

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**AĞIR METAL İYONLARI, ASKORBİL PALMİTAT, SICAKLIK VE
SÜRENİN YAĞLARIN OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: AYHAN BAŞTÜRK
DANIŞMAN : Doç. Dr. İSA CAVİDOĞLU

VAN-2011

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**AĞIR METAL İYONLARI, ASKORBİL PALMİTAT, SICAKLIK VE
SÜRENİN YAĞLARIN OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: AYHAN BAŞTÜRK
DANIŞMAN : Doç. Dr. İSA CAVİDOĞLU

VAN-2011

KABUL VE ONAY SAYFASI

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. İsa CAVİDOĞLU danışmanlığında, Ayhan BAŞTÜRK tarafından hazırlanan “AĞIR METAL İYONLARI, ASKORBİL PALMİTAT, SICAKLIK VE SÜRENİN YAĞLARIN OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ” isimli bu çalışma “Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği” ve “Fen Bilimleri Enstitüsü Yönergesi”nin ilgili hükümleri gereğince 24/02/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. İsmail Sait DOĞAN

İmza:



Üye : Prof. Dr. Nafi ÇOKSÖYLER

İmza:



Üye : Prof. Dr. Aziz TEKİN

İmza:



Üye : Doç. Dr. İsa CAVİDOĞLU

İmza:



Üye : Doç. Dr. Nahit AKTAŞ

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 41.03/2011 Gün ve 2011/8 ...~~2011~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Doç. Dr. Fatih ÇELEN

Enstitü Müdürü v.

ÖZET

AĞIR METAL İYONLARI, ASKORBİL PALMİTAT, SICAKLIK VE SÜRENİN YAĞLARIN OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

BAŞTÜRK, Ayhan
Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. İsa CAVİDOĞLU
Şubat 2011, 187 sayfa

Bu çalışmada sıcaklık (30, 50 ve 70°C), süre (0, 10 ve 20 gün), bakır ve demir (0, 0.15 ve 0.3 ppm), ve askorbil palmitatın (AP) (0, 200 ve 400 ppm) ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının kalitesinin göstergesi olan yağ asidi bileşimleri, peroksit değeri, malonaldehit (MAD) ve hegzanal (HEG) içerikleri üzerindeki etkileri hızlandırılmış oksidasyon ortamında araştırılmıştır. Ayçiçek yağının yüksek linoleik asit (C18:2) içeriğine (%62.55), soya yağının ise zengin C18:2 içeriği (%55.81) ile birlikte %8.69 oranında linolenik asite (C18:3) sahip olduğu saptanmıştır. Fındık ve zeytin yağlarının ise sırasıyla, %75.86 ve %69.19 oranında oleik asit (C18:1) içerdikleri tespit edilmiştir. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının toplam tokoferol içerikleri sırasıyla, 531.9, 309.7, 538.5 ve 52.9 mg/kg olarak bulunmuştur. Sonuçlar, sıcaklık ve sürenin yağların peroksit değeri, MAD ve hegzanal içerikleri üzerinde artırıcı, çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı üzerinde ise azaltıcı etkisi olduğunu göstermektedir. AP'nin peroksitlerin oluşumunu önleyici etkisi önemli bulunmuştur. Sonuç olarak, yağların oksidasyonu teşvik edici ve önleyici etkenlere karşı farklı davranabileceklerini, yağ asidi bileşimleri kadar içerdikleri tokoferollerin niteliği ve niceliğinin oksidasyonu önemli düzeyde etkileyebileceğini, bakır ve demirin ise bu çalışmada uygulanan sıcaklık ve süre normlarında oksidasyonu teşvik edici önemli etkilerinin olmadığı, sıcaklık ve sürenin yağların oksidasyonunu etkileyen en önemli etkenler oldukları tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ayçiçek, fındık, soya, zeytin, yağ asidi bileşimi, peroksit değeri, malonaldehit, hegzanal, oksidatif stabilite

ABSTRACT

THE EFFECTS OF HEAVY METAL IONS, ASCORBYL PALMITATE, TEMPERATURE AND TIME ON OXIDATIVE STABILITY OF OILS

BAŞTÜRK, Ayhan

PhD Thesis, Food Engineering Department

Supervisor: Associate Professor İsa CAVİDOĞLU

February 2011, 187 Pages

In this study the effects of temperature (30, 50 ve 70°C), time (0, 10 ve 20 gün), copper and iron (0, 015 ve 0.3 ppm) and ascorbyl palmitate (AP) (0, 200 ve 400 ppm) on parameters such as fatty acid composition, peroxide value, malonaldehyde (MAD) and hexanal (HEG) which are indicators of quality of oils have been studied under accelerated oxidation condition. Sunflower oil showed high linoleic acid (C18:2) content (62.55%) and soybean oil has both high C18:2 (55.81%) and linolenic acid (C18:3) content (8.69%). The oleic acid (C18:1) contents of hazelnut and olive oil were 75.86% and 69.19%, respectively. The total tocopherol contents of sunflower, hazelnut, soybean and olive oils were 531.9, 309.7, 538.5 ve 52.9 mg/kg, respectively. Results showed that the temperature and time significantly increased ($p<0.05$) the peroxide value, MAD, hexanal and decreased the polyunsaturated fatty acids contents of oils. AP was found to have significant adverse effect on peroxide formation. It was concluded that; oils showed different behaviours to the prooxidative and antioxidative factors, quantity and quality of the tocopherols of oil is as important as the fatty acid composition in oxidation of oils, copper and iron were not so much effective in promoting the oxidation at the temperature and time norms applied in this study, temperature and time were the most important factors affecting oxidation of oils.

Keywords: Sunflower, hazelnut, olive, soybean, fatty acid composition, peroxide value, malonaldehyde, hexanal, oxidative stability

ÖNSÖZ

İnsan beslenmesinde önemli bir yere sahip olan yağların, oksidasyona maruz kalarak bozulması ve tüketilemeyecek duruma gelmesi gıda teknolojisi açısından çok önemli bir konudur. Oksidatif bozulmalar yağlarda görülen en önemli reaksiyonları kapsamaktadır. Yağların işleme ve depolama sırasındaki oksidasyona direncini ifade eden oksidatif stabilite, yağların en önemli kalite göstergesi olup farklı yöntemlerle saptanmaktadır. Pahalı ve kompleks cihazların yokluğunda yağları belli sıcaklıkta ve sürede depolayarak oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin miktarını gösteren peroksit değeri, malonaldehit ve hegzanal değerlerinin izlenmesi ile yağların oksidatif stabilitesi belirlenmektedir. Bu çalışmada oksidasyonu teşvik edici olarak bakır ve demir iyonları (0, 0.15 ve 0.30 ppm) ve antioksidan olarak AP'in (0, 200, 400 ppm) ilave edilerek 30, 50 ve 70 °C de 20 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyona tabii tutulan ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının oksidatif stabiliteleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Belli aralıklarla alınan örneklerin peroksit değerleri, malonaldehit, hegzanal ve ÇDOYM oranı yanıt yüzey yöntemi ile değerlendirilerek belirtilen etmenlerin yağların oksidatif stabiliteleri üzerindeki etkileri saptanmıştır.

Araştırma sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. İsa CAVİDOĞLU'na, maddi desteğinden dolayı YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına, destek ve yardımlarından dolayı YYÜ Bilim Uygulama ve Araştırma Müdürlüğü, bölümdeki hocalarım ve tüm arkadaşlarım ve Yrd. Doç. Dr. Filiz KARADAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca, sabır ve özveri ile her zaman yanımda olan ve manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili eşime ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Van, 2011

Ayhan BAŞTÜRK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
EKLER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE/VEYA KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Materyal	24
3.2. Yöntem	24
3.2.1. Deneysel tasarım	25
3.2.1.1 Yanıt yüzey yöntemi	25
3.2.1.2 İstatistiksel analiz	26
3.2.2. Yağ örneklerinin hazırlanması	27
3.2.3. Yağların oksidatif tepkimelerinin hızlandırılması	27
3.2.4. Yağ örneklerine uygulanan analizler	28
3.2.4.1. Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi	28
3.2.4.2. Tokoferol tayini	28
3.2.4.3. Peroksit değeri tayini	29
3.2.4.4. Malonaldehit tayini	30
3.2.4.5. Hegzanal tayini	31
3.2.4.6. Fe ²⁺ ve Cu ²⁺ tayini	32
4. BULGULAR	33
4.1. Peroksit Değerleri	36

	Sayfa
4.1.1. Ayçiçek yağı	36
4.1.1.1. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağı	37
4.1.1.2. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağı	41
4.1.2. Fındık yağı	44
4.1.2.1. Fe^{2+} içeren fındık yağı	45
4.1.2.2. Cu^{2+} içeren fındık yağı	48
4.1.3. Soya yağı	53
4.1.3.1. Fe^{2+} içeren soya yağı	54
4.1.3.2. Cu^{2+} içeren soya yağı	58
4.1.4. Zeytin yağı	61
4.1.4.1. Fe^{2+} içeren zeytin yağı	62
4.1.4.2. Cu^{2+} içeren zeytin yağı	66
4.2. Malonaldehit	70
4.2.1. Ayçiçek yağı	70
4.2.1.1. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağı	71
4.2.1.2. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağı	74
4.2.2. Fındık yağı	79
4.2.2.1. Fe^{2+} içeren fındık yağı	80
4.2.2.2. Cu^{2+} içeren fındık yağı	82
4.2.3. Soya yağı	86
4.2.3.1. Fe^{2+} içeren soya yağı	87
4.2.3.1. Cu^{2+} içeren soya yağı	89
4.2.4. Zeytin yağı	92
4.2.4.1. Fe^{2+} içeren zeytin yağı	93
4.2.4.2. Cu^{2+} içeren zeytin yağı	96
4.3. Hegzanal	100
4.3.1. Ayçiçek yağı	100
4.3.1.1. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağı	101

	Sayfa
4.3.1.2. Cu ²⁺ içeren ayçiçek yağı	105
4.3.2. Fındık yağı	111
4.3.2.1. Fe ²⁺ içeren fındık yağı	112
4.3.2.2. Cu ²⁺ içeren fındık yağı	115
4.3.3. Soya yağı	119
4.3.3.1. Fe ²⁺ içeren soya yağı	120
4.3.3.1. Cu ²⁺ içeren soya yağı	123
4.3.4. Zeytin yağı	126
4.3.4.1. Fe ²⁺ içeren zeytin yağı	127
4.3.4.2. Cu ²⁺ içeren zeytin yağı	130
4.4 Çoklu Doymamış Yağ Asitleri (ÇDOYM) Oranı	133
4.4.1. Ayçiçek yağı	133
4.4.1.1. Fe ²⁺ içeren ayçiçek yağı	133
4.4.1.2. Cu ²⁺ içeren ayçiçek yağı	135
4.4.2. Fındık yağı	138
4.4.2.1. Fe ²⁺ içeren fındık yağı	138
4.4.2.2. Cu ²⁺ içeren fındık yağı	141
4.4.3. Soya yağı	145
4.4.3.1. Fe ²⁺ içeren soya yağı	145
4.4.3.2. Cu ²⁺ içeren soya yağı	148
4.4.4. Zeytin yağı	151
4.4.4.1. Fe ²⁺ içeren zeytin yağı	151
4.4.4.2. Cu ²⁺ içeren zeytin yağı	153
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	156
KAYNAKLAR	165
EKLER	174
ÖZ GEÇMİŞ	187

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Yağlardaki oksidasyon reaksiyonlarının akım şeması.	2
Şekil 1.2. Lipidlerin oksidasyonu sonucu oluşan ara ve ikincil ürünler.	4
Şekil 1.3. Malonaldehit ve tiyobarbiturik asitten oluşan renkli bileşen.	4
Şekil 1.4. Çok değerlikli metaller etkisinde oksit ve peroksit radikallerinin oluşması.	9
Şekil 1.5. Antioksidanların etki mekanizması.	10
Şekil 1.6. Tokoferollerin yapısında yer alan tokol halkası.	10
Şekil 4.1. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değeri (PD) için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	39
Şekil 4.2. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	40
Şekil 4.3. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	40
Şekil 4.4. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri (PD) için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.	42
Şekil 4.5. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri (PD) için a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	43
Şekil 4.6. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	46
Şekil 4.7. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	47
Şekil 4.8. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	48
Şekil 4.9. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	48
Şekil 4.10. Cu^{2+} içeren fındık yağının peroksit değerleri (PD) için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	50

	Sayfa
Şekil 4.11. Cu^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	51
Şekil 4.12. Cu^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	51
Şekil 4.13. Cu^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	52
Şekil 4.14. Fe^{2+} içeren soya yağının peroksit değerleri (PD) için faktörler arası interaksyon grafikleri.	56
Şekil 4.15. Fe^{2+} içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	56
Şekil 4.16. Fe^{2+} içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	57
Şekil 4.17. Fe^{2+} içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	57
Şekil 4.18a. Cu^{2+} içeren soya yağının peroksit değerleri (PD) için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.	59
Şekil 4.19. Cu^{2+} içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	60
Şekil 4.20. Fe^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değerleri (PD) için faktörler arası interaksyon grafikleri.	63
Şekil 4.21. Fe^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	64
Şekil 4.22. Fe^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	65
Şekil 4.23. Fe^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	65
Şekil 4.24. Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değerleri (PD) için faktörler arası interaksyon grafikleri.	67

	Sayfa
Şekil 4.25. Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	68
Şekil 4.26. Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	69
Şekil 4.27. Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	69
Şekil 4.28. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	73
Şekil 4.29. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	73
Şekil 4.30. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	74
Şekil 4.31. Cu^{2+} içeren ayçiçeği yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	76
Şekil 4.32. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	77
Şekil 4.33. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre- Cu^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre- Cu^{2+} interaksiyon eş yükselti grafiği.	78
Şekil 4.34. Fe^{2+} içeren fındık yağının MAD değerleri için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.	81
Şekil 4.35. Fe^{2+} içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	82
Şekil 4.36. Cu^{2+} içeren fındık yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	84
Şekil 4.37. Cu^{2+} içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	85
Şekil 4.38. Cu^{2+} içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	85

	Sayfa
Şekil 4.39. Fe^{2+} içeren soya yağının MAD değerleri için faktörlerin ana etki grafikleri.	88
Şekil 4.40. Cu^{2+} içeren soya yağının MAD değerleri için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.	90
Şekil 4.41. Cu^{2+} içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	91
Şekil 4.42. Fe^{2+} iyonu içeren zeytin yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	94
Şekil 4.43. Fe^{2+} iyonu içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	95
Şekil 4.44. Fe^{2+} iyonu içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre- Fe^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre- Fe^{2+} interaksiyon eş yükselti grafiği.	96
Şekil 4.45. Cu^{2+} içeren zeytin yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	98
Şekil 4.46. Cu^{2+} içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	99
Şekil 4.47. Cu^{2+} içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre- Cu^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre- Cu^{2+} interaksiyon eş yükselti grafiği.	99
Şekil 4.48. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	102
Şekil 4.49. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	103
Şekil 4.50. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	104
Şekil 4.51. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre- Fe^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre- Fe^{2+} interaksiyon eş yükselti grafiği.	105
Şekil 4.52. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	105

	Sayfa
Şekil 4.53. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	107
Şekil 4.54. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	108
Şekil 4.55. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	108
Şekil 4.56. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-metal interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-metal interaksiyon eş yükselti grafiği.	109
Şekil 4.57. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	110
Şekil 4.58. Fe^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	113
Şekil 4.59. Fe^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	114
Şekil 4.60. Fe^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	114
Şekil 4.61. Cu^2 içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	116
Şekil 4.62. Cu^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	117
Şekil 4.63. Cu^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	118
Şekil 4.64. Fe^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.	121
Şekil 4.65. Fe^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	122
Şekil 4.66. Fe^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.	123

	Sayfa
Şekil 4.67. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksyon grafikleri.	125
Şekil 4.68. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	126
Şekil 4.69. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	126
Şekil 4.70. Fe^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değerleri için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.	129
Şekil 4.71. Fe^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	130
Şekil 4.72. Cu^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değerleri için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.	132
Şekil 4.73. Cu^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	132
Şekil 4.74. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.	134
Şekil 4.75. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	135
Şekil 4.76. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.	137
Şekil 4.77. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	137
Şekil 4.78. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için faktörler arası interaksyon grafikleri.	139
Şekil 4.79. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	140

	Sayfa
Şekil 4.80. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	141
Şekil 4.81. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranları için faktörler arası interaksyon grafikleri.	142
Şekil 4.82. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	143
Şekil 4.83. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	144
Şekil 4.84. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	144
Şekil 4.85. Fe^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için faktörler arası interaksyon grafikleri.	146
Şekil 4.86. Fe^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	147
Şekil 4.87. Fe^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	147
Şekil 4.88. Cu^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için faktörler arası interaksyon grafikleri.	149
Şekil 4.89. Cu^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.	149
Şekil 4.90. Cu^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.	150

	Sayfa
Şekil 4.91. Fe^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.	152
Şekil 4.92. Fe^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	153
Şekil 4.93. Cu^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.	154
Şekil 4.94. Cu^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.	155

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Ayçiçek, soya ve zeytin yağlarının yağ asidi bileşimleri	12
Çizelge 2.2. Fındık yağının rafinasyon esnasında değişen yağ asidi bileşimi ve serbest yağ asidi içeriği	13
Çizelge 2.3. Yenilebilir yağların tokoferol içerikleri	14
Çizelge 2.4. Bazı ticari yağların bakır ve demir içerikleri	17
Çizelge 2.5. Bazı rafine edilmiş yağların demir içerikleri	17
Çizelge 2.6. Yenilebilir yağların bakır ve demir içerikleri	18
Çizelge 3.1. Deneme tasarımının içerdiği faktörler ve seviyeleri	26
Çizelge 3.2. Kullanılacak gaz kromatografisi cihazının çalışma şartları	28
Çizelge 3.3. Kullanılacak gaz kromatografisi cihazının hegzanal tayini için çalışma koşulları	31
Çizelge 4.1. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının yağ asidi bileşimleri	33
Çizelge 4.2. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının tokoferol içerikleri	34
Çizelge 4.3. Ayçiçek yağı için deney noktalarında saptanan peroksit sayıları	36
Çizelge 4.4. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	37
Çizelge 4.5. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	41
Çizelge 4.6. Fındık yağı için deney noktalarında saptanan peroksit sayıları	44
Çizelge 4.7. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	45
Çizelge 4.8. Cu^{2+} içeren fındık yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	49
Çizelge 4.9. Soya yağı için deney noktalarında saptanan peroksit sayıları	53
Çizelge 4.10. Fe^{2+} iyonu içeren soya yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	54
Çizelge 4.11. Cu^{2+} içeren soya yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	58

	Sayfa
Çizelge 4.12. Zeytin yağı için deney noktalarında saptanan peroksit sayıları	61
Çizelge 4.13. Fe^{2+} içeren zeytin yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	62
Çizelge 4.14. Cu^{2+} içeren zeytin yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	66
Çizelge 4.15. Ayçiçek yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değerleri	70
Çizelge 4.16. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	71
Çizelge 4.17. Cu^{2+} iyonu içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	75
Çizelge 4.18. Fındık yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değerleri	79
Çizelge 4.19. Fe^{2+} içeren fındık yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	80
Çizelge 4.20. Cu^{2+} içeren fındık yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	83
Çizelge 4.21. Soya yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değerleri	86
Çizelge 4.22. Fe^{2+} içeren soya yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	87
Çizelge 4.23. Cu^{2+} içeren soya yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	89
Çizelge 4.24. Zeytin yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değerleri	92
Çizelge 4.25. Fe^{2+} içeren zeytin yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	93
Çizelge 4.26. Cu^{2+} içeren zeytin yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	97
Çizelge 4.27. Ayçiçek yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri	100
Çizelge 4.28. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağı hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	101
Çizelge 4.29. Cu^{2+} iyonu içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	106

	Sayfa
Çizelge 4.30. Fındık yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri	111
Çizelge 4.31. Fe^{2+} içeren fındık yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	112
Çizelge 4.32. Cu^{2+} içeren fındık yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	115
Çizelge 4.33. Soya yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri	119
Çizelge 4.34. Fe^{2+} içeren soya yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	120
Çizelge 4.35. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	123
Çizelge 4.36. Zeytin yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri	127
Çizelge 4.37. Fe^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	128
Çizelge 4.38. Cu^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	131
Çizelge 4.39. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	133
Çizelge 4.40. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	136
Çizelge 4.41. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	138
Çizelge 4.42. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	141
Çizelge 4.43. Fe^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	145
Çizelge 4.44. Cu^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	148

	Sayfa
Çizelge 4.45. Fe^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	151
Çizelge 4.46. Cu^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları	153

EKLER DİZİNİ

	Sayfa
Ek.1. Ayçiçek, fındık,soya ve zeytin yağları için deney noktalarında saptanan peroksit değerleri(meq O ₂ /kg)	171
Ek 2. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağları için deney noktalarında saptanan malonaldehit değerleri (mg/kg)	172
Ek 3. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağları için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri	173
Ek 4. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağları için deney noktalarında gözlenen doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranı	174
Ek 5. Fe ²⁺ içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri için varyans analizi	175
Ek 6. Cu ²⁺ içeren ayçiçek yağı peroksit değerleri için varyans analizi	175
Ek 7. Fe ²⁺ içeren fındık yağı peroksit değerleri için varyans analizi	175
Ek 8. Cu ²⁺ içeren fındık yağının peroksit değerleri için varyans analizi	175
Ek 9. Fe ²⁺ içeren soya yağının peroksit değerleri için varyans analizi	176
Ek 10. Cu ²⁺ içeren soya yağı peroksit değerleri için varyans analizi	176
Ek 11. Fe ²⁺ içeren zeytin yağı peroksit değerleri için varyans analizi	176
Ek 12. Cu ²⁺ içeren zeytin yağının peroksit değerleri için varyans analizi	176
Ek 13. Fe ²⁺ içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için varyans analizi	177
Ek 14. Cu ²⁺ içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için varyans analizi	177
Ek 15. Fe ²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için varyans analizi	177
Ek 16. Cu ²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için varyans analizi	177
Ek 17. Fe ²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için varyans analizi	178
Ek 18. Cu ²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için varyans analizi	178
Ek 19. Fe ²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için varyans analizi	178
Ek 20. Cu ²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için varyans analizi	178
Ek 21. Fe ²⁺ içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	179
Ek 22. Cu ²⁺ içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	179

	Sayfa
Ek 23. Fe ²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	179
Ek 24. Cu ²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	179
Ek 25. Fe ²⁺ içeren soya yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	180
Ek 26. Cu ²⁺ içeren soya yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	180
Ek 27. Fe ²⁺ içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	180
Ek 28. Cu ²⁺ içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için varyans analizi	180
Ek 29. Fe ²⁺ içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi	181
Ek 30. Cu ²⁺ içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi	181
Ek 31. Fe ²⁺ içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi	181
Ek 32. Cu ²⁺ içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi	182
Ek 33. Fe ²⁺ içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi	182
Ek 34. Cu ²⁺ içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi	182
Ek 35. Fe ²⁺ içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) varyans analizi	183
Ek 36. Cu ²⁺ içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) varyans analizi	183

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

dk.	dakika
g	gram
kcal	kilokalori
kg	kilogram
kj	kilojuol
meq	miliekivalan
mg	miligram
ml	mililitre
N	normal
sn.	saniye
sa.	saat

Kısaltmalar

AOM	aktif oksijen metodu
AP	Askorbil palmitat
BHA	butillenmiş hidroksi anisol
BSS	bağıl standart sapma
ÇDOYM	çoklu doymamış yağ asitleri
DOY/DOYM	doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranı
DTM	diferansiyel taramalı metod
DTK	differansiyel taramalı kalorimetri
ESR	electron spin rezonans
FID	Alev iyonazasyon dedektörü
FTIS	Faurien Transform Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz-kromatografisi
HPLC	Yüksek işlevli sıvı kromatografisi
MAD	Malonaldehit
OSI	oksidatif stabilite endeksi
PD	Peroksit değeri
PUFA	Çoklu doymamış yağ asitleri
SPME	Katı faz mikroekstraksiyon
TBA	Tiyobarbiturik asit

1. GİRİŞ

İnsan beslenmesinde ve gıda teknolojisi açısından önemli bir yere sahip olan yağların, oksidasyona maruz kalarak bozulması ve tüketilemeyecek duruma gelmesi çok önemli bir konudur. Bu nedenle oksidasyon olayının önemi, mekanizmasının nasıl yürüdüğü ve oksidasyon sırasında ne tür bileşenlerin oluştuğu konusunda detaylı bilgilere gereksinim duyulmaktadır (Nas ve ark., 2001). Yağların oksidatif olarak bozulmaları, bileşimlerindeki doymamış moleküllerin oksijenle yükseltgenmeleri ve bunun sonucunda aldehit, keton, hidroksi asitler, alkoller ve daha küçük moleküllü yağ asitlerinin oluşmasını kapsamaktadır. Oksidasyon, yağların içerdikleri A, D ve E vitaminleri, karoten ve temel yağ asitleri gibi birçok önemli maddenin parçalanmasına da yol açmaktadır.

Genel olarak yağların yüksek doymamışlık düzeylerinin oksidasyona duyarlılığı arttırdığı düşünülmektedir. Yağ asidi bileşiminin yanında oksijen derişimi, doğal antioksidanların varlığı, metal kontaminasyonu, lipit hidroksi bileşenleri, enzimler, ışık, sıcaklık, nem ve depolama süresinin yağların oksidatif stabilitelerini etkilemektedir (Yanishlieva-Maslarova, 2001; Nas ve ark., 2001).

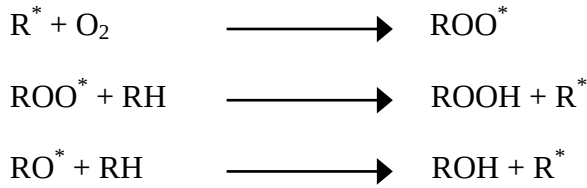
Yağların oksidatif stabilite, işleme ve depolama sırasındaki oksidasyona direnci ifade etmektedir (Guillen ve Cabo, 2002). Oksidasyona karşı direnç oksidatif tepkimelerin gelişmesine bağlı olarak duyuşal özellikler veya belli parametrelerdeki ani değışimlerin meydana geldiğı zaman aralığı olarak değeriendirilmektedir (Silva ve ark., 2001). Oksidatif stabilite yağların kalite ve raf ömrünün belirlenmesi açısından önemli bir göstergedir (Hamilton, 1994). Çünkü oksidasyon sırasında düşük molekül ağırlıklı istenmeyen tat-koku maddeleri oluşmakta, bunlar da yağların tüketiciler tarafından kabul edilebilirliklerini azaltmakta ve aynı zamanda endüstriyel açıdan katkı maddesi olarak kullanılmalarını engellemektedir. Oksidasyon ayrıca elzem yağ asitlerin parçalanmasına, toksik ve oksitlenmiş polimerlerin oluşmasına da yol açmaktadır.

Lipidlerin oksidasyonu, gıdaların duyuusal ve besinsel kalitesini olumsuz yönde etkileyen ve ayrıca raf ömrünü kısaltan başlıca bozulma etmenidir (Wanasundara ve Shahidi, 1994). Yağ acılaşmasının başlıca etmeni olan otooksidasyon, serbest radikal zincir mekanizması ile gelişir (Sherwin ve ark., 1970). Serbest radikal zincir mekanizması genel olarak tepkimenin başlaması, gelişmesi, dallanması ve stabil ürünlerin oluşması olmak üzere farklı aşamalardan oluşmaktadır (Şekil 1.1).

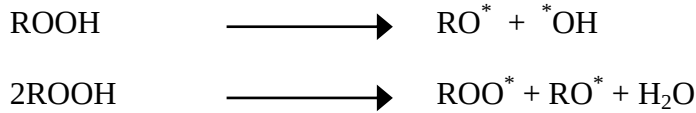
Tepkimenin Başlaması

Peroksi ($R\text{-COO}^*$), Alkoksi ($R\text{-O}^*$) veya Alkil (R^*)

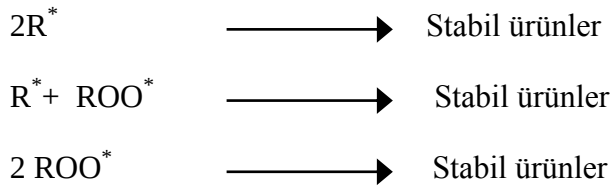
Tepkimenin gelişmesi



Tepkimenin dallanması



Zincir parçalanması

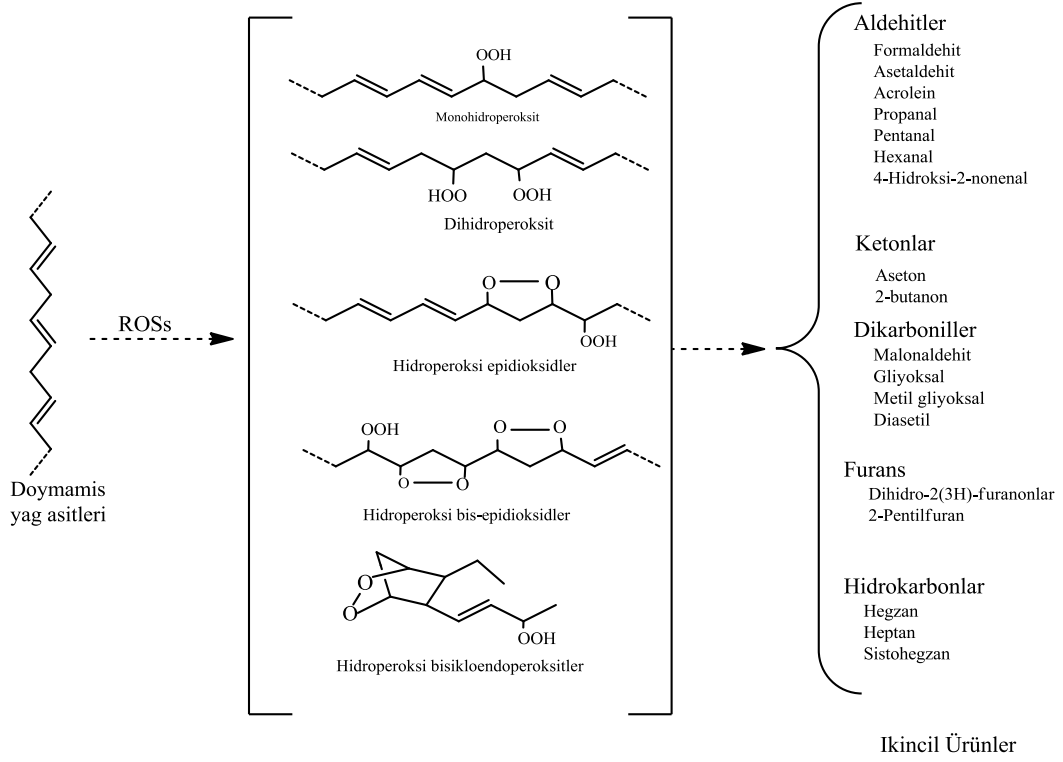


Şekil 1.1. Yağlardaki oksidasyon reaksiyonlarının akım şeması (Kayahan, 2003).

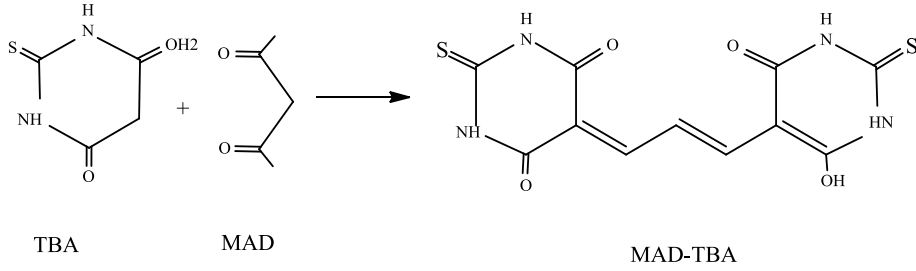
Bitkisel yağların, hava veya oksijene maruz bırakıldıklarında oksidatif parçalanmaya uğradıkları bilinmektedir. Oksidasyon yağların maruz kaldıkları en önemli reaksiyon olup, asitlik, viskozite ve uçucu bileşenlerin oranında artışa

neden olur. Trigliserid molekülünde oleik, linoleik ve linolenik asitlerin içerdikleri C=C bağları çeşitli oksidasyon reaksiyonlarında aktif bölge olarak davranırlar. Doymuş yağlar daha yüksek oksidatif stabiliteye sahiptirler. Oksidasyon genelde bir radikal oluşumu başlangıç mekanizması içerisinde yer alır. Başlangıç aşamasında oluşan serbest radikaller oksijen ile tepkimeye girerek peroksit, serbest radikaller ve hidroperoksitleri oluştururlar. Bu aşamada oksijen tüketilirken, peroksitlere dönüşmeden önce yapıları tam olarak bilinmeyen ara ürünlerin oluşumunu sağlarlar. Peroksitler daha sonra acılaşmaya ve toksisiteye neden olan alkoller, ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitlere dönüşürler. Bu bileşenlerin molekül ağırlıkları yağlarınkine yakın olduğunda yağda çözünmüş olarak kalırlar. Oksidatif proseslerin, kanser ve aterosikleroz gibi bazı hastalıkların etiyolojisinde rol oynadığı düşünülmektedir (Kubow S., 1993; Pearson ve ark., 1983; Yanishlieva ve Marinova, 2001). Malonaldehit (MAD) de lipid oksidasyonu sonucunda oluşan sekonder bir aldehittir (Şekil 1.2). MAD, lipid oksidasyonun en önemli göstergelerinden biri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. MAD'ın Tiyoobarbitürik asitle (TBA) tepkimeye girmesi sonucu oluşan renkli bileşenin spektrofotometrik yöntemler ile değerlendirilmesi sonucu MAD tayini gerçekleştirilmektedir. MAD ve 4-hidroksinonenal gibi aldehitler sitotoksik ve mutajenik etkiye sahip oldukları saptanmıştır (Esterbauer ve ark., 1991; Morin ve ark., 1991; Peng ve ark., 1991). Şekil 1.2.'de doymamış yağ asitlerinden oluşan oksidasyonun ara ve ikincil ürünleri verilmektedir. Şekil 1.3'de ise MAD ve TBA'nın birleşme tepkimesi verilmektedir.

Son yıllarda propanal, hegzanal ve nonanal gibi aldehitlerin de oksidasyonun göstergesi olarak değerlendirilmesi söz konusu olmuştur. Propanal'ın omega-3 yağ asitlerince zengin balık yağı ve etinin tat-koku bozulmasının göstergesi olarak değerlendirilebileceği ileri sürülürken, hegzanalın omega-6 yağ asitleri içeriği açısından zengin et lipidlerin oksidasyon düzeyi hakkında bilgi verdiği ortaya konulmuştur (Shahidi,1998).



Şekil 1.2. Lipidlerin oksidasyonu sonucu oluşan ara ve ikincil ürünler (Shibamoto, 2006).



Şekil 1.3. Malonaldehit ve tiyobarbiturik asitten oluşan renkli bileşen (Shibamoto, 2006).

Oksidasyon devam ettiğinde oksitlenmiş bileşenler polimerize olup yağın viskozitesini arttırırlar ve belli bir aşamadan sonra çözünmeyen bileşenler oluşturarak kalıntı olarak çökerler. Oksidatif reaksiyonların gelişimi ve oksidasyon ürünlerinin oluşumu; yağların doymamışlık düzeyi, trigliserit yapısı

ve antioksidanların varlığına bağlıdır. Bu etmenler tek başına veya birlikte spesifik bileşenlerin oluşumunu ve onların oluşma hızını etkilerler. Bütün bu etmenlerin topluca etkileri oksidasyonun oldukça karmaşık bir reaksiyonlar zinciri olmasını sağlarken, bu sistemin tek bir basit kinetik model ile ifade edilmesini engellemektedir. Yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde önemli bir kriter olan peroksit değeri, oluşan peroksitlerin stabil olması halinde ve oluşumundan sonra parçalanmadıkları takdirde, oksidasyon indeksi olarak kullanılabilir (Adhvaryu ve ark., 2000).

Stabilite, kabul edilebilirlik ve market değeri, yenilebilir yağların kalitesini belirleyen başlıca etmenlerdir. Katı ve sıvı yağların bozulmasının en önemli etmeni olan lipid oksidasyonu farklı yöntemlerle değerlendirilmektedir. Oksidatif stabilite önceden belirlenen koşullarda zamana bağlı olarak bazı parametre düzeylerinin belli değerlere ulaşıncaya kadar yağ örneğinin oksidasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Bu noktaya ulaşıncaya kadar oksidasyon genelde çok düşük hızla ilerlediğinde gerekli bu süreye indüksiyon süresi denir. Oksidatif stabilitenin belirlenmesinde birçok hızlandırılmış oksidasyon yöntemi uygulanmaktadır (Tan ve ark., 2002; Coppin ve Pike, 2001). Yağ örneğinin yüksek sıcaklıkta, aşırı oranda oksijen ve hava akımına maruz bırakılmasıyla kısa sürede sonuca ulaşmak, oksidatif stabilitenin belirlenmesinde en uygun yöntemdir (Paul ve Mittal, 1997).

Bu metot, katı ve sıvı yağ sanayinde yaygın bir şekilde Rancimat (Methrolm Ltd. Herisau, İsviçre; Brinkmann, Westburg, NY) ve Oksidatif Stabilite Enstrümanı (Omnion, Inc. Rockland, MA) cihazları kullanılarak uygulanmaktadır (Tan ve ark., 2002). Bu sistemlerde bitiş noktası, sabit havalandırma akışı altında, yüksek sıcaklıklarda yağda oluşan uçucu bileşenlerin oranında meydana gelen ani yükselişin saptanması ile belirlenmektedir. Bu bileşenler su ile tutulur ve elektro-iletkenlik ile tespit edilir. Bu koşullarda trigliseritlerin hızla uçucu organik asitlerine parçalanması sağlanırken; hava akımı, uçucu asitleri su içeren iletkenlik hücreğine sürükleyerek suda çözünmesini sağlar. Bu asitler suda iyonlarına ayrılarak oluşan suyun iletkenliği bilgisayar

yardımla ölçülerek, indüksiyon süresini ifade eden iletkenlikteki hızlı artış saptanır. İndüksiyon noktasına ulaştığı an Oksidatif Stabilité İndeksi (OSI) olarak tanımlanır (Isbell ve ark., 1999).

Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi yöntemi de lipid oksidasyonunun ilk evrelerinin saptanmasında başarı ile uygulanmaktadır. Bu yöntemde spin yakalama tekniği geliştirilerek farklı gıda lipidlerinin oksidatif stabilitesinin serbest radikallerin oluşumuna karşı gösterilen direnç olarak ifade edilmektedir. Bu yöntemde indüksiyon süresi radikallerin hızlı bir artış gösterdikleri zamanın tam öncesi olarak tanımlanır (Thomsen ve ark., 2000).

Yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DTK) yöntemidir. Bu yöntemde indüksiyon süresi yağ ile oksijen arasında hızlı bir ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiği an olarak ifade edilir. DTK yönteminden elde edilen sonuçlarla diğer hızlandırılmış yöntemlerden elde edilen sonuçların oldukça iyi bir korelasyon içinde oldukları tespit edilmiştir (Cross, 1970).

Yenilebilir yağ sanayinde oksidatif stabilitenin belirlenmesinde genelde Aktif Oksijen Metodu (AOM) uygulanmaktadır. Swift Metodu olarak bilinen bu yöntemde saflaştırılmış hava kabarcıkları 97.8-100 °C'ye ısıtılmış yağ örneğine verilerek belli zaman aralıklarında peroksit değeri saptanır (Anonymous, 1983; Rudnick ve ark., 2001).

Gaz-kromatografisi (GC) cihazı, yağların oksidasyon göstergesi olarak kabul gören uçucu bileşenlerin nitel ve nicel analizinde sıkça kullanılan başlıca ekipmanlar arasında yer almaktadır. GC'nin kullanılması ile oksidasyon ürünlerinin çok düşük düzeyleri tespit edilmektedir. Birçok GC metodu oksidasyon ürünlerinin ayrılmaları ve tanımlanmaları için kullanılmaktadır. Bu metotlardan biri lipid örneklerinin doğrudan GC'nin buharlaşma bloğuna enjeksiyonu şeklindedir. Bu yöntem diğer yöntemlerden daha basit olmasına rağmen yüksek sıcaklık uygulanması gerektirdiği için lipid hidroperoksitlerin ve diğer lipid oksidasyon ürünlerinin öncü bileşenlerinin parçalanmasına yol açması gibi sorunlara yol açmaktadır. Bu yöntemde örnek girişleri sürekli temizlenmeli

veya her enjeksiyonda değiştirilmelidir. Bir diğer yöntem ise statik tepe boşluğu yöntemidir. Bu yöntemde, lipid örneğinin uygun bir vial veya bölmede uçucu bileşenleri buharlaştırılıp gaz fazına geçecek şekilde, yaklaşık bir dengeye ulaşıncaya kadar ısıtılır ve gaz fazı GC'nın buharlaştırma bloğuna doğrudan veya uygun bir enjektör ile aktararak analiz gerçekleştirilir. Bu metot hızlı ve birçok bileşenin rutin ve arka arkaya analizleri için uygun iken, sistemde karıştırma gerçekleştirilmediğinden dolayı hassasiyeti düşüktür (Field ve ark., 1996; Jelen ve ark., 1998). Bununla birlikte viskoz ve yarı katı örneklerde tam dengeye ulaşmasındaki zorluk ve dengeye ulaşmak için uygulanan ısıtma işlemi sırasındaki çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyon ürünlerinin kolaylıkla parçalanmaları bu yöntemin dezavantajları arasında yer almaktadır. Dinamik tepe boşluğu veya bilinen adıyla tasfiye ve tutma (purge and trap) tekniği uygulanarak bu sorunların kısmen üstesinden gelinmiştir. Bu yöntem daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılmakta ve statik tepe boşluğuna göre daha geniş bir uçucu bileşenler grubunun analiz edilmelerine olanak sağlamaktadır. Bu teknik, çok zaman alıcı olması, yoğun iş gücü gerektirmesi ve arka arkaya birçok örneğin analizine uygun olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) ise, bir adsorpsiyon tekniği olup, geleneksel tepe boşluğu tekniklerin dezavantajlarına sahip olmaması nedeniyle son yıllarda uçucu bileşenlerin analizinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. SPME bir polimer absorbant ile kaplanmış kısa, ince ve katı, genellikle 1 cm uzunluğunda ve 0.11 mm dış çapında silikadan yapılmıştır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı silika fiberi bir metal çubuğa bağlanmıştır. Bu silika ve onun bağlı olduğu çubuk bir metal koruma ile korunmaktadır. Daha kullanışlı olması için bu düzenek bir tutucu içerisine yerleştirilir ve böylece enjektör benzeri bir sistem ortaya çıkmaktadır. SPME yönteminin temel prensibi kontrollü sıcaklıkta analiz edilecek örneğin içerdiği uçucu bileşenlerinin özel kapaklı cam kabın tepe boşluğuna ve oradan da asılı bulunan özel fibre geçmelerini sağlamaktır. SPME fiberine geçen uçucu bileşenler daha sonra doğrudan gaz kromatografisi cihazına enjekte edilerek nitel ve nicel analizleri gerçekleştirilir. SPME-GC tekniği ile elde edilen sonuçların diğer tepe

boşluğu tekniklerin uygulanması ile elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu tespit edilirken, tekrarlanabilirliği araştırmacılar tarafından saptanmıştır. SPME tekniğinin dinamik tepe boşluğu tekniği ile karşılaştırıldığında daha ucuz, hızlı ve basit bir yöntem olduğu belirtilmektedir (Zhang ve ark., 1994). Oksidasyona uğramış lipidlerin uçucu bileşenlerinin SPME adosbantı ile izolasyonu hidroperoksitlere önemli düzeyde zarar vermediği tespit edilmiştir (Lee ve ark., 1996; Arato ve ark., 2009). Hegzanal başta olmak üzere aldehitlerin nitel ve nicel analizi için SPME araştırmacılar tarafından sıklıkla başvurulmuş yöntemler arasında yerini almıştır (Lee ve ark., 1996; Shahidi, 1998; Lee ve ark., 2004; Javidipour ve Qian, 2008). Sıvı fazlardan, sıvı veya katı fazların tepe boşluğundan uçucu ve yarı uçucu bileşenlerin ekstraksiyonu için geliştirilen SPME'nin ilaçların, pestistlerin, aroma bileşenlerin, gıdalar ve biyolojik matrikslerin uçucu aldehitlerinin analizi için geniş bir kullanım alanına sahip olduğunu belirtmektedirler (Fujioka ve Shibamoto, 2005).

Yukarıda belirtilen gelişmiş cihazların yokluğunda yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesi için basit bir yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemde belli sıcaklık ve sürede etüvde tutulan yağların belli zaman aralıklarında asit, peroksit, anisidin ve totox değerleri saptanarak, bozulma ürünlerinin derişimindeki ani artış indüksiyon süresi olarak belirlenir ve böylece yağın oksidatif stabilitesi hakkında bilgi edinilir (Kimoto ve Ark., 1994; Liang ve Schwarzer, 1998; Al-Neshawy ve Al-Aid, 2000; Basturk ve ark., 2007).

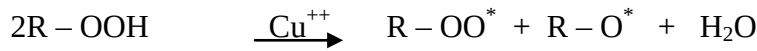
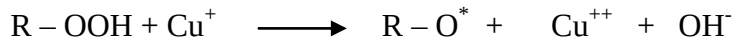
Metaller yenilebilir yağların oksidatif stabilitelerini olumsuz yönde etkilemektedirler. Metaller hem oksidasyonun başlangıç aşamasında hem de hidroperoksitlerin parçalanmaları sırasında radikallerin oluşumunu artırmaktadırlar (Frankel, 1998). Bakır ve demir hem topraktan hem de yağın temasta bulunduğu ekipmanlardan yağa geçen başlıca elementlerdir. Ancak Mn ve Ni gibi ağır metallerin varlığı yağların depolanması sırasındaki oksidasyon göstergelerini her zaman önemli düzeyde etkilemedikleri de ortaya konulmuştur (Angerosa ve Giacinto, 1993). Bakır ve demirin yüksek sıcaklıklarda sırasıyla 0.01 ve 0.1 mg/kg düzeylerinde bulundukları takdirde, oksidasyonu teşvik edici

özelliğine sahip en etkili iz bileşenler oldukları ileri sürülmektedir (Rossell, 1998). Ham zeytin yağının demir derişiminin 0.5-3.0 ve bakır derişiminin ise ve 0.001-0.2 mg/kg aralığında olduğu tespit edilmiştir (Perrin, 1992). Metallerin yağların oksidatif stabiliteleri üzerine etkileri incelendiğinde aynı zamanda yağın içerdii fosfolipid, polifenol ve protein yapısındaki metal bağlayıcı maddelerin varlıkları da dikkate alınmalıdır (Velasco ve Dobarganes, 2002).

Demir, nikel ve özellikle de bakır güçlü prooksidan etkiye sahiptirler. Bakır varlığında yağlar hızla oksidasyona uğrarlar. Demir, yağa işleme ekipmanları ve borulardan bulaşır. Nikel ise, hidrojenasyondan katalizör olarak kullanılan nikelin tamamen uzaklaştırılmaması sonucu yağda kalabilir (Nas ve ark., 2001).

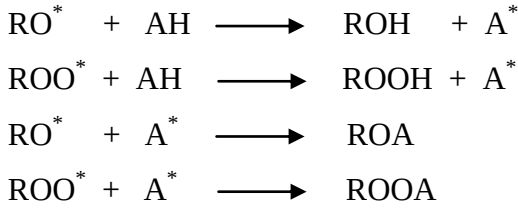
Bakır ve demirin 1 mg/kg derişimlerinde yağların stabilitesini önemli düzeyde düşürdüğü (Sherwin, 1978), demirin indüksiyon süresinin aktivasyon enerjisini 15 kcal/mol'a düşürdüğü ve bununla birlikte oksidasyonun farklı aşamalarında etkili olabileceği ileri sürülmektedir (Love, 1985).

Yağ içinde bulunan ağır metaller, yağ asidi zincirindeki hidroperoksitleri parçalayarak ortamda serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarının oluşmasını sağlarlar. Meydana gelen iyonlar ise zincirde yeni aktif radikallerin oluşmasına sebep olurlar (Başoğlu, 2006). Ağır metal iyonlarının oksidasyondaki işlevi Şekil 1.4'de verilmektedir (Kayahan, 2003). Metal iyonu reaksiyonda katalizör işlevine sahiptir (Başoğlu, 2006).



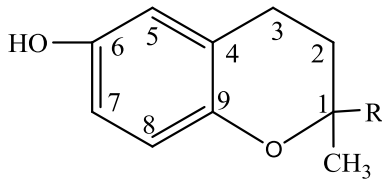
Şekil 1.4. Çok değerlikli metaller etkisinde oksit ve peroksit radikallerinin oluşması (Kayahan, 2003).

Doğal olarak özellikle bitkisel yağlarda önemli düzeyde bulunan antioksidanlar yağları oksidatif tepkimelere karşı korurlar. Antioksidanlar (AH), ortamda bulunmaları halinde, oksidatif tepkimelerin başlangıcında oluşan oksi- ve peroksi radikallerinin zincir tepkimelerine girmeden ve tepkimeler otokatalitik bir karakter kazanmadan önce bağlanmalarını sağlarlar (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Antioksidanların etki mekanizması (Kayahan, 2003).

Tokoferoller doğada en yaygın olarak bulunan antioksidanlar olup, temel yapılarını Şekil 1.6’da gösterilen tokol halkası oluşturur. Bu halkaya bir yan zincir ve 1-3 adet arasında metil grubunun bağlanması ile tokoferoller oluşurlar. Metil grubunun tokol halkasındaki yeri ve adedine bağlı olarak, yedi çeşit tokoferolün varlığından söz etmek olasıdır. Ancak bitkisel yağlarda en çok α , β , γ , δ -tokoferollere rastlanmaktadır (Kayahan, 2003). Tokoferollerin etki mekanizmaları yüksekten düşüğe doğru $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ -tokoferol şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Tokoferoller yağları oksidasyona karşı koruyan başlıca doğal antioksidanlardır.



Şekil 1.6. Tokoferollerin yapısında yer alan tokol halkası (Kayahan, 2003).

Askorbik asitten türevlenen ve askorbik asidin lipitlerde çözünen esteri olarak bilinen askorbil palmitat’ın (AP) antioksidan olarak daha sık gıda maddelerinde kullanılması gündeme gelmiştir. Vücutta askorbik asit ve palmitik

aside hidrolize olması AP'ın sentetik antioksidanlara tercih edilmesine yol açmıştır (Yanishlieva- Maslarova, 2001).

Bu çalışmada oksidasyonu teşvik edici olarak bakır ve demir iyonları (0, 0.15 ve 0.30 ppm) ve antioksidan olarak AP (0, 200, 400 ppm) ilave edilerek 30, 50 ve 70 °C'de 20 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulan ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının oksidatif stabiliteleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Belli aralıklarla alınan örneklerin peroksit değeri, MAD, hegzanal ve ÇDOYM oranları yanıt yüzey yöntemi ile değerlendirilerek belirtilen etmenlerin yağların oksidatif stabiliteleri üzerindeki etkileri saptanmıştır.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Katı ve sıvı yağların bozulmasının en önemli etmeni olan lipit oksidasyonu kalite ve besinsel değerin düşürülmesi ve istenmeyen tat ve kokunun oluşmasına neden olmaktadır (Tan ve ark., 2002).

Andrikopoulus ve ark. (2002), hava ile temas, sıcaklık ve ısıya maruz kalma süresi, doymamışlık düzeyi, antioksidan ve proksidanların varlığı gibi etmenlerin yağların oksidatif stabilitesini etkilediğini ileri sürmektedirler.

Tan ve ark. (2002), daha yüksek doymamışlık düzeyine sahip yenilebilir yağların lipit oksidasyonuna daha duyarlı olduklarını ve buna bağlı olarak üzüm çekirdeği, soya fasulyesi, aspir ve ayçiçek yağlarının hindistan cevizi, rafine palmolein ve hurma çekirdeği yağlarından daha düşük indüksiyon sürelerine sahip olduklarını belirtmektedirler.

Padley ve ark. (1995), ayçiçek yağında en çok C18:2 yağ asidinin (%64) bulunduğunu belirtirken, soya yağının yüksek C18:2 içeriğine (%51) sahip olduğunu ve bununla birlikte önemli düzeyde C18:3 içerdiğini (%8) saptamışlardır. Aynı araştırmacılar zeytin yağının C18:1 içeriği (%78) açısından zengin olduğunu saptamışlardır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Ayçiçek, soya ve zeytin yağlarının yağ asidi bileşimleri (Gunstone ve ark., 1995)

Yağlar	Yağ Asitleri (% metil ester)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Ayçiçek	6	3	27	64	--
Soya	12	4	25	51	8
Zeytin	12	2	78	8	--

Karabulut ve ark. (2005), ham ve rafinasyonun farklı aşamalarındaki fındık yağının yağ asidi bileşimlerini saptamışlardır. Çalışmanın sonuçları, fındık yağının önemli ölçüde C18:1 içerdiğini (%81) göstermektedir.

Çizelge 2.2. Fındık yağının rafinasyon esnasında değişen yağ asidi bileşimi ve serbest yağ asidi içeriği (Karabulut ve ark., 2005).

Yağ asitleri (% metil ester)	Rafinasyon Aşamaları			
	Ham yağ	Nötralize Edilmiş	Ağartılmış	Kokusu Giderilmiş
16:0	5.23	5.25	5.27	5.28
16:1	0.20	0.19	0.19	0.19
18:0	2.53	2.59	2.59	2.61
18:1	81.06	81.04	81.02	80.99
18:2	10.65	10.59	10.59	10.58
18:3	0.09	0.09	0.08	0.08
20:0	0.11	0.11	0.12	0.11
20:1	0.15	0.16	0.15	0.17

Shahidi (1998), lipid oksidasyonun gıdaların kalite ve tat-koku bozulmasının başlıca etmeni olduğunu ileri sürerken, lipid oksidasyonunun öncelikle yağ asitlerinin doymamışlık düzeylerine bağlı olduğunu, ancak gıdada bulunan diğer bileşenlerin ve saklama koşullarının da tepkimelerin gidişatını etkileyebileceğini belirtmektedir.

Bester ve ark. (2008), iki süzme zeytin yağının fizikokimyasal özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında 142 saat süreyle 100 °C'lik hava akımına (10 litre/saat) maruz bırakılan yağların özellikle ÇDOYM oranlarında önemli düzeyde azalma, α - tokoferol içeriklerinin ise tamamen tükendiğini saptamışlardır.

Quiles ve ark. (2002), yüksek sıcaklıklarda oksidasyon, hidroliz, polimerizasyon, izomerizasyon ve kristalizasyon gibi reaksiyonların gerçekleşmesi sonucu yağlarda değişikliklerin meydana geldiğini ve buna bağlı olarak yağların duyuşal ve besinsel değerlerinin olumsuz yönden etkilendiğini belirtmektedirler.

Yağlarda gerçekleşen oksidatif reaksiyonlarını engellemek veya hızlarını yavaşlatmak üzere gıdalara antioksidan maddeler eklenmektedir. Eklenen antioksidanlar gıda maddesinin kalitesinin korunması ve raf ömrünün artırılmasını sağlarlar. Sentetik antioksidanların gıdalarda kullanımı, bu maddelerin sağlık üzerindeki olası olumsuz etkileri nedeniyle birçok ülke tarafından sınırlandırılırken, doğal antioksidanların kullanılmasına yönelik ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Hras ve ark., 2000). Günümüzde askorbik asit, sitrik asit ve onların

tuzları, tokoferoller ve baharat özleri rağbet gören en önemli doğal antioksidanlar arasında yer almaktadırlar (Weinreich, 1998).

Choe ve Min (2006), yaptıkları çalışmada bazı yenilebilir yağların tokoferol içeriklerini saptamışlardır (Çizelge 2.3). Çalışmanın sonuçları ayçiçek yağının α -tokoferol içeriği açısından zengin olduğunu (613 ppm), soya yağında ise yüksek oranda γ -tokoferolün (737 ppm) bulunduğunu belirtmektedirler. Zeytin yağında sadece α -tokoferolün bulunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.3. Yenilebilir yağların tokoferol içerikleri (Choe ve Min, 2006)

Yağ	Tokoferol (ppm)				Toplam
	α	β	γ	δ	
Soya	116.0	34.0	737.0	275.0	1162
Kanola	272.1	0.1	423.2	--	695.4
Ayçiçek	613.0	17.0	18.9	--	648.9
Mısır	134.0	18.0	412.0	39.0	603
Kavrulmuş susam	4	--	584	9	597
Kolzatohumu	252	--	314	--	566
Safflower	386~520	8.6~12.4	2.4~7.7	--	397~540
Zeytin	168~226	--	--	--	168~226
Beef tallow	30.4	--	3.8	--	34.2
Lard	18.0	--	--	--	18

Blekas ve ark. (1995), α -tokoferolün farklı derişimlerinin (100, 500 ve 1000 ppm) 40 °C de tutulan zeytin yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında 100 ppm'lik α -tokoferol derişimin 500 ve 1000 ppm'lik derişiminden daha etkili olduğunu belirtirken, otooksidasyonun ilk evrelerinde α -tokoferolün prooksidan etkiye sahip olduğunu, hidroperoksitlerin derişiminin belli bir kritik noktaya ulaştığında α -tokoferol'un antioksidan olarak aktivite kazandığını ileri sürmektedirler. Chillard ve ark. (1980), ise α -tokoferolün hidroperoksitlerin derişimine bağılı olarak hem prooksidan hem de antioksidan olarak davranabileceğini belirtmektedirler.

Isbell ve ark. (1999), tokoferolün oksidatif stabilite üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmalarında yüksek oleik asit içerikli ayçiçek yağının yüksek düzeyde tokoferol içeriğine bağılı olarak uzun süreli bir oksidasyon stabilite indeksi (OSI) değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Soya yağının da yüksek

düzeyde tokoferol içerdiğini belirtirken, soya yağının daha kısa süreli bir OSI değerine sahip olmasının yüksek düzeyde çoklu doymamış yağ asitleri içeriğine bağlamaktadırlar.

Yung ve Min (1990), α -tokoferolün 250 ppm'in üzerindeki derişimlerde soya yağında prooksidatif etki gösterdiğini saptarken, Kamal-Eldin ve Appelqvist (1996) farklı lipid sistemlerdeki tokoferollerin farklı aktivite göstermelerinin nedenlerinin tam olarak açıklanamadığını belirtmektedirler.

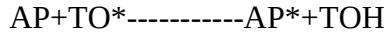
Fuster ve ark. (1998), 40°C'de karanlıkta bekletilen kolza yağında ≤ 50 ppm derişimlerinde α -tokoferollerin, γ -tokoferollerden daha etkili olduğunu ve daha yavaş bir hızla tükendiğini saptarken, >100 ppm derişimlerinde γ -tokoferolün daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Ayçiçek yağlarında ise 55 °C de gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında 50 ppm'e kadar α -tokoferolün γ -tokoferolden daha etkili olduğunu, ancak 200 ppm derişimlerinde α -tokoferolün etkinliğini kaybolmaya başladığı belirtilmiştir.

Tüfenk (2008), 60 °C de 28 gün boyunca 400 ppm AP varlığında pamuk ve zeytin yağlarının oksidatif stabiliteilerini peroksit, MAD ve tokoferol içeriklerini izleyerek araştırmıştır. Çalışma sonucunda; AP'in yağların oksidatif stabiliteilerini arttırdığını, aynı zamanda tokoferol içeriğini de koruduğunu ortaya koyarken, 28 günlük süre içersinde çoklu doymamış yağ asitleri içeriğinde azalma ve doymuş yağ asitleri oranında da artış meydana geldiğini göstermiştir.

Kaya (2008), fındık ve zeytin yağlarını 45, 60, 75 ve 90 °C'lerde 1 ml/sn. hava akımına maruz bırakarak örneklerin peroksit içeriklerini izlemiş ve oksidatif stabiliteilerini tespit etmiştir. Çalışmada fındık ve zeytin yağı örneklerinin doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranı (DOY/DOYM), toplam tokoferol ve peroksit oluşumu için aktivasyon enerjilerini sırasıyla, 0.077, 0.183; 101.14, 30.93 mg/kg; 41.75, 31.48 kJ/mol.K olarak saptamışlardır. Fındık yağının peroksit oluşumu açısından daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması, peroksit oluşumu açısından bu yağın zeytin yağından daha dayanıklı olduğunu göstermiştir.

Velasco ve Dobarganes (2002), polifenoller ve tokoferollerin ham zeytin yağının oksidasyonunu engelleyen başlıca antioksidanlar olduğunu belirtirken, polifenollerin sadece önemli düzeyde zeytin yağında bulunduğunu tespit etmişlerdir.

