 Dg	12,5 ±0,00 Cg	13 ±0,00 Bg	16 ±0,00 Ag
5	8 ±0,00 Df	14 ±0,00 Cf	16 ±0,00 Bf	19,5 ±0,00 Af
6	10 ±0,00 De	16 ±0,00 Ce	20±0,00 Be	21,5 ±0,00 Ae
7	11±0,00 Dd	18,5 ±0,00 Cd	22±0,00Bd	23,5 ±0,00 Ad
8	11,5 ±0,00 Dc	20,5 ±0,00 Cc	24,5 ±0,00 Bc	25 ±0,00 Ac
9	12 ±0,00 Db	22 ±0,00 Cb	27 ±0,00 Bb	27,5 ±0,00 Ab
10	14,5 ±0,00 Da	24±0,00 Ca	29,5 ±0,00 Ba	31,5 ±0,00 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Zeytin yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca toplam polar madde içeriğinde meydana gelen değişim (% TPM cinsinden)

zaman (saat)	Zeytin yağı TPM Değerleri (%)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
1	3 ±0,00 Dj	3,5 ±0,00 Cj	4 ±0,00 Bj	4 ±0,00 Aj
2	3,5 ±0,00 Di	3,5 ±0,00 Ci	6 ±0,00 Bi	6,5 ±0,00 Ai
3	3,5 ±0,00 Dh	5 ±0,00 Ch	7,5 ±0,00 Bh	8 ±0,00 Ah
4	3,5 ±0,00 Dg	6,5 ±0,00 Cg	10,5 ±0,00 Ag	10 ±0,00 Bg
5	4 ±0,00 Df	7,5 ±0,00 Cf	12,5 ±0,00 Bf	12,5 ±0,00 Af
6	4 ±0,00 De	9,5 ±0,00 Ce	14,5 ±0,00 Be	15,5 ±0,00 Ae
7	4 ±0,00 Dd	11,5 ±0,00 Cd	17,5 ±0,00 Bd	18 ±0,00 Ad
8	4,5 ±0,00 Dc	13 ±0,00 Cc	19,5 ±0,00 Bc	20,5 ±0,00 Ac
9	5±0,00 Db	15 ±0,00 Cb	21 ±0,00 Bb	23,5 ±0,00 Ab
10	7 ±0,00 Da	16,5 ±0,00 Ca	22 ±0,00 Ba	25±0,00 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Palm yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca toplam polar madde içeriğinde meydana gelen değişim (% TPM cinsinden)

Zaman (saat)	Palm yağı TPM Değerleri (%)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
1	6 ±0,00 Ah	5,5 ±0,00 Ch	5,5 ±0,00 Bf	4,5 ±0,00 Dj
2	6 ±0,00 Ag	5,5±0,00 Cg	5,5 ±0,00 Be	4,5 ±0,00 Di
3	6,5±0,00 Ac	5 ±0,00 Dj	5 ±0,00 Ci	5 ±0,00 Bh
4	6 ±0,00 Bf	5,5 ±0,00 Cf	5 ±0,00 Dj	6 ±0,00 Ag
5	5,5 ±0,00 Dj	5,5 ±0,00 Ce	5,5 ±0,00 Bd	6 ±0,00 Af
6	5,5±0,00 Ci	5,5 ±0,00 Bd	5 ±0,00 Dh	7 ±0,00 Ae
7	6±0,00 Be	5,5 ±0,00 Cc	5 ±0,00 Dg	7,5 ±0,00 Ad
8	6±0,00 Cd	5±0,00 Di	6 ±0,00 Bc	8 ±0,00 Ac
9	6,5±0,00 Cb	5,5±0,00 Db	6,5 ±0,00 Bb	8 ±0,00 Ab
10	6,5±0,00 Ca	6±0,00 Da	7 ±0,00 Ba	9 ±0,00 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Ayçiçek yağının 120, 140, 160 ve 180°C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca faz duyar kapasitif metodla dielektirik sabitindeki meydana gelen değişim(V)

Zaman (saat)	Ayçiçek yağı LIA Değerleri (V)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
1	0,65 ±0,00 Bj	0,68 ±0,00 Aj	0,61 ±0,00 Cj	0,6 ±0,00 Dj
2	0,82 ±0,00 Ai	0,76 ±0,00 Bi	0,72 ±0,00 Ci	0,96 ±0,00 Di
3	0,86 ±0,00 Dh	0,87 ±0,00 Ch	1,12 ±0,00 Bh	3,7 ±0,00 Ah
4	0,92 ±0,00 Dg	1,57 ±0,00 Cg	1,72 ±0,00 Bg	3,72 ±0,00 Ag
5	0,97 ±0,00 Df	2,03 ±0,00 Cf	2,65 ±0,00 Bf	5,5 ±0,00 Af
6	1,1 ±0,00 De	2,6 ±0,00 Ce	3,13 ±0,00 Be	6,06 ±0,00 Ae
7	1,42 ±0,00 Dd	3,37 ±0,00 Cd	5,6 ±0,00 Bd	6,6 ±0,00 Ad
8	1,75 ±0,00 Dc	4,07 ±0,00 Cc	6,29 ±0,00 Bc	7,05 ±0,00 Ac
9	1,82 ±0,00 Db	4,54 ±0,00 Cb	7,2 ±0,00 Bb	7,35 ±0,00 Ab
10	2,36 ±0,00 Da	5,28 ±0,00 Ca	7,51 ±0,00 Ba	8,26 ±0,00 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Zeytin yağının 120, 140, 160 ve 180°C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca faz duyar kapasitif metodla dielektirik sabitindeki meydana gelen değişim(V)

Zaman (saat)	Zeytin yağı LIA Değerleri (V)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
1	0,25 ±0,00 Dj	0,36 ±0,00 Bj	0,28 ±0,00 Cj	1,62 ±0,00 Aj
2	0,27 ±0,00 Di	0,56 ±0,00 Ci	1,3 ±0,00 Bi	2,05 ±0,00 Ai
3	0,28 ±0,00 Dh	0,62 ±0,00 Ch	2,36 ±0,00 Bh	2,9 ±0,00 Ah
4	0,3 ±0,00 Dg	0,9 ±0,00 Cg	3,26 ±0,00 Bg	3,98 ±0,00 Ag
5	0,32 ±0,00 Df	2,11 ±0,00 Cf	4,43 ±0,00 Bf	4,53 ±0,00 Af
6	0,38 ±0,00 De	2,72 ±0,00 Ce	5,05 ±0,00 Ae	4,97 ±0,00 Be
7	0,62 ±0,00 Dd	3,05 ±0,00 Cd	6,14 ±0,00 Ad	5,35 ±0,00 Bd
8	0,71 ±0,00 Dc	4,26 ±0,00 Cc	7,3 ±0,00 Ac	6,01 ±0,00 Bc
9	1,27 ±0,00 Db	4,97 ±0,00 Cb	7,96 ±0,00 Ab	6,87 ±0,00 Bb
10	3,83 ±0,00 Da	5,7 ±0,00 Ca	8,69 ±0,00 Aa	7,24 ±0,00 Ba

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Palm yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca faz duyar kapasitif metodla dielektirik sabitindeki meydana gelen değişim (V)

Zaman (saat)	Palm yağı LIA Değerleri (V)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
1	0,7 ±0,00 Dj	2,28 ±0,00 Aj	0,76 ±0,00 Cj	2,1 ±0,00 Bj
2	0,71 ±0,00 Di	2,38 ±0,00 Bi	0,77 ±0,00 Ci	2,38 ±0,00 Ai
3	0,75 ±0,00 Dh	2,44 ±0,00 Bh	0,77±0,00 Ch	3,8 ±0,00 Af
4	0,65 ±0,00 Dg	2,7 ±0,00 Bf	0,9 ±0,00 Cd	3,56 ±0,00 Ag
5	0,69 ±0,00 Df	2,6 ±0,00 Bg	0,83 ±0,00 Cf	3,5 ±0,00 Ah
6	0,7 ±0,00 De	2,72 ±0,00 Be	0,87 ±0,00 Ce	3,86 ±0,00 Ae
7	0,7 ±0,00 Dd	3,53±0,00 Bc	0,79 ±0,00 Cg	4,5 ±0,00 Ad
8	0,72 ±0,00 Dc	3,33 ±0,00 Bd	1,2 ±0,00 Cc	5,2 ±0,00 Ac
9	0,81 ±0,00 Db	3,8 ±0,00 Bb	1,35 ±0,00 Cb	5,28 ±0,00 Ab
10	0,86 ±0,00 Da	4,2 ±0,00 Ba	1,89 ±0,00 Ca	6 ±0,00 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Ayçiçek yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ)

Zaman (saat)	Ayçiçek yağı P-Anisidin Değerleri (abs/g yağ)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	6,26± 0,00 Dk	6,74± 0,32 Ck	6,74± 0,36 Bk	6,74± 0,86 Ak
1	6,85± 0,36 Dj	8,06± 0,69 Cj	21,12± 0,58 Bj	37,73± 0,00 Aj
2	6,99± 0,85 Di	15,75±0,21 Ci	30,73± 1,23 Bi	44,47± 0,86 Ai
3	7,99± 0,36 Dh	25,38± 0,58 Ch	57,89±1,02 Bh	111,84± 0,23 Ah
4	8,58± 0,86 Dg	40,76± 0,03 Cg	76,40± 0,02 Bg	146,77± 0,36 Ag
5	8,65± 0,98 Df	84,65± 0,36 Cf	85,60± 0,02 Bf	166,26± 0,85 Af
6	9,54± 0,86 De	77,65± 0,36 Ce	125,70± 0,05 Be	172,28± 0,74 Ae
7	25,18± 0,78 Dd	93,48± 0,08 Cd	159,50± 0,58 Bd	208,03± 0,14 Ad
8	26,76± 0,09 Dc	116,16±0,03 Cc	197,07± 0,23 Bc	212,14± 0,14 Ac
9	30,25± 1,32 Db	123,46± 0,32 Cb	223,13± 0,06 Ab	219,55± 0,75 Bb
10	66,33± 0,45 Da	151,88± 0,02 Ca	213,18± 0,36 Ba	222,24± 0,47 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Zeytin yağının 120, 140, 160 ve 180 °C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ)

