TC.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ENDÜSTRİYEL VE MUTFAK YAĞLARININ PEROKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Reyhan ARABACIOĞLU

Danışman	**Dr. Öğr. Üyesi Temel Kan BAKIR**
Jüri Üyesi	**Dr. Öğr. Üyesi Halit MUĞLU**
Jüri Üyesi	**Dr. Öğr. Üyesi Hasan YAKAN**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

KASTAMONU – 2019

TEZ ONAYI

Reyhan ARABACIOĞLU tarafından hazırlanan "**Bazı Endüstriyel ve Mutfak Yağlarının Peroksidasyon Kinetiğinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Ana Bilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Temel Kan BAKIR Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Halit MUĞLU Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Hasan YAKAN On Dokuz Mayıs Üniversitesi

15/01/2019

Enstitü Müdürü Prof. Dr. Hasbi YAPRAK …….

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

İmza
Reyhan ARABACIOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI ENDÜSTRİYEL VE MUTFAK YAĞLARININ PEROKSİDASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Reyhan ARABACIOĞLU

Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Temel Kan BAKIR

Sağlıklı bir insan vücudunun önemli bir yapıtaşını oluşturan yağlar, sadece yüksek enerji kaynağı değil, aynı zamanda yağda çözünen vitaminleri bulundurmaları, proteinlerle birleşerek lipoproteinleri oluşturmaları ve kan lipit düzeylerinde rol oynamaları açısından oldukça önemlidirler. Yağlar, genellikle doymuş, doymamış, cis ve trans yağ asidi yapılarına göre sınıflandırılmakta ve farklı yağ asidi içerikleri sayesinde endüstriyel olarak pazarlanmaktadır. Sağlık alanında yapılan birçok çalışma doymamış yağ asitlerinin çok değerli olduğunu, ancak oto oksidasyona yatkınlığı nedeni ile de bir o kadar risk içerdiğini göstermektedir. Doymuş ve trans yağlar ise tat ve lezzetleri ile insanda fiziksel ve duyusal özellikleri etkilemekte ancak çok fazla tüketilmesi kalp ve damar hastalıkları gibi olumsuz etkileri oluşturmaktadır.

Lipitler ile oksijenin doğal bir reaksiyonu olarak tanımlanan otooksidasyon, yiyeceklerin kalitesinin, depolanma sürecinde, bozulmasında ve dejeneratif hastalıkların gelişiminde rol oynayan önemli bir olaydır. Lipid peroksidasyon sürecinin aydınlatılması ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, endüstriyel gıda ürünlerinin raf ömürleri ve sağlıklı yaşam üzerine yapılan çalışmalara katkı sağlayacaktır.

Bu çalışma yağ asitleri ile oksidasyon hızları arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak amacı ile iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci bölümde, Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu, Argan ve Ceviz yağlarının iyot indisi tayinleri ve GC-MS analizleri gerçekleştirildi. İkinci bölümünde ise, havalandırılmış ve inkübe edilmiş yağ emülsiyonlarında 37 ^{o}C ve pH 7'de Cu(II) iyonları varlığında, lipit peroksidasyon kinetiği incelendi. Primer oksidasyon ürünlerinin (hidroperoksitler) ve sekonder oksidasyon ürünlerinin (malondialdehit) incelenmesi için sırası ile demir (III)-tiyosiyanat [Fe(III)SCN] ve tiyobarbitürik asit reaktif türleri (TBARS) metotları kullanıldı. Her iki yöntemde psödo birinci derece hız denklemi kullanıldı ve her bir yağ için hız sabitleri bulundu. Sonuç olarak incelenen yağların oksidasyon hızları primer ürün oluşumları için Ceviz yağı> Argan yağı> Kuşburnu yağı> Ayçiçek

yağı> Mısır yağı > Zeytinyağı; sekonder ürün oluşumları için ise Ceviz yağı> Kuşburnu yağı> Argan yağı> Zeytinyağı > Ayçiçek yağı> Mısır yağı sırasını izledi.

Anahtar Kelimeler: Lipid oksidasyon, TBARS metot, [Fe(III)SCN] metot, trans yağ, argan yağı, GC-MS.

2018, 55 sayfa
Bilim Kodu:201

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF PEROXIDATION KINETICS OF SOME INDUSTRIAL AND KITCHEN OILS

Reyhan ARABACIOĞLU

Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assist Prof.Dr. Temel Kan BAKIR

Fats, which constitute an important constituent of a healthy human body, are not only high energy sources, but also contain fat soluble vitamins and combine with proteins to form lipoproteins, and play a role in blood lipid levels. Fats are generally classified according to saturated, unsaturated, cis and trans fatty acid structures and are marketed industrially due to their different fatty acid contents. Many studies in the field of health indicate that unsaturated fatty acids are very valuable, but they are also risky due to their tendency to auto oxidation. Saturated and trans fats affect the physical and sensory properties of the human being with their taste and flavors, but consuming too much has negative effects such as cardiovascular diseases.

Otooksidation, which is defined as a natural reaction of lipids and oxygen, is an important event that plays a role in the quality of food, its storage, degradation and development of degenerative diseases. The elucidation of the lipid peroxidation process and the examination of the reaction kinetics will contribute to the shelf-life of the industrial food products and the studies on healthy living.

This study was carried out in two steps in order to reveal the relationship between fatty acids and oxidation rates. In the first part, the determination of iodine index of sunflower, corn, olive, rosehip, argan and walnut oils and GC-MS analyzes were performed. In the second section, lipid peroxidation kinetics were examined in the presence of Cu (II) ions at 37 ^{o}C and pH 7 in the aerated and incubated oil emulsions. Iron (III) -thiocyanate (Fe (III) SCN) and thiobarbituric acid reactive species (TBARS) methods were used for the examination of primary oxidation products (hydroperoxides) and secondary oxidation products (malondialdehyde), respectively. In both methods, pseudo-first-rate velocity equation was used and velocity constants were found for each oil. As a result, the oxidation rate of the examined oils for primary product formation Walnut oil> Argan oil> Rosehip oil> Sunflower oil> Corn oil> Olive oil; for secondary product formations Walnut oil> Rosehip oil> Argan oil> Olive oil> Sunflower oil> Corn oil followed the order.

Key Words: Lipid oxidation, TBARS method, [Fe(III)SCN] method, trans fat, argan oil, GC-MS.

2018, 55 pages
Bilim Kodu:201

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam süresince bilimsel ve insani katkılarından dolayı danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Temel Kan BAKIR'a, destek ve katkılarından dolayı Araştırma Görevlisi Dr. Mertcan KARADENİZ'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan anneme, babama, eşime, çocuklarım; Yağız ve M. Berra'ya ve dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Reyhan ARABACIOĞLU
Kastamonu, Aralık, 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iii
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vii
İÇİNDEKİLER viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ xii
GRAFİKLER DİZİNİ xiii
TABLOLAR DİZİNİ xiv
1. GİRİŞ 1
1.1. Yağlar 1
1.1.1. Yağ Asitleri 2
1.2. Lipid Peroksidasyon ve Kimyasal Yolu 3
1.2.1. Serbest Radikaller ve Antioksidan Savunma 5
1.3. Yağlarda İyot İndisleri Tayini 6
1.4. Yağlarda Kromografik Analizler 7
1.5. Emülsiyonlar 7
1.6. Çalışmada Kullanılan Yağlar 9
1.6.1. Ceviz Yağı 9
1.6.2. Kuşburnu Yağı 9
1.6.3. Argan Yağı 10
1.6.4. Ayçiçek Yağı 11
1.6.5. Mısırözü Yağı 11
1.6.6. Zeytin Yağı 12
2. MATERYAL VE METOD 13
2.1. Kullanılan Maddeler 13
2.1.1. Birinci Bölümde Kullanılan Maddeler 14
2.1.2. İkinci Bölümde Kullanılan Maddeler 14
2.2. Araç ve Gereçler 15
2.3. İyot İndisi Tayininde Kullanılan Çözeltiler 16
2.4. İnkübasyon Ortamında Kullanılan Çözeltiler 17
2.5. Fe(III)-SCN Reaktifi ile Lipit Hidroperoksitlerin Tayininde Kullanılan Çözeltiler 18
2.6. TBARS Reaktifi ile Lipit Hidroperoksitlerin Tayininde Kullanılan Çözeltiler 18
2.7. Yağ/Su Emülsiyonlarının Hazırlanması 19

2.8. Standart Çözeltilerin {Yağ Emülsiyonu + Cu(II)} Hazırlanması 19
2.9. Yöntem Uygulamaları ve Kinetik Ölçümler 19
2.10. İyot İndisi Tayinleri 20
2.11. GC-MS Metodu Ölçümleri 21
2.12. Fe(III)-SCN Metodu ile Kinetik Ölçümler 21
2.13. TBARS Metodu ile Kinetik Ölçümler 22
2.14. Kinetik Değerlendirme 22
2.15. İstatistiksel Analiz 23
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 24
3.1. Yağlarda İyot İndeksi Verileri 24
3.2. Yağlarda GC-MS Verileri 25
3.3. Birincil ve ikincil oksidasyon ürün oluşumu için kinetik parametrelerin değerlendirilmesi 34
4. SONUÇ VE ÖNERİLER 45
KAYNAKLAR 47
ÖZGEÇMİŞ 55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

[Fe(III)SCN]	Demir tiyosiyanat
k1	Hidroperoksitler oluşumu ile ilgili Pseudo -birinci derece hız sabiti (antioksidan varlığında Fe (III) -SCN yöntemi ile ölçülmüştür)
k2	Aldehidlere ve keton oluşumu ile ilgili Pseudo -birinci derece hız sabiti (antioksidan varlığında TBARS yöntemi ile ölçülmüştür)
A	Absorbans, A500 nm veya A532 nm, hidroperoksitler veya ikincil ürünler (aldehitler ve ketonlar) toplam konsantrasyonu ile orantılıdır.
t	İnkübasyon zamanı
L	Lipid
LOOH	Lipid hidroperoksit
TBARS	Thiobarbituric asit reaktif maddeler
MDA	Malondialdehit
GS-MS	Gaz Kromatografisi -Kütle spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi
LDL	Düşük yoğunluk lipoprotein
(NH4Ac)	Havalandırılmış asetat tampon çözeltisi
HLB	Hidrofil-Lipofil denge
TCA	Trichloroasetik asit
TBA	Thiobarbituric asit
SFA	Doymuş yağ asitleri
MUFA	Tekli doymamış yağ asitleri
PUFA	Çoklu doymamış yağ asitleri
TFA	Trans yağ asitleri
FAME	Yağ asidi methyl ester analizleri
IUPAC	Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
AOCS	Amerikan Petrol Kimyacıları Derneği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Lipid peroksidasyonunun zincir reaksiyonları..... 4

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Sayfa

Fotoğraf.1.Kullanılan Araç ve Gereçler..... 16

GRAFİKLER DİZİNİ

Sayfa

Grafik 3.1. Argan yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)..... 35
Grafik 3.2. Kuşburnu yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)..... 36
Grafik 3.3. Ayçiçek yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)..... 36
Grafik 3.4. Mısır yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)..... 37
Grafik 3.5. Zeytin yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)..... 38
Grafik 3.6. Ceviz yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)..... 38
Grafik 3.7. Ceviz, Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısır yağlarının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN] metodu ile yapılan ölçümler) 38
Grafik 3.8. Ceviz, Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısır yağlarının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği (TBARS metodu ile yapılan ölçümler) 39

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan yağların temin bilgileri 14
Tablo 2.2. Yağ örnekleri için alınan örnek miktarları ve hesaplanan iyot indisleri 21
Tablo 3.1. Argan yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri 26
Tablo 3.2. Ayçiçek yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri 27
Tablo 3.3. Kuşburnu yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri 28
Tablo 3.4. Mısır yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri 29
Tablo 3.5. Zeytinyağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri 30
Tablo 3.6. Ceviz yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri 31
Tablo 3.7. Argan, Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu ve Ceviz yağlarına ait yağ asidi kompozisyonu ve trans yağ asidi (%) miktarları 33
Tablo 3.8. Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısırözü yağ emülsiyonlarının Cu(II) indüklü oksidasyonundan elde edilen kinetik verileri. Ln((1-A)/A)' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (3) 'den hesaplanan eğimi için (R2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi) 39
Tablo 3.9. Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısırözü yağ emülsiyonlarının Cu(II) indüklü oksidasyonundan elde edilen kinetik verileri. Ln((1-A)/A)' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (3) 'den hesaplanan eğimi için (R2) değerleri (TBARS yöntemi) 41

1. GİRİŞ

1.1. Yağlar

Yağlar insan vücudundaki hücre, doku ve organların yapılarında bulunduklarından, vücudun sağlıklı bir şekilde yaşamını sürdürülebilmesi için, mutlaka dışarıdan alınması gereken temel besin öğeleridir [1]. Hücrenin önemli bir kısmını oluşturan ve tüm organellerin zarlarının yapı malzemesi olarak hizmet eden yağlar aynı zamanda vücudun enerji deposudurlar. Yağlar, karbonhidrat ve proteinlere kıyasla iki kat daha fazla enerji içeriği içeren canlı organizmalar için önemli bir yakıttır. Ayrıca yağlar, çeşitli hastalıklarda önemli biyobelirteç olarak kabul edilir ve çeşitli fizyolojik fonksiyonları kolaylaştıran sinyal molekülleri olarak da görev yapar [2].

Yağların tümüne organik kimyada genel olarak lipit adı verilir ve bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, madeni, eteri yağlar ve mumlar şeklinde sınıflandırılır. Keskin kokulu ve uçucu eteri yağlar veya esans yağları, gliserinden değil karbonlu hidrojenler, alkol, aldehit, keton, fenol ve organik asit vb. gruplardan oluşurlar. Yağlar polar değildirler ve kloroform, eter, benzin, petrol ve karbon disülfit gibi çözücülerde çözünürler ancak suda çözünmezler ve sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Yağ asitleri en basit lipidlerdir ve serbest halde bulunabileceği gibi trigliserol, glisero fosfolipit, sifingolipit, mum ve eikosanoidlerin yapısında kompleks halde bulunabilirler. Diğer lipit çeşitleri trigliseridler, nötral yağlar, kolesterol veya lesitin, terpenler ve steroidler gibi fosfatidlerdir. [3]. Doğal yağlar değişik yağ asitlerinin oluşturdukları karışık gliseritlerdir. Yağ asitleri, uzun, düz zincirli ve çift karbon sayılı (4-24) monokarboksilli asitlerdir ve gliserin ile birleşerek esterleşir. Basit gliseritlerin bütün alkil grupları aynıdır. Aynı trigliserid içerenlere homojen yağlar ve farklı trigliserid içerenlere ise heterojen yağlar denir [4].

Yağlar, oda sıcaklığında katı veya yarı katı olarak görülebilen trigliseritlerdir. Doymuş yağlar, yağ asidi kuyruklarının birbirine yakın bir şekilde toplanabilmesi ile triasilgliserollerin nispeten yüksek erime noktalarına sahip olmalarını sağlar, bu da onların oda sıcaklığında katı olarak görünmesine olanak tanır. Bunun tersi doymamış

yağ asitleri için geçerlidir ve yağ asidi kuyrukları birbirine çok yakın bir şekilde toplanamadığı için nispeten düşük erime noktalarına sahiptirler [5]. Yağlar farklı şekilde sınıflandırılabildikleri gibi katı, sıvı ve kuruyan yağlar olarak da sınıflandırılabilirler. Katı yağlar daha çok hayvansal ürünlerdir. Bileşiminde en çok palmitik asit bulunur, sırası ile laurik asit ve stearik asit de yer alır. Sıvı yağların yapılarında, doymamış yağ asitlerinin gliserinle oluşturduğu esterler daha fazladır. Doymamış yağlar katalitik hidrojenlenme yolu ile doyurulabilirler. Kuruyan yağlar ise çok sayıda çifte bağ bulunduran yağlardır ve oksijeni ile reaksiyon vererek katılaşırlar.

1.1.1. Yağ Asitleri

Yağların özelliklerinin aydınlatılabilmesi için yağ asitlerinin yapılarının kalitatif ve kantitatif olarak incelenmesi gerekmektedir. Özellikle birçok yağın içeriğini oluşturan palmitik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit oranlarının bilinmesi insan sağlığı açısından önemlidir. Yağ asitleri, yağların hidrolizi ile oluşan alifatik karboksilik asitlerdir. Yağ asitleri doğal yağların yapılarında farklı zincirler ve siklopropan halkalarından oluşurlar [6].

Bitkisel yağlardan izole edilen yağ asitleri, farklı reaktivitelere sahip beş veya daha fazla farklı yağ asidinin bir karışımıdır ve bir reaksiyondan sonra farklı ürünler üretecektir. Basit bir şekilde, soya fasulyesi yağından elde edilen beş yağ asidi karışımı, endüstriyel bir işlemde başlangıç malzemeleri olarak kullanıldığında, birçok farklı ürün elde edilir. Bitkisel yağlar gliserol ($HOCH_2CHOHCH_2OH$) ve üç yağ asidi bileşimleridir. Her yağ asidi kaynağına bağlı olarak 16, 18, 20 veya 22 karbon atomu ve sıfır, bir veya daha fazla karbon-karbon çift bağı içerir [7].

Doymuş ve doymamış olarak sınıflandırılan yağ asitleri, birden fazla çift bağa sahip olabilirler. Bu durum çoklu doymamış yağ asidi olduğunun bir göstergesidir [8,9]. 16 ve 18 karbon atomlu yağ asitleri hayvan ve bitki dokularında bulunurlar. Yağ asitlerinin yazılımında ilk numara yağ asidindeki karbon sayısını ikinci numara ise çift bağ sayısını ifade eder. Örneğin; 18 karbonlu doymuş yağ asitlerinden stearik asit yapısında çift bağ bulundurmazken (18:0), doymamış bir yağ asidi olan 18 karbonlu

oleik asit yapısında bir adet çift bağ (18:1) bulundurur [10]. Çoklu doymamış yağ asitlerinde, çift bağlar metil gruplarıyla ayrılabildiği gibi konjuge olmuş halde bulunabilirler. Sağlık açısından önemli Linoleik asit (18:2) ve linolenik asitler (18:3) konjuge yağ asitlerine örnektir. [11].