AP'nin antioksidatif etki mekanizması tam olarak bilinmemekle beraber, Coppen (1994), AP'nin peroksitlerin oluşumunu katalize eden ağır metalleri ortamdan uzaklaştıracak etkiye sahip olduğunu ileri sürerken, Kochhar ve Rossell (1990), AP'nin oksijeni tutarak antioksidatif etki gösterdiğini ileri sürmektedirler. Fechner (2005), 0.5 mg/ml tokoferol asetat ile 0.5 mg/ml AP karışımının oldukça etkili bir antioksidatif etkiye sahip olduğunu belirtirken, Beddow ve ark. (2001), 200 ppm'lik AP'nin 90 °C'ye ısıtılan ayçiçek yağında α -tokoferol'ü koruduğunu ve 400 ppm'lik AP eklenmesinin indüksiyon süresini 9 sa. uzattığını ortaya koymaktadırlar. Niki ve ark. (1995), AP'nin oksitlenmiş α -tokoferolü aşağıdaki reaksiyona göre rejenere ettiğini belirtmektedirler.



Bozan ve Temelli (2008), keten, aspir ve haşhaş tohumu yağlarının Ransimat yöntemiyle belirledikleri oksidatif stabiliteleri ile bu yağların tokol içerikleri arasında ilişki bulunmadığını saptamışlardır.

Leonardis ve Macciola (2002), Ransimat cihazını kullanarak Cu(II)-ve Fe(III)-siklohegzanbutiratların zeytin yağının oksidasyonu üzerindeki katalitik etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, Cu(II)- ve Fe(III)-siklohegzanbutiratların farklı derişimleri zeytin yağına eklenmiştir. Sonuçlar, bakırın demirden daha aktif olduğunu göstermiştir. Yağların indüksiyon süreleri sırası ile, 120 ng/g bakır ve 9000 ng/g demirin eklenmesi ile yarıya inmiştir. Araştırmada rafine zeytin yağının 15 ppb bakır ve 75 ppb demir içerdiğini tespit etmişlerdir.

Battista ve ark. (1993), ham zeytin yağının demir ve bakır içeriklerini sırasıyla 0.5-3.0 ve 0.001-0.2 mg/kg aralığında olduğunu belirtirken; Rossell (1998), demir ve bakırın ancak yüksek sıcaklıklarda sırasıyla 0.1 ve 0.01 mg/kg

derişimlerinin üzerinde oldukları takdirde oksidasyonu teşvik ettiğini belirtmektedir.

Melvin ve ark. (1951), ham mısır ve soya yağlarının ve ticari soya, pamuk ve mısırozü yağlarının bakır ve demir derişimlerini saptamışlardır. Çalışma, rafinasyon sırasında yağların bakır ve demir içeriklerinde önemli ölçüde azalma meydana geldiğini göstermektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Bazı ticari yağların bakır ve demir içerikleri (Melvin ve ark., 1950)

Yağ No	Yağlar	Bakır (ppm)	Demir (ppm)
	Ham yağlar		
1	Mısır yağı	0.50	12.7
2	Soya yağı	0.13	2.3
3	Soya yağı	0.10	5.6
	Ticari salata yağları		
4	Soya yağı	0.045	2.50
5	Soya yağı	0.0064	0.077
6	Soya yağı	0.0050	0.08
7	Pamuk yağı	0.016	0.16
8	Mısır yağı	0.015	0.10

Baldwin (1986), alkali ve fiziksel rafinasyon işlemlerinin farklı bitkisel ham yağların demir içeriklerini belirgin bir şekilde azalttığını tespit etmişlerdir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5. Bazı rafine edilmiş yağların demir içerikleri (Baldwin 1986)

Yağlar	Demir (ppm)		
	Ham yağ	Alkali rafine	Fiziksel rafine
Ayçiçek	1.3	0.1	0
Kanola	1.6	0	0
Soya	0.8	0.1	0.1
Yerfıstığı	0.5	0	0
Palm	4.4	0.2	0.1

Choe ve Min (2006), yaptıkları çalışmada bazı ham ve rafine edilmiş yenilebilir yağların demir ve bakır içeriklerini saptamışlardır (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Yenilebilir yağların bakır ve demir içerikleri (Choe ve Min, 2006)

Yağlar	Bakır (ppb)	Demir (ppm)
Soğuk preslenmiş susam yağı	16 (3.0-38)	1.16 (0.18-1.52)
Ham soya yağı	13.2	2.80
Doğal zeytin yağı	9.8 (1.0-79)	0.73 (0-9.79)
Soğuk preslenmiş ayçiçek yağı	5.2 (2.2-8.5)	0.26 (0.22-0.31)
Rafine edilmiş zeytin yağı	15	0.08
Rafine edilmiş soya yağı	2.5	0.20

Boadi ve ark. (2003), 50 μ M demir ve bakırın, metillinolenatin TBA ile reaksiyonu sonucu değerlendirilen stabilitesini etkilemediğini ileri sürmektedirler.

Colakoglu (2007), monoolein (%1), stearik asit (%1) ve demirin (5 mg/kg) soya yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisini saptamak üzere örnekleri 55 °C de tutarak oksijen tüketimi ve peroksit oluşumunu izlemişlerdir. Sonuçlar, stearik asidin oksijen tüketim hızını, demirin ise 5 mg/kg düzeyinde peroksitlerin parçalanma hızını artırdığını göstermiştir.

Yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesi farklı yöntemlerle yapılmaktadır. Bu yöntemlerden özellikle hızlandırılmış oksidasyon koşullarında gerçekleştirilenler tercih edilmektedir. Aksi halde oksidatif gelişmelerin izlenmesi oldukça uzun zaman almaktadır. Schaal Etüv yöntemi en çok kullanılan hızlandırılmış yöntemler arasında yer almaktadır (Rossell, 1986). Bu yöntemde yağ örneklerinin oksidatif stabiliteleri, örneklerin oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda bir etüvde tutularak, belli zaman aralıklarında peroksit ve MAD gibi oksidasyon düzeyini ifade eden değerler izlenerek saptanır.

Peroksit, tiyobarbiturik ve anisidin sayıları, yağların oksidasyon hızının belirlenmesinde sıkça başvurulmuş önemli kriterler arasında yer almaktadırlar. Peroksit değeri yağların birincil oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitleri temsil ederken, tiyobarbiturik ve anisidin sayıları, oksidasyonun ikincil ürünleri olan MAD'ı temsil etmektedir (Shahidi ve Wanasundara, 2002; Mao ve ark., 2006).

Fomuso ve ark. (2002), yanıt yüzey yöntemini uygulayarak sıcaklık, süre, metallar (bakır ve demir), sitrik asit ve tokoferolün, ringa balığı ile kaprilik asitten enzimatik yolla üretilen lipidlerin oksidatif stabiliteleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Oksidasyonun gelişimi hidroperoksitler ve tiyobarbitürik asitle reaksiyona giren bileşenlerin derişiminin ölçülmesi ile saptanmıştır. Çalışma, bakır ve demir derişimlerinin artışı ile peroksit değerin önemli ölçüde arttığını, sitrik asidin demir içeren emülsiyonlarda ve tokoferolün bakır içeren emülsiyonlarda peroksit oluşumunu önemli ölçüde engellediğini göstermiştir.

Chu ve Kung (1998), farklı başlangıç peroksit değeri ve Cu^{2+} derişimlerine sahip soya, mısır, yüksek oleik asit içrikli aspir, yer fıstığı, zeytin ve susam yağlarının oksidatif stabilitelerini karşılaştırmışlardır. Yağın tazeliğini gösteren düşük başlangıç peroksit değerin yağların oksidatif stabilitesi üzerine olumlu etkisinin olmadığını ortaya koyarken, en yüksek başlangıç peroksit değeri sahip mısır ve zeytin yağlarının en yüksek oksidatif stabiliteyi gösterdiğini belirtmektedirler. Çalışmanın sonuçları, yer fıstığından (0.083 ppm) sonra en yüksek Cu^{+2} içeriğine sahip susam yağının (0.06 ppm) en yüksek oksidatif stabiliteyi gösterdiğini ortaya koymaktadır. Yağların, antioksidan ve çoklu doymamış yağ asidi (PUFA) içriklerinin (C18:2+C18:3) oksidatif stabilitelerinin belirlenmesinde başlangıç peroksit değeri düzeyinden daha önemli ve belirleyici rolleri oldukları ileri sürülmektedir.

Jung ve ark. (1997), renk, konjuge dien ve trien, peroksit değeri, tokoferol ve yağ asidi bileşimini inceledikleri araştırmada kavurma süresinin artışına bağlı olarak soya fasulyesi yağının oksidatif stabilitesinin arttığını belirtmektedirler. Çalışmada 65 °C de 60 gün süreyle bekletilen ticari rafine soya fasulyesi yağının peroksit değerin 220 meq/kg yükseldiğini gösterirken, kavrulmuş soya yağının peroksit değeriindeki artışın daha düşük olduğunu ve 9. günün sonunda 1.6 meq/kg'a ulaştığını saptamışlardır. 130, 150 ve 170 °C'lerde kavruan soya fasulyesi yağının 43. günün sonundaki peroksit değeriinin sırasıyla 457, 121 ve 50 meq/kg olduğu tespit edilirken, 170 °C de kavruan soya fasulyesi yağının 60. günün sonundaki peroksit değerin 158 meq/kg'a ulaştığı saptanmıştır.

Rudnik ve ark. (2001), keten tohumu yağının oksidatif stabilitesini peroksit değerini, iletkenlik ölçümü ve termo analitik metodlarına dayalı ransimat metodu; diferansiyel taramalı metodu (DTM) ve oksijen atmosferinde termogravimetri metodunu uygulayarak saptamışlardır. Çalışmada α -tokoferol, AP, sitrik asit, askorbik asit ve etoksillenmiş glikol karışımının (%0.05, 0.1 ve 0.2) keten tohumu yağının oksidasyona karşı korunmasında butillenmiş hidroksi anisol'den (%0.01 ve 0.02%) daha etkili olduğu gösterilirken, antioksidan karışımının uygulandığı örneklerin peroksit değerlerinin 9 aylık depolamanın sonunda 5 meqO₂/kg'ı geçmediği tespit edilmiştir. Çalışmanın sonuçları, klasik titrasyon ile ransimat metodundan elde edilen sonuçların uyum içinde olduğunu ortaya koymaktadır.

Antoun ve Tsimidou (1997), kekik oto ve biberiye ile karıştırılmış zeytin yağının (2% w/w sarımsak özü varlığında) oksidatif stabilitesini, 37 °C de 6000 sa. (250 gün) süreyle depolayarak peroksit değerindeki değişiklikleri izlemek suretiyle saptamışlardır. Kontrol örneğinin peroksit değeri 70 meqO₂/kg'a ulaştığında oregano ve rosemary içeren örneklerin peroksit değerleri içermeyenlerden sırasıyla 4 ve 9 kat daha düşük olduğu tespit edilirken, sarımsak özünün oksidatif stabilite üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir.

Guillen ve Cabo (2002), aspir, ayçiçek, kolza ve zeytin yağlarının 70 °C'deki oksidatif tepkimelerini aralıklarla Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIS) ile gözlemişlerdir. Aynı zamanda peroksit değeri ve anisidin değerinin belirlenmesine dayalı birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin saptanmasına yarayan klasik yöntemleri de uygulayarak iki yöntemi karşılaştırmışlardır. Çalışma sonuçları iki yöntemin birbirine yakın sonuçlar verdiğini ve basit, hızlı ve ucuz oluşu nedeniyle FTIS'ne dayalı yöntemin de kullanılabileceğini önermişlerdir. Bu araştırmacılar peroksit değerinin belirlenmesi ile ilgili sorunları tartışırken, hidroperoksitlerin derişiminin düşük olduğu durumlarda standart sapma değerinin küçük, hidroperoksitlerin oranı arttıkça standart sapma değerinin de büyüdüğünü belirtirken, bazı örneklerde paraleller arasında değişim katsayısının %10'a ulaşabileceğini tespit etmişlerdir.

Bu araştırmacılar çalışmalarında oksitlenmemiş yağ örneklerinde aspir yağının peroksit değerini 10.9 meqO₂/kg yağ bulurken, zeytin, kolza ve ayçiçek yağlarının peroksit değerlerini sırasıyla 8.0, 9.0 ve 3.7 meqO₂/kg yağ olarak bulmuşlardır. Ayrıca farklı yağlardaki hidroperoksitlerin oluşum ve parçalanma hızlarının birbirinden farklı olmasına rağmen, bütün örneklerde oksidasyonun başlangıcında peroksit değerinde bir artıştan sonra kayda değer bir azalma meydana geldiğini de çalışmalarında belirtmektedirler. Araştırmada ayrıca oksitlenmemiş örneklerde ayçiçek yağının en yüksek anisidin değerini gösterirken, kolza ve zeytin yağları orta düzeyde ve aspir yağının en düşük anisidin değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca her zaman oksidasyonun ikincil ürünlerinin yüksek oluşumunun yüksek hidroperoksit oluşumu ile izlenmediği de saptanmıştır. Buna ilaveten zeytin ve kolza yağında ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumu ile hidroperoksitlerin oluşumu eş zamanlı olduğu belirlenirken, ayçiçek ve aspir yağlarında hidroperoksitlerin parçalanması bu bileşenlerin derişiminin uygun seviyeye ulaştığında başladığı ifade edilmiştir. Genel bir bakışta, oksidasyon sırasında oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin oluşumunda belli bir süreden sonra önemli bir artışın meydana geldiği ve bu zaman aralığının peroksit ve anisidin değerlerinin izlenmesi ile belirlenebileceği kanısına varılmıştır.

Basturk ve ark. (2007), interesterfiye edilmiş ve edilmemiş palm, pamuk ve soya yağlarının oksidatif stabilitelerini karşılaştırdıkları araştırmalarında sırasıyla, oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerini temsil eden peroksit değeri ve anisidin sayılarının eş zamanlı oluştuklarını saptamışlardır.

Kaijsen ve ark. (2000), oksidatif bozulmaya bağlı olarak macadamia kabuklu meyvesinde ortaya çıkan istenmeyen tat-koku ve acılaşmanın oluşmasında nem içeriği ve saklama sıcaklığının önemli rolü olduğunu belirtirken, özellikle nem içeriğinin %1'in altında olması gerektiğini saptamışlardır.

Lee ve ark. (2004), kavrulma sıcaklığının arttırılmasının aspir yağının oksidatif stabilitesini arttırdığını saptamışlardır. 15 gün boyunca 60 °C'de tutulan kavrulmuş (180 °C'de) ve kavrulmamış aspir yağlarının peroksit değerlerinin sırasıyla, 64.2±3.23 ve 241±7.84 meq/kg yağ olarak saptamışlardır. 15 gün

süreyle 60 °C de tutulan kavrulmamış ve 140 °C, 160 °C ve 180 °C de kavrulan aspir yağlarının peroksit değerlerini sırasıyla, 241 ± 7.84 , 169 ± 6.20 , 123 ± 5.37 ve 64.2 ± 3.23 meq/kg yağ olarak tespit etmişlerdir.

Shahidi (1998), propanal ve hegzanal gibi aldehitlerin yenilebilir yağların oksidasyon düzeyinin belirlenmesinde kullanılabileceğini belirtmektedir. Özellikle hegzanalin omega-6 yağ asitleri açısından zengin yağların oksidasyon düzeyinin belirlenmesinde güvenilir bir belirteç olduğunu ortaya koymaktadır.

Abdalla ve ark. (1999), hegzanal ve pentanalın, ikincil oksidasyon prosesinin izlenmesi için seçilen iki uçucu bileşen olduklarını belirtmektedirler. Hegzanalin n-6 çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidatif parçalanma düzeylerinin belirlenmesinde yararlı bir analitik işaret olduğunu ileri sürerken, yağların inkübasyonu sırasında hegzanal oluşum hızında belirgin bir artışın da gözlemlendiğini ayrıca ifade etmektedirler.

Stashenko ve ark. (1997), lipid hidroperoksitlerin parçalanması sonucu oluşan aldehidlerin lipid oksidasyonunun indikatörü olarak kullanılabileceklerini ve aynı zamanda başlangıç serbest radikallerin ikincil toksik haberleyicileri olarak değerlendirilebileceklerini ortaya koymaktadırlar. Araştırmacılar, çalışmalarında taze ve 1 sa. süreyle 250 °C de ısıtılan mısır, ayçiçek ve palm yağlarının hegzanal içeriklerini sırasıyla, 0.07, 0.00, 0.09 ve 1.43, 0.89, 2.57 µg/ml olarak saptamışlardır.

Lee ve ark. (2004), 60 °C’de bekletilen peynir suyunun protein konsantrisinde önemli bir lipid oksidasyon ürünü olarak hegzanal derişiminde önemli bir artışın meydana geldiğini (11 ng/g den 1430 ng/g’e) belirtmektedirler. Haiyan ve ark. (2007), hegzanalin linoleik asitten, oktanal ve nonanal’ın ise oleik asitten türevlendiklerini belirtmektedirler.

Javidipour ve Qian (2008), farklı sıcaklıklarda depolanan peynir altı suyu tozunda lipid oksidasyonuna bağlı olarak hegzanal derişiminde önemli düzeyde artışın meydana geldiğini saptamışlardır. Çalışmada, argon varlığında depolanan örneklerde daha düşük düzeyde hegzanal oluşumu tespit edilmiştir.

Shahidi (1998), yüksek oranda C18:1 içeriğine sahip kanola yağının hızlandırılmış oksidasyon ortamında (61 °C de 125 sa.), yüksek C18:2+C18:3 içeriğine sahip soya yağından daha yüksek peroksit ve hegzanal içeriği gösterdiğini saptamıştır.

Jimenez ve ark. (2006), ağaçtan ve yerden topladıkları ve bunların karışımlarından oluşan zeytinlerden elde edilen yağların uçucu bileşenlerini SPME-GC-FID donanımlı sistemde incelemişlerdir. Çalışmada 30 dk. süre ile 40 °C'ye ısıtılmış örneklerin uçucu bileşenlerini 74 µm polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) SPME fiberi ile analiz edilmiştir. Çalışmanın sonuçları, oksidatif bozulmalara bağlı olarak yerden toplanan örneklerin yağlarında hegzanal derişiminin en yüksek düzeyde olduğunu göstermiştir. Hegzanal'in linoleik asidin bir oksidasyon ürünü olduğu ve bulunduğu ürüne istenmeyen ransit tat verdiği belirtilmiştir. Diğer önemli bir aldehit'in ise oleik asidin oksidasyonu sonucu oluşan nonanal olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşenler ağaçtan toplanan zeytinlerden elde edilen yağlarda daha düşük düzeyde saptamışlardır.

Smith ve ark. (2007), lipid oksidasyonu sırasında yağın bulunduğu kabın tepe boşluğundaki oksijen miktarının azalması, hidroperoksitlerin oluşumu ve parçalanması ve uçucu bileşenlerin oluşumu arasında bir ilişkinin mevcut olduğunu belirtmişlerdir. Depolama sırasında hidroperoksitlerin oluşumu sonucu tepe boşluğundaki oksijen miktarı sürekli azalırken, zamanla peroksit değeri düzeyinde düşüş ve uçucu ürünlerin oluşumunda artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Depolama süresinin artması ile peroksit değerindeki düşüşün hidroperoksitlerin oluşma hızının parçalanma hızından daha düşük bir seviyeye inmesine bağlanmaktadır. Buna bağlı olarak, özellikle oksidasyonun ileri evrelerinde peroksit değerinin tek başına yağın kalitesini yansıtmadığı ileri sürülmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada yemeklik yağ olarak yaygın bir şekilde kullanılan rafine ayçiçek, fındık, soya ve riviera zeytin yağları kullanılmıştır. Bu yağlar Van ilinde bulunan marketlerden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan hegzanal, 2-metil-3-heptanon (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA), malonaldehit bis (dietil asetal, %97) (Acros Organics, NJ, USA), tokoferol standartları (Riedel-De Haen AG Seelze-Hannover) ve diğer kimyasal maddelerin bilimsel hassasiyeti sağlayacak saflıkta ve nitelikte olmasına özen gösterilmiştir.

3.2. Yöntem

Çalışmada ağır metaller (Fe^{+2} , Cu^{+2}), AP, sıcaklık ve sürenin hızlandırılmış oksidasyon ortamında ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının oksidatif stabiliteleri üzerine etkileri Yanıt Yüzey Yöntemi ile araştırılmıştır. Ağır metal olarak bakır ve demirin 0.15 ve 0.30 ppm'lik derişimleri ve doğal antioksidan olarak AP'ın 200 ve 400 ppm'lik derişimlerinin etkileri saptanmıştır. Oksidatif tepkimelerin hızını arttırmak ve aynı zamanada oksidatif tepkimelerin sıcaklığa bağımlılıklarını belirlemek üzere örnekler sırasıyla 30, 50 ve 70 °C'ye ayarlı etüvlerde 20 gün süreyle bekletilerek sırasıyla, 0., 10. ve 20. günlerde örneklerdeki peroksit değeri, MAD ve hegzanal gelişimi ve aynı zamanda yağ asidi bileşimlerindeki olası değışim izlenmiştir. Oksidatif tepkimeler üzerindeki etkisini belirlemek üzere, hızlandırılmış oksidasyon koşullarına maruz bırakılmadan yağ örneklerinin tokoferol içerikleri saptanmıştır. Ayrıca yağ örneklerinin başlangıçtaki bakır ve demir içerikleri saptanarak 0.15 ve 0.30 ppm

derişimlere sahip olacak şekilde gerekli eklemeler yapılmıştır. Analizler gerçekleştirilinceye kadar alınan rnekler -40 °C de bekletilmiştir.

3.2.1. Deneysel tasarım

3.2.1.1 Yanıt yüzey yöntemi

Bu alışmada MINITAB programı Yanıt Yüzey Yöntemi ile 4 faktörlü 3 düzeyli tam faktöriyel Merkezil Bileşik Deney tasarımı kullanılarak faktörlerin etkileri incelenmiştir. Bağımsız değişkenler olarak sıcaklık (°C), süre (gün), metal (Fe^{2+} , Cu^{2+}) (ppm) ve AP (ppm) faktörleri seçilmiştir. Merkezil Bileşik Deney tasarımında belirlenen bağımsız değişkenler ve belirlenen noktalardaki düzeyleri izelge 3.1’de gösterilmektedir. Analizler, 6’sı merkez noktası olmak üzere toplam 30 deney noktası oluşturulmuş ve bütün tasarım noktalarında bakır ve demir içerikli olmak üzere 2 grupta ve ikişer paralel olarak geçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada ilk aşamada örneklerin yağ asidi bileşimi, tokoferol, peroksit değeri, MAD ve hegzanal içerikleri saptanmıştır. 0.15 ve 0.30 ppm bakır ve demir, ayrıca 200 ve 400 ppm AP içeren ve aynı yağların katkısız olanları oksidatif tepkimeleri hızlandırılmak üzere sırasıyla, 30, 50 ve 70 °C’ye ayarlı etüvlerde 20 gün süreyle bekletilmiştir. Daha sonra yanıt yüzey yöntemi deneme planına göre yağ örnekleri alınarak, bunların yağ asidi bileşimleri, peroksit değeri, MAD ve hegzanal içerikleri saptanmıştır. Böylece ağır metallerin ve AP’ın, sıcaklık ve süreye bağlı olarak yağların oksidatif stabiliteleri üzerindeki olası etkileri araştırılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneme tasarımının içerdiği faktörler ve seviyeleri

Faktör	Kısaltma	Seviye sayısı	Ayarlama	Birim
Sıcaklık	SICAKLIK	3	30, 50, 70	°C
Süre	SÜRE	3	0, 10, 20	Gün
Metal	METAL	3	0, 0.15, 0.30	ppm
Askorbil Palmitat	AP	3	0, 200, 400	ppm

3.2.1.2 İstatistiksel analiz

Deneylerden elde edilen sonuçlara regresyon analizi ve varyans analizi uygulanmıştır, interaksiyon, eş yükselti, dış yüzey ve ana etki grafikleri MINITAB® Release 14 programı kullanılarak yapılmıştır. Deney yapılmayan nokta tepkileri, sıcaklık (°C), süre (gün), metal (Fe²⁺, Cu²⁺) (ppm) ve AP (ppm) terimleri kullanılarak, yanıt-yüzey yönteminden tahminlenen eşitlik ile elde edilmiştir. İkinci derece terimlerin katsayıları regresyon analizi yöntemiyle saptanmıştır. Modelin uygunluğu, regresyon modeli tahminlendikten sonra bu denklemin ilişkiyi ne derece açıkladığı ve bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olduğu, regresyon katsayısı (R²) ve varyans analizi (ANOVA) sonuçları ile değerlendirilmiştir. Model denklemlerin oluşturulması için aşağıdaki eşitlikte gösterilen ikinci derece-polinom denklem kullanılmıştır:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j$$

Eşitlikte:

Y: Tepki

β_0 : Kesişim terimi

β_i : Lineer (1. derece) regresyon katsayısı

β_{ii} : Kuadratik (2. derece) regresyon katsayısı

β_{ij} : İnteraksiyon regresyon katsayısı

X_i ve X_j : Bağımsız değişkenlerdir.

3.2.2. Yağ örneklerinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının askorbil palmitat (AP) derişimlerinin hazırlanması: 20 mg AP tartılarak, 100 ml yağ içersinde çözündürülerek 200 ppm AP derişimli yağ, 40 mg AP tartılarak 100 ml yağ içersinde çözündürülerek ise 400 ppm AP derişimine sahip yağ örnekleri hazırlanmıştır.

Yağ örnekleri oksidasyona tabi tutulmadan önce çalışma kapsamına alınan yağların Cu^{+2} ve Fe^{+2} iyonlar açısından içerikleri tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde sadece zeytin yağında 0.01 mg/kg düzeyinde Cu^{+2} varlığı tespit edilirken, Fe^{+2} bulunmamıştır. Çalışmada planlanan Cu^{+2} ve Fe^{+2} derişimleri ayarlanırken zeytin yağındaki Cu^{+2} içeriği dikkate alınmıştır. 1000 ppm'lik Fe^{+2} stok çözeltisinden 0.015 ml (15 μ l) alınarak 100 ml'ye yağla tamamlanarak 0.15 ppm'lik derişim, 0.030 ml alınıp 100 ml yağda çözündürülerek de 0.30 ppm'lik derişimler hazırlanmıştır. Cu^{+2} derişimleri de aynı şekilde 1000 ppm'lik Cu^{+2} stok çözeltisinden 15 μ l ve 30 μ l alınarak 100 ml yağ örneğinde çözündürülerek, sırasıyla 0.15 ve 0.30 ppm derişimlerine sahip örnekler hazırlanmıştır.

3.2.3. Yağların oksidatif tepkimelerinin hızlandırılması

Bu çalışmada yağlarda oksidatif tepkimeleri hızlandırmak üzere 100 ml yağ örnekleri 5 cm çaplı, 7.5 cm yüksekliğinde, ağzı plastik tıpalarla kapalı 125 ml'lik şeffaf cam şişelere konularak, 30, 50 ve 70 °C'ye ayarlı etüvlerde 20 gün süre ile bekletilmiştir (Kimoto ve ark., 1994; Liang and Schwarzer, 1998; Al-Neshawy ve Al-Aid, 2000; Basturk ve ark., 2007).

3.2.4. Yağ örneklerine uygulanan analizler

3.2.4.1. Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi

Yağ asitleri gaz kromatografisi ile tanımlamadan önce metil esterlerine dönüştürülmüştür. 0.4 g örnek 4 ml izooktanda çözündürülerek 0.2 ml 2 M KOH'de metillendirilmiştir. Karışım 30 sn. çalkalanıp, 6 dk. karanlıkta bekletilmiştir. Bekletme süresi sonunda karışıma 1-2 damla metil oranj ve 0.45 ml 0.1 N HCl konulduktan sonra karıştırılmıştır. Renksiz ve berrak olan üst tabaka, yağ asidi bileşiminin belirlenmesi için kullanılmıştır (Basturk ve ark., 2007). Yağ asidi metil esterlerin belirlenmesinde aşağıda çalışma koşulları verilen Agilent 6890 model gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Kullanılacak gaz kromatografisi cihazının çalışma şartları

Alet	: Agilent 6890N model
Dedektör	: FID
Kolon	: J&W Scientific, 60mX0.25mmX0.25µm
Gazlar	: He: 0.2 ml/dk., H ₂ : 35 ml/dk., Hava: 350 ml/dk.
Sıcaklıklar	: İnjektör: 250 °C, Kolon: 120 °C (5dk.), 15 °C/dk., 240 °C'ye; 240 °C (20dk.) Dedektör: 260 °C
Split	: 10:1

3.2.4.2. Tokoferol tayini

Yaklaşık 1 g örnek cam tüpe konulup, 1.25 ml % 60 KOH ve pirogallol (3: 10 etanol) ile sabunlaştırmayı gerçekleştirmek amacıyla 30 dk. 70 °C de su banyosunda tutuldu, sonra soğutulup 7 ml NaCl % 5 ve 5 ml dk. ilave edilerek karanlıkta 30 dk. buz dolu kap içerisinde bekletildi. Daha sonra tokoferollerin çözünmüş olarak bulunması beklenen üst fazdaki hegzan çözeltisi buharlaştırma

kabına aktarıldı. Hegzan ilavesi iki kez tekrarlandıktan sonra, hegzanı uzaklaştırmak amacıyla 65 °C deki evaporasyon cihazından örnekler azot verildi. Altta kalan örnek (1:1 v/v) diklorometan ve metanol ile tekrar çözündürülerek ekstrakt vialde konuldu (Surai ve ark., 2001).

Yağ örneklerinin tokoferol içeriklerinin Yüksek İşlevli Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile belirlenmesi için 20 µl ekstrakte edilmiş örnek HPLC sistemine enjekte edilerek, 3-µ C18, reverse-faz kolon, (15 cm x 4.6 mm, Spherisorb ODS2, Phase Separation, Clwyd, UK) ve mobil faz olarak metanol-distile su (97:3, v/v, 1.05 ml/dk. akış hızı) kullanılarak, excitation'ı 295 nm ve emission'ı 330 nm olan Flourances dedektörü ile analizler gerçekleştirildi. Tokoferollerin nitel ve nicel analizi saf standart tokoferoller (DL-α-Tokoferol-asetat, Riedel-De Haen AG Seelze-Hannover) ile karşılaştırılarak yapıldı.

3.2.4.3. Peroksit değeri tayini

Beklenen peroksit değerine göre yeterli düzeyde örnek erlene tartılarak, üzerine 30 ml asetik asit-kloroform çözeltilisinden (3:2) konuldu, örnek çözündürüldü. 0.5 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi eklenerek erlenin ağzı sıkıca kapatılıp, 1 dk. süreyle çözelti karıştırıldı. Karanlıkta 10 dak bekletildikten sonra 30 ml saf su ve 1 ml %1'lik nişasta çözeltisi eklenerek, 0.1 N veya 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyon gerçekleştirildi (AOAC, 1990). Hesaplamalar aşağıda verilen denkleme göre yapıldı.

$$PD = (A \times N \times 1000) / E$$

PD: Peroksit değeri (meqO₂/kg)

A: Kullanılan tiyosülfat çözeltisi (ml)

N: Kullanılan tiyosülfat çözeltisinin normalitesi,

E: Numune miktarı (g)

3.2.4.4. Malonaldehit tayini

0.1 g örnek tartılarak plastik tüpe alındı. 1 ml 10 mM fosfat tamponu (%1.15 KCl içeren)'dan eklenerek (örneğin 10 katı olacak şekilde) vorteksten geçirildi. Hazırlanan karışımdan 1 ml alınarak cam tüpe aktarılıp, 0.1 mM FeSO₄'dan 200 µl (0.2 ml) eklendikten sonra, vorteksten geçirildi. 1 sa. süreyle 37 °C de su banyosunda bekletildi. Karışıma 50 µl BHT (% 0.01) ve 200 µl SDS (%8) eklendikten sonra vorteksten geçirildi. 1.5 ml asetik asit (CH₃COOH) (% 20'lik) ve 1.5 ml TBA (% 0.8) eklendikten sonra vorteksten geçirildi ve 1 sa. 95 °C su banyosunda bekletilip soğuk su içersinde soğutuldu. Hazırlanan bu örnekten 750 µl alınarak eppendorf tüpüne aktarıldı üzerine 750 µl MeOH eklendi. 5000 devirde 10 dk. santrifüjlendi. Eppendorf tüplerinin üst kısmından yaklaşık 600-700 µl alınarak HPLC vialine aktarıldı. HPLC'ye vialden 5 µl enjekte edilip, mobil faz 50mM Fosfat Tamponu/MeOH (65/35) ile 1.5 akış hızı ve ODS 2 reverse faz kolonu takılı Agilent 1100 HPLC sisteminde Floresan Dedektör ile Ex:532 Em:553 dalga boylarında pikleri alındı. MAD'ın nitel ve nicel analizi MAD standardı (Malonaldehit bis-dietil asetal, %97'lik) ile karşılaştırılarak yapıldı (Surai ve Speake, 1998). MAD analizi için hazırlanan kalibrasyon eğrisinin doğrusallığını araştırmak üzere pik alanına karşı MAD konsantrasyonu grafiğe geçirilerek, doğrusal ilişkinin $y=23.136x-11.479$ regresyon denklemiyle açıklanabileceği ($R^2=0.99$) tespit edilmiştir. MAD için geliştirilen HPLC yönteminin tekrarlanabilirlik düzeyini saptamak için 3 ppm derişimindeki çözeltiler en iyi deney koşullarında hazırlanmış ve bu çözeltilerin aynı gün içerisinde on bir kez kromatogramı kaydedilmiştir. Bu kromatogramlar üzerinde pik alanı değerleri okunmuş ve bulunan değerler kesinlik olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre bağıl standart sapma (BSS, %) değeri % 1.41 olarak saptanmıştır. Elde edilen bu sonuç yöntemin tekrar edilebilirliğinin istenen düzeyde olduğunu göstermektedir.

3.2.4.5. Hegzanal tayini

Hegzanal tayini için uçucu bileşenlerin ekstraksiyonunda oldukça etkili olan 2-cm'lik (50/30 divinilbenzen/karboksen/polidimetilsiloksan) SPME fiberi (Supelco Co., Bellefonte, PA, USA) kullanıldı. SPME fiberi kullanılmadan önce 1 sa. süreyle 270 °C de GC'nin enjeksiyon bloğunda şartlandırılır. Ekstraksiyon işlemi için 2 g örnek 20 ml'lik vial tartıldı ve vialin kapağı kapatılarak 5 dk. süreyle 45 °C'ye ayarlı dijital manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtıldı ve ortamın 45 °C'lik sıcaklığa ulaşması sağlandı. Daha sonra SPME fiberi vialin tepe boşluğuna bırakılarak 45 °C'de 30 dk. süreyle uçucu bileşenlerin sıcaklık ve karıştırmanın etkisiyle tepe boşluğuna ve oradan da SPME fiberine geçmesi sağlandı. Ekstraksiyon süresinin sonunda SPME fibresi doğrudan alev iyonizasyon dedektörlü (FID) Agilent 6890 model GC cihazına enjekte edildi. GC cihazının koşulları Çizelge 3.3 de verilmiştir. Hegzanal'ın nicel analizinde internal standart olarak kullanılan 2-metil-3-heptanon varlığında, farklı hegzanal derişimleri ile hazırlanan karışımlarının GC-SPME yöntemiyle analizi sonucu elde edilen veriler bu iki bileşen arasındaki doğrusal ilişkinin $y=0.3937x$ regresyon denklemiyle açıklanabileceğini ($R^2=0.99$) ve hegzanalın en düşük tespit edilme sınırının 1.6 ppb olduğunu göstermiştir (Javidipour ve Qian, 2008).

Çizelge 3.3. Kullanılacak gaz kromatografisi cihazının hegzanal tayini için çalışma koşulları

Alet	: Agilent 6890N model
Dedektör	: FID
Kolon	: J&W Scientific, HP-INNOWAX-30mX0.25mmX0.25µm
Gazlar	: N ₂ : 1.5 ml/dk. H ₂ : 35 ml/dk., Hava: 350 ml/dk.
Sıcaklıklar	: Enjektör: 250 °C, Kolon: 35 °C'de 5 dk., 8 °C/dk. artış hızıyla 75 °C'ye, 40 °C/dk. artış hızıyla 220 °C'ye, 220 °C(20dk.) Dedektör: 260 °C
Split	: 1/10

3.2.4.6. Fe²⁺ ve Cu²⁺ tayini

Gıda örneklerindeki organik kısım, kül asit yardımı ile tamamen yakıldı. Geriye kalan inorganik kısımda Fe²⁺ ve Cu²⁺ aranması yapıldı. Homojen hale getirilen örnekten 2-4 g alınarak Kjeldahl tüpüne yerleştirildi. Üzerine 21 ml derişik nitrik asit (HNO₃), 3 mL sülfürik asit (H₂SO₄), 3 ml perklorik asit (HClO₄) eklendi ve yakma ünitesine bağlandı. Gaz çıkışları çok yoğun olduğundan çeker ocakta çalışıldı. Kahverengi duman çıkışı bitene kadar düşük ısıda çalışıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltilerek erlendeki çözelti berraklaşmıcaaya kadar ve beyaz duman çıkışı azalana kadar yakma işlemine devam edildi. Seyreltilme yapılacak balonjojelerin üzerine huni ve Whatman No:42 süzgeç kâğıtları yerleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltinin içersine yaklaşık 15 ml deiyonize su eklendi ve süzgeç kâğıdından süzöldü. Deney kabı deiyonize su ile birkaç kere yıkanarak süzgeç kâğıdına dököldü. Daha sonra süzgeç kâğıdı birkaç kez deiyonize su ile yıkanarak balonjoje hacim çizgisine kadar deiyonize su ile tamamlandı. Hazırlanan örneklerin bakır ve demir içelikleri atomik spektrofotometre cihazı ile saptandı (Anonymous, 1990).

$$\text{Fe}^{2+} \text{ veya Cu}^{2+} \text{ miktarı (mg/kg)} = (C \times V \times SF) / m$$

C = Örneğin, hazırlanan standart eğrisinden yararlanarak okunan konsantrasyonu

m = Alınan örnek miktarı (ml) veya (g)

V= Örneğin yakma işleminden sonra süzöldüğü balonjojenin hacmi (ml)

SF = Eğer seyreltme yapılmışsa seyreltme faktörü

4. BULGULAR

Çalışmada kullanılan yağların hızlandırılmış oksidasyon işlemine tabi tutulmadan önce tespit edilen yağ asidi bileşimleri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Çalışma kapsamına alınan yağların seçiminde yağların ticari olarak önemleri ve karakteristik yağ asidi bileşimleri dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.1. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının yağ asidi bileşimleri

Yağ Asitleri (% metil ester)	Yağlar			
	Ayçiçek	Fındık	Soya	Zeytin
14:0	0.05±0.000	0.04±0.000	0.09±0.001	0.02±0.000
16:0	6.34±0.038	4.74±0.045	10.74±0.101	11.85±0.400
16:1	0.34±0.003	0.46±0.004	0.50±0.004	1.18±0.010
17:0	0.02±0.000	0.02±0.000	0.06±0.001	0.16±0.001
17:1	0.04±0.000	0.07±0.001	0.06±0.000	0.18±0.001
18:1t	0.06±0.003	0.04±0.001	0.04±0.001	0.03±0.001
18:0	4.69±0.025	2.35±0.014	4.80±0.026	3.86±0.016
18:1	24.83±0.003	75.86±0.009	19.87±0.004	69.19±0.030
18:2	62.55±0.14	13.94±0.029	55.81±0.020	11.13±0.021
18:3	0.37±0.000	0.19±0.000	8.69±0.010	0.79±0.001
20:0	0.14±0.007	0.10±0.004	0.51±0.015	0.44±0.016
20:1	0.11±0.001	0.12±0.001	0.16±0.002	0.26±0.003
ÇDOYM	62.92	14.13	64.50	11.92

ÇDOYM, Çoklu Doymamış Yağ Asitleri.

Ayçiçek yağı yüksek C18:2 içeriği, soya yağı ise diğer yağlarla karşılaştırıldığında yüksek C18:3 içeriği nedeniyle tercih edilmiştir. Zeytin yağı ise hem ticari açıdan hem de beslenmemizde önemli yeri olması nedeniyle seçilirken, fındık yağı, hem gün geçtikçe yağ kaynağı olarak daha yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanması hem de yağ asidi bileşimi açısından zeytin yağına yakın bir bileşime sahip olması nedeniyle çalışma kapsamına alınmıştır.

Yağların yağ asidi bileşimleri irdelendiğinde ayçiçek yağı yüksek C18:2 içeriği (% 62.55) ile dikkat çekmektedir. Soya yağ ise, yüksek C18:2 içeriği (% 55.81) ile birlikte diğer yağlara göre daha yüksek C18:3 içeriği (%8.69) nedeniyle önem kazanmaktadır. Fındık ve zeytin yağları ise en önemli tekli doymamış yağ asidi kaynağı olan C18:1 içerikleri ile ön plana çıkarken, C18:2 içerikleri de birbirine yakın bulunmuştur. Bu çalışmanın kapsamında sıcaklık, süre ve farklı Cu^{+2} , Fe^{+2} ve AP derişimlerinin yağ asidi bileşimleri üzerindeki etkileri çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı dikkate alınmıştır.

Bilindiği gibi yağ asidi bileşimleri yağların oksidasyona karşı duyarlılıklarını belirleyen başlıca etmendir. Özellikle doymamışlık düzeyi arttıkça yağların oksidasyona karşı duyarlılıkları da artmaktadır. Yağların oksidasyona karşı korunmalarında önemli işlevleri olan ve bitkisel yağların yapılarında doğal olarak bulunan en önemli antioksidan tokoferollerdir. Çizelge 4.2’de çalışma kapsamına alınan yağların hızlandırılmış oksidasyona maruz bırakılmadan önce tespit edilen tokoferol içerikleri verilmektedir.

Çizelge 4.2. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının tokoferol içerikleri

Yağlar	Tokoferoller (mg/kg)				Toplam tokoferol
	α - tokoferol	β - tokoferol	γ -tokoferol	δ -tokoferol	
Ayçiçek	510±4.2	8.3±0.4	13.6±0.22	-	531.9
Fındık	243.5±2.3	12.4±0.10	53.8±0.55	-	309.7
Soya	35.6±0.22	179.9±2.5	242.9±2.66	80.1±0.9	538.5
Zeytin	52.9±0.22	-	-	-	52.9

Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağlarının toplam tokoferol içerikleri sırasıyla 531.9, 309.7, 538.5 ve 52.9 mg/kg olarak bulunmuştur. Ayçiçek ve soya yağlarının toplam tokoferol içerikleri birbirine yakın bulunurken, zeytin yağı düşük tokoferol içeriği ile dikkat çekmektedir. Yağlarda oksidasyona karşı doğal antioksidan işlevi olan tokoferollerin toplam miktarının önemli olmasının yanında tokoferol fraksiyonlarının içerikleri de ayrıca dikkate alınmalıdır. Tokoferollerin antioksidan etkinliklerinin δ -tokoferol > γ -tokoferol > β -tokoferol > α -tokoferol

olması, yağların tokoferol içerikleri ile antioksidatif kapasiteleri arasında bağlantı kurulduğunda mutlaka dikkate alınmalıdır (Kayahan, 2003).

Bu çalışmada, Cu^{+2} ve Fe^{+2} 'in farklı derişimlerinin diğer etmenlerle birlikte yağların oksidasyonuna etkileri incelenmeden önce çalışma kapsamına alınan yağların bu iyonlar açısından içerikleri tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde sadece zeytin yağında 0.01 mg/kg düzeyinde Cu^{+2} varlığı tespit edilirken, Fe^{+2} bulunmamıştır. Bu durumda, çalışmada planlanan Cu^{+2} ve Fe^{+2} derişimleri Çizelge 3.1.'de belirtilen oranlara göre, oksidasyon işleminden önce ± 0.005 duyarlılıkla ilave edilmiştir.

4.1. Peroksit değerleri

4.1.1. Ayçiçek yağı

Ayçiçek yağının farklı derişimlerde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağılı olarak değışen peroksit değerleri Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Ayçiçek yağı için deney noktalarında saptanan peroksit değerleri

Örnek No	Bağımsız Değışkenler			Peroksit değeri (meq O_2/kg)		
	Sıcaklık (°C)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	AY (Fe^{2+})	AY (Cu^{2+})
1	50	20	0.15	200	90.25	99.37
2	30	10	0.15	200	13.76	10.18
3	50	10	0	200	47.96	41.90
4	50	0	0.15	200	12.54	12.50
5	50	10	0.15	400	48.45	42.33
6	50	10	0.3	200	50.81	51.56
7	70	10	0.15	200	97.95	112.36
8	50	10	0.15	0	46.25	44.48
9	50	10	0.15	200	49.35	43.73
10	50	10	0.15	200	45.63	50.63
11	30	0	0	0	12.32	12.43
12	70	20	0	400	152.50	156.90
13	70	0	0	0	11.93	12.37
14	30	20	0	0	19.15	22.12
15	30	20	0.3	400	20.21	32.76
16	70	20	0.3	0	181.21	192.65
17	30	0	0	400	12.35	11.97
18	30	20	0	400	17.38	27.59
19	50	10	0.15	200	39.72	46.92
20	50	10	0.15	200	52.64	52.38
21	70	20	0	0	168.30	189.11
22	70	0	0.3	400	12.65	13.02
23	30	20	0.3	0	23.01	28.73
24	50	10	0.15	200	48.01	56.67
25	70	0	0	400	12.37	12.27
26	30	0	0.3	400	12.83	12.04
27	70	0	0.3	0	12.05	12.46
28	50	10	0.15	200	43.89	45.55
29	70	20	0.3	400	161.41	168.56
30	30	0	0.3	0	13.01	12.81

AP., askorbil palmitat; AY, ayçiçek yağı.

4.1.1.1. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağı

Regresyon katsayılarının yer aldığı Çizelge 4.4'te gösterilen kodlanmış verilerden sıcaklık, süre ve Fe²⁺ iyonu derişiminin peroksit değerini arttırdığı, AP derişiminin ise peroksit değerini düşürdüğü anlaşılmaktadır. Bu dört faktöre bağlı olarak elde edilen peroksit değerleri istatistikî olarak değerlendirildiğinde, sıcaklık ve sürenin peroksit değeri üzerine önemli ($P < 0.05$) arttırıcı doğrusal etkisinin olduğu görülmektedir. Sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonlarının da önemli olduğu ($P < 0.05$), diğer faktörlerin ve aralarındaki interaksiyonların peroksit değeri üzerine etkilerinin istatistikî olarak önemsiz olduğu ($P > 0.05$) görülmektedir.

AP'ın bir antioksidan olarak 0-400 ppm düzeylerinin ayçiçek yağında peroksitlerin oluşumunu engelleyici etkisinin önemsiz olduğu ($P > 0.05$) görülmektedir (Çizelge 4.4). İlgili varyans analiz çizelgesi Ek 5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	47.4073	1.483	0.000
Sıcaklık (A)	37.0194	1.038	0.001
Süre (B)	40.0761	1.038	0.001
Metal (C)	1.8294	1.038	0.100
AP (D)	-2.0600	1.038	0.067
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	6.5656	2.765	0.032
Süre*Süre (BB)	2.1056	2.765	0.459
Metal*Metal (CC)	0.0956	2.765	0.973
AP*AP (DD)	-1.9394	2.765	0.495
Sıcaklık*Süre (AB)	36.5738	1.101	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.8975	1.101	0.429
Sıcaklık*AP (AD)	-1.8650	1.101	0.113
Süre*Metal (BC)	1.6837	1.101	0.149
Süre*AP (BD)	-2.5663	1.101	0.035
Metal*AP (CD)	-0.3175	1.101	0.777

R² = 0.99 S = 4.406

Korelasyon katsayısının 0.99 ve uyum eksikliği değeri $p > 0.05$ (Ek 5) olması, yanıt yüzey yöntemiyle oluşturulan matematiksel modelin elde edilen verilerle açıklanabileceğini göstermektedir. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının peroksit

değerleri için istatistikî olarak önemli olan terimler ile oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\text{Peroksit değeri} = 47.4073 + (37.0194 \times A) + (40.0761 \times B) + (6.5656 \times AA) + (36.5738 \times AB) - (2.5663 \times BD)$$

Ağır metallerin yenilebilir yağların oksidatif stabiliteleri üzerindeki olumsuz etkilerinin olduğu ve bu metal iyonlarının oksidasyonun başlangıç aşamasında ve peroksitlerin parçalanma süreçlerinde radikallerin oluşumunu teşvik ettikleri bilinmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, demir ve bakır'ın oksidasyonu teşvik edici önemli ağır metal iyonları oldukları bildirilmektedir (Battista ve ark., 1993). Ancak modelimizde 0-0.3 ppm düzeyindeki Fe^{2+} iyonlarının peroksit değeri üzerinde önemli bir etkisinin olmaması ($P > 0.05$) sıcaklık düzeylerinin düşük olmasına bağlanabilir.

Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değerini etkileyen faktörlerin aralarındaki interaksiyon Şekil 4.1'de verilmektedir. 70 °C de depolanan örneklerin 20 günlük depolama süresi sonunda peroksit değerleri hızla yükselerek yaklaşık 180 meq O_2/kg düzeyine ulaştığı, depolama sıcaklığının 50 °C olduğu örneklerde peroksit değeri artış hızının daha düşük olduğu ve 20. günün sonunda 90-95 meq O_2/kg düzeylerine ulaştığı tespit edilmiştir.

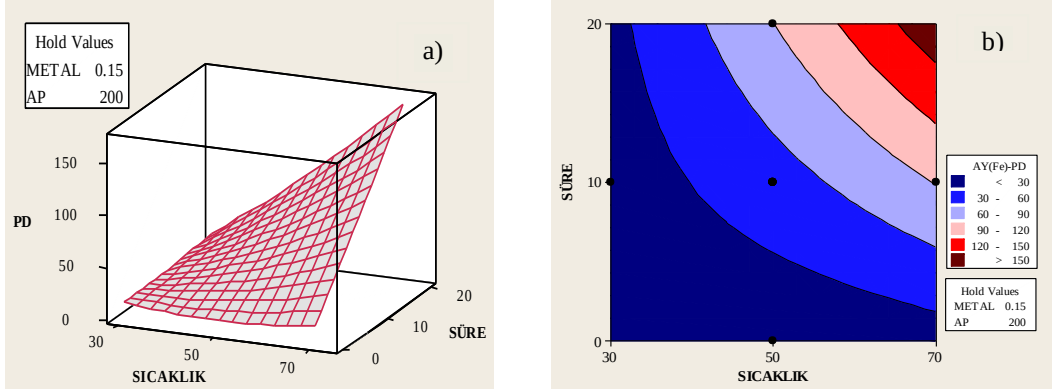
Bağımsız değişken interaksiyonları ve peroksit değeri arasındaki ilişki incelendiğinde; Şekil 4.1/a'da; sıcaklık-süre interaksiyonunun peroksit değeri üzerinde arttırıcı doğrusal bir etkisi olduğu görülmektedir. 200 ppm üzeri AP içeriğinin 70 °C de peroksit değerini düşürücü etkisi göze çarpmaktadır (Şekil 4.1/b-e).

Süre-AP interaksiyonunun peroksit değeri üzerindeki etkisi incelendiğinde, depolama süresine bağlı olarak 400 ppm AP içeren örneklerde peroksit değeri artışında azalma, AP içermeyen örneklerde ise peroksit değerlerinde daha fazla ve daha hızlı artış olduğu görülmektedir (Şekil 4.1/d-f).

AY(Fe)-PD için interaksyon grafikleri

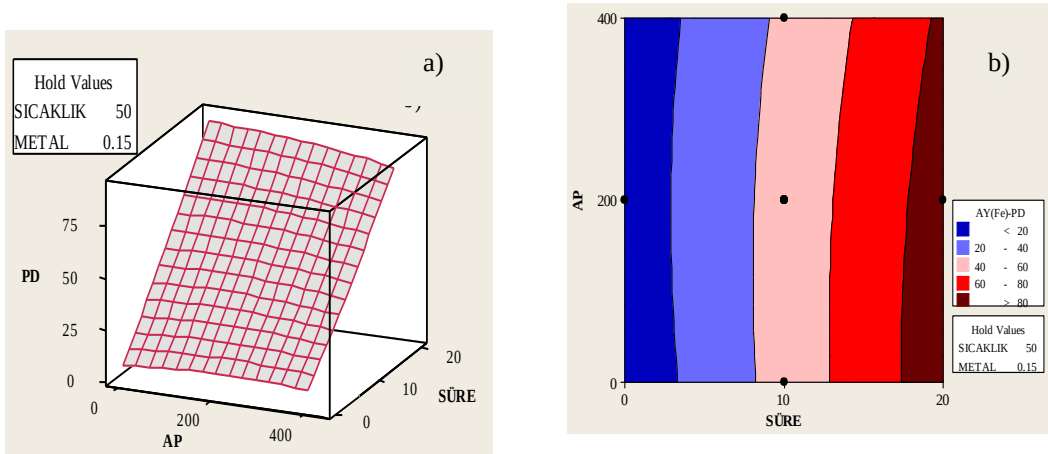
Şekil 4.1. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değeri (PD) için faktörler arası interaksiyon grafikleri

Sıcaklık-süre interaksiyonuna ait üç boyutlu dış yüzey grafiğinde sıcaklık artışının depolama süresine bağlı olarak peroksit değerini arttırdığı, depolama süresinin başlangıcında peroksit değerinde düşük düzeyde artış görülmektedir (Şekil 4.2/a). 70 °C de depolanan örneklerin peroksit değeri 20. günde en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Depolama sıcaklığı ve süresinin ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi açısından büyük öneme sahip olduğu ($P<0.01$) anlaşılmaktadır. Peroksit değerleri 30 °C de depolama süresi başlangıcında, 10. ve 20. günlerde < 30 meqO₂/kg, 50 ve 70 °C’lerde 0., 10. ve 20. günlerde < 30 , 30-60, 60-90 meqO₂/kg ve < 30 , 90-120, >150 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2/b).



Şekil 4.2. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda 400 ppm AP içeriğine sahip örneklerin peroksit değerlerinin, hiç içermeyenlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Süre-AP interaksiyonunun peroksit değeri artışı üzerinde azaltıcı etkisinin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3/a). Fe^{2+} derişimine bağlı olarak depolama süresinin 0., 10. ve 20. günlerinde, örneklerin peroksit değeri sırasıyla < 20, 40-60 ve >80 meq O_2/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.3/b).



Şekil 4.3. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.1.1.2. Cu²⁺ içeren ayçiçek yağı

Depolama süresi, depolama sıcaklığı ve sıcaklık-süre interaksyonunun peroksit değerini arttırıcı etkisi istatistikî olarak önemli ($P < 0.05$) bulunurken, Cu²⁺'ın 0-0.3 ppm derişimlerinde peroksit değeri üzerine etkisi önemsiz ($P > 0.05$) bulunmuştur. AP'ın peroksit değerine etkisi önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Cu²⁺ içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

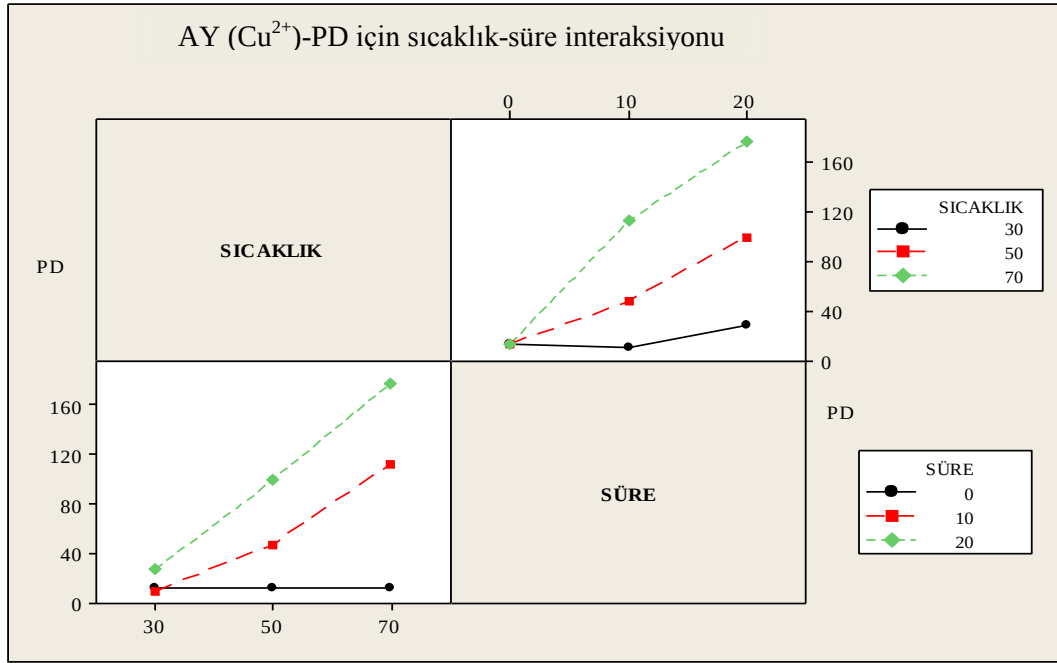
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	49.7675	2.512	0.000
Sıcaklık (A)	38.8372	1.759	0.001
Süre (B)	44.7733	1.759	0.001
Metal (C)	2.1072	1.759	0.251
AP (D)	-2.7622	1.759	0.139
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	11.2686	4.685	0.031
Süre*Süre (BB)	5.9336	4.685	0.226
Metal*Metal (CC)	-3.2714	4.685	0.496
AP*AP (DD)	-6.5964	4.685	0.181
Sıcaklık*Süre (AB)	37.1969	1.866	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.2381	1.866	0.900
Sıcaklık*AP (AD)	-4.0069	1.866	0.051
Süre*Metal (BC)	1.6056	1.866	0.404
Süre*AP (BD)	-2.8769	1.866	0.145
Metal*AP (CD)	0.4394	1.866	0.817

$$R^2 = 0.99 \quad S = 7.464$$

Cu²⁺ içeren ayçiçek yağı peroksit değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir. Korelasyon katsayısının 0.99 ve uyum eksikliği P değerinin 0.05'ten büyük olması (Ek.6) istatistikî olarak oluşturulan matematiksel modelin elde edilen verilerle açıklanabileceğini göstermektedir.

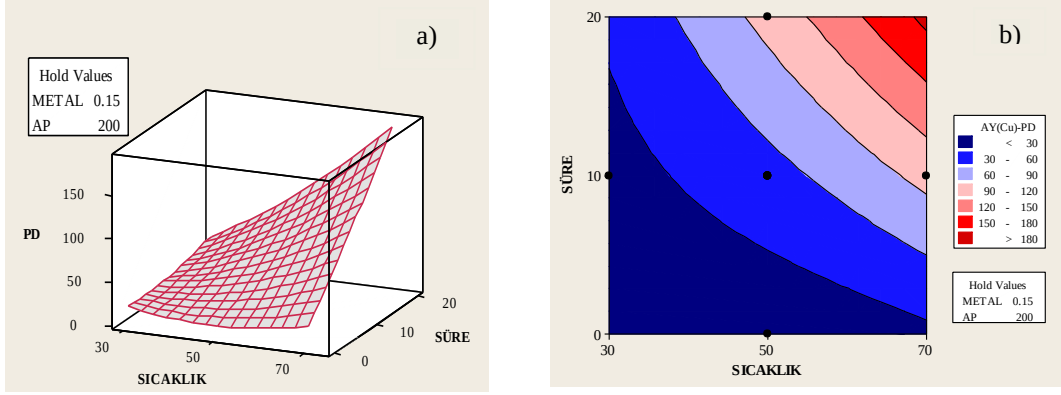
$$\begin{aligned} \text{Peroksit değeri} = & 49.7675 + (38.8372 \times A) + (44.7733 \times B) + (2.1072 \times C) - (2.7622 \times D) \\ & + (11.2686 \times AA) + (5.9336 \times BB) - (3.2714 \times CC) - (6.5964 \times DD) + \\ & (37.1969 \times AB) + (0.2381 \times AC) - (4.0069 \times AD) + (1.6056 \times BC) - \\ & (2.8769 \times BD) + (0.4394 \times CD) \end{aligned}$$

Veri ortalamalarına göre hazırlanan interaksyon grafiği (Şekil 4.4), süre-sıcaklık interaksyonunun peroksit değeri üzerinde önemli arttırıcı etkisinin olduğunu göstermektedir. Depolama süresi başlangıcında peroksit değeri değişmemekte, depolama süresi ve sıcaklığı arttıkça peroksit değerinde de artış meydana gelmektedir.



Şekil 4.4. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri (PD) için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.

Cu^{2+} derişimi 0.15 ppm ve AP derişimi 200 ppm de sabit tutularak oluşturulan sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği incelendiğinde, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin artmasıyla, peroksit değerinin arttığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.5/a). Yirmi günlük depolama süresi sonunda 30 °C de depolanan örneklerin peroksit değerleri 30-60 meq O_2/kg 'a, 50 °C de depolananlarda 60-90 meq O_2/kg 'a, 70 °C de depolananlarda ise, >180 meq O_2/kg 'a yükselmiştir (Şekil 4.5/b). Bu da depolama sıcaklığının peroksit değerini önemli düzeyde etkilediğini göstermektedir.



Şekil 4.5. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri (PD) için a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.