Zaman (saat)	Zeytin yağı p-Anisidin Değerleri (abs/g yağ)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	0,47± 0,36 Dk	0,47± 0,02 Dk	0,47± 0,36 Bk	0,47± 0,03 Ak
1	1,91± 0,75 Dj	5,84± 0,00 Cj	14,73± 0,21Aj	18,36± 0,02 Bj
2	2,37± 0,14 Di	8,89± 0,36 Ci	46,18± 0,14 Ai	28,10±0,25 Bi
3	3,31± 0,74 Dh	24,74± 0,25 Ch	69,74± 0,85Ah	50,18± 0,14 Bh
4	3,49± 0,01 Dg	45,49± 0,21 Cg	79,78± 0,36 Ag	71,61± 0,75 Bg
5	3,96± 0,36 Df	66,18± 0,01 Cf	114,21±0,25 Af	76,12± 1,25 Bf
6	4,01± 0,21 De	77,358± 0,36 Ce	123,61± 0,89 Ae	87,51±0,36 Be
7	4,70± 1,45 Dd	100,16± 0,47 Cd	136,25± 0,36 Bc	105,65± 0,25 Bd
8	6,20± 0,23 Dc	103,08± 0,58 Cc	134,10± 0,45 Ad	129,75± 0,47 Ac
9	12,36± 0,85 Db	129,16± 0,35 Cb	139,33± 0,58 Bb	144,38± 0,23 Ab
10	19,73± 0,74 Da	144,13± 0,75 Ca	149,32± 0,21 Ba	175,08± 0,36 Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05)

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05)

Palm yağının 120-140-160 ve 180 °C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca p-Anisidin miktarında meydana gelen değişim (abs/g yağ)

Zaman (saat)	Palm yağı P-Anisidin Değerleri (abs/g yağ)			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	8,02± 0,03 Dk	8,01± 0,23 Dk	8,02± 0,03 Dk	8,02± 0,36 Ak
1	9,24± 0,36 Bi	8,66± 0,36 Cj	8,29± 0,36 Dj	14,19± 0,03 Aj
2	8,82 ±0,96 Dj	8,87± 0,58 Ci	8,94± 0,25 Bi	20,33± 0,25 Ai
3	10,16± 0,85 Bh	9,49± 0,36 Dh	9,95±0,86 Ch	24,28± 0,21 Ah
4	10,97± 0,32 Df	11,09± 0,85 Bg	11,03± 0,02 Cg	32,90± 0,58 Ag
5	10,56± 0,56 De	11,19± 0,14 Cf	12,17± 0,36 Bf	34,24±0,25 Af
6	11,79± 0,36 Dc	12,06± 0,21 Ce	14,62± 0,68 Be	38,90±0,58 Ae
7	11,74± 0,21 Dd	12,44± 0,00 Cd	15,69± 0,75 Bd	44,34± 0,86 Ad
8	11,94± 0,23 Db	12,64± 0,03 Cc	17,66± 0,24 Bc	49,98± 0,98 Ac
9	11,55± 0,14 De	13,67± 0,14 Cb	21,55± 0,86 Bb	58,30± 0,47 Ab
10	12,43± 0,14 Da	15,36± 0,47 Ca	23,52± 0,41Ba	59,23± 0,85Aa

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Ayçiçek yağının 120, 140, 160 ve 180°C’de ki termal oksidasyon süresi boyunca totox değerleri

zaman (saat)	Ayçiçek yağı TOTOX Değerleri			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	40,93 ±0,00 Dk	41,41 ±0,00 Dk	41,41 ±0,00 Dk	41,41 ±0,00 Dk
1	48,47 ±0,00 Dj	86,9 ±0,00 Cj	103,27 ±0,00 Bj	132,58 ±0,00 Aj
2	68,94 ±0,00 Di	109,75 ±0,00 Bi	129,52 ±0,00 Ci	145,85 ±0,00 Ai
3	91,28 ±0,00 Dh	154,44 ±0,00 Ch	190,19 ±0,00 Bh	232,52 ±0,00 Ah
4	130,14 ±0,00 Dg	170,76 ±0,00 Cg	203,97 ±0,00 Bg	276,23 ±0,00 Ag
5	150,65 ±0,00 Df	204,12 ±0,00 Bd	196,29 ±0,00 Cf	324,02 ±0,00 Ac
6	186,56 ±0,00 Ce	175,03 ±0,00 Df	229,28 ±0,00 Be	341,5 ±0,00 Aa
7	216,51±0,00 Cd	194,92 ±0,00 De	261,02 ±0,00 Bd	333,7 ±0,00 Ab
8	325,17 ±0,00 Ac	214,51 ±0,00 Dc	296,89 ±0,00 Cc	323,36 ±0,00 Bd
9	348,26 ±0,00 Ab	218,6 ±0,00 Db	322,76 ±0,00 Bb	317,87 ±0,00 Ce
10	406,67 ±0,00 Aa	227,86 ±0,00 Da	302,44 ±0,00 Ca	311,49 ±0,00 Bf

*Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

*Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

Zeytin yağının 120, 140, 160 ve 180°C'de ki termal oksidasyon süresi boyunca totox değerleri

Zaman (saat)	Zeytin yağı TOTOX Değerleri			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	13,02 ±0,00 Dk	13,34 ±0,00 Dk	13,34±0,00 Dk	12,36 ±0,00 Dk
1	18,73 ±0,00 Dj	90,19 ±0,00 Bj	92,6 ±0,00 Aj	87,89 ±0,00 Cj
2	21,63 ±0,00 Di	98,75 ±0,00 Ci	136,03 ±0,00 Ai	110,75 ±0,00 Bi
3	23,61 ±0,00 Dh	132,62 ±0,00 Ch	164,93 ±0,00 Ah	134,61 ±0,00 Bh
4	27,41 ±0,00 Dg	182,04 ±0,00 Bg	183,82 ±0,00 Ag	172,16 ±0,00 Cg
5	32,93 ±0,00 Df	216,06 ±0,00 Bf	255,13 ±0,00 Ab	173,48 ±0,00 Cf
6	46,13 ±0,00 De	232,98 ±0,00 Be	244,8 ±0,00 Ac	164,05 ±0,00 Ce
7	58,68 ±0,00 Dd	292,93 ±0,00 Ad	255,77 ±0,00 Ba	176,33 ±0,00 Cd
8	60,63 ±0,00 Dc	316,92 ±0,00 Ac	241,67 ±0,00 Bd	185,48 ±0,00 Cc
9	128,53 ±0,00 Db	331,49 ±0,00 Ab	217,65 ±0,00 Bf	196,6 ±0,00 Cb
10	161,04 ±0,00 Da	335,09 ±0,00 Aa	221,88 ±0,00 Ce	222,18 ±0,00 Ba

* Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

* Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

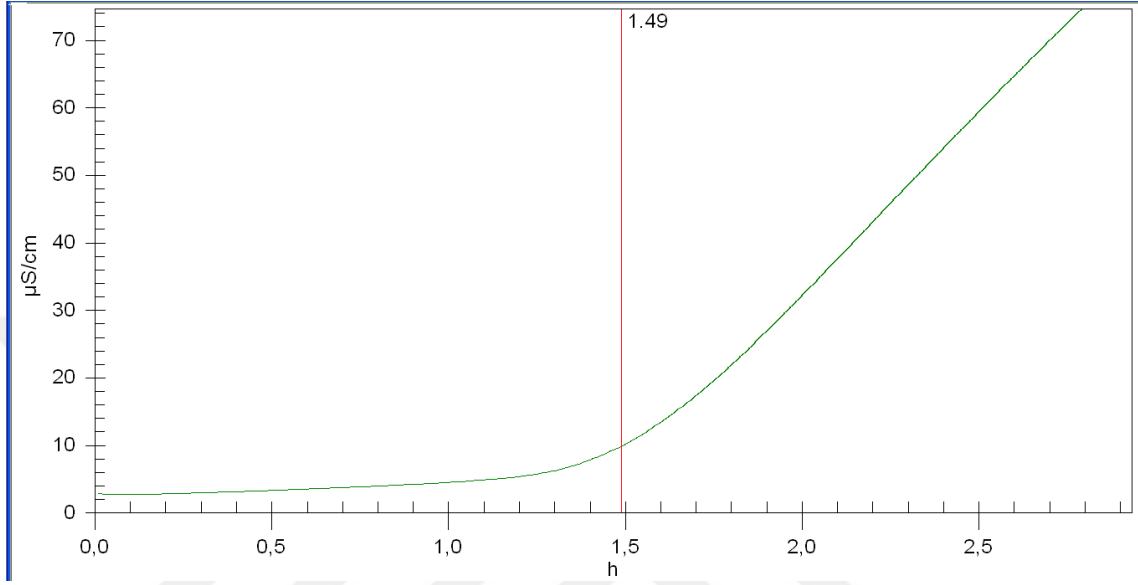
Palm yağının 120, 140, 160 ve 180 °C'de ki termal oksidasyon süresi boyunca totox değerleri