Doymamış yağ asitleri yerel ve geometrik izomeri olmak üzere iki grupta toplanabilir. Geometrik izomeri cis ve trans olarak iki izomerden oluşur. Çift bağ açısı daha küçük trans yağ asitleri, cis formdaki yağ asitlerine göre 25-30 °C gibi daha yüksek bir sıcaklık derecesinde ergirler. Bu nedenle, trans izomeri içeren gıda ürünlerinde reolojik özellikler önemlidir [12]. Literatür çalışmaları kalp damar rahatsızlıkları ve birçok sağlık sorunlarının trans yağ asidi miktarı ile doğru orantılı değiştiğini göstermiştir. [13]. Bu olumsuz etkilerin azaltılması yönelik çalışmalarda trans tekli doymamış yağ asitlerinin, doymuş yağ asitleri gibi LDL-kolesterol seviyesini arttırdığı saptanmıştır[14].

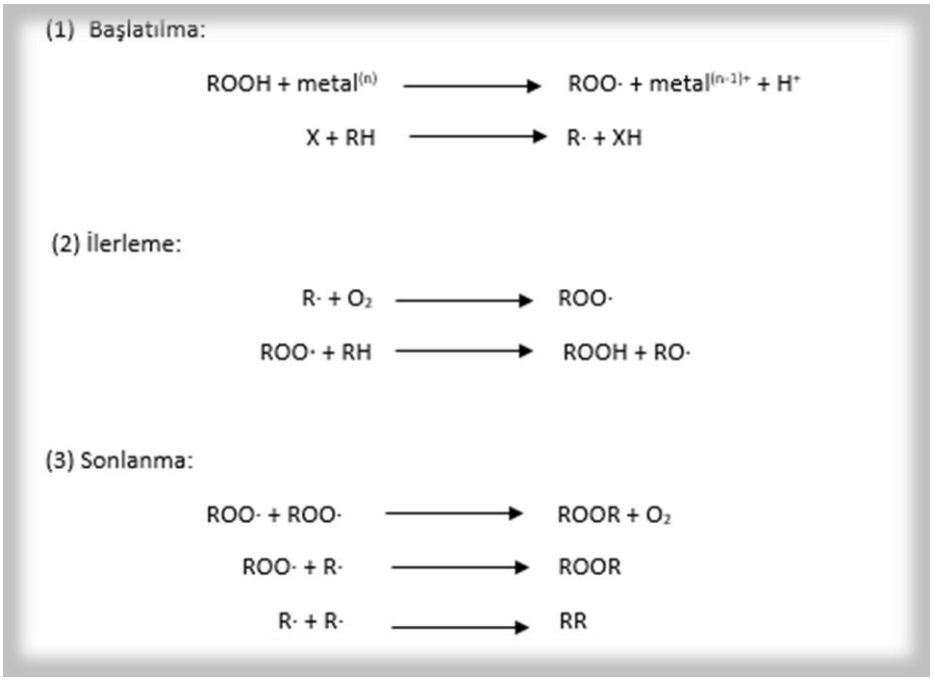
1.2. Lipid Peroksidasyon ve Kimyasal Yolu

Doğal gıda maddelerinde bulunan veya besin sırasında eklenen diyet lipitleri gıda beslenmesinde önemli bir rol oynar. Lipit oksidasyon, gıda kalitesinde bozulmanın bir nedenidir ve gıdalarda lezzet, raf ömrü için çok önemlidir. Lipidler ışık, ısı, enzimler, metaller, metaloproteinler ve mikroorganizmalar gibi katalitik sistemlerin mevcudiyetinde lipid oksidasyona uğrar, tatlandırıcıların ve esansiyel amino asitlerin, yağda çözünen vitaminlerin ve diğer biyoaktif maddelerin kaybına yol açar.

Hücre yapı ve fonksiyonlarını bozan lipid peroksidasyonu özellikle hüzre zarında çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonuna neden olur[15]. Lipid peroksidasyonu kimyasal bir proses olup serbest radikallerin membrandaki doymamış yağ asitlerini etkilemesi ile başlar [16]. Lipid peroksidasyonu bir zincir tepkimesi şeklinde başlayıp, daha ileri peroksidasyonu başlatacak serbest radikaller için kesintisiz bir kaynak oluşturur. Kendi kendini devam ettiren bu zincir reaksiyonların hücre membranına hasarı geri dönüşümsüzdür [17].

Lipidler, çoğu bir tür serbest radikal veya oksijen türünü içeren farklı koşullar altında otooksidasyon, foto-oksidasyon, termal oksidasyon ve enzimatik oksidasyona

uğrayabilir. Bunlar arasında oto-oksidasyon ve termal oksidasyon birçok araştırmanın konusu olmuştur. Otoksidasyon oksidatif bozulmaya yol açan en yaygın süreçtir ve atmosferik oksijenin lipitlerle kendiliğinden reaksiyonu olarak tanımlanır. Isıl oksidasyon olarak adlandırılan yağda kızartma sırasında yaşananlar, serbest yağ asidi ve polar madde muhtevasındaki artışlar, köpüklenme, renk ve viskozite gibi daha yüksek sıcaklıklarda proses hızlandırılabilir. Doymamış yağ asitlerinin hem oto-oksidasyonu hem de termal oksidasyonunun, başlangıç, yayılma ve sonlandırma olmak üzere üç aşamada ilerleyen serbest radikal zincir reaksiyonu yoluyla gerçekleştiği kabul edilmiştir [18].



Şekil 1.1. Lipid peroksidasyonunun zincir reaksiyonları [19]

Standart radikal zincir tepkime dizileri varsayarak, genellikle oksijen tüketimi ve spesifik ürünlerin (örn. LOOH) veya karbonillerin (örn. Malonaldehit) izlenmesi gibi kinetik verilere dayanan lipit oksidasyon mekanizmaları önerilmiştir [20]. Lipid bileşiklerinin bozulması, asidik ortam ve metallerin artması ile hızlanır [21,22].

Lipit peroksidasyonunun en iyi bilinen mekanizmalardan biri, linoleik asit, linolenik asit, arakidonik asit gibi doymamış yağ asitlerinin oto-oksidasyonudur. Doymamış yağ asitlerinin oto-oksidasyonu, bir üçlü oksijen ($3O_2$) ile başlatılır. En yaygın başlatıcılar reaktif oksijen türleridir ve bunlar doymamış bir yağ asidinin bir metilen

grubundan bir hidrojen atomunu çıkarması ile başlar ve daha sonra bir peroksi radikali gibi serbest radikalleri oluşturur. Karbon atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron nedeni ile kararsız zincir radikaller oluşur [23]. Yüksek sıcaklık, demir veya bakır gibi geçiş metallerine maruz kalan lipid peroksidasyonu, aldehit ve diğer karbonil bileşikleri gibi sekonder ürünlerin oluşması ile sonuçlanır [24]. Sekonder ürünlerden birisi de oksidatif stres ölçümlerinde kullanılan malondialdehit (MDA) molekülüdür [25]. MDA, özellikle OH ve doymamış yağ asidi ROS arasındaki reaksiyondan üretilen uzun oksidatif süreçlerin sonunda oluşur. Bu nedenle lipid peroksidasyon hasarı ve oksidatif stresin bir göstergesi olarak kullanılabilir [26].

1.2.1. Serbest Radikaller ve Antioksidan Savunma

Serbest radikaller dış orbitallerde paylaşılmamış elektron bulunması ile kimyasal aktifliği yüksek moleküllerdir [27]. Serbest radikaller, hücre membranında yağ asitlerine ve lipoproteinlere saldırır ve lipid peroksidasyonunu başlatırlar [28]. Membran proteinlerinde hasara yol açan lipid peroksidasyonu zararlı etkileri dışında vücut için gerekli fonksiyonlarda da önemli rol oynar [29].

Serbest radikaller türlerinin en yaygın görülenleri reaktif oksijen yapılarıdır. Bunlar süperoksid süperoksit (O_2^-•), hidroksil radikali (OH^-•), alkoksil radikali (RO•) ve peroksil radikalidir (RO_2•). Ayrıca singlet oksijen ($^1O_2$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) molekülleri radikal olmayan reaktif oksijen türevleridir [30].

Lipid oksidasyonunun zincir reaksiyonlarının sonlandırılması için peroksit serbest radikallerinin uzaklaştırılmasının veya inaktivasyonunun sağlanması gereklidir. Bu nedenle lipid oksidasyonunun inhibitörler olarak antioksidanların kullanılabileceği bazı durumlar vardır. Özellikle fenolik maddeler gliseritler için antioksidanlar olarak etkinliği kanıtlanmış kaynaklardır [31]. Hücre içinde de oksidatif hasarı önleyen veya kısmen azaltan bazı mekanizmalar bulunmaktadır [32]. Serbest radikallerin zararlı etkilerine karşı organizmada, enzimatik ve enzimatik olmayan savunma sistemlerine antioksidan savunma sistemleri denilmektedir. Genel olarak koruma, durdurma ve tamir olmak üzere 3 kısımda işlev gösterirler [33]. Antioksidanlar, oluşan serbest radikalleri toplayıcı ve giderici etkileri ile bağlayarak; zincir kırıcı etki ile serbest

radikal üreten kimyasal reaksiyonları durdurarak; baskılayıcı etki ile reaksiyon hızını azaltarak; onarıcı etki ile lipit, protein ve DNA gibi yapılarda oluşmakta olan biyolojik moleküler hasarı rejenere ederek; hücresel kinaz kayıplarını önleyip oksidasyon reaksiyonlarını durdurarak; organizmadaki süperoksit dismutaz gibi antioksidan enzimler ile enzimatik olmayan antioksidanların sentezini artırarak etkilerini gösterirler.[34]. Bunun yanı sıra antioksidan denge optimal sağlığın anahtarıdır. Besinsel antioksidanlarda olduğu gibi enzim antioksidanları ve kofaktörleri dengede olmalıdır. Örneğin, kanser hücrelerinin büyük çoğunluğu, normal hücre muadillerine kıyasla çok düşük manganez süperoksit dismutaz aktivitesine sahiptir. Kanser hücrelerinde bu enzimin miktarı arttığında, normal hücrelerin özelliklerini alırlar. Benzer bir şekilde, glutatyon peroksidaz enzimleri için bir kofaktör olan azalan glutatyon, oksidatif strese daha fazla yatkınlığa yol açar [35].

1.3. Yağlarda İyot İndisleri Tayini

Ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile yapılan dolaylı volumetrik titrasyonlara iyodometri denir. İyodometrik titrasyonlarda yükseltgen maddelerin asitli çözeltileri aşırı miktarda KI ile muamele edilir ve açığa çıkan serbest iyot, ortamdaki mevcut yükseltgen maddenin miktarına eşdeğerdir. Reaksiyon iyodun zayıf asidik ortamda (pH 3-8) nişasta indikatörü kullanarak tiyosülfat ile titre edilmesi esasına dayanır [36,37,38].

$$\text{Yükseltgen madde} + H_2SO_4 + 2\ I^- \rightarrow \text{İndirgen madde} + I_2 + H_2O \qquad (1)$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{=} \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{=} \qquad (2)$$

(2) nolu reaksiyonda olduğu gibi tiyosülfat $(S_2O_3)^{-2}$, tetratiyonata $(S_4O_6)^{2-}$ yükseltgenirken açığa çıkmış olan iyot (I_2) tekrar iyodüre indirgenir. Iyotla yapılan bütün titrasyonlar (3) nolu yarı tepkimeye dayanır.

$$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\ I^- \quad E^o = 0{,}536 \text{ volt} \qquad (3)$$

E^0 değeri birçok madde potansiyelinin ortasında yer alır. Bu nedenle MnO_4^-, $Cr_2O_7^{-2}$, H_2O_2, Ce^{+4}, IO_3^- gibi maddeler, ortamda iyodürü iyoda yükseltger. Diğer taraftan $S_2O_3^{-2}$, HSO_3^-, H_2S, Sn^{+2} gibi maddeler ise nötral veya zayıf asitli ortamda iyodu iyodüre indirger. İyodometride, ortama belli miktarda potasyum iyodür eklenir ve açığa çıkan iyot, bu indirgenlerin biri ile titre edilir.

1.4. Yağlarda Kromografik Analizler

Günümüzde yağ asitlerinin saptanmasında birçok spektrofotometrik, gravimetrik ve volumetrik yöntem kullanılmaktadır. Gıda numuneleri karmaşık bir yapıya sahip olmasından dolayı gaz, sıvı ve süperkritik sıvı kromatografi gibi analitik teknikler ile analiz edilebilmektedir. Yağlarda bulunan yağ asitlerinin ayrımında günümüzde en çok GC ve HPLC sistemleri kullanılmaktadır. Son yıllarda HPLC tekniğinin bazı dezavantajlarından dolayı, özellikle kompleks karışımların ayrımında etkili ve hızlı bir teknik olan GC kullanımı daha ön plana çıkmaktadır [40].

Gaz Kromatografisi (GC), temel yağ bileşenlerinin ve kompozisyon varyasyonlarının tanımlanması ve nicelenmesi için basitliği, çabukluğu ve verimi nedeniyle en iyi yöntemdir [41]. Gaz kromatografisinde, buharlaştırılan örnekteki maddeler, bir kolon içindeki sabit faz ile hareketli bir gaz fazı arasında dağılarak birbirinden ayrılırlar. Gaz-katı kromatografisinde sabit faz katı bir maddedir. Bu nedenle de dağılma işlemi gaz adsorbsiyon dengesine göre olur. Gaz-sıvı kromatografisinde sabit faz, inert bir katı destek üzerinde tutturulmuş bir sıvıdır ve burada gaz-sıvı dengesi söz konusudur [42].

1.5. Emülsiyonlar

Doğal veya işlenmiş gıdalar, sulu bir ortamda lipidlerin dağılması (örneğin süt, krema, meyve içecekleri, mayonez, krema likörleri vb.) ya da lipid ortamda küçük su damlacıkları halinde dağılması ile oluşabilirler. Bu besinler tarafından sergilenen bu yapılar, fizikokimyasal olarak aydınlatılarak özellikleri "emülsiyon bilimi" nin kavramları haline dönüşür. Emülsiyon bilimi, kimya, fizik ve mühendisliği birleştiren çok disiplinli bir konudur. Gıda endüstrisinde çalışan emülsiyon bilim adamlarının amacı, emülsiyon biliminin gıda arzının kalitesini ve gıda üretiminin

verimliliğini arttırmak için ilkelerini ve tekniklerini kullanmaktır. Gıda emülsiyonları tarafından sergilenen çok çeşitli fizikokimyasal ve organoleptik özellikler, bunları oluşturmak için kullanılan ürün formülasyonu ve işleme koşullarının sonucudur. Bir emülsiyon, en azından kısmen karışmayan başka bir sıvı içinde dağılmış bir sıvının küçük küresel damlacıklarından oluşan bir malzeme olarak tanımlanabilir. Tipik olarak, gıda emülsiyonlarındaki damlacıkların çapları 0,1 ile 100 mm arasında bir yerde bulunur [43].

Emülsiyonlar, yağın ve sulu fazların dağılımına göre sınıflandırılırlar. Sulu fazda dağılmış yağ damlacıklarından oluşan emülsiyonlara su içinde yağ (o/w) emülsiyonu denir. Yağ fazında dağılmış su damlacıklarından oluşan sisteme ise yağ içinde su (w/o) emülsiyonu denir. Emülsiyon damlacıkları içindeki malzeme genellikle dağınık, iç veya süreksiz faz olarak adlandırılırken, çevreleyen sıvıyı oluşturan malzeme genellikle sürekli veya harici faz olarak adlandırılır. Aynı zamanda çoklu emülsiyonlar, örneğin, yağ içinde su içinde yağ (o / w / o) veya su içinde yağ içinde su (W / O / W) tipi emülsiyonlarda vardır [44].

Çoklu emülsiyonlar, belirli uygulamalar için diğer emülsiyon çeşitlerine göre yağ azaltma, kontrollü terkip maddesi salınımı veya bir bileşenin diğerinden izolasyonu avantajlara sahip olabilir. İki ayrı karışmaz sıvıdan bir emülsiyon oluşturma veya önceden mevcut bir emülsiyondaki damlacıkların boyutunu azaltma işlemine homojenizasyon denir. Gıda endüstrisinde, bu işlem normal olarak, sıvıları damlacık bozulmasıyla sonuçlanan yoğun mekanik streslere maruz bırakan homojenleştiriciler olarak bilinen mekanik cihazlar kullanılarak gerçekleştirilir. Bununla birlikte, homojenizasyondan önce, iki farklı madde, emülsifiye edici madde ve koyulaştırıcı madde ile kinetik açıdan kararlı emülsiyonlar oluşturmak mümkündür. Gıda endüstrisinde en çok kullanılan emülsifiye edici maddeler amfifilik proteinler, polisakkaritler, küçük moleküllü yüzey aktif maddeler ve fosfolipitlerdir [45].

1.6. Çalışmada Kullanılan Yağlar

1.6.1. Ceviz Yağı

Anavatanı Anadolu olarak da bilinen ceviz Balkanlardan başlayarak Çin'e kadar olan bölgede yetişmektedir [46]. Ülkemizin hemen her bölgesinde meyvesi ve kerestesi için yetiştirilen ceviz 15 farklı türe sahip olup, bunlardan Juglans regia L. en fazla yetiştirilen ve ticari öneme sahip olan türdür [47]. Türkiye yıllık 129.614 ton ceviz üretimi ile Dünya ceviz üretiminde Çin, ABD ve İran'dan sonra 4. sıradadır [48].