4.1.2. Fındık yağı

Fındık yağının farklı derişimlerinde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağı olarak değışen peroksit değıerleri Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6. Fındık yağı için deney noktalarında saptanan peroksit değıerleri

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Bağımsız Değışkenler			Peroksit değıeri (meq O_2/kg)	
		Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	FY (Fe^{2+})	FY (Cu^{2+})
1	50	20	0.15	200	40.32	45.34
2	30	10	0.15	200	12.36	13.17
3	50	10	0	200	18.74	19.40
4	50	0	0.15	200	4.44	4.44
5	50	10	0.15	400	16.22	17.91
6	50	10	0.3	200	24.91	26.05
7	70	10	0.15	200	36.53	41.46
8	50	10	0.15	0	24.41	28.53
9	50	10	0.15	200	18.59	19.38
10	50	10	0.15	200	23.11	24.16
11	30	0	0	0	4.13	4.21
12	70	20	0	400	89.59	93.51
13	70	0	0	0	4.33	4.11
14	30	20	0	0	11.69	16.91
15	30	20	0.3	400	17.65	18.33
16	70	20	0.3	0	167.88	176.99
17	30	0	0	400	4.05	4.12
18	30	20	0	400	14.69	15.38
19	50	10	0.15	200	13.56	14.38
20	50	10	0.15	200	26.54	28.65
21	70	20	0	0	150.88	163.63
22	70	0	0.3	400	4.57	4.44
23	30	20	0.3	0	15.39	22.63
24	50	10	0.15	200	11.65	15.38
25	70	0	0	400	4.25	4.10
26	30	0	0.3	400	4.35	4.39
27	70	0	0.3	0	4.71	4.54
28	50	10	0.15	200	19.23	23.01
29	70	20	0.3	400	103.85	107.00
30	30	0	0.3	0	4.33	4.43

AP, askorbil palmitat; FY, fındık yağı.

4.1.2.1. Fe²⁺ içeren fındık yağı

Fındık yağının Fe²⁺ içeren örneklerinde bağımsız değişkenlerin regresyon katsayıları ve p değerleri incelendiğinde; depolama sıcaklığı ve süresinin peroksit değeri üzerinde arttırıcı, AP'ın azaltıcı etkileri önemli bulunurken (P<0.05), Fe²⁺ derişiminin ise etkisinin önemli olmadığı (P>0.05) saptanmıştır. Sıcaklık-süre interaksiyonunun arttırıcı etkisi, sıcaklık-AP ve süre-AP interaksiyonlarının önemli azaltıcı etkileri istatistikî olarak önemli bulunmuştur (P<0.05). Faktörler arasındaki diğer interaksiyonların ise peroksit değeri üzerinde önemli etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.7. Fe²⁺ içeren fındık yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

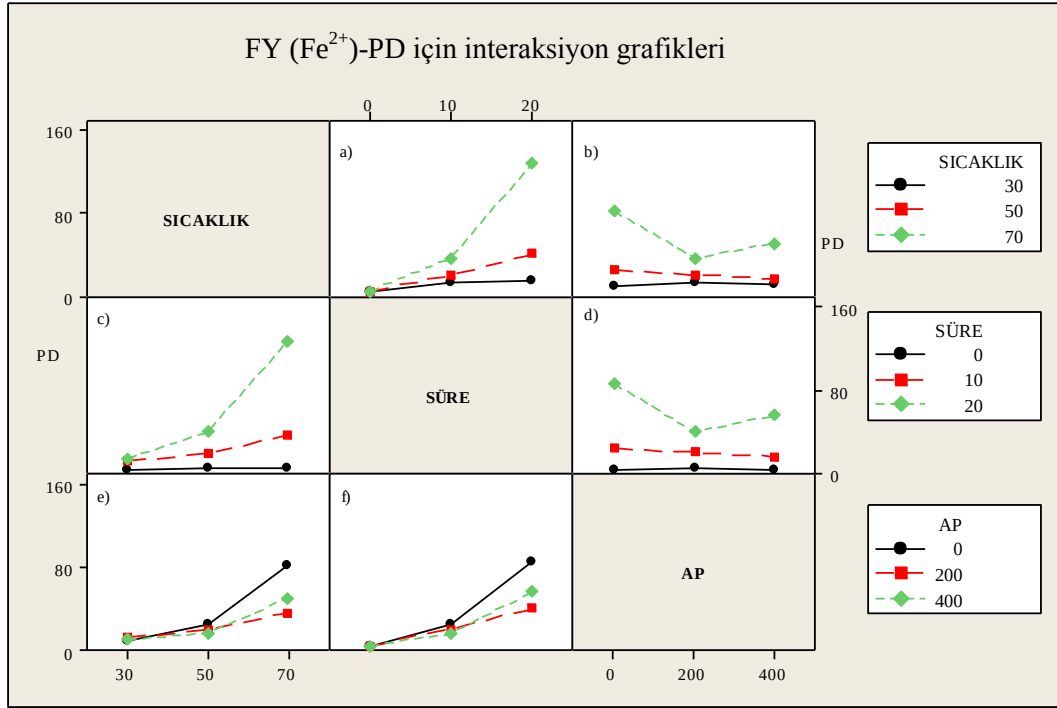
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	18.0599	4.212	0.001
Sıcaklık (A)	26.5528	2.950	0.001
Süre (B)	31.8211	2.950	0.001
Metal (C)	2.5161	2.950	0.408
AP (D)	-7.1406	2.950	0.030
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	7.1311	7.855	0.379
Süre*Süre (BB)	5.0661	7.855	0.529
Metal*Metal (CC)	4.5111	7.855	0.575
AP*AP (DD)	3.0011	7.855	0.708
Sıcaklık*Süre (AB)	28.2363	3.129	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	1.5500	3.129	0.628
Sıcaklık*AP (AD)	-8.1713	3.129	0.021
Süre*Metal (BC)	2.2950	3.129	0.475
Süre*AP (BD)	-7.4862	3.129	0.031
Metal*AP (CD)	-0.2150	3.129	0.946

R²= 0.95 S = 12.51

Fe²⁺ içeren fındık yağı peroksit değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Peroksit değeri} = & 18.0599 + (26.5528 \times A) + (31.8211 \times B) + (2.5161 \times C) - (7.1406 \times D) + (7.1311 \\ & \times AA) + (5.0661 \times BB) + (4.5111 \times CC) + (3.0011 \times DD) + (28.2363 \times AB) + \\ & (1.5500 \times AC) - (8.1713 \times AD) + (2.2950 \times BC) - (7.4862 \times BD) - (0.2150 \times CD) \end{aligned}$$

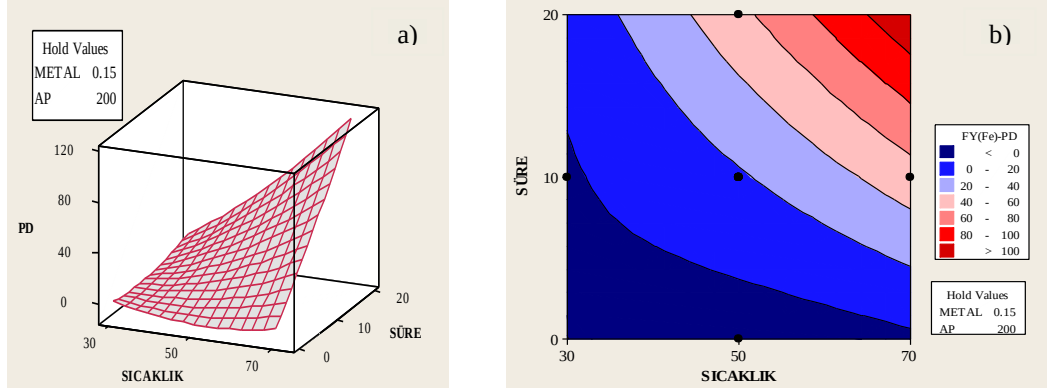
Bağımsız değişkenler arasındaki interaksiyon grafiğinde sıcaklık-süre interaksiyonunun peroksit değerini arttırdığı görülmektedir (Şekil 4.6/a-c). 70 °C de artış daha hızlı olurken, 30 °C de bu artış en düşük düzeyde gerçekleşmiştir. AP derişiminin 70 °C de daha etkili olduğu, 50 °C ve altındaki sıcaklıklarda etkilerinin düşük düzeyde olduğu görülmektedir. AP içermeyen örneklerin peroksit değerinde artışın yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.6/b-e).



Şekil 4.6. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Fe^{2+} ve AP içerikleri ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği irdelendiğinde, sıcaklık ve sürenin artmasıyla peroksit değerlerinde doğrusal bir artışın meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.7/a). Depolama süresinin başlangıcında bu artış en düşük düzeyde iken 20. güne yaklaşıldıkça artış daha belirgin olmuştur. 20 günlük depolama süresi sonunda 30, 50 ve 70 °C’lerde depolanan fındık yağlarında

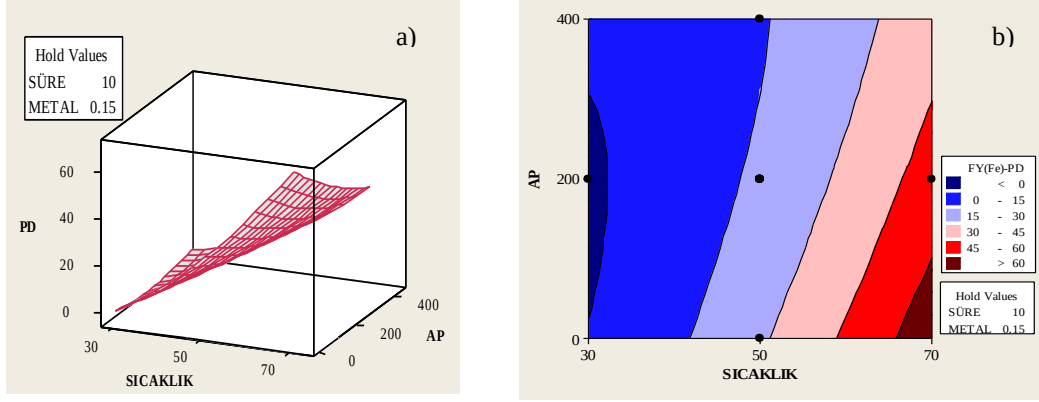
peroksit değerleri sırasıyla 0-20 meqO₂/kg'a, 40-60 meqO₂/kg'a ve >100 meqO₂/kg'a yükselmiştir.



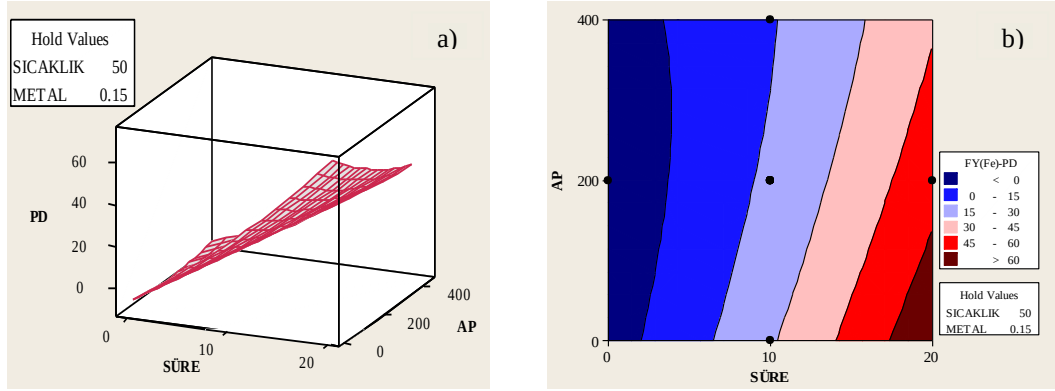
Şekil 4.7. Fe²⁺ içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık-AP interaksiyonunda, AP içeriğinin artmasıyla peroksit değerinin düştüğü tespit edilmiştir. AP'ın yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. 30 °C de depolanan fındık yağlarında AP fazla etkili olmazken, 70 °C de peroksit değeri düzeyinin yükselişini önemli düzeyde engellemiştir (Şekil 4.8/a). 70 °C de depolanan örneklerde 0, 200 ve 400 ppm AP derişimlerinde peroksit değerleri sırasıyla >60, 45-60 ve 30-45 meqO₂/kg aralıklarında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8/b).

Süre-AP interaksiyonunda depolama süresi başlangıcında AP etkisi görülmezken, depolama süresi uzadıkça AP'ın peroksit değerini engelleyici etkisi artmaktadır (Şekil 4.9/a). Depolamanın 20. gününde 0, 200 ve 400 ppm AP içeren örneklerde peroksit değerleri sırasıyla >60, 45-60 ve 30-45 meqO₂/kg aralıklarında bulunmuştur (Şekil 4.9/b).



Şekil 4.8. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.



Şekil 4.9. Fe^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.1.2.2. Cu^{2+} içeren fındık yağı

Cu^{2+} içeren fındık yağı örneklerinde sıcaklık ve sürenin peroksit değeri üzerinde doğrusal arttırıcı etkisi, AP'ın ise doğrusal azaltıcı etkisi önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Peroksit değeri üzerine sıcaklık-süre interaksiyonunun arttırıcı etkisi, sıcaklık-AP ve süre-AP interaksiyonlarının azaltıcı etkileri önemli ($P < 0.05$), diğer faktörler ve interaksiyonlarının etkileri ise istatistikî olarak önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.8. Cu^{2+} içeren fındık yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	20.2887	4.201	0.000
Sıcaklık (A)	27.5672	2.942	0.001
Süre (B)	34.4967	2.942	0.001
Metal (C)	2.4128	2.942	0.426
AP (D)	-8.7111	2.942	0.010
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	7.7559	7.835	0.339
Süre*Süre (BB)	5.3309	7.835	0.507
Metal*Metal (CC)	3.1659	7.835	0.692
AP*AP (DD)	3.6609	7.835	0.648
Sıcaklık*Süre (AB)	29.2400	3.121	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	1.1538	3.121	0.717
Sıcaklık*AP (AD)	-8.3913	3.121	0.018
Süre*Metal (BC)	2.1413	3.121	0.504
Süre*AP (BD)	-9.1062	3.121	0.011
Metal*AP (CD)	-0.1675	3.121	0.958

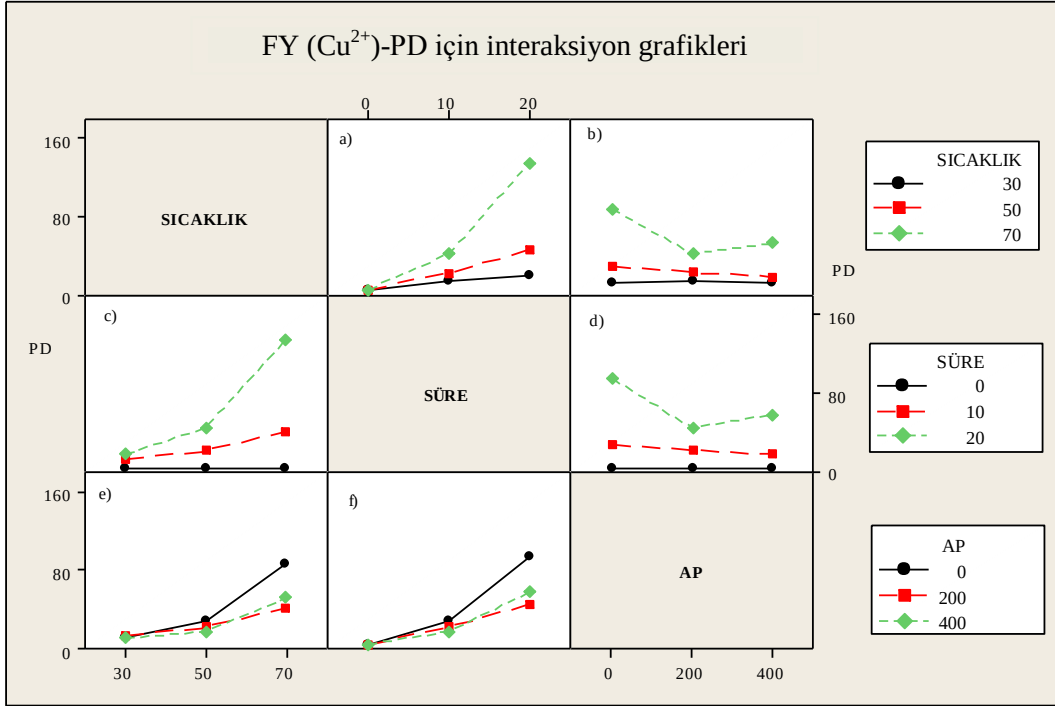
$R^2 = 0.96$ $S = 12.48$

Korelasyon katsayısının 0.96 ve varyans analiz çizelgesinde (Ek 8) belirtilen uyum eksikliği testi p değerinin 0.05'ten büyük olması istatistikî olarak oluşturulan matematiksel modelin uygun olduğunu göstermektedir. Cu^{2+} içeren fındık yağının peroksit değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \text{Peroksit değeri} = & 20.2887 + (27.5672 \times A) + (34.4967 \times B) + (2.4128 \times C) - (8.7111 \times D) + \\ & (7.7559 \times AA) + (5.3309 \times BB) + (3.1659 \times CC) + (3.6609 \times DD) + (29.240 \\ & \times AB) + (1.1538 \times AC) - (8.3913 \times AD) + (2.1413 \times BC) - (9.1062 \times BD) \\ & - (0.1675 \times CD) \end{aligned}$$

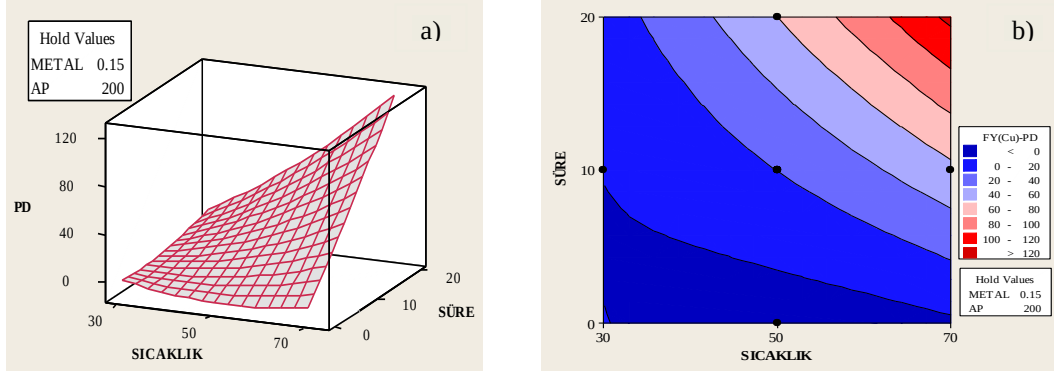
Faktörler arasındaki interaksiyonlar incelendiğinde; Şekil 4.10/a-c'de görüldüğü gibi sıcaklık-süre interaksiyonunun peroksit değeri artışı üzerinde önemli etkisi görülmektedir. Peroksit değeri, sıcaklık yükseldikçe ve depolama süresi uzadıkça artmaktadır. Depolama süresi başlangıcında bu artışın çok düşük düzeyde olduğu tespit edilmiştir. AP varlığında peroksit değerindeki artış daha

düşük düzeyde gerçekleşmiştir. AP'nin 70 °C de daha etkili olduğu görülmektedir (Şekil 4.10/b-e). Süre-AP interaksionunda depolama süresi arttıkça, AP'nin peroksit değeri artışını engelleyici etkisi artmaktadır (Şekil 4.10/d-f).



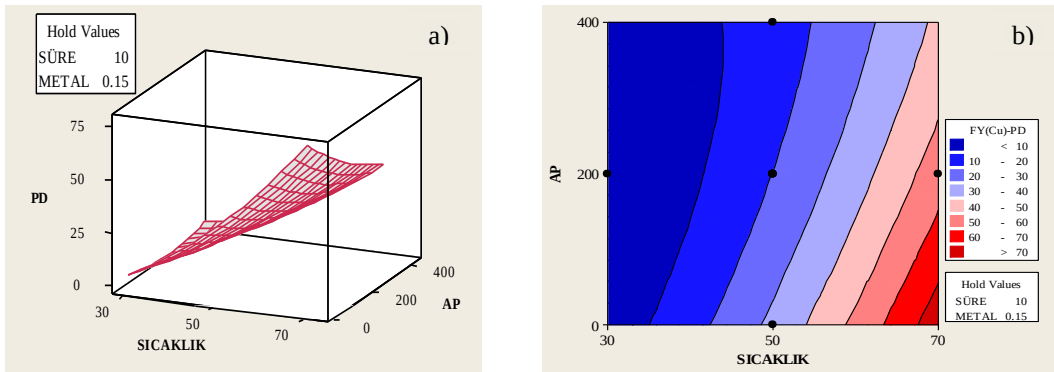
Şekil 4.10. Cu²⁺ içeren fındık yağının peroksit değerleri (PD) için faktörler arası interaksion grafikleri.

Cu²⁺ içeren fındık yağında sıcaklık-süre interaksionu incelendiğinde, sıcaklık artışının zamana bağlı olarak peroksit değerini önemli oranda arttırdığı tespit edilmiştir (Şekil 4.11/a). Depolamanın başlangıcında her üç sıcaklıkta da peroksit değerinde hızlı bir artış görülmemektedir. Depolama süresi sonunda, peroksit değeri 30 °C de 0-20 meqO₂/kg, 50 °C de 40-60 meqO₂/kg ve 70 °C de >120 meqO₂/kg ralıklarında oldukları saptanmıştır (Şekil 4.11/b).



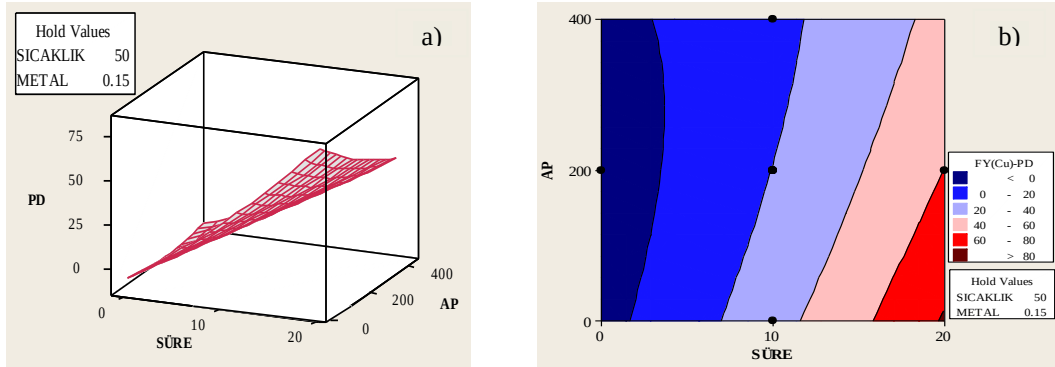
Şekil 4.11. Cu^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık-AP interaksiyonu incelendiğinde, AP'ın yüksek sıcaklıklarda daha etkili bir antioksidan olduğu anlaşılmaktadır. 30 °C de tutulan örneklerin AP derişimine bağlı olarak peroksit değerlerinde önemli bir artış meydana gelmezken, 70 °C de tutulan örneklerin peroksit değerlerinde önemli artış meydana gelmiş ancak, AP derişimi arttıkça peroksit değerindeki artış düzeyi azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 4.12/a). 30 °C de tutulan örneklerde peroksit değeri <10 meqO₂/kg, 50 °C de tutulan 0, 200 ve 400 ppm AP içeren örneklerde sırasıyla 30-40, 20-30 ve 10-20 meqO₂/kg aralığında, 70 °C de tutulan 0, 200 ve 400 ppm AP içeren örneklerde ise sırasıyla >70, 50-60 ve 40-50 meqO₂/kg aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.12/b).



Şekil 4.12. Cu^{2+} içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda depolama süresinin sonlarına doğru AP'nin peroksit değeri artışını engelleyici etkisinin arttığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.13/a). Depolamanın 20. gününde 0, 200 ve 400 ppm AP derişimine sahip örneklerde peroksit değeri sırasıyla >80, 60-80 ve 40-60 meqO₂/kg aralıklarında bulunmuştur (Şekil 4.13/a).



Şekil 4.13. Cu²⁺ içeren fındık yağı peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiğı, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiğı.

4.1.3. Soya yağı

Soya yağının değişik derişimlerde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağı olarak değışen peroksit değıerleri Çizelge 4.13'te verilmektedir.

Çizelge 4.9. Soya yağı için deney noktalarında saptanan peroksit değıerleri

Örnek No	Bağımsız Değışkenler				Peroksit değıeri (meq O_2/kg)	
	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	SY (Fe^{2+})	SY (Cu^{2+})
1	50	20	0.15	200	95.97	101.58
2	30	10	0.15	200	23.18	23.78
3	50	10	0	200	53.92	44.04
4	50	0	0.15	200	24.70	24.70
5	50	10	0.15	400	46.39	38.83
6	50	10	0.3	200	42.82	40.73
7	70	10	0.15	200	99.87	106.98
8	50	10	0.15	0	59.35	68.94
9	50	10	0.15	200	46.87	46.38
10	50	10	0.15	200	53.97	37.12
11	30	0	0	0	24.36	24.19
12	70	20	0	400	120.54	133.28
13	70	0	0	0	23.83	23.71
14	30	20	0	0	29.50	35.20
15	30	20	0.3	400	29.44	34.77
16	70	20	0.3	0	193.40	171.09
17	30	0	0	400	23.58	23.32
18	30	20	0	400	24.54	30.08
19	50	10	0.15	200	40.43	49.89
20	50	10	0.15	200	44.08	51.73
21	70	20	0	0	178.50	168.40
22	70	0	0.3	400	22.03	23.70
23	30	20	0.3	0	33.40	38.89
24	50	10	0.15	200	39.73	48.35
25	70	0	0	400	21.14	22.63
26	30	0	0.3	400	24.07	23.63
27	70	0	0.3	0	24.52	24.32
28	50	10	0.15	200	52.74	39.93
29	70	20	0.3	400	131.44	144.97
30	30	0	0.3	0	24.84	24.80

AP, askorbil palmitat; SY, soya yağı.

4.1.3.1. Fe²⁺ içeren soya yağı

Çizelge 4.10'da Fe²⁺ içeren soya yağı örneklerinde depolama sıcaklığı ve süresinin peroksit değerini arttırdığı, AP'ın ise peroksit değerini düşürdüğü anlaşılmaktadır (P<0.05). Sıcaklık-süre interaksiyonunun arttırıcı, sıcaklık-AP ve süre-AP interaksiyonlarının azaltıcı etkileri önemli (P<0.05), diğer interaksiyonların etkileri ise önemsiz bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Fe²⁺ içeren soya yağının peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	47.9769	2.963	0.000
Sıcaklık (A)	32.1311	2.075	0.001
Süre (B)	34.6478	2.075	0.001
Metal (C)	1.4472	2.075	0.497
AP (D)	-8.2517	2.075	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	9.2639	5.526	0.116
Süre*Süre (BB)	8.0739	5.526	0.166
Metal*Metal (CC)	-3.8911	5.526	0.493
AP*AP (DD)	0.6089	5.526	0.914
Sıcaklık*Süre (AB)	32.0206	2.201	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	1.1006	2.201	0.625
Sıcaklık*AP (AD)	-7.1644	2.201	0.006
Süre*Metal (BC)	2.0031	2.201	0.378
Süre*AP (BD)	-7.6319	2.201	0.004
Metal*AP (CD)	-0.1744	2.201	0.938

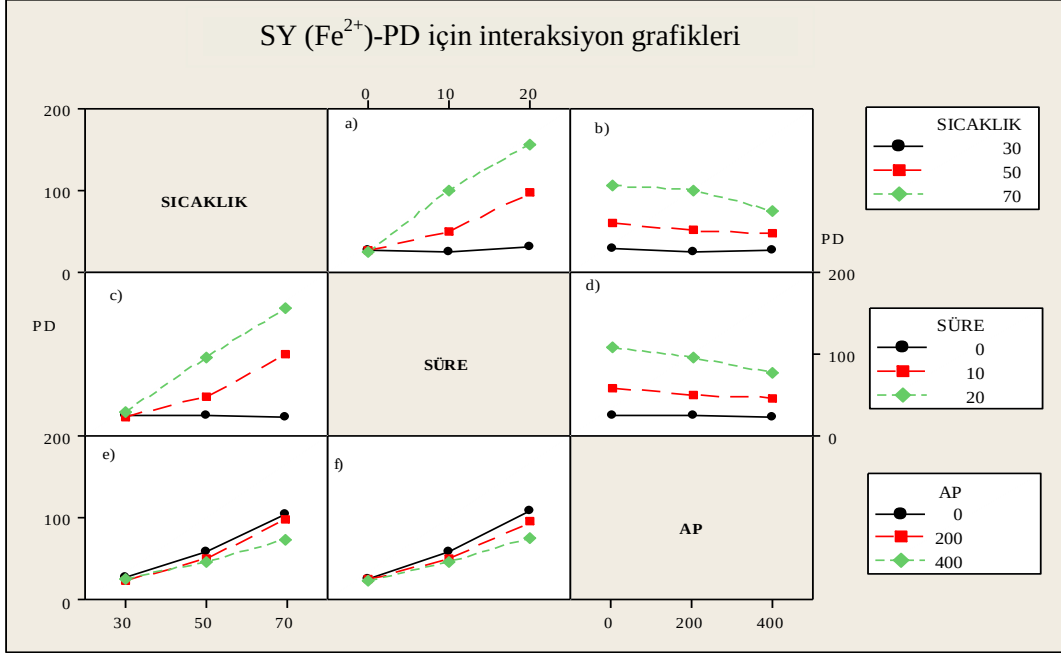
$$R^2 = 0.98 \quad S = 8.805$$

Modelin elde edilen verilerle açıklanabileceği korelasyon katsayısının 0.98 olması ve uyum eksikliği p değerinin 0.05'ten büyük olması (P=0.160) ile anlaşılmaktadır. Fe²⁺ iyonu içeren soya yağının peroksit değerlerine ait varyans analiz tablosu Ek 9'da verilmiştir. Fe²⁺ içeren soya yağının peroksit değerleri için oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir:

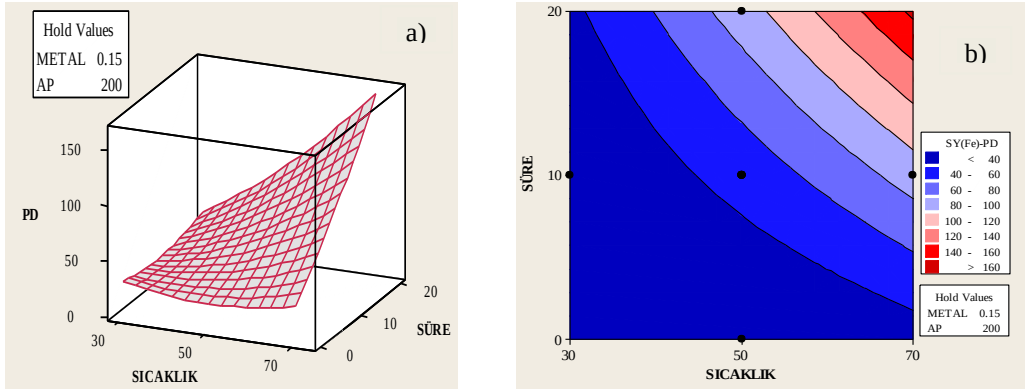
$$\begin{aligned}
\text{Peroksit değeri} = & 47.9769 + (32.1311 \times A) + (34.6478 \times B) + (1.4472 \times C) - (8.2517 \times D) \\
& + (9.2639 \times AA) + (8.0739 \times BB) + (3.8911 \times CC) + (0.6089 \times DD) \\
& + (32.0206 \times AB) + (1.1006 \times AC) - (7.1644 \times AD) + (2.0031 \times BC) \\
& - (7.6319 \times BD) - (0.1744 \times CD)
\end{aligned}$$

Bağımsız değişkenlerin interaksiyonlarının peroksit değerini nasıl etkilediği Şekil 4.14'de görülmektedir. Sıcaklık-süre interaksiyonunun peroksit değerini önemli düzeyde arttırdığı, sıcaklık-AP ve süre-AP interaksiyonlarının ise peroksit değeri artışını azalttığı anlaşılmaktadır. AP'ın azaltıcı etkisinin 70 °C de ve depolama süresi sonlarına doğru daha etkili olduğu tespit edilmiştir. 30 °C de ve depolama süresi başlangıcında peroksit değeri artışı düşük düzeydedir. Depolama sıcaklığı ve depolama süresi arttıkça oksidasyon hızlanmakta ve buna bağlı olarak oksidasyonun birincil ürünleri olan hidroperoksit derişimi artmaktadır. Örneklerden 400 ppm AP içeren soya yağının peroksit değerinin, 200 ppm içeren veya hiç içermeyen örnekler göre daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.14/e). Fe^{2+} 'in 0-0.3 ppm arası derişimlerinin peroksit değeri üzerinde etkisi istatistikî olarak önemli bulunmadığından interaksiyon grafikleri verilmemiştir.

Fe^{2+} ve AP derişimleri ortalama değerlerinde sabit tutularak oluşturulan sıcaklık-süre ile peroksit değeri ilişkisini gösteren grafikte (Şekil 4.15/a) depolama süresi başlangıcında peroksit değerinde önemli artış gözlenmezken, sıcaklığın artması ile depolama süresi sonlarına doğru peroksit değerinin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. 20 günlük depolama süresi sonunda 30, 50 ve 70 °C de depolanan örneklerde peroksit değerleri sırasıyla, <40 meqO₂/kg, 80-100 meqO₂/kg aralığında ve >160 meqO₂/kg'a yükseldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.15/b).



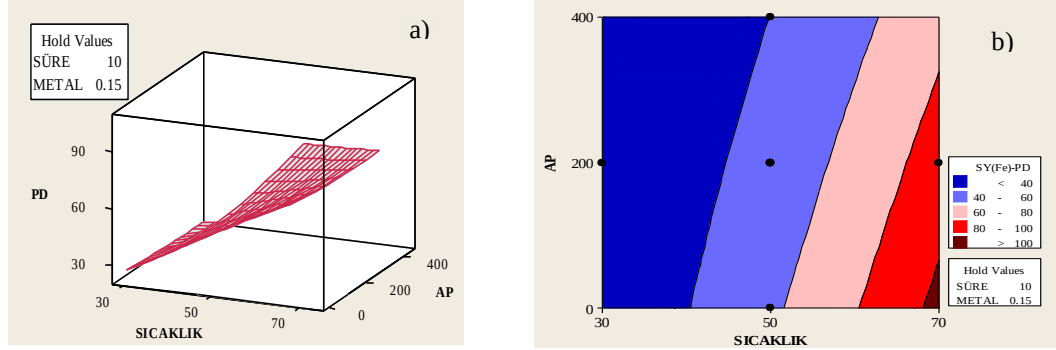
Şekil 4.14. Fe^{2+} içeren soya yağının peroksit değerleri (PD) için faktörler arası interaksiyon grafikleri.



Şekil 4.15. Fe^{2+} içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

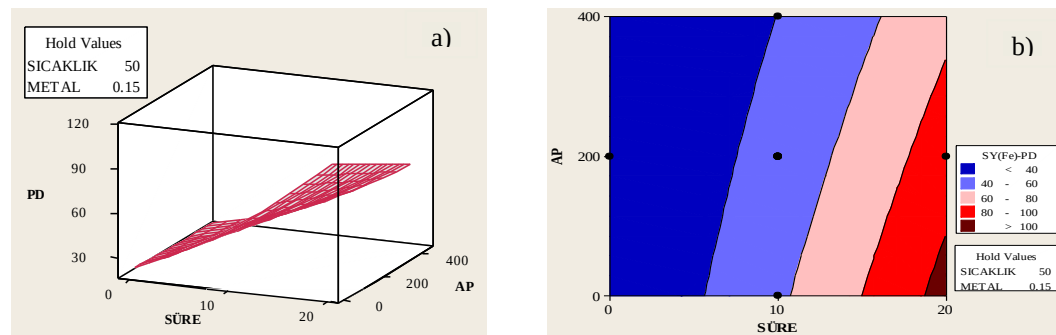
Sıcaklık-AP interaksiyonunun peroksit değeri üzerindeki etkisi incelendiğinde olursa, 30 °C de AP'ın etkisi en alt düzeyde olurken, depolama sıcaklığı arttıkça AP'ın peroksit değeri artışını engelleyici etkisi artmaktadır (Şekil 16/a). 30 ve 50 °C'lerde tutulan örneklerin AP derişimine bağlı olarak peroksit değerleri önemli düzeyde değişim göstermezken, 70 °C de depolanan örneklerin

0, 200 ve 400 ppm AP derişimine bağlı olarak oluşan peroksit değerleri sırasıyla > 100, 80-100 ve 60-80 meqO₂/kg aralığında saptanmıştır (şekil 16/b).



şekil 4.16. Fe²⁺ içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda depolama süresi başlangıcında peroksit değerinde önemli bir değişim meydana gelmezken, depolamanın 20. gününde AP derişiminin peroksit değeri artışını engelleyici etkisi gözlemlenmektedir (şekil 4.17/a). Depolamanın 0-10 günlerinde AP'ın peroksit değerini engelleyici etkisi önemli düzeyde olmazken, 20. günde 0, 200 ve 400 ppm AP içeren örneklerde meydana gelen peroksit değerleri sırasıyla > 100, 80-100 ve 60-80 meqO₂/kg aralığında geręekleřmiřtir (şekil 4.17/a).



şekil 4.17. Fe²⁺ içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.1.3.2. Cu²⁺ içeren soya yağı

Soya yağının farklı derişimlerde Cu²⁺ içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağılı olarak değışen peroksit değerleri Çizelge 4.9’da görölmektedir. Regresyon katsayıları çizelgesinde gösterilen kodlanmış verilerden sıcaklık, süre ve Cu²⁺ derişimlerinin peroksit değerini arttırdığı, AP derişiminin ise azaltıcı etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu dört faktöre bağılı olarak elde edilen peroksit değerleri istatistikî olarak değerlendirildiğinde, regresyon katsayıları çizelgesinde sıcaklık ve sürenin peroksit değeri üzerinde önemli (P<0.05) arttırıcı doğrusal etkilerinin olduğu görölmektedir. Diğer bir ifadeyle sıcaklık ve sürenin peroksit değeriyle arasında kuvvetli bir ilişkinin olduğu ifade edilebilir. AP derişiminin peroksit değeri üzerinde azaltıcı doğrusal etkisi, sıcaklığın karesel arttırıcı etkisi ve sıcaklık-süre interaksiyonunun arttırıcı etkisi önemli (P<0.05) bulunurken, diğer faktörlerin ve aralarındaki interaksiyonların önemli etkilerinin olmadığı (P>0.05) görölmektedir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. Cu²⁺ içeren soya yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

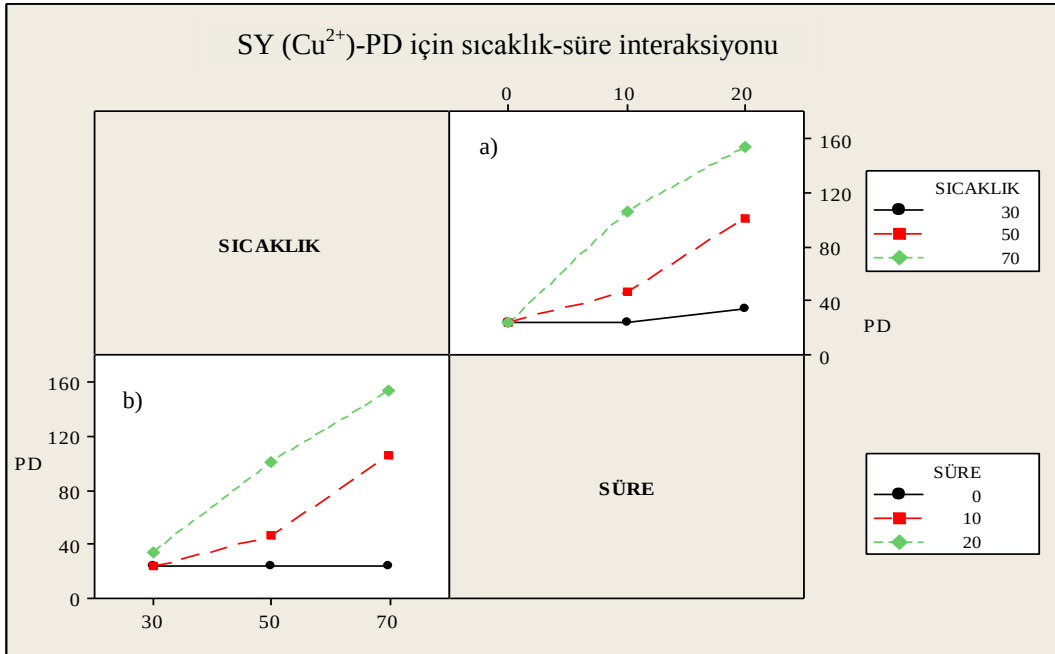
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	48.5222	2.833	0.000
Sıcaklık (A)	31.1344	1.984	0.001
Süre (B)	35.7367	1.984	0.001
Metal (C)	1.2250	1.984	0.547
AP (D)	-5.7961	1.984	0.011
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	12.4594	5.283	0.033
Süre*Süre (BB)	10.2194	5.283	0.074
Metal*Metal (CC)	-10.5356	5.283	0.066
AP*AP (DD)	0.9644	5.283	0.858
Sıcaklık*Süre (AB)	30.0238	2.104	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.4225	2.104	0.844
Sıcaklık*AP (AD)	-3.2288	2.104	0.147
Süre*Metal (BC)	1.2600	2.104	0.559
Süre*AP (BD)	-4.1712	2.104	0.067
Metal*AP (CD)	0.6350	2.104	0.767

R² =0.98 S = 8,417

Cu^{2+} içeren soya yağının peroksit değerleri için varyans analiz çizelgesi Ek 10.'da verilmiştir. İstatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda sunulmuştur:

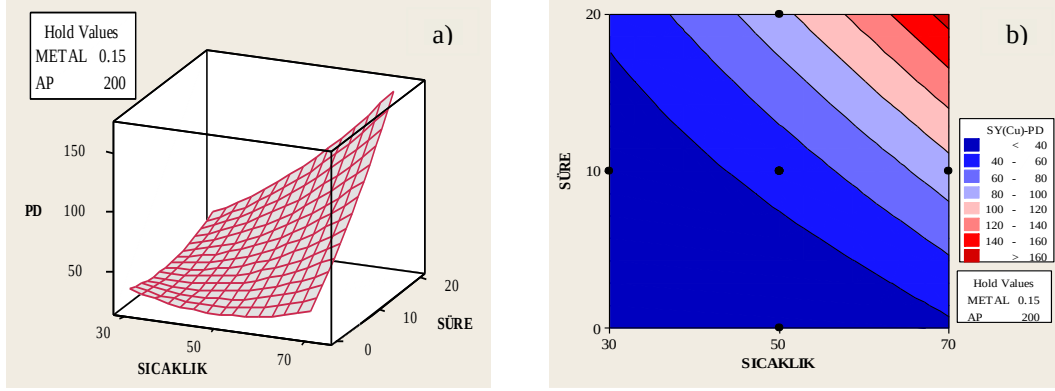
$$\begin{aligned} \text{Peroksit değeri} = & 48.5222 + (31.1344 \times A) + (35.7367 \times B) + (1.2250 \times C) - (5.7961 \times D) + \\ & (12.4594 \times AA) + (10.2194 \times BB) - (10.5356 \times CC) + (0.9644 \times DD) + \\ & (30.0238 \times AB) + (0.4225 \times AC) - (3.2288 \times AD) + (1.2600 \times BC) - (4.1712 \\ & \times BD) + (0.6350 \times CD) \end{aligned}$$

İstatistikî olarak önemli bulunan sıcaklık-süre interaksiyonunun peroksit değerini artırıcı yönde kuvvetli etkisi göze çarpmaktadır. 70 °C de ve depolama süresi sonunda peroksit değeri en yüksek düzeyine ulaşırken, 30 °C de depolanan örneklerde peroksit değeri daha düşük düzeyde artmıştır (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Cu^{2+} içeren soya yağının peroksit değerleri (PD) için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.

Sıcaklık-süre interaksionunda, depolama süresi başlangıcında peroksit değerinde önemli artış olmazken, 10. ve 20. günlerde önemli düzeyde artış meydana gelmiştir (Şekil 4.19/a). Depolama süresi sonunda 30, 50 ve 70 °C’lerde tutulan yağların peroksit değerleri sırasıyla 40-60 meqO₂/kg, 80-100 meqO₂/kg ve >160 meqO₂/kg’a yükselmiştir (Şekil 4.19/b).



Şekil 4.19. Cu²⁺ içeren soya yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksion dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksion eş yükselti grafiği.

4.1.4. Zeytin yağı

Zeytin yağının değişik derişimlerinde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağı olarak değışen peroksit değıerleri Çizelge 4.12’da verilmektedir.

Çizelge 4.12. Zeytin yağı için deney noktalarında saptanan peroksit değıerleri

Örnek No	Bağımsız Değışkenler			Peroksit değıeri (meq O_2/kg)		
	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	ZY (Fe^{2+})	ZY (Cu^{2+})
1	50	20	0.15	200	70.10	75.78
2	30	10	0.15	200	10.85	12.07
3	50	10	0	200	13.14	15.60
4	50	0	0.15	200	4.82	4.82
5	50	10	0.15	400	12.87	13.68
6	50	10	0.3	200	19.51	20.60
7	70	10	0.15	200	38.25	40.29
8	50	10	0.15	0	23.76	20.52
9	50	10	0.15	200	17.78	23.51
10	50	10	0.15	200	12.71	17.78
11	30	0	0	0	4.28	4.58
12	70	20	0	400	73.43	86.75
13	70	0	0	0	4.67	4.51
14	30	20	0	0	18.16	19.88
15	30	20	0.3	400	10.44	12.37
16	70	20	0.3	0	143.70	150.14
17	30	0	0	400	4.22	4.46
18	30	20	0	400	13.05	14.21
19	50	10	0.15	200	22.20	29.93
20	50	10	0.15	200	11.73	19.41
21	70	20	0	0	132.63	138.41
22	70	0	0.3	400	4.72	4.67
23	30	20	0.3	0	22.15	25.54
24	50	10	0.15	200	23.51	28.97
25	70	0	0	400	4.58	4.45
26	30	0	0.3	400	4.35	4.59
27	70	0	0.3	0	4.74	4.78
28	50	10	0.15	200	15.33	20.79
29	70	20	0.3	400	84.41	98.97
30	30	0	0.3	0	4.43	4.67

AP, askorbil palmitat; ZY, zeytinyağı.

4.1.4.1. Fe²⁺ içeren zeytin yağı

Zeytin yağı örneklerinde bağımlı değişken olan peroksit değeri üzerinde bağımsız değişken olarak sıcaklık, süre, Fe²⁺ iyonu ve AP'nin etkileri ve önem düzeylerinin verildiği Çizelge 4.13'te, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin peroksit değerini doğrusal olarak arttırdığı, AP'nin ise peroksit değeri artışını engellediği görülmektedir (P<0.05). Depolama süresinin karesel etkisi ile sıcaklık-süre, sıcaklık-AP ve süre-AP interaksiyonlarının etkileri önemli (P<0.05), diğer faktör interaksiyonlarının etkileri ise önemsiz (P>0.05) bulunmuştur

Çizelge 4.13. Fe²⁺ içeren zeytin yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	18.4573	2.897	0.000
Sıcaklık (A)	22.1778	2.029	0.001
Süre (B)	29.2922	2.029	0.001
Metal (C)	1.6828	2.029	0.421
AP (D)	-8.1361	2.029	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	4.3377	5.403	0.436
Süre*Süre (BB)	17.2477	5.403	0.007
Metal*Metal (CC)	-3.8873	5.403	0.484
AP*AP (DD)	-1.8973	5.403	0.731
Sıcaklık*Süre (AB)	23.0588	2.152	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	1.2875	2.152	0.559
Sıcaklık*AP (AD)	-6.3525	2.152	0.011
Süre*Metal (BC)	1.4338	2.152	0.516
Süre*AP (BD)	-8.4412	2.152	0.002
Metal*AP (CD)	-0.4150	2.152	0.850

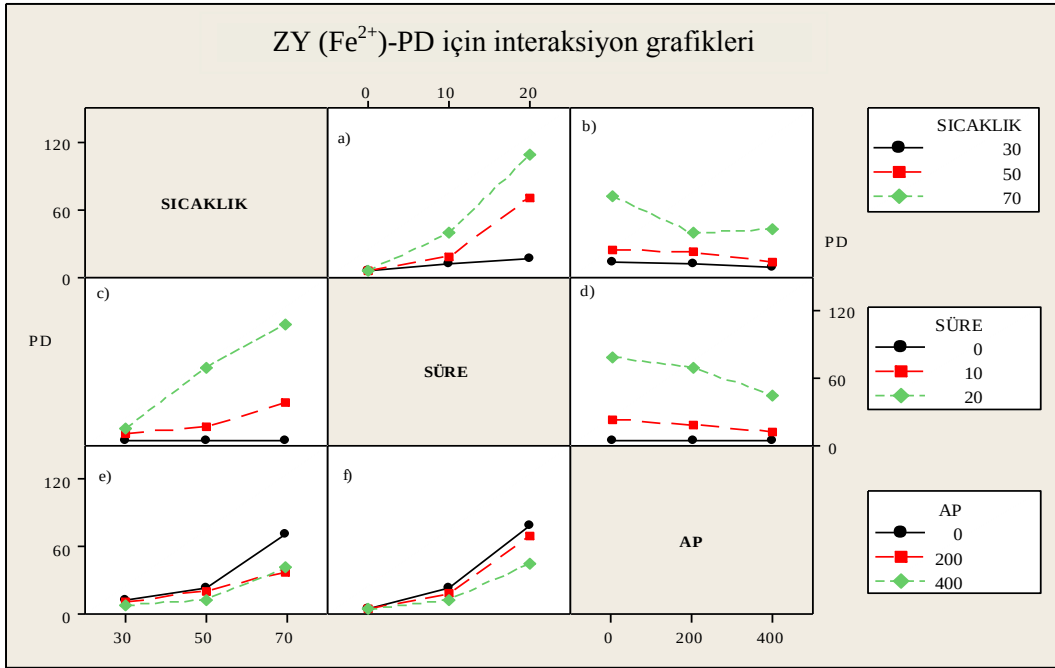
R²= 0.97

S = 8.609

İstatistikî olarak önemli bulunan faktörler ve interaksiyonları ile oluşturulan model eşitliği aşağıda verilmiştir. Korelasyon katsayısının 0.97 ve uyum eksikliği testinin p değerinin 0.05'ten büyük olması, matematiksel modelin uygun olduğunu göstermektedir. Varyans analiz tablosu Ek 11'de verilmiştir.

$$\text{Peroksit değeri} = 18.4573 + (22.1778 \times A) + (29.2922 \times B) + (8.1361 \times D) + (17.2477 \times BB) + (23.0588 \times AB) - (6.3525 \times AD) - (8.4412 \times BD)$$

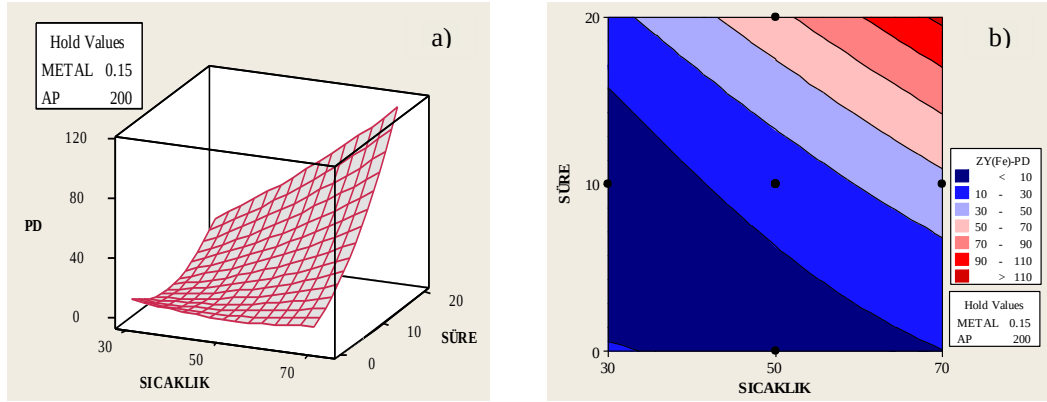
Süre-AP ve sıcaklık-AP interaksiyon grafiklerinde AP derişimi arttıkça peroksit değerin düştüğü, AP'ın yüksek sıcaklık ve depolama süresinin sonlarına doğru daha etkili olduğu görülmektedir (Şekil 4.20/e-f). Sıcaklık-süre interaksiyonu ile peroksit değeri arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 4.20/a-c'deki grafikler incelendiğinde; sıcaklık ve depolama süresi artışına paralel olarak peroksit değerin da hızlı bir şekilde arttığı anlaşılmaktadır. Fe^{2+} derişimlerinin ise 0-0.3ppm düzeyinde ve 70 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda etkisi istatistikî olarak önemli bulunmadığından grafiğe alınmamıştır.



Şekil 4.20. Fe^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değerleri (PD) için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

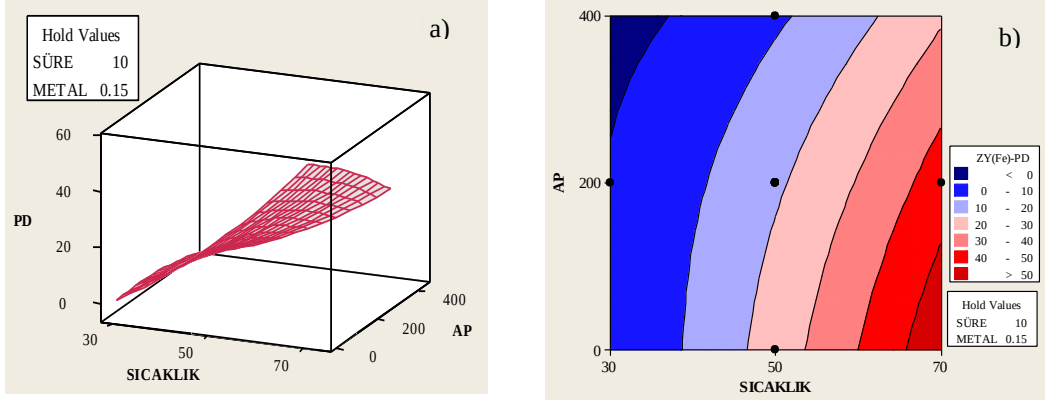
Fe^{2+} ve AP derişimleri ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyonu ile peroksit değeri arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 4.21/a'daki üç boyutlu dış yüzey grafiğinden anlaşılaacağı üzere;

depolama süresi başlangıcında peroksit değerinde artış olmamıştır. Depolama sıcaklığının 70 °C olduğu zeytin yağlarında 20. günün sonunda peroksit değeri en yüksek seviyeye ulaşmıştır. 30, 50 ve 70 °C’lerde depolanan zeytin yağlarında, depolama süresi sonunda peroksit değerleri sırasıyla; 10-30, 50-70 ve >110 meqO₂/kg düzeylerine ulaşmıştır (Şekil 4.21/b).



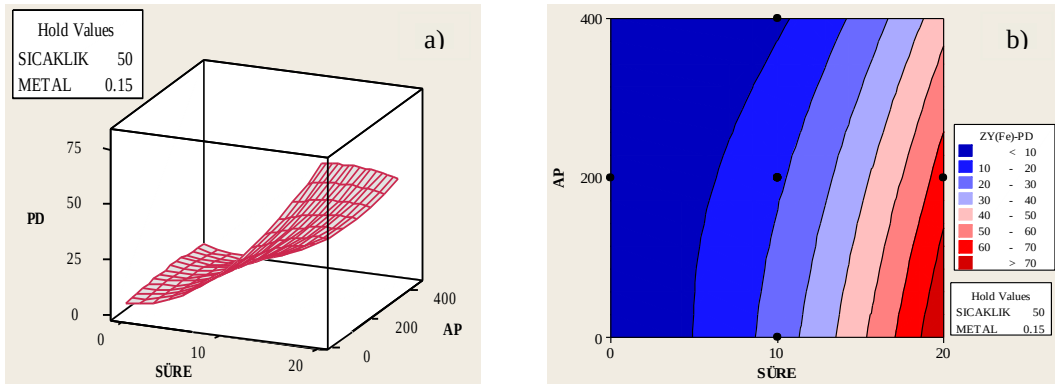
Şekil 4.21. Fe²⁺ içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık-AP interaksiyonu incelendiğinde, AP derişimi arttıkça peroksit değerindeki artış düşmektedir. Depolama sıcaklığının artması ile AP’in daha etkili olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.22/a). Depolama sıcaklığının 30 °C olduğu örneklerde AP varlığında peroksit değerlerinde önemli değişim meydana gelmemiştir. 50 ve 70 °C’lerde 0, 200 ve 400 ppm AP içeren zeytin yağlarında peroksit değerleri sırasıyla 20-30, 10-20, 0-10 meqO₂/kg ve >50, 40-50, 20-30 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.22/b).



Şekil 4.22. Fe²⁺ içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

Depolama süresi başlangıcında AP derişimlerine bağılı olarak peroksit değeri önemli değışiklik olmamıştır (Peroksit değeri <10). Depolamanın 10. gününde 0, 200 ve 400 ppm içeren yağlarda peroksit değeri sırasıyla 20-30, 10-20 ve < 10 meqO₂/kg olarak tespit edilirken, depolamanın 20. gününde 0, 200 ve 400 ppm içeren yağlarda peroksit değeri sırasıyla >70, 60-70 ve 40-50 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.23/b).



Şekil 4.23. Fe²⁺ içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.1.4.2. Cu^{2+} içeren zeytin yağı

Cu^{2+} içeren zeytin yağı örneklerinde peroksit değeri artışında depolama sıcaklığı ve süresinin, peroksit değerini arttırıcı yönde doğrusal etkisi saptanmıştır ($P<0.05$). AP'ın ise peroksit değeri artışını engellediği ve bu etkinin istatistikî olarak önemli olduğu görülmektedir ($P<0.05$). Depolama süresi karesel etkisinin, sıcaklık-süre, sıcaklık-AP ve süre-AP interaksiyonlarının etkilerinin önemli ($P<0.05$) olduğu görülmektedir (Çizelge 4.14). Diğer faktör interaksiyonları etkilerinin ise önemli olmadığı anlaşılmaktadır ($P>0.05$). Cu^{2+} içeren zeytin yağı örneklerinin peroksit değeri için varyans analiz tablosu Ek 12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Cu^{2+} içeren zeytin yağı peroksit değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	23.3412	2.638	0.000
Sıcaklık (A)	23.9222	1.847	0.001
Süre (B)	32.2511	1.847	0.001
Metal (C)	1.8600	1.847	0.331
AP (D)	-7.1600	1.847	0.002
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	3.7317	4.919	0.461
Süre*Süre (BB)	17.8517	4.919	0.003
Metal*Metal (CC)	-4.3483	4.919	0.392
AP*AP (DD)	-5.3483	4.919	0.295
Sıcaklık*Süre (AB)	25.1350	1.959	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	1.2750	1.959	0.526
Sıcaklık*AP (AD)	-5.2475	1.959	0.018
Süre*Metal (BC)	1.6913	1.959	0.403
Süre*AP (BD)	-7.5812	1.959	0.002
Metal*AP (CD)	-0.4387	1.959	0.826

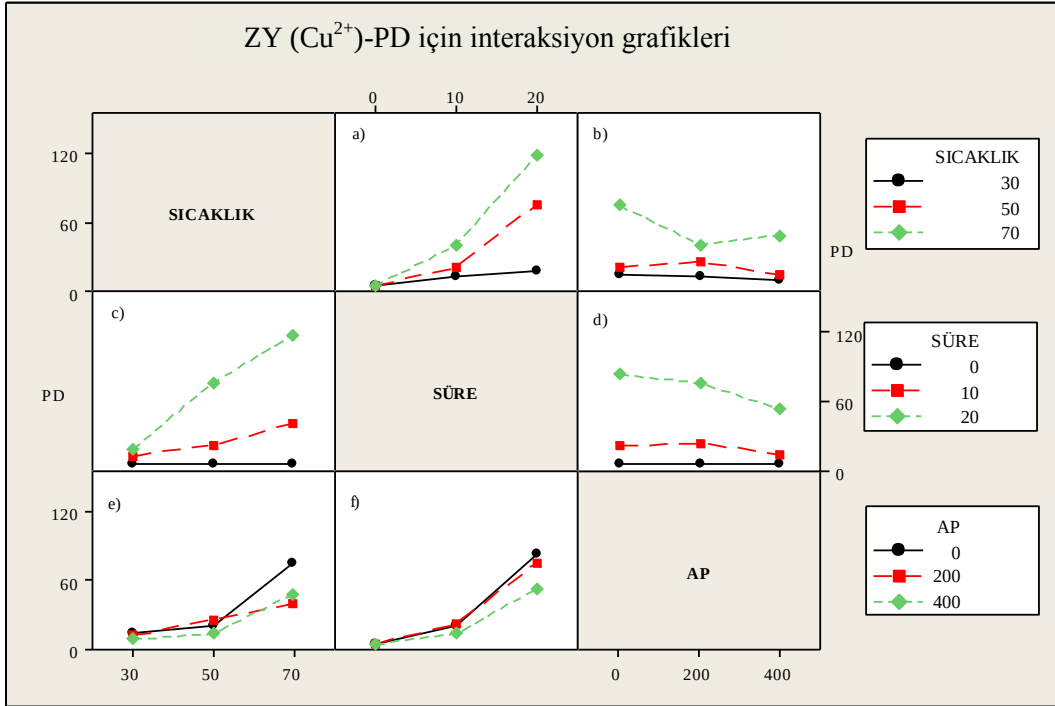
$R^2=0.98$

S = 7.838

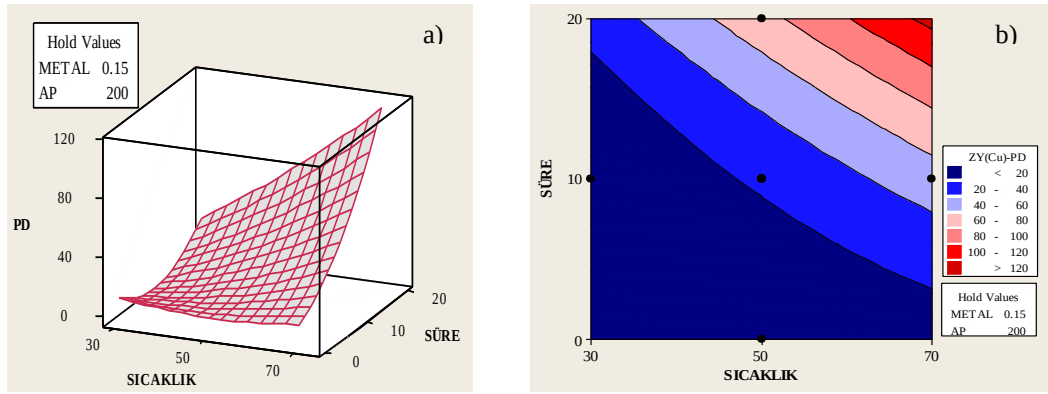
Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir. Korelasyon katsayısının 0.98 olması ve varyans analiz çizelgesinde (Ek 12) belirtilen uyum eksikliği P değerinin 0.05'ten büyük olması modelin elde edilen verilerle açıklanabileceğini göstermektedir.

$$\begin{aligned}
 \text{Peroksit değeri} = & 23.3412 + (23.9222 \times A) + (32.2511 \times B) + (1.8600 \times C) - (7.1600 \times D) \\
 & + (3.7317 \times AA) + (17.8517 \times BB) - (4.3483 \times CC) - (5.3483 \times DD) \\
 & + (25.1350 \times AB) + (1.2750 \times AC) + (5.2475 \times AD) + (1.6913 \times BC) \\
 & - (7.5812 \times BD) - (0.4387 \times CD)
 \end{aligned}$$

Sıcaklık-süre interaksyonu ile peroksit değeri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (Şekil 4.24/a-c) incelendiğinde Fe^{2+} iyonu içeren zeytin yağı örneklerinde olduğu gibi sıcaklık ve depolama süresi artışına paralel olarak peroksit değerinin de hızlı bir şekilde arttığı anlaşılmaktadır. Sıcaklık-AP ve süre-AP interaksyon grafiklerinde (Şekil 4.24/e-f) AP derişimi arttıkça peroksit değerinin düştüğü, AP'ın yüksek sıcaklık ve depolama süresinin sonlarına doğru daha etkili olduğu görülmektedir.