Zaman (saat)	Palm yağı TOTOX Değerleri			
	120°C	140°C	160°C	180°C
0	11,72 ±0,00 Dk	11,72 ±0,00 Dk	11,72 ±0,00 Dk	11,72 ±0,00 Ak
1	19,23 ±0,00 Bj	13,8 ±0,00 Dj	14,41 ±0,00 Cj	26,44 ±0,00 Aj
2	21,98 ±0,00 Bc	14,77 ±0,00 Di	14,85 ±0,00 Ci	33,33 ±0,00 Ai
3	22,92 ±0,00 Bb	15,94 ±0,00 Dh	17,38 ±0,00 Ch	45,33 ±0,00 Ah
4	26,44 ±0,00 Ba	17,73 ±0,00 Dg	19,67 ±0,00 Cg	57,57 ±0,00 Ag
5	20,48 ±0,00 Cg	17,85 ±0,00 Df	23,41 ±0,00 Bf	60,47 ±0,00 Af
6	21,58 ±0,00 Cd	19,41 ±0,00 De	28,09 ±0,00 Be	65,85 ±0,00 Ae
7	21,11 ±0,00 De	21,18 ±0,00 Cd	33,18 ±0,00 Bd	73,08 ±0,00 Ad
8	20,75 ±0,00 Df	21,95 ±0,00 Cc	42,72 ±0,00 Bc	80,04 ±0,00 Ac
9	20,22 ±0,00 Dh	23,53 ±0,00 Cb	54,41 ±0,00 Bb	91,17 ±0,00 Ab
10	20,18 ±0,00 Di	25,74 ±0,00 Ca	57,71 ±0,00 Ba	94,23±0,00 Aa

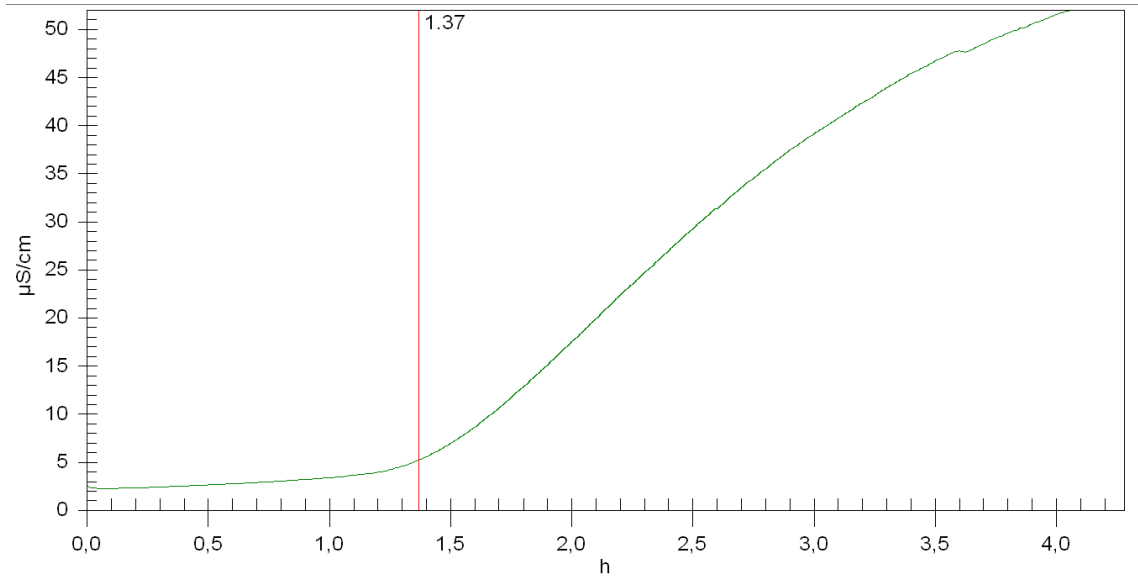
* Aynı sütunda farklı küçük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

* Aynı satırdaki farklı büyük harfle belirtilen değerler Tukey çoklu karşılaştırma sonuçlarına göre önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmektedir (p < 0,05).

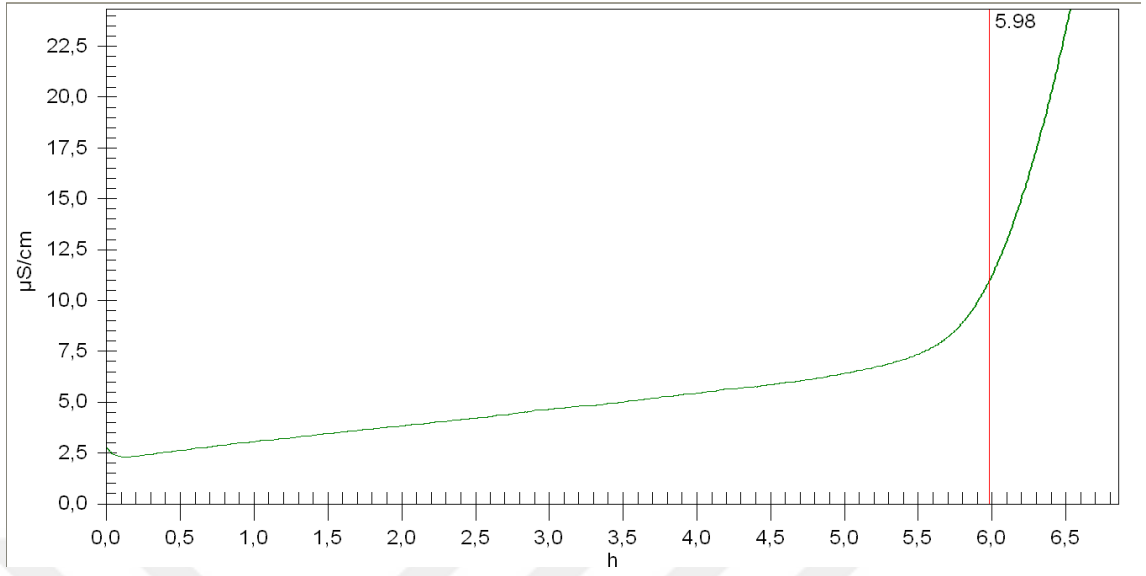
EK-2 Ransimat Cihazı ile İndüksiyon Periyodu Belirleme Analizi Sonucu Elde Edilen Ayçiçek Yağı, Zeytin Yağı ve Palm Yağına Ait İndüksiyon Periyodu Grafikleri



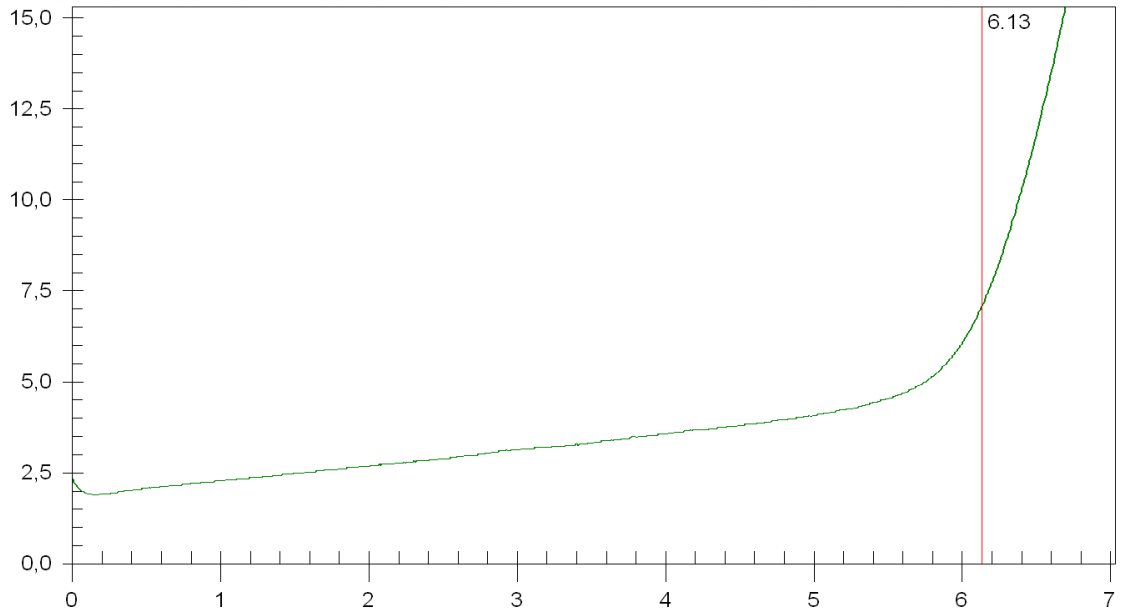
120 °C Ayçiçek Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



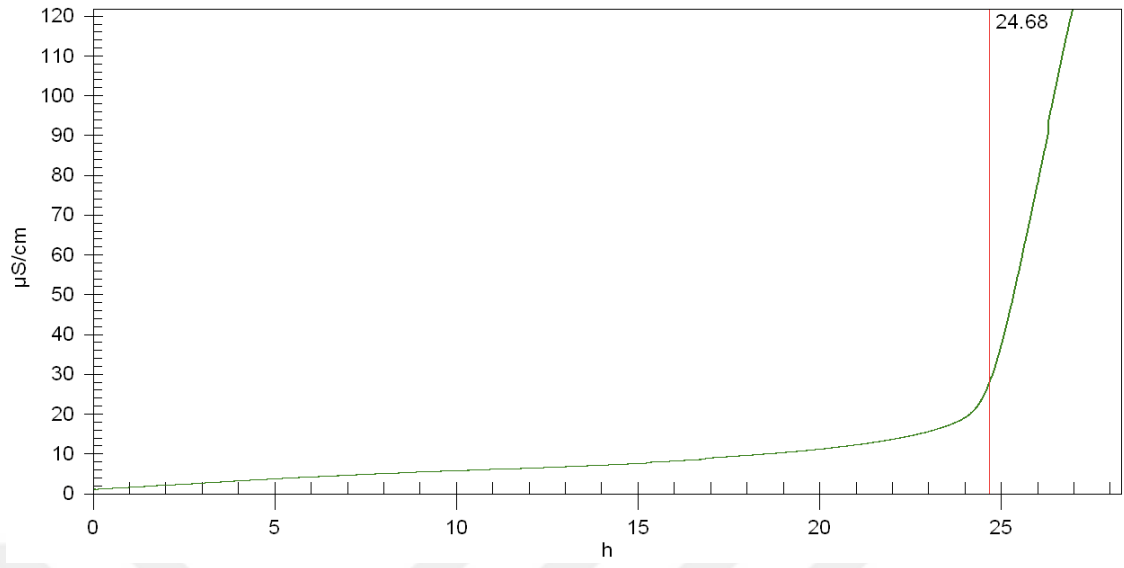
120 °C Ayçiçek Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