Cevizler aroma ve tadı artırmak, gıdaları süsleyip renklendirmek, ayrıca şeker, bal ve şuruplar ile karıştırılarak çeşitli macunların yapımında da kullanılmaktadırlar. Cevizler ayrıca pestil, ceviz ezmesi, ceviz reçeli vb. üretiminde kullanılmaktadır. Bileşiminde insan sağlığı üzerine olumlu etkileri olan değerli besin öğelerini içeren ceviz, insan diyetinde önemli bir yere sahiptir. Ceviz bileşiminin belirlenmesi üzerine birçok çalışma yapılmış ve bileşenlerinin büyük bir kısmını proteinler ve yağlar olduğu tespit edilmiştir. Ceviz çeşitlerinin en büyük iki bileşeninin yağlar ve proteinler olduğu bulunmuştur. Bileşenlerden su %3,2- 4,4, protein %12,0-19,6, yağ %61,3-73,8, kül %1,8-2,3 ve şeker %2,2-4,5 değerleri arasında bulunmuştur [49]. Türkiye'deki cevizler açısından bakıldığında, Koyuncu ve ark. [50] Van ili ve Bahçesaray ilçesinden toplanan 20 adet ceviz tipi üzerinde çalışmış ve yağ oranını %62.08-70.16, protein içeriğini %12.87-18.97, nem miktarını %2.13-3.59 ve kül miktarını %0.84-2.12 arasında bulmuşlardır. Ceviz yağı esansiyel yağ asitlerince zengin olup yağ asidi bileşimi büyük oranda oleik, linoleik ve linolenik asitlerden oluşmaktadır. Ceviz yağının yaklaşık %50-70'inin çoklu doymamış yağ asitlerinden oluştuğu ve sert kabuklu meyveler içinde en yüksek linoleik asit seviyesine sahip olduğu bildirilmektedir (~%60 linoleik asit, ~ %11 linolenik asit) [51,52]. İçeriğinde doymamış yağ asidi olması sebebiyle, ceviz tüketimi toplam plazma ve LDL kolestrolünü düşürerek kalp ve damar hastalıklarını önlediği belirtilmektedir. [53,54].

1.6.2. Kuşburnu Yağı

Türkiye'de Rosa cinsinin (Rosaceae) birçok bölgede yabani olarak yetişen, bazı bölgelerde ise kültürü yapılan 24 türü vardır. Halk arasında kuşburnu, itburnu, yabani gül, domuz turpu, it gülü, köpek gülü, gül burnu, gül elması, şillan gibi isimlerle

bilinen Rosa canina L. bu türlerden biridir. [55,56]. Anadolu'da birçok yörede yetişmesinden dolayı halk ilâçlarının bileşimine girmiştir. Anadolu'da bitkinin meyvaları ve kökleri hemoroit, abdominal ağrılar, böbrek rahatsızlıkları, soğuk algınlığı, romatizma, bronşit ve şeker hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır [57,58,59].

Avrupa Farmakopesi'nde de dog rose ismi altında zengin C vitamini sebebiyle birçok rahatsızlığın tedavisinde kullanılabileceği ve herhangi bir yan etkisi olmadığı ifade edilmiştir [60,61].

Kuşburnu tohumlarında bu güne kadar HPLC (High performance liquid chromatography) ve LCMS-MS (Liquid chromatography -Mass spectrometry -Mass spectrometry) gibi analizlerle, eriyodiktiyol, taksifolin, (+)-kateşin, (-)-epikateşin, kuarsetin, kamferol-3-O-(6''-O-E-p-kumaroil)-β-D-glukopiranozit ve -3-O-(6''-O-Z-p-kumaroil)-β-D-glukopiranozit, apigenin, floridzin ve metil gallat varlıkları tespit edilmiştir [63,64].

Nowak, çalışmasında kuşburnu uçucu yağının aldehit, keton ve asit yapısında maddeler içerdiğini bildirmiştir [70]. Kuşburnu tohum yağında α- ve γ-tokoferol, fosfotidilkolin, fosfotidilinozitol, fosfotidiletanolamin, β-sitosterol, palmitik ve oleik asit bulunmaktadır [71]. Tohumlardan elde edilen yağlarında; palmitik, stearik, oleik, linoleik ve linolenik asit varlığı tespit edilmiştir [72].

1.6.3. Argan Yağı

Argan yağı, Latince ismi Arganiaspinosa (L.) Skeels olan argan ağaçlarının meyvelerinin öğütülmesinden elde edilir [74]. Argan yağının kalp sağlığı açısından önemli bir yeri olmasının yanı sıra dünyanın her yerinde bitkisel yağ olarak kozmetik ve farmasotik endüstrilerinde kullanılmaktadır.

Argan yağının 20.7 ^{o}C'de yoğunluğu 0.906-0.919 g/cm^3 arasında olup aynı sıcaklıktaki kırılma indeksi 1.463–1.472 ve asit değeri 0.8-2.5 arasındadır [75]. Argan yağının % 96'sını açilgliseroller ve geriye kalan % 4'lük kısım ise % 0,5–0,65 oranında duktilgliserol, % 0,6–1,53' lük diaçilgliserol ve % 0,1–2'lik kısmını da serbest yağ asitleri oluşturur [76]. Argan yağında bulunan oleik asit (% 46-48) ve

linoleik asit (% 31-35), iki ana yağ asitleridir. Argan yağında bulunan diğer yağ asitleri palmitik asit (P) (% 11-14) ve stearik asit (S) (% 4-7) 'dir [77,78].

1.6.4. Ayçiçek Yağı

Ayçiçek yağı, doymuş yağ asitleri oranı yüksek, sıvı ve margarin hammaddesi olarak katı yağ üretiminde kullanılan açık sarı renkli bir yağdır. İnsan beslenmesinde önemli bir yeri olan ayçiçek yağı, Rusya, Arjantin, Fransa, Hindistan ve Türkiye başta olmak üzere Dünyanın birçok ülkesinde üretilmektedir. Margarin hammaddesi olarak katı yağ üretiminde kullanılan ayçiçeği yağı, rafine edilerek kullanılır. Yaklaşık olarak % 26 -35 kabuk, % 39 -45 yağ ve % 6 -11 nem içeriğinden oluşan *Helianthus annuus* bitkisinin tohumları ayçiçeği yağının hammaddesini oluşturmaktadır [79]. Ayçiçek yağı %15 doymuş, %85 doymamış yağ asidi içermekte, doymamış yağ asitlerinin %14-43'ünü oleik asit, %44-75'ini linoleik, en fazla %0,7'sini de linolenik asit oluşturmaktadır. Ayçiçek yağının sabunlaşmayan maddeleri içeriği; %0.025-0.031 hidrokarbonlar, %0.542-0.584 steroller, %0.008-0.044 vakslar şeklindedir. Toplam tokoferol içeriği ise yaklaşık olarak 640 mg/kg yağ olup, tokoferollerin % 96'sı α–tokoferoldür [80].

1.6.5. Mısırözü Yağı

Mısırözü yağı, Graminae familyasından Zea mays mısır tanelerinin rüşeyminden elde edilen bir yağdır. Nişasta ve glukoz şurubu üretimi sırasında yan ürün olarak rüşeymden mısırözü yağı da elde edilmektedir. Mısırözü yağı tüketimi Türkiye'de toplam sıvı yağ pazarında, ayçiçek ve zeytinyağından sonra üçüncü sıradadır. Son yıllarda bitkisel kaynaklı sıvı yağlar arasında talebi en hızlı artan yağ mısırözü yağıdır. Mısırözü yağı tüketiminin % 80'i kentsel nüfus tarafından gerçekleştirilmektedir [79].

Mısırın yağ içeriği %17, protein içeriği %12 civarındadır. Mısırözü yağı, %19-49 arasında değişen oleik asit, %34-62 arasında değişen linoleik asit içeriği ile oleik-linoleik grubu yağlar arasındadır. Başlıca doymuş yağ asidi ise yaklaşık %10 oranında, doymuş yağ asiti olan palmitik asittir [80].

1.6.6. Zeytin Yağı

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ve hiçbir kimyasal işlem görmeden doğal hali ile tüketilebilen zeytinyağı, zeytin ağacı (Olea europaea sativa) meyvalarından elde edilir. Zeytinyağının içeriğinde bulunan A, D, E ve K vitaminleri ile kalsiyum, fosfor, potasyum, kükürt, magnezyum, az miktarda demir, bakır, manganez gibi mineraller, kemik gelişimini sağlar. Zengin tokoferol içeriği ciltteki nem kaybını engeller, lipit peroksidasyonunu en aza indirir, cildi yumuşatır ve pürüzsüzleştirir. Zeytinyağı, kandaki kötü huylu kolestrol olan "LDL"yi temizler ve iyi huylu kolesterol olan " HDL"yi de yükseltir. Kan şekerini düşürdüğünden dolayı diyabet hastaları için faydalıdır [82].
Zeytinyağının majör bileşenleri gliseritler, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, palmitik asit ve stearik asit gibi sabunlaşan maddeler (%98,5), minör bileşenleri ise oleuropein, tyrisol, hidroksityrisol, squalen, β-karoten, α-tokoferol ve bazı fenolikler (β-sitosterol, campasterol, stigmasterol) gibi sabunlaşmayan maddeler içermektedir.

Zeytinyağı, meyve yağı olarak, ayçiçeği, mısır ya da yerfıstığı yağına göre çok daha zor okside olur ve daha dayanıklıdır. Zeytinyağına, sağlığa yararlı özelliklerinin önemli bölümünü kazandıran, % 1,5 lik sabunlaştırılamayan bölümüdür. Rafine edilmiş olarak satılan ayçiçeği, mısır, kolza yağları gibi tohum yağlarında sabunlaştırılamayan bu bölüm yoktur.

Hidroksitirosol, zeytinyağında bulunan, oleuropeinin başlıca parçalanma ürünü olan fenolik bir antioksidandır ve en güçlü doğal serbest radikal baskılayıcısıdır. Zeytinyağında bulunan steroller, yağın saflık derecesi hakkında da bilgi verir ve besinlerden gelen kolesterolün emilmesini engeller.

Yağ alkolleri, zeytinyağı çeşitlerinin birbirinden ayrılmasında ve tanınmasında yararlı olabileceği belirtilmiştir. Sahip olduğu yağ asitleri bileşimleri, zeytinyağının oksidatif bozulmalara karşı direnç gösteren bir nitelik kazanmasını sağlarlar. Zeytinyağı, vücutta bulunan omega-6 yağ asidinin, omega-3 yağ asidine oranını da dengelemektedir [83].

2. MATERYAL VE METOD

Katı ve sıvı yağların oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler vardır. Yağlarda ana oksidasyon ürünleri olan peroksitler ve hidroperoksitler peroksit sayısıyla karakterize edilir. Oksidasyon ürünlerinin tipi çeşitli aletsel yöntemlerle belirlenir [84].

Yağlarda stabiliteyi belirlemek için kullanılan bu yöntemler, prosesi hızlandıran bir veya daha fazla faktörün etkisi altında numunenin hızlandırılmış oksidasyonuna dayanır. Uygulamaların çoğu, sıcaklığı arttırarak oksidasyonun hızlandırıldığı yöntemlerdir. Yağların ve yağların stabilitesini belirlemek için en çok kullanılan yöntemler fırın testi, swift testi ve rancimat testidir [85,86].

Bu çalışmada 37 ^{0}C de yağ emülsiyonlarının stabilitesini değerlendirmek ve inkübasyon sırasında meydana gelen oksidasyon hızını saptamak amacı ile Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu, Argan ve Ceviz yağları kullanıldı. Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci bölümde, seçilen bu evsel ve endüstriyel yağ çeşitlerinin oksidasyon ortamına alınmadan iyot indisi tayinleri ve GC-MS analizleri gerçekleştirildi. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, havalandırılmış ve inkübe edilmiş yağ emülsiyonlarında 37 ^{0}C ve pH 7'de Cu(II) iyonları varlığında, lipit peroksidasyon kinetiği incelendi.

2.1. Kullanılan Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır, ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Kullanılan yağlar Doğavita İlaç Gıda San. ve Tic. A.Ş. (Çiftcizade /Antalya) firmasından ve Kastamonu'da yerleşik marketlerden temin edildi. Yağlara ait bilgi ve her bir yağ için üretim metotları Tablo 2.1 de özetlendi.

Tablo 2.1. *Çalışmada kullanılan yağların temin bilgileri*

Yağ adı	**Yağ Botanik Adı**	**Menşei**	**Elde Ediliş Yöntemi**	**Temin Yeri**	**Iyot Indeksi (gI_2 / 100g)**
Ceviz Yağı	Juglans Regia	Türkiye	Soğuk Sıkım	Çiftcizade-DoğaVita/ Antalya	164.97
Kuşburnu Yağı	Rosa canina	Türkiye	Soğuk Sıkım	Çiftcizade-DoğaVita/ Antalya	183.58
Argan Yağı	Argania Spinosa	Fas	Soğuk Sıkım	Çiftcizade-DoğaVita/ Antalya	97.29
Ayçiçek Yağı	Helianthus annuus	Türkiye	Ekstraksiyon	Market / Kastamonu	140.22
Mısır Yağı	Maize oil	Türkiye	Ekstraksiyon	Market / Kastamonu	128.12
Zeytin Yağı	Olea europaea	Türkiye	Presyon ve ekstraksiyon	Market / Kastamonu	86.28

Su/Yağ emülsiyonlarının eldesi için Span 80 ve Tween 80 emülgatör karışımı kullanıldı. HLB değeri tüm yağ emülsiyonları için 10 değerine sabitlendi. Yağların katalizli oksidasyonu için $CuCl_2$, Cu(II) kelatör olarak kullanıldı. pH=7.00 İnkübasyon ortamı için amoyum asetat tampon çözeltisi kullanıldı. Bütün çözeltiler hazırlanırken ve seyreltilirken deiyonize destile su kullanıldı.

2.1.1. Birinci Bölümde Kullanılan Maddeler:

<u>İyot İndisi Tayininde Kullanılan Maddeler</u>

- Sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3.5H_2O$)
- Karbon tetraklorür
- Wijs çözeltisi
- Potasyum iyodür
- Nişasta indikatör çözeltisi

<u>GC-MS Tayininde Kullanılan Maddeler</u>

- **n**-hekzan
- Metanol
- Potasyum hidroksit (KOH)

2.1.2.İkinci Bölümde Kullanılan Maddeler:

İnkübasyon ortamında kullanılan maddeler

- Amoyum asetat (NH_4Ac)
- Bakır(II) klorür ($CuCl_2$)
- Tween 80
- Span 80
- Mutlak Etil Alkol (C_2H_5OH)

[Fe(III)-SCN] Reaktifi ile Lipit Hidroperoksitlerin Tayininde Kullanılan Maddeler

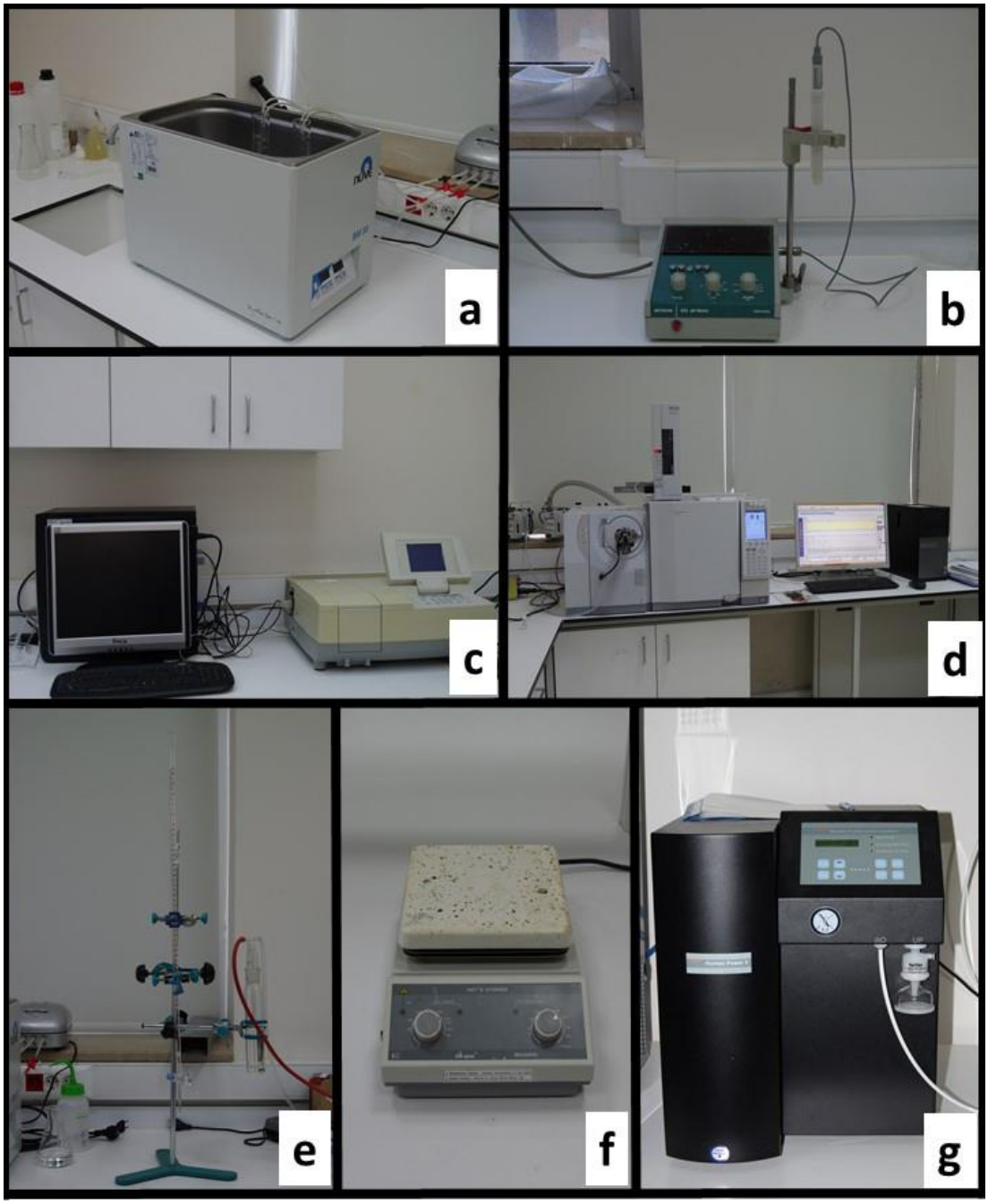
- Demir(II) klorür tetrahidrat ($FeCl_2.4H_2O$)
- Amonyum rodanür (NH_4SCN)
- %75 Etil Alkol (C_2H_5OH)
- Hidroklorik asit (HCl)

TBARS Reaktifi ile Malondialdehit Tayininde Kullanılan Maddeler

- Trikloroasetikasit
- Tiyobarbütirik asit
- Sodyum Hidroksit

2.2. Araç ve Gereçler:

İyot indisi tayinleri için 25 mL lik cam büret kullanıldı. GC-MS analizleri için Shimadzu GCMS QP 2010 ULTRA marka gaz kromotografi cihazı kullanıldı. Tampon hazırlamada pH ölçümleri kombine bir pH elektrot ile yapıldı. Yağların Cu(II) katalizli otoksidasyon deneyleri, 37 °C'de sıcaklığı kontrol edilebilen termostat ve sirkülasyon sistemli su banyosunda gerçekleştirildi. Havalandırma için 6 çıkışlı hava pompası kullanıldı. Absorbans ölçümleri, Shimadzu marka UV-Visible spektrofotometre kullanılarak kalınlığı 1 cm olan kuvartz küvetlerle ölçüldü. Her iki bölümde yapılan çalışmalar için kullanılan araç ve gereçler aşağıda numaralandırıldı ve fotoğraf 1 de gösterildi:



Fotoğraf 1: Kullanılan araç ve gereçler ; (a) Termostat Sistem ve hava pompası, (b) pH-metre METROHM 632, (c) Spektrofotometre SHIMADZU Mini, (d) GC-MS (Shimadzu GCMS QP 2010 ULTRA), (e) Büret (25 mL), (f) Nüve marka ısıtıcı ve karıştırıcı, (g) Su Arıtma Cihazı

2.3. İyot İndisi Tayininde Kullanılan Çözeltiler:

<u>% 10' luk potasyum iyodür çözeltisi</u>

100 mL kaynatılıp soğutulan saf su içinde 10 g potasyum iyodür çözüldü.