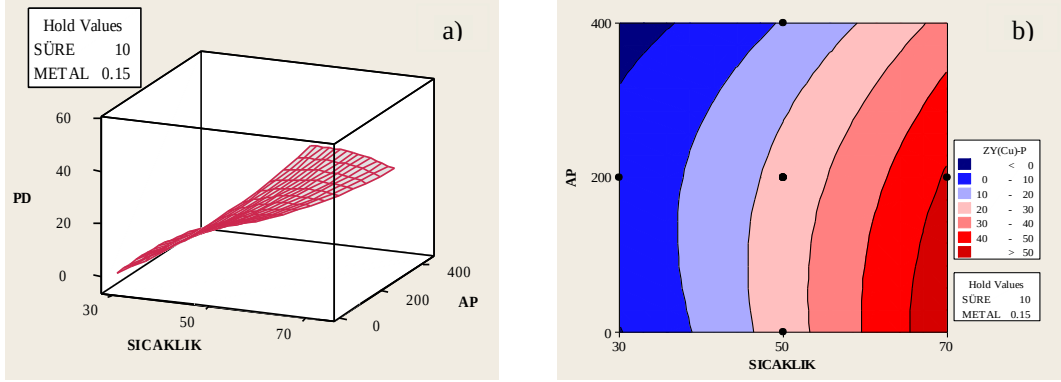


Cu^{2+} ve AP derişimleri ortalama düzeylerinde sabit tutmak koşulu ile sıcaklık-süre interaksyonunun peroksit değeri ile olan ilişkisini gösteren Şekil 4.25/a'dan anlaşılacağı üzere depolama süresi başlangıcında peroksit değeri düşük düzeyde bir artış olmuştur. 30, 50 ve 70 °C'lerde depolanan zeytin yağlarında, depolama süresi sonunda peroksit değerleri sırasıyla, 20-40, 60-80 ve >120 meqO₂/kg düzeylerine yükselmiştir (Şekil 4.25/b).



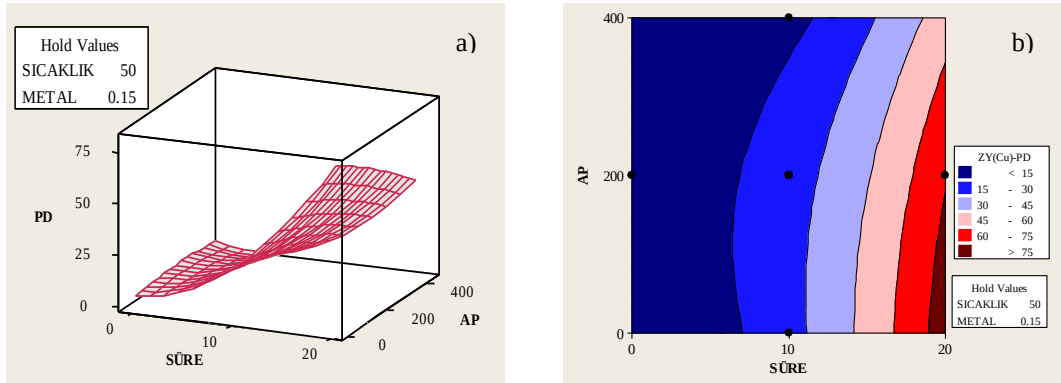
Şekil 4.25. Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık-AP interaksyonunda, depolama sıcaklığı arttıkça AP'nin peroksit değeri artışını engelleyici etkisi de artmaktadır. 30 °C'de depolanan zeytin yağı örneklerinde AP etkili olmazken, 70 °C'de AP'nin peroksit değeri artışını azalttığı görülmektedir (Şekil 4.26/a). 30 °C de AP derişimine bağlı olarak peroksit değeri < 10 meqO₂/kg düzeylerinde bulunmuştur. 50 °C de 0-200 ppm AP derişimine sahip zeytin yağı örneklerinde peroksit değerleri 20-30 meqO₂/kg düzeyinde, 400 ppm AP derişimine sahip örneklerde ise peroksit değeri 10-20 meqO₂/kg düzeyinde bulunmuştur. 70 °C de 0-200 ppm AP derişimine sahip zeytin yağı örneklerinde peroksit değerleri > 50 meqO₂/kg düzeyinde bulunurken, 400 ppm AP derişimine sahip örneklerde ise peroksit değeri 30-40 meqO₂/kg düzeyinde tespit edilmiştir (Şekil 4.26/b).



Şekil 4.26. Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

İstatistiki olarak peroksit değeri üzerindeki etkisi önemli bulunan bir diğer etkileşim olan süre-AP interaksiyonunda, depolama süresi başlangıcında AP'nin etkisi görülmemekte, depolama süresi uzadıkça ve depolama süresi sonunda AP'nin peroksit değerini düşürücü etkisi artmaktadır (Şekil 4.27/a). 200 ppm AP içeren örneklerde depolama süresi sonunda peroksit değerleri 60-75 meqO₂/kg aralığında, 400 ppm AP içeren örneklerde 45-60 meqO₂/kg aralığında ve AP içermeyen örneklerde > 75 meqO₂/kg düzeylerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.27/b).



Şekil 4.27. Cu^{2+} içeren zeytin yağının peroksit değeri (PD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.2. Malonaldehit

4.2.1. Ayçiçek yağı

Ayçiçek yağının farklı derişimlerinde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağı olarak değışen MAD içerikleri Çizelge 4.15’de verilmektedir.

Çizelge 4.15. Ayçiçek yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değıerleri

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Bağımsız Değışkenler			MAD (mg/kg)	
		Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	AY (Fe^{2+})	AY (Cu^{2+})
1	50	10	0.15	200	1.243	1.319
2	30	20	0.3	400	1.385	1.823
3	50	10	0.15	200	1.051	1.137
4	30	20	0.3	0	0.940	1.396
5	70	20	0	400	1.929	1.371
6	50	10	0.15	200	1.400	1.491
7	30	0	0.3	400	1.433	1.426
8	30	0	0	0	1.426	1.412
9	70	0	0	400	1.436	1.426
10	70	20	0.3	0	1.364	1.300
11	70	0	0.3	400	1.425	1.431
12	70	0	0.3	0	1.423	1.429
13	70	0	0	0	1.429	1.420
14	30	20	0	0	0.881	1.113
15	30	0	0.3	0	1.426	1.425
16	30	20	0	400	1.345	1.558
17	30	0	0	400	1.431	1.423
18	50	10	0.15	200	1.462	1.399
19	70	20	0	0	1.281	1.040
20	70	20	0.3	400	1.994	1.613
21	70	10	0.15	200	1.068	1.073
22	50	10	0.15	200	1.030	1.238
23	50	10	0.3	200	1.229	1.177
24	50	20	0.15	200	1.651	1.677
25	50	10	0	200	1.218	1.037
26	50	10	0.15	0	1.265	1.360
27	50	10	0.15	200	1.213	1.258
28	50	10	0.15	400	1.541	1.575
29	30	10	0.15	200	0.877	1.141
30	50	0	0.15	200	1.426	1.426

AP, askorbil palmitat; AY, ayçiçek yağı; MAD, malonaldehit.

4.2.1.1. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağı

Ayçiçek yağının Fe²⁺ içeren örneklerinde MAD değerleri ile ilgili regresyon katsayıları ve önem düzeyleri (Çizelge 4.16) incelendiğinde sıcaklık ve AP'nin doğrusal arttırıcı etkisi, sıcaklık, süre ve AP'nin karesel etkileri, sıcaklık-süre, süre-AP interaksiyonlarının MAD değerini arttırıcı etkileri önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Diğer faktörler ve interaksiyonlarının etkileri önemli bulunmamıştır ($P > 0.05$).

Çizelge 4.16. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	1.23715	0.03561	0.000
Sıcaklık (A)	0.12249	0.02702	0.001
Süre (B)	-0.00475	0.02702	0.863
Metal (C)	0.01354	0.02702	0.624
AP (D)	0.13805	0.02702	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.26888	0.07121	0.002
Süre*Süre (BB)	0.29717	0.07121	0.001
Metal*Metal (CC)	-0.01783	0.07121	0.806
AP*AP (DD)	0.16207	0.07121	0.038
Sıcaklık*Süre (AB)	0.12634	0.02866	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.00190	0.02866	0.948
Sıcaklık*AP (AD)	0.02287	0.02866	0.437
Süre*Metal (BC)	0.01632	0.02866	0.577
Süre*AP (BD)	0.13548	0.02866	0.001
Metal*AP (CD)	-0.00256	0.02866	0.930

R²=0.89

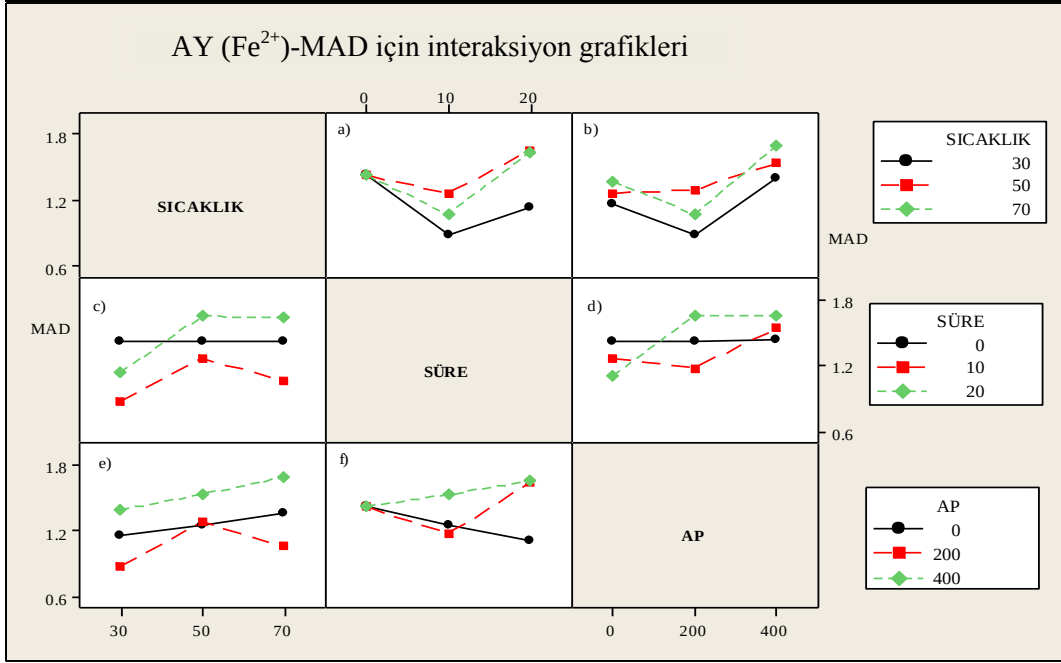
S = 0.1146

Varyans analiz çizelgesi (Ek 13) incelendiğinde; doğrusal, karesel ve interaksiyon etkilerinin önemli olduğu görülmektedir. Uyum eksikliği testinde $p > 0.05$ olduğundan modelin uygun olduğu ifade edilebilir. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

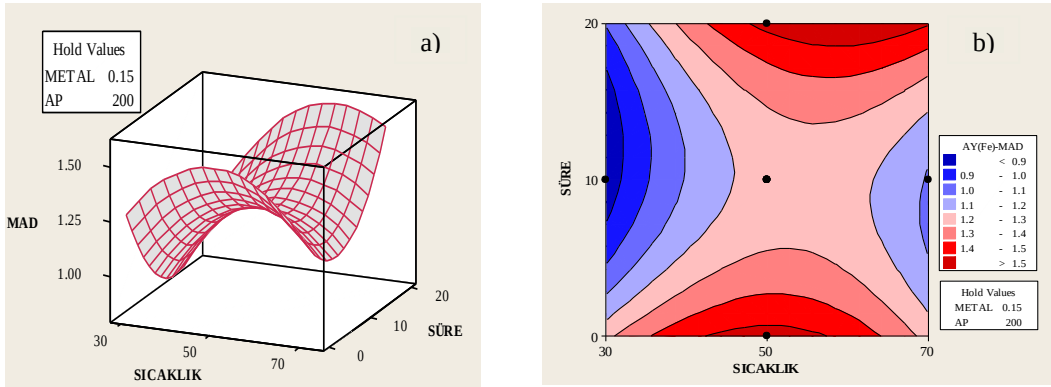
$$\begin{aligned}
MAD = & 1.23715 + (0.12249 \times A) - (0.00475 \times B) + (0.01354 \times C) + (0.13805 \times D) \\
& + (0.26888 \times AA) + (0.29717 \times BB) + (0.01783 \times CC) + (0.16207 \times DD) \\
& + (0.12634 \times AB) + (0.00190 \times AC) + (0.02287 \times AD) + (0.01632 \times BC) \\
& + (0.13548 \times BD) - (0.00256 \times CD)
\end{aligned}$$

Sıcaklık-süre interaksiyonunda; depolama sıcaklığına bağlı olarak depolama süresinin 10. gününe kadar MAD değerinin düştüğü, depolamanın son 10 gününde ise arttığı görülmektedir (Şekil 4.28a-c). Bu durum, oksidasyonun ikincil ürünlerini temsil eden MAD'ın oluşumu için peroksit derişimin belli bir düzeye ulaşması gerektiği teorisini desteklemektedir. Depolama süresi sonunda 50 ve 70 °C'lerde MAD değeri en yüksek seviyesine ulaşırken, 30 °C de daha düşük seviyeye kadar yükselmiştir. Süre-AP interaksiyonuna bakıldığında (Şekil 4.28/d-f); AP, süre başlangıcında MAD değerini etkilemezken, 20. günün sonunda 200 ppm ve 400 ppm AP derişimlerine sahip örneklerde MAD değeri en yüksek düzeye ulaşmıştır. Bu durum AP'ın peroksitlerin oluşumunu engelleyici, ancak MAD'ın oluşumunda etkisiz olabileceği kanısını uyandırmaktadır. Depolamanın 10. gününde 200 ppm AP içeren örneklerde MAD değeri değişmezken, depolamanın 10. ve son günlerine doğru MAD değerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

Sıcaklık-süre interaksiyonunun MAD değeri üzerindeki etkisi Şekil 4.29'da görülmektedir. Fe^{2+} ve AP derişimleri ortalama düzeylerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiğinde görüldüğü üzere MAD değeri her üç depolama sıcaklığında da depolamanın ilk 10 günü düşmekte, daha sonra 20. güne kadar yükselmektedir (Şekil 4.29/a). 30 °C de 0, 10 ve 20. günlerde MAD değerleri sırasıyla 1.2-1.3, < 0.9 ve 1.0-1.1 mg/kg, 50 °C de 0, 10 ve 20. günlerde > 1.5, 1.2-1.3 ve >1.5 mg/kg, 70 °C de 0, 10 ve 20. günlerde 1.2-1.3, 1.0-1.1 ve 1.4-1.5 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.29/b).



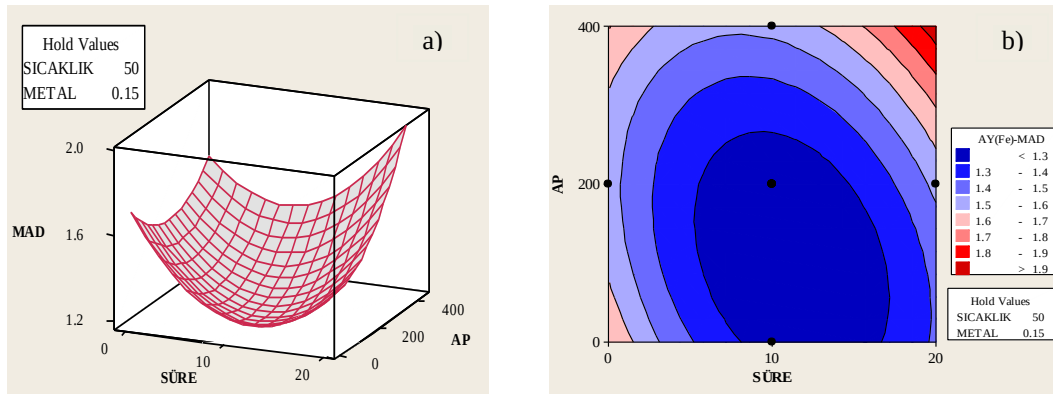
Şekil 4.28. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.



Şekil 4.29. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda (sıcaklık ve Fe^{2+} ortalama düzeylerinde sabit tutulduğunda) AP'nin MAD değerini artırıcı yönde etkisi tespit edilmiştir. MAD değeri depolamanın 10. gününe kadar düşmekte, 10. ve 20. günler arasında yükselmektedir. Daha önce belirtildiği gibi bu durum, oksidasyonun ikincil

ürünlerini temsil eden MAD'ın oluşumu için peroksit derişiminin belli bir düzeye ulaşması gerektiği düşüncesini güçlendirmektedir. AP içermeyen ayçiçek yağında MAD değeri, depolama süresi sonuna kadar düşüş eğilimindedir. MAD artışını engelleme açısından 200 ppm AP derişiminin 400 ppm AP derişiminden daha etkili olduğu ifade edilebilir. 400 ppm AP derişimi beklenenin aksine MAD değerini arttırıcı etkiye bulunmuştur (Şekil 4.30/a). Depolama süresi başlangıcında AP içermeyen ve 400 ppm içeren örneklerde MAD değeri 1.6-1.7 mg/kg iken, 200 ppm AP derişimine sahip örneklerde ise 1.5-1.6 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. Depolamanın 10. gününde 0-200 ppm AP içeren örneklerde MAD değeri < 1.3 mg/kg, 400 ppm içerenlerde ise 1.5-1.6 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. Depolamanın 20. gününde ise 0, 200 ve 400 ppm AP içeren örneklerde MAD değerleri sırasıyla 1.4-1.5, 1.5-1.6 ve > 1.9 mg/kg olarak bulunmuştur (Şekil 4.30/b).



Şekil 4.30. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.2.1.2. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağı

Cu^{2+} içeren ve içermeyen ayçiçek yağı örneklerine ait tahmin edilen regresyon katsayıları incelendiğinde, Cu^{2+} ve AP'ın MAD üzerinde arttırıcı

doğrusal etkisi, sıcaklık, süre, Cu^{2+} iyonu ve AP'ın karesel etkileri ve süre- Cu^{2+} ve süre-AP interaksiyonlarının etkileri önemli ($P < 0.05$) bulunmuştur (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17. Cu^{2+} iyonu içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	1.29282	0.02756	0.000
Sıcaklık (A)	-0.03407	0.02091	0.124
Süre (B)	0.00409	0.02091	0.848
Metal (C)	0.06786	0.02091	0.005
AP (D)	0.09732	0.02091	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.17168	0.05511	0.007
Süre*Süre (BB)	0.27292	0.05511	0.001
Metal*Metal (CC)	-0.17138	0.05511	0.007
AP*AP (DD)	0.18847	0.05511	0.004
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.03662	0.02218	0.119
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.00304	0.02218	0.893
Sıcaklık*AP (AD)	-0.01462	0.02218	0.520
Süre*Metal (BC)	0.06376	0.02218	0.012
Süre*AP (BD)	0.09353	0.02218	0.001
Metal*AP (CD)	-0.00322	0.02218	0.887

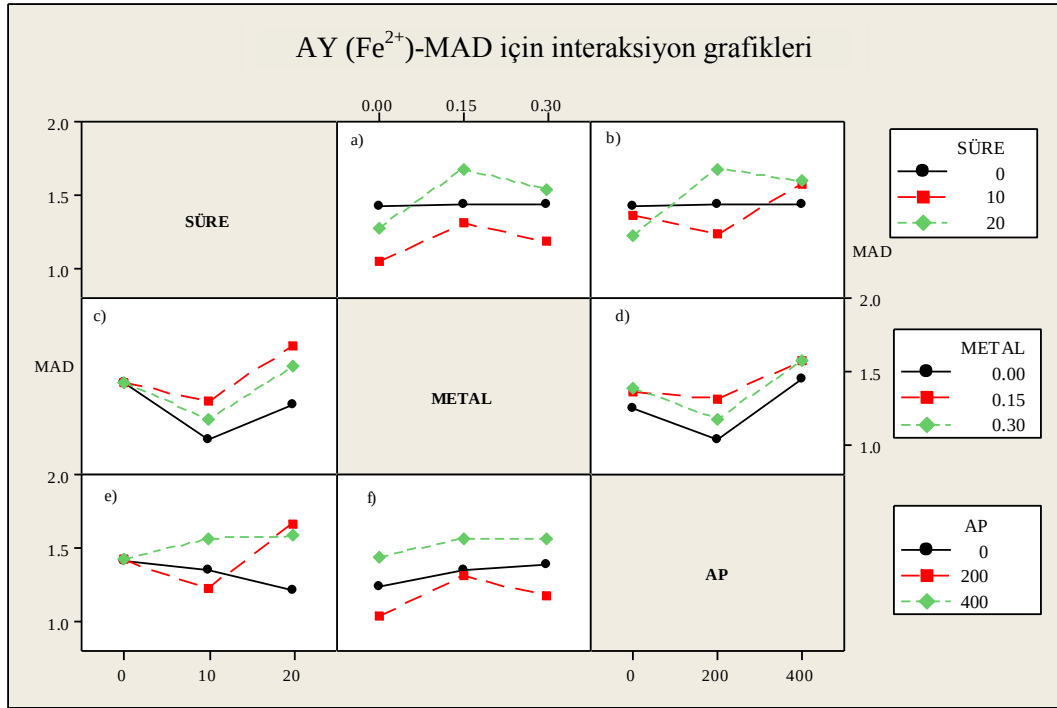
$R^2=0.88$ $S = 0.08871$

Ek 14'te verilen varyans analiz çizelgesinde uyum eksikliği testi p değerinin 0.05'ten büyük olması, matematiksel modelin uygun olduğunu ve korelasyon katsayısı ($R^2=0.88$) ise modelin %88 açıklama gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağı MAD değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıdaki verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{MAD} = & 1.29282 - (0.03407 \times A) + (0.00409 \times B) + (0.06786 \times C) + (0.09732 \times D) \\
 & - (0.17168 \times AA) + (0.27292 \times BB) - (0.17138 \times CC) + (0.18847 \times DD) \\
 & - (0.03662 \times AB) - (0.00304 \times AC) - (0.01462 \times AD) + (0.06376 \times BC) \\
 & + (0.09353 \times BD) - (0.00322 \times CD)
 \end{aligned}$$

İstatistikî olarak etkisi önemli bulunan süre-AP interaksiyonu incelenecek olursa; depolama süresi başlangıcında MAD değerinde değişim olmadığı, 400

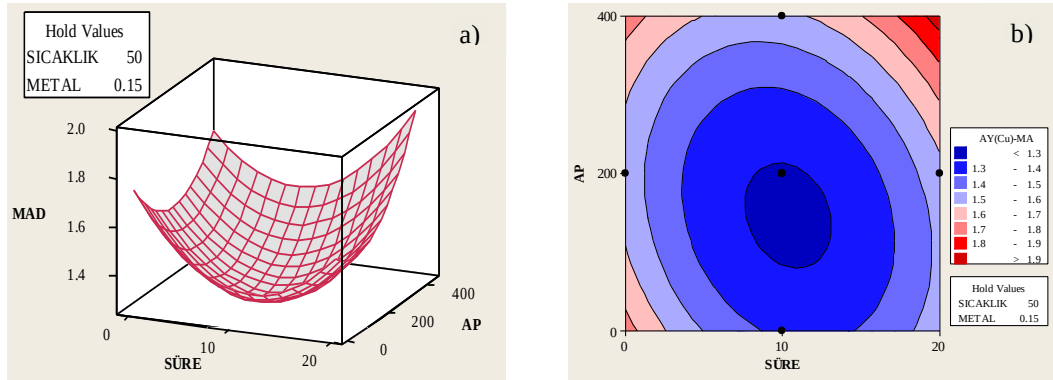
ppm AP içeren ayçiçek yağlarında MAD değerinin depolamanın ilk 10 gününde yükseldiği, 10-20. günler arasında aynı düzeyde seyrettiği anlaşılmaktadır. 200 ppm AP içeren ayçiçek yağında ise MAD değerinin ilk 10 günde düştüğü, 10-20. günlerde hızlı bir şekilde yükseldiği saptanmıştır. AP içermeyen yağlarda ise MAD değerinin depolama süresi uzadıkça azaldığı görülmektedir (Şekil 4.31/b-e). Süre-Cu²⁺ interaksyonunda depolama süresi başlangıcında MAD değerinde değişim gözlenmemektedir. Depolamanın ilk 10 gününde MAD değerleri düşmüş, 10-20. günler arasında yükselmiştir. MAD değerinde en fazla artış 0.15 ppm Cu²⁺ içeren yağlarda, en az artış ise Cu²⁺ içermeyen yağlarda gerçekleşmiştir (Şekil 4.31/a-c).



Şekil 4.31. Cu²⁺ içeren ayçiçeği yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksyon grafikleri.

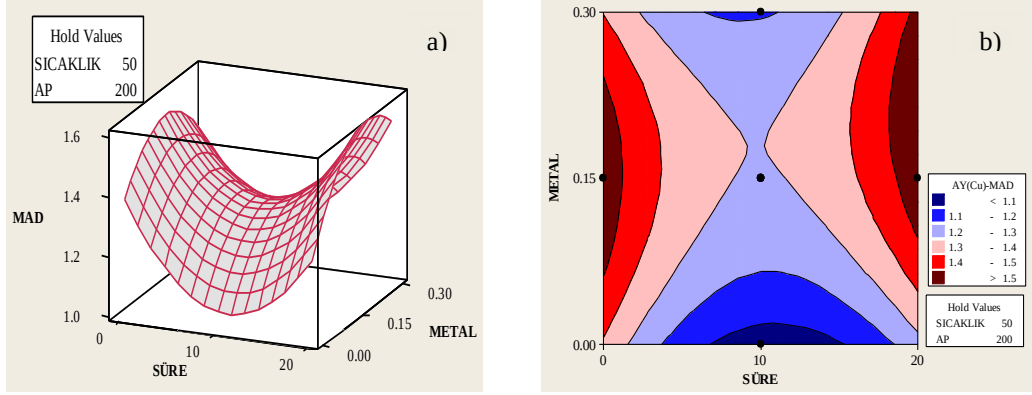
Faktörlerden depolama sıcaklığı ve Cu²⁺ iyonu derişimi ortalama düzeylerinde sabit tutulmak koşulu ile oluşturulan süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği (Şekil 4.32/a) incelendiğinde; AP içermeyen örneklerde depolamanın ilk

10 günü MAD değerinin düştüğü, son 10 gün içerisinde tekrar yükselerek ilk düzeyine ulaştığı anlaşılmaktadır. AP derişimi arttıkça MAD değerinde de artış meydana gelmektedir. AP'ın 200 ve 400 ppm derişimlerinde depolama süresinin ilk 10 gününde MAD değerinde düşüş, sonrasında ise artış görülmektedir. En yüksek MAD değeri (>1.8 mg/kg) 400 ppm AP içeren yağların depolama süresi başlangıcında ve sonunda meydana geldiği, en düşük MAD değeri (<1.3 mg/kg) oluşumu ise 200 ppm AP içeren yağlarda depolama süresi ortalarında meydana gelmiştir (Şekil 4.32/b).



Şekil 4.32. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

Depolama süresi- Cu^{2+} interaksiyonunda dış yüzey grafiği oluşturulurken depolama sıcaklığı ve AP derişimi ortalama değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu grafikte de depolama süresinin 10. gününe kadar MAD değerinde düşüş, 10-20. günleri arasında artış görülmektedir. 0.15 ppm Cu^{2+} derişiminde MAD değerinde daha fazla artış tespit edilmiştir. Depolama süresi başlangıcında ve sonunda MAD değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.33/a). MAD değeri depolama süresi başlangıcı ve sonunda 0.15 ppm Cu^{2+} içeren örneklerde en yüksek düzeyine (<1.5 mg/kg) ulaşırken, en az artış ise depolama süresi ortalarında metal içermeyen örneklerde tespit edilmiştir (Şekil 4.33/b).



Şekil 4.33. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre- Cu^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre- Cu^{2+} interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.2.2. Fındık yağı

Fındık yağının farklı derişimlerde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağı olarak değışen MAD içerikleri Çizelge 4.18’de verilmektedir.

Çizelge 4.18. Fındık yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değıerleri

Örnek No	Bağımsız Değışkenler				MAD (mg/kg)	
	Sıcaklık (°C)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	FY (Fe^{2+})	FY (Cu^{2+})
1	50	10	0.15	200	0.567	0.526
2	30	20	0.3	400	0.532	0.478
3	50	10	0.15	200	0.492	0.561
4	30	20	0.3	0	0.542	0.604
5	70	20	0	400	0.858	1.376
6	50	10	0.15	200	0.507	0.519
7	30	0	0.3	400	0.502	0.511
8	30	0	0	0	0.507	0.514
9	70	0	0	400	0.512	0.517
10	70	20	0.3	0	0.958	1.918
11	70	0	0.3	400	0.538	0.526
12	70	0	0.3	0	0.524	0.524
13	70	0	0	0	0.519	0.513
14	30	20	0	0	0.523	0.548
15	30	0	0.3	0	0.518	0.520
16	30	20	0	400	0.514	0.519
17	30	0	0	400	0.494	0.509
18	50	10	0.15	200	0.512	0.485
19	70	20	0	0	0.882	1.760
20	70	20	0.3	400	0.934	1.533
21	70	10	0.15	200	0.765	1.021
22	50	10	0.15	200	0.528	0.610
23	50	10	0.3	200	0.505	0.553
24	50	20	0.15	200	0.519	0.589
25	50	10	0	200	0.549	0.540
26	50	10	0.15	0	0.549	0.521
27	50	10	0.15	200	0.536	0.430
28	50	10	0.15	400	0.525	0.546
29	30	10	0.15	200	0.519	0.517
30	50	0	0.15	200	0.514	0.514

AP, askorbil palmitat; FY, fındık yağı; MAD, malonaldehit.

4.2.2.1. Fe²⁺ içeren fındık yağı

Faktörlerden sıcaklık, süre ve Fe²⁺ derişiminin MAD değerini arttırdığı, AP'nin ise bu değeri düşürdüğü görülmektedir. Sıcaklık ve sürenin doğrusal, sıcaklığın karesel ve sıcaklık-süre interaksiyonunun MAD değeri üzerindeki etkileri istatistikî olarak anlamlı bulunmuştur (P<0.05). Diğer faktörler ve aralarındaki ilişkilerin önemli etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19. Fe²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

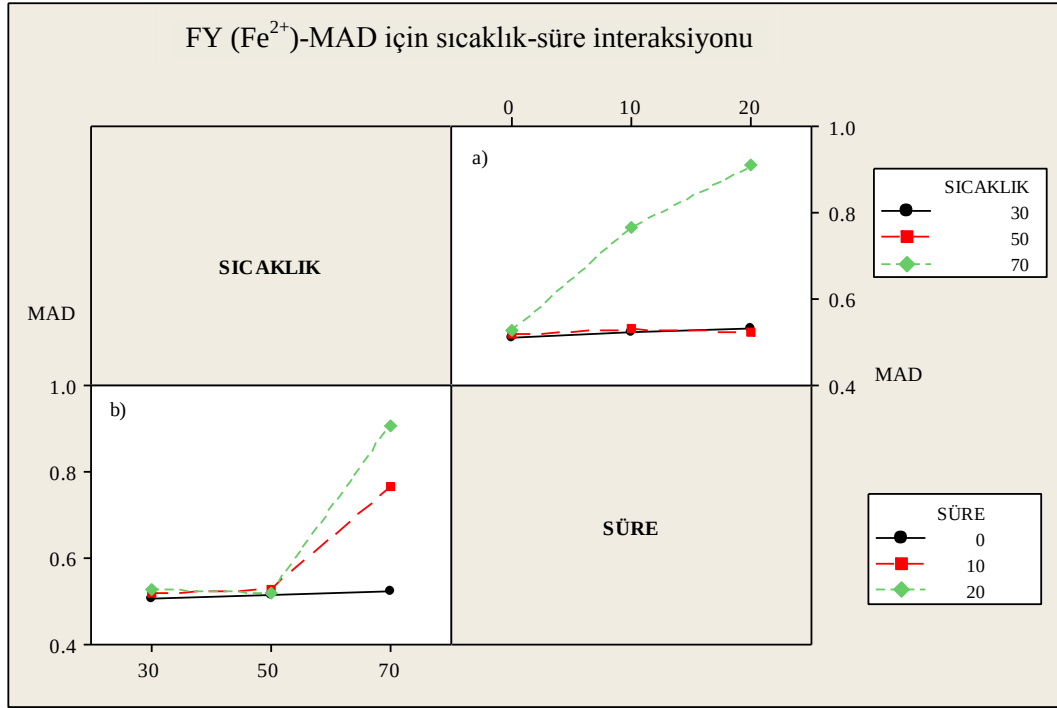
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.528704	0.012898	0.000
Sıcaklık (A)	0.102172	0.009787	0.001
Süre (B)	0.090917	0.009787	0.001
Metal (C)	0.010783	0.009787	0.288
AP (D)	-0.006261	0.009787	0.532
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.107991	0.025796	0.001
Süre*Süre (BB)	-0.017009	0.025796	0.520
Metal*Metal (CC)	-0.006509	0.025796	0.804
AP*AP (DD)	0.003491	0.025796	0.894
Sıcaklık*Süre (AB)	0.090456	0.010380	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.007819	0.010380	0.463
Sıcaklık*AP (AD)	0.000394	0.010380	0.970
Süre*Metal (BC)	0.008706	0.010380	0.415
Süre*AP (BD)	-0.002719	0.010380	0.797
Metal*AP (CD)	0.001094	0.010380	0.917

R² = 0.95 S = 0,04152

Fe²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 MAD = & 0.528704 + (0.102172 \times A) + (0.090917 \times B) + (0.010783 \times C) - (0.006261 \times D) \\
 & + (0.107991 \times AA) - (0.017009 \times BB) - (0.006509 \times CC) + (0.003491 \times DD) \\
 & + (0.090456 \times AB) + (0.007819 \times AC) + (0.000394 \times AD) + (0.008706 \times BC) \\
 & - (0.002719 \times BD) + (0.001094 \times CD)
 \end{aligned}$$

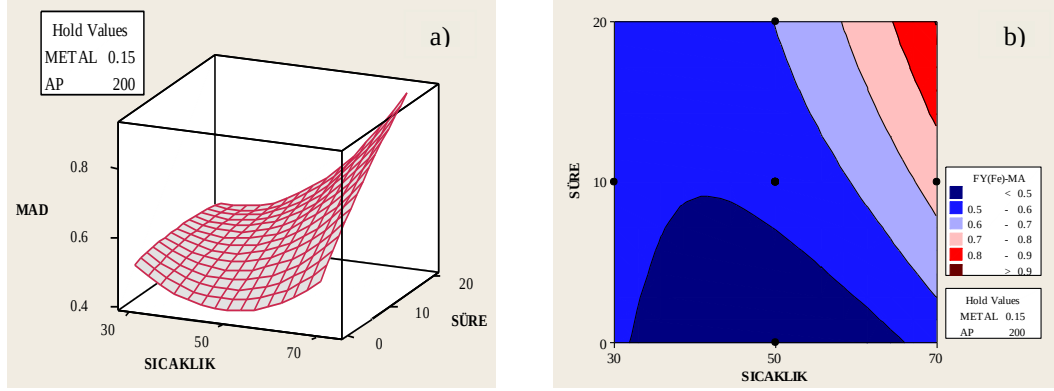
İstatistikî olarak etkisi önemli bulunan sıcaklık-süre ineraksiyonunda 70 °C’de depolanan fındık yağlarında MAD değerinin depolama süresine bağlı olarak doğrusal olarak arttığı görülürken, 30 ve 50 °C’lerde depolanan fındık yağının MAD değerlerinde önemli bir artış olmamıştır (Şekil 4.34/a-b). Diğer faktör interaksiyonları istatistikî olarak önemli bulunmadığından grafikleri verilmemiştir.



Şekil 4.34. Fe²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.

Fe²⁺ ve AP derişimlerinin ortalama düzeylerinde sabit tutulması koşuluyla hazırlanan sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği (Şekil 4.35/a) incelendiğinde; MAD değeri 70 °C’de depolanan fındık yağı örneklerinde depolama süresi boyunca doğrusal bir artış gösterirken, 30 ve 50 °C’de depolananlarda önemli bir artış göstermemiştir. 70 °C’de depolanan örneklerde depolama süresi sonunda MAD değeri en yüksek düzeye (>0.9 mg/kg)

yükselirken, depolama süresi başlangıcında ortalama 50 °C’de bekletilen yağ örneklerinin MAD değeri <0.5 mg/kg düzeylerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.35/b).



Şekil 4.35. Fe²⁺ içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.2.2.2. Cu²⁺ içeren fındık yağı

Cu²⁺ içeren ve içermeyen fındık yağı örneklerinde bağımsız değişkenlerden depolama sıcaklığı ve süresinin MAD değeri üzerinde doğrusal arttırıcı etkisinin olduğu ve bu etkilerin istatistikî olarak önemli olduğu anlaşılmaktadır (P<0.05). MAD değerini, sıcaklığın karesel arttırıcı etkisi, sıcaklık-süre interaksiyonunun arttırıcı etkisi ve süre-AP interaksiyonunun ise azaltıcı etkisi önemli bulunurken (P<0.05), diğer faktörler ve interaksiyonlarının MAD değeri üzerinde etkileri önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.20).

Çizelge 4.20. Cu^{2+} içeren fındık yağının MAD değerleri için elde edilen tepki yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.526239	0.03340	0.000
Sıcaklık (A)	0.276094	0.02534	0.001
Süre (B)	0.259872	0.02534	0.001
Metal (C)	0.020694	0.02534	0.427
AP (D)	-0.050389	0.02534	0.065
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.238588	0.06679	0.003
Süre*Süre (BB)	0.020788	0.06679	0.760
Metal*Metal (CC)	0.015988	0.06679	0.814
AP*AP (DD)	0.003138	0.06679	0.963
Sıcaklık*Süre (AB)	0.275781	0.02688	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.019419	0.02688	0.481
Sıcaklık*AP (AD)	-0.037131	0.02688	0.187
Süre*Metal (BC)	0.018994	0.02688	0.491
Süre*AP (BD)	-0.057306	0.02688	0.050
Metal*AP (CD)	-0.006494	0.02688	0.812

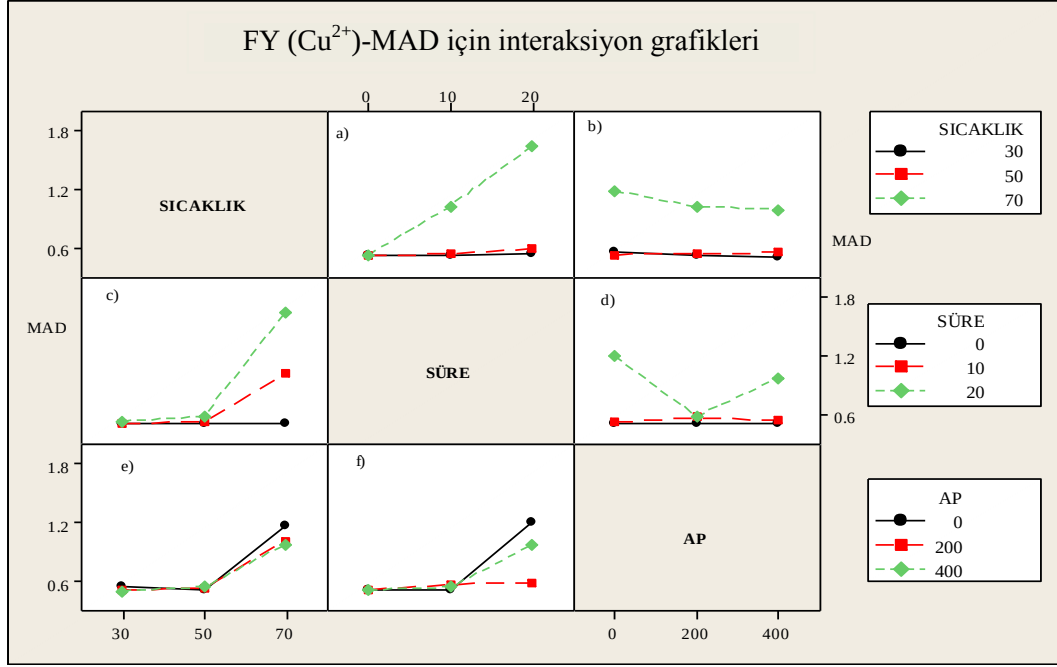
$$R^2=0.96 \quad S = 0,1075$$

Cu^{2+} içeren fındık yağının MAD değerleri için istatistiki olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir. Korelasyon katsayısının 0.96 ve uyum eksikliği testi p değerinin 0.068 olması modelin uygunluğunu göstermektedir. İlgili varyans analiz tablosu Ek 16’da verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{MAD} = & 0.526239 + (0.276094 \times A) + (0.259872 \times B) + (0.020694 \times C) - (0.050389 \times D) \\ & + (0.238588 \times AA) + (0.020788 \times BB) + (0.015988 \times CC) + (0.003138 \times DD) \\ & + (0.275781 \times AB) + (0.019419 \times AC) - (0.037131 \times AD) + (0.018994 \times BC) \\ & - (0.057306 \times BD) - (0.006494 \times CD) \end{aligned}$$

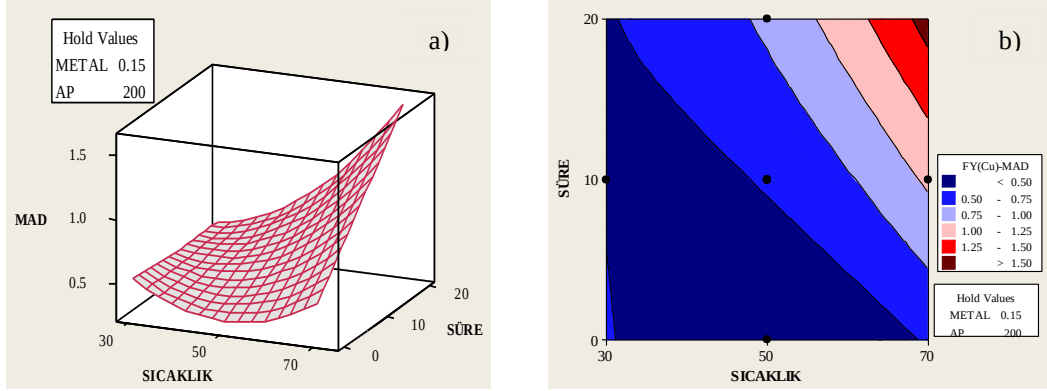
İstatistiki olarak anlamlı bulunan sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonları Şekil 4.36’te verilmiştir. 70 °C’de depolanan fındık yağlarında depolama süresine bağlı olarak MAD değeri doğrusal bir şekilde artarken, 30 ve 50 °C’lerde depolanan örneklerde MAD değerinde önemli bir artış tespit edilmemiştir (Şekil 4.36/a-c). Süre-AP interaksiyonu incelendiğinde; MAD değerindeki en yüksek artışın AP içermeyen fındık yağında meydana geldiği görülmektedir. Depolama

süresinin ilk 10 gününde MAD değerinde önemli bir artış olmazken, 10-20. günler arasında bu değer artmıştır (Şekil 4.36/d-f).



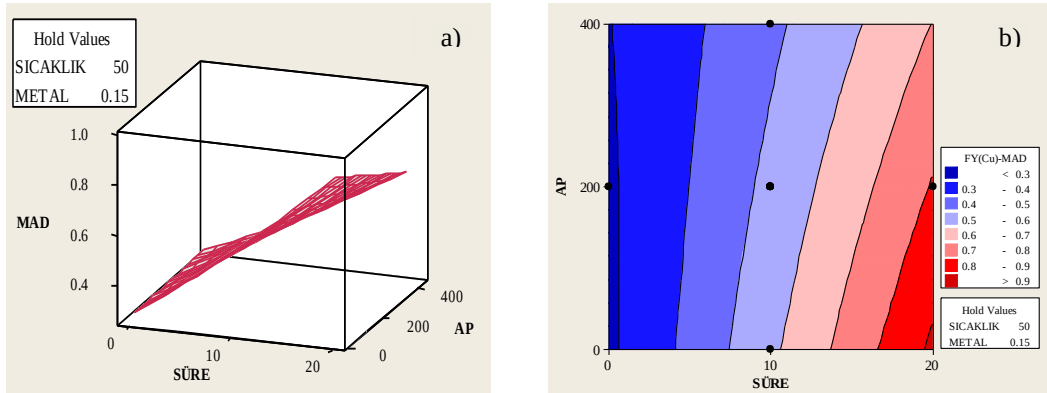
Şekil 4.36. Cu²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Sıcaklık-süre interaksiyonunda 30 °C’de depolanan örneklerin MAD değerlerindeki artış düşük düzeyde iken, 70 °C’de daha yüksek seviyede artış görülmektedir. 70 °C’de 20. günde MAD değeri en yüksek seviyesine ulaşmıştır (Şekil 4.37/a). Depolama süresi başlangıcında yağ örneklerinde MAD değerinin < 0.75 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur. Depolamanın 10. günü 50 ve 70 °C’lerde MAD değerleri sırasıyla 0.50-0.75 ve 1-1.25 mg/kg, 20. günde ise 0.75-1 ve >1.5 mg/kg düzeylerine yükselmiştir (Şekil 4.37/b).



Şekil 4.37. Cu^{2+} içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda depolama süresine bağlı olarak AP derişimi arttıkça MAD değeriindeki artış daha düşük seviyede gerçekleşmiştir. AP'ın MAD değeri artışını engelleyici etkisi depolama süresi sonunda daha belirgin şekilde göze çarpmaktadır (Şekil 4.38/a). Depolama süresi başlangıcında MAD değerleri < 0.3 mg/kg düzeyinde, 10. gün 0-200 ppm AP derişimine sahip örneklerde 0.5-0.6 mg/kg düzeyinde iken 400 ppm AP derişimindeki yağlarda 0.4-0.5 mg/kg düzeyine düşmüştür. Depolama süresi sonunda 0, 200 ve 400 ppm AP içeren yağ örneklerinde MAD değerleri sırasıyla >0.9, 0.8-0.9 ve 0.6-0.7 mg/kg aralığında tespit edilmiştir (Şekil 4.38/b).



Şekil 4.38. Cu^{2+} içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.2.3. Soya yağı

Soya yağının farklı derişimlerde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağlı olarak değişen MAD içerikleri Çizelge 4.21’de verilmektedir.

Çizelge 4.21.Soya yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değerleri

Örnek No	Bağımsız Değişkenler				MAD (mg/kg)	
	Sıcaklık (°C)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	SY (Fe^{2+})	SY (Cu^{2+})
1	50	10	0.15	200	6.705	4.828
2	30	20	0.3	400	5.813	6.717
3	50	10	0.15	200	7.309	4.709
4	30	20	0.3	0	4.870	8.173
5	70	20	0	400	5.654	7.559
6	50	10	0.15	200	6.184	3.964
7	30	0	0.3	400	0.800	0.789
8	30	0	0	0	0.781	0.780
9	70	0	0	400	0.785	0.789
10	70	20	0.3	0	5.647	9.193
11	70	0	0.3	400	0.800	0.790
12	70	0	0.3	0	0.780	0.797
13	70	0	0	0	0.766	0.787
14	30	20	0	0	4.013	6.495
15	30	0	0.3	0	0.792	0.784
16	30	20	0	400	4.183	5.039
17	30	0	0	400	0.787	0.786
18	50	10	0.15	200	8.059	5.004
19	70	20	0	0	4.015	8.515
20	70	20	0.3	400	8.868	8.237
21	70	10	0.15	200	6.074	4.946
22	50	10	0.15	200	6.080	3.956
23	50	10	0.3	200	8.777	5.275
24	50	20	0.15	200	9.069	8.438
25	50	10	0	200	7.898	3.597
26	50	10	0.15	0	3.088	4.914
27	50	10	0.15	200	6.727	5.318
28	50	10	0.15	400	3.379	2.958
29	30	10	0.15	200	2.236	2.276
30	50	0	0.15	200	0.789	0.789

AP, askorbil palmitat; SY, soya yağı; MAD, malonaldehit.

4.2.3.1. Fe²⁺ içeren soya yağı

Soya yağında depolama sıcaklığı ve süresinin MAD değerini doğrusal olarak arttırdığı ve bu etkilerin istatistikî olarak önemli olduğu saptanmıştır. Sıcaklık, Fe²⁺ ve AP'ın karesel etkileri önemli ($P<0.05$) bulunurken, faktörler arasındaki interaksiyonların etkileri önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.22). Varyans analiz çizelgesi incelendiğinde; faktörlerin doğrusal ve karesel etkileri önemli ($P<0.05$), interaksiyon etkileri ise önemsiz ($P>0.05$) bulunmuştur (Ek 17.).

Çizelge 4.22. Fe²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için elde edilen tepki yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	6.4284	0.3352	0.000
Sıcaklık (A)	0.5063	0.2543	0.065
Süre (B)	2.5029	0.2543	0.001
Metal (C)	0.4592	0.2543	0.091
AP (D)	0.3510	0.2543	0.188
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-1.8578	0.6703	0.014
Süre*Süre (BB)	-1.0838	0.6703	0.127
Metal*Metal (CC)	2.3248	0.6703	0.003
AP*AP (DD)	-2.7789	0.6703	0.001
Sıcaklık*Süre (AB)	0.3333	0.2697	0.236
Sıcaklık*Metal (AC)	0.1478	0.2697	0.592
Sıcaklık*AP (AD)	0.2357	0.2697	0.396
Süre*Metal (BC)	0.4550	0.2697	0.112
Süre*AP (BD)	0.3700	0.2697	0.190
Metal*AP (CD)	0.1475	0.2697	0.592

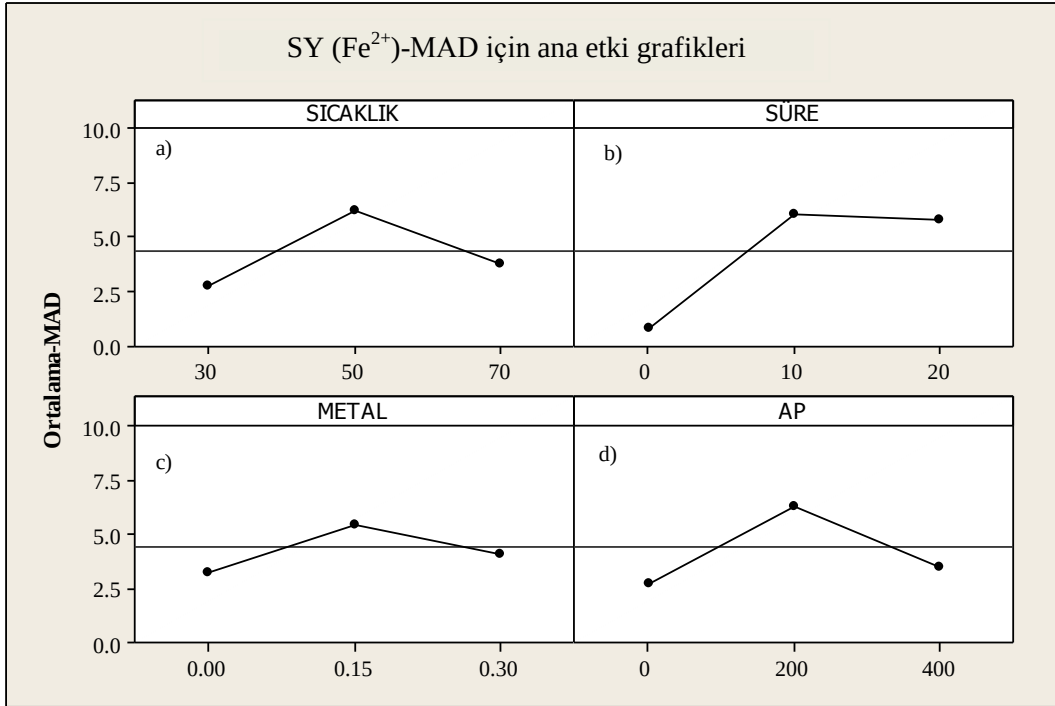
R²=0.92

S = 1.079

Korelasyon katsayısının 0.92 ve uyum eksikliği p değerinin 0.144 olması modelin uygun olduğunu ve elde edilen verilerle açıklanabileceğini göstermektedir. Fe²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned}
 MAD = & 6.4284 + (0.5063 \times A) + (2.5029 \times B) + (0.4592 \times C) + (0.3510 \times D) - (1.8578 \\
 & \times AA) - (1.0838 \times BB) + (2.3248 \times CC) - (2.7789 \times DD) + (0.3333 \times AB) + (0.1478 \\
 & \times AC) + (0.2357 \times AD) + (0.4550 \times BC) + (0.3700 \times BD) + (0.1475 \times CD)
 \end{aligned}$$

Veri ortalama değerlerine göre faktörlerin ana etkilerine bakıldığında; 50  C de depolanan örneklerde MAD değeri daha yüksek düzeye ulaşırken, 70  C’deki MAD değeri artışının daha düşük düzeyde olduğu saptanmıştır (şekil 4.39/a). Depolama süresinin ilk 10 gününde MAD değeri hızla artarken, 10-20. günler arasında artış gözlenmemektedir (şekil 4.39/b). Fe²⁺ derişimini dikkate alındığında, 0.15 ppm derişiminin 0.30 ppm derişimine göre MAD değerini daha yüksek seviyeye çıkardığı anlaşılmaktadır (şekil 4.39/c). AP’ın 200 ppm derişiminde MAD değeri artarken, 200-400 ppm arasındaki derişimlerin MAD değerini düşürdüğü görülmektedir (şekil 4.39/d).



şekil 4.39. Fe²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için faktörlerin ana etki grafikleri.

4.2.3.1. Cu²⁺ içeren soya yağı

Soya yağında bağımsız değişkenlerden sıcaklık, süre, Cu²⁺ derişimi, AP derişimi ve sıcaklık-süre interaksiyonunun MAD değeri üzerinde etkileri istatistikî olarak önemli bulunmuştur ($P>0.05$). AP'ın MAD değerini düşürücü, diğer faktörlerin ise MAD değerini artırıcı etkisi görülmektedir (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23. Cu²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	4.42879	0.1897	0.000
Sıcaklık (A)	0.54301	0.1440	0.002
Süre (B)	3.40418	0.1440	0.001
Metal (C)	0.35602	0.1440	0.026
AP (D)	-0.37633	0.1440	0.020
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.61674	0.3795	0.125
Süre*Süre (BB)	0.38561	0.3795	0.326
Metal*Metal (CC)	0.20826	0.3795	0.591
AP*AP (DD)	-0.29174	0.3795	0.454
Sıcaklık*Süre (AB)	0.44099	0.1527	0.011
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.12491	0.1527	0.426
Sıcaklık*AP (AD)	0.06151	0.1527	0.693
Süre*Metal (BC)	0.29336	0.1527	0.074
Süre*AP (BD)	-0.30188	0.1527	0.067
Metal*AP (CD)	-0.00061	0.1527	0.997

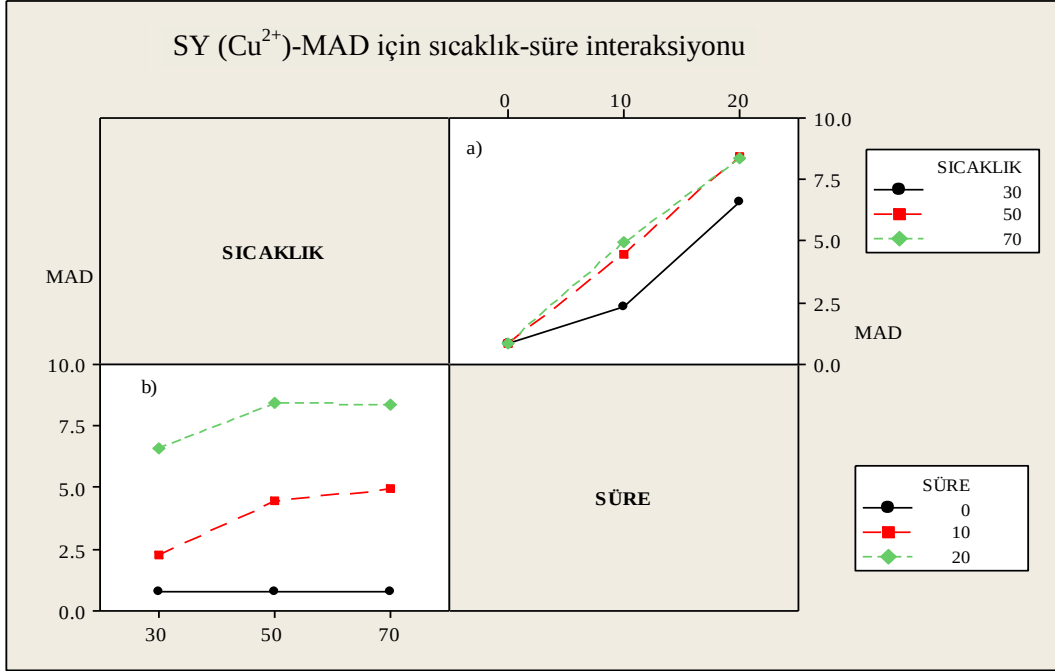
$$R^2=0.97 \quad S = 0.6108$$

Cu²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için istatistik olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 MAD = & 4.42879 + (0.54301 \times A) + (3.40418 \times B) + (0.35602 \times C) - (0.37633 \times D) \\
 & - (0.61674 \times AA) + (0.38561 \times BB) + (0.20826 \times CC) - (0.29174 \times DD) + \\
 & (0.44099 \times AB) + (0.12491 \times AC) + (0.06151 \times AD) + (0.29336 \times BC) - \\
 & (0.30188 \times BD) - (0.00061 \times CD)
 \end{aligned}$$

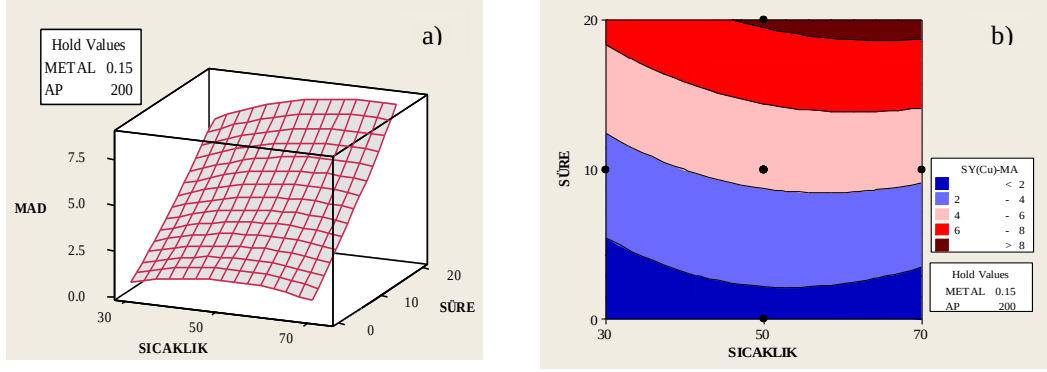
Sıcaklık-süre interaksiyonu incelendiğinde; 50 ve 70 °C'lerde depolanan soya yağı örneklerinde MAD değeri artışı aynı düzeyde gerçekleşmiştir.