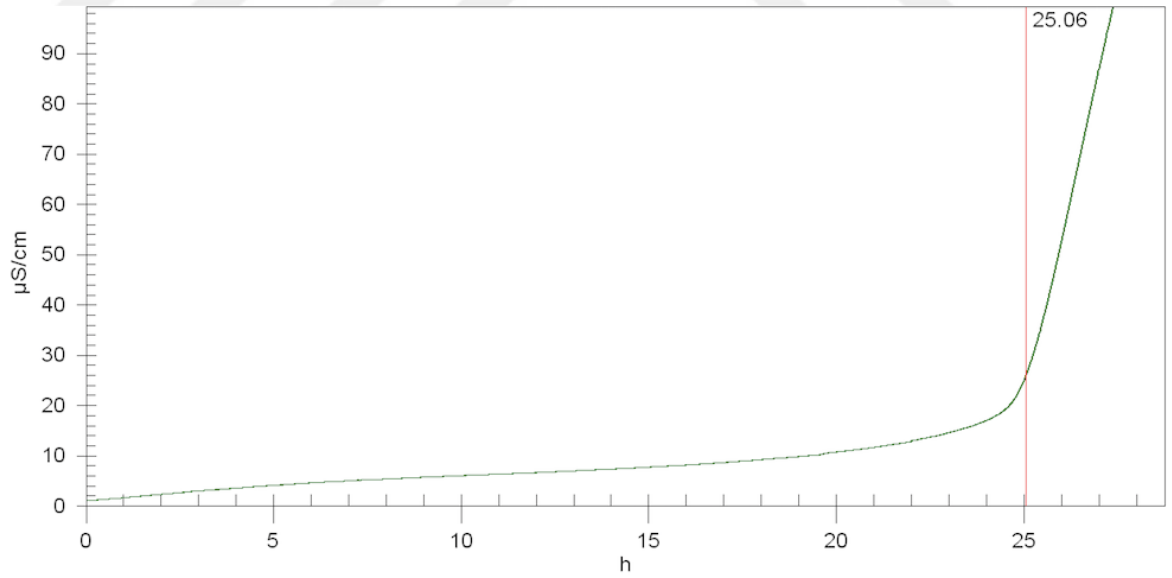
120 °C Zeytin Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



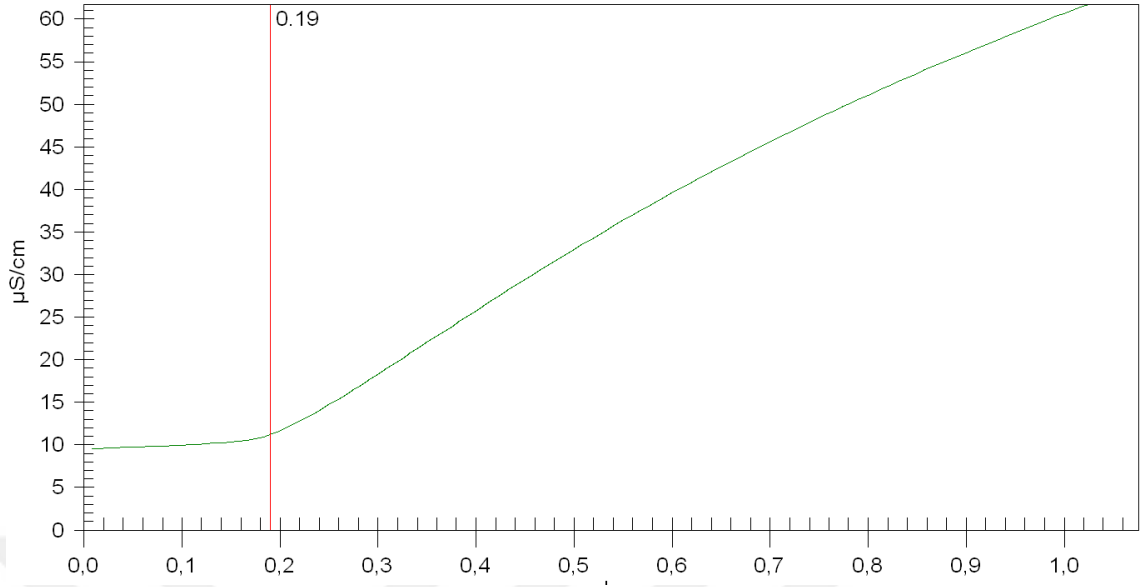
120 °C Zeytin Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



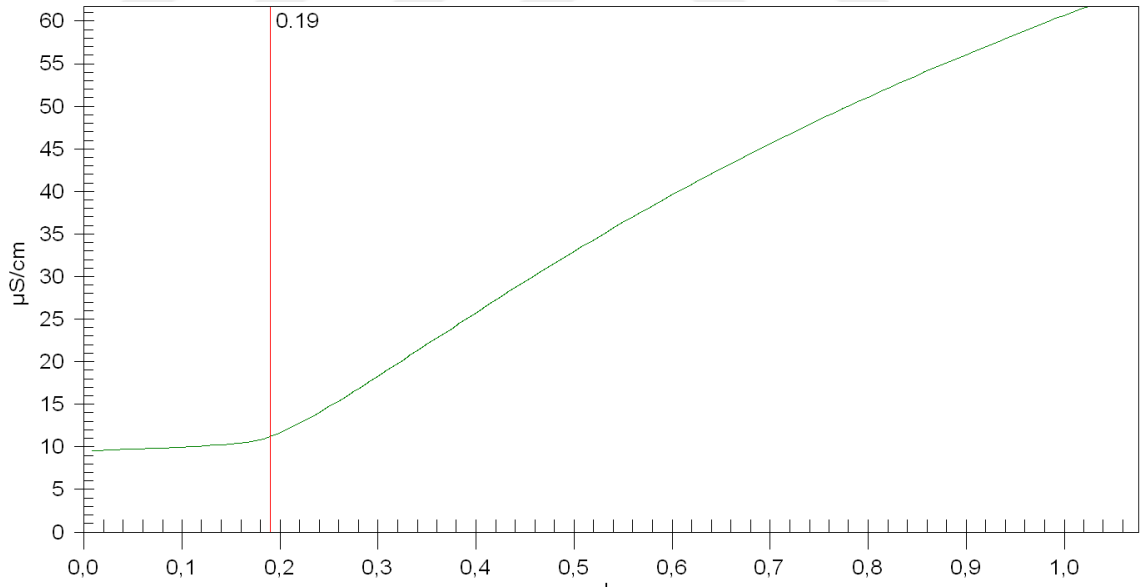
120 °C Palm Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



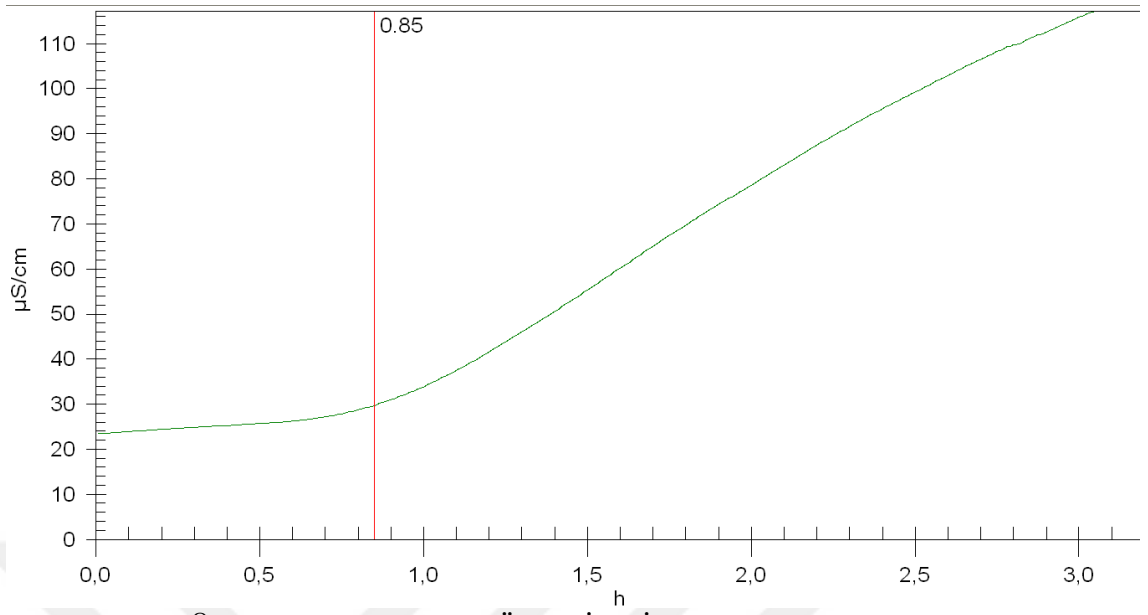
120 °C Palm Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