0,1 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi

$Na_2S_2O_3.5H_2O$'dan 25 gram alınır ve önceden kaynatılıp soğutulmuş saf suda çözülüp bir ölçülü balonda 1L ye tamamlandı. Koruyucu olarak 3 damla kloroform ilave edildi. Ağzı kapatıldı ve çözelti karanlıkta 1 gece kadar ayarlanmak üzere saklandı. Taze hazırlanmış tiyosülfat çözeltisi bir gece bekletildikten sonra ayarlama işlemi (faktör tayini) yapıldı.

Faktör tayini için etüvde (100^oC'de) kurutulmuş 0,1027 g potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) alındı ve 50 mL saf suda çözüldü. 2g KI ve 5 mL derişik hidroklorik asit (HCl) ilave edildi ve ağzı kapatıldı. 10 dakika karanlıkta bekletildikten sonra bürete doldurulan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi ile titre edildi. Erlende renk açılınca 3 mL %1'lik nişasta belirteci eklendi. Erlendeki çözeltinin rengi tekrar koyulaştı ve $Na_2S_2O_3.5H_2O$ ile titrasyona devam edildi. Yeşil renk gözlendiğinde titrasyon durduruldu ve harcanan sodyum tiyosülfat hacmi kaydedildi. Dönüm noktasına kadar harcanan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ hacmi 21,00 mL bulundu.

Faktör hesaplanması aşağıdaki gibi yapıldı;

$mK_2Cr_2O_7$ = 294,20 g/mol
$K_2Cr_2O_7$ ' ın eşdeğer ağırlığı = (Molekül ağırlığı /Tesir değerliliği) = 294,20 /6 = 49,04
m=0,1027 g
Vtit.=21,00 mL
N= (m x 1000 / 49,04) / Vtit.
N= Ayarlı $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisinin kesin derişimi =0,0998 olarak bulundu.

% 1'lik nişasta indikatör çözeltisi

1 g çözünen nişasta 100 mL saf suda çözüldü. Kaynayana kadar ısıtıldı ve daha sonra oda sıcaklığına bırakıldı.

2.4. İnkübasyon Ortamında Kullanılan Çözeltiler:

Bakır(II)Klorür Stok Çözeltisi ($CuCl_2.2H_2O$) ($1x10^{-2}$ M)

0,4262 g $CuCl_2.2H_2O$ tuzundan tartılıp 250 mL hacimli balon jojede saf suda çözüldü.

Tampon Çözelti (1 M Asetat Tamponu, pH=7.00)

19,27 g CH_3COONH_4 tuzundan tartım alınıp saf suda çözüldü 250 mL ye tamamlandı. pH metre ile pH =7.00 olarak bulundu.

Emülgatör Çözeltisi (HLB =10)

1,33 g Tween 80 ve 1,17 g Span 80 karışımı Mutlak Etil Alkol içinde çözülürek 25 mL ye tamamlandı.

2.5. [Fe(III)SCN] Reaktifi ile Lipit Hidroperoksitlerin Tayininde Kullanılan Çözeltiler:

% 75'lik Etil Alkol Çözeltisi

75 mL mutlak etil alkol ve 25 mL destile su karıştırıldı.

% 30'luk NH_4SCN Çözeltisi

30 g NH_4SCN tartılarak 100 mL'ye su ile tamamlandı.

% 3,5'lık HCl Çözeltisi

234,5 mL su üzerine 24,5 mL % 37'lik HCl ilave edilerek hazırlandı.

$2x10^{-2}$ M $FeCl_2.4H_2O$ Çözeltisi

$FeCl_2.4H_2O$ dan 0,099 g tartım alınıp % 3,5'lik HCl çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı.

2.6. TBARS Reaktifi ile Lipit Hidroperoksitlerin Tayininde Kullanılan Çözeltiler:

50 mM NaOH Çözeltisi

0,1 g NaOH 50 mL deiyonize suda çözünerek hazırlandı.

% 2,8'lik TCA Çözeltisi Hazırlanması

2,8 g TCA 100 mL deiyonize suda çözünerek hazırlandı.

% 1'lik TBA Çözeltisinin Hazırlanması

0,1 g TBA 10 mL (0,05 M) NaOH çözeltisi içinde çözünerek günlük olarak hazırlandı.

2.7. Yağ/Su Emülsiyonlarının Hazırlanması:

Bu çalışmada Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu, Argan ve Ceviz yağlarının oksidasyonu Cu(II) iyon varlığında ($CuCl_2$) havalandırılmış asetat tamponlu çözeltide (NH_4Ac), (1 M, pH= 7), 37 °C'de incelendi. Bunun için öncelikle suda yağ emülsiyonları aşağıdaki gibi hazırlandı;

100 mL'lik bir balon joje içine 0,3 g yağ tartıldı. Üzerine, emülsifier olarak (Tween 80 + Span 80, HLB:10, 3mL etanol içinde 0,3 g olacak şekilde) stok çözeltisinden 3 mL ilave edildi [5]. Üzerine 2 mL etanol ve 90 mL NH_4Ac (1 M, pH= 7) tampon çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek, bir magnetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırmak suretiyle emülsifiye edildi. Daha sonra emülsiyon (VELP-OV5, Homogenizator) marka homejenizatörde homojenize edildi.

2.8. Standart Çözeltilerin {Yağ Emülsiyonu + Cu(II)} Hazırlanması:

Bu çözelti 3 mL Su/Yağ Emülsiyon çözeltisi + 90 mL (Stok 1 M) asetat tampon (pH 7) + 5 mL (stok $1x10^{-2}$ M) Cu(II) + 2 mL mutlak etanol; toplam hacim = 100 mL reaksiyon karışımı olarak hazırlandı.

2.9. Yöntem Uygulamaları ve Kinetik Ölçümler:

Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu, Argan ve Ceviz yağlarının emülsiyonları NH_4Ac, (I=0,9), (pH = 7) tampon çözeltisi içinde hazırlandı. Emülsiyonda oksidasyonu indükleyici olarak $CuCl_2$ ($5x10^{-4}$ M) stok çözeltisi kullanıldı. Yağların oksidasyonu 37 °C'deki su banyosunda, 100 mL çalışma çözeltisi dereceli silindir içerisinde çözeltiden hava oksijeni geçirilerek gerçekleştirildi. Hava akımı önce bir su dolu

yıkama şişesinden geçirilerek su buharıyla doyuruldu. Reaksiyon hızı, oksijenin çözünme hızına göre düşük olduğu için reaksiyon çözeltisinin oksijenle doyurulmuş olduğu kabul edildi. (100 mL emülsiyon çözeltisi içinde 90 mL NH_4Ac bulunduğu için emülsiyon çözeltisindeki konsantrasyonu 0,9 M' dır).

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+ \qquad (4)$$

I= $\sum \frac{1}{2} c_i . z_i^2$ denklemine göre, I= 0.9 olarak bulunmuştur. (5)

2.10. İyot İndisi Tayinleri:

Yağların iyot indisleri sodyum tiyosülfat titrasyonu ile incelendi. İyot indisi tayini aşağıdaki şekilde gerçekleştirildi;

Her bir yağ için Tablo 2.2' da belirtilen miktarda numune 250 mL erlen içine tartıldı. Yağın çözünmesi için 15 mL karbon tetraklorür ilave edildi. Daha sonra 25 ml wijs çözeltisi ilave edildi. Erlenin kapağı kapatılarak yavaşça çalkalandı ve 1 saat karanlıkta bekletildi. Süre sonunda erlene 20 mL % 10' luk potasyum iyodür çözeltisi ve 150 mL saf su ilave edildi. Daha sonra her bir numune 0,1 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi ile titre edildi. Renk turuncudan sarıya açıldığında üzerine 1 mL % 1'lik nişasta indikatör çözeltisi ilave edildi. Koyu mavi-siyah renk oluştu. Tekrar 0,1 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi ile titre edildi ve renk açıldı. Toplam hacim okundu (V2). Aynı işlem numune ilavesi yerine saf su ilavesi ile tanık deney olarak yapıldı ve harcanan hacim okundu (V1). Harcanan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisinin miktarından yararlanarak numunedeki iyot sayısı miktarı aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanır.

$$\text{İyot İndeksi: } \frac{(V_1 - V_2) \times 1.269 \times f}{m} \qquad (6)$$

V_1=Şahit deney için harcanan 0,1 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi (mL)
V_2=Örnek deney için harcanan 0,1 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi (mL)
m = Alınan numune miktarı (g)
f= 0,1 N tiyosülfat çözeltisinin faktörü =1,002

Tablo 2.2. *Yağ örnekleri için alınan örnek miktarları ve hesaplanan iyot indisleri*

Yağlar	**Alınan örnek miktarı**	**Örnek için Bulunan hacim (V_2), mL**	**Hesaplanan İyot İndisleri**	**Kontrol Çözeltisi için bulunan hacim (V_1), mL**
Zeytin	0,3	29,10	86,28	49.5
Mısır	0,2	29,30	128,12	
Ayçiçek	0,2	27,40	140,22	
Ceviz	0,2	23,50	164,97	
Argan	0,3	26,50	97,29	
Kuşburnu	0,15	27,80	183,58	

2.11. GC-MS Metodu Ölçümleri:

Yağlarda GC-MS ölçümleri yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile IUPAC standart metoda göre tayin edildi [87]. Buna göre esterleştirme ön işlemi, 0,1 gr numune 10 mL n-hekzan ile muamele edilip, 0,5 mL 2N metanollü KOH çözeltisi eklenerek gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 2 saat karanlık ortamda bekletilerek üst faz alınmıştır. Analizlerde kullanılan ortam sıcaklıkları, cihaz ve kolon bilgileri aşağıda özetlendiği gibidir:

Cihaz: Shimadzu GCMS QP 2010 ULTRA
Kolon: RTX-5MS Kapiler kolon (30 m ; 0,25 mm; 0,25 μm).
Taşıyıcı gaz: Helyum
Kolon fırını sıcaklığı: 90˚C
Enjeksiyon sıcaklığı: 250˚C
Basınç: 90 kPa
Enjeksiyon modu: split
Split oranı: 10
Enjeksiyon hacmi: 2ul
Fırın sıcaklık programı: 90˚C'de 5 dk, 90˚C'den 250˚C'ye 4˚C/dk artışla, 250˚C'de 5 dk.
İnterface sıcaklığı: 250˚C
İyon kaynağı sıcaklığı: 200˚C

2.12. Fe(III)-SCN Metodu ile Kinetik Ölçümler:

Yağların oksidasyonu, oluşan hidroperoksitlerin Fe^{+2} nin, Fe e yükseltgenmesine dayalı ferrik tiyosiyanat yöntemi kullanılarak spektrofotometrik olarak 500 nm'de saptandı [88,89].

Spektrofotometrik ölçümler için, inkübasyon boyunca farklı zaman aralıklarında 0,1 mL örnek alındı. Bu 0,1 mL örnek; 4,7 mL % 75'lik etanol, 0,1 mL %30 lik amonyum tiyosiyanat ve 0,1 mL, % 3,5 HCl içinde hazırlanan 0,02 M demir(II)-klorür çözeltileri içeren tüpe ilave edildi. Daha sonra karışım 3 dakika bekletildi ve 500 nm'deki absorbansı içinde yağ emülsiyonu dışındaki tüm bileşenleri içeren blanke karşı okundu ve zamana karşı absorbans değişimleri sigmoidal eğriler verdiği görüldü [90].

2.13. TBARS Metodu ile Kinetik Ölçümler:

Yağ emülsiyonunda malondialdehit olarak sembolize edilen sekonder oksidasyon ürünleri TBA metot ile tayin edildi. Bunun için inkübe edilen standart ve örnek çözeltilerinden belirli zaman aralıklarında, 0,1 mL örnek numunesi, tayin yapılmak üzere, 0,15 mL Trikloroasetik Asit (TCA, % 2,8'lik), 0,1 mL Tiyobarbütirik Asit (TBA, % 1'lik) ve 2,65 mL saf su içeren, test tüplerine, toplam hacim 3 mL olacak şekilde ilave edildi. 15 dk boyunca 95-100 ^{0}C'lik su banyosunda bekletildi. Soğutuldu ve 1 mL etanol ilave edildi. Çalkalandı ve absorbansı 532 nm kontrol blanke karşı ölçüldü [91].

2.14. Kinetik Değerlendirme:

Fe(III)-SCN ya da TBARS spektrofotometrik yöntemleri ile elde edilen absorbans değerleri yağların oksidasyonu sonunda oluşan primer ya da sekonder ürünlerin konsantrasyonları ile orantılıdır. Elde edilen absorbans değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiğinde sigmoidal eğriler (slojistik 1 modele uyumlu) elde edildi. Daha sonra sigmoidal eğrilerden yola çıkılarak Yıldoğan-Beker vd. tarafından elde edilen 7 nolu eşitlik yardımı ile zamana (t) karşı yalancı birinci mertebe hız sabiti (k) ve bu eğriye ait korelasyon katsayısı (R2) elde edildi [92].

$$\ln\left[\frac{1-A_T}{A_T}\right] = \ln\left[\frac{1-A_0}{A_0}\right] - k.t \qquad (7)$$

Burada A_0 başlangıç absorbansı, A_T, t zamanında ölçülen absorbanstır (yani A_{500} nm ya da A_{532} nm, sırasıyla; hidroperoksit ya da aldehitlerin toplam konsantrasyonu ile orantılıdır). Fe(III)-tiyosiyanat ve TBARS yöntemleri ile ölçülen, yalancı birinci mertebe hız sabitleri spesifik olarak, k_1 ve k_2 şeklinde adlandırıldı. Tablo (3.8) ve Tablo (3.9).

2.15. İstatistiksel Analiz

Verilerin grafiklendirilmesinde ve ortalama, standart sapma hesaplamalarında MICROCAL ORIGIN 8.0 (Origin Lab Corp., Northampton, MA, USA) programı kullanıldı. Sonuçlar, Windows version 13 icin SPSS software (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) kullanılarak değerlendirildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yağlar, sıcaklık, ışık, enzim, mikroorganizma varlığı, ağır metallerin varlığı, iyonlaştırıcı radyasyonun varlığı gibi birçok nedenden dolayı oksidasyona uğrar ve bu oksidasyonun seyri, konjuge dienlerin, hidroperoksitlerin [93], aldehitlerin [94], iyot indislerinin ölçülmesi [95,96] veya otomatik Ranci-mat ölçümleri [97] gibi birçok şekilde izlenebilmektedir. Ancak tüm bu analizlere ek olarak, yağ asidi metil esterlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinin de gaz kromatografisi yöntemi ile belirlenmesi, oksidasyon mekanizmasının aydınlatılması ve sonuçların doğru yorumlanması açısından önemlidir.

3.1.Yağlarda İyot İndeksi Verileri:

Yağların doymamışlık derecesinin bir ölçüsü olan iyot indisleri altı farklı yağ örneği için tayin edildi. Buna göre, Tablo 2.2 de görüldüğü üzere iyot indisleri sırası ile Kuşburnu, Ceviz, Ayçiçek, Mısır, Argan ve Zeytinyağları için büyükten küçüğe 183,58>164,97>140,22>128,12>97,29>86,28 olarak bulundu. Görüldüğü gibi Kuşburnu ve Ceviz yağları daha fazla doymamış yağ asitlerine sahipken, Argan ve Zeytinyağı daha az doymamış yağ asitlerine sahiptir. Bitkisel kökenli yağlarda bulunan yağ asitlerinin doymamışlık düzeyinin yüksek olmasının beslenme uzmanları tarafından takdir edilmesine rağmen, oksidasyona daha fazla duyarlı olmalarından ötürü ciddi tekno-mantıksal sorunlara neden olmaktadır [98].

Bu yönü ile iyot indislerinin tayini, yağlarda oksidasyon çalışmalarına başlamadan önce, oksidasyon derecesi hakkında bir fikir oluşturabilir. Ancak yağların oksidasyonu sadece doymamışlık derecesine bağlı değil, aynı zamanda yağın bileşimine ve dış etkenlere de bağlıdır. Bu nedenle sadece iyot indisi tayini oksidasyon derecesinin ve hızının yorumlanmasında yeterli değildir. Ancak bir

öngörü olarak Kuşburnu ve Ceviz yağının Argan ve Zeytinyağına oranla daha kolay okside olacağını yorumlayabiliriz.