Depolama süresi başlangıcında MAD değerinde artış olmamıştır. 30 °C de bekletilen yağlarda MAD değeri 10-20. günlerde daha hızlı artış göstermiştir (Şekil 4.40/a). Faktörler arasındaki diğer etkileşimler istatistikî olarak önemli bulunmadığından grafikleri verilmemiştir.



Şekil 4.40. Cu²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için sıcaklık-süre etkileşim grafiği.

Cu²⁺ ve AP değişimleri ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre etkileşimine ait grafikte (Şekil 4.41) görüldüğü gibi depolama süresi arttıkça MAD değeri hızlı bir şekilde artmaktadır. Depolama süresi başlangıcında MAD değeri en düşük düzeyde (<2 mg/kg) artış gösterirken, 70 °C de depolanan örneklerde 18-20. günlerde MAD değeri en yüksek (>8 mg/kg) düzeyine ulaşmıştır (Şekil 4.41/b).



Şekil 4.41. Cu^{2+} içeren fındık yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.2.4. Zeytin yağı

Zeytin yağının farklı derişimlerde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağı olarak değışen MAD içerikleri Çizelge 4.24’de verilmektedir.

Çizelge 4.24. Zeytin yağı için deney noktalarında gözlenen MAD değıerleri

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Bağımsız Değışkenler			MAD (mg/kg)	
		Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	ZY (Fe^{2+})	ZY (Cu^{2+})
1	50	10	0.15	200	0.978	1.257
2	30	20	0.3	400	0.965	0.902
3	50	10	0.15	200	0.603	1.076
4	30	20	0.3	0	0.887	0.801
5	70	20	0	400	4.722	5.523
6	50	10	0.15	200	1.253	0.958
7	30	0	0.3	400	0.589	0.574
8	30	0	0	0	0.576	0.583
9	70	0	0	400	0.564	0.583
10	70	20	0.3	0	3.362	4.354
11	70	0	0.3	400	0.575	0.572
12	70	0	0.3	0	0.583	0.569
13	70	0	0	0	0.579	0.578
14	30	20	0	0	1.100	1.280
15	30	0	0.3	0	0.583	0.590
16	30	20	0	400	1.193	1.133
17	30	0	0	400	0.567	0.562
18	50	10	0.15	200	0.749	1.424
19	70	20	0	0	4.674	6.003
20	70	20	0.3	400	3.397	4.122
21	70	10	0.15	200	3.477	3.937
22	50	10	0.15	200	1.121	1.168
23	50	10	0.3	200	0.307	0.575
24	50	20	0.15	200	1.409	1.759
25	50	10	0	200	0.649	1.000
26	50	10	0.15	0	0.647	1.062
27	50	10	0.15	200	0.925	0.783
28	50	10	0.15	400	0.943	1.948
29	30	10	0.15	200	1.909	1.878
30	50	0	0.15	200	0.587	0.587

AP, askorbil palmitat; ZY, zeytinyağı; MAD, malonaldehit.

4.2.4.1. Fe²⁺ içeren zeytin yağı

Zeytin yağı örneklerinde AP dışındaki faktörlerin MAD değeri üzerine etkisi istatistikî olarak önemli bulunmuştur. Depolama sıcaklığı ve süresinin MAD değerini arttırıcı, Fe²⁺'in ise azaltıcı yönde etkilediği tespit edilmiştir. Sıcaklık ve Fe²⁺'in karesel etkileri ile sıcaklık-süre ve süre-Fe²⁺ interaksiyonlarının MAD üzerindeki etkileri önemli bulunmuştur (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25. Fe²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

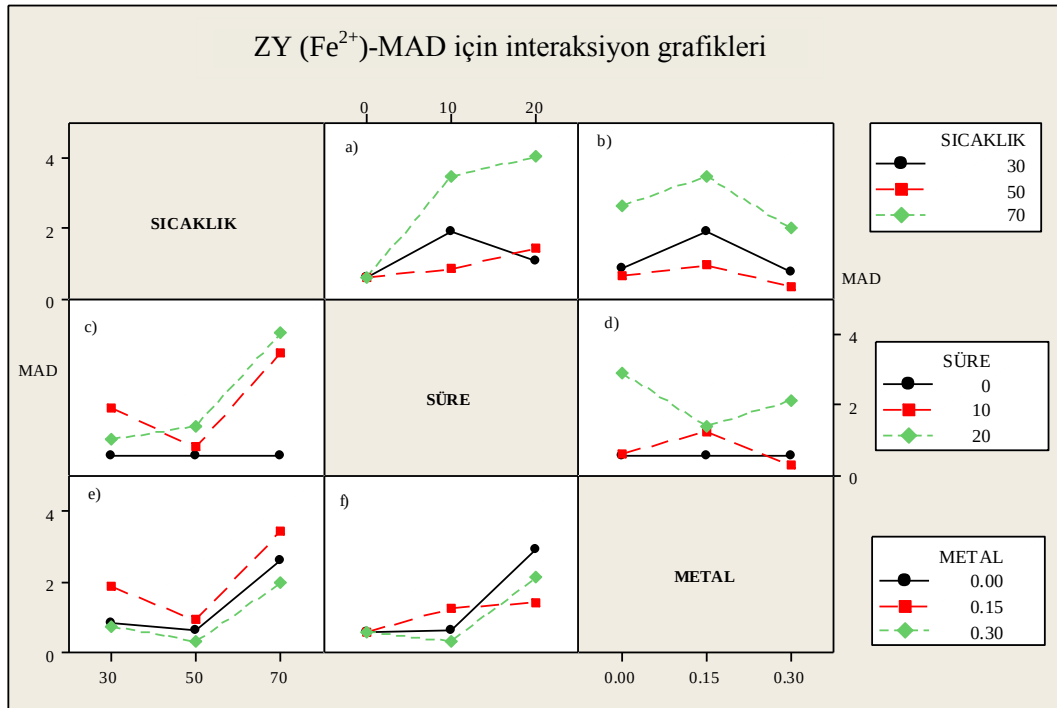
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	1.02129	0.09104	0.000
Sıcaklık (A)	0.75347	0.06908	0.001
Süre (B)	0.91698	0.06908	0.001
Metal (C)	-0.18748	0.06908	0.016
AP (D)	0.02907	0.06908	0.680
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	1.58864	0.18208	0.001
Süre*Süre (BB)	-0.10661	0.18208	0.567
Metal*Metal (CC)	-0.62616	0.18208	0.004
AP*AP (DD)	-0.30961	0.18208	0.110
Sıcaklık*Süre (AB)	0.75154	0.07327	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.13813	0.07327	0.079
Sıcaklık*AP (AD)	-0.00678	0.07327	0.927
Süre*Metal (BC)	-0.19514	0.07327	0.018
Süre*AP (BD)	0.01753	0.07327	0.814
Metal*AP (CD)	-0.00024	0.07327	0.997

$$R^2=0.97 \quad S = 0.2931$$

Fe²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 MAD = & 1.02129 + (0.75347 \times A) + (0.91698 \times B) - (0.18748 \times C) + (0.02907 \times D) \\
 & + (1.58864 \times AA) - (0.10661 \times BB) - (0.62616 \times CC) - (0.30961 \times DD) \\
 & + (0.75154 \times AB) + (0.13813 \times AC) - (0.00678 \times AD) - (0.19514 \times BC) \\
 & + (0.01753 \times BD) + (0.00024 \times CD)
 \end{aligned}$$

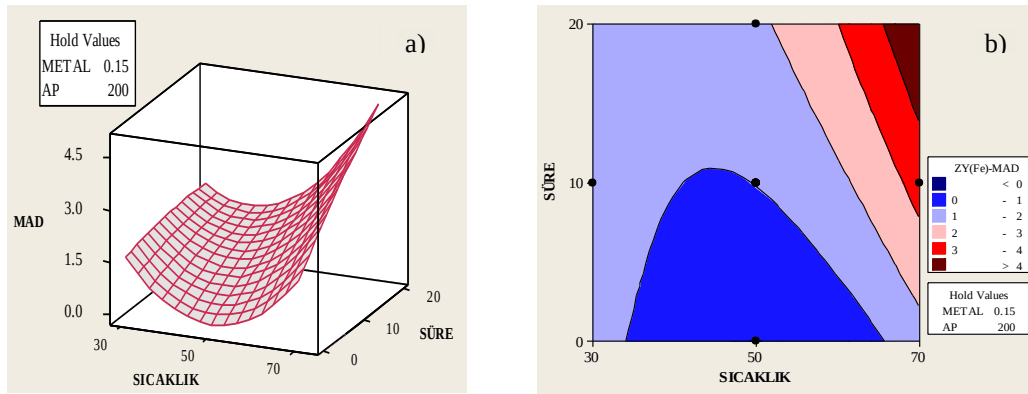
İstatistikî olarak önemli bulunan faktörler arası interaksiyon etkilerini gösteren grafik (Şekil 4.42) incelendiğinde, sıcaklık-süre interaksiyonunda, 70 °C de depolanan zeytin yağı örneklerinde MAD değeri dorusal bir artış gösterirken, 50 °C de depolananlarda daha düşük düzeyde bir artış meydana gelmiştir. 30 °C de bekletilen yağ örneklerinde ise MAD değeri ilk 10 gün artış gösterirken, 10-20 günlerde düşmüştür (Şekil 4.42/a-c). Süre-Fe²⁺ interaksiyonunda 0.15 ppm Fe²⁺ derişimine sahip yağlarda MAD değeri ilk 10 günde artış göstermiş 10-20 günlerde ise değişim göstermemiştir. Depolamanın son 10 günü 0.30 ppm Fe²⁺ içeren ve hiç içermeyen örneklerde MAD değerinde artış meydana gelmiştir (Şekil 4.42/d-f).



Şekil 4.42. Fe²⁺ iyonu içeren zeytin yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

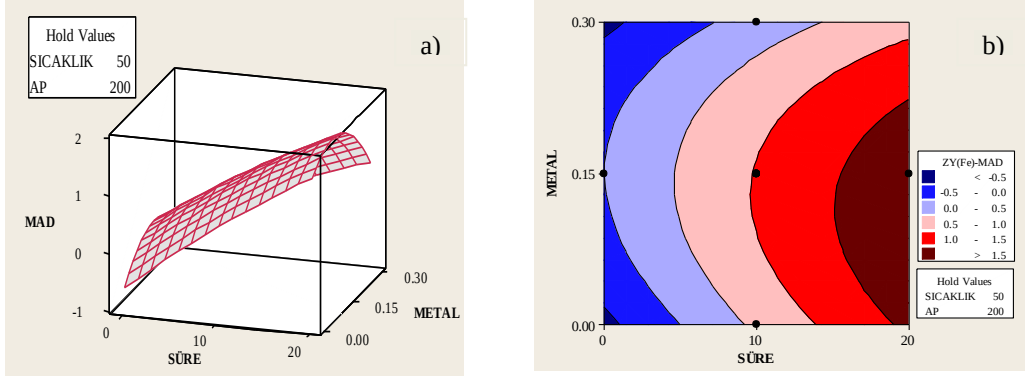
Zeytin yağında faktörlerden Fe²⁺ ve AP ortalama değerlerinde sabit tutularak oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği incelendiğinde, 50 °C de MAD değerindeki artış oranının azaldığı, 70 °C de ise arttığı anlaşılmaktadır. 30 °C de depolanan örneklerin depolama süresi boyunca MAD

değerlerinde önemli bir değişim görülmezken, 70 °C de depolanan örneklerin depolama süresinin sonunda MAD değerlerinin en yüksek düzeye ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.43/a). Depolama süresi başlangıcında 30 ve 70 °C’lerde tutulan yağlarda MAD değeri 1-2 mg/kg, 50 °C de ise 0-1 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. Depolamanın 10. gününde 30 ve 50 °C’lerde tutulan yağlarda MAD değeri 1-2 mg/kg aralığındayken, 70 °C’deki yağlarda 3-4 mg/kg düzeylerine yükselmiştir. Depolamanın 20. gününde ise MAD değerleri 30 ve 50 °C’lerde tutulan örneklerde 1-2 mg/kg aralığında, 70 °C de tutulanlarda >4 mg/kg düzeyine yükselmiştir (Şekil 4.43/b).



Şekil 4.43. Fe^{2+} iyonu içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık ve AP’ın ortalama değerlerinde (50 °C, 200 ppm) sabit tutulması ile hazırlanan süre- Fe^{2+} interaksyonuna ait üç boyutlu dış yüzey grafiği incelendiğinde; 0.15 ppm Fe^{2+} derişimine sahip örneklerde MAD değerinin daha fazla arttığı anlaşılmaktadır. Fe^{2+} içeren ve içermeyen örneklerin tümünde depolama süresi arttıkça MAD değerinde de doğrusal bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.44/a). Depolama süresi sonunda 0-0.15 ppm Fe^{2+} derişimine sahip zeytin yağı örneklerinde MAD değeri >1.5 mg/kg düzeyinde, 0.30 ppm Fe^{2+} içeren örneklerde ise 0.5-1.0 mg/kg düzeyinde bulunmuştur (Şekil 4.44/b).



Şekil 4.44. Fe²⁺ iyonu içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre-Fe²⁺ interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-Fe²⁺ interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.2.4.2. Cu²⁺ içeren zeytin yağı

Faktörlerden sıcaklık, süre ve Cu²⁺ derişiminin MAD değeri üzerinde etkisi önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Sıcaklık ve süre MAD değerini arttırırken, Cu²⁺ derişimi düşürmüştür. AP'ın ise belirtilen depolama sıcaklıkları ve sürelerinde MAD değeri üzerinde önemli etkisi bulunmamıştır (Çizelge 4.26). Karesel regresyonlardan sıcaklık ve Cu²⁺ etkileri, sıcaklık-süre ve süre-Cu²⁺ interaksiyonlarının etkileri önemli bulunmuştur ($P < 0.05$).

Korelasyon katsayısının 0.96 ve uyum eksikliği testi p değerinin 0.05'ten büyük olması modelin uyumlu olduğunu diğer bir ifade ile elde edilen verilerle açıklanabileceğini göstermektedir. İlgili varyans analiz tablosu Ek 20.'de verilmiştir. Cu²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için istatistiki olarak oluşturulan model denklemi aşağıdaki gibidir:

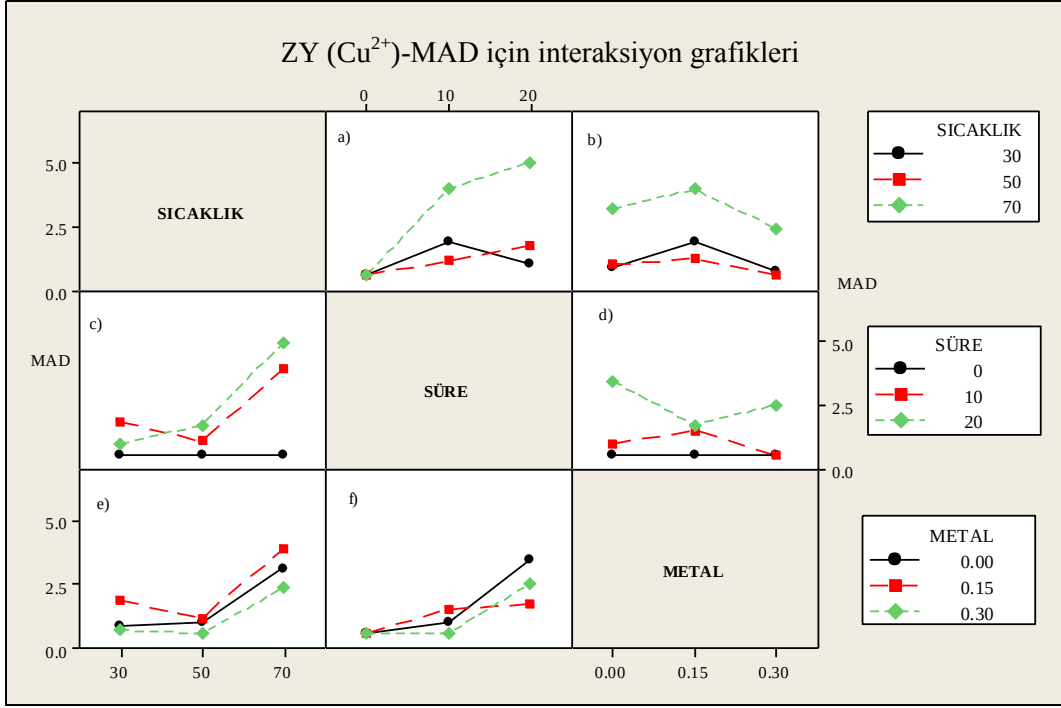
$$\begin{aligned}
 MAD = & 1.28537 + (0.99661 \times A) + (1.14874 \times B) - (0.23256 \times C) + (0.00546 \times D) \\
 & + (1.44731 \times AA) - (0.28734 \times BB) - (0.67269 \times CC) + (0.04471 \times DD) \\
 & + (0.99331 \times AB) - (0.14871 \times AC) - (0.03881 \times AD) - (0.23505 \times BC) \\
 & - (0.0454 \times BD) + (0.03120 \times CD)
 \end{aligned}$$

Çizelge 4.26. Cu^{2+} içeren zeytin yağının MAD değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	1.28537	0.11932	0.000
Sıcaklık (A)	0.99661	0.09054	0.001
Süre (B)	1.14874	0.09054	0.001
Metal (C)	-0.23256	0.09054	0.021
AP (D)	0.00546	0.09054	0.953
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	1.44731	0.23864	0.001
Süre*Süre (BB)	-0.28734	0.23864	0.247
Metal*Metal (CC)	-0.67269	0.23864	0.013
AP*AP (DD)	0.04471	0.23864	0.854
Sıcaklık*Süre (AB)	0.99331	0.09603	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.14871	0.09603	0.142
Sıcaklık*AP (AD)	-0.03881	0.09603	0.692
Süre*Metal (BC)	-0.23505	0.09603	0.027
Süre*AP (BD)	-0.04540	0.09603	0.643
Metal*AP (CD)	0.03120	0.09603	0.750

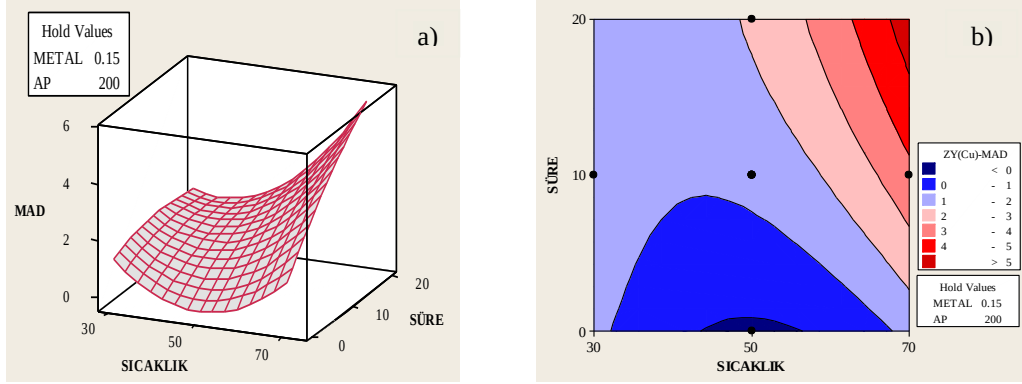
$R^2=0.96$ $S = 0.3841$

Faktörler arası interaksiyonlardan istatistikî olarak anlamlı bulunan sıcaklık-süre ve süre- Cu^{2+} interaksiyonlarında MAD değerinin nasıl etkilendiği incelendiğinde; 70 °C de depolanan zeytin yağı örneklerinde MAD değerinin depolama süresine bağlı olarak doğrusal bir artış gösterdiği, 50 °C de depolanan zeytin yağı örneklerinde doğrusal ancak daha düşük düzeyde artış gösterdiği ve 30 °C de depolanan örneklerde ise depolamanın ilk 10 günü artış, son 10 günü düşüş gözlenmektedir (Şekil 4.45/a). Süre- Cu^{2+} interaksiyonunda; Cu^{2+} içermeyen örneklerde MAD değerinde artış meydana gelirken, son 10 günde daha yüksek düzeyde artışın meydana geldiği tespit edilmiştir. 70 °C de depolanan örneklerde de benzer bir durum söz konusu olup, ancak MAD değerindeki artış daha düşük düzeyde gerçekleşmiştir. 50 °C de depolanan örneklerde ise MAD değeri depolamanın ilk 10 günü artarken son 10 gününde artış meydana gelmemiştir (Şekil 4.45/f).



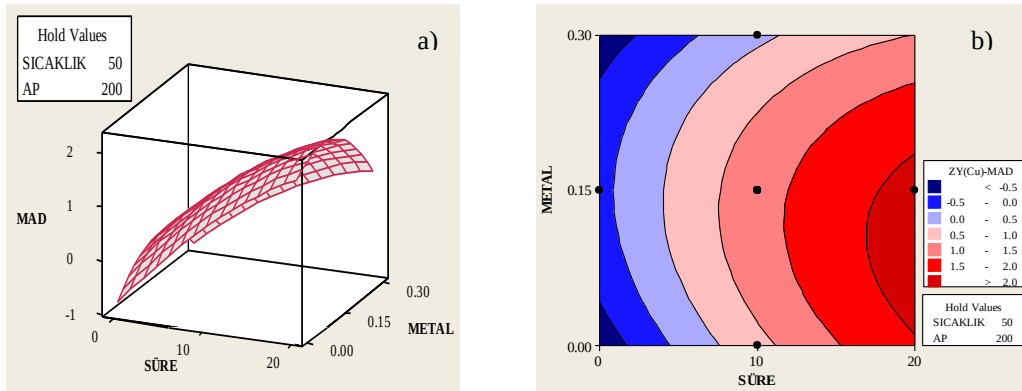
Şekil 4.45. Cu²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Sıcaklık-süre interaksiyonunda (AP ve Cu²⁺ ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla) MAD değeri, 30 °C de depolanan örneklerde depolamanın ilk 10 günü düşük düzeyde bir artış, 10-20 günlerde ise düşüş göstermiştir. 50 °C de doğrusal bir artış, 70 °C de ise hızlı ve daha yüksek düzeyde artış göstermiştir (Şekil 4.46/a). MAD değeri 30 °C de depolama süresince 1-2 mg/kg düzeyine, 50 °C de ilk 10 günde 0-1mg/kg, 10-20 günlerde ise 1-2 mg/kg düzeyine yükselmiştir. 70 °C de ise depolama süresi sonlarına doğru MAD değeri 4-5 mg/kg düzeylerine ulaşmıştır (Şekil 4.46/b).



Şekil 4.46. Cu^{2+} içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık ve AP ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan süre- Cu^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiğinde, 0.15 ppm Cu^{2+} derişimine sahip örneklerde MAD değerinin daha fazla arttığı anlaşılmaktadır. Cu^{2+} içeren ve içermeyen örneklerin tümünde depolama süresi arttıkça MAD değerinde de doğrusal bir artış meydana gelmiştir (Şekil 4.47/a). 0.15 ppm Cu^{2+} içeren örneklerde MAD değeri daha fazla yükselerek depolamanın 20.günü >2 mg/kg düzeyine yükselmiştir (Şekil 4.47/b).



Şekil 4.47. Cu^{2+} içeren zeytin yağının malonaldehit değeri (MAD) için; a) Süre- Cu^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre- Cu^{2+} interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.3. Hegzanal

4.3.1. Ayçiçek yağı

Ayçiçek yağının farklı derişimlerinde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağı olarak değışen hegzanal içerikleri Çizelge 4.27’de verilmektedir.

Çizelge 4.27. Ayçiçek yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değıerleri

Örnek No	Bağımsız Değışkenler				HEG (mg/kg)	
	Sıcaklık (°C)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	AY (Fe^{2+})	AY (Cu^{2+})
1	30	0	0	0	0.047	0.048
2	70	20	0	400	0.854	0.854
3	30	20	0	400	0.339	0.193
4	30	20	0.3	0	0.280	0.169
5	30	20	0	0	0.118	0.114
6	50	10	0.15	200	0.338	0.429
7	30	20	0.3	400	0.547	0.434
8	70	0	0	400	0.048	0.048
9	30	0	0	400	0.048	0.047
10	70	20	0	0	0.399	0.447
11	70	0	0	0	0.049	0.049
12	50	10	0.15	200	0.309	0.378
13	50	10	0.15	200	0.367	0.479
14	30	0	0.3	400	0.049	0.048
15	50	10	0.15	200	0.397	0.382
16	70	0	0.3	0	0.050	0.050
17	70	0	0.3	400	0.050	0.049
18	30	0	0.3	0	0.048	0.049
19	70	20	0.3	0	0.655	0.803
20	70	20	0.3	400	1.138	1.284
21	70	10	0.15	200	0.340	0.574
22	50	10	0.15	200	0.276	0.420
23	50	20	0.15	200	0.540	0.523
24	50	10	0	200	0.322	0.310
25	50	0	0.15	200	0.049	0.049
26	50	10	0.15	200	0.327	0.464
27	50	10	0.15	400	0.480	0.507
28	30	10	0.15	200	0.187	0.211
29	50	10	0.15	0	0.239	0.323
30	50	10	0.3	200	0.442	0.468

AP, askorbil palmitat; AY, ayçiçek yağı; HEG, hegzanal.

4.3.1.1. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağı

Depolama sıcaklığı, depolama süresi, Fe²⁺ ve AP derişimleri, sıcaklık-süre, sıcaklık-AP, süre- Fe²⁺ ve süre-AP interaksyonlarının hegzanal değeri üzerinde arttırıcı etkileri istatistikî olarak anlamlı bulunmuştur (P<0.05). Bu bağımsız değişkelerin düzeylerindeki artış, hegzanal değerini doğrusal olarak arttırmaktadır (Çizelge 4.28).

Çizelge 4.28. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağı hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

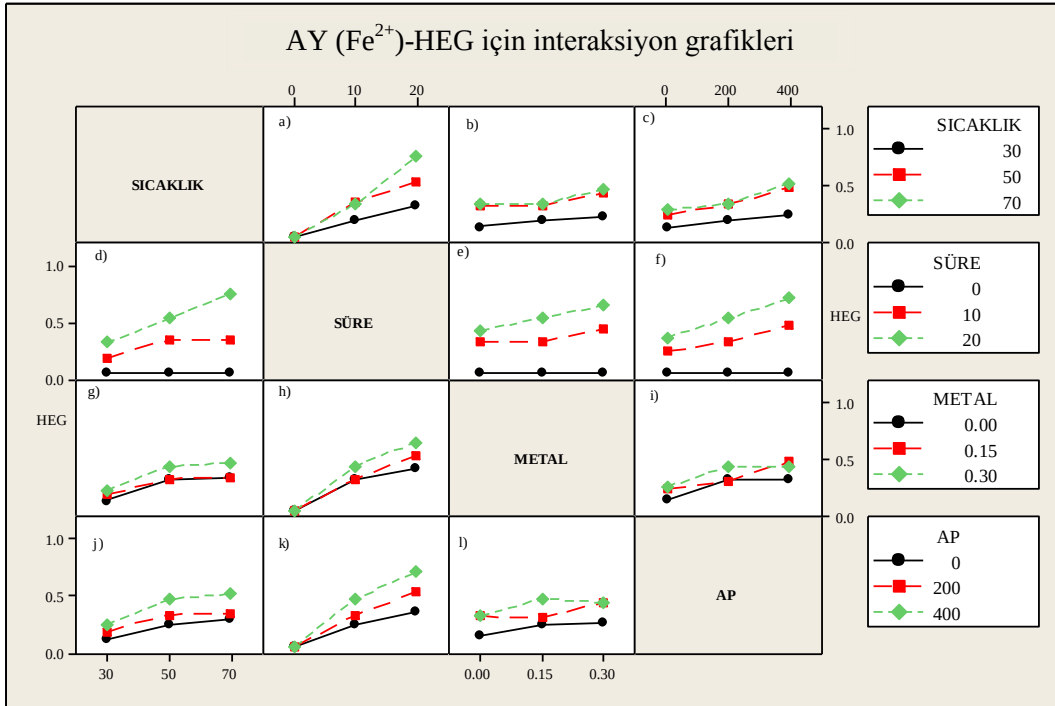
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.339923	0.01468	0.000
Sıcaklık (A)	0.106678	0.01028	0.001
Süre (B)	0.246156	0.01028	0.001
Metal (C)	0.057456	0.01028	0.001
AP (D)	0.092633	0.01028	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.074524	0.02738	0.017
Süre*Süre (BB)	-0.043924	0.02738	0.131
Metal*Metal (CC)	0.043876	0.02738	0.131
AP*AP (DD)	0.021276	0.02738	0.450
Sıcaklık*Süre (AB)	0.109956	0.01090	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.010656	0.01090	0.345
Sıcaklık*AP (AD)	0.027956	0.01090	0.023
Süre*Metal (BC)	0.056556	0.01090	0.001
Süre*AP (BD)	0.089031	0.01090	0.001
Metal*AP (CD)	0.004656	0.01090	0.676

R²=0.98 S = 0.04362

Korelasyon katsayısının 0.98 ve varyans analizinde (Ek 21) uyum eksikliği testi p değerinin 0.05'ten büyük olması modelin uygun olduğunu göstermektedir. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Hegzanal} = & 0.339923 + (0.106678 \times A) + (0.246156 \times B) + (0.057456 \times C) + \\
 & (0.092633 \times D) - (0.074524 \times AA) - (0.043924 \times BB) + (0.043876 \times CC) + \\
 & (0.021276 \times DD) + (0.109956 \times AB) + (0.010656 \times AC) + (0.027956 \times AD) \\
 & + (0.056556 \times BC) + (0.089031 \times BD) + (0.004656 \times CD)
 \end{aligned}$$

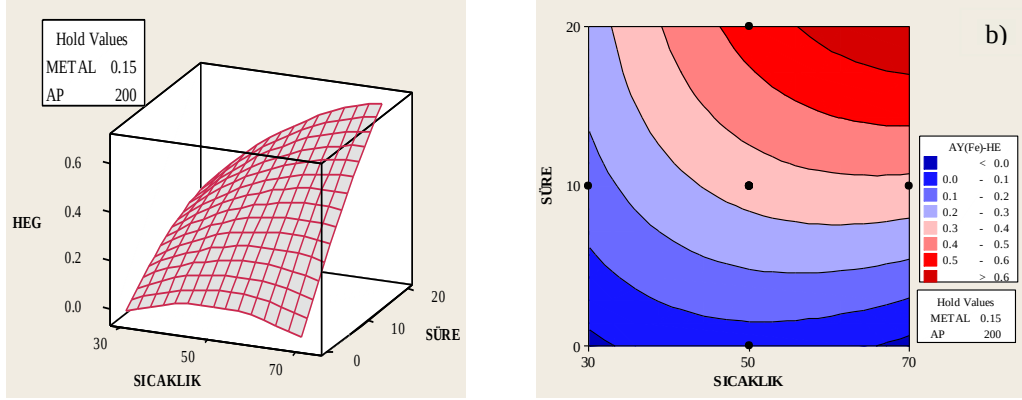
Faktör interaksiyonları incelendiğinde; sıcaklık-süre interaksiyonunun hegzanal içeriği üzerinde artırıcı etkisi görülmektedir (Şekil 4.48/a). Süre- Fe^{2+} interaksiyonunda Fe^{2+} derişimi arttıkça depolama süresine bağılı olarak hegzanal değerde artış gözlemlenmektedir (Şekil 4.48/e-h). AP-sıcaklık interaksiyonu dikkatle incelendiğinde AP derişiminin artışına ve depolama sıcaklığına bağılı olarak hegzanal değerin arttığı ifade edilebilir (Şekil 4.48c-j). AP-süre interaksiyonunda hegzanal değerde doğrusal bir artış olduğu görülmektedir (Şekil 4.48f-k).



Şekil 4.48. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

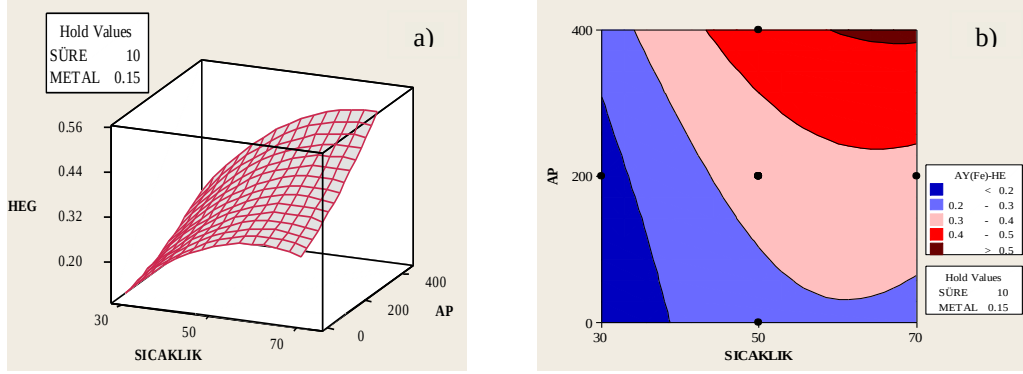
Sıcaklık-süre interaksiyonunda, Fe^{2+} ve AP derişimi ortalama düzeylerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiğinde hegzanal değerin doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Depolama süresi başlangıcında hegzanal değerde önemli değışim görülmezken, depolama süresi sonunda sıcaklığa bağılı olarak hegzanal değeri en yüksek seviyeye

ulaşmıştır (Şekil 4.49/a). 10. günde 30 °C de tutulan ayçiçek yağlarında hegzanal değerleri 0.1-0.2 mg/kg, 50 ve 70 °C’lerde ise 0.3-0.4 mg/kg aralıklarında bulunmuştur. Depolamanın 20. gününde 30, 50 ve 70 °C’lerde hegzanal değerleri sırasıyla 0.2-0.3, 0.5-0.6 ve >0.6 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.49/b).



Şekil 4.49. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

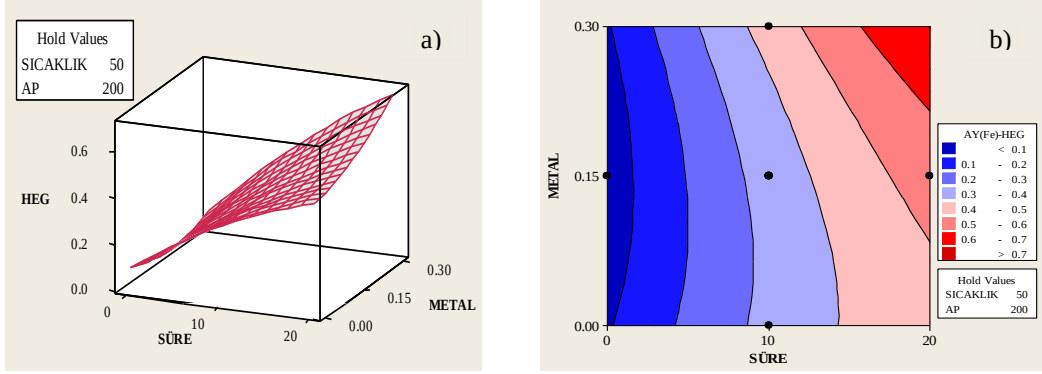
Sıcaklık-AP interaksiyonunda, AP derişimi arttıkça sıcaklığa bağlı olarak hegzanal değeri de artmaktadır (Şekil 4.50). Ap içermeyen ve 30 °C de tutulan yağlarda hegzanal değeri < 0.2, 50 ve 70 °C’lerde tutulan örneklerde ise 0.2-0.3 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur. 200 ppm AP derişimine sahip, 30 °C de depolanan yağlarda hegzanal değeri < 0.2, 50 ve 70 °C’lerde depolanan örneklerde ise 0.3-0.4 mg/kg düzeylerinde olduğu tespit edilmiştir. 400 ppm AP içeren yağ örneklerinde 30, 50 ve 70 °C’lerde depolananlarda hegzanal değerleri sırasıyla 0.2-0.3, 0.4-0.5 ve >0.5 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.50/b).



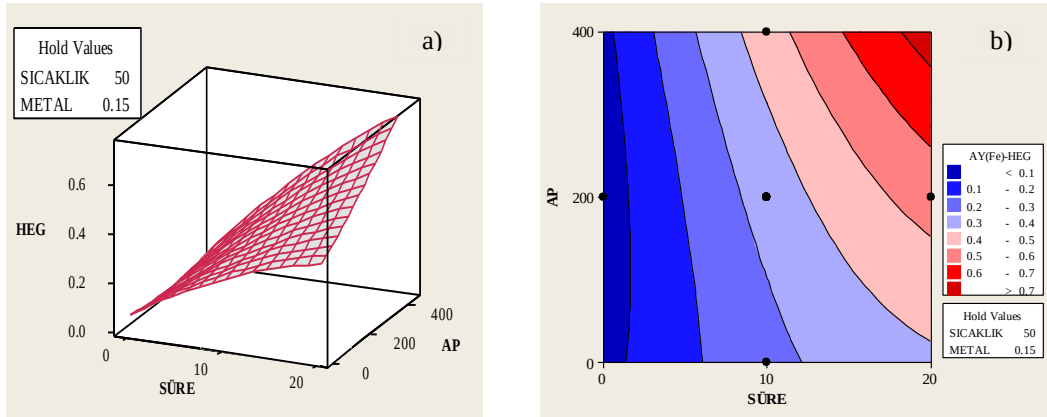
Şekil 4.50. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre- Fe^{2+} interaksiyonunda Fe^{2+} derişimi arttıkça süreye bağlı olarak hegzanal değeri de artmaktadır. Depolama süresinin hegzanal değeri artışında etkili faktör olduğu ifade edilebilir. Depolama süresi başlangıcında hegzanal değerinde önemli bir artış gözlemlenmezken, depolama süresinin 20. gününde faktörlere bağlı olarak hegzanal değeri en yüksek seviyesine ulaşmaktadır (Şekil 4.51/a). Depolama süresi başlangıcında hegzanal değeri <0.1 mg/kg düzeyinde, 10. gün 0-0.15 ppm Fe^{2+} derişimine sahip örneklerde 0.3-0.4 mg/kg ve 0.30 ppm derişime sahip olanlarda 0.4-0.5 mg/kg aralığında tespit edilmiştir. Depolamanın 20. gününde ise 0, 0.15 ve 0.30 ppm Fe^{2+} derişimine sahip örneklerde hegzanal değerleri sırasıyla 0.4-0.5, 0.5-0.6 ve >0.7 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.51/b).

AP-süre interaksiyonunda AP derişimi arttıkça süreye bağlı olarak hegzanal değerinde de artış gözlemlenmektedir (Şekil 4.52/a). 200 ppm AP derişimine sahip örneklerde depolamanın başlangıcında, 10. ve 20. günlerde tespit edilen hegzanal değerleri sırasıyla <0.1 , 0.3-0.4 ve 0.5-0.6 mg/kg'dır. 400 ppm AP içeren örneklerde hegzanal değerleri sırasıyla <0.1 , 0.4-0.5 ve >0.7 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.52/b).



Şekil 4.51. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre- Fe^{2+} interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre- Fe^{2+} interaksiyon eş yükselti grafiği.



Şekil 4.52. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.3.1.2. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağı

Cu^{2+} içeren ayçiçek yağı örneklerinde hegzanal değerini etkileyen faktörler ve bunların önem düzeyleri Çizelge 4.29'da verilmektedir. Depolama sıcaklığı, depolama süresi, Cu^{2+} ve AP derişimlerinin hegzanal değerini arttırıcı etkiye sahip olduğu saptanmıştır ($P < 0.05$). Faktörler arası interaksiyonlardan sıcaklık-süre,

sıcaklık-AP, süre-Cu²⁺ ve süre-AP interaksiyonları da istatistikî olarak önemli bulunmuştur (P<0.05).

Çizelge 4.29. Cu²⁺ iyonu içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.415870	0.02041	0.000
Sıcaklık (A)	0.157956	0.01429	0.001
Süre (B)	0.243506	0.01429	0.001
Metal (C)	0.069261	0.01429	0.001
AP (D)	0.078494	0.01429	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.010394	0.03806	0.789
Süre*Süre (BB)	-0.116844	0.03806	0.008
Metal*Metal (CC)	-0.013944	0.03806	0.720
AP*AP (DD)	0.012056	0.03806	0.756
Sıcaklık*Süre (AB)	0.154775	0.01516	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.030725	0.01516	0.062
Sıcaklık*AP (AD)	0.034050	0.01516	0.041
Süre*Metal (BC)	0.067513	0.01516	0.001
Süre*AP (BD)	0.077163	0.01516	0.001
Metal*AP (CD)	0.016337	0.01516	0.299

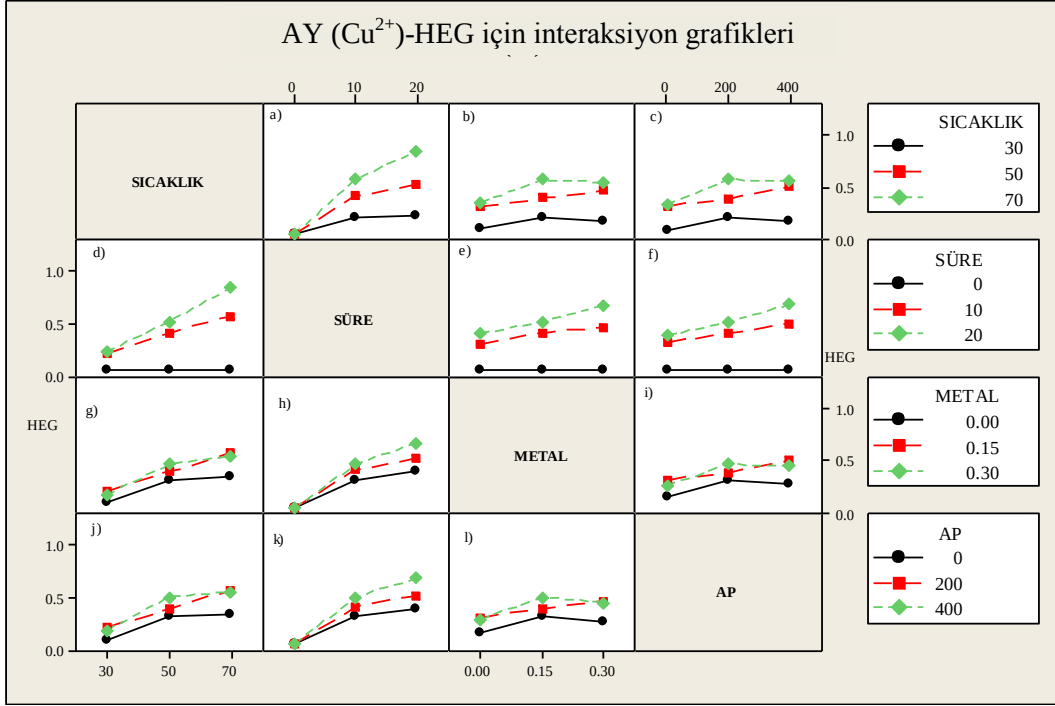
R²=0.97 S = 0.06063

Cu²⁺ içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Hegzanal} = & 0.415870 + (0.157956 \times A) + (0.243506 \times B) + (0.069261 \times C) + (0.078494 \times D) \\
 & - (0.010394 \times AA) - (0.116844 \times BB) - (0.013944 \times CC) + (0.012056 \times DD) \\
 & + (0.154775 \times AB) + (0.030725 \times AC) + (0.034050 \times AD) + (0.067513 \times BC) \\
 & + (0.077163 \times BD) + (0.016337 \times CD)
 \end{aligned}$$

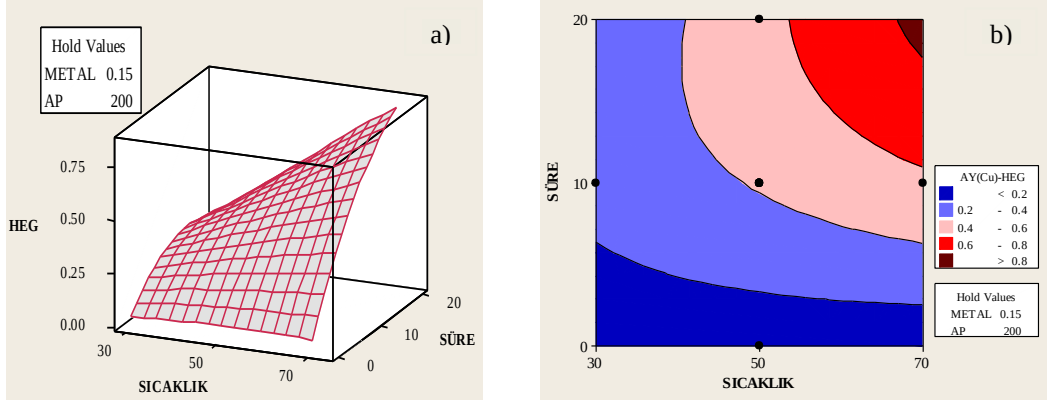
İnteraksiyon grafikleri (Şekil 4.53) incelendiğinde; sıcaklık-süre interaksiyonunun hegzanal değerini önemli düzeyde arttırdığı, depolama sıcaklığı ve depolama süresi artışına paralel olarak hegzanal değerinin de arttığı anlaşılmaktadır. Cu²⁺-süre ve AP-süre interaksiyonlarında hegzanal değerinin doğrusal olarak arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.53/e-f). Sıcaklık-AP interaksiyonu incelendiğinde, 70 °C de depolanan ayçiçek yağı örneklerinde, depolama

süresinin son 10 gününde AP'nin hegzanal değerini düşürücü etkisinin olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.53/c).



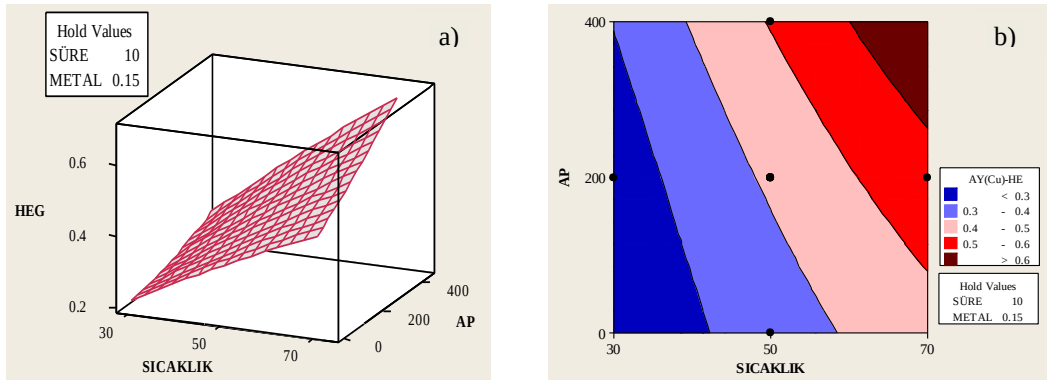
Şekil 4.53. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Cu^{2+} ve AP derişimleri ortalama düzeylerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyonunun dış yüzey grafiğinde (Şekil 4.54/a), depolama sıcaklığı ve süresinin artışına paralel olarak hegzanal değerinin doğrusal olarak arttığı anlaşılmaktadır. Depolama süresi başlangıcında hegzanal değerinde değişim gözlenmezken (<0.2 mg/kg), süre uzadıkça hegzanal değeri de artmaktadır. Hegzanal değeri 20. günde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de tutulan örneklerde 0.4-0.6 mg/kg düzeyine, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ de tutulan örneklerde ise > 0.8 mg/kg düzeyine yükselmiştir (Şekil 4.54/b).



Şekil 4.54. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

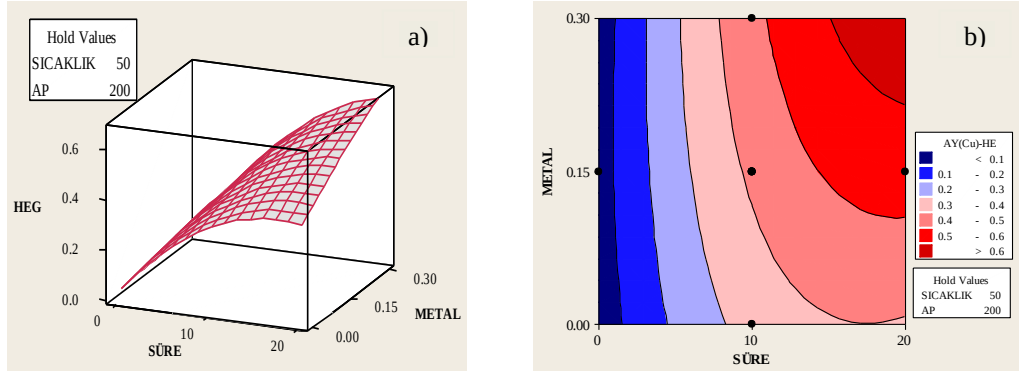
Sıcaklık-AP interaksiyonunda (süre ve Cu^{2+} derişimi ortalama seviyelerinde sabit tutulmak koşuluyla) hegzanal değeri doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 4.55/a). 70 °C tutulan örneklerde hegzanal değeri, AP içermeyenlerde 0.4-0.5 mg/kg düzeyine, 200 ppm AP içerenlerde 0.5-0.6 mg/kg düzeyine ve 400 ppm AP içerenlerde ise >0.6 mg/kg düzeyine ulaşmıştır (Şekil 4.55/b).



Şekil 4.55. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

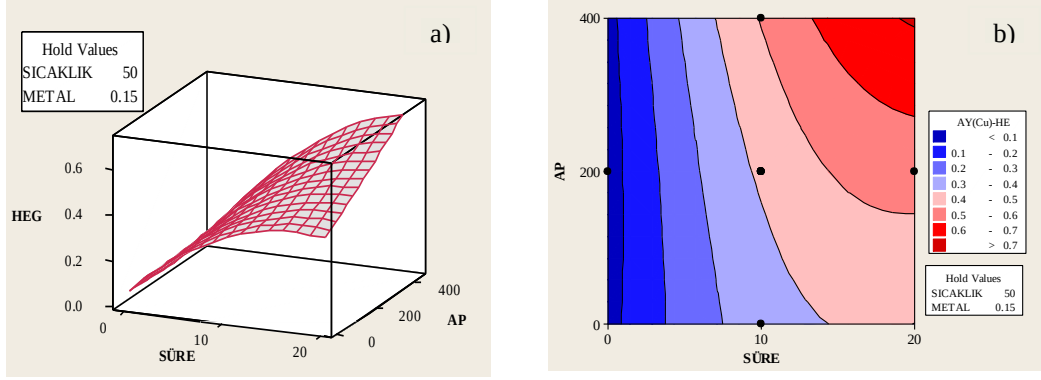
Süre-metal (Cu^{2+}) interaksiyonunda depolama süresi başlangıcında hegzanal değerinde önemli artış gözlemlenmezken, 10. günde hegzanal değerleri

Cu^{2+} içermeyen örneklerde 0.3-0.4 mg/kg, 0.15 ppm ve 0.30 ppm Cu^{2+} içerenlerde 0.4-0.5 mg/kg düzeyine yükselmiştir. Depolamanın 20. gününde ise hegzanal değerleri, 0, 0.15 ve 0.30 ppm Cu^{2+} içerenlerde sırasıyla 0.3-0.4, 0.5-0.6 ve > 0.6 mg/kg düzeylerine yükselmiştir (Şekil 4.56/a-b).



Şekil 4.56. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-metal interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-metal interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda, Cu^{2+} derişimi depolama süresine bağlı olarak hegzanal değerini arttırıcı etkide bulunmuştur. Depolama süresinin ilk 10 gününde AP derişimindeki artış hegzanal değerini hızlı bir şekilde arttırmış, depolamanın son 10 gününde ise hegzanal değerinde düşük seviyede artış meydana gelmiştir (Şekil 4.57/a). Depolama süresi başlangıcında hegzanal değeri < 0.1 mg/kg düzeyinde bulunurken, 10. ve 20. günlerde AP içermeyenler, 200 ppm ve 400 ppm içerenlerde sırasıyla 0.3-0.4, 0.4-0.5, 0.4-0.5 ve 0.4-0.5, 0.5-0.6 ve > 0.7 mg/kg bulunmuştur (Şekil 4.57/b).



Şekil 4.57. Cu²⁺ içeren ayçiçek yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.3.2. Fındık yağı

Fındık yağının farklı derişimlerde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerinin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağılı olarak değışen hegzanal içerikleri Çizelge 4.30'da verilmektedir.

Çizelge 4.30. Fındık yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Bağımsız Değişkenler			HEG (mg/kg)	
		Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	FY (Fe^{2+})	FY (Cu^{2+})
1	30	0	0	0	0.096	0.095
2	70	20	0	400	1.430	1.534
3	30	20	0	400	0.238	0.411
4	30	20	0.3	0	0.142	0.153
5	30	20	0	0	0.130	0.135
6	50	10	0.15	200	0.336	0.307
7	30	20	0.3	400	0.356	0.479
8	70	0	0	400	0.095	0.094
9	30	0	0	400	0.096	0.097
10	70	20	0	0	0.689	0.823
11	70	0	0	0	0.095	0.096
12	50	10	0.15	200	0.281	0.261
13	50	10	0.15	200	0.390	0.342
14	30	0	0.3	400	0.097	0.098
15	50	10	0.15	200	0.254	0.390
16	70	0	0.3	0	0.098	0.097
17	70	0	0.3	400	0.096	0.096
18	30	0	0.3	0	0.099	0.098
19	70	20	0.3	0	0.849	1.006
20	70	20	0.3	400	1.656	1.758
21	70	10	0.15	200	1.249	1.259
22	50	10	0.15	200	0.414	0.226
23	50	20	0.15	200	0.574	0.667
24	50	10	0	200	0.314	0.281
25	50	0	0.15	200	0.099	0.099
26	50	10	0.15	200	0.301	0.300
27	50	10	0.15	400	0.433	0.484
28	30	10	0.15	200	0.127	0.170
29	50	10	0.15	0	0.249	0.250
30	50	10	0.3	200	0.397	0.411

AP, askorbil palmitat; FY, fındıkyacı; HEG, hegzanal.

4.3.2.1. Fe²⁺ içeren fındık yağı

Fındık yağı örneklerinde bağımsız değişkenlerden sıcaklık, süre ve AP faktörlerinin hegzanal değerini arttırıcı etkilerinin istatistikî olarak önemli olduğu görülmektedir ($P < 0.05$). Sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonları da hegzanal değerini arttırıcı yönde etkilemektedir (Çizelge 4.31).

Çizelge 4.31. Fe²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.35456	0.05078	0.000
Sıcaklık (A)	0.27088	0.03556	0.001
Süre (B)	0.28848	0.03556	0.001
Metal (C)	0.03378	0.03556	0.358
AP (D)	0.11388	0.03556	0.006
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.27838	0.09470	0.011
Süre*Süre (BB)	-0.07307	0.09470	0.453
Metal*Metal (CC)	-0.05387	0.09470	0.579
AP*AP (DD)	-0.06882	0.09470	0.479
Sıcaklık*Süre (AB)	0.23508	0.03772	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.01579	0.03772	0.682
Sıcaklık*AP (AD)	0.07659	0.03772	0.062
Süre*Metal (BC)	0.03162	0.03772	0.416
Süre*AP (BD)	0.11724	0.03772	0.008
Metal*AP (CD)	0.01058	0.03772	0.783

R²=0.93

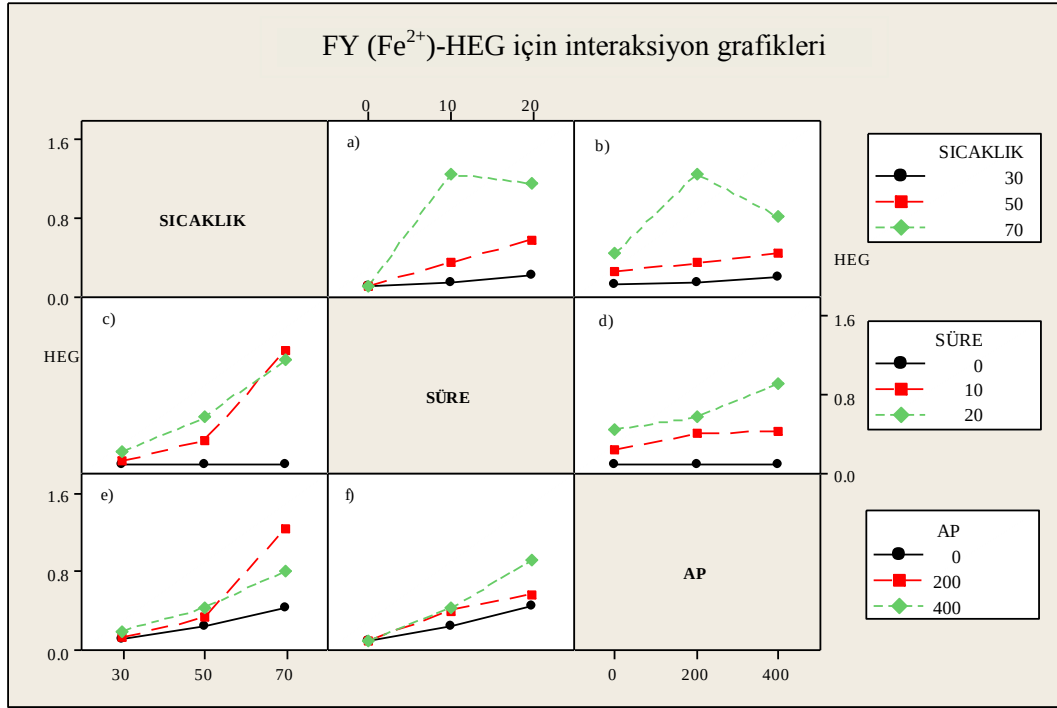
S = 0.1509

Fe²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Hegzanal} = & 0.35456 + (0.27088 \times A) + (0.28848 \times B) + (0.03378 \times C) + (0.11388 \times D) \\
 & + (0.27838 \times AA) - (0.07307 \times BB) - (0.05387 \times CC) - (0.06882 \times DD) + \\
 & (0.23508 \times AB) + (0.01579 \times AC) + (0.07659 \times AD) + (0.03162 \times BC) \\
 & + (0.11724 \times BD) + (0.01058 \times CD)
 \end{aligned}$$

Faktörler arası interaksiyonlardan istatistikî olarak anlamlı bulunan sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonlarının hegzanal değeri üzerinde arttırıcı

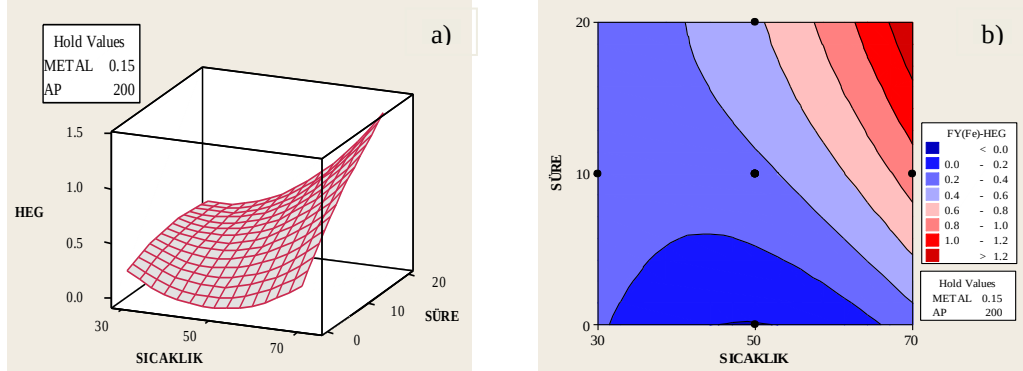
etkilerinin olduğu anlaşılmaktadır. 70 °C de depolanan fındık yağı örneklerinde depolamanın ilk 10 günü hegzanal değerinde önemli artış meydana gelirken, 10-20. günlerde hegzanal değerinde artış olmamıştır. 50 °C de hegzanal değerinde daha düşük düzeyde doğrusal bir artış meydana gelirken, 30 °C de değişim meydana gelmemiştir (Şekil 4.58/a). AP derişimi artışının zamana bağlı olarak hegzanal değerini arttırdığı tespit edilmiştir (Şekil 4.58/d-f).