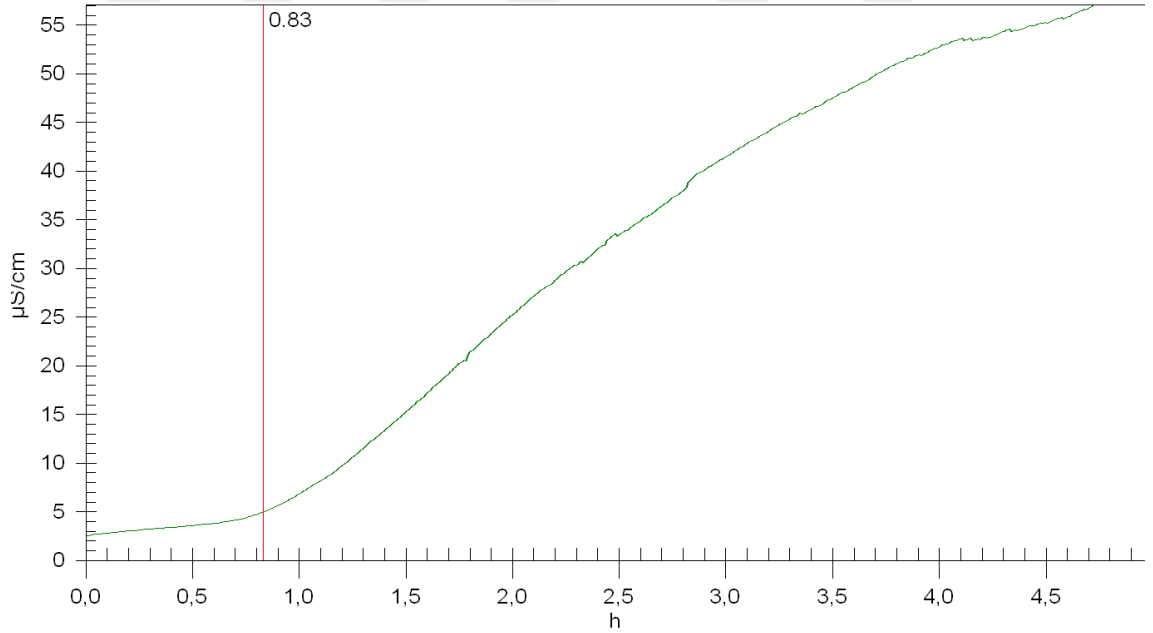
140 °C Ayçiçek Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



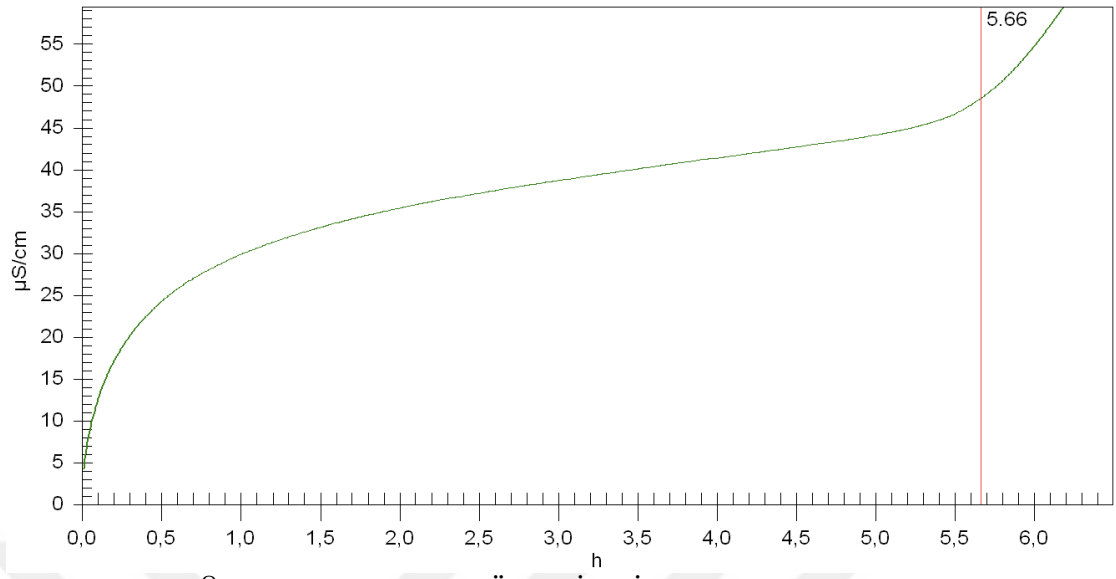
140 °C Ayçiçek Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



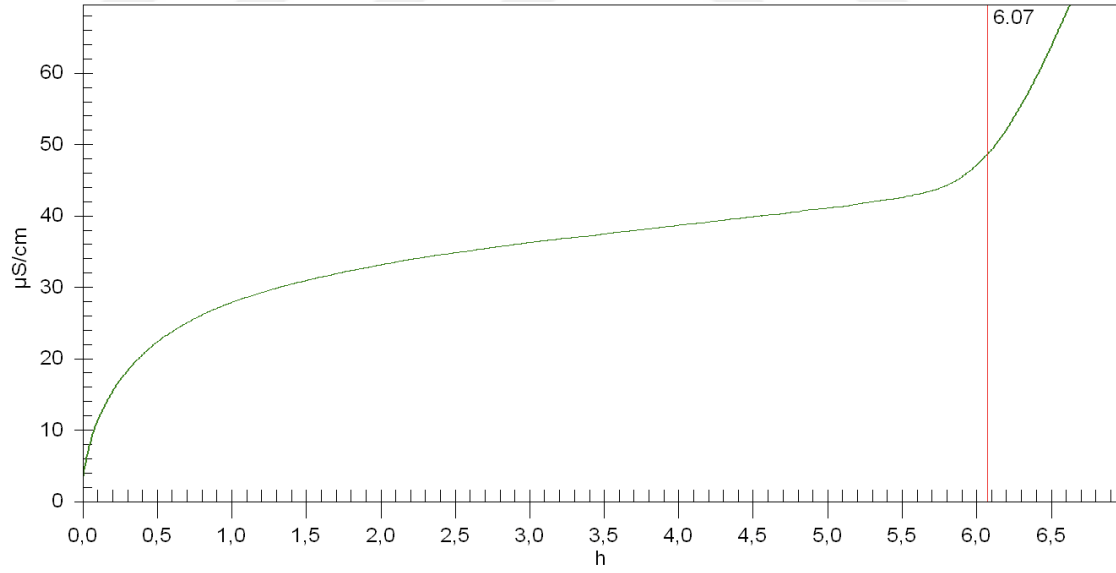
140 °C Zeytin Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



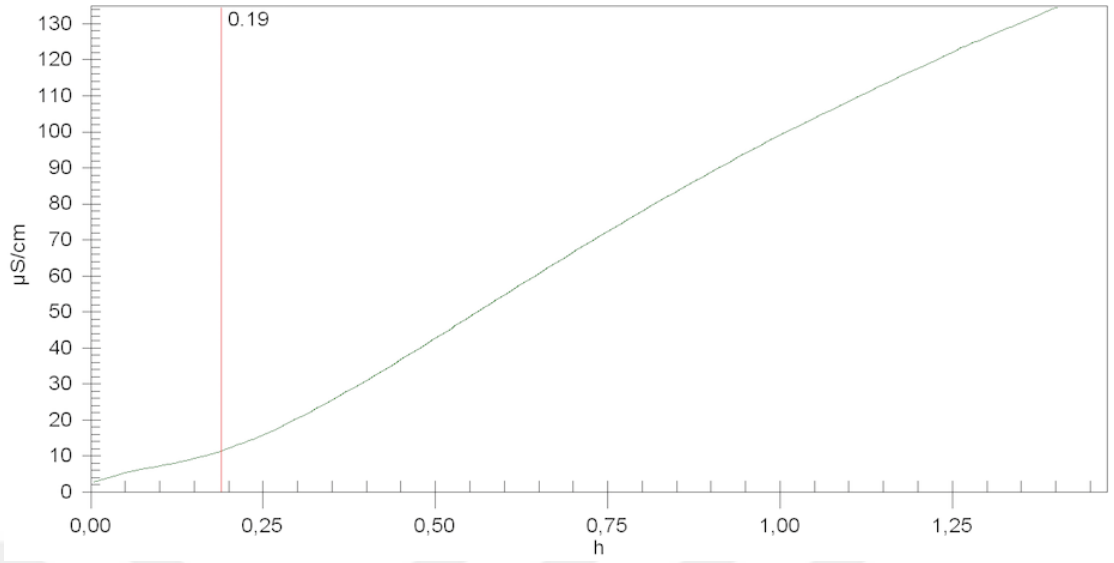
140 °C Zeytin Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