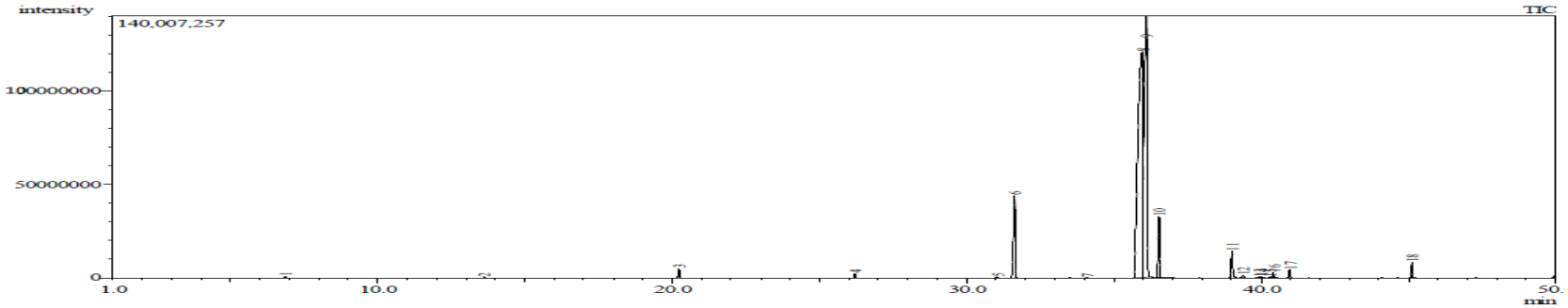
3.2.Yağlarda GC-MS Verileri:

IUPAC standard method kullanılarak gerçekleştirilen GC-MS analizleri Argan, Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Ceviz ve Kuşburnu yağları için sırası ile Tablo 3.1, Tablo 3.2, Tablo 3.3, Tablo 3.4, Tablo 3.5 ve Tablo 3.6 de verildi [87]. Her bir tabloda yağlara ait gaz kromotogramları ve bulunan yağ aitleri karbon sayısı temel alınarak yapılan adlandırmaları ile gösterildi. Buna göre her bir yağda 18 karbonlu yağ asitleri Linoleic acid (9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)), Oleic acid (9-Octadecenoic acid, (E)) , Stearic acid methyl ester (Methyl stearate) temel bileşen olarak bulunurken genellikle 16-24 karbon arasında yağ asitleri çeşitleri gözlenmiştir. Argan yağının bu yağlardan farklı olarak ayrıca 8-14 karbon sayısı aralığındaki yağ asitlerine de sahip olduğu görüldü.

Ayrıca Tablo 3.7'de Argan, Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu ve Ceviz yağlarına ait doymuş yağ asitleri (saturated fatty acids=SFAs), tekli doymamış yağ asitleri (monounsaturated fatty acids=MUFAs), aşırı doymamış yağ asitleri (polyunsaturated fatty acids=PUFAs) ve trans yağ asitleri (trans fatty acids=TFAs) yüzdeleri verildi.

Yağ örneklerinden laboratuvarda metilleştirme işlemleri yapıldıktan sonra gaz kromatografisinde incelendi ve her numune sonucu doymuş yağ asitleri (saturated fatty acids=SFAs), tekli doymamış yağ asitleri (monounsaturated fatty acids=MUFAs), aşırı doymamış yağ asitleri (polyunsaturated fatty acids=PUFAs) ve trans yağ asitlerine (trans fatty acids=TFAs) göre sınıflandırılarak toplam yüzdeleri belirlendi. Böylece Argan, Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu ve Ceviz yağlarına ait yağ asidi kompozisyonu ve trans yağ asidi (%) miktarları Tablo 3.7 de gösterildi. Buna göre çalışılan yağlar arasında, Σ SFA, Σ MUFA ve Σ PUFA yüzdeleri arasındaki farklar tabloda özetlendi.

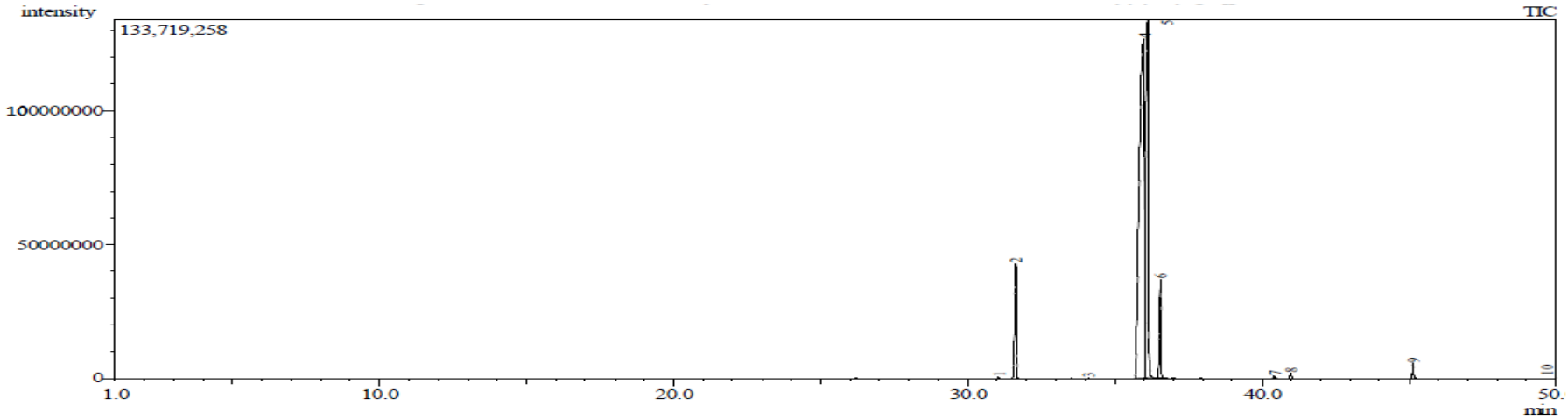
Tablo 3.1. *Argan yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri*



Peak No	R.Time	Area	Chemical Name	Other Name	Yağ asidine ait Karbon Sayısı Adlandırması
1	6.852	3038297	Octanoic acid, methyl ester	Caprylic acid, methyl ester	C 8:0
2	13.621	1647165	Decanoic Acid, Methyl Ester	Capric acid, methyl ester	C10:0
3	20.238	1490677	Dodecanoic acid, methyl ester	Lauric acid, methyl ester	C12:0
4	26.198	6597293	Tetradecanoic acid, methyl ester	Myristic acid, methyl ester	C14:0
5	31.040	2068265	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
6	31.634	174130604	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitic acid, methyl ester	C16:0
7	34.086	699297	Heptadecanoic acid, methyl ester	Margaric acid, methyl ester	C17:0
8	35.964	1305437113	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleic acid, methyl ester	C18:2w6
9	36.120	881982726	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	Oleic acid, methyl ester	C18:1w9
10	36.535	108523512	Methyl stearate	Stearic acid, methyl ester	C18:0
11	39.017	53378859	Methyl 9.cis.,11.trans.t,13.trans.-octadecatrienoate	α-eleostearic acid, methyl ester	C18:3 c9,t11,t13
12	39.391	4819994	Methyl 9.cis.,11.trans.t,13.trans.-octadecatrienoate	α-eleostearic acid, methyl ester	C18:3 c9,t11,t13
13	39.925	1458224	1,13-Tetradecadiene	Tetradecadiene	C14:2 c1,c13 (T)*
14	39.997	1554602	Methyl 9.cis.,11.trans.t,13.trans.-octadecatrienoate	α-eleostearic acid, methyl ester	C18:3 c9,t11,t13
15	40.290	2971779	Oxiraneoctanoic acid, 3-octyl-, methyl ester, trans-	Epoxyoleic acid, methyl ester	C18:0 c9,c10 (ep.-9)**
16	40.416	8730094	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	Gadoleik asit, methyl ester	C20:1w9
17	40.970	13950617	Eicosanoic acid, methyl ester (CAS)	Arachidic acid, methyl ester	C20:0
18	45.116	28387865	Methyl 20-methyl-heneicosanoate	Henicosanoic acid, iso-20,methyl ester	C23:0 (iso-20)

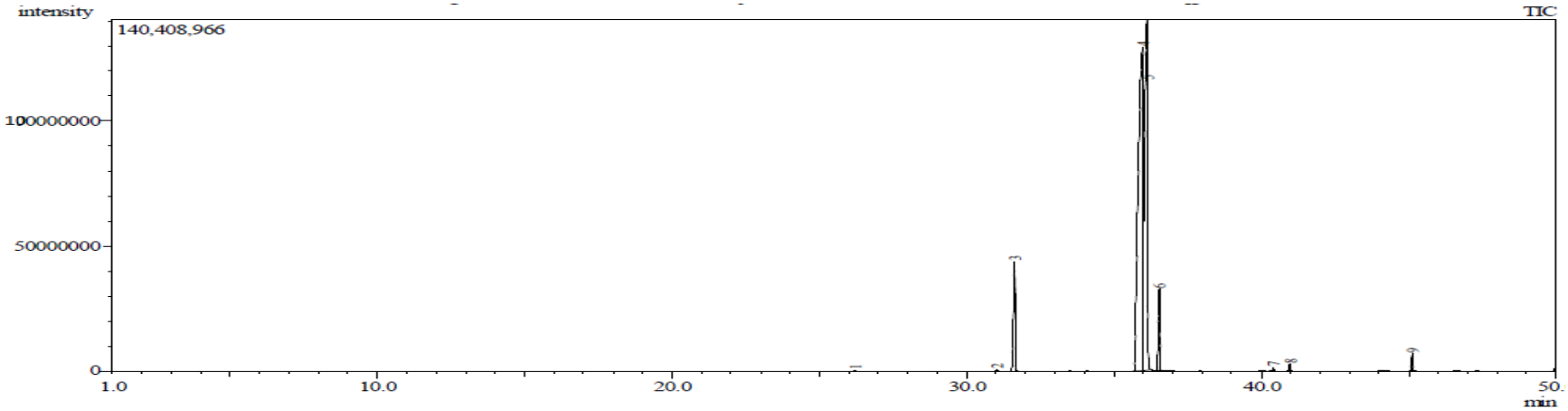
* cis-1,13-Tetradecadiene, **cis-9,10-Epoxystearic Acid methyl ester

Tablo 3.2. *Ayçiçek yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pikdeğerleri*



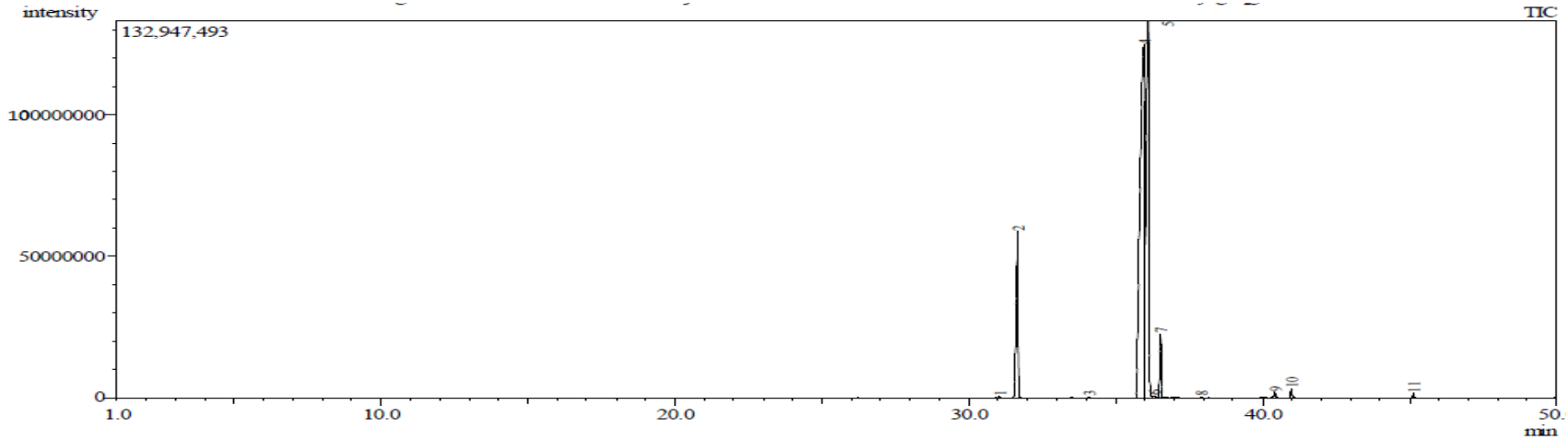
Peak No	R.Time	Area	Chemical Name	Other Name	Karbon Sayısı Adlandırması
1	31.050	1448791	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
2	31.639	161118839	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitic acid, methyl ester	C16:0
3	34.099	553966	Heptadecanoic acid, methyl ester (CAS)	Margaric acid, methyl ester	C17:0
4	35.993	1459696326	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleic acid, methyl ester	C18:2w6
5	36.120	778302250	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	Oleic acid, methyl ester	C18:1w9
6	36.550	124210082	Methyl stearate	Stearic acid, methyl ester	C18:0
7	40.431	2801889	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	Gadoleik asit, methyl ester	C20:1w9
8	40.985	6860731	Eicosanoic acid, methyl ester (CAS)	Arachidic acid, methyl ester	C20:0
9	45.138	20924893	Methyl 20-methyl-heneicosanoate	Henicosanoic acid, iso-20,methyl ester	C23:0 (iso-20)
10	50.052	5551351	Tetracosanoic acid, methyl ester	Lignoceric acid, methyl ester	C24:0

Tablo 3.3.*Kuşburnu yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri*



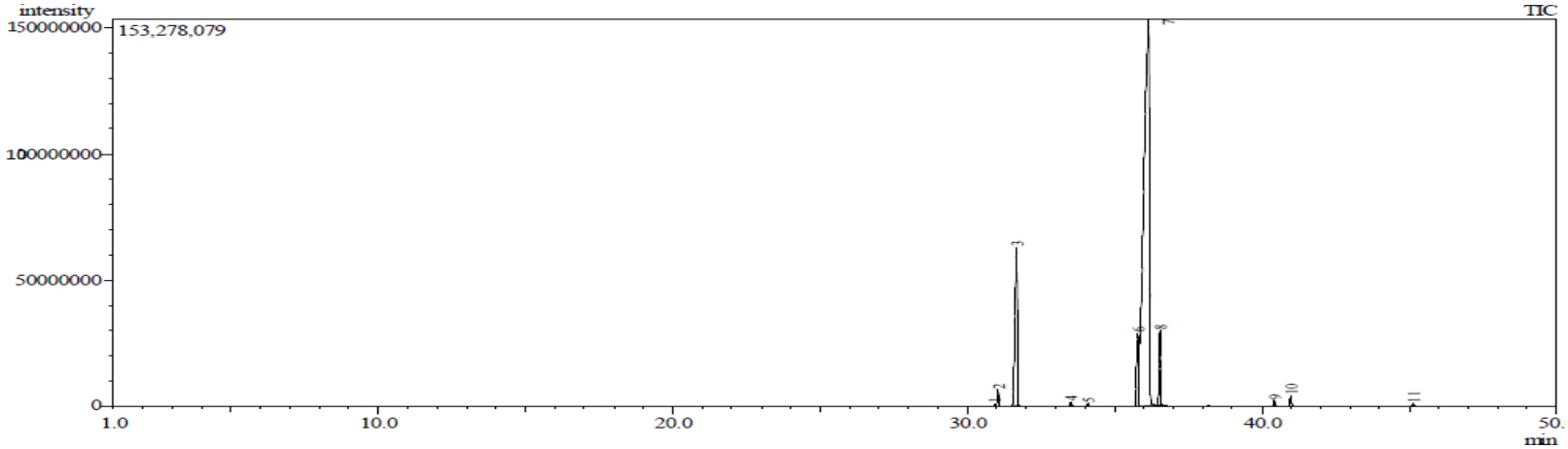
Peak No	R.Time	Area	Chemical Name	Other Name	Karbon Sayısı Adlandırması
1	26.196	1234448	Tetradecanoic acid, methyl ester (CAS)	Myristic acid, methyl ester	C14:0
2	31.039	2145020	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
3	31.630	168659829	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitic acid, methyl ester	C16:0
4	35.979	1477118593	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleic acid, methyl ester	C18:2w6
5	36.130	857931901	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester (CAS)	Oleic acid, methyl ester	C18:1w9
6	36.538	111508960	Methyl stearate	Stearic acid, methyl ester	C18:0
7	40.412	4368039	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	Gadoleik asit, methyl ester	C20:1w9
8	40.967	9429770	Eicosanoic acid, methyl ester (CAS)	Arachidic acid, methyl ester	C20:0
9	45.116	24315065	Methyl 20-methyl-heneicosanoate	Henicosanoic acid, iso-20,methyl ester	C23:0 (iso-20)