Şekil 4.58. Fe^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

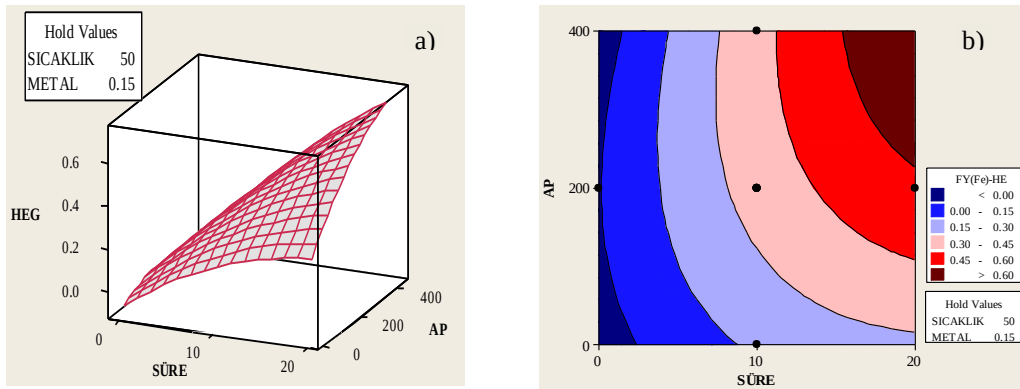
Sıcaklık-süre interaksiyonunda 30 °C de depolanan fındık yağı örneklerinde depolama süresine bağlı olarak hegzanal değerinde önemli bir artış görülmezken, 50 °C de hegzanal değerinde düşük düzeyde artış meydana gelmiştir. 70 °C de depolanan fındık yağı örneklerinde ise depolama süresince hegzanal değerinde önemli düzeyde artış meydana gelmiştir (Şekil 4.59/a). 70 °C de depolanan fındık yağı örneklerinde hegzanal değeri depolama süresi

başlangıcında, 10. ve 20. günlerde sırasıyla 0-0.2, 0.8-1 ve >1.2 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.59/b).



Şekil 4.59. Fe^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP dış yüzey grafiği incelendiğinde; sıcaklık ve Fe^{2+} faktörleri ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla, AP derişimindeki artışın hegzanal değerini arttırdığı görülmektedir (Şekil 4.60/a). Depolama süresi başlangıcında hegzanal değeri 0-0.15 mg/kg, 200 ve 400 ppm AP içeren örneklerde 0., 10. ve 20. günlerde ise sırasıyla 0-0.15, 0.30-0.45, 0.45-0.60 ve 0-0.15, 0.15-0.30, >0.60 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.60/b).



Şekil 4.60. Fe^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.3.2.2. Cu²⁺ içeren fındık yağı

Cu²⁺ içeren fındık yağı örneklerinin hegzanal değerleri ile ilgili regresyon katsayıları ve bağımsız değişkenlerin önem düzeyleri incelendiğinde (Çizelge 4.32); sıcaklık, süre ve AP'nin doğrusal, sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonlarının arttırıcı etkileri önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Diğer faktörler ve interaksiyonların hegzanal değerleri üzerinde etkilerinin önemli olmadığı anlaşılmaktadır ($P > 0.05$).

Çizelge 4.32. Cu²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

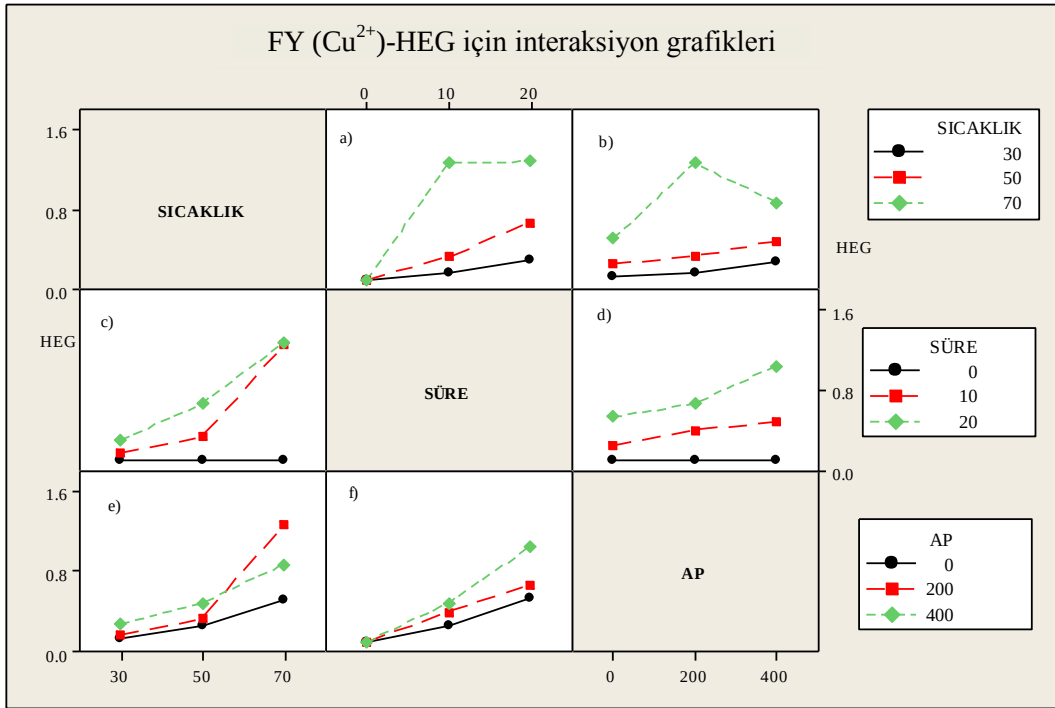
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.348303	0.04696	0.000
Sıcaklık (A)	0.279294	0.03289	0.001
Süre (B)	0.338461	0.03289	0.001
Metal (C)	0.034967	0.03289	0.306
AP (D)	0.127761	0.03289	0.002
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.295962	0.08759	0.004
Süre*Süre (BB)	-0.035638	0.08759	0.690
Metal*Metal (CC)	-0.072388	0.08759	0.422
AP*AP (DD)	-0.051538	0.08759	0.566
Sıcaklık*Süre (AB)	0.246775	0.03489	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.020075	0.03489	0.574
Sıcaklık*AP (AD)	0.053588	0.03489	0.147
Süre*Metal (BC)	0.030488	0.03489	0.397
Süre*AP (BD)	0.129125	0.03489	0.002
Metal*AP (CD)	0.005675	0.03489	0.873

R²=0.95 S = 0.1396

Cu²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Hegzanal} = & 0.348303 + (0.279294 \times A) + (0.338461 \times B) + (0.034967 \times C) + (0.127761 \times D) \\
 & + (0.295962 \times AA) - (0.035638 \times BB) - (0.072388 \times CC) - (0.051538 \times DD) + \\
 & (0.246775 \times AB) + (0.020075 \times AC) + (0.053588 \times AD) + (0.030488 \times BC) + \\
 & (0.129125 \times BD) + (0.005675 \times CD)
 \end{aligned}$$

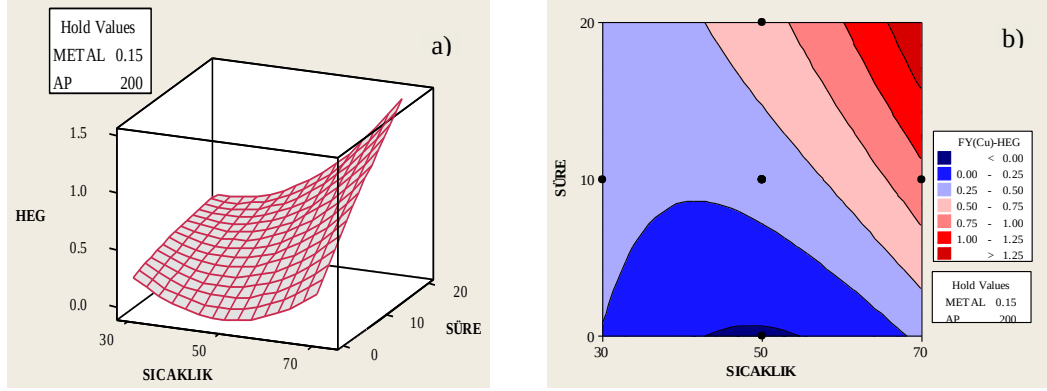
Sıcaklık-süre interaksionunda, 70 °C de depolanan örneklerde depolama süresinin ilk 10 gününde hegzanal değerinde hızlı bir artış, 10. günden sonra hegzanal derişimindeki artış hızının azaldığı, 30 °C de depolanan yağ örneklerinde hegzanal değerinde önemli bir artışın olmadığı, 50 °C de tutulan örneklerde ise hegzanal derişiminde artış tespit edilmiştir (Şekil 4.61/a-c). Süre-AP interaksionunun hegzanal değerini arttırıcı yönde etkilediği anlaşılmaktadır (Şekil 4.61/d-f).



Şekil 4.61. Cu²⁺ içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksion grafikleri.

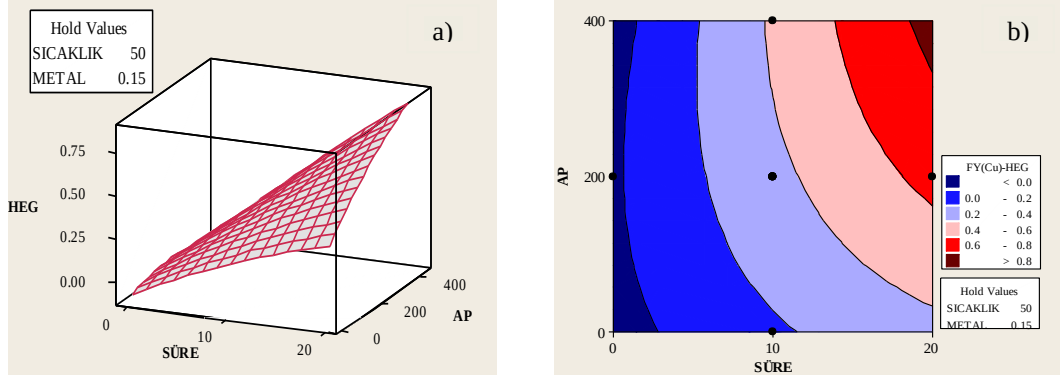
AP ve Cu²⁺ derişimleri ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksion dış yüzey grafiği (Şekil 4.62/a) incelendiğinde, depolama süresi başlangıcında her üç depolama sıcaklığında hegzanal oranındaki artış önemli düzeyde gerçekleşmemiştir. En yüksek artış 70 °C de 20. günün sonunda meydana gelmiştir. Depolama süresi başlangıcında hegzanal değeri 0-0.5 mg/kg aralığında bulunurken, 10. ve 20. günlerde 30, 50 ve

70 °C’lerde hegzanal değerleri sırasıyla 0.25-0.50, 0.75-1 ve 0.5-0.75, >1.25 mg/kg düzeylerine ulaşmıştır (Şekil 4.62/b).



Şekil 4.62. Cu^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklı-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklı-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Depolama sıcaklığının orta düzeyi olan 50 °C de ve Cu^{2+} derişiminin de orta düzeyi olan 0.15 ppm seviyesinde sabit tutulması koşuluyla, süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği dikkate alındığında; AP derişimi arttıkça depolama süresine bağlı olarak hegzanal değerinde de artış meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.63/a). Depolama süresi başlangıcında hegzanal değeri değişmemiştir. Depolamanın 10. gününde 200 ve 400 ppm AP içeren yağlarda hegzanal değeri 0.2-0.4 mg/kg aralığında, 20. gününde, 200 ve 400 ppm AP içeren yağlarda hegzanal değerleri sırasıyla 0.6-0.8 ve >0.8 mg/kg düzeylerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.63/b).



Şekil 4.63. Cu^{2+} içeren fındık yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksyon eş yükselti grafiği.

4.3.3. Soya yağı

Soya yağının farklı derişimlerinde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren örneklerin sıcaklık, süre ve AP içeriğine bağılı olarak değışen hegzanal içerikleri Çizelge 4.33'te verilmektedir.

Çizelge 4.33. Soya yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değıerleri

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Bağımsız Değışkenler			HEG (mg/kg)	
		Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	SY (Fe^{2+})	SY (Cu^{2+})
1	30	0	0	0	0.168	0.168
2	70	20	0	400	0.739	0.815
3	30	20	0	400	0.310	0.226
4	30	20	0.3	0	0.220	0.164
5	30	20	0	0	0.150	0.150
6	50	10	0.15	200	0.176	0.248
7	30	20	0.3	400	0.423	0.294
8	70	0	0	400	0.161	0.167
9	30	0	0	400	0.165	0.166
10	70	20	0	0	0.564	0.615
11	70	0	0	0	0.165	0.168
12	50	10	0.15	200	0.214	0.292
13	50	10	0.15	200	0.191	0.277
14	30	0	0.3	400	0.169	0.169
15	50	10	0.15	200	0.133	0.192
16	70	0	0.3	0	0.169	0.170
17	70	0	0.3	400	0.169	0.169
18	30	0	0.3	0	0.169	0.169
19	70	20	0.3	0	0.641	0.727
20	70	20	0.3	400	0.848	0.927
21	70	10	0.15	200	0.503	0.540
22	50	10	0.15	200	0.174	0.219
23	50	20	0.15	200	0.308	0.377
24	50	10	0	200	0.171	0.201
25	50	0	0.15	200	0.169	0.165
26	50	10	0.15	200	0.148	0.234
27	50	10	0.15	400	0.479	0.491
28	30	10	0.15	200	0.244	0.205
29	50	10	0.15	0	0.149	0.159
30	50	10	0.3	200	0.221	0.279

AP, askorbil palmitat; SY, soya yağı; HEG, hegzanal.

4.3.3.1. Fe²⁺ içeren soya yağı

0.15 ve 0.30 ppm Fe²⁺ içeren ve hiç içermeyen soya yağı örneklerinin depolama sıcaklığı, süresi ve AP derişimine bağılı olarak hegzanal değerlerinde meydana gelen değışiklikle ilgili regresyon katsayıları (Çizelge 4.34) incelendiğinde; sıcaklık, süre ve AP bağımsız değışkenlerinin etkisi, sıcaklığın karesel etkisi, sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonlarının hegzanal değeri üzerinde önemli arttırıcı etkilerinin olduğı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.34. Fe²⁺ içeren soya yağının hegzanal değeri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

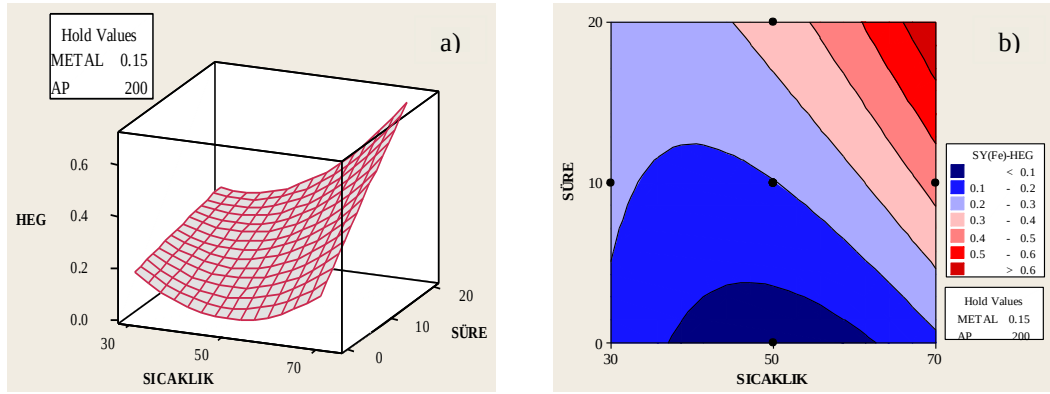
Bağımsız değışkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.197672	0.02122	0.000
Sıcaklık (A)	0.107794	0.01486	0.001
Süre (B)	0.149867	0.01486	0.001
Metal (C)	0.024272	0.01486	0.125
AP (D)	0.059306	0.01486	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.132545	0.03957	0.005
Süre*Süre (BB)	-0.002405	0.03957	0.952
Metal*Metal (CC)	-0.045055	0.03957	0.274
AP*AP (DD)	0.073245	0.03957	0.085
Sıcaklık*Süre (AB)	0.106056	0.01576	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.000581	0.01576	0.971
Sıcaklık*AP (AD)	0.001181	0.01576	0.941
Süre*Metal (BC)	0.022106	0.01576	0.182
Süre*AP (BD)	0.047031	0.01576	0.010
Metal*AP (CD)	0.005106	0.01576	0.751

R²=0.94 S = 0.06304

Korelasyon katsayısı 0.89 ve uyum eksikliği (P>0.05) değerlerinden, oluşturulan modelin uygun olduğı anlaşılmaktadır (Ek 25). Fe²⁺ içeren soya yağının hegzanal değeri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemini aşağıda sunulmuştur.

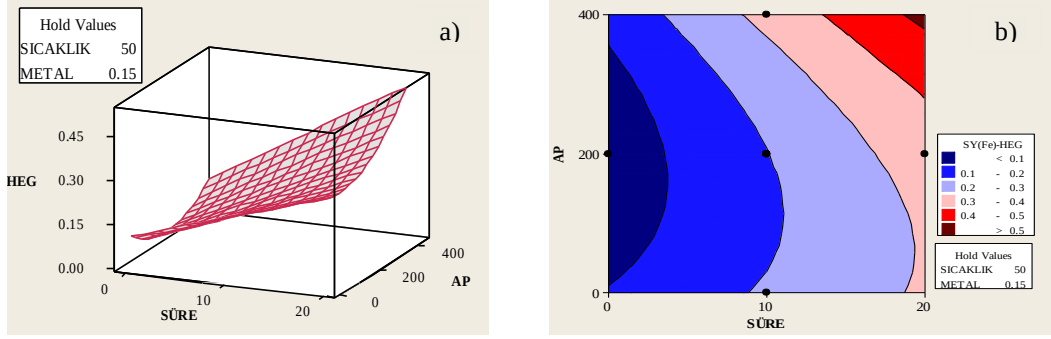
$$\begin{aligned} \text{Hegzanal} = & 0.197672 + (0.107794 \times A) + (0.149867 \times B) + (0.024272 \times C) + (0.059306 \times D) \\ & + (0.132545 \times AA) - (0.002405 \times BB) - (0.045055 \times CC) + (0.073245 \times DD) \\ & + (0.106056 \times AB) + (0.000581 \times AC) + (0.001181 \times AD) + (0.022106 \times BC) \\ & + (0.047031 \times BD) + (0.005106 \times CD) \end{aligned}$$

Soya yağı örneklerinde, Fe^{2+} derişimi 0.15 ppm ve AP 200 ppm ortalama düzeylerinde sabit tutularak oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiğı incelendiğinde; depolama süresi başlangıcında hegzanal değeri önemli değışiklik görülmezken, 30 °C de depolama süresi sonuna kadar düşük düzeyde artış, 70 °C de ise daha yüksek düzeyde artış meydana gelmiştir (Şekil 4.65/a). Depolamanın 10. günü 30, 50 ve 70 °C’lerde oluşan hegzanal değeri sırasıyla 0.2-0.3, 0.1-0.2 ve 0.4-0.5 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. 20. gün ise 30, 50 ve 70 °C’lerde hegzanal değeri sırasıyla 0.2-0.3, 0.3-0.4 ve > 0.6 mg/kg düzeylerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.65/b).



Şekil 4.65. Fe^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiğı, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiğı.

Süre-AP interaksiyonu (sıcaklık 50 °C de ve Fe^{2+} derişimi 0.15 ppm de sabit tutulmak koşuluyla), depolama süresine bağılı olarak AP derişimi artışına paralel olarak hegzanal derişiminde artış meydana gelmiştir (Şekil 4.66/a). AP içermeyen, soya yağı örneklerinde 0., 10. ve 20. günlerde hegzanal değeri sırasıyla 0.1-0.2, 0.2-0.3 ve 0.3-0.4 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 200 ppm ve 400 ppm içeren soya yağı örneklerinde 0., 10. ve 20. günlerde hegzanal değeri sırasıyla <0.1, 0.1-0.2, 0.3-0.4 ve 0.1-0.2, 0.3-0.4, >0.5 mg/kg bulunmuştur (Şekil 4.66/b).



Şekil 4.66. Fe^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.3.3.2. Cu^{2+} içeren soya yağı

Soya yağı örneklerinde sıcaklık, süre, AP faktörleri ve sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonlarının hegzanal derişimi üzerine önemli arttırıcı etkilerinin olduğu anlaşılmaktadır ($P < 0.05$). Cu^{2+} derişiminin belirlenen depolama sıcaklıkları ve sürelerinde hegzanal değeri üzerinde etkili olmadığı ifade edilebilir (Çizelge 4.35).

Çizelge 4.35. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.258534	0.02042	0.000
Sıcaklık (A)	0.143806	0.01430	0.001
Süre (B)	0.154633	0.01430	0.001
Metal (C)	0.021811	0.01430	0.150
AP (D)	0.051956	0.01430	0.003
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.091117	0.03808	0.031
Süre*Süre (BB)	-0.010333	0.03808	0.790
Metal*Metal (CC)	-0.040933	0.03808	0.301
AP*AP (DD)	0.043567	0.03808	0.272
Sıcaklık*Süre (AB)	0.140463	0.01517	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.008850	0.01517	0.569
Sıcaklık*AP (AD)	0.012163	0.01517	0.436
Süre*Metal (BC)	0.018775	0.01517	0.236
Süre*AP (BD)	0.038238	0.01517	0.024
Metal*AP (CD)	0.003550	0.01517	0.818

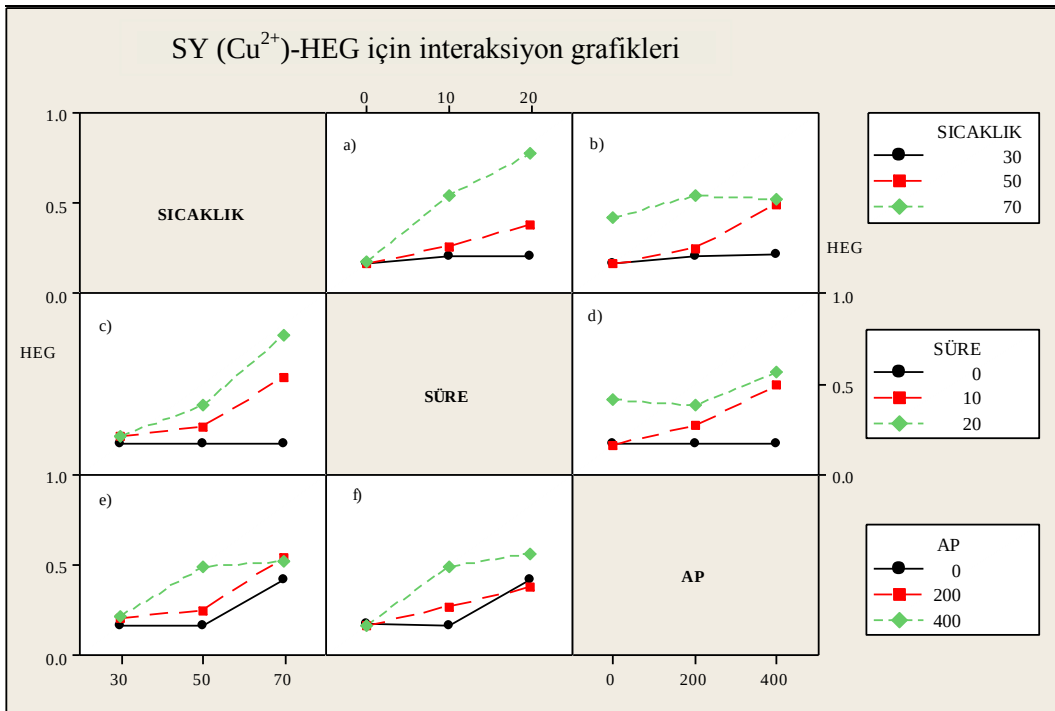
$R^2=0.96$

S = 0.06068

Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir. İlgili varyans analiz tablosu Ek 26'da sunulmuştur.

$$\begin{aligned} \text{Hegzanal} = & 0.258534 + (0.143806 \times A) + (0.154633 \times B) + (0.021811 \times C) + (0.051956 \times D) \\ & + (0.091117 \times AA) - (0.010333 \times BB) - (0.040933 \times CC) + (0.043567 \times DD) + \\ & (0.140463 \times AB) + (0.008850 \times AC) + (0.012163 \times AD) + (0.018775 \times BC) + \\ & (0.038238 \times BD) + (0.003550 \times CD) \end{aligned}$$

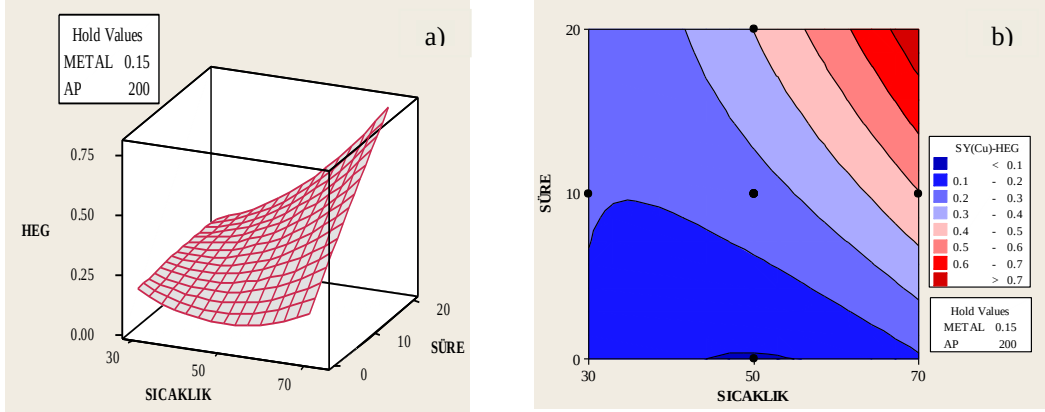
Veri ortalamalarına göre istatistikî olarak anlamlı bulunan sıcaklık-süre ve süre-AP interaksiyonlarının hegzanal içeriğini nasıl etkilediği incelenecek olursa; 70 °C de depolanan soya yağında hegzanal derişimi depolama süresine bağlı olarak doğrusal bir artış gösterirken, 50 °C de depolanan örneklerde bu derişim daha düşük düzeyde artış göstermiş ve 30 °C de depolananlarda ise derişim gözlenmemiştir (Şekil 4.67/a). 400 ppm AP derişiminde depolama süresine bağlı olarak hegzanal değeri depolamanın ilk 10 günü hızla yükselirken, 10-20. günlerde artış hızı düşmüştür. 200 ppm AP içeren soya yağı örneklerinde hegzanal değeri doğrusal olarak, ancak düşük düzeyde artış göstermiştir. AP içermeyen örneklerde depolamanın ilk 10 günü hegzanal derişiminde derişim gözlemlenmezken, 10-20. günlerde hızlı bir artış görülmektedir (Şekil 4.67/f).



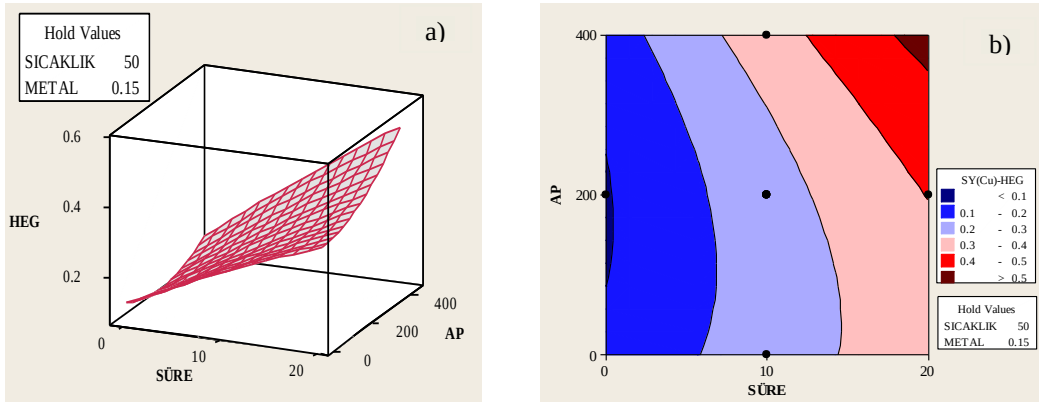
Şekil 4.67. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değerleri için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Sıcaklık-süre interaksiyonunda, 30 °C de depolanan örneklerde hegzanal değerinde depolama süresine bağlı olarak önemli artış gözlemlenmezken, 50 °C de düşük düzeyde bir artış, 70 °C de ise yüksek düzeyde artış meydana gelmiştir (Şekil 4.68/a). Depolama süresi açısından değerlendirildiğinde; başlangıçta hegzanal değerinde değişim olmazken, depolamanın 10. gününde 30 ve 50 °C’lerde 0.1-0.2 mg/kg, 70 °C de ise 0.4-0.5 mg/kg düzeyine ulaştığı tespit edilmiştir. Depolamanın 20. gününde ise 30, 50 ve 70 °C’lerde hegzanal değerleri sırasıyla 0.2-0.3, 0.3-0.4 ve >0.7 mg/kg düzeylerine ulaşmıştır (Şekil 4.68/a).

Süre-AP interaksiyonunda; depolama süresine bağlı olarak AP derişimi arttıkça hegzanal değerde artış meydana gelmiştir (Şekil 4.69/a). AP içermeyen örneklerde hegzanal değeri 0., 10. ve 20. günlerde sırasıyla 0.1-0.2, 0.2-0.3 ve 0.3-0.4 mg/kg aralıklarında tespit edilmiştir. 200 ppm AP içerenlerde ise 0., 10. ve 20. günlerde sırasıyla <0.1, 0.2-0.3 ve 0.4-0.5 mg/kg düzeyinde ve 400 ppm AP içerenlerde 0., 10. ve 20. günlerde sırasıyla 0.1-0.2, 0.3-0.4 ve >0.5 mg/kg düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.69/b).



Şekil 4.68. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.



Şekil 4.69. Cu^{2+} içeren soya yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.3.4. Zeytin yağı

Farklı derişimlerde Fe^{2+} ve Cu^{2+} içeren zeytin yağı örneklerinin sıcaklık, süre ve AP derişimine bağılı olarak değışen hegzanal içerikleri Çizelge 4.36’da verilmektedir.

Çizelge 4.36. Zeytin yağı için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Bağımsız Değişkenler			HEG (mg/kg)	
		Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	ZY (Fe ²⁺)	ZY (Cu ²⁺)
1	30	0	0	0	0.184	0.184
2	70	20	0	400	1.192	1.680
3	30	20	0	400	0.190	0.312
4	30	20	0.3	0	0.298	0.421
5	30	20	0	0	0.241	0.366
6	50	10	0.15	200	0.446	0.619
7	30	20	0.3	400	0.252	0.331
8	70	0	0	400	0.184	0.184
9	30	0	0	400	0.184	0.183
10	70	20	0	0	1.647	1.341
11	70	0	0	0	0.185	0.184
12	50	10	0.15	200	0.417	0.683
13	50	10	0.15	200	0.354	0.649
14	30	0	0.3	400	0.185	0.184
15	50	10	0.15	200	0.498	0.584
16	70	0	0.3	0	0.186	0.185
17	70	0	0.3	400	0.189	0.186
18	30	0	0.3	0	0.186	0.186
19	70	20	0.3	0	1.803	1.449
20	70	20	0.3	400	1.403	1.791
21	70	10	0.15	200	1.484	1.496
22	50	10	0.15	200	0.372	0.549
23	50	20	0.15	200	0.793	0.622
24	50	10	0	200	0.352	0.549
25	50	0	0.15	200	0.185	0.185
26	50	10	0.15	200	0.396	0.604
27	50	10	0.15	400	0.508	0.541
28	30	10	0.15	200	0.325	0.320
29	50	10	0.15	0	0.398	0.426
30	50	10	0.3	200	0.422	0.588

AP, askorbil palmitat; ZY, zeytinyağı; HEG, hegzanal.

4.3.4.1. Fe²⁺ içeren zeytin yağı

Zeytin yağı örneklerinde depolama süresi ve sıcaklığının doğrusal etkileri ve bu iki faktör interaksyonunun hegzanal değerini arttırıcı yönde önemli (P<0.05) etkileri olduğu görülmektedir (Çizelge 4.37). AP ve Fe²⁺ belirtilen

depolama süresi ve sıcaklıklarında, hegzanal değeri üzerinde önemli etkilerinin olmadığı anlaşılmaktadır ($P>0.05$).

Çizelge 4.37. Fe^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.456815	0.04359	0.000
Sıcaklık (A)	0.345933	0.03053	0.001
Süre (B)	0.341711	0.03053	0.001
Metal (C)	0.031356	0.03053	0.322
AP (D)	-0.046717	0.03053	0.148
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.376392	0.08129	0.001
Süre*Süre (BB)	-0.039008	0.08129	0.639
Metal*Metal (CC)	-0.140908	0.08129	0.105
AP*AP (DD)	-0.075558	0.08129	0.368
Sıcaklık*Süre (AB)	0.316075	0.03238	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.015725	0.03238	0.635
Sıcaklık*AP (AD)	-0.047075	0.03238	0.168
Süre*Metal (BC)	0.029800	0.03238	0.373
Süre*AP (BD)	-0.059625	0.03238	0.087
Metal*AP (CD)	0.003950	0.03238	0.905

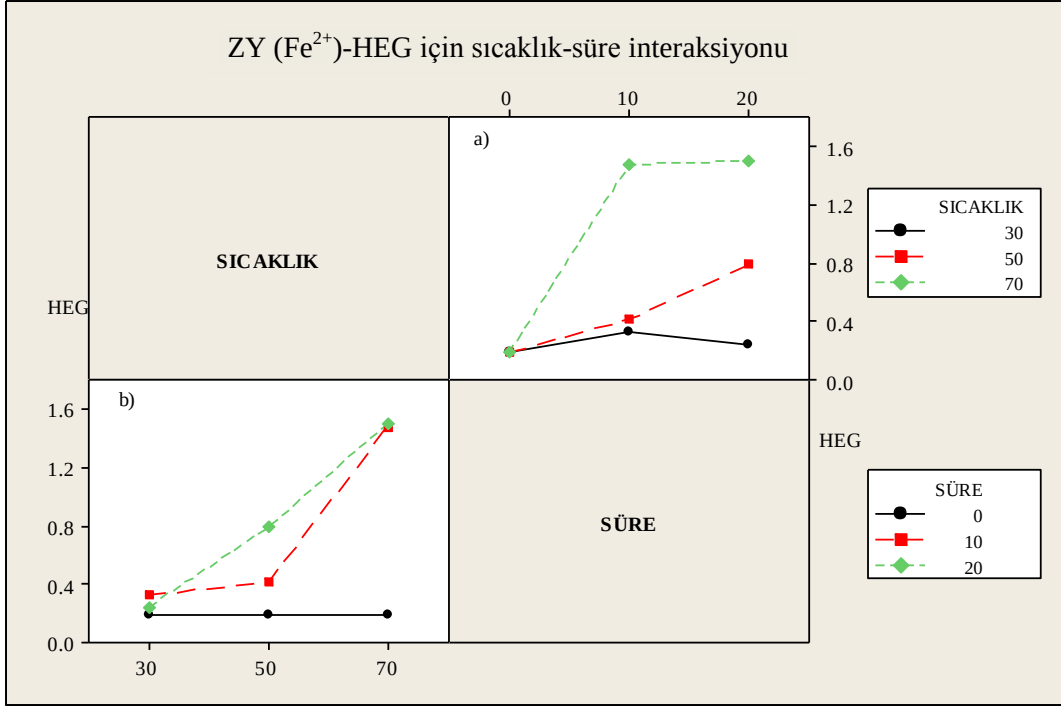
$R^2 = 0.96$

$S = 0.1295$

Fe^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

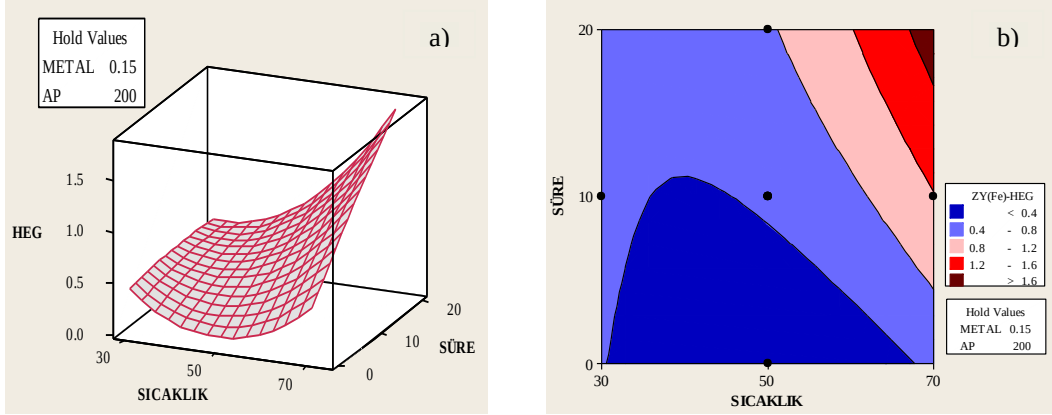
$$\begin{aligned}
 \text{Hegzanal} = & 0.4568 + (0.3459 \times A) + (0.3417 \times B) + (0.0313 \times C) - (0.0467 \times D) \\
 & + (0.3763 \times AA) - (0.0390 \times BB) - (0.1409 \times CC) - (0.0755 \times DD) + \\
 & (0.3160 \times AB) + (0.0157 \times AC) - (0.0470 \times AD) + (0.0298 \times BC) \\
 & - (0.0596 \times BD) + (0.0039 \times CD)
 \end{aligned}$$

Veri ortalamaları dikkate alındığında, 70 °C de depolanan zeytin yağı örneklerinde hegzanal değeri ilk 10 günde hızlı bir şekilde yükselerek yaklaşık 1.5 mg/kg düzeyine ulaşmış, depolama süresinin sonuna kadar bu değerlerde sabit kalarak değişim göstermemiştir. 50 °C de depolananlarda ise 20 gün boyunca zamana bağlı olarak doğrusal bir artış göstererek 0.9 mg/kg seviyesine ulaşmıştır. 30 °C de önemli bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.70).



Şekil 4.70. Fe²⁺ içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değerleri için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.

Fe²⁺ içeren zeytin yağının sıcaklık-süre interaksyonu incelendiğinde depolama süresi başlangıcında her üç depolama sıcaklığında da hegzanal değerinde önemli artış olmamakla birlikte, depolama süresi uzadıkça sıcaklığa bağlı olarak hegzanal değerinde artış saptanmıştır. 30 °C de depolanan örneklerin hegzanal değerinde önemli artış olmazken, 50 °C de doğrusal bir artış ve 70 °C de depolananlarda ise daha yüksek ve hızlı hegzanal artışı meydana gelmiştir (Şekil 4.71/a). Sıcaklık-süre interaksyonu eş yükselti grafiği incelendiğinde, 30 ve 50 °C’lerde 20 gün süreyle depolanan örneklerde hegzanal değeri 0.4-0.8 mg/kg, 70 °C de depolananlarda ise >1.6 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.71/b).



Şekil 4.71. Fe²⁺ içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.3.4.2. Cu²⁺ içeren zeytin yağı

Cu²⁺ içeren örneklerde bağımsız değişkenlerden depolama sıcaklığı, süresi ve sıcaklık-süre interaksiyonunun hegzanal değeri üzerinde artırıcı etkileri istatistikî olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Diğer faktör ve interaksiyonlarının hegzanal değeri üzerindeki etkileri önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.38).

Cu²⁺ içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda sunulmuştur. İlgili varyans analiz çizelgesi Ek 28’de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Hegzanal} = & 0.615132 + (0.333822 \times A) + (0.369494 \times B) + (0.018817 \times C) + (0.036072 \times D) \\
 & + (0.302815 \times AA) - (0.201635 \times BB) - (0.036735 \times CC) - (0.121735 \times DD) + \\
 & (0.301750 \times AB) + (0.009125 \times AC) + (0.051650 \times AD) + (0.017838 \times BC) \\
 & + (0.033738 \times BD) - (0.002113 \times CD)
 \end{aligned}$$

Çizelge 4.38. Cu^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

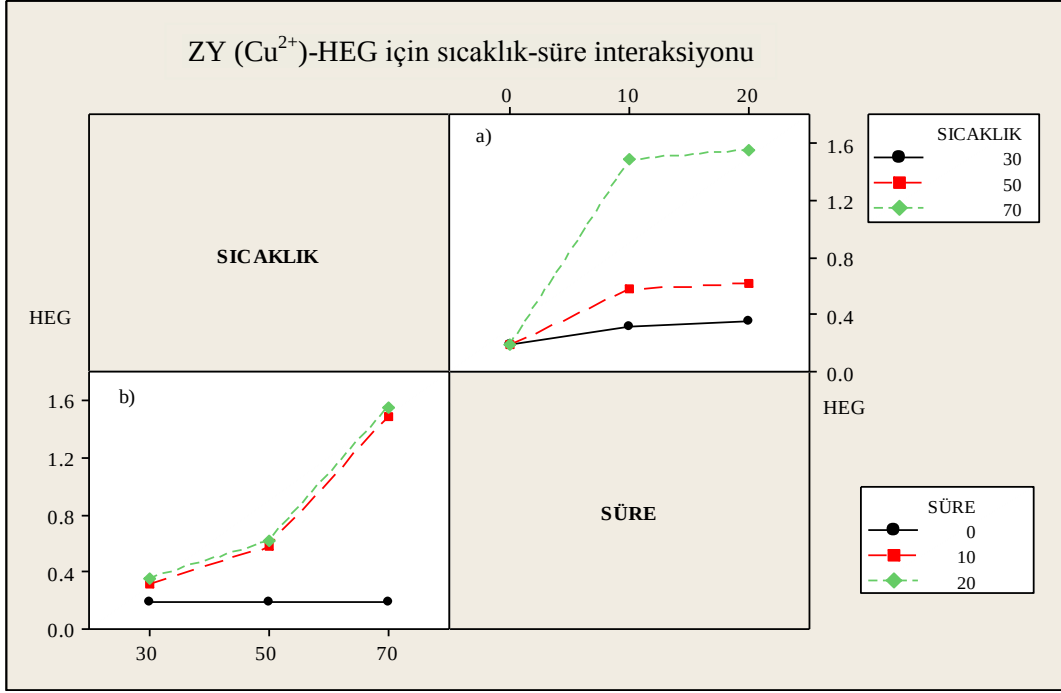
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	0.615132	0.04491	0.000
Sıcaklık (A)	0.333822	0.03145	0.001
Süre (B)	0.369494	0.03145	0.001
Metal (C)	0.018817	0.03145	0.559
AP (D)	0.036072	0.03145	0.271
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.302815	0.08376	0.003
Süre*Süre (BB)	-0.201635	0.08376	0.030
Metal*Metal (CC)	-0.036735	0.08376	0.668
AP*AP (DD)	-0.121735	0.08376	0.168
Sıcaklık*Süre (AB)	0.301750	0.03336	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.009125	0.03336	0.788
Sıcaklık*AP (AD)	0.051650	0.03336	0.144
Süre*Metal (BC)	0.017838	0.03336	0.601
Süre*AP (BD)	0.033738	0.03336	0.329
Metal*AP (CD)	-0.002113	0.03336	0.950

$R^2=0.96$

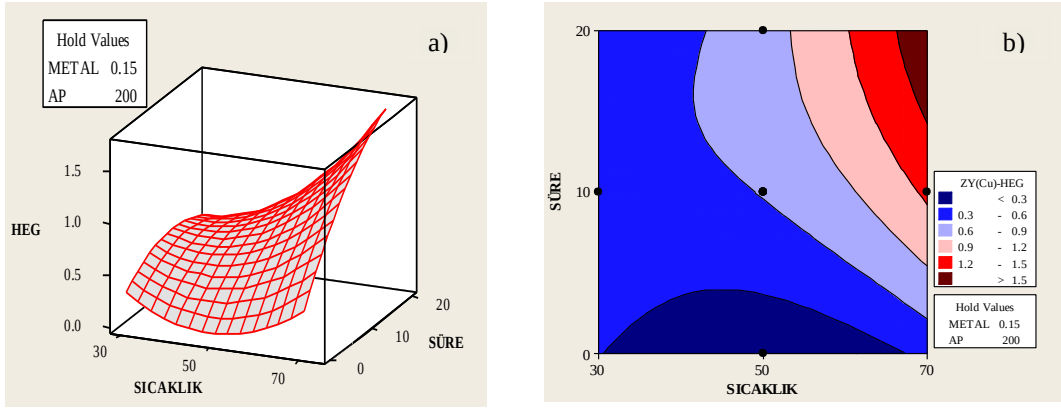
S = 0.1334

İstatistiki olarak önemli bulunan sıcaklık-süre interaksiyonunda, 70 °C de depolanan zeytin yağı örneklerinde depolamanın ilk 10 günü, hegzanal değerinde önemli artış meydana gelirken, 10-20. günler arasında düşük düzeyde artış gerçekleşmiştir. 50 °C de düşük düzeyde hegzanal artışı gözlenirken, 30 °C de önemli artış olmamıştır (Şekil 4.72).

Sıcaklık-süre interaksiyonunda, depolama sıcaklığı ve süresinin artışına bağlı olarak hegzanal değerinin arttığını, depolama süresi başlangıcında ve 30 °C de önemli değişim olmadığı, 70 °C de ise depolama süresi artışına paralel olarak doğrusal ve daha yüksek düzeyde artışın meydana geldiği saptanmıştır. 70 °C de 20 günlük depolama sonunda hegzanal değeri >1.5 mg/kg düzeyine ulaşmıştır (Şekil 4.73/a-b).



Şekil 4.72. Cu^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değerleri için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.



Şekil 4.73. Cu^{2+} içeren zeytin yağının hegzanal (HEG) değeri için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.

4.4. Çoklu Doymamış Yağ Asitleri (ÇDOYM) Oranı

4.4.1. Ayçiçek yağı

4.4.1.1. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağı

Fe^{2+} içeren ayçiçek yağında depolama sıcaklığı, süresi ve Fe^{2+} derişiminin ÇDOYM oranını azaltıcı etki gösterdiği anlaşılmaktadır. İstatistikî olarak sıcaklık ve sürenin etkileri, sıcaklığın karesel etkisi ve sıcaklık-süre interaksiyonunun etkileri önemli ($P < 0.05$) bulunurken, Fe^{2+} derişiminin etkisi önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.39).

Çizelge 4.39. Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler Kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	62.4719	0.08592	0.000
Sıcaklık (A)	-0.3044	0.06018	0.001
Süre (B)	-0.6533	0.06018	0.001
Metal (C)	-0.0394	0.06018	0.523
AP (D)	0.1117	0.06018	0.085
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.3911	0.16025	0.029
Süre*Süre (BB)	-0.3111	0.16025	0.073
Metal*Metal (CC)	0.3239	0.16025	0.063
AP*AP (DD)	0.2339	0.16025	0.166
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.3119	0.06383	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.0056	0.06383	0.931
Sıcaklık*AP (AD)	0.1019	0.06383	0.133
Süre*Metal (BC)	-0.0469	0.06383	0.475
Süre*AP (BD)	0.0994	0.06383	0.142
Metal*AP (CD)	-0.0506	0.06383	0.441

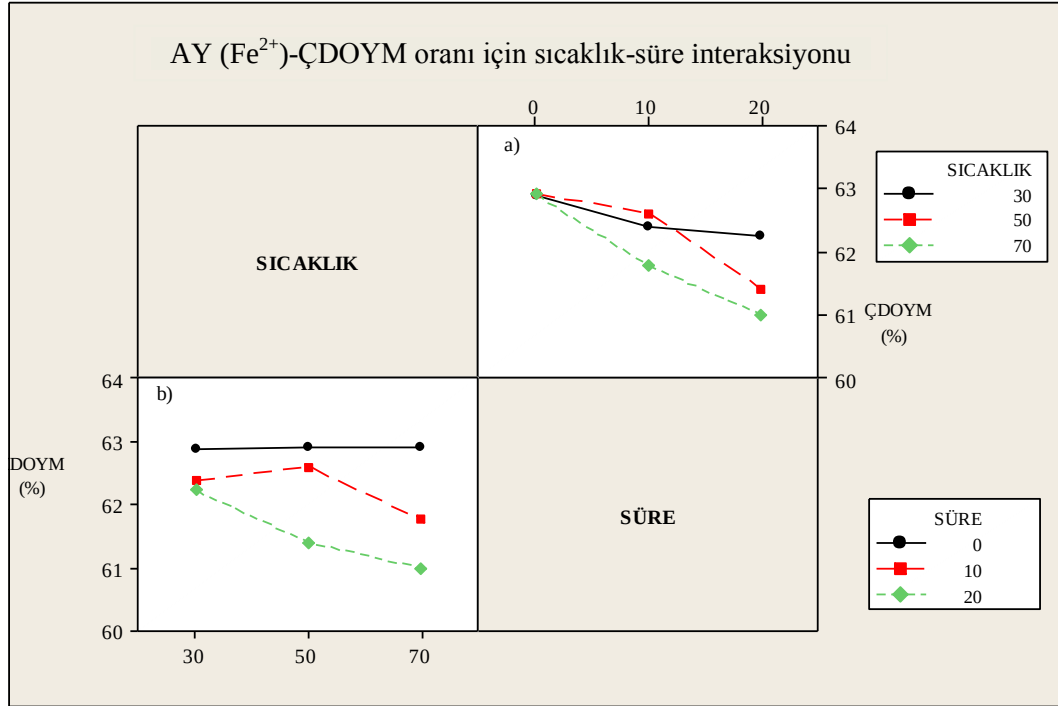
S = 0.2553

$R^2 = 0.93$

Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının ÇDOYM oranı için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{ÇDOYM} = & 62.4719 - (0.3044 \times A) - (0.6533 \times B) - (0.0394 \times C) + (0.1117 \times D) - (0.3911 \times \\ & AA) - (0.3111 \times BB) + (0.3239 \times CC) + (0.2339 \times DD) - (0.3119 \times AB) + \\ & (0.0056 \times AC) + (0.1019 \times AD) - (0.0469 \times BC) + (0.0994 \times BD) - (0.0506 \times CD) \end{aligned}$$

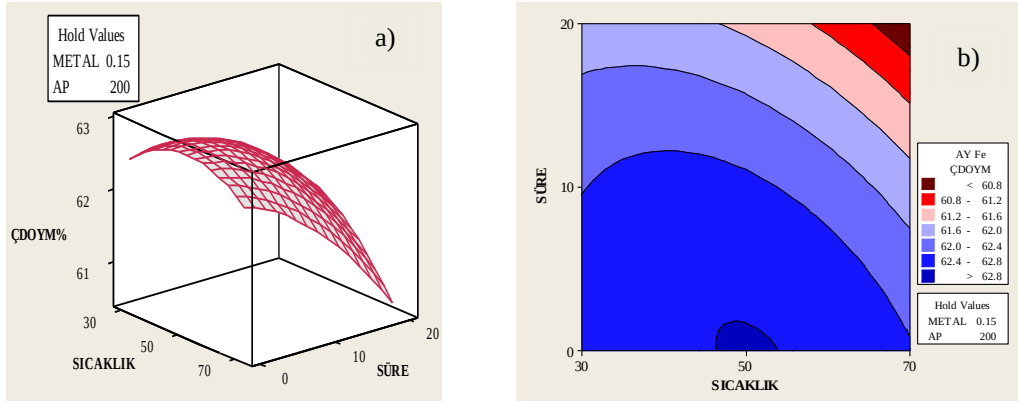
İnteraksiyon grafikleri incelendiğinde, istatistikî etkisi önemli bulunan sıcaklık-süre interaksiyonunda depolama sıcaklığı ve süresinin ÇDOYM oranını azalttığı anlaşılmaktadır. ÇDOYM oranının en fazla 70 °C de depolanan örneklerde azaldığı gözlenmektedir. 30 °C de bekletilen yağlarda bu etkinin daha düşük düzeyde olduğu ifade edilebilir (Şekil 4.74).



Şekil 4.74. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksiyon grafiği.

Fe²⁺ ve AP ortalama düzeylerinde (0.15 ppm, 200 ppm) sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyonu dış yüzey grafiğinde, depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranında düşük düzeyde bir azalma söz konusuyken, depolama süresi sonuna doğru daha yüksek düzeyde düşüş

görülmektedir. Sıcaklık artıkça doğrusal olarak ÇDOYM oranında azalma olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.75/a). Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranı 62.4-62.8 düzeyinde iken, 10. günde 30, 50 ve 70 °C’lerde sırasıyla 62.0-62.4, 62.4-62.8 ve 61.6-62.0 düzeylerine düşmüştür. ÇDOYM oranı depolamanın 20. gününde ise 30, 50 ve 70 °C’lerde sırasıyla 61.6-62.0, 61.2-61.6 ve <60.8 düzeylerinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.75/b).



Şekil 4.75 Fe^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.4.1.2. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağı

Cu^{2+} içeren ayçiçek yağlarında regresyon katsayılarını gösteren Çizelge 4.40 incelendiğinde; depolama sıcaklığı, süresi ve AP’ın ÇDOYM oranını azaltıcı, Cu^{2+} derişiminin ise azaltıcı etki göstermediği tespit edilmiştir. Ancak depolama sıcaklığı ve süresinin doğrusal etkisi, sürenin karesel etkisi ve sıcaklık-süre interaksiyonu etkileri istatistikî olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$).

Çizelge 4.40. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

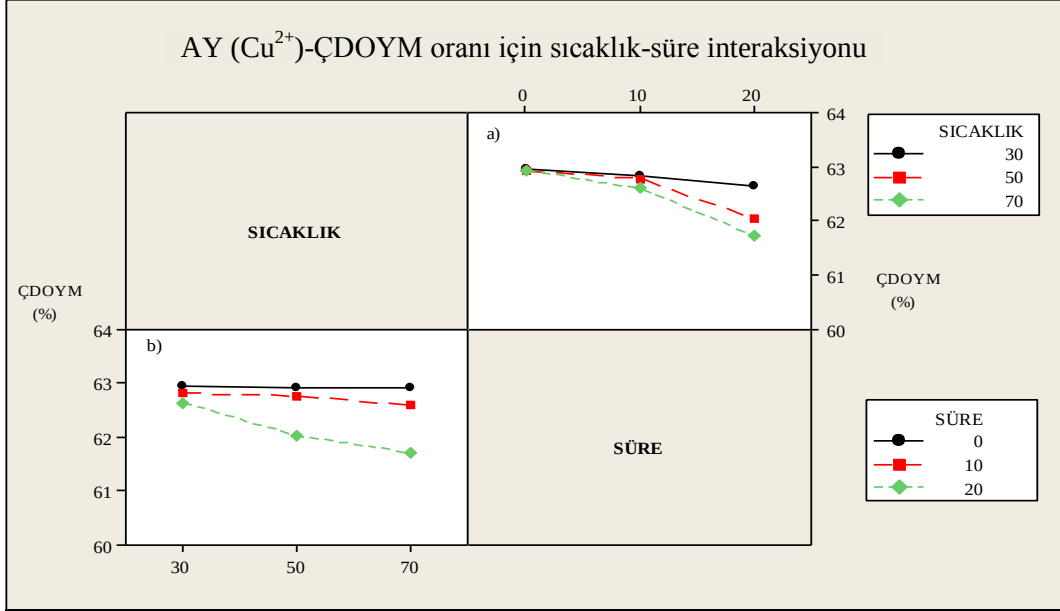
Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	62.7679	0.02686	0.000
Sıcaklık (A)	-0.2289	0.01881	0.001
Süre (B)	-0.3889	0.01881	0.001
Metal (C)	0.0111	0.01881	0.564
AP (D)	-0.0156	0.01881	0.422
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.0148	0.05010	0.771
Süre*Süre (BB)	-0.2448	0.05010	0.001
Metal*Metal (CC)	-0.0648	0.05010	0.216
AP*AP (DD)	0.0852	0.05010	0.111
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.2244	0.01996	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.0169	0.01996	0.412
Sıcaklık*AP (AD)	0.0231	0.01996	0.266
Süre*Metal (BC)	0.0144	0.01996	0.483
Süre*AP (BD)	0.0169	0.01996	0.412
Metal*AP (CD)	-0.0156	0.01996	0.447

$$S = 0.07982 \quad R^2 = 0.98$$

Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının ÇDOYM oranı için istatistikî olarak oluşturulan model denklemi aşağıda verilmiştir.

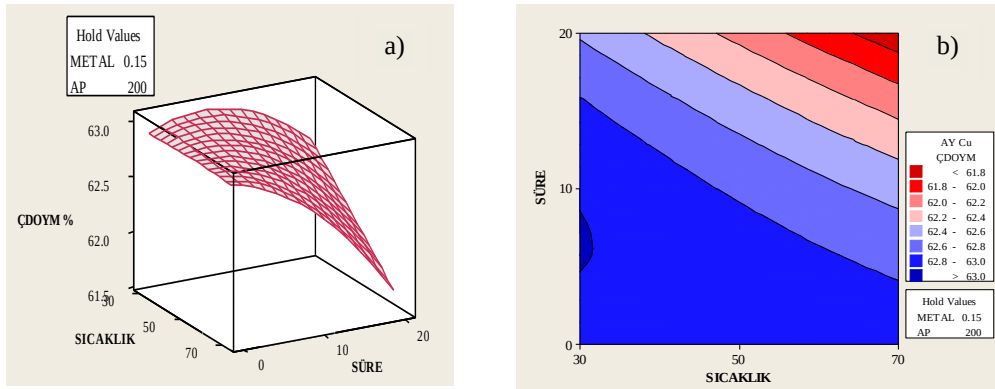
$$\begin{aligned} \text{ÇDOYM} = & 62.7679 - (0.2289 \times A) - (0.3889 \times B) + (0.0111 \times C) - (0.0156 \times D) - (0.0148 \times AA) - \\ & (0.2448 \times BB) - (0.0648 \times CC) + (0.0852 \times DD) - (0.2244 \times AB) - (0.0169 \times AC) \\ & + (0.0231 \times AD) + (0.0144 \times BC) + (0.0169 \times BD) - (0.0156 \times CD) \end{aligned}$$

Faktörler arası interaksiyon grafikleri incelendiğinde, istatistikî olarak önemli ($P < 0.05$) bulunan sıcaklık-süre interaksiyonunda (Şekil 4.76) 30 °C de bekletilen yağlarda ÇDOYM oranı düşük bir düzeyde azalma gösterirken, 50 ve 70 °C’lerde önemli düzeyde azalma görülmektedir. Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranında önemli bir değişim olmazken, depolama sıcaklığına bağlı olarak süre arttıkça ÇDOYM oranında azalma tespit edilmiştir. Diğer faktör interaksiyonları istatistikî olarak önemli bulunmamıştır ($P > 0.05$).



Şekil 4.76. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.

Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği (Şekil 4.56) incelendiğinde, depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranında değişim gözlenmezken, sıcaklık ve süre arttıkça ÇDOYM oranı düşmektedir. En yüksek düzeyde azalma 70 °C'deki depolama süresi sonunda meydana gelmiştir (<61.8). Depolama süresi başlangıcında her üç depolama sıcaklığında da ÇDOYM oranı 62.8-63.0 düzeyinde bulunmuştur.



Şekil 4.77. Cu^{2+} içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.

4.4.2. Fındık yağı

4.4.2.1. Fe^{2+} içeren fındık yağı

Fe^{2+} içeren fındık yağında ÇDOYM oranını düşürücü yönde sıcaklık ve sürenin doğrusal, sürenin karesel ve sıcaklık-süre interaksiyon etkileri önemli bulunurken, AP ve Süre-AP interaksiyonunun ÇDOYM oranını arttırıcı etkileri istatistikî olarak önemli ($P<0.05$) bulunmuştur (Çizelge 4.41).