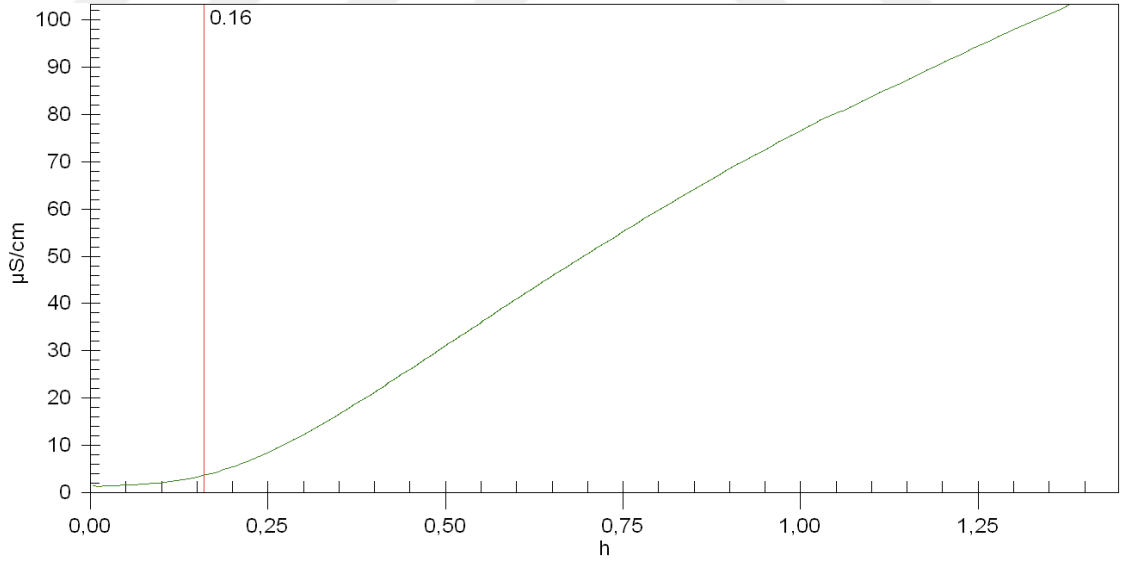
140 °C Palm Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



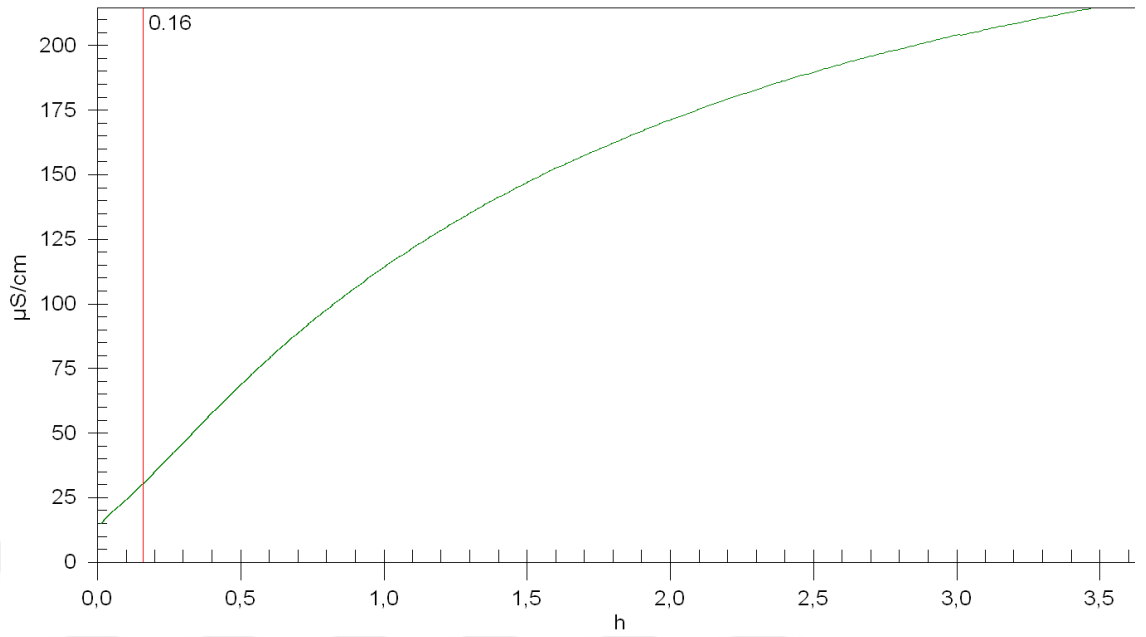
140 °C Palm Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



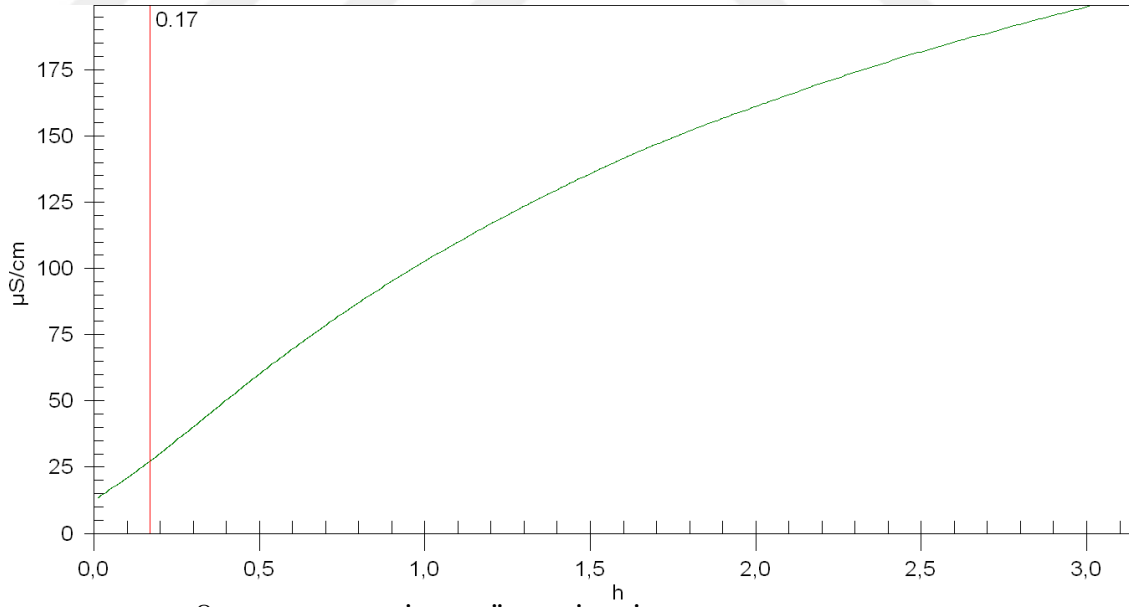
160 °C Ayçiçek Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



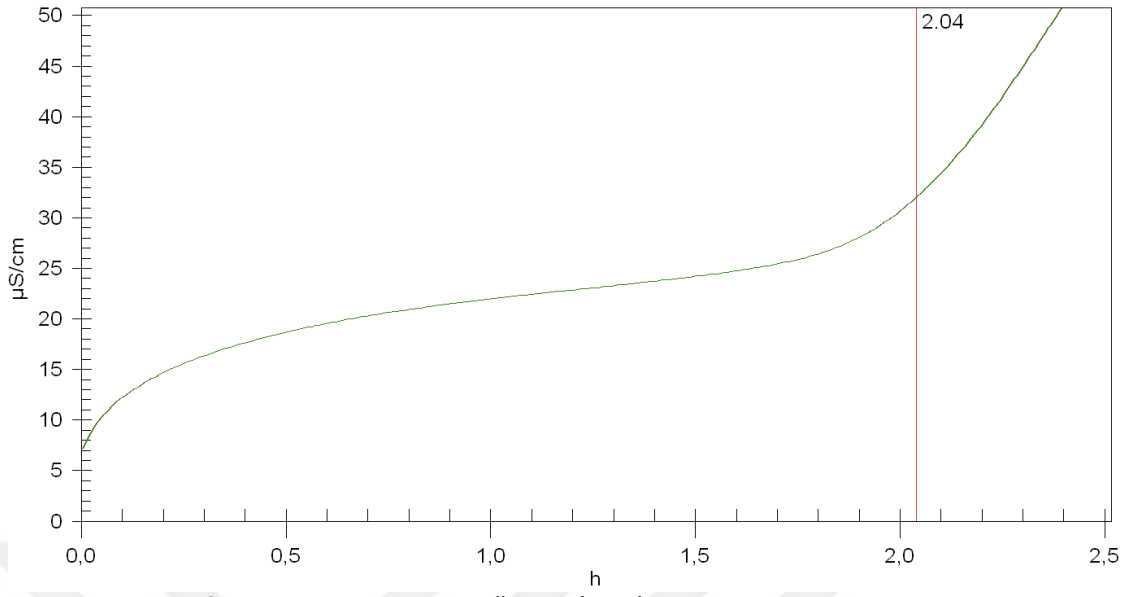
160 °C Ayçiçek Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



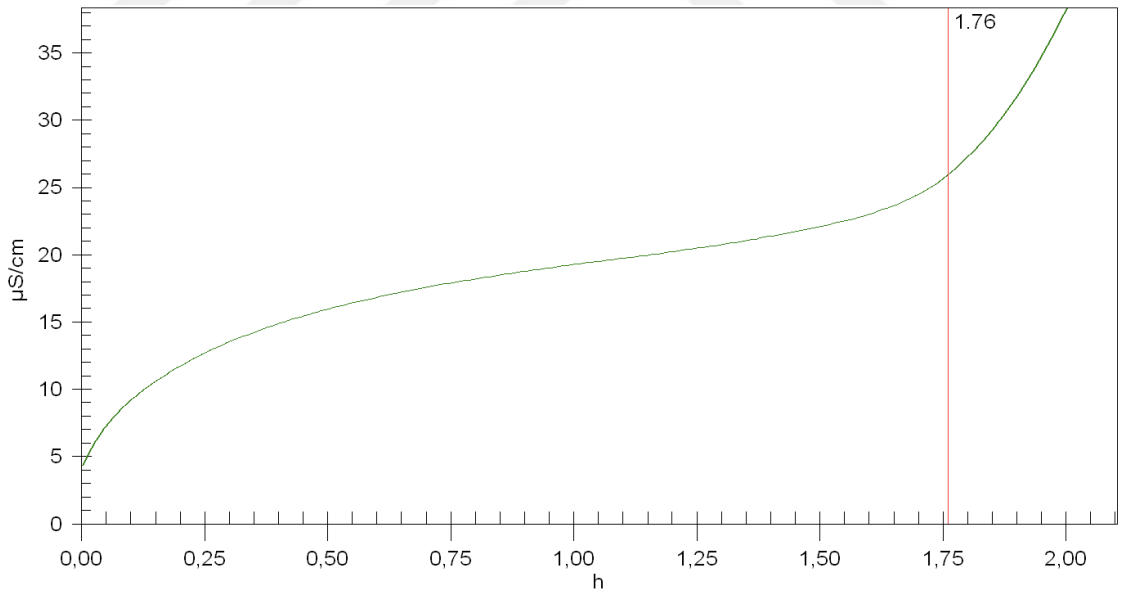
160 °C Zeytin Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