Tablo 3.4. *Mısır yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri*



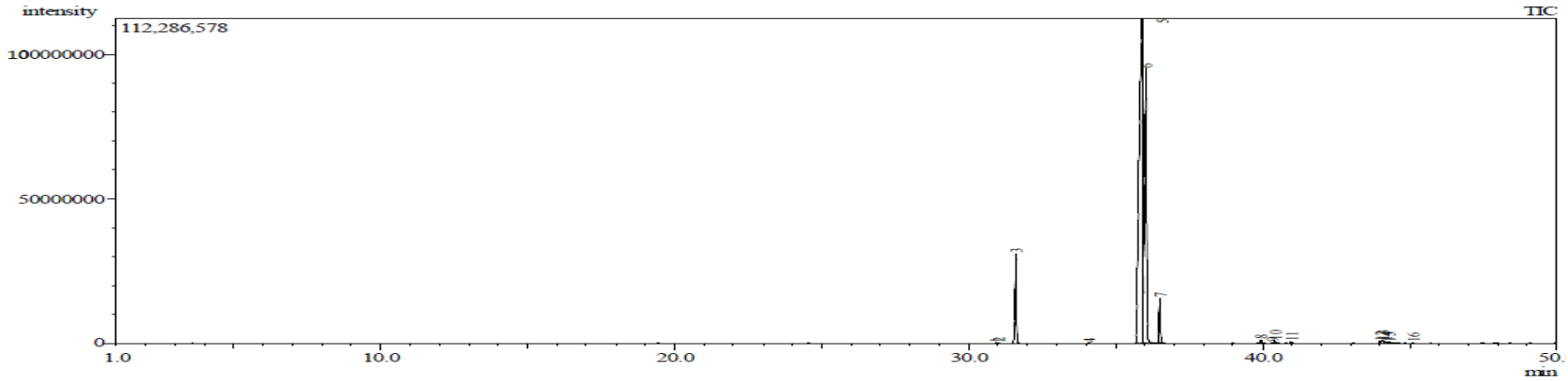
Peak No	R.Time	Area	Chemical Name	Other Name	Karbon Sayısı Adlandırması
1	31.048	1703822	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
2	31.668	276268195	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	Palmitic acid, methyl ester	C16:0
3	34.096	1347267	Heptadecanoic acid, methyl ester (CAS)	Margaric acid, methyl ester	C17:0
4	35.972	1345766327	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleic acid, methyl ester	C18:2w6
5	36.111	805823064	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester (CAS)	Oleic acid, methyl ester	C18:1w9
6	36.305	3873228	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	Methyl Linolenate	C18:3
7	36.531	70921337	Methyl stearate	Stearic acid, methyl ester	C18:0
8	37.916	1290224	Methyl 9-cis,11-trans-octadecadienoate	Methyl linoleate (9-cis,11-trans)	C18:2 c9,t11
9	40.426	8653658	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	Gadoleik asit, methyl ester	C20:1w9
10	40.983	11669209	Eicosanoic acid, methyl ester (CAS)	Arachidic acid, methyl ester	C20:0
11	45.133	6309802	Docosanoic acid, methyl ester (CAS)	Behenic acid, methyl ester	C22:0

Tablo 3.5. *Zeytinyağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri*



Peak No	R.Time	Area	Chemical Name	Other Name	Karbon Sayısı Adlandırması
1	30.930	2285865	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
2	31.053	19434665	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
3	31.678	320265902	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	Palmitic acid, methyl ester	C16:0
4	33.514	5282707	cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	C17:1
5	34.094	3532516	Heptadecanoic acid, methyl ester	Margaric acid, methyl ester	C17:0
6	35.796	167539924	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleic acid, methyl ester	C18:2w6
7	36.165	1877542553	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	Oleic acid, methyl ester	C18:1w9
8	36.545	100019294	Methyl stearate	Stearic acid, methyl ester	C18:0
9	40.428	7923141	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	Gadoleik asit, methyl ester	C20:1w9
10	40.983	14046987	Eicosanoic acid, methyl ester (CAS)	Arachidic acid, methyl ester	C20:0
11	45.131	3658882	Methyl 20-methyl-heneicosanoate	Henicosanoic acid, iso-20,methyl ester	C23:0 (iso-20)

Tablo 3.6. *Ceviz yağının yağ asidi metil ester analizi (FAME) yöntemi ile hazırlanan uçucu yağlarının gaz kromatogramları ve yağ asitlerinin pik değerleri*



Peak No	R.Time	Area	Chemical Name	Other Name	Karbon Sayısı Adlandırması
1	30.910	472009	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
2	31.038	834981	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)- (CAS)	Palmitoleic acid, methyl ester	C16:1w7
3	31.612	102901448	Hexadecanoic acid, methyl ester	Palmitic acid, methyl ester	C16:0
4	34.084	476816	Heptadecanoic acid, methyl ester (CAS)	Margaric acid, methyl ester	C17:0
5	35.912	888336345	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Linoleic acid, methyl ester	C18:2w6
6	36.031	480074027	6-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	cis-6-Octadecenoic acid, methyl ester	C18:1
7	36.504	48831830	Methyl stearate	Stearic acid, methyl ester	C18:0
8	39.942	4636672	Hexadecatrienoic acid, methyl ester (CAS)	Hexadecatrienoic acid, methyl ester	C16:3
9	40.315	958876	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	C20:2
10	40.415	3246017	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester	Gadoleik asit, methyl ester	C20:1w9
11	40.967	2129485	Eicosanoic acid, methyl ester (CAS)	Arachidic acid, methyl ester	C20:0
12	44.010	2793838	Bicyclo[10.1.0]tridec-1-ene	Bicyclo[10.1.0]tridec-1-ene	-
13	44.091	4129990	DI-(9-OCTADECENOYL)-GLYCEROL	1,3-Dielaidin	c1,c3-D*
14	44.201	2430649	Butyl 9,12,15-octadecatrienoate	Butyl -linolenate	C18:3 c9,c12,c15-(Butyl)**
15	44.315	1694272	Cyclohexanecarboxylic acid, decyl ester	decyl cyclohexanecarboxylate	-
16	45.111	1003268	Methyl 20-methyl-heneicosanoate	Henicosanoic acid, iso-20,methyl ester	C23:0 (iso-20)

** cis 9,12,15-Linolenic acid butyl ester

Elde edilen sonuçlar toplam doymuş yağ asitlerinin (Σ SFA) yağ çeşitlerine göre birbirine yakın yüzdelerde bulundu. Buna karşın toplam en yüksek doymuş yağ asidi oranı Zeytinyağında, toplam en düşük doymuş yağ oranı ise Ceviz yağında bulundu. Buna göre Zeytin>Mısır>Argan>Ayçiçek> Kuşburnu > Ceviz sırasını izledi.

Argan, Ayçiçek, Mısır, Kuşburnu ve Ceviz yağları toplam tekli doymamış yağ asitleri (Σ MUFA) yönünden incelendiğinde birbirlerine yakın yüzdelerde olduğu görüldü. Zeytinyağında ise toplam tekli doymamış yağ asitleri diğer yağlara oranla 2 kat üzerinde bulundu. Birçok çalışmada doymamış yağ asitlerinin sağlık açısından esansiyel önem taşıdığı verilmiştir [99, 100]. Buna göre toplam tekli doymamış yağ asitleri Zeytin> Argan> Kuşburnu >Mısır> Ceviz >Ayçiçek sırasını izledi.

Toplam aşırı doymamış yağ asitlerinin yüzdeleri (Σ PUFA) incelendiğinde Zeytinyağının diğer yağlara oranla çok daha az içerdiği görüldü. Diğer yağlar arasında ise en fazla Ceviz yağı toplam aşırı doymamış yağ asitlerini içerdiği bulundu. Buna göre toplam aşırı doymamış yağ asitleri Ceviz >Ayçiçek > Kuşburnu >Mısır >Argan>Zeytin sırasını izledi.

Toplam trans yağ asitleri yüzdelerine bakıldığında (Σ Trans) Ayçiçek, Zeytin ve Kuşburnu yağlarının trans yağ içermediği, Mısır, Ceviz ve Argan yağının ise düşük yüzdelerde toplam trans yağ içerdiği görüldü. Bisiklo [10.1.0] tridek-1-en ve Desil sikloheksan karboksilat gibi siklo ve halkalı gruplar içeren yağ asitlerinin ise düşük yüzdelerde sadece Ceviz yağı içeriğinde bulunduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.7. *Argan, Ayçiçek, Mısır, Zeytin, Kuşburnu ve Ceviz yağlarına ait yağ asidi kompozisyonu ve trans yağ asidi (%) miktarları*

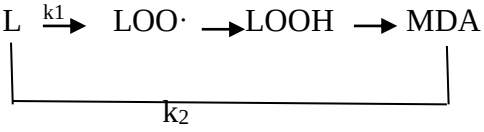
YAĞ ASİTLERİ	**Argan**	**Ayçiçek**	**Mısır**	**Zeytin**	**Kuşburnu**	**Ceviz**
C 8:0	0,12					
C 10:0	0,06					
C 12:0	0,57					
C 14:0	0,25				0,05	
C 16:0	6,66	6,29	10,9	12,7	6,35	6,66
C 17:0	0,03	0,02	0,05	0,14		0,03
C 18:0	4,15	4,85	2,8	3,97	4,2	3,16
C18:0 c9,c10 (ep.-9)**	0,11					
C 20:0	0,53	0,27	0,46	0,56	0,35	0,14
C22:0			0,25			
C23:0 (iso-20)	1,09	0,82		0,15	0,92	0,06
C24:0		0,22				
Σ SFA*	**13,57**	**12,47**	**14,46**	**17,52**	**11,87**	**10,05**
C16:1w7	0,08	0,06	0,07	0,86	0,08	0,08
C17:1				0,21		
C18:1						31,07
C18:1w9	33,74	30,38	31,81	74,46	32,29	
C20:1w9	0,33	0,11	0,34	0,31	0,16	0,21
Σ MUFA*	**34,15**	**30,55**	**32,22**	**75,84**	**32,53**	**31,36**
C14:2 c1,c13 (T)*						
C16:3						0,3
C18:2w6	49,93	56,99	53,12	6,64	55,6	57,5
C18:3			0,15			
C18:3 c9,c12,c15-						0,16
C20:2						0,06
Σ PUFA*	**49,93**	**56,99**	**53,27**	**6,64**	**55,6**	**58,02**
C18:1 t9 (1,3-Dielaidin)						0,27
C18:2 c9,t11			0,05			
C18:3 c9,t11,t13	2,22					
Σ Trans	**2,22**		**0,05**			**0,27**
Bicyclo[10.1.0]tridec-1-						0,18
Decyl						0,11
Σ Diğer						**0,29**

3.3. Birincil ve İkincil Oksidasyon Ürün Oluşumu İçin Kinetik Parametrelerin Değerlendirilmesi:

Lipid bileşiklerinin bozulması, ortamda metallerin artması, pH ve sıcaklık değişimi gibi birçok sebeple oksidasyonun artması ile hızlanır [101]. Lipidler oksidasyonun sonucu olarak acılaşır ve bu oksidatif acılaşma, gıda bozulmasının başlıca nedenidir. Bir gıda ürününün kabul edilebilirliği, bu bozulmanın meydana gelme derecesine bağlıdır. Bu nedenle, oksidasyonun derecesini değerlendirmek oldukça önemlidir [102].

Bu çalışmada doğal yağlardan Ceviz yağı, Ayçiçek yağı, Zeytinyağı, Mısır yağı, Argan yağı ve Kuşburnu yağları kullanılarak lipid peroksidasyon hızı 37^{o}C de ve pH 7 de incelenmektedir. Bu çalışmanın deneysel aşamasında primer oksidasyon ürünlerinin incelenmesi için demir(III)-tiyosiyanat metodu, sekonder oksidasyon ürünlerinin incelenmesi için ise TBA analitik metodları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yağların oksidasyonu sırasında psödo birinci derece denklemine uygun olarak, k_1 hız sabiti ile birincil ürünler olarak hidroperoksitler ve k_2 hız sabiti ile ikincil ürünler olarak aldehit ve ketonlar oluşmaktadır. Aşağıdakilerin otokatalitik paralel ve ardışık reaksiyonlarda;



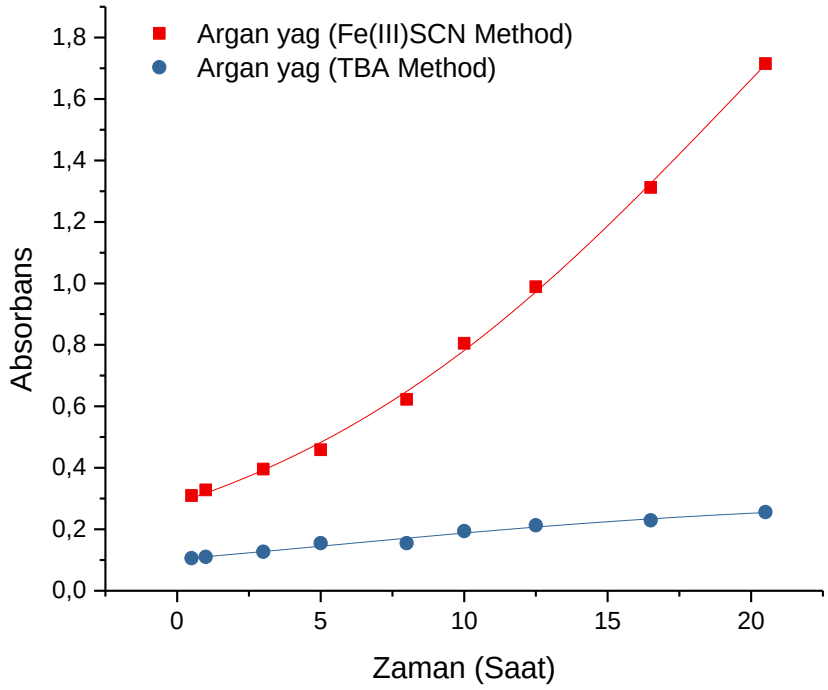
(8)

L, LOOH ve MDA sırasıyla lipit, lipit hidroperoksit ve malondialdehid temsil eder. Psödo birinci dereceden hız sabiti (k) denklemine göre ln [(1 - A) / A] eğrisinin eğiminden t'ye göre hesaplandı ve Tablo 3.8 ve Tablo 3.9'de gösterildi.

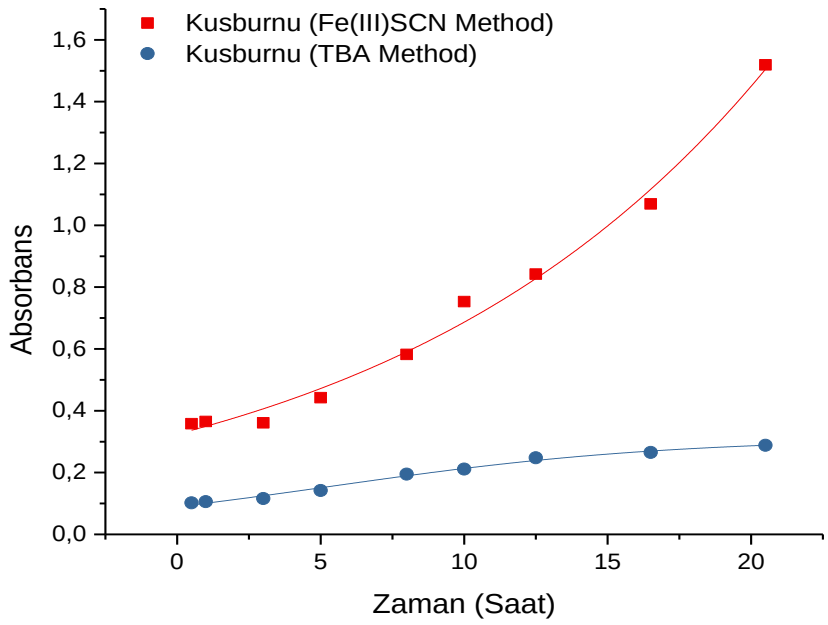
$$\ln(1-A_t)/A_t=\ln(1-A_0)/A_0-kt \quad (9)$$

A_0, başlangıçtaki absorbanstır ve A_t, t zamanında, hidroperoksitler veya aldehidlerin toplam konsantrasyonu ile orantılı olan absorbanstır ($A_{500\ nm}$ veya $A_{532\ nm}$). Ferrik tiyosiyanat (Fe (III)SCN tarafından ölçülen psödo first-order oranı sabitleri) ve tiyobarbitürik asit-reaktif maddeler (TBARS) yöntemleri spesifik olarak sırasıyla k_1

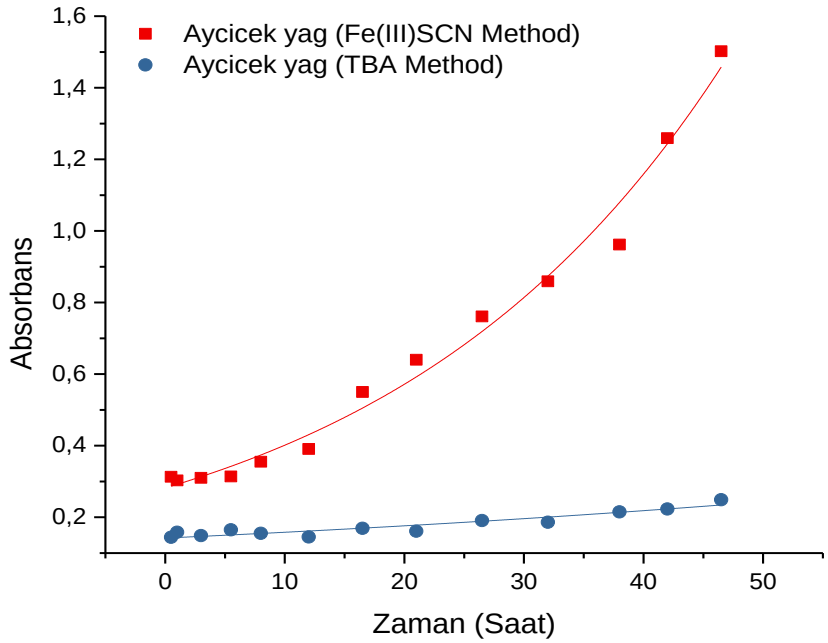
ve k_2 olarak adlandırıldı [103]. Ayrıca [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler sonunda Argan, Kuşburnu, Ayçiçek, Mısır, Zeytin ve Ceviz yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafikleri sırası ile Grafik 1, Grafik 2, Grafik 3, Grafik 4, Grafik 5 ve Grafik 6'da verildi. Ayrıca bu yağların [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümleri karşılaştırmak amacı ile Grafik 7 ve Grafik 8'de birlikte verildi.