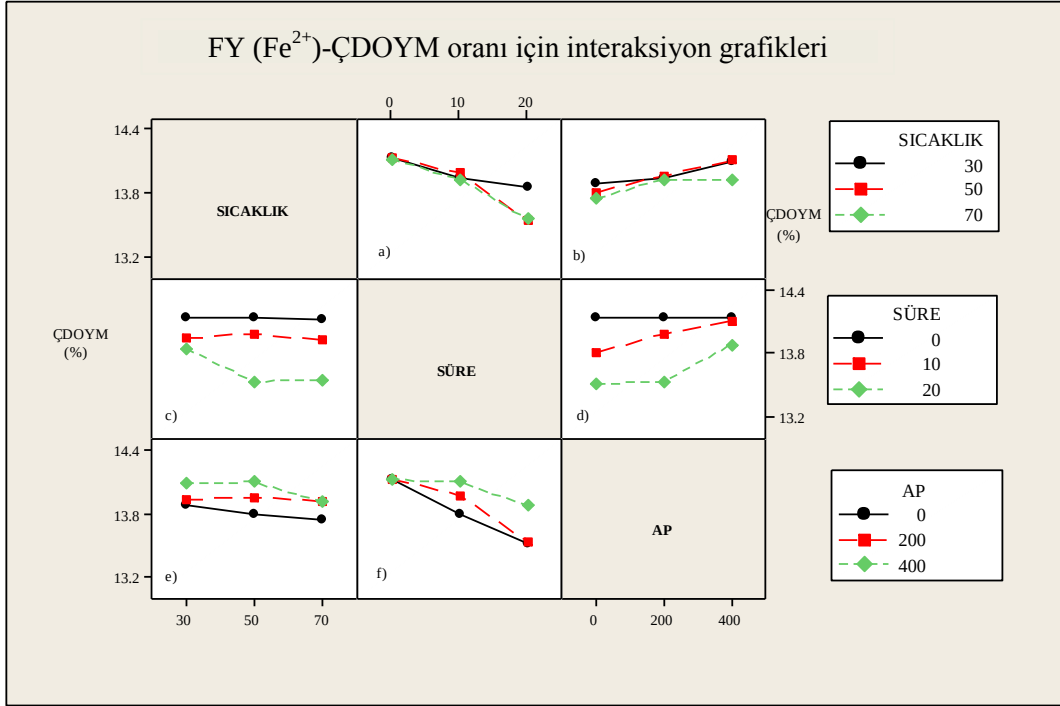
Çizelge 4.41. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	13.9855	0.02353	0.000
Sıcaklık (A)	-0.0706	0.01648	0.001
Süre (B)	-0.2233	0.01648	0.001
Metal (C)	-0.0183	0.01648	0.285
AP (D)	0.0989	0.01648	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.0185	0.04388	0.680
Süre*Süre (BB)	-0.1135	0.04388	0.022
Metal*Metal (CC)	0.0315	0.04388	0.484
AP*AP (DD)	0.0065	0.04388	0.884
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.0712	0.01748	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.0150	0.01748	0.405
Sıcaklık*AP (AD)	-0.0050	0.01748	0.779
Süre*Metal (BC)	-0.0150	0.01748	0.405
Süre*AP (BD)	0.0925	0.01748	0.001
Metal*AP (CD)	-0.0062	0.01748	0.726

$$S = 0.06992 \quad R^2 = 0.95$$

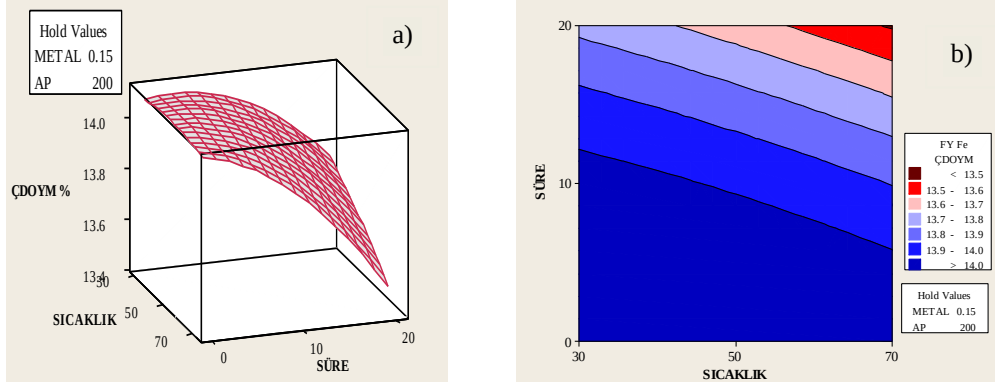
Sıcaklık-süre interaksiyon grafiği incelendiğinde, 50 ve 70 °C’lerde bekletilen fındık yağı örneklerinde ÇDOYM oranının düştüğü tespit edilirken, 30 °C de bekletilenlerde ise depolamanın ilk 10 günü düşüş, 10-20. günlerde ise daha düşük düzeyde bir azalma gözlemlenmiştir. Depolama süresi başlangıcında bu oranda önemli bir değişim meydana gelmemiştir (Şekil 4.78/a-c). İstatistiki olarak önemli bulunan diğer bir faktör etkileşimi olan süre-AP interaksiyonunda ise AP içermeyen fındık yağı örneklerinde depolama süresi arttıkça ÇDOYM oranının

düştüğü tespit edilirken, 200-400 ppm'lik AP içeriğinin depolamanın ilk 10 gününde ÇDOYM oranındaki düşüşü engellediği tespit edilmiştir (Şekil 4.78/f).



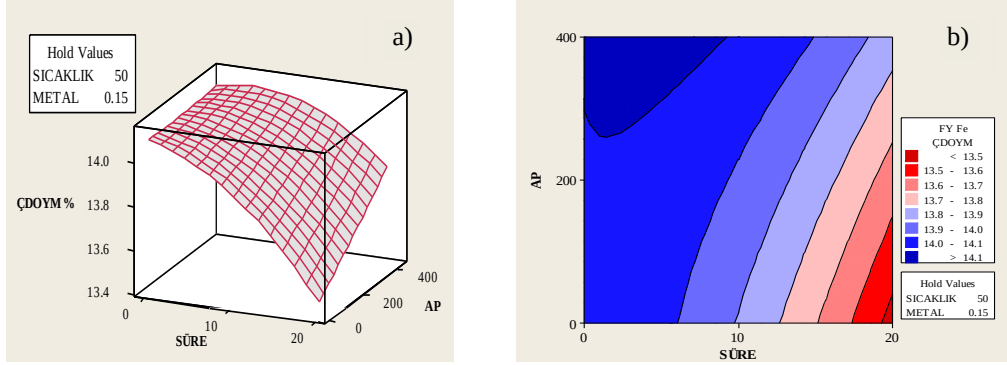
Şekil 4.78. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Sıcaklık-süre interaksiyonu incelendiğinde, depolama sıcaklığına bağlı olarak depolama süresinin artması ile ÇDOYM oranının düştüğü gözlemlenmektedir. Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranı değişmemiştir (Şekil 4.79/a). Depolamanın ilk 10 günü 30 ve 50 °C’lerde bekletilen fındık yağı örneklerinde ÇDOYM oranı >14.0 düzeylerinde tespit edilirken, 70 °C de bekletilen fındık yağı örneklerinde 10. gün bu oran 13.9-14.0 düzeylerine düşmüştür. Depolamanın 20. günü 30, 50 ve 70 °C’lerde bekletilen fındık yağı örneklerinde ÇDOYM oranları sırasıyla 13.7-13.8, 13.6-13.7 ve <13.5 düzeylerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.79/b).



Şekil 4.79. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonuna bakıldığında, AP derişiminin artışı zamana bağlı olarak ÇDOYM oranının düşüşünü azaltırken, AP içermeyen örneklerde bu oranin önemli düzeyde düştüğü anlaşılmaktadır (Şekil 4.80/a). Depolama süresi başlangıcında 0 ve 200 ppm AP içeren örneklerde ÇDOYM oranı 14.0-14.1, 400 ppm AP içeren örneklerde ise >14.1 düzeylerinde bulunmuştur. Depolamanın 10. gününde AP içermeyen, 200 ppm ve 400 ppm içeren örneklerde ÇDOYM oranları sırasıyla 13.8-13.9, 13.9-14.0 ve 14.0-14.1 düzeylerinde tespit edilmiştir. Depolamanın 20. gününde AP içermeyen, 200 ppm ve 400 ppm içeren örneklerde ÇDOYM oranları sırasıyla >14.1, 13.5-13.6 ve 13.8-13.9 düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.80/a). Kısacası AP derişimi arttıkça depolama süresine bağlı olarak ÇDOYM oranındaki düşüş düzeyi azalmaktadır.



Şekil 4.80. Fe^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.4.2.2. Cu^{2+} içeren fındık yağı

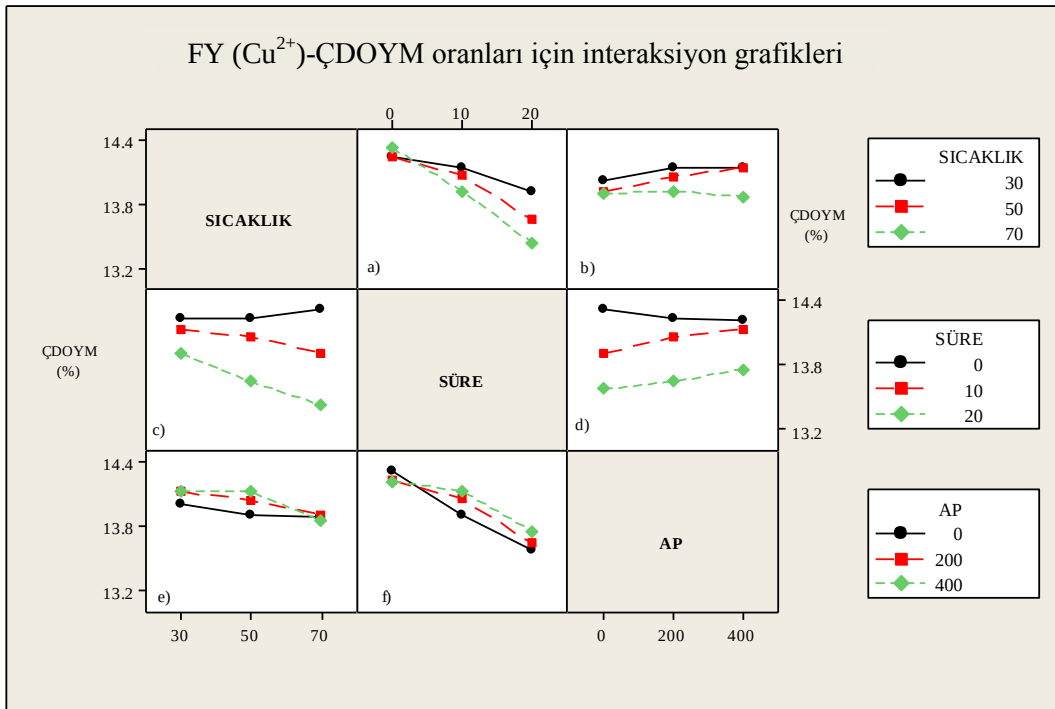
Çizelge 4.42’de Cu^{2+} içeren fındık yağlarında sıcaklık ve sürenin doğrusal, sıcaklık-süre ve sıcaklık-AP interaksiyon etkilerinin ÇDOYM oranı üzerinde azaltıcı etkileri, AP doğrusal ve süre-AP interaksiyonunun ÇDOYM oranını arttırıcı etkileri istatistikî olarak önemli bulunmuştur ($P < 0.05$).

Çizelge 4.42. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	14.0733	0.01760	0.000
Sıcaklık (A)	-0.0972	0.01232	0.001
Süre (B)	-0.3028	0.01232	0.001
Metal (C)	-0.0100	0.01232	0.431
AP (D)	0.0328	0.01232	0.019
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.0179	0.03282	0.594
Süre*Süre (BB)	-0.0979	0.03282	0.010
Metal*Metal (CC)	0.0171	0.03282	0.610
AP*AP (DD)	-0.0179	0.03282	0.594
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.1413	0.01307	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.0100	0.01307	0.457
Sıcaklık*AP (AD)	-0.0375	0.01307	0.012
Süre*Metal (BC)	-0.0150	0.01307	0.270
Süre*AP (BD)	0.0700	0.01307	0.001
Metal*AP (CD)	0.0113	0.01307	0.404

$$S = 0.05229 \quad R^2 = 0.98$$

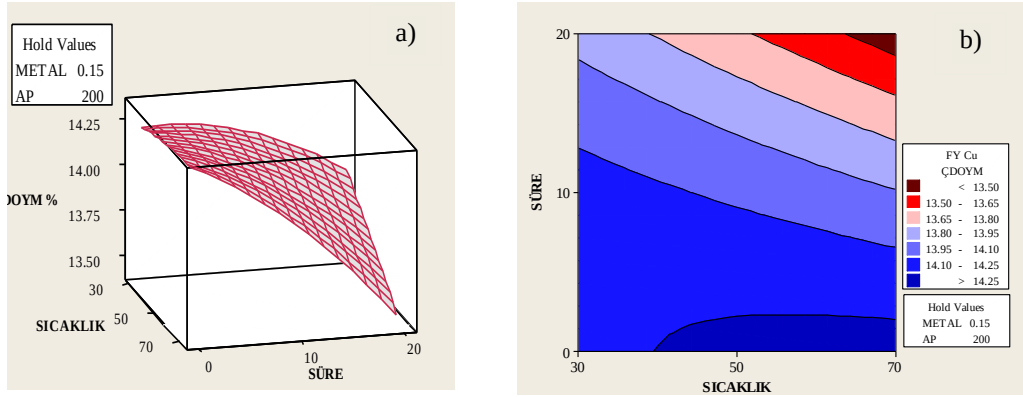
Sıcaklık-süre interaksiyonunda depolama sıcaklığı ve süresi arttıkça ÇDOYM oranı azalmaktadır. Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranı değişmezken, 70 °C de depolama süresi sonunda ÇDOYM oranında en yüksek düzeyde azalma kaydedilmiştir (Şekil 4.81/a-c). Sıcaklık-AP interaksiyonunda AP'ın sıcaklık artışına bağlı olarak ÇDOYM oranını düşürdüğü anlaşılmaktadır (Şekil 4.81/e). İstatistiki olarak önemli bulunan diğer bir etkileşim olan süre-AP interaksiyonunda AP derişimi arttıkça depolama süresine bağlı olarak ÇDOYM oranındaki düşüş azalmaktadır, diğer bir ifadeyle AP, ÇDOYM oranı düşüşünü engellemektedir. Fındık yağlarında 200 ve 400 ppm AP içeriğinin ÇDOYM oranı düşüşünü ilk 10 günde daha fazla engellediği görülmektedir (Şekil 4.81/).



Şekil 4.81. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranlarını için faktörler arası interaksyon grafikleri.

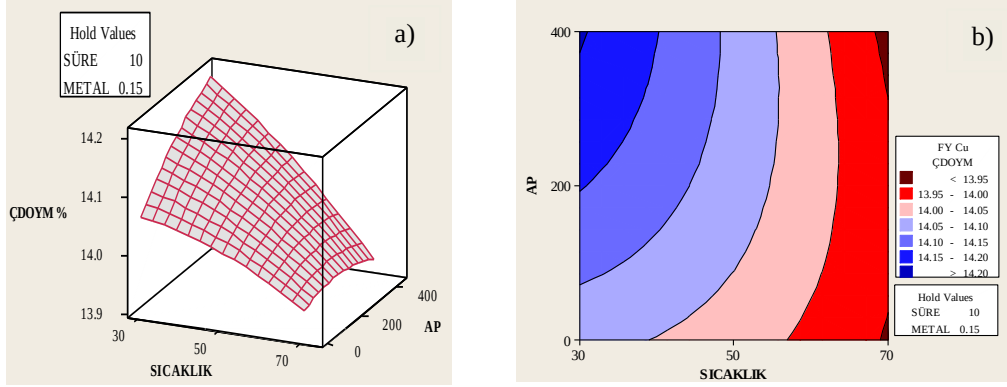
Sıcaklık-süre interaksiyonunda depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranında değişim meydana gelmezken, sıcaklık ve süre arttıkça ÇDOYM oranı azalmaktadır (Şekil 4.82/a). Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranı 30 °C

de tutulan örneklerde 14.1-14.25, 50 ve 70 °C lerde tutulan örneklerde ise 14.25 düzeyinde bulunmuştur. Depolamanın 10. gününde 30 °C de tutulan örneklerde 14.1-14.25, 50 ve 70 °C lerde tutulan örneklerde ise 13.95-14.1 düzeyinde, depolamanın 20. gününde 30, 50 ve 70 °C'lerde tutulan örneklerde sırasıyla 13.0-13.95, 13.65-13.80 ve >13.50 düzeylerinde tespit edilmiştir (Şekil 4.82/b).



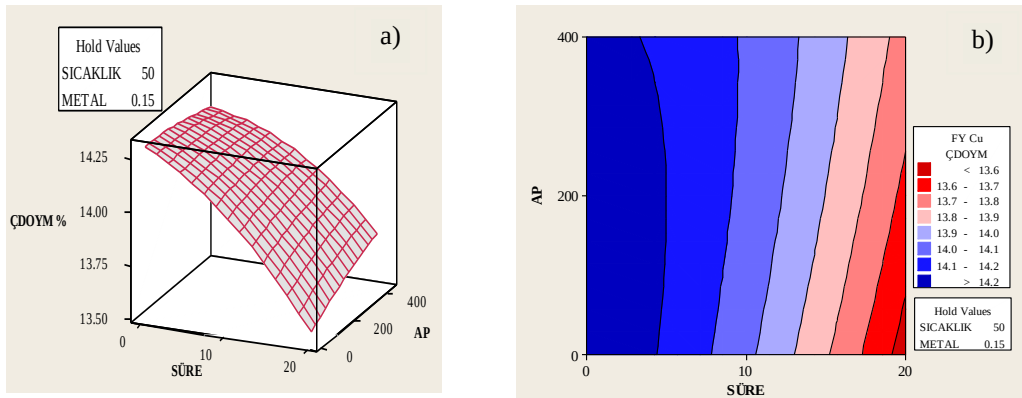
Şekil 4.82. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık-AP interaksiyonunda AP derişimine bağılı olarak sıcaklık arttıkça ÇDOYM oranı düşmektedir. 70 °C de AP derişimine bağılı olarak ÇDOYM oranı aynı düzeyde seyretmiştir (Şekil 4.83/a). 30 °C de tutulan AP içermeyen örneklerde ÇDOYM oranı 14.05-14.10, 200 ppm AP içerenlerde 14.15-14.20 ve 400 ppm AP içerenlerde ise >14.20 düzeylerinde tespit edilmiştir. 70 °C de tutulan, AP içeren ve içermeyen fındık yağlarında ÇDOYM oranı önemli değışim göstermemiş, < 14 düzeyinde bulunmuştur (Şekil 4.83/a).



Şekil 4.83. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda depolama süresi arttıkça ÇDOYM oranı düşerken, AP derişimi arttıkça ÇDOYM oranındaki düşme düzeyi azalmaktadır (Şekil 4.84/a). Depolamanın 20. gününde 0, 200 ve 400 ppm AP içeren örneklerde ÇDOYM oranı sırasıyla <13.6, 13.6-13.7 ve 13.7-13.8 düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.84/b). AP içeren örneklerde ÇDOYM oranındaki düşüşün daha az düzeyde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.84. Cu^{2+} içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.4.3. Soya yağı

4.4.3.1. Fe²⁺ içeren soya yağı

Fe²⁺ içeren soya yağı örneklerinde depolama sıcaklığı ve süresinin ve sıcaklık-süre interaksiyonunun ÇDOYM oranını düşürücü etkileri istatistikî olarak önemli bulunurken, AP ve süre-AP interaksiyonu etkilerinin ÇDOYM oranını arttırıcı etkileri önemli bulunmuştur (P<0.05). Diğer faktör ve interaksiyonlarının etkileri önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.43).

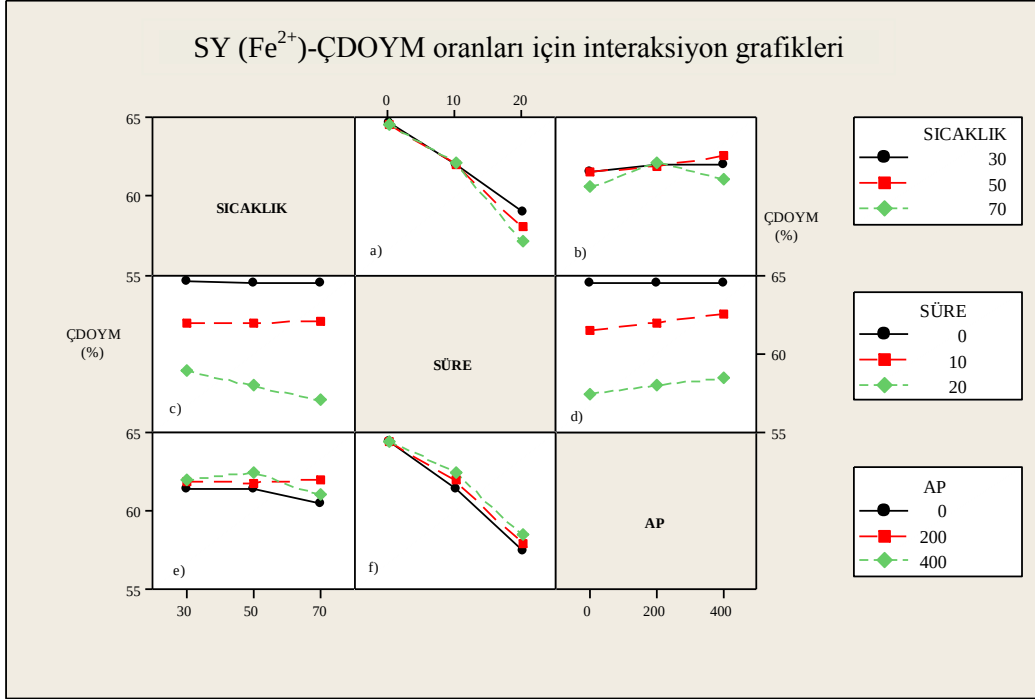
Çizelge 4.43. Fe²⁺ içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	61.9949	0.07402	0.000
Sıcaklık (A)	-0.4150	0.05184	0.001
Süre (B)	-3.3000	0.05184	0.001
Metal (C)	-0.0772	0.05184	0.159
AP (D)	0.2894	0.05184	0.001
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.0124	0.13805	0.930
Süre*Süre (BB)	-0.7326	0.13805	0.001
Metal*Metal (CC)	0.0124	0.13805	0.930
AP*AP (DD)	0.0124	0.13805	0.930
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.4500	0.05499	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	0.0013	0.05499	0.982
Sıcaklık*AP (AD)	-0.0012	0.05499	0.982
Süre*Metal (BC)	-0.0500	0.05499	0.379
Süre*AP (BD)	0.2500	0.05499	0.001
Metal*AP (CD)	-0.0012	0.05499	0.982

S = 0.22 R² = 0.99

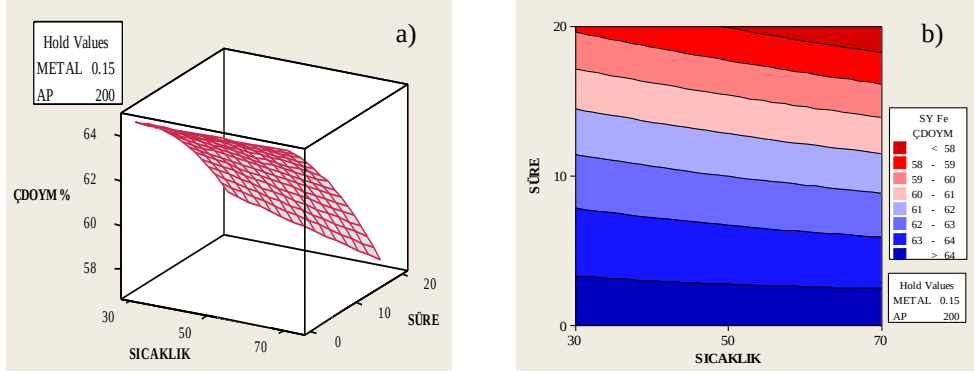
İstatistiki olarak etkisi önemli bulunan sıcaklık-süre interaksiyonunu incelendiğinde, depolama sıcaklığı ve depolama süresinin artmasıyla ÇDOYM oranının düştüğü anlaşılmaktadır. Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranında değişim olmazken depolamanın ilk 10 gününde üç depolama sıcaklığında da ÇDOYM oranı aynı düzeyde düşerken, 10-20 günlerde sıcaklık arttıkça ÇDOYM oranı düzeyi de artmıştır (Şekil 4.85/a-c). Süre-AP

ineraksiyonunda depolama süresi artışına paralel olarak ÇDOYM oranı düşmektedir, ancak AP derişimi arttıkça bu düşüş azalmaktadır (Şekil 4.85/f).



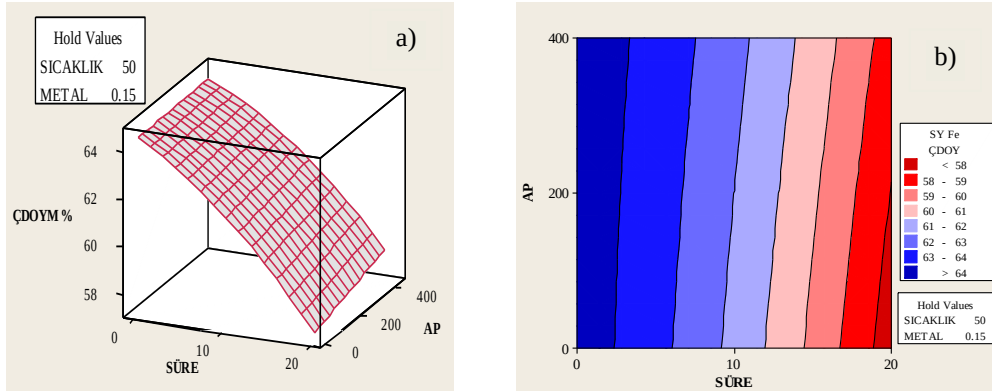
Şekil 4.85. Fe²⁺ içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Fe²⁺ ve AP derişimleri ortalama değerlerinde (sırasıyla, 0.15 ppm ve 200ppm) sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiğinde (Şekil 4.86/a) depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranında değişim meydana gelmezken sıcaklığa bağlı olarak depolama süresi arttıkça ÇDOYM oranı düşmektedir. ÇDOYM oranında en fazla azalma 70°C’de 20. günde meydana gelmiştir. ÇDOYM oranı, depolama başlangıcında her üç depolama sıcaklığında >64 düzeyinde, depolamanın 10. gününde 30 ve 50 °C’lerde tutulan örneklerde 62-63, 70 °C de 61-62 düzeylerinde bulunmuştur. Depolamanın 20. gününde ise ÇDOYM oranı 30 ve 50 °C’lerde tutulan örneklerde 58-59, 70 °C de ise <58 düzeylerine düşmüştür (Şekil 4.86/b)



Şekil 4.86. Fe^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Sıcaklık ve Fe^{2+} derişimi ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla hazırlanan süre-AP interaksiyon grafiğinde (Şekil 4. 87/a) Süre artışına paralel olarak ÇDOYM oranı düşmüştür, ancak AP derişimi arttıkça bu azalma daha düşük düzeyde gerçekleşmiştir. AP içermeyen örneklerde depolama süresi sonunda ÇDOYM oranı <58 iken, 200-400 ppm AP içerenlerde ise bu oran 58-59 düzeyinde bulunmuştur (Şekil 4. 87/b).



Şekil 4.87. Fe^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.4.3.2. Cu^{2+} içeren soya yağı

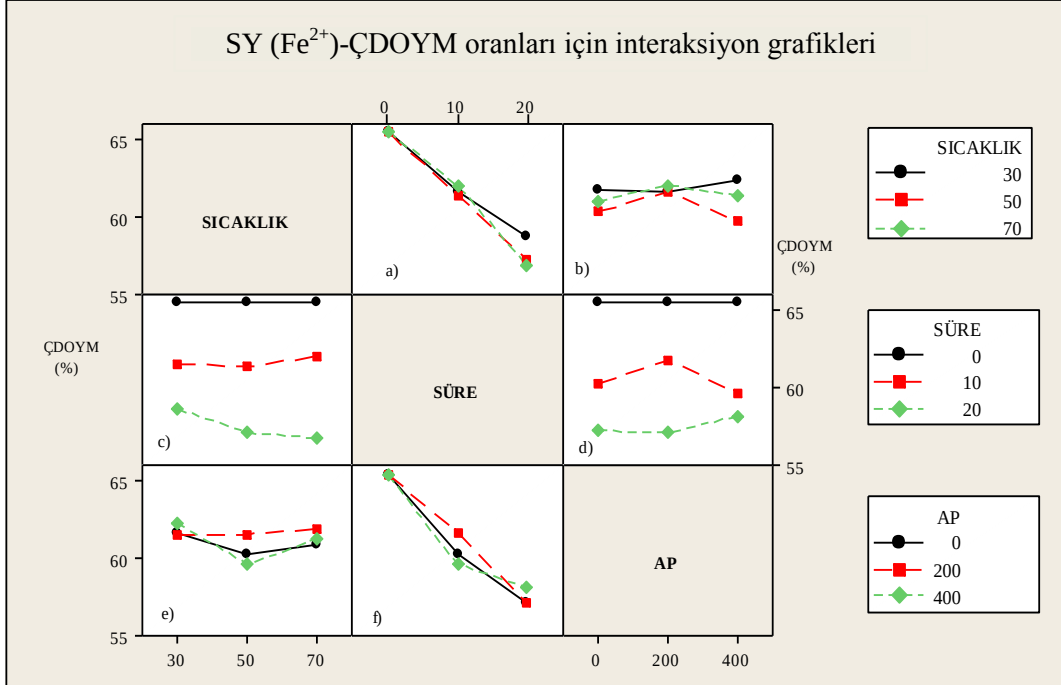
Cu^{2+} içeren soya yağı örneklerinde depolama sıcaklığı, depolama süresi ve Sıcaklık-süre interaksiyonunun ÇDOYM oranını azaltıcı etkisi, süre-AP interaksiyonunun ise ÇDOYM oranını arttırıcı etkisi istatistikî olarak önemli bulunurken ($P < 0.05$), diğer faktörler ve interaksiyonlarının etkileri önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.44).

Çizelge 4.44. Cu^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	61.5412	0.13785	0.000
Sıcaklık (A)	-0.3844	0.09655	0.001
Süre (B)	-3.9344	0.09655	0.001
Metal (C)	-0.0250	0.09655	0.799
AP (D)	0.1800	0.09655	0.083
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.5217	0.25710	0.062
Süre*Süre (BB)	0.0517	0.25710	0.844
Metal*Metal (CC)	0.5267	0.25710	0.060
AP*AP (DD)	-1.2783	0.25710	0.001
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.4681	0.10241	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.0506	0.10241	0.629
Sıcaklık*AP (AD)	-0.0794	0.10241	0.451
Süre*Metal (BC)	-0.0231	0.10241	0.825
Süre*AP (BD)	0.2306	0.10241	0.041
Metal*AP (CD)	0.0731	0.10241	0.487

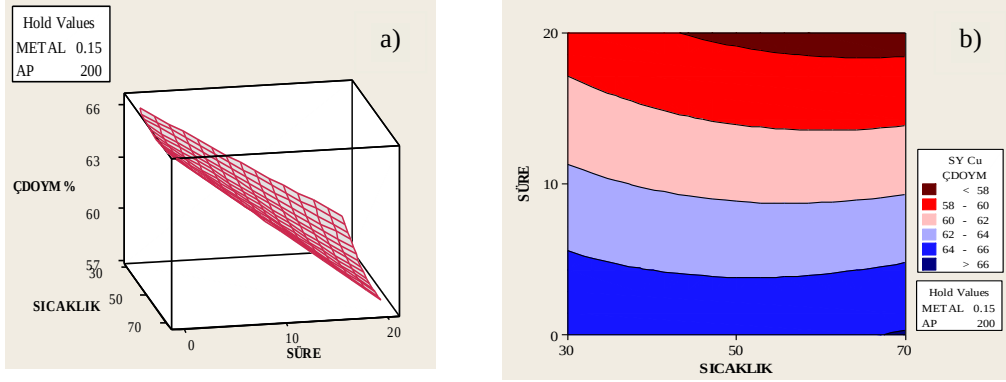
S = 0.4096 R-Sq = 0.99

İstatistiki olarak etkisi önemli bulunan interaksiyonları incelediğimizde, sıcaklık-süre interaksiyonunda depolama sıcaklığı ve depolama süresi arttıkça ÇDOYM oranının düştüğü görülmektedir. Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranı değişmezken, depolama süresi sonlarına doğru ÇDOYM oranının daha fazla düştüğü anlaşılmaktadır (Şekil 4.88/a). Süre-AP interaksiyonu irdelendiğinde, depolama süresi başlangıcında AP derişimine bağlı olarak ÇDOYM oranında değişim olmamıştır. AP'ın depolamanın 10. gününde 200 ppm, 20. gününde ise 400 ppm derişimlerinin ÇDOYM oranı düşüşünü engelleyici etkisi dikkat çekmektedir (Şekil 4.88/f).



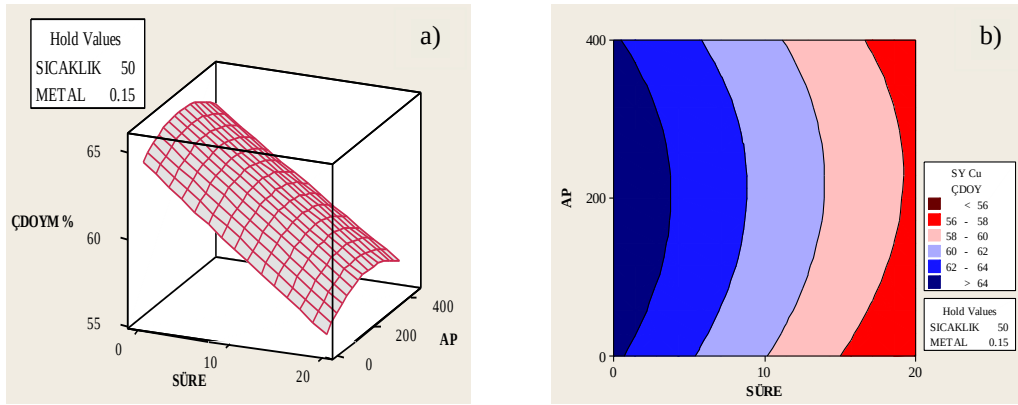
Şekil 4.88. Cu²⁺ içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için faktörler arası interaksiyon grafikleri.

Cu²⁺ ve AP derişimleri ortalama değerlerinde sabit tutulmak koşuluyla, sıcaklık-süre interaksiyonu dış yüzey grafiğı (Şekil 4.89/a) incelendiğinde depolama sıcaklığına bağılı olarak depolama süresi uzadıkça ÇDOYM oranı düşmektedir. ÇDOYM oranı depolama süresi başlangıcında 64-66 düzeyinde, 10. günde 30 °C de 62-64, 50 ve 70 °C'lerde 60-62 düzeylerinde bulunmuştur. 20. günde ise ÇDOYM oranı, 30 °C de 58-60, 50 ve 70 °C'lerde ise <58 düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.89/b).



Şekil 4.89. Cu^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

Süre-AP interaksiyonunda depolama süresi uzadıkça ÇDOYM oranı düşmektedir, ancak AP varlığı ÇDOYM oranı düşüşünü engellemekte ve daha düşük düzeyde azalma görülmektedir. 200 ppm'lik AP derişiminin daha etkili olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.90/a). Depolama başlangıcında AP içeren ve içermeyen örneklerde ÇDOYM oranı > 64 olarak tespit edilirken, 10. günde 60-62 ve 20. günde < 56 düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 4.90/b).



Şekil 4. 90. Cu^{2+} içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Süre-AP interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Süre-AP interaksiyon eş yükselti grafiği.

4.4.4. Zeytin yağı

4.4.4.1. Fe²⁺ içeren zeytin yağı

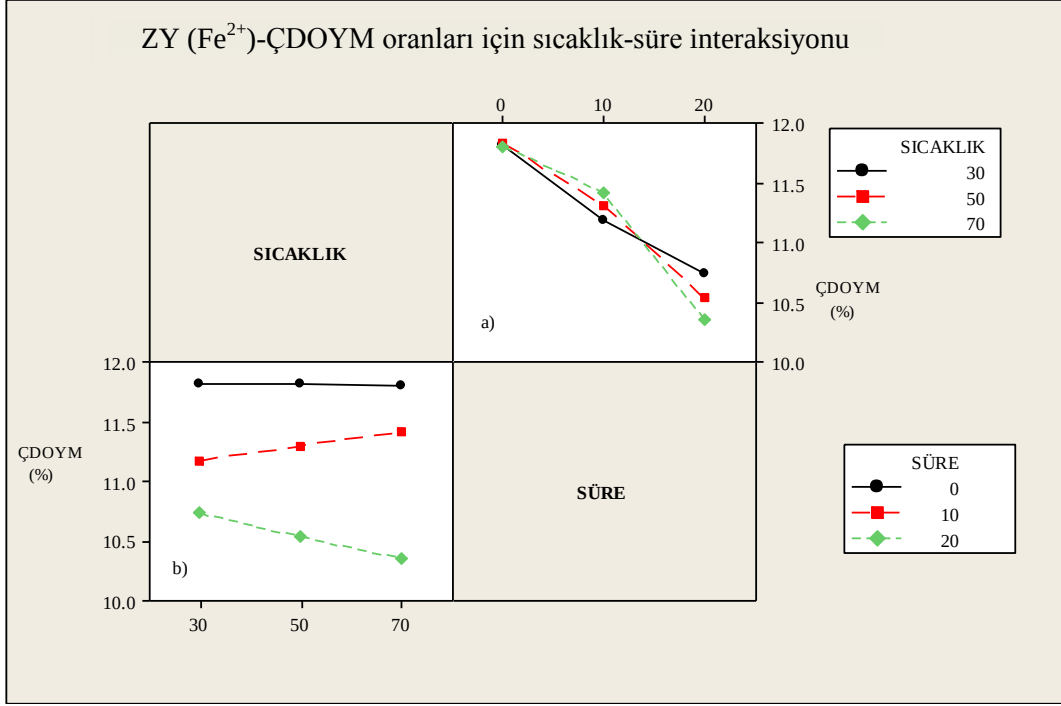
Fe²⁺ içeren zeytin yağı örneklerindeki ÇDOYM oranı üzerinde depolama sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin interaksiyonunun azaltıcı etkileri istatistikî olarak önemli ($P < 0.05$) bulunmuştur. Diğer faktör etkileri ise önemli bulunmamıştır. (Çizelge 4.45).

Çizelge 4.45. Fe²⁺ içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	11.3111	0.04036	0.000
Sıcaklık (A)	-0.0744	0.02827	0.020
Süre (B)	-0.6350	0.02827	0.001
Metal (C)	0.0100	0.02827	0.729
AP (D)	-0.0017	0.02827	0.954
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	-0.0061	0.07527	0.937
Süre*Süre (BB)	-0.1211	0.07527	0.130
Metal*Metal (CC)	-0.0061	0.07527	0.937
AP*AP (DD)	-0.0011	0.07527	0.989
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.0913	0.02998	0.009
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.0063	0.02998	0.838
Sıcaklık*AP (AD)	0.0225	0.02998	0.465
Süre*Metal (BC)	-0.0288	0.02998	0.354
Süre*AP (BD)	-0.0125	0.02998	0.683
Metal*AP (CD)	-0.0025	0.02998	0.935

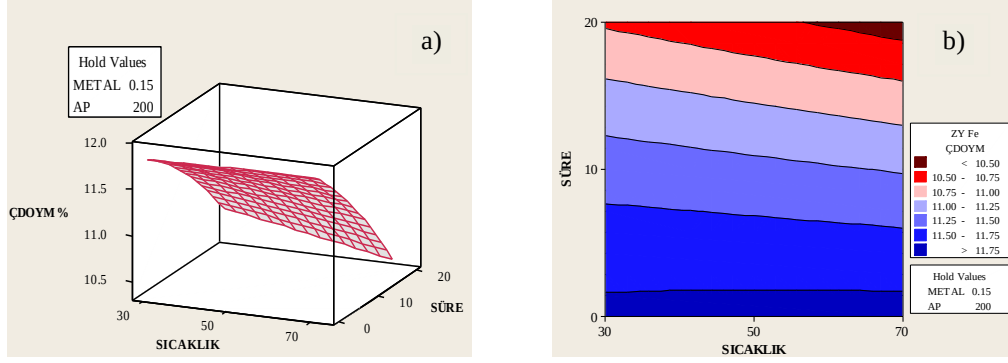
$$S = 0.1199 \quad R^2 = 0.97$$

İstatistikî olarak etkisi önemli bulunan sıcaklık-süre interaksiyonunda depolama süresi ve sıcaklığı artışına bağlı olarak ÇDOYM oranında azalma meydana gelmiştir. Depolamanın ilk 10 günü ÇDOYM oranındaki azalma depolama sıcaklıklarına göre sırasıyla, 30 > 50 > 70 °C’lerde gerçekleşirken, 10. ve 20. günlerdeki ÇDOYM oranındaki azalma 70 > 50 > 30 °C sırasına göre gerçekleşmiştir (Şekil 4.91).



Şekil 4.91. Fe^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.

Fe^{2+} ve AP derişimleri ortalama düzeylerinde (0.15 ppm ve 200 ppm) sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği incelendiğinde depolama süresi artışına bağlı olarak depolama sıcaklıkları arttıkça ÇDOYM oranı azalmaktadır. ÇDOYM oranındaki en yüksek düzeydeki azalma 70 °C de depolama süresi sonunda gerçekleşmiştir (Şekil 4.92/a). ÇDOYM oranı, depolama süresi başlangıcında >11.75, 10. gününde 11.25-11.50 ve depolamanın 20. gününde ise 30 ve 50 °C’lerde 10.50-10.75, 70 °C de ise <10.50 düzeylerinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.92/b).



Şekil 4.92. Fe²⁺ içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksyon eş yükselti grafiği.

4.4.4.2. Cu²⁺ içeren zeytin yağı

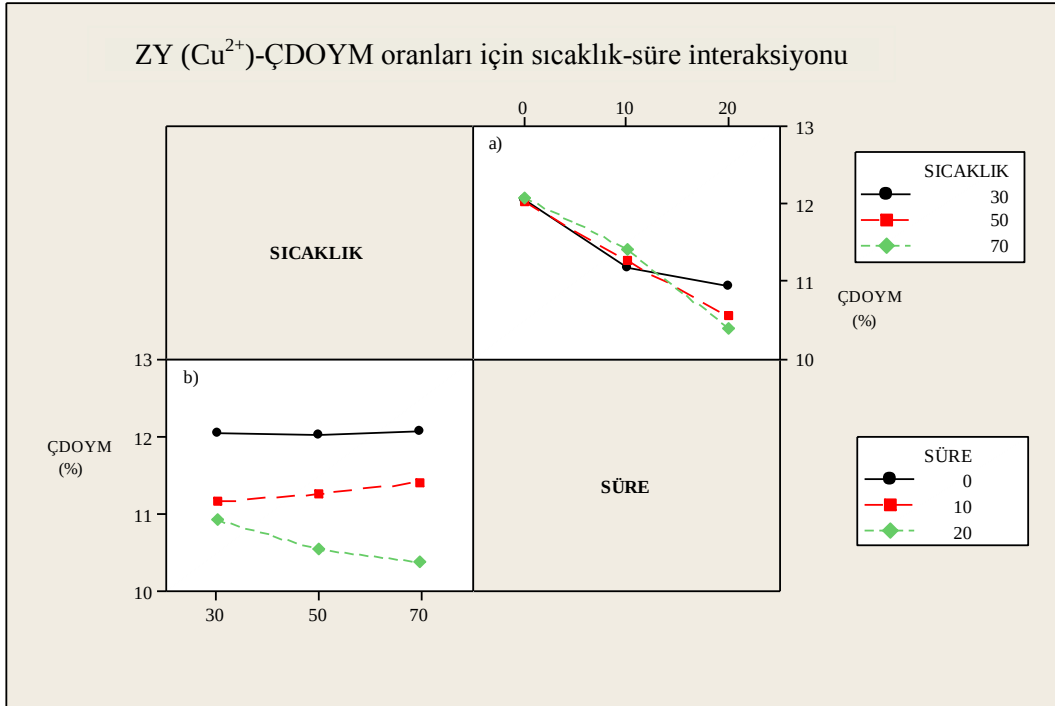
Cu²⁺ içeren zeytin yağı örneklerinde depolama sıcaklığı, depolama süresi ve sıcaklık-süre interaksyonunun ÇDOYM oranını azaltıcı etkileri istatistikî olarak önemli ($P < 0.05$) bulunurken, diğer faktör ve interaksyonların ÇDOYM oranı üzerindeki etkileri önemli bulunmamıştır (Çizelge 4.46).

Çizelge 4.46. Cu²⁺ içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için elde edilen yanıt yüzey regresyon katsayıları

Bağımsız değişkenler kesişim	Katsayı	Katsayı standart hatası	P
Sabit Katsayı	11.2568	0.04024	0.000
Sıcaklık (A)	-0.1039	0.02819	0.002
Süre (B)	-0.7139	0.02819	0.001
Metal (C)	-0.0206	0.02819	0.478
AP (D)	0.0239	0.02819	0.411
Sıcaklık*Sıcaklık (AA)	0.0464	0.07505	0.547
Süre*Süre (BB)	0.0464	0.07505	0.547
Metal*Metal (CC)	-0.0036	0.07505	0.962
AP*AP (DD)	-0.0036	0.07505	0.962
Sıcaklık*Süre (AB)	-0.1425	0.02990	0.001
Sıcaklık*Metal (AC)	-0.0012	0.02990	0.967
Sıcaklık*AP (AD)	0.0000	0.02990	1.000
Süre*Metal (BC)	-0.0338	0.02990	0.278
Süre*AP (BD)	0.0450	0.02990	0.154
Metal*AP (CD)	0.0113	0.02990	0.712

$$S = 0.1196 \quad R^2 = 0.98$$

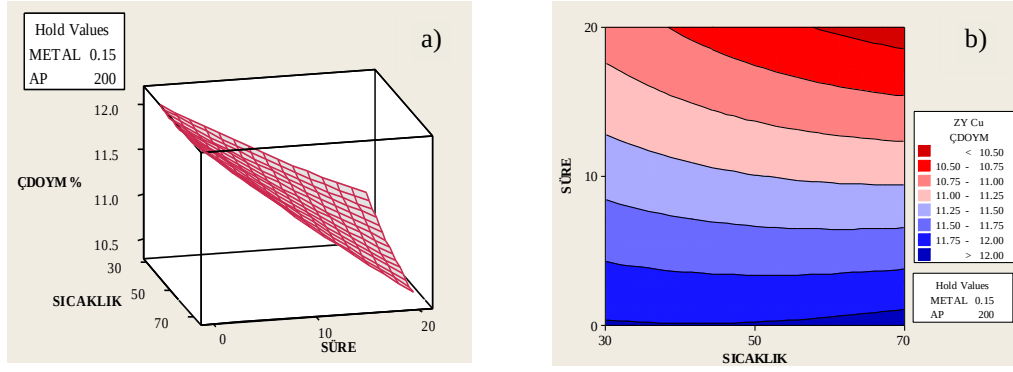
Sıcaklık-süre interaksyonu incelendiğinde, Fe^{2+} içeren zeytin yağı örneklerinde olduğu gibi depolamanın ilk 10 günü ÇDOYM oranındaki azalma depolama sıcaklıklarına göre sırasıyla, $30 > 50 > 70$ °C’lerde gerçekleşirken, 10-20. günlerdeki ÇDOYM oranındaki azalma $70 > 50 > 30$ °C sırasına göre gerçekleşmiştir (Şekil 4.93/a).



Şekil 4.93. Cu^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için sıcaklık-süre interaksyon grafiği.

Cu^{2+} ve AP derişimleri ortalama düzeylerinde sabit tutulmak koşuluyla oluşturulan sıcaklık-süre interaksyon dış yüzey grafiği incelendiğinde depolama süresi artışına bağlı olarak depolama sıcaklıkları arttıkça ÇDOYM oranı azalmaktadır. ÇDOYM oranındaki en fazla azalma 70 °C de depolama süresi sonunda gerçekleşmiştir. Depolama süresi başlangıcında ÇDOYM oranında değişim olmamıştır (Şekil 94/a). ÇDOYM oranları depolama süresi başlangıcında >12 düzeyinde, 10. günde 30 °C de 11.25-11.50, 50 ve 70 °C’lerde 11.0-11.25

düzeylerinde tespit edilirken, 20. günde 30, 50 ve 70 °C’lerde, sırasıyla 10.75-11.00, 10.50-10.75 ve <10.50 düzeylerinde bulunmuştur (Şekil 94/b).



Şekil 4.94. Cu^{2+} içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranı için; a) Sıcaklık-süre interaksiyon dış yüzey grafiği, b) Sıcaklık-süre interaksiyon eş yükselti grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yağların oksidasyonu birçok farklı etmene bağlı olduğundan oldukça karmaşık reaksiyonları kapsamaktadır. Yağ asidi bileşimi, doğal antioksidanlar, proksidanlar, sıcaklık ve hava gibi etmenler yağların oksidasyonunu etkileyen başlıca faktörlerdir (Andrikopoulos, 2002). Yağ asidi bileşimleri yağların oksidasyona duyarlılık düzeylerini belirleyen en önemli parametre iken (Shahidi, 1998), yağları oksidasyona karşı koruyan ve doğal olarak yapılarında bulunan antioksidanların etki mekanizmaları her zaman beklentiler doğrultusunda ortaya çıkmamaktadır. Örneğin α - tokoferolün düşük derişimlerde daha etkili antioksidatif etki göstermesi ancak yüksek derişimlerde prooksidatif etkiye sahip olabileceği, düşük derişimlerde α - tokoferolün, yüksek derişimlerde ise γ - tokoferolün daha etkili bir antioksidan olması (Fuster ve ark. 1998), tokoferollerin hidroperoksit derişiminin belli bir düzeye ulaştıktan sonra daha aktif olabilecekleri (Blekas ve ark., 1995), ağır metallerin her zaman oksidasyonu teşvik edici etki göstermemeleri (Rossell, 1998), AP'ın belli derişimlerde daha etkili olabileceği (Beddow ve ark., 2001), koşullara bağlı olarak bazen ikincil oksidasyon ürünlerinin, birincil oksidasyon ürünlerinin belli bir derişime ulaştıktan sonra oluşmaya başlamaları ve bazen oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin eş zamanlı oluşmaları (Guillen ve Cabo, 2002) ve bütün bu saptamaların farklı yağlarda farklı şekillerde ortaya çıkabilecekleri, yağların oksidasyon mekanizmalarının tek bir model ile açıklanamayacağını göstermektedir (Adhvaryu ve ark., 2000). Bu çalışmanın kapsamında incelenen yağların da değişik etmenlere karşı gösterdikleri tepkiler farklı şekillerde tecelli etmektedir. Araştırmada farklı yağların peroksit değeri, MAD, hegzanal ve ÇDOYM gibi parametrelerine depolama sıcaklığı, depolama süresi, farklı Fe^{+2} , Cu^{+2} ve AP derişimlerinin yol açtığı değişiklikler değerlendirilmiştir.

Özellikle düşük sıcaklıklarda tutulan yağlarda oksidasyon düzeyini belirleyen en önemli parametre olan peroksit değeri ele alındığında, çalışma

kapsamında kullanılan bütün yağlarda depolama sıcaklığı ve süresinin peroksit değeri üzerindeki etkisi önemli bulunmuştur. AP varlığında ayçiçek yağı hariç diğer yağlarda peroksit değerinin daha düşük seviyelerde olduğu gözlenirken, bütün yağlarda sıcaklık-süre interaksyonunun peroksit değeri oluşumundaki etkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, yağ örneklerinin çoğunda sıcaklık-AP ve süre-AP interaksyonlarının da peroksit değeri düzeylerini düşürücü yönde etkisinin önemli olduğu saptanmıştır. Fe^{2+} içeren ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağı örneklerinde en yüksek peroksit değerleri sırasıyla, 181.21, 167.88, 193.40, 143.70 meqO₂/kg olarak saptanırken, Cu^{2+} içeren ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağı örneklerinde en yüksek peroksit değerleri sırasıyla, 192.65, 176.99, 171.09, 150.14 meqO₂/kg olarak tespit edilmiştir. Cu^{2+} varlığı, Fe^{2+} ile karşılaştırıldığında, peroksit değerini daha fazla arttırmakta ve yağların oksidatif stabilitesini daha fazla düşürmektedir. Leonardis ve Macciola (2002), demir ve bakırın zeytin yağının oksidasyonu üzerindeki katalitik etkisini araştırdıkları çalışmalarında, bakırın demirden daha aktif olduğunu saptamışlardır. ÇDOYM oranı yüksek olan ayçiçek yağı ve soya yağı örneklerinde peroksit değerinde daha yüksek düzeyde artış tespit edilmiştir. 70 °C de 20 gün süreyle tutulan Fe^{2+} içeren yağ örneklerindeki peroksit değerleri; soya yağı> ayçiçek yağı> fındık yağı> zeytin yağı şeklinde, Cu^{2+} içeren yağ örneklerinde ise peroksit değerleri, ayçiçek yağı>fındık yağı>soya yağı>zeytin yağı şeklinde tespit edilmiştir.

Söz konusu faktörlerin çalışma kapsamına alınan yağların MAD değerleri üzerine etkileri ele alındığında, sıcaklık ve sürenin, Cu^{+2} içeren ayçiçek yağı ve Fe^{+2} içeren soya yağının dışındaki örneklerde MAD içeriğini önemli düzeyde artırıcı yönde etkiledikleri tespit edilmiştir. Cu^{+2} derişiminin ayçiçek ve soya yağlarının MAD değerini artırıcı yönde etkiledikleri saptanırken, zeytin yağı örneklerinde Fe^{+2} ve Cu^{+2} varlığında MAD değeri düşüş göstermiştir. Fe^{+2} ve Cu^{+2} içeren ayçiçek yağında AP varlığının MAD'ı artırıcı yönde etkisi önemli bulunurken, Cu^{+2} içeren soya yağında MAD değerini azaltıcı etkisi tespit edilmiştir. Depolama sıcaklığı ve AP derişiminin, Fe^{2+} içeren ayçiçek yağlarında MAD değerini artırıcı yönde etkilediği tespit edilmiştir. Cu^{2+} içeren ayçiçek

yağında AP ve metal iyonu derişimleri MAD değerini arttırmaktadır. Fındık yağında depolama sıcaklığı ve depolama süresi arttıkça MAD değeri de artmaktadır. Fe^{2+} ve Cu^{2+} varlığı MAD değerini arttırırken, AP'yi düşürmektedir. Ancak Fe^{2+} ve Cu^{2+} 'ın 0.3 ppm ve AP'nın ise 400 ppm seviyelerine kadar olan derişimlerinin etkileri istatistikî olarak önemli bulunmamıştır ($P>0.05$). Soya yağında depolama süresi ve depolama sıcaklığı arttıkça MAD değeri de artmıştır. Cu^{2+} 'ın varlığı MAD değerini arttırırken, Fe^{2+} derişiminin etkisi önemli bulunmamıştır. Cu^{2+} içeren soya yağlarında AP varlığında MAD değerinde artış saptanmıştır. Zeytin yağı örneklerinde depolama sıcaklığı ve süresi MAD değerini arttırırken, Fe^{2+} ve Cu^{2+} varlığının MAD değerini artırıcı etkisi tespit edilmemiştir. AP'in ise önemli etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Hegzanal derişimindeki değişiklikler incelendiğinde sıcaklık ve sürenin hegzanal derişimini bütün örneklerde artırıcı etkisi tespit edilirken, Fe^{+2} ve Cu^{+2} 'in sadece ayçiçek yağında hegzanal miktarını artırıcı etkisi önemli bulunmuştur. Diğer taraftan, AP'in zeytin yağı dışında diğer yağların hegzanal miktarını artırıcı yönde önemli etkide bulunduğu tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında incelenen ÇDOYM içeriklerinde meydana gelen değişiklikler irdelendiğinde yağların tümünde ÇDOYM oranlarında sıcaklık ve sürenin etkisiyle önemli düzeyde ($P<0.05$) azalma meydana geldiği saptanmıştır. Örneklerin çoğunda AP varlığında ÇDOYM oranında azalma daha düşük düzeyde seyir ederken, fındık yağında ve Fe^{2+} katkılı soya yağında AP'in ÇDOYM oranı üzerindeki olumlu etkisi önemli bulunmuştur ($P<0.05$). Bester ve ark. (2008), hızlandırılmış oksidasyon ortamında zeytin yağının ÇDOYM oranında önemli düzeyde azalma, α - tokoferol içeriğinin ise tamamen tükendiğini saptamışlardır. ÇDOYM oranı gıdaların besinsel kalitesini belirleyen önemli etmenler arasında yer almaktadır (Tapiero ve ark., 2002).

Bütün yağ örneklerinin sıcaklık, süre, Fe^{+2} , Cu^{+2} ve AP derişimlerine karşı gösterdikleri tepkiler (peroksit değeri, MAD, hegzanal ve ÇDOYM) bir arada incelendiğinde (Ek-1, Ek-2, Ek-3 ve Ek-4) kayda değer bulgulara rastlanılmıştır. Farklı yağların peroksit değerleri birbiriyle karşılaştırıldığında (Ek-1) sıcaklık ve

sürenin her dört yağın peroksit değerlerini artırdığını, AP'ın yüksek sıcaklıklarda peroksit değeri artışını daha etkili bir şekilde engellediğini, Fe^{+2} ve Cu^{+2} derişimlerinin bu sıcaklık ve süre normlarında peroksit değeri artışını teşvik etmedikleri tespit edilmiştir. Yağ asidi bileşimlerine bağlı olarak düşük sıcaklıklarda peroksit değerine göre yağların; soya>ayçiçek>findık≥zeytin sırasını izledikleri, yüksek sıcaklıklarda ise bu sıranın; soya≥ayçiçek>findık>zeytin şeklinde değiştiği tespit edilmiştir. Yağ asidi bileşimleri özellikle C18:1 içeriği açısından benzerlik gösteren findık ve zeytin yağlarının düşük sıcaklıklarda birbirine yakın peroksit değerlerine sahip olmaları; ancak yüksek sıcaklıklarda zeytin yağının aynı koşullardaki findık yağından daha düşük peroksit değeri göstermesi sızma zeytin yağının antioksidatif etki gösteren polifenolik bileşenleri içeriklerine bağlanmaktadır (Velasco ve Dobarganes 2002). Findık yağı zeytin yağından daha yüksek tokoferol içeriğine sahip iken, zeytin yağının tokoferoller dışında fenolik bileşenler açısından findık yağından daha zengin olduğu araştırmacılar tarafından saptanmıştır (Agiomyrgianaki ve ark., 2010). Tokoferol içeriği açısından ele alındığında findık yağının daha zengin tokoferol içeriğine bağlı olarak oksidasyona karşı daha dirençli olması beklenirdi. Bu durumun peroksit oluşumu için geçerli olduğu düşünülmektedir. Zeytin yağının içerdiği doğal antioksidanların peroksit oluşumunu engelleyici etki gösterdikleri, ancak oksidasyonun ikincil ürünlerinin oluşumunu engellemede aynı performansı göstermedikleri düşünülmektedir. Soya yağı beklendiği gibi yüksek C18:3 içeriğine bağlı olarak diğer yağlara göre daha yüksek peroksit değerine ulaşmıştır. Bu durum, doymamışlık düzeyinin artması ile birincil oksidasyon ürünlerin oluşumunun arttığını göstermektedir. Oleik, linoleik ve linolenik asidin bağlı oksidasyon hızlarının 1:12:15 olması, bu yağ asitlerinin bulunduğu yağların oksidatif stabiliteleri hakkında fikir sahibi olmamıza belli ölçüde olanak sağlamaktadır (Min ve Boff, 2001). Ancak unutulmamalıdır ki yağ asidi bileşimi ile birlikte ortam sıcaklığı, doğal antioksidanlar, metaller, fosfolipidler, serbest yağ asitleri, mono- ve digliseridler de yağların oksidatif stabilitelerini etkilemektedirler (Smith ve ark., 2007). Dikkat çeken bir diğer nokta ise aynı

sıcaklık-süre-AP derişimi koşullarında birkaç istisna hariç, örneklerin çoğunda Cu^{+2} içeren örneklerin Fe^{+2} içeren örneklerden daha yüksek peroksit değeri düzeyi göstermeleridir. Bu da aynı derişimdeki Cu^{+2} 'in, Fe^{+2} 'den daha yüksek prooksidatif etki gösterdiğini ortaya koymaktadır. Leonardis ve Macchiola (2002), 120 ng/g yağ Cu^{+2} ve 9000 ng/g yağ Fe^{+2} 'in yağların oksidasyonu üzerinde katalitik etkisi olabileceğini ileri sürerken, Rossell (1998), Fe^{+2} ve Cu^{+2} 'in ancak yüksek sıcaklıklarda sırasıyla, 0.1 ve 0.01 mg/kg derişimlerinin üzerinde oldukları takdirde oksidasyonu teşvik edici özellik gösterdiklerini belirtmektedir. Tekli doymamış yağ asitleri oranının yüksek düzeyde olması (findık ve zeytin yağları) düşük sıcaklıklarda yağın oksidasyona karşı direncini artırırken, yüksek sıcaklıklarda aynı direnci sağlamadığı verilerden anlaşılmaktadır. En düşük ÇDOYM içeriğine sahip findık yağının peroksit değeri 70 °C de 20 gün süreyle aynı koşullarda tutulan soya yağının peroksit değerine eşit düzeye ulaştığı tespit edilmiştir. Halbuki toplam C18:2 ve C18:3 içeriği findık yağının 4.3 katı olan soya yağının daha düşük oksidatif stabiliteye sahip olması, başka bir deyimle findık yağından çok daha yüksek bir peroksit değerine sahip olması beklenirdi. Bu durum, soya yağının yüksek antioksidan içeriğine bağlanmaktadır (Çizelge 4.2). Diğer bir ifade ile yağların oksidatif stabilitesi yüksek sıcaklıklarda yağ asidi bileşiminden çok antioksidan içeriğine bağlı olduğu ifade edilebilir. Ancak göz önünde bulundurulması gereken bir diğer nokta tokoferol fraksiyonlarının antioksidatif etkinliklerinin birbirinden farklı olmasıdır. Tokoferollerin antioksidatif etkinlikleri $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ - sırasını izlediğini ve ÇDOYM'nin oksidasyona karşı korunmasında γ -tokoferolün α -tokoferolden 1.4 kat daha etkin olduğu araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (Hamam ve Shahidi, 2006). Bu durum, yağların oksidasyona karşı stabilitelerinin değerlendirilmesinde içerdikleri tokoferollerin niteliği ile beraber niceliğinin de önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Yağların aynı deney noktalarındaki MAD içeriklerinin verildiği Çizelge Ek 2'deki veriler, taze örnekler arasında en yüksek MAD içeriğinin ayçiçek yağında tespit edildiğini gösterirken, en yüksek MAD içeriği 20 gün süreyle 70 °C

de 0.3 ppm (Fe^{2+} ve Cu^{2+}) varlığında 400 ppm AP içeren soya yağında tespit edilmiştir. Bu koşullarda tutulan örneklerde soya yağını sırasıyla, zeytin, ayçiçek ve fındık yağları izlemektedir. Soya yağının yüksek MAD içeriği, zengin C18:3 içeriğine bağlanırken, düşük ÇDOYM içeriğine rağmen yüksek MAD oluşumu gösteren zeytin yağının bu beklenmeyen durumu prooksidatif etkiye sahip pigment içeriğine veya içerdiği antioksidatif etkiye sahip bileşenlerinin MAD'ın oluşumunu engellememesine bağlanmaktadır.