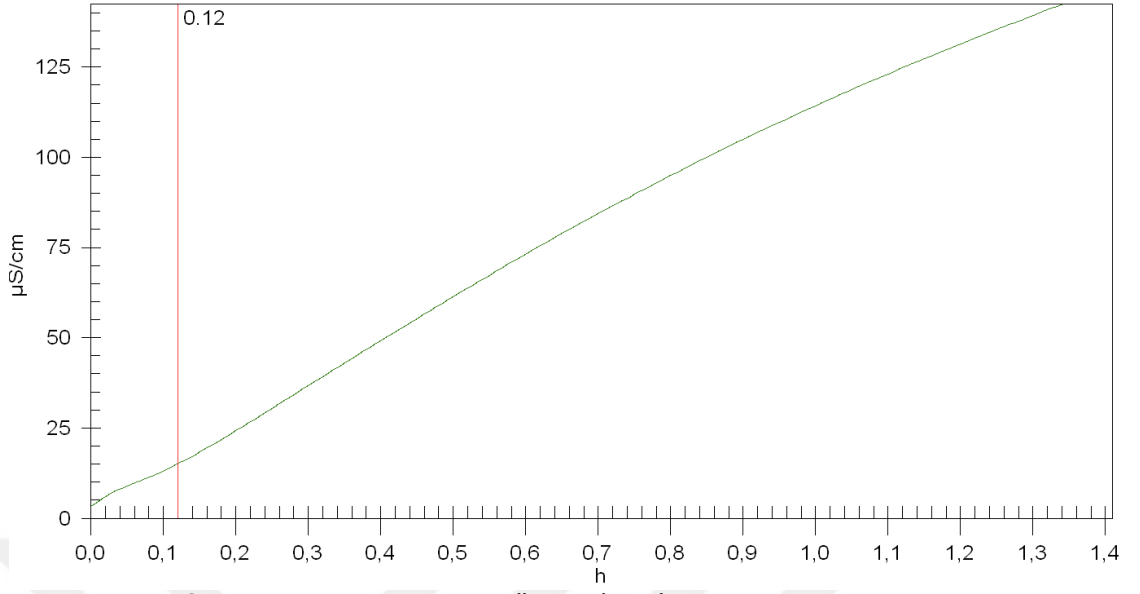
160 °C Zeytin Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



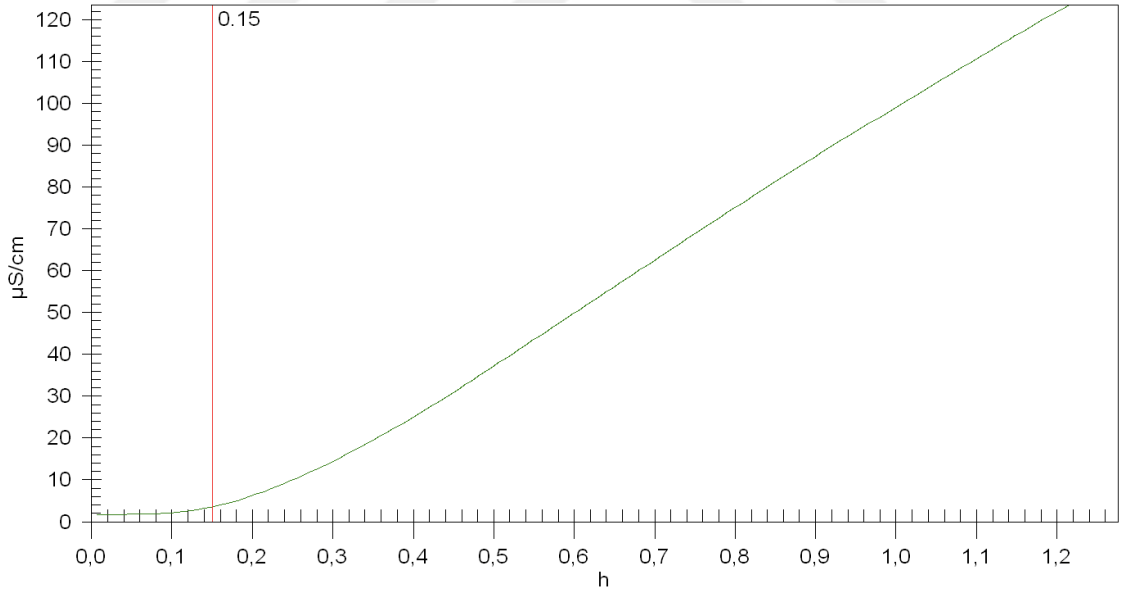
160 °C Palm Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



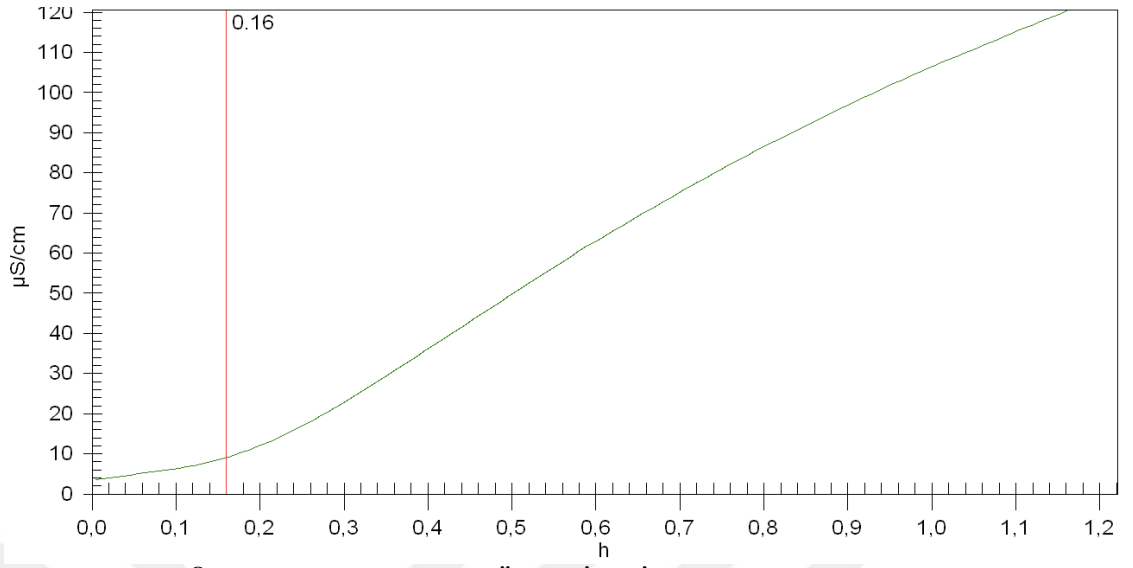
160 °C Palm Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



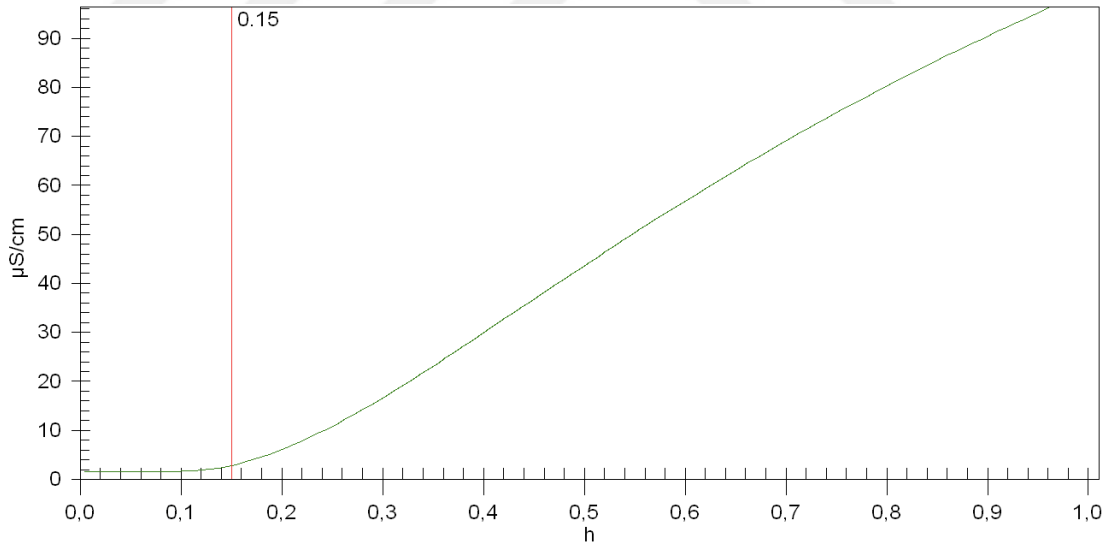
180 °C Ayçiçek Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