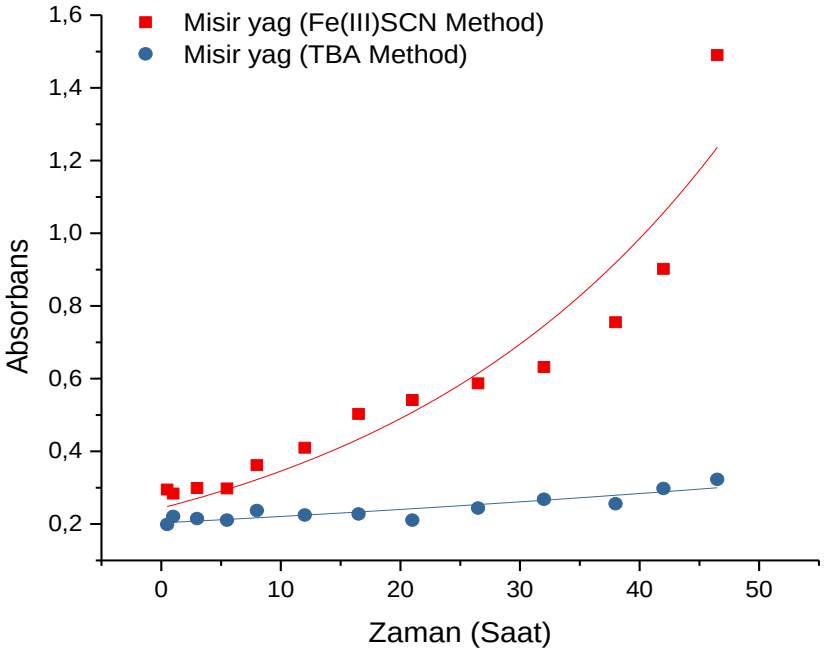
Grafik 3.1. Argan yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)



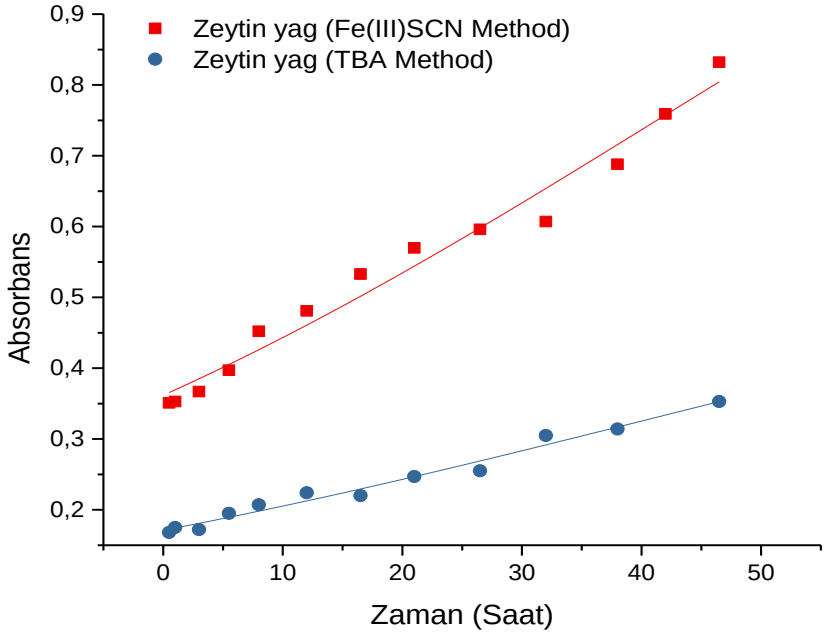
Grafik 3.2. Kuşburnu yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)



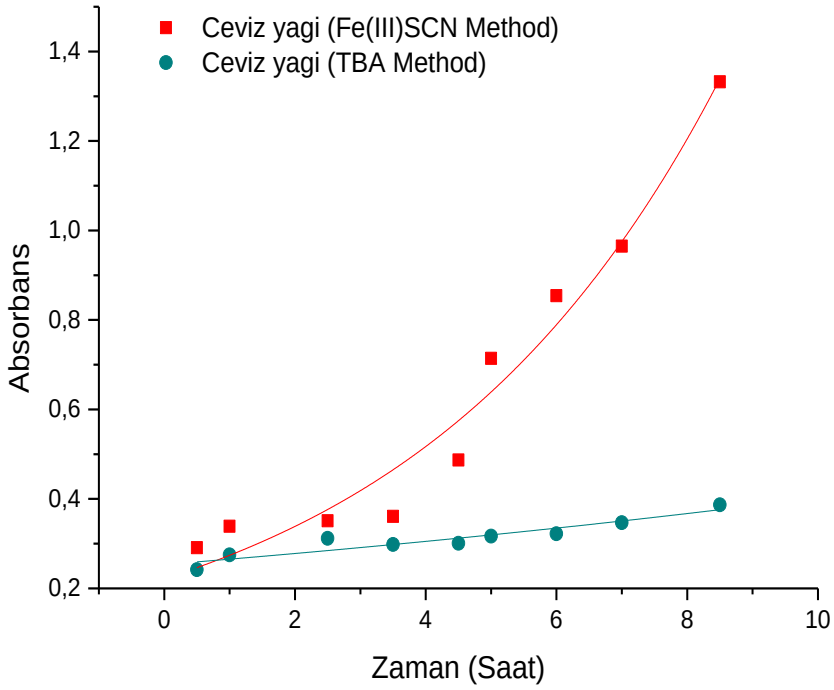
Grafik 3.3. Ayçiçek yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)



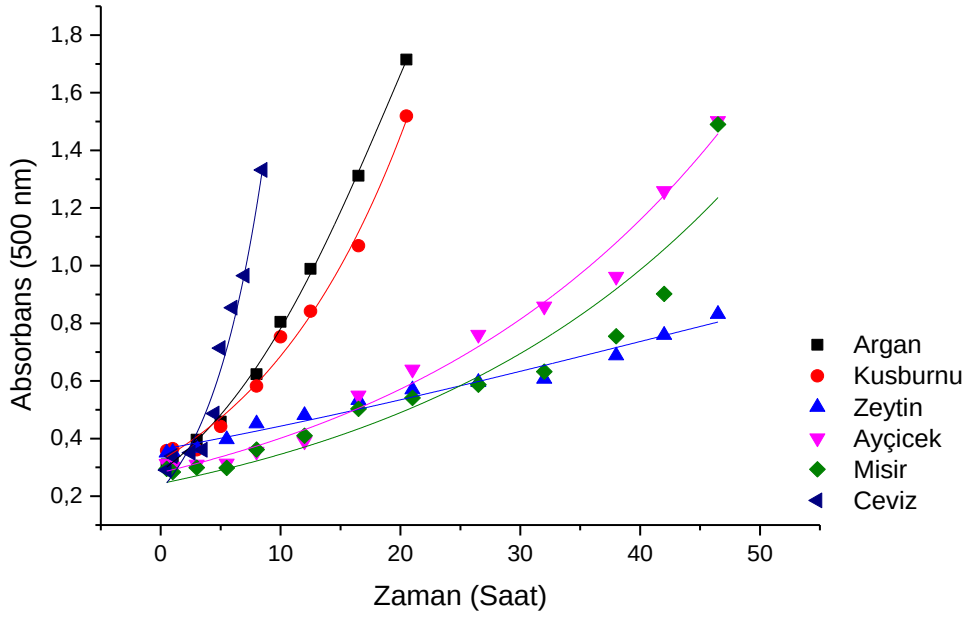
Grafik 3.4. Mısır yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)



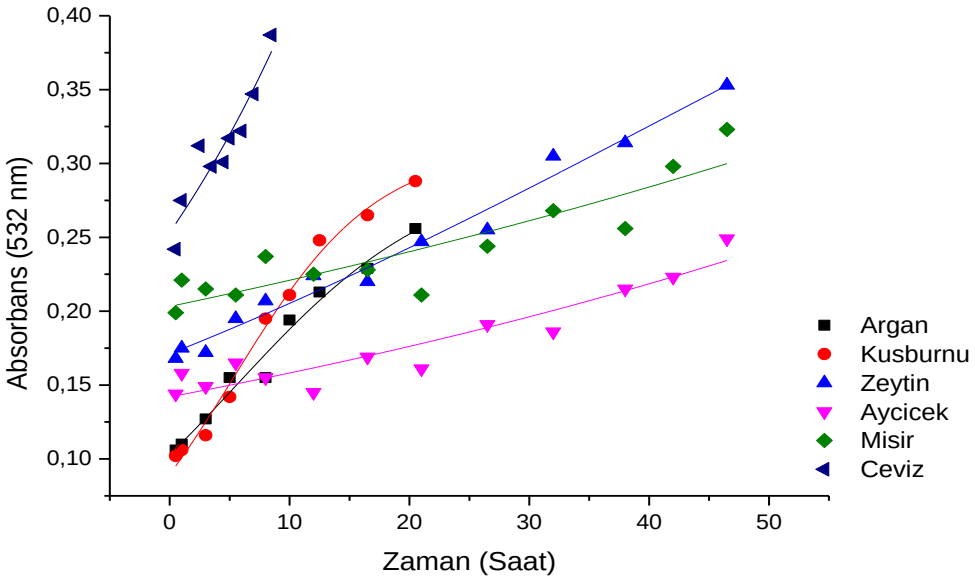
Grafik 3.5. Zeytin yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)



Grafik 3.6. Ceviz yağının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN], ve TBARS metodu ile yapılan ölçümler)



Grafik 3.7. Ceviz, Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısır yağlarının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği [Fe(III)SCN] metodu ile yapılan ölçümler)



Grafik 3.8. Ceviz, Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısır yağlarının oksidasyonunun absorbans- zaman grafiği (TBARS metodu ile yapılan ölçümler)

Tablo 3.8. Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısırözü yağ emülsiyonlarının Cu(II) indüklü oksidasyonundan elde edilen kinetik verileri. Ln((1-A)/A)' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (3) 'den hesaplanan eğimi için (R^2) değerleri [Fe(III)SCN] yöntemi)

Emülsiyon	**t**	**Abs (A)**	**Ln((1-**	**k_1(saat^{-1})**	**R^2**
Argan Yağı	0,5	0,310	0,800119	(3.67±0.81)x10^{-1}	0.767
	1	0,328	0,717245		
	3	0,396	0,42216		
	5	0,459	0,164369		
	8	0,623	-0,5023		
	10	0,805	-1,41784		
	12,5	0,989	-4,4988		
	16,5	1,312	-		
	20,5	1,715	-		
Kuşburnu Yağı	0,5	0,358	0,584055	(1.91±0.23)x10^{-1}	0.917
	1	0,365	0,553728		
	3	0,361	0,571026		
	5	0,442	0,233049		
	8	0,582	-0,33099		
	10	0,753	-1,11468		
	12,5	0,842	-1,67318		
	16,5	1,069	-		
	20,5	1,519	-		

Tablo 3.8'in devamı

Zeytin Yağı	0,5	0,351	0,614646	$(0.42\pm0.02)x10^{-1}$	0.960
	1	0,353	0,605878		
	3	0,367	0,545109		
	5,5	0,397	0,417981		
	8	0,452	0,192593		
	12	0,481	0,076037		
	16,5	0,533	-0,13219		
	21	0,57	-0,28185		
	26,5	0,596	-0,38883		
	32	0,607	-0,43472		
	38	0,688	-0,79079		
	42	0,759	-1,1472		
	46,5	0,832	-1,59987		
Ayçiçek Yağı	0,5	0,313	0,786131	$(0,99\pm0.08)x10^{-1}$	0,929
	1	0,303	0,833053		
	3	0,31	0,800119		
	5,5	0,314	0,781485		
	8	0,355	0,597133		
	12	0,391	0,443111		
	16,5	0,55	-0,20067		
	21	0,64	-0,57536		
	26,5	0,761	-1,15817		
	32	0,859	-1,80701		
	38	0,962	-3,23143		
	42	1,259	-		
	46,5	1,502	-		
Mısır Yağı	0,5	0,295	0,871222	$(0,63\pm0.05)x10^{-1}$	0,920
	1	0,284	0,924706		
	3	0,299	0,852064		
	5,5	0,298	0,85684		
	8	0,362	0,566694		
	12	0,41	0,363965		
	16,5	0,503	-0,012		
	21	0,541	-0,16437		
	26,5	0,587	-0,35158		
	32	0,632	-0,54081		
	38	0,755	-1,12546		
	42	0,902	-2,21965		
	46,5	1,49	-		

Tablo 3.8'in devamı

Ceviz yağı	0,3	0,285	0,919793	$(5,11\pm1.45)x10^{-1}$	0,620
	0,5	0,291	0,890532		
	1	0,339	0,667754		
	2,5	0,351	0,614646		
	3,5	0,361	0,571026		
	4,5	0,487	0,052012		
	5	0,714	-0,91489		
	6	0,954	-3,03202		
	7	1,165	-		
	8,5	1,445	-		
	9,2	1,535	-		
	10,5	1,752	-		

Tablo 3.9. Argan, Kuşburnu, Zeytin, Ayçiçek ve Mısırözü yağ emülsiyonlarının Cu(II) indüklü oksidasyonundan elde edilen kinetik verileri. Ln((1-A)/A)' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (3) 'den hesaplanan eğimi için (R^2) değerleri (TBARS yöntemi)

Emülsiyon	**t**	**Abs (A)**	**Ln((1-**	**k_1(saat^{-1})**	**R^2**
Argan Yağı	0,5	0,106	2,132267	$(0,54\pm0.05)x10^{-1}$	0,944
	1	0,11	2,090741		
	3	0,127	1,927748		
	5	0,155	1,695912		
	8	0,155	1,695912		
	10	0,194	1,424226		
	12,5	0,213	1,306936		
	16,5	0,229	1,213966		
	20,5	0,256	1,066864		
Kuşburnu Yağı	0,5	0,102	2,175197	$(0,69\pm0.07)x10^{-1}$	0,928
	1	0,106	2,132267		
	3	0,116	2,030867		
	5	0,142	1,798777		
	8	0,195	1,417843		
	10	0,211	1,318908		
	12,5	0,248	1,109308		
	16,5	0,265	1,020141		
	20,5	0,288	0,905117		

Tablo 3.9'un devamı

Zeytin Yağı	0,5	0,168	1,599868	$(0,21\pm0.01)x10^{-1}$	0,975
	1	0,175	1,550597		
	3	0,172	1,571519		
	5,5	0,195	1,417843		
	8	0,207	1,343104		
	12	0,224	1,242506		
	16,5	0,22	1,265666		
	21	0,247	1,114677		
	26,5	0,255	1,072121		
	32	0,305	0,8236		
	38	0,314	0,781485		
	46,5	0,353	0,605878		
Ayçiçek Yağı	0,5	0,144	1,782457	$(0,13\pm0.01)x10^{-1}$	0,858
	1	0,158	1,673185		
	3	0,149	1,742466		
	5,5	0,165	1,621486		
	8	0,155	1,695912		
	12	0,145	1,774368		
	16,5	0,169	1,592731		
	21	0,161	1,650806		
	26,5	0,191	1,443525		
	32	0,186	1,476214		
	38	0,215	1,295046		
	42	0,223	1,248269		
	46,5	0,249	1,103953		
Mısır Yağı	0,5	0,199	1,392556	$(0,11\pm0.01)x10^{-1}$	0,777
	1	0,221	1,259848		
	3	0,215	1,295046		
	5,5	0,211	1,318908		
	8	0,237	1,169198		
	12	0,225	1,236763		
	16,5	0,228	1,219639		
	21	0,211	1,318908		
	26,5	0,244	1,130873		
	32	0,268	1,004794		
	38	0,256	1,066864		
	42	0,298	0,85684		
	46,5	0,323	0,740019		

Tablo 3.9'un devamı

Ceviz yağı	0,3	0,238	1,163676	$(0,69\pm0.06)x10^{-1}$	0,919
	0,5	0,242	1,141746		
	1	0,275	0,969401		
	2,5	0,312	0,790786		
	3,5	0,298	0,85684		
	4,5	0,301	0,84254		
	5	0,317	0,767593		
	6	0,322	0,744596		
	7	0,347	0,632252		
	8,5	0,387	0,45994		
	9,2	0,395	0,426343		
	10,5	0,392	0,438913		

Oksidasyonun ilk iki saatinde hidroperoksit oluşum hızının, bozunma hızından daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [104]. Buna göre yağların primer oksidasyon ürünlerinin oluşumu incelendiğinde, Ceviz yağı oksidasyonunun 0-8 saat aralığında gerçekleştiği ve en büyük hız sabitine $(5,11\pm1.45)x10^{-1}$ $saat^{-1}$ sahip olduğu görüldü. En düşük oksidasyon hızı sabiti ise $(0,42\pm0.02)x10^{-1}$ $saat^{-1}$ zeytinyağında gözlendi. Hidroperoksit oluşum hızları yağlar için Ceviz yağı >Argan yağı>Kuşburnu yağı>Ayçiçek yağı>Mısır yağı>Zeytinyağı sırasını izledi. Otoksidasyon oranı büyük ölçüde yağ asidi veya asilgliserol alkil radikal oluşum hızına bağlıdır. Oleik, linoleik ve linolenik asitlerin nispi oksidasyon hızının oksijen alımına bağlı olarak 1:40 ila 50: 100 olduğu bildirilmiştir [105]. Doymamış yağ asitlerinin ateroskleroz ve koroner kalp hastalığını önlediği ve tekli doymamış yağ asitlerinin plazma LDL-kolesterol seviyelerini düşürdüğü gösterilmiştir [106]. Doymamış yağ asitleri sağlık açısından çok etkili olmasına rağmen, doymuş yağ asitleri doymamış eşdeğerlere göre daha az peroksidasyona maruz kalmaktadır [107].

Yağ asidi bileşimi doymamış yağlardan oluşan yağlar daha hızlı oksitlenir [108]. Buna göre Ceviz yağı, Argan yağı, Kuşburnu yağı, Ayçiçek yağı, Mısır yağı ve Zeytinyağlarının oksidasyon hızlarını Tablo 3.9 de bulunan doymuş ve doymamış yağ oranları ile ilişkilendirebiliriz. Tablo 3.9 de bulunan toplam tekli doymamış yağ asitleri (Σ MUFA) ile toplam aşırı doymamış yağ asitlerinin (Σ PUFA) toplam yüzdeleri hesaplandığında Ceviz yağı (% 89,38 + 0,27 (trans) + 0,29 diğer yağ asitleri), Argan (% 84,08 + 2,22 (trans)), Mısır (%85,49 + 0,05(trans)), Kuşburnu (% 88,13), Ayçiçek (%87,54), Zeytin (%82,48) olarak bulundu. Bu sonuçlar primer

oksidasyon ürünleri oluşumu için hesaplanan lipid oksidasyon hızlarının büyükten küçüğe doğru olan sıralaması ile uyumludur.