Çalışma kapsamına alınan yağların deney noktalarındaki hegzanal içeriklerinin topluca verildiği Çizelge Ek 3 incelendiğinde, zeytin yağının hem taze hem de oksidasyona uğramış gruplar arasında en yüksek hegzanal içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum zeytin yağının antioksidan içeriğinin hegzanal oluşumunu engelleyemediğini veya zeytin yağında yüksek düzeyde bulunan pigmentlerin hegzanal oluşumunu teşvik edici etki yarattıkları kanısını uyandırmaktadır. Hâlbuki ÇDOYM içeriği düşük, C18:1 oranı yüksek olan zeytin yağının bu denli yüksek hegzanal içeriğine sahip olması beklenmiyordu. Çizelge Ek 3'deki verilerde dikkat çeken bir diğer nokta yüksek sıcaklıkta (70 °C) 20 gün süreyle tutulan ve 0.3 ppm bakır ve demir içeren örneklerin tümünde, bu iyonları içermeyen ve aynı koşullarda tutulan örneklerden daha yüksek hegzanal içeriğine sahip olmalarıdır. Buna göre, bakır ve demir varlığında 70 °C'lik ortam sıcaklığının hegzanal oluşumunu teşvik ettiği ifade edilebilir. Bu çizelgedeki bir diğer nokta aynı koşullarda tutulan ve AP içeren örneklerin AP içermeyenlerden daha yüksek hegzanal içeriğine sahip olmalarıdır. Bu durum AP varlığının hegzanal oluşumunu engelleyemediği, hatta teşvik ettiği kanısını uyandırmaktadır. Benzer bir durum 30 °C de 20 gün süreyle bekletilen ayçiçek, fındık ve soya yağlarında da görülmektedir. AP'ın antioksidatif etki mekanizması tam olarak bilinmemekle beraber, Coppen (1994), AP'ın peroksitlerin oluşumunu katalize eden ağır metalleri ortamdan uzaklaştıracak etkiye sahip olduğunu ileri sürerken, Kochhar ve Rossell (1990), AP'ın oksijeni tutarak antioksidatif etki gösterdiğini ileri sürmektedirler. Bu durumda, oksidasyonun ilk evrelerinde AP metalleri ve/veya oksijeni kısmen bağlayarak belli ölçüde peroksitlerin oluşumunu

engellediğini ancak oksidasyonun ileriki evrelerinde oksidasyonun ikincil ürünlerinin oluşumunda etkisiz kaldığı olasılığını ortaya koymaktadır.

Çalışma kapsamına alınan yağların deney noktalarındaki ÇDOYM oranlarının bir arada sunulduğu Çizelge Ek 4'deki veriler incelendiğinde, ayçiçek ve soya yağlarının yüksek oranda (sırasıyla, ~%62.9 ve %64.5), fındık ve zeytin yağlarının ise düşük düzeyde ÇDOYM (sırasıyla, ~%14.1 ve %11.9) içeriğine sahip oldukları görülmektedir. 20 gün süreyle 70 °C'ye maruz bırakılan yağlarda özellikle soya yağındaki ÇDOYM oranındaki önemli düşüş dikkat çekmektedir. Bu durum soya yağının yüksek C18:3 içeriğine bağlanmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi doymamışlık düzeyinin artması ile yağ asitlerinin oksidasyona karşı duyarlılıkları artmaktadır.

Bulgular peroksit değerleri açısından ele alındığında; 30 °C de tutulan örneklerde soya>ayçiçek>zeytin≥fındık (0., 10.ve 20. günlerde aynı ilişki söz konusudur) şeklinde bir sıralama söz konusu iken, 50 °C de tutulanlarda soya~ayçiçek>fındık~zeytin, 70 °C de tutulanlarda ise, soya~ayçiçek>fındık>zeytin şeklinde bir sıralama söz konusudur.

MAD içeriği açısından değerlendirildiğinde; 30 °C de tutulan örneklerde 0. günde ayçiçek>soya>zeytin≥fındık, 10. ve 20. günlerde soya>ayçiçek>zeytin>fındık, 50 °C de tutulanlarda, 20. günde soya>ayçiçek>zeytin>fındık, 70 °C de 20 gün süreyle tutulanlarda ise, soya>zeytin>ayçiçek>fındık sıralaması tespit edilmiştir.

Hegzanal açısından irdelendiğinde ise, 30 °C de tutulanlarda 0. günde zeytin>soya>fındık>ayçiçek, 10. ve 20. günlerde zeytin>zoya>fındık~ayçiçek şeklinde bir sıralama gözlemlenmiştir. 50 °C ve 70 °C de 20 gün süreyle tutulan örneklerde ise sırasıyla zeytin>ayçiçek>fındık>soya ve zeytin>fındık>soya~ayçiçek sıralamaları tespit edilmiştir.

Yağların aynı zamanda peroksit, MAD ve hegzanal içerikleri arasındaki ilişki irdelendiğinde, 30 °C de tutulan ayçiçek yağında, peroksit değerinde depolama süresi boyunca sürekli artış saptanırken, MAD içeriğinde azalma tespit edilmiştir. Hegzanal içeriği ise 10. güne kadar artış daha sonra azalma eğilimi

göstermiştir. 50 °C de tutulan ayçiçeği yağı örneklerinde ise, peroksit ve hegzanal içeriğinde sürekli artış, MAD içeriğinde ise 10. güne kadar azalma daha sonra artış meydana gelmiştir. 70 °C de bekletilen örneklerde, peroksit değerinde sürekli artış, Cu^{2+} katkılı olanların MAD içeriğinde sürekli azalma, Fe^{2+} katkılı olanlarda ise 10. günden sonra artış tespit edilmiştir. Cu^{2+} katkılı olanların hegzanal içeriğinde ilk aşamada artış daha sonra azalma saptanırken, Fe^{2+} katkılı olanlarda sürekli artış kaydedilmiştir. Fındık yağında, tüm sıcaklıklarda, depolama süresi boyunca peroksit değeri, MAD ve hegzanal içerikleri, örneklerin çoğunda sürekli artış gösterirken, sadece 70 °C de tutulan örneklerin hegzanal içerikleri 10. güne kadar artış daha sonra azalma eğilimi göstermiştir. Soya yağı açısından incelendiğinde, 30 °C de tutulan soya yağında depolama süresi boyunca peroksit ve MAD oluşumu paralel bir şekilde gerçekleşirken, hegzanal içeriği 10. güne kadar artış daha sonra azalma eğilimi göstermiştir. 50 ve 70 C’lerde ise, peroksit, MAD ve hegzanal oluşumu depolama süresi boyunca artış göstermiştir. 30 °C de tutulan zeytin yağı örneklerinde peroksit ve hegzanal içeriğinde sürekli artış saptanırken, MAD içeriği 10. güne kadar artış daha sonra azalma eğilimi göstermiştir. 50 ve 70 °C’lerde bekletilen örneklerde ise, peroksit, MAD ve hegzanal içeriklerinde depolama boyunca artış kaydedilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların topluca değerlendirilmesinde aşağıdaki konular ön plana çıkmaktadır.

- ❖ Sıcaklık ve süre yağların birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşmasını etkileyen en önemli dış etmenlerdir.
- ❖ Yağ asidi bileşimleri ve doğal antioksidan içerikleri yağların oksidatif stabilitelerini belirleyen en önemli iç etmenlerdir.
- ❖ Yağların toplam tokoferol içeriklerine bakılarak oksidatif stabiliteleri hakkında tahminde bulunmak yanılgıya yol açabilirken, oksidatif stabilite değerlendirmelerinde tokoferol fraksiyonlarının niteliği ile birlikte niceliği de dikkate alınmalıdır.
- ❖ Fındık ve zeytin yağları gibi düşük ÇDOYM içeriğine sahip yağların beklenenin aksine yüksek oksidatif stabiliteye sahip olmadıkları tespit

edilmiştir. Hegzanal değerinde en yüksek artışın fındık ve zeytin yağlarında meydana geldiği saptanmıştır..

- ❖ Bu çalışmada uygulanan sıcaklık ve süre normlarında Fe^{2+} ve Cu^{2+} derişiminin (0.15 ve 0.3 ppm) yağların oksidatif stabiliteleri üzerinde önemli etkilerinin olmadığı ifade edilebilir.
- ❖ Genel olarak 0.15 ve 0.30 ppm Cu^{2+} içeren yağ örneklerinin çoğunda peroksit ve hegzanal içerikleri Fe^{2+} katkılı olanlardan daha yüksek düzeyde olduğu saptanırken, buna karşın MAD içeriği dikkate alındığında yağ çeşidine ve ortam sıcaklığına bağlı olarak durum değişmektedir.
- ❖ AP'nin peroksitlerin oluşumunu etkili bir şekilde engellediği, ancak MAD ve hegzanal oluşumu üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir.
- ❖ Yağların oksidatif stabiliteleri değerlendirildiğinde ısıtım işlem uygulanmadığı durumlarda bile sadece peroksit değerine bakılarak değerlendirme yapılması yanılgıya yol açabilmektedir. Oksidatif stabilite belirleme çalışmalarında yağların birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri birlikte değerlendirilmelidir.
- ❖ Çalışmanın sonuçları, örnek ve analiz sayısının azalmasına rağmen yanıt yüzey yönteminin uygulanması ile istatistiksel olarak kabul edilebilir sonuçların elde edilmesi ve birçok faktörün bağımlı değişken üzerindeki etkilerinin bir arada değerlendirmesine olanak sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- Abdalla, A. E., Roozen, J. P., 1999. Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. *Food Chemistry*, **64**: 323-329.
- Adhvaryu, A., Erhan, S.Z., Liu, Z.S., Perez, J.M., 2000. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, **364**: 87-97.
- Agiomyrgianaki, A., Petrakis, P. V., Dias, P., 2010. Detection of refined olive oil adulteration with refined hazelnut oil by employing NMR spectroscopy and multivariate statistical analysis. *Talanta*, **80**: 2165-2171.
- Al-Neshawy, A. A., Al-Aid, S. M., 2000. Improving the quality and oxidative stability of vegetable oil shortening using fermented dairy products and wheat gluten. *Food Chemistry*, **71**: 57-60.
- Andrikopoulus, N. K., Kalogeropoulus, N., Falirea, A., Barbagianni, M. N., 2002. Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science and Tecnology*, **37** (2):177-190.
- Angerosa, F., Di Giacinto, L., 1993. Oxydation des huiles d'olive vierges per le metaux: manganese et nickel. *Note I. Rev. Fr. Corps Gras*, **40**: 41-48.
- Anonymous, 1983. American Oil Chemists Society Official Methods cd-12-57, *American Oil Chemists Society*. Champaign, IL.
- AOAC., 1990. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. AOAC. Washington. DC.
- Antoun, N., Tsimidou, M., 1997. Gourmet olive oils: stability and consumer acceptability studies. *Food Research International*, **30** (2): 131-136.
- Arato, S., Ito, H., Miyashita, K., Hayakawa, K., Itabashi, Y., 2009. A Facile method for the detection of aldehydes in oxidized lipids using solid-phase

- microextraction fiber and gas chromatograph equipped with a septum-free injector. *Journal of Oleo Science*, **58**: 17-22.
- Baldwin, A. R., 1986. World conference on emerging technologies in the fats and oils industry. *American Oil Chemists Society*, **414**: 53-54.
- Başoğlu, F., 2006. *Yemeklik Yağ Teknolojileri*. 1. Basım. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara. 349.
- Basturk, A., Javidipour, I., Boyacı, I. H., 2007. Oxidative stability of natural and chemically interesterified cottonseed, palm and soybean oils. *Journal of Food Lipids*, **14**: 170-188.
- Battista, T. D., Cicheli, A., Solinas, M., Angerosa, F., 1993. L'analisi statistica multivariate applicata alla determinazione dei metalli in oli vergini di olive estratti con diversi sistemi. *Riv. It. Sost. Grasse*, **70**: 541-548.
- Beddow, C. G., Jagait, C., Kelly, M. J., 2001. Effect of ascorbyl palmitate on the preservation of α -tocopherol in sunflower oil, alone and with herbs and spices. *Food Chemistry*, **73**: 255-261.
- Bester, E., Butinar B., Bucar-Miklavcic, M., Golob, T., 2008. Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chemistry*, **108**: 446-454.
- Blekas, G., Tsimdou, M., Boskou, D., 1995. Contribution of α -tocopherol to olive oil stability. *Food Chemistry*, **52**: 289-294.
- Boadi, W. Y., Iyere, P. A., Adunyah, S. E., 2003. Effect of quercetin and genistein on copper- and iron-induced lipid peroxidation in methyl linolenate. *Journal of Applied Toxicology*, **23**: 363-369.
- Bozan, B., Temelli, F., 2008. Chemical composition and oxidative stability of flax, safflower and poppy seed and seed oils. *Bioresource Technology*, **99**: 6354-6359.
- Choe, E., Min, D. B., 2006. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **5**: 169-186.
- Chu, Y. H., Kung Y. L., 1998. A Study on vegetable oil blends. *Food Chemistry*, **62** (2): 191-195.

- Cillard, J., Cillard, P., Cormier, M., 1980. Effect of experimental factors on the prooxidant behaviour of α -tocopherol. *Journal of American Oil Chemists Society*, **57**: 255-261.
- Colakoglu, A. S., 2007. Oxidation kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron. *Food Chemistry*, **101**: 724-728
- Coppen, P., 1994. The use of antioxidants. *Rancidity in Foods* (Editors: J.C. Allen, Hamilton R.J.) 3rd. Ed., Blackie Academic Press, London. 84-103.
- Coppin, E. A., Pike, O. A., 2001. Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, **78**:13-18.
- Cross, C. K., 1970. Oil stability: A DSC alternative for the active oxygen method. *Journal of American Oil Chemists Society*, **47**: 229-230.
- Esterbauer, H., Schaur, R. J., Zollner, H., 1991. Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical Biology & Medicine*, **11**: 81-128.
- Fechner, J., 2005. Bioactive glasses as a potential new class of anti-oxidative ingredients for personal care products. *International Journal of Applied Science*, **131** (4): 1-5.
- Field, J. A., Nickerson, G., James, D. D., Heider, C., 1996. Determination of essential oils in hops by headspace solid-phase microextraction. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **44**: 1768-1772.
- Fomuso, L. B., Corredig, M., Akoh, C. C., 2002. Metal-catalyzed oxidation of structured lipid model emulsion. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **50**: 7114-7119.
- Frankel, E. N., 1998. *Lipid Oxidation*. The Oily Press, Dundee, UK. 486.
- Fujioka, K., Shibamoto, T., 2005. Improved malonaldehyde assay using headspace solid-phase microextraction and its application to the measurement of the antioxidant activity of phytochemicals. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, **53**: 4708-4713.

- Fuster, M., Lampi, A., Hopia, A., Kamal-Eldin, A., 1998. Effects of α - and γ -tocopherols on the autooxidation of purified sunflower triacylglycerols. ***Lipids*, 33**: 715-722.
- Guillen, M. D., Cabo, N., 2002. Analytical, Nutrition and Clinical Methods Section, Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. ***Food Chemistry*, 77**: 503-510.
- Haiyan, E., Bedgood, D. R., Bishop, G. A., Prenzler, P. D., Robards, K., 2007. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. ***Food Chemistry*, 100**: 1544-1551.
- Hamam, F., Shahidi, F., 2006. Acidolysis reaction lead to esterification of endogenous tocopherols and compromised oxidative stability of modified oils. ***Journal of Agricultural Food Chemistry*, 54**: 7319-7323.
- Hamilton, R. J., 1994. Chemistry of rancidity in foods, ***Rancidity in Food***. 3rd Ed. (Editors: J.C. Allen, Hamiltorn, R.J.). London. Blackie Academic & Professional. 1-21.
- Hras, A. R., Hadolin, M., Knez, Z., Bauman, D., 2000. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tokoferol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. ***Food Chemistry*, 71**: 229-233.
- Isbell, T. A., Abott, T. P., Carlson, K. D., 1999. Oxidative stability index of vegetable oils in binary mixtures with meadowfoam oil. ***Industrial Crops and Products*, 9**: 115-123.
- Javidipour, I., Qian, M. C., 2008. Volatile component change in whey protein concentrate during storage investigated by headspace soild-phase microextraction gas chromatography. ***Dairy Science and Technology*, 88**: 95-104.
- Jelen, H. H., Wlazly, K., Wasowicz, E., Kaminsky, E., 1998. Solid-phase microextraction for the analysis of some alcohols and esters in beer:

- comparison with static headspace method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**: 1469-1473.
- Jimenez, A., Aguilera, M. P., Beltran, G., Uceda, M., 2006. Application of solid-phase microextraction to virgin olive oil quality control. *Journal of Chromatography A*, **1121**: 140-144.
- Jung, M. Y., Bock, J. Y., Back, S. O., Lee, T. K., Kim, J. H., 1997. Pyrazine contents and oxidative stabilities of roasted soybean oils. *Food Chemistry*, **60** (1): 95-102.
- Kaijser, A., Dutta, P., Geoffrey, S., 2000. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand, *Food Chemistry*, **71**:67-70.
- Kamal-Eldin, A., Appelqvist, L. A., 1996. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, **31**: 671-701.
- Karabulut, I., Topcu, A., Yorulmaz, A., Tekin, A., Ozay, D. S., 2005. Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **107**: 476-480.
- Kaya, S., 2008. *Fındık ve Zeytin Yağlarının Oksidatif Stabilitelerinin Belirlenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). YYÜ, Fen Bilimleri Ensitütüsü, Van.
- Kayahan, M., 2003. *Yağ Kimyası*, ODTÜ Yayıncılık, 220.
- Kimoto, H., Endo, Y., Fujimoto, K., 1994, Influence of interesterification on the oxidative stability of marine oil triacylglycerols. *Journal of American Oil Chemists Society*, **71** (5): 469-473.
- Kochhar, S. P., Rossell, J. B., 1990. Detection, Estimation and Evaluation of Antioxidants in Food Systems, *Food Antioxidants* (Editor: B.J.F. Hudson) Elsevier, New York. 19-64.
- Kubow, S., 1993. Lipid oxidation products in food and artherogenesis. *Nutrition Reviews*, **51** (2):33-40.
- Lee, Y. C., Oh, S. W., Chang, J., Kim, I. H., 2004. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from from safflower seed roasted with diferent temperatures. *Food Chemistry*, **84**: 1-6.

- Lee, Y. B., Laye, I., Kim, Y. D., Morr, C. V., 1996. Formation of volatile compounds in whey protein concentrate during elevated temperature storage as a function of water activity. *International Dairy Technology*, **6**: 485-496.
- Leonardis, A., D., Macciola, V., 2002. Catalytic effect of the Cu(II)- and Fe(III)-cyclohexanebutyrates on olive oil oxidation measured by Rancimat. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104**: 156-160.
- Liang, C., Schwarzer, K., 1998. Comparison of four accelerated stability methods for lard and tallow with and without antioxidants. *Journal of American Oil Chemists Society*, **75** (10): 1441-1443.
- Love, J., 1985. Factors Effecting Lipid Oxidation-Metal Catalysts and Chelators, *Flavor Chemistry of Fats and Oils*. (Editor: D.M. Min, T.H. Smouse). AOCS Press, Illinois. 61-78.
- Mao, J., Zhang, H., Luo, J., Li, L., Zhao, R., Zhang, R., Liu, G., 2006. New method for HPLC separation and fluorescence detection of malonaldehyde in normal human plasma. *Journal of Chromatography B*, **832**: 103-108.
- Melvin, E. H., Hawley, J. E., 1951. Spectrochemical determination of iron and copper in commercial oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **28** (8): 346-347.
- Min, D.B. Boff, J.F. 2001 Lipid Oxidtion of Edible oils, *Food Lipids* (Editors: C. Akoh, D.B. Min). Marcel Dekker, New York. 335-363.
- Morin, R. J, Hu, P., Peng, S. K, Sevanian, A., 1991. Cholesterol oxides and carcinogenesis. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, **5**: 219-225.
- Nas, S., Gökalp, H. Y., Ünsal, M., 2001, *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Mühendislik Fakültesi Matbaası, Denizli. 301-304.
- Niki, E., Noguchi, N., Tsuchihashi, H., Gotoh, N., 1995. Interaction among vitamin C, vitamin E and β -carotene. *American Journal of Clinical Nutrition*, **62**: 1322-1326.
- Paul, S., Mittal, G. S., 1997. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **37**: 635-662.

- Padley, F.B., Gunstone, F. D., Harwood, J.L., 1995. The Lipid Hand Book, Chap.3. ***Occurrence and Charecteristics of Oils and Fats***, (Editors: F.D.,Gunstone, J.L., Harwood, F.B., Padley, Chapman & Hall, London. 47-223.
- Pearson, A.M., Gray, J. I., Wolzak, A. M., Horenstain, N. A., 1983. Safety implications of oxidizedlipids in muscle foods. ***Food Technology***, **37**(7):121-129.
- Peng, S. K., Hu, B., Morin, R. J., 1991. Angiototoxicity and athero-genecity of cholesterol oxides. ***Journal of Clinical Laboratory Analysis***, **5**:144-152.
- Perrin, J. L., 1992. Les composes mineurs et les antioxygenes naturels de l'olive et de son huile. ***Rev. Fr. Corps Gras***. **39**: 25-32.
- Quiles, J. L., Ramirez-Totosa, M. C., Gomez, J. A., Mataix, J., 2002. Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacit, measuring by ESR, of virgin olive, olive and sunflower olivs after frying. ***Food Chemistry***, **76** (4): 461-468.
- Rossell, J. B, 1998. Industrial frying process. ***Grasas Aceites***, **49**: 282-295.
- Rossell, J. B., 1986. Classical Analysis of Oils and Fats, ***Analysis of Oils and Fats*** (Editors: R.J. Hamilton, J.B. Rossell). Elsevier Applied Science Publishers, New York. 1-90.
- Rudnik, E., Szczucinska, A., Gwardiak, H., Szulc, A., Winiarska, A., 2001. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. ***Thermochimica Acta***, **370**:135-140.
- Shahidi, F., 1998. Indicators for Evaluation of Lipid Oxidation and Off-Flavour Development in Food, ***Development in Food Science, Food Flavours: Formation, Analysis and Packaging Influences*** (Editors: Contis, E.T., Ho, C.T., Mussinan, C.J., Parliment, T.H., Shahidi, F., Spanier, A.M.), The George Charalambous Symposium, Elsevier, Netherlands. 55-68.
- Shahidi, F., Wanasundara, U. N., 2002. Methods For Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils, ***Food Lipids-Chemistry, Nutrition, and***

- Biotechnology** (Editors: C.C. Akoh, D.B. Min) 2nd ed, Marcel Dekker, Inc., New York. 465-487.
- Sherwin, E. R., 1978. Oxidation and antioxidant. ***Journal of American Oil Chemical Society***, **55**: 809-814.
- Sherwin, E. R., Lackadoo, B. M., 1970. Studies on antioxidant treatments of crude vegetable oils. ***Journal of American Oil Chemical Society***, **47**: 19–23
- Shibamoto, T., 2006. Analytical methods for trace levels of reactive carbonyl compounds formed in lipid peroxidation systems. ***Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis***, **41**: 12-25.
- Silva, F. A. M., Borges, F., Ferreira, M. A., 2001. Effects of phenolic propyl esters on the oxidative stability of refined sunflower oil. ***Journal of Agriculture and Food Chemistry***, **49**: 3936-3941.
- Smith, S. A., King, R. E., Min, D. B., 2007. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. ***Food Chemistry***, **102**: 1208-1213.
- Stashenko, E. E., Ferreira, M. C., Sequeda, L. G., Martinez, J. R., Wong, J. W., 1997. Comparison of extraction methods and detection systems in the gas chromatographic analysis of volatile carbonyl compounds. ***Journal of Chromatography A***, **779**: 360-369.
- Surai, P. F., Speake, B. K., 1998. Distribution of carotenoids from the yolk to the tissues of the chick embryo. ***The Journal of Nutritional Biochemistry***, **9**: 645-651.
- Tan, C. P., Che Man, Y. B., Selamat, J., Yusoff, M. S. A., 2002. Comparative study of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index method. ***Food Chemistry***, **76**: 385-389.
- Tapiero, H., Nguyen Ba, G., Couvreur, P., Tew, K.D., 2002. Polyunsaturated fatty acids (PUFA) and eicosanoids in human health and pathologies, ***Biomedecine & Pharmacotherapy***, **56**(5): 215-222

- Thomsen, M. K., Jacobsen, C., Skibsted, L., 2000. Initiation mechanisms of oxidation in fish oil enriched mayonnaise. *European Food Research and Technology*, **211**: 381-386.
- Tüfenk, R., 2008. *İnteresterifiye Edilmiş Pamuk ve Zeytin Yağlarının Hızlandırılmış Oksidasyon Ortamındaki Tokoferol ve Karoten İçerikleri ve Oksidatif Stabilitelerinin Belirlenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Velasco, J., Dobarganes, C., 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104**: 661-676.
- Wanasundara, U. N., Shahidi, F., 1994. Stabilization of canola oil with flavonoids. *Food Chemistry*, **50**: 393–396 .
- Weinreich, B., 1998. Frischeschutz mit “weisser Weste”. *Die Zeitschrift für die Lebensmittelwirtschaft*, **49**: 24-26.
- Yanishliwa, N. V., Marinova, E. M., 2001. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **103**: 752-767.
- Yanishlieva-Maslarova, N. V., 2001. Inhibiting Oxidation. *Antioxidants in Food: Practical Applications* (Editors: J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon). Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK. 22-70.
- Yung, M. Y., Min, D. B., 1990. Effects of α -, γ - and δ -tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *Journal of Food Science*, **55**: 1464-1465.
- Zhang, Z., Yang, M. J., Pawliszyn, J., 1994. Solid phase microextraction: A solvent free alternative for sample preparation. *Analytical Chemistry*, **66**: 844-853.

EKLER

Ek 1. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağları için deney noktalarında saptanan peroksit değerleri (meq O₂/kg)

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Süre (Gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	AY (Fe ²⁺)	AY (Cu ²⁺)	FY (Fe ²⁺)	FY (Cu ²⁺)	SY (Fe ²⁺)	SY (Cu ²⁺)	ZY (Fe ²⁺)	ZY (Cu ²⁺)
1	50	20	0.15	200	90.25	99.37	40.32	45.34	95.97	101.58	70.10	75.78
2	30	10	0.15	200	13.76	10.18	12.36	13.17	23.18	23.78	10.85	12.07
3	50	10	0	200	47.96	41.90	18.74	19.40	53.92	44.04	13.14	15.60
4	50	0	0.15	200	12.54	12.50	4.44	4.44	24.70	24.70	4.82	4.82
5	50	10	0.15	400	48.45	42.33	16.22	17.91	46.39	38.83	12.87	13.68
6	50	10	0.3	200	50.81	51.56	24.91	26.05	42.82	40.73	19.51	20.60
7	70	10	0.15	200	97.95	112.36	36.53	41.46	99.87	106.98	38.25	40.29
8	50	10	0.15	0	46.25	44.48	24.41	28.53	59.35	68.94	23.76	20.52
9	50	10	0.15	200	49.35	43.73	18.59	19.38	46.87	46.38	17.78	23.51
10	50	10	0.15	200	45.63	50.63	23.11	24.16	53.97	37.12	12.71	17.78
11	30	0	0	0	12.32	12.43	4.13	4.21	24.36	24.19	4.28	4.58
12	70	20	0	400	152.50	156.90	89.59	93.51	120.54	133.28	73.43	86.75
13	70	0	0	0	11.93	12.37	4.33	4.11	23.83	23.71	4.67	4.51
14	30	20	0	0	19.15	22.12	11.69	16.91	29.50	35.20	18.16	19.88
15	30	20	0.3	400	20.21	32.76	17.65	18.33	29.44	34.77	10.44	12.37
16	70	20	0.3	0	181.21	192.65	167.88	176.99	193.40	171.09	143.70	150.14
17	30	0	0	400	12.35	11.97	4.05	4.12	23.58	23.32	4.22	4.46
18	30	20	0	400	17.38	27.59	14.69	15.38	24.54	30.08	13.05	14.21
19	50	10	0.15	200	39.72	46.92	13.56	14.38	40.43	49.89	22.20	29.93
20	50	10	0.15	200	52.64	52.38	26.54	28.65	44.08	51.73	11.73	19.41
21	70	20	0	0	168.30	189.11	150.88	163.63	178.50	168.40	132.63	138.41
22	70	0	0.3	400	12.65	13.02	4.57	4.44	22.03	23.70	4.72	4.67
23	30	20	0.3	0	23.01	28.73	15.39	22.63	33.40	38.89	22.15	25.54
24	50	10	0.15	200	48.01	56.67	11.65	15.38	39.73	48.35	23.51	28.97
25	70	0	0	400	12.37	12.27	4.25	4.10	21.14	22.63	4.58	4.45
26	30	0	0.3	400	12.83	12.04	4.35	4.39	24.07	23.63	4.35	4.59
27	70	0	0.3	0	12.05	12.46	4.71	4.54	24.52	24.32	4.74	4.78
28	50	10	0.15	200	43.89	45.55	19.23	23.01	52.74	39.93	15.33	20.79
29	70	20	0.3	400	161.41	168.56	103.85	107.00	131.44	144.97	84.41	98.97
30	30	0	0.3	0	13.01	12.81	4.33	4.43	24.84	24.80	4.43	4.67

Kısaltmalar: AP, askorbil palmitat; AY, ayçiçek yağı; FY, fındık yağı; SY, soya yağı; ZY, zeytin yağı.

Ek 2. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağları için deney noktalarında saptanan malonaldehit değerleri (mg/kg)

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Süre (Gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	AY (Fe ²⁺)	AY (Cu ²⁺)	FY (Fe ²⁺)	FY (Cu ²⁺)	SY (Fe ²⁺)	SY (Cu ²⁺)	ZY (Fe ²⁺)	ZY (Cu ²⁺)
1	50	10	0,15	200	1,2432	1,3188	0,5672	0,5260	6,7046	4,8284	0,9782	1,2569
2	30	20	0,3	400	1,3852	1,8232	0,5324	0,4779	5,8133	6,7170	0,9654	0,9016
3	50	10	0,15	200	1,0511	1,1373	0,4919	0,5612	7,3090	4,7093	0,6034	1,0762
4	30	20	0,3	0	0,9395	1,396	0,5424	0,6041	4,8695	8,1730	0,8865	0,8006
5	70	20	0	400	1,9293	1,3711	0,8584	1,3756	5,6536	7,5590	4,7217	5,5232
6	50	10	0,15	200	1,4003	1,4911	0,5070	0,5193	6,1837	3,9641	1,2528	0,9575
7	30	0	0,3	400	1,4328	1,4263	0,5019	0,5109	0,8003	0,7892	0,5892	0,5742
8	30	0	0	0	1,4261	1,4117	0,5067	0,5136	0,7809	0,7795	0,5763	0,5832
9	70	0	0	400	1,4358	1,4261	0,5117	0,5172	0,7849	0,7891	0,5636	0,5829
10	70	20	0,3	0	1,3642	1,3004	0,9576	1,9180	5,6468	9,1930	3,3621	4,3537
11	70	0	0,3	400	1,4252	1,4308	0,5376	0,5256	0,7997	0,7898	0,5749	0,5718
12	70	0	0,3	0	1,4228	1,4292	0,5241	0,5236	0,7799	0,7965	0,5828	0,5694
13	70	0	0	0	1,4286	1,4200	0,5194	0,5128	0,7658	0,7873	0,5789	0,5784
14	30	20	0	0	0,8805	1,1126	0,5231	0,5475	4,0133	6,4950	1,1002	1,2799
15	30	0	0,3	0	1,4263	1,425	0,5176	0,5197	0,7916	0,7843	0,5832	0,5902
16	30	20	0	400	1,3452	1,5583	0,5140	0,5187	4,1829	5,0390	1,1926	1,1331
17	30	0	0	400	1,4309	1,4229	0,4938	0,5087	0,7865	0,7856	0,5667	0,5615
18	50	10	0,15	200	1,4621	1,3989	0,5118	0,4851	8,0591	5,0035	0,7491	1,4241
19	70	20	0	0	1,2808	1,0399	0,8820	1,7601	4,0147	8,5150	4,6738	6,0028
20	70	20	0,3	400	1,9938	1,613	0,9340	1,5333	8,8680	8,2370	3,3966	4,1219
21	70	10	0,15	200	1,0676	1,0731	0,7648	1,0214	6,0740	4,9460	3,4770	3,9368
22	50	10	0,15	200	1,0298	1,2378	0,5279	0,6099	6,0801	3,9556	1,1211	1,1675
23	50	10	0,3	200	1,2288	1,1773	0,5050	0,5533	8,7773	5,2750	0,3074	0,5750
24	50	20	0,15	200	1,6505	1,6771	0,5194	0,5886	9,0689	8,4376	1,4089	1,7587
25	50	10	0	200	1,2177	1,0372	0,5494	0,5397	7,8979	3,5970	0,6489	0,9995
26	50	10	0,15	0	1,2654	1,3597	0,5490	0,5214	3,0884	4,9140	0,6465	1,0615
27	50	10	0,15	200	1,2128	1,2581	0,5364	0,4303	6,7273	5,3182	0,9250	0,7826
28	50	10	0,15	400	1,5409	1,5745	0,5254	0,5459	3,3794	2,9580	0,9429	1,9478
29	30	10	0,15	200	0,8768	1,1408	0,5186	0,5168	2,2360	2,2760	1,9089	1,8777
30	50	0	0,15	200	1,4260	1,426	0,5140	0,5140	0,7891	0,7891	0,5865	0,5865

Kısaltmalar: AP, askorbil palmitat; AY, ayçiçek yağı; FY, fındık yağı; SY, soya yağı; ZY, zeytin yağı.

Ek 3. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağları için deney noktalarında saptanan hegzanal değerleri

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	AY (Fe ²⁺)	AY (Cu ²⁺)	FY (Fe ²⁺)	FY (Cu ²⁺)	SY (Fe ²⁺)	SY (Cu ²⁺)	ZY (Fe ²⁺)	ZY (Cu ²⁺)
1	30	0	0	0	0.047	0.048	0.096	0.096	0.168	0.168	0.184	0.184
2	70	20	0	400	0.854	0.854	1.430	1.534	0.739	0.815	1.192	1.680
3	30	20	0	400	0.339	0.193	0.238	0.411	0.310	0.226	0.190	0.312
4	30	20	0.3	0	0.280	0.169	0.142	0.153	0.220	0.164	0.298	0.421
5	30	20	0	0	0.118	0.114	0.130	0.135	0.150	0.150	0.241	0.366
6	50	10	0.15	200	0.338	0.429	0.336	0.307	0.176	0.248	0.446	0.619
7	30	20	0.3	400	0.547	0.434	0.356	0.479	0.423	0.294	0.252	0.331
8	70	0	0	400	0.048	0.048	0.095	0.094	0.161	0.167	0.184	0.184
9	30	0	0	400	0.048	0.047	0.096	0.097	0.165	0.166	0.184	0.183
10	70	20	0	0	0.399	0.447	0.689	0.823	0.564	0.615	1.647	1.341
11	70	0	0	0	0.049	0.049	0.095	0.096	0.165	0.168	0.185	0.184
12	50	10	0.15	200	0.309	0.378	0.281	0.261	0.214	0.292	0.417	0.683
13	50	10	0.15	200	0.367	0.479	0.390	0.342	0.191	0.277	0.354	0.649
14	30	0	0.3	400	0.049	0.048	0.097	0.098	0.169	0.169	0.185	0.184
15	50	10	0.15	200	0.397	0.382	0.254	0.390	0.133	0.192	0.498	0.584
16	70	0	0.3	0	0.050	0.050	0.098	0.097	0.169	0.170	0.186	0.185
17	70	0	0.3	400	0.050	0.049	0.096	0.097	0.169	0.169	0.189	0.186
18	30	0	0.3	0	0.048	0.049	0.099	0.098	0.169	0.169	0.186	0.186
19	70	20	0.3	0	0.655	0.803	0.849	1.006	0.641	0.727	1.803	1.449
20	70	20	0.3	400	1.138	1.284	1.656	1.758	0.848	0.927	1.403	1.791
21	70	10	0.15	200	0.340	0.574	1.249	1.259	0.503	0.540	1.484	1.496
22	50	10	0.15	200	0.276	0.420	0.414	0.226	0.174	0.219	0.372	0.549
23	50	20	0.15	200	0.540	0.523	0.574	0.667	0.308	0.377	0.793	0.622
24	50	10	0	200	0.322	0.310	0.314	0.281	0.171	0.201	0.352	0.549
25	50	0	0.15	200	0.049	0.049	0.099	0.099	0.169	0.165	0.185	0.185
26	50	10	0.15	200	0.327	0.464	0.301	0.300	0.148	0.234	0.396	0.604
27	50	10	0.15	400	0.480	0.507	0.433	0.484	0.479	0.491	0.508	0.541
28	30	10	0.15	200	0.187	0.211	0.127	0.170	0.244	0.205	0.325	0.320
29	50	10	0.15	0	0.239	0.323	0.249	0.250	0.149	0.159	0.398	0.426
30	50	10	0.3	200	0.442	0.468	0.397	0.411	0.221	0.279	0.422	0.588

Kısaltmalar: AP, askorbil palmitat; AY, ayçiçek yağı; FY, fındık yağı; SY, soya yağı; ZY, zeytin yağı.

Ek 4. Ayçiçek, fındık, soya ve zeytin yağları için deney noktalarında saptanan çoklu doymamış yağ asitleri (ÇDOYM) oranları

Örnek No	Sıcaklık (°C)	Süre (gün)	Metal (ppm)	AP (ppm)	AY (Fe ²⁺)	AY (Cu ²⁺)	FY (Fe ²⁺)	FY (Cu ²⁺)	SY (Fe ²⁺)	SY (Cu ²⁺)	ZY (Fe ²⁺)	ZY (Cu ²⁺)
1	50	10	0	200	62.81	62.74	14.07	14.01	62.15	61.95	11.10	11.29
2	50	10	0.15	0	62.51	62.85	13.81	13.91	61.51	60.27	11.24	11.26
3	50	10	0.15	200	62.87	62.80	14.01	14.12	62.03	61.77	11.30	11.28
4	50	10	0.15	200	62.80	62.78	13.98	14.09	62.06	61.56	11.32	11.23
5	50	10	0.15	400	62.91	62.76	14.11	14.14	62.54	59.66	11.37	11.21
6	70	10	0.15	200	61.77	62.59	13.93	13.92	62.10	62.01	11.42	11.41
7	50	20	0.15	200	61.41	62.03	13.54	13.65	57.98	57.11	10.54	10.54
8	50	0	0.15	200	62.92	62.92	14.14	14.24	64.58	65.48	11.83	12.03
9	50	10	0.3	200	62.79	62.57	13.90	14.11	61.90	61.59	11.50	11.18
10	30	10	0.15	200	62.40	62.82	13.94	14.13	61.95	61.52	11.18	11.16
11	70	20	0	0	60.52	61.60	13.42	13.44	56.66	56.63	10.38	10.34
12	30	20	0.3	0	62.17	62.76	13.66	13.78	58.27	57.79	10.75	10.79
13	30	20	0	400	62.35	62.54	14.04	14.04	59.54	58.94	10.69	11.04
14	50	10	0.15	200	61.95	62.81	13.93	14.10	61.93	61.81	11.29	11.45
15	70	0	0	400	62.91	62.90	14.12	14.22	64.58	65.51	11.82	12.03
16	70	20	0.3	400	61.18	61.73	13.65	13.48	57.44	56.97	10.33	10.42
17	30	0	0	400	62.91	62.93	14.14	14.23	64.64	65.46	11.81	12.01
18	30	0	0.3	400	62.89	62.95	14.13	14.25	64.59	65.50	11.84	12.09
19	30	0	0	0	62.87	62.97	14.13	14.24	64.61	65.47	11.79	12.05
20	50	10	0.15	200	62.75	62.76	14.08	14.05	62.00	61.66	11.41	11.23
21	30	0	0.3	0	62.90	63.01	14.15	14.22	64.57	65.51	11.85	12.08
22	70	20	0	400	61.65	61.81	13.80	13.53	57.68	57.13	10.43	10.49
23	30	20	0	0	62.32	62.63	13.65	13.81	58.51	58.15	10.86	10.92
24	70	0	0.3	400	62.90	62.89	14.13	14.23	64.54	65.53	11.80	12.08
25	50	10	0.15	200	62.16	62.82	13.94	14.11	61.89	61.53	11.25	11.31
26	50	10	0.15	200	62.58	62.79	14.07	14.08	62.05	61.85	11.31	11.09
27	70	20	0.3	0	60.67	61.72	13.34	13.29	56.42	56.28	10.29	10.24
28	70	0	0.3	0	62.93	62.97	14.13	14.41	64.52	65.49	11.83	12.09
29	70	0	0	0	62.90	62.95	14.11	14.44	64.56	65.45	11.78	12.11
30	30	20	0.3	400	62.10	62.67	14.06	14.01	59.29	59.58	10.65	10.94

Kısaltmalar: AP, askorbil palmitat; AY, ayçiçek yağı; FY, fındık yağı; SY, soya yağı; ZY, zeytin yağı.

Ek 5. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	75570.5	75570.5	5397.9	278.07	0.000
Doğrusal	4	53714.2	53714.2	13428.6	691.76	0.000
Karesel	4	233.1	233.1	58.3	3.00	0.055
İnteraksiyon	6	21623.1	21623.1	3603.9	185.65	0.000
Atık hata	14	271.8	271.8	19.4		
Uyum eksikliği	10	172.8	172.8	17.3	0.70	0.707
Hata	4	98.9	98.9	24.7		
Toplam	29	75849.6				

Ek 6. Cu²⁺ içeren ayçiçek yağı peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	86606.6	86606.6	6186.2	111.03	0.000
Doğrusal	4	63450.9	63450.9	15862.7	284.71	0.000
Karesel	4	583.4	583.4	145.9	2.62	0.080
İnteraksiyon	6	22572.3	22572.3	3762.0	67.52	0.000
Atık hata	14	780.0	780.0	55.7		
Uyum eksikliği	10	677.3	677.3	67.7	2.64	0.181
Hata	4	102.7	102.7	25.7		
Toplam	29	87557.4				

Ek 7. Fe²⁺ içeren fındık yağı peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	48093.6	48093.6	3435.26	21.93	0.000
Doğrusal	4	31949.1	31949.1	7987.28	51.00	0.000
Karesel	4	1299.4	1299.4	324.85	2.07	0.139
İnteraksiyon	6	14845.0	14845.0	2474.17	15.80	0.000
Atık hata	14	2192.7	2192.7	156.62		
Uyum eksikliği	10	2048.3	2048.3	204.83	5.67	0.054
Hata	4	144.4	144.4	36.11		
Toplam	29	51230.9				

Ek 8. Cu²⁺ içeren fındık yağının peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	54132.7	54132.7	3866.62	24.81	0.000
Doğrusal	4	36570.2	36570.2	9142.55	58.67	0.000
Karesel	4	1334.3	1334.3	333.59	2.14	0.130
İnteraksiyon	6	16228.1	16228.1	2704.69	17.36	0.000
Atık hata	14	2181.8	2181.8	155.84		
Uyum eksikliği	10	2034.0	2034.0	203.40	5.51	0.057
Hata	4	147.7	147.7	36.93		
Toplam	29	57359.9				

Ek 9. Fe²⁺ içeren soya yağının peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	60583.7	60583.7	4327.4	55.82	0.000
Doğrusal	4	41455.1	41455.1	10363.8	133.69	0.000
Karesel	4	886.2	886.2	221.6	2.86	0.064
İnteraksiyon	6	18242.4	18242.4	3040.4	39.22	0.000
Atık hata	14	1085.3	1085.3	77.5		
Uyum eksikliği	10	953.0	953.0	95.3	2.88	0.160
Hata	4	132.3	132.3	33.1		
Toplam	29	61671.4				

Ek 10. Cu²⁺ içeren soya yağı peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	57195.0	57195.0	4085.4	57.66	0.000
Doğrusal	4	41068.1	41068.1	10267.0	144.91	0.000
Karesel	4	1224.3	1224.3	306.1	4.32	0.018
İnteraksiyon	6	14902.7	14902.7	2483.8	35.06	0.000
Atık hata	14	991.9	991.9	70.8		
Uyum eksikliği	10	867.4	867.4	86.7	2.79	0.168
Hata	4	124.5	124.5	31.1		
Toplam	29	58270.3				

Ek 11. Fe²⁺ içeren zeytin yağı peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	37264.8	37264.8	2661.77	35.91	0.000
Doğrusal	4	25540.5	25540.5	6385.12	86.15	0.000
Karesel	4	1369.1	1369.1	342.27	4.62	0.014
İnteraksiyon	6	10355.2	10355.2	1725.87	23.29	0.000
Atık hata	14	1037.6	1037.6	74.12		
Uyum eksikliği	10	930.5	930.5	93.05	3.47	0.121
Hata	4	107.1	107.1	26.79		
Toplam	29	38724.5				

Ek 12. Cu²⁺ içeren zeytin yağının peroksit değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	42707.6	42707.6	3050.54	49.66	0.000
Doğrusal	4	30008.4	30008.4	7502.09	122.13	0.000
Karesel	4	1155.9	1155.9	288.96	4.70	0.013
İnteraksiyon	6	11543.3	11543.3	1923.89	31.32	0.000
Atık hata	14	860.0	860.0	61.43		
Uyum eksikliği	10	754.8	754.8	75.48	2.87	0.161
Hata	4	105.3	105.3	26.31		
Toplam	29	44187.0				

Ek 13. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	1.70781	1.70781	0.121987	9.28	0.000
Doğrusal	4	0.61681	0.61681	0.154202	11.74	0.000
Karesel	4	0.52917	0.52917	0.132292	10.07	0.000
İnteraksiyon	6	0.56183	0.56183	0.093639	7.13	0.001
Atık hata	15	0.19707	0.19707	0.013138		
Uyum eksikliği	10	0.04171	0.04171	0.004171	0.13	0.996
Hata	5	0.15537	0.15537	0.031073		
Toplam	29	1.90489				

Ek 14. Cu²⁺ içeren ayçiçek yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	0.91523	0.91523	0.065374	8.31	0.000
Doğrusal	4	0.27454	0.27454	0.068635	8.72	0.001
Karesel	4	0.41050	0.41050	0.102624	13.04	0.000
İnteraksiyon	6	0.23020	0.23020	0.038366	4.87	0.006
Atık hata	15	0.11805	0.11805	0.007870		
Uyum eksikliği	10	0.03960	0.03960	0.003960	0.25	0.969
Hata	5	0.07846	0.07846	0.015691		
Toplam	29	1.03328				

Ek 15. Fe²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	0.536985	0.536985	0.038356	22.25	0.000
Doğrusal	4	0.339489	0.339489	0.084872	49.23	0.000
Karesel	4	0.064249	0.064249	0.016062	9.32	0.001
İnteraksiyon	6	0.133248	0.133248	0.022208	12.88	0.000
Atık hata	15	0.025860	0.025860	0.001724		
Uyum eksikliği	10	0.022358	0.022358	0.002236	3.19	0.106
Hata	5	0.003503	0.003503	0.000701		
Toplam	29	0.562846				

Ek 16. Cu²⁺ içeren fındık yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	4.46366	4.46366	0.318833	27.58	0.000
Doğrusal	4	2.64112	2.64112	0.660281	57.12	0.000
Karesel	4	0.51857	0.51857	0.129642	11.22	0.000
İnteraksiyon	6	1.30397	1.30397	0.217328	18.80	0.000
Atık hata	15	0.17338	0.17338	0.011559		
Uyum eksikliği	10	0.15432	0.15432	0.015432	4.05	0.068
Hata	5	0.01906	0.01906	0.003811		
Toplam	29	4.63704				

Ek 17. Fe²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	227.728	227.728	16.2663	13.97	0.000
Doğrusal	4	123.389	123.389	30.8472	26.50	0.000
Karesel	4	95.473	95.473	23.8682	20.50	0.000
İnteraksiyon	6	8.867	8.867	1.4778	1.27	0.328
Atık hata	15	17.462	17.462	1.1641		
Uyum eksikliği	10	14.717	14.717	1.4717	2.68	0.144
Hata	5	2.745	2.745	0.5491		
Toplam	29	245.190				

Ek 18. Cu²⁺ içeren soya yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	226.816	226.816	16.2012	43.43	0.000
Doğrusal	4	218.730	218.730	54.6824	146.58	0.000
Karesel	4	1.830	1.830	0.4574	1.23	0.341
İnteraksiyon	6	6.257	6.257	1.0428	2.80	0.050
Atık hata	15	5.596	5.596	0.3730		
Uyum eksikliği	10	4.039	4.039	0.4039	1.30	0.408
Hata	5	1.557	1.557	0.3114		
Toplam	29	232.412				

Ek 19. Fe²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	43.5572	43.5572	3.11123	36.22	0.000
Doğrusal	4	26.0021	26.0021	6.50054	75.68	0.000
Karesel	4	7.5977	7.5977	1.89943	22.11	0.000
İnteraksiyon	6	9.9573	9.9573	1.65955	19.32	0.000
Atık hata	15	1.2885	1.2885	0.08590		
Uyum eksikliği	10	1.0064	1.0064	0.10064	1.78	0.271
Hata	5	0.2820	0.2820	0.05641		
Toplam	29	44.8457				

Ek 20. Cu²⁺ içeren zeytin yağının MAD değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	66.4374	66.4374	4.7455	32.16	0.000
Doğrusal	4	42.6051	42.6051	10.6513	72.19	0.000
Karesel	4	6.7351	6.7351	1.6838	11.41	0.000
İnteraksiyon	6	17.0972	17.0972	2.8495	19.31	0.000
Atık hata	15	2.2133	2.2133	0.1476		
Uyum eksikliği	10	1.9582	1.9582	0.1958	3.84	0.075
Hata	5	0.2551	0.2551	0.0510		
Toplam	29	68.6508				

Ek 21. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	1.92318	1.92318	0.137370	72.21	0.000
Doğrusal	4	1.50939	1.50939	0.377347	198.34	0.000
Karesel	4	0.02768	0.02768	0.006919	3.64	0.031
İnteraksiyon	6	0.38612	0.38612	0.064353	33.83	0.000
Atık hata	14	0.02663	0.02663	0.001902		
Uyum eksikliği	10	0.02105	0.02105	0.002105	1.51	0.368
Hata	4	0.00558	0.00558	0.001395		
Toplam	29	1.95109				

Ek 22. Cu²⁺ içeren ayçiçek yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	2.37795	2.37795	0.169854	46.20	0.000
Doğrusal	4	1.71366	1.71366	0.428415	116.53	0.000
Karesel	4	0.07489	0.07489	0.018722	5.09	0.010
İnteraksiyon	6	0.58940	0.58940	0.098234	26.72	0.000
Atık hata	14	0.05147	0.05147	0.003676		
Uyum eksikliği	10	0.04372	0.04372	0.004372	2.26	0.225
Hata	4	0.00775	0.00775	0.001938		
Toplam	29	2.45960				

Ek 23. Fe²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	4.49259	4.49259	0.320899	14.10	0.000
Doğrusal	4	3.07272	3.07272	0.768181	33.74	0.000
Karesel	4	0.20007	0.20007	0.050017	2.20	0.122
İnteraksiyon	6	1.21979	1.21979	0.203299	8.93	0.000
Atık hata	14	0.31873	0.31873	0.022766		
Uyum eksikliği	10	0.30145	0.30145	0.030145	6.98	0.038
Hata	4	0.01728	0.01728	0.004320		
Toplam	29	4.82173				

Ek 24. Cu²⁺ içeren fındık yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	5.33646	5.33646	0.381175	19.57	0.000
Doğrusal	4	3.78192	3.78192	0.945481	48.55	0.000
Karesel	4	0.24561	0.24561	0.061403	3.15	0.048
İnteraksiyon	6	1.30892	1.30892	0.218153	11.20	0.000
Atık hata	14	0.27265	0.27265	0.019475		
Uyum eksikliği	10	0.26106	0.26106	0.026106	9.01	0.024
Hata	4	0.01159	0.01159	0.002897		
Toplam	29	5.60921				

Ek 25. Fe²⁺ içeren soya yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	1.03110	1.031100	0.073650	18.53	0.000
Doğrusal	4	0.68735	0.687347	0.171837	43.24	0.000
Karesel	4	0.12013	0.120131	0.030033	7.56	0.002
İnteraksiyon	6	0.22362	0.223622	0.037270	9.38	0.000
Atık hata	14	0.05564	0.055637	0.003974		
Uyum eksikliği	10	0.05173	0.051726	0.005173	5.29	0.061
Hata	4	0.00391	0.003911	0.000978		
Toplam	29	1.09768				

Ek 26. Cu²⁺ içeren soya yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	1.25178	1.251778	0.089413	24.28	0.000
Doğrusal	4	0.85980	0.859799	0.214950	58.38	0.000
Karesel	4	0.04345	0.043449	0.010862	2.95	0.058
İnteraksiyon	6	0.34853	0.348531	0.058088	15.78	0.000
Atık hata	14	0.05155	0.051546	0.003682		
Uyum eksikliği	10	0.04565	0.045649	0.004565	3.10	0.144
Hata	4	0.00590	0.005898	0.001474		
Toplam	29	1.30808				

Ek 27. Fe²⁺ içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	6.40050	6.40050	0.45718	27.25	0.000
Doğrusal	4	4.31284	4.31284	1.07821	64.28	0.000
Karesel	4	0.37845	0.37845	0.09461	5.64	0.006
İnteraksiyon	6	1.70921	1.70921	0.28487	16.98	0.000
Atık hata	14	0.23485	0.23485	0.01677		
Uyum eksikliği	10	0.22368	0.22368	0.02237	8.01	0.030
Hata	4	0.01117	0.01117	0.00279		
Toplam	29	6.63639				

Ek 28. Cu²⁺ iyonu içeren zeytin yağının hegzanal değerleri için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	6.32361	6.32361	0.45169	25.36	0.000
Doğrusal	4	4.49314	4.49314	1.12328	63.08	0.000
Karesel	4	0.30623	0.30623	0.07656	4.30	0.018
İnteraksiyon	6	1.52424	1.52424	0.25404	14.26	0.000
Atık hata	14	0.24932	0.24932	0.01781		
Uyum eksikliği	10	0.24247	0.24247	0.02425	14.16	0.011
Hata	4	0.00685	0.00685	0.00171		
Toplam	29	6.57299				

Ek.29. Fe²⁺ içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	12.4380	12.43796	0.88843	13.63	0.000
Doğrusal	4	9.6040	9.60401	2.40100	36.83	0.000
Karesel	4	0.8770	0.87696	0.21924	3.36	0.040
İnteraksiyon	6	1.9570	1.95699	0.32616	5.00	0.006
Atık hata	14	0.9126	0.91263	0.06519		
Uyum eksikliği	10	0.5016	0.50158	0.05016	0.49	0.837
Hata	4	0.4110	0.41105	0.10276		
Toplam	29	13.7298				

Ek 30. Cu²⁺ içeren ayçiçek yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	4.80593	4.80593	0.343281	53.88	0.000
Doğrusal	4	3.67182	3.67182	0.917956	144.07	0.000
Karesel	4	0.30372	0.30372	0.075930	11.92	0.000
İnteraksiyon	6	0.83039	0.83039	0.138398	21.72	0.000
Atık hata	14	0.08920	0.08920	0.006372		
Uyum eksikliği	10	0.08690	0.08690	0.008690	15.11	0.009
Hata	4	0.00230	0.00230	0.000575		
Toplam	29	4.93314				

Ek 31. Fe²⁺ içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	1.44905	1.44905	0.103503	21.17	0.000
Doğrusal	4	1.16948	1.16948	0.292369	59.81	0.000
Karesel	4	0.05322	0.05322	0.013305	2.72	0.072
İnteraksiyon	6	0.22635	0.22635	0.037725	7.72	0.001
Atık hata	14	0.06844	0.06844	0.004889		
Uyum eksikliği	10	0.04829	0.04829	0.004829	0.96	0.568
Hata	4	0.02015	0.02015	0.005038		
Toplam	29	1.51803				

Ek 32. Cu²⁺ içeren fındık yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	2.32780	2.32780	0.166272	60.82	0.000
Doğrusal	4	1.84142	1.84142	0.460354	168.38	0.000
Karesel	4	0.05904	0.05904	0.014759	5.40	0.008
İnteraksiyon	6	0.42735	0.42735	0.071225	26.05	0.000
Atık hata	14	0.03828	0.03828	0.002734		
Uyum eksikliği	10	0.03573	0.03573	0.003573	5.60	0.056
Hata	4	0.00255	0.00255	0.000637		
Toplam	29	2.37379				

Ek 33. Fe²⁺ içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	207.443	207.443	14.8174	306.27	0.000
Doğrusal	4	200.735	200.735	50.1838	1037.29	0.001
Karesel	4	2.428	2.428	0.6070	12.55	0.001
İnteraksiyon	6	4.280	4.280	0.7133	14.74	0.001
Atık hata	14	0.677	0.677	0.0484		
Uyum eksikliği	10	0.662	0.662	0.0662	16.83	0.008
Hata	4	0.016	0.016	0.0039		
Toplam	29	209.565				

Ek 34. Cu²⁺ içeren soya yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) için varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	290.947	290.947	20.7819	123.86	0.000
Doğrusal	4	281.892	281.892	70.4730	420.01	0.000
Karesel	4	4.462	4.462	1.1154	6.65	0.003
İnteraksiyon	6	4.593	4.593	0.7655	4.56	0.009
Atık hata	14	2.349	2.349	0.1678		
Uyum eksikliği	10	2.263	2.263	0.2263	10.46	0.018
Hata	4	0.087	0.087	0.0216		
Toplam	29	293.979				

Ek 35. Fe²⁺ içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	7.59735	7.59735	0.54267	37.73	0.000
Doğrusal	4	7.35966	7.35966	1.83991	127.92	0.000
Karesel	4	0.07992	0.07992	0.01998	1.39	0.288
İnteraksiyon	6	0.15778	0.15778	0.02630	1.83	0.165
Atık hata	14	0.20137	0.20137	0.01438		
Uyum eksikliği	10	0.18727	0.18727	0.01873	5.31	0.061
Hata	4	0.01410	0.01410	0.00353		
Toplam	29	7.83328				

Ek 36. Cu²⁺ içeren zeytin yağının çoklu doymamış yağ asitleri oranı (ÇDOYM) varyans analizi

Varyasyon kaynağı	Serbestlik derecesi	Adımsal kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler toplamı	Düzeltilmiş kareler ortalaması	F	P
Regresyon	14	9.7923	9.79230	0.69945	48.91	0.000
Doğrusal	4	9.3856	9.38562	2.34641	164.09	0.000
Karesel	4	0.0291	0.02910	0.00727	0.51	0.730
İnteraksiyon	6	0.3776	0.37757	0.06293	4.40	0.011
Atık hata	14	0.2002	0.20019	0.01430		
Uyum eksikliği	10	0.1309	0.13094	0.01309	0.76	0.673
Hata	4	0.0692	0.06925	0.01731		
Toplam	29	10.0362				

ÖZGEÇMİŞ

Ayhan BAŞTÜRK 1969 yılında Van’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van’da tamamladı. 1988 yılında Akdeniz Üniversitesi Antalya Teknik Bilimler Yüksek Okulu Elektrik Bölümünden mezun oldu. Sekiz yıl serbest çalıştıktan sonra, 1996 yılında Y.Y.Ü. Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığında Elektrik Teknikeri olarak işe başladı. 2008 yılından sonra Y.Y.Ü. Araştırma ve Uygulama Hastanesinde Gıda Mühendisi olarak çalışmaya devam etti. 2001 yılında Y.Y.Ü., Gıda Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yılda Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisansına başlayarak 2004 yılında tamamladı. 2007 yılında Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalında Doktora yapmaya başladı. Halen YYÜ Araştırma ve Uygulama Hastanesinde mühendis olarak görev yapmaktadır. Evli ve üç çocuk babasıdır.