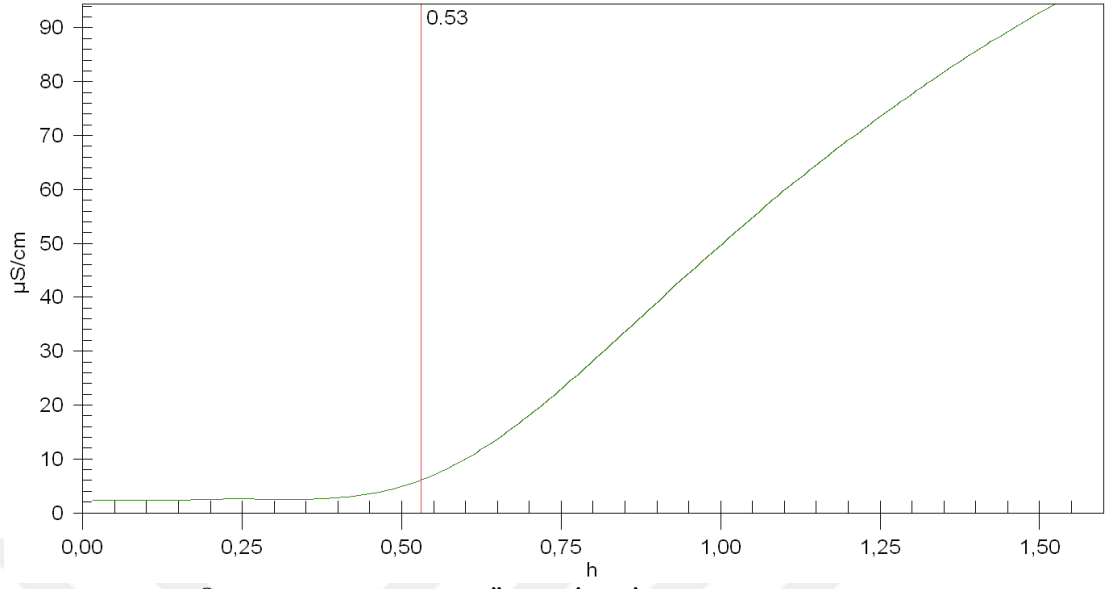
180 °C Ayçiçek Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



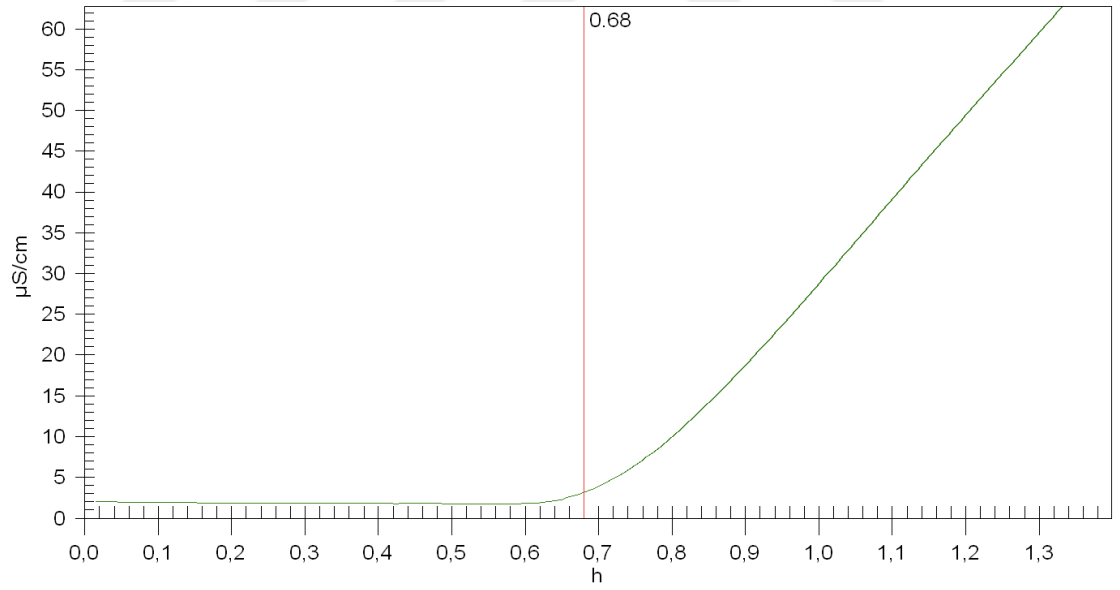
180 °C Zeytin Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



180 °C Zeytin Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



180 °C Palm Yağı Birinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği



180 °C Palm Yağı İkinci Örnek İçin İndüksiyon Periyodu Grafiği

EK-3 Ayçiçek yağı, zeytin yağı ve palm yağı için hesaplanan kinetik veriler

Ayçiçek yağı için, TPM, kapasitif ölçüm ile dielektrik sabiti, p-Anisidin ve ransimat analizi sonucu elde edilen kinetik veriler

	Sıcaklık, °C	Hız Sabiti, k	Korelasyon Katsayısı, R ²	Reaksiyon Denklemi	Aktivasyon Enerjisi, E _a , kJ/mol
TPM (%)	120	0,9242	0,95202	Y = 0,9242X + 4,2667	36,23
	140	1,8545	0,9956	Y = 1,8545X + 5,3	
	160	2,5606	0,99303	Y = 2,5606X + 3,8667	
	180	2,6316	0,99744	Y = 2,6262X + 5,5574	
LIA (volt)	120	0,1725	0,89648	Y = 0,1725X + 0,318	39,66
	140	0,5444	0,97246	Y = 0,5444X - 0,4173	
	160	0,8814	0,94954	Y = 0,8814X - 1,1927	
	180	0,8462	0,93332	Y = 0,8462X + 0,326	
p-Anisidin (abs/g yağ)	120	4,442	0,64922	Y = 4,4416X - 3,7168	40,59
	140	15,106	0,96229	Y = 15,106X - 7,8945	
	160	23,562	0,96943	Y = 23,562X - 8,9872	
	180	22,96	0,92295	Y = 22,96X + 25,93	
Ransimat cihazı ile iletkenlik değişimi (μS/cm)	120	23,172	0,81545	Y = 23,172X - 9,6289	39,68
	140	58,631	0,9869	Y = 58,631X + 3,1067	
	160	102,61	0,99481	Y = 102,16X - 5,9987	
	180	112,14	0,98982	Y = 112,14X - 14,376	

Zeytin yağı için, TPM, kapasitif ölçüm ile dielektrik sabiti, p-Anisidin ve ransimat analizi sonucu elde edilen kinetik veriler

	Sıcaklık, °C	Hız Sabiti, k	Korelasyon Katsayısı, R ²	Reaksiyon Denklemi	Aktivasyon Enerjisi, E _a , kJ/mol
TPM (%)	120	0,312	0,7338	Y = 0,3212x + 2,4333	67,43
	140	1,5424	0,9837	Y = 1,5424x + 0,6667	
	160	2,1212	0,99255	Y = 2,1212x + 1,8333	
	180	2,4091	0,99533	Y = 2,4091x + 1,1	
LIA (volt)	120	0,2569	0,49739	Y = 0,2569x - 0,59	46,39
	140	0,6315	0,95720	Y = 0,6315x - 0,94	
	160	0,9471	0,99709	Y = 0,9471x - 0,532	
	180	0,6328	0,9878	Y = 0,6328x + 1,0713	
p-Anisidin (abs/g yağ)	120	1,505	0,66345	Y = 1,505x - 2,072	62,77
	140	16,081	0,98931	Y = 16,081x - 17,942	
	160	14,327	0,90546	Y = 14,327x + 21,93	
	180	16,581	0,98228	Y = 16,581x - 2,5151	
Ransimat cihazı ile iletkenlik değişimi (μS/cm)	120	9,6132	0,90178	Y = 9,6132x - 50,929	62,30
	140	14,478	0,9757	Y = 14,478x - 5,3849	
	160	60,571	0,94054	Y = 60,501x + 40,369	
	180	114,35	0,99457	Y = 114,35x - 8,2632	

Palm yağı için, TPM, kapasitif ölçüm ile dielektrik sabiti, p-Anisidin ve ransimat analizi sonucu elde edilen kinetik veriler

	Sıcaklık, °C	Hız Sabiti, k	Korelasyon Katsayısı, R ²	Reaksiyon Denklemi	Aktivasyon Enerjisi, E _a , kJ/mol
TPM (%)	120	0,0333	0,07483	Y = 0,0333x + 5,8667	72,24
	140	0,0273	0,08464	Y = 0,0273x + 5,3	
	160	0,1515	0,43044	Y = 0,1515x + 4,7667	
	180	0,5118	0,9748	Y = 0,5182x + 3,7	
LIA (volt)	120	0,013	0,40148	Y = 0,013x + 0,6573	71,30
	140	0,2078	0,88701	Y = 0,2078x + 1,8553	
	160	0,0975	0,64504	Y = 0,0975x + 0,4767	
	180	0,3975	0,92674	Y = 0,3975x + 1,832	
p-Anisidin (abs/g yağ)	120	0,3652	0,8414	Y = 0,3652x + 8,9121	65,92
	140	0,6946	0,96135	Y = 0,6946x + 7,7285	
	160	1,6984	0,9529	Y = 1,6984x + 5,0021	
	180	5,0831	0,98952	Y = 5,0831x + 9,7155	
Ransimat cihazı ile iletkenlik değişimi (μS/cm)	120	32,356	0,91485	Y = 32,356X - 761,59	60,64
	140	24,416	0,87689	Y = 24,416X - 96,486	
	160	2694,6	0,97966	Y = 2694,6X + 2,8168	
	180	94,957	0,99679	Y = 94,957X - 46,87	

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif KABA
Uyruğu : Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.04.1992- Şebinkarahisar
Medeni Durum : Evli
e-mail : elifkaba16@gmail.com
Yazışma Adresi : elifkaba16@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Gıda Mühendisliği	2018
Lisans	Sakarya Üniversitesi, Gıda Mühendisliği	2013
Lise	Bursa Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2009

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2013	Seyhan Unlu Mamüller	Üretim Mühendisi

YABANCI DİL

İngilizce