Yağların sekonder oksidasyon ürünlerinin oluşumu incelendiğinde, Ceviz yağı ve kuşburnu yağı oksidasyonu aynı hız sabitine sahip olarak bulundu. Hız sabitleri aynı olmasına rağmen Figür 8 incelendiğinde Ceviz yağı yaklaşık 0-10 saat aralığında daha yüksek absorbanslarda artış gösterdiği, Kuşburnu yağının ise 0-20 saat aralığında ceviz yağına göre daha düşük absorbanslar da gerçekleştiği görüldü. Sekonder ürün oluşumu yönünden en düşük hız sabitine $(0.11\pm0.01)x10^{-1}$ $saat^{-1}$ ise mısır yağının sahip olduğu görüldü. Malondialdehit ve sekonder ürün oluşum hızları yağlar için Ceviz yağı=Kuşburnu>Argan yağı>Zeytinyağı> Ayçicek> Mısır yağı sırasını izledi. Buna göre sekonder ürün oluşumlarını doymuş ve doymamış yağ oranları ile açıklamak oldukça zordur. Doymamış yağ oranının oldukça yüksek olması elbette primer ürünlerde olduğu gibi sekonder ürünlerinde hızla oluşmasına sebep olmaktadır. Ceviz ve kuşburnu yağları neredeyse eşit doymamış yağ oranına ve aynı şekilde eşit hız sabitlerine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak zeytinyağı toplamda en düşük doymamış yağ oranına sahip görünse de sekonder ürün oluşumu açısından Mısır ve Ayçiçek yağlarından biraz daha yüksek bir hız sabitine sahiptir. Bu sonuçlar elbette tek başına hız sabitlerini incelemede yeterli değildir. Ancak yağların oksidasyon hızları hakkında kıyaslamalı bir fikir ortaya çıkarabilir. Önceki çalışmalar, doymamışlık düzeyi ve çift bağların pozisyonu ve stereoizomerik konfigürasyonu gibi yağ asidi yapısındaki farklılıkların, yağ asidi oksidasyon hızını etkileyebileceğini göstermiştir [109].

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda doymuş ve doymamış yağ asidi bileşimlerinin incelenmesi ve yağ kalitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi, gıda kalitesi ve güvenliğinin yanı sıra tıp araştırmalarının da önemli bir konusunu oluşturmaktadır. Yağların fiziksel yapısının lipid oksidasyon reaksiyonlarını nasıl etkilediğini anlamak, yeni antioksidan teknolojilerin gelişmesine ve mevcut antioksidan bileşenlerin daha verimli kullanılmasına yol açabilir. Bu nedenle, yağlardaki oksidatif mekanizmaların incelenmesi gıdalarda besin değeri yüksek olan çoklu doymamış yağların kullanımını artırabilir. Fiziksel özelliklerin yağlarda lipid oksidasyonunu nasıl etkilediğini bilmek, sadece gıdalardaki raf ömrünü arttırmakla kalmayıp aynı zamanda gıda üreticilerinin ürünlerinin besin açısından yararlı yağ asitlerine daha fazla sahip olmalarını sağlayan yeni antioksidan teknolojilerin geliştirilmesine yol açabilir. Lipid oksidasyon reaksiyonunun inhibisyonu, serbest radikalleri ayıran ve proksidatif metalleri kontrol eden antioksidanların eklenmesi gibi yöntemler ile sağlanabilir. Tabii ki, yağ içeriği temel olarak oksidasyon ürünlerinin çeşitliliğinden sorumlu görünmektedir. Ayrıca, oksidasyon oranı da bu içeriklere bağlı olarak değişir. Doymuş, doymamış ve trans yağ asitlerinin yağların oksidasyon hızına katkısı birlikte değerlendirildiğinde, gıda ve kozmetik endüstrisinde yeni çalışmaların ve tahminlerin ortaya çıkmasını kolaylaştıracaktır. Sağlıklı bir diyet için gerekli yağ asitleri için maruz kalma kriterleri, lipit oksidasyonundan kaynaklanabilecek hücresel hasarın önlenmesinde de etkili olacaktır.

Bazı endüstriyel ve mutfak yağlarının (Ceviz, Kuşburnu, Argan, Zeytin, Ayçicek ve Mısır yağları) ile peroksidasyon kinetiğinin incelenmesi amacı ile yaptığımız çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar bu yağların fizikokimyasal özellikleri hakkında ki literatür bilgisini zenginleştirecektir. Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran en önemli yönü yağların yağ/su emülsiyon ortamındaki oksidasyon kinetiğinin yağ asidi içeriği ile ilişkilendirilmesidir. Bu çalışmanın bir amacı da, günümüzde oldukça popüler bir konu olan gıda ve kozmetik ürünlerinde bulunan trans yağ içerikleri hakkında bilgi elde etmek ve yağlarda bozunma süreci arasındaki ilişkiyi incelemektir. Buna göre şu sonuçlar elde edilmiştir:

- Genel olarak Ceviz, Kuşburnu, Argan, Zeytin, Ayçicek ve Mısır yağları, toplam doymuş yağ asitleri (Σ SFA) yönünden birbirlerine yakın değerlerde bulundu,

- Sağlıklı bir beslenme diyetinin parçası olan tekli doymamış yağ asitleri yönünden icelendiğinde Zeytinyağının diğer yağlara göre iki kat fazla toplam tekli doymamış yağ asidi içerdiği gözlendi,

- Zeytinyağı yağ/su emülsiyonlarında Ceviz, Kuşburnu, Argan, Ayçicek ve Mısır yağlarına oranla çok daha yavaş oksidasyona uğradığı tespit edildi.

Çalışmamızda kullanılan Ceviz, Argan ve Kuşburnu yağları günlük diyetimizde kullandığımız yağlar sınıfında değildir. Bu yağlar daha çok aroma terapi ve bitkisel tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Zeytin, Ayçiçek ve Mısır yağları ise günlük insan diyetinin vazgeçilmez bir parçasını oluşturmaktadır. Buna göre Zeytinyağı, Ayçiçek ve Mısır yağlarına oranla doymamış yağ asidi içeriği bakımından daha zengin ve aynı zamanda oksidasyon hızı yönünden daha yavaş olması nedeni ile sağlıklı yaşam için tercih edilebilecek bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

[1]URL-1. Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, 17/09/2018 tarihinde www.bysd.org.tr internet adresinden alınmıştır.

[2]Watkins, B. A., Li, Y., Hennig, B. & Toborek, M. (2005). Dietary Lipids and Health, Bailey's Industrial Oil and Fat Products. *John Wiley & Sons, Inc., 6*(6), 577-606.

[3]URL-2. lipid-nedir, 15/08/2018 tarihinde www.saglikaktuel.com adresinden alınmıştır.

[4]T.C. Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları (2008). Megep (Meslekî Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), *Kimya Teknolojisi, Yağlar Ve Yağ Analizleri*, Ankara.

[5]Bruice, P.Y., (2004). Organik Chemistry .Upper Saddle River, NJ: Pearson / Prentice Hall.

(6)Seçilmiş, H., & Yılmazer, M., (2006). 37 adet yağ asidinin ayrımı ve çeşitli yağlara uygulaması. *Türkiye 9. Gıda Kongresi,* 573-576, Bolu.

[7]Grupta, A., & Bowden, N.B., (2013). Separation of cis-Fatty Acids from Saturated and trans-Fatty Acids by Nanoporous Polydicyclopentadiene Membranes. 20/09/2018 tarihinde https://advanceseng.com/ adresinden alınmıştır.

[8]URL-3, (2006). 10/07/2018 tarihinde http://en.wikipedia.org/wiki/Fatty_acid adresinden alınmıştır.

[9]URL-4,(2006). http://www.cem.msu.edu/%7Ereusch/VirtualText/lipids.htm#fatacid

[10]Küçük, O., & Özpınar, H., (2004). Ruminant rasyonlarında yağ kullanımı, *Gıda ve yem bilimi-tekmolojisi, 6,* 32-38.

[11]Bauman, D.E., (1999). Conjugated linoleic acid: a potential anticarcinogen found in milk fat. *VVinter Dairy Management School*. 201, 6-12.

[12]Larque, E., Zamora, S., & Gil, A., (2001). Dietary trans fatty acids in early life: a review. *Early Human Development*, 65, 31-41.

[13]Combe, N., Clouet, P., Chardigny, J., Lagarde, M. & Leger, CL., (2007). Trans fatty acids, conjugated linoleic acids, and cardiovascular diseases. *Eur. J. Lipid Sci. Technol., 109*, 945-953.

[14]Hayakawa, K., Linko, Y., & Linko, P., (2000). The role of trans fatty acids in human nutrition. *Starch/Starke*, 52, 229-235.

[15]Thomas, J.A., (1999). Including glutathione, a peptide for cellular defense against oxidative stres.

[16]Canoruç, N., Çiçek, R., Atamer, A., Dursun, M., Turgut, C., Güneli, E., & Canoruç, F., (2001). Protective effects of vitamin E selenium and allopurinol against stres-induced ulcer formation in rats. *Turk J med Sci*, 31,199-203.

[17]Murray, R.K., Granner, D.K., Mayes, R.A., Rodwell, V.W., (1996). Fizyolojik öneme sahip lipidler. Dikmen, N., Özgünen, T. Harper'ın Biyokimyası, Yirmidördüncü baskı, *Barış Kitabevi*, İstanbul.

[18]Shahidi, F., & Zhong, Y., (2005). Lipid oxidation: measurement methods. Bailey's industrial oil and fat products. *John Wiley & Sons, Inc.*, 6(6).

[19]Umaña-Murray, M., (1996). *Three Generations of Chilean Cuisine*. McGraw-Hill/Contemporary.

[20]Schaich, K.M., (2005). Lipid oxidation: theoretical aspects. Bailey's industrial oil and fat products 6(6), John Wiley & Sons, Inc.

[21]Das, N.P., Pereira, T.A., (1990). Effects of Flavonoids on Thermal Autoxidation of Palm Oil: Structure-ActiviN Relationships, Laboratory of Flavonoid Research, *Jaocs*, *67*(4), 255-258.

[22]Benedet, J.A., Shibamoto, T., (2008). Role of transition metals, Fe(II), Cr(II), Pb(II), and Cd(II) in lipid peroxidation, *Food Chemistry*, *107*, 165–168.

[23]Sodergen, E., (2000). Lipid peroxidation in vivo. Uppsala University. Uppsala, 61s (yayınlanmamış).

[24]Thomas, J.A., (1999). Including glutathione, a peptide for cellular defense against oxidative stres.

[25]Canoruç, N., Çiçek, R., Atamer, A., Dursun, M., Turgut, C., Güneli, E., & Canoruç, F., (2001). Protective effects of vitamin E selenium and allopurinol against stres-induced ulcer formation in rats. *Turk J med Sci*, *31*,199-203.

[26]Nasihun, T., & Widayati, E., (2016). Administration of Purwoceng (Pimpinella alpina Molk) Improves Oxidative Stress Biomarker Following UVC Irradiation in Spargue-Dawley Male Rats. *Journal of natural remedies*, *16*(3), 115-124.

[27]Altıntaş, S., (2006). Kahramanmaraş'ta Bazı İş Kollarında Çalışan Boya İşçilerinde Plazma Ve Eritrosit Membranı Sialik Asit, Glutatyon, Plazma Nitrik Oksit Ve Lipid Peroksidasyonu Düzeylerinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, , Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.

[28]Wu, D., & Cederbaum, A.I., (2003). Alcohol, oxidative stress, and free radical damage. *Alcohol Research and Health, 27*, 277-284.

[29]Acar, Ö., (2015). Sıçanlarda Siklofosfamid Nedenli Hepatotoksisitede Oksidatif Stres Ve Karaciğer Hasarına Karşı Selenyumun Koruyucu Etkisi. Yüksek lisans tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Eskişehir.

[30]Buettner, G.R., & Jurkiewicz, B.A., (1996). Catalytic Metals, Ascorbate and Free Radicals: Combinations to Avoid, *Radıatıon Research, 145*, 532-541.

[31]Sherwın, E.R., (1978). Oxidation and Antioxidants in Fat and Oil Processing , Eastman Chemical Products, Inc., Subsidiary of Eastman Kodak Company, Kingsport, TN 37662, *Journal of the amerıcan oıl chemısts' socıety, 55,* 809-814.

[32]Elliot, J.G., (1999). Application of antioxidant vitamins in foods and beverages. *FoodTechnol*. 53, 46-48.

[33]Gencer, S., (2004). Fakoemülsifikyon cerrahisinde serbest radikal hasarına karsı intraoperatif askorbik asit kullanımı. Uzmanlık Tezi, *İstanbul Haydarpasa Numune Eğitim ve ArastırmaHastanesi,* İstanbul.

[34]Frei, B., (1992). Small molecule antioxidant defenses in human extracellular fluids. *Molecular Biology of Free Radical Scavenging System*, 23-45.

[35]Buettner, G.R. & Schafer, F.Q., (2000). Free Radicals, Oxidants, and Antioxidants, Free Radical Research Institute & ESR Facility, *University of Iowa, Iowa City, Iowa 52242-1101, Teratology 62:*234.

[36]T.C. Millî Eğitim Bakanlığı (2010). *Gıda teknolojisi,gıda teknolojisi, gıdalarda volumetrik analizler-2*. 10/09/2018 tarihinde http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/modullerpdf/G%C4%B1dalarda%20Vol%C3%BCmetrik%20 Analizler%202.pdf adresinden alınmıştır.

[37]Bhavan, M., Marg, B.S.Z., (2007). Indian standard, methods of samplıng and test for oıls and fats, part 1 samplıng, physıcal and chemıcal tests (revised).14 New Delhı: Bureau of İndian standards.

[38]T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (2011). Kimya teknoloji asit miktarı tayini 524KI0044. 20/08/2018 tarihinde https://docplayer.biz.tr/20930940-T-c-mglli-eggtgm-bakanligi-kgmya-teknolojgsg-asgt-mgktari-taygng-524ki0055.html adresinden alınmıştır.

[40]Glover, C. J., & Bullin, J.A., (1989). Identification of heavy residual oils by GC and GC-MS. *Journal of Environmental Science & Health Part A, 24*(1), 57-75.

[41]Chamorro, E.R., Zambón, S.N., Morales, W.G., Sequeira, A.F., & Velasco, G.A., (2012). Study of the chemical composition of essential oils by gas chromatography. In Gas chromatography in plant science, wine technology, *toxicology and some specific applications*. InTech.,307-324.

[42]URL-5, http://www.bayar.edu.tr/besergil/enstrumental_analiz sitesinden 15/08/2018 tarihinde alınmıştır.

[43]Dickinson, E., & Stainsby, G., (1982). Colloids in Foods, *Applied Science*, London, U.K.

[44]Dickinson, E., & McClements, D.J., (1995). *Advances in Food Colloids*, Chapman & Hall,London, U.K.

[45]McClements, D.J. & Weiss, J., (2005) Lipid Emulsions, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Edited by Fereidoon Shahidi. Sixth Edition, Six Volume Set., John Wiley & Sons, Inc.,14, 457-502.

[46]Davis, P. H., (1982). Flora of Turkey and East Eagean Island, Vol. 7.

[47]Rosengarten, F., (1984). The Book of Edible Nuts. Walker, New York. KİTAP

[48]URL-6, http://faostat.fao.org/ sitesinden 10/07/2018 tarihinde erişilmiştir.

[49]Ruggeri, S., Cappelloni, M., Gambelli, L., Nicoli, S., & Carnovale, E., (1998). Chemical composition and nutritive value of nuts grown in Italy. *Italian Journal of Food Science*. Italy

[50]Koyuncu, F., Koyuncu, M.A., Erdal, İ., Yaviç, A., (2002). Chemical Composition Of Fruits Of Some Walnut (Juglans Regia L.) Selections. *Gıda 27* (4): 247-251.

[51]Ruggeri, S., Cappelloni, M., Gambelli, L., Nicoli, S., & Carnovale, E., (1998). Chemical composition and nutritive value of nuts grown in Italy. *Italian Journal of Food Science.* Italy.

[52]Zwarts, L., Savage, GP., McNeil, DL., (1999). Fatty Acid Content Of New Zealand-Grow Walnuts (Juglansregia L). *International Journal of Food Scence and Nutrition, 50*: 189-194.

[53]Anon, (2002). News Stand. Total Health 22 (4): 16.

[54]Abbey, M., Noaks, M., Belling, G.B., & Nestel ,P.J., (1994). Partial replacement of saturated fatty acids with almonds or walnuts lowers total plasma cholesterol and low-density-lipoprotein cholesterol. *American Journal of Clinical Nutrition, 59*: 995-999.

[55]Davis, PH., (1965). *Flora of Turkey and East Aegean Islands* (pp. 106-28). Cilt 4. Edinburg University Press: Edinburgh.

[56]Baytop, T., (1984). Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi. İstanbul Üniversitesi Yayınları, (pp.239) No.3255, İstanbul: Sanal Matbaacılık.

[57]Honda, G., Yeşilada, E., Tabata, M., Sezik, E., Fujita, T., & Takeda, Y., (1996). et al. Traditional medicine in Turkey VI. folk medicine in west Anatolia: Afyon, Kütahya, Denizli, Muğla, Aydın provinces. J Ethnopharmacol. 53,75-87.

[58]Fujita, T., Sezik, E., Tabata, M., Yeşilada, E., Honda, G., & Takeda, Y., (1995) et al. Traditional medicine in Turkey VII. folk medicine in middle and west black sea regions. Econ Bot. 49,406-22.

[59]Tuzlacı, E., & Erol, M. K., (1999). Turkish folk medicinal plants. Part II: Eğirdir (Isparta) 1. *Fitoterapia, 70*(6), 593-610.

[60]Blumenthal, M., (1998). The Complete German Commision E Monographs, *Theraupeutic Guide to Herbal Medicines*,369-370, Boston.

[61]Pharmacopeia, E., (2005). The Directorate for the Quality of Medicines of the Council of Europe (EDQM), Cilt 2, Strasbourg, p.1472-3.

[62]Gruenwald, J., Brendler, T., & Jaenicke C., (2000). PDR for Herbal Medicines. II. Baskı, *Medical Economics Company* (pp. 254-255). New Jersey.

[63]Hvattum, E., (2002). Determination of phenolic compounds in rose hip (Rosa canina) using liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass spectrometry and diode-array detection. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(7), 655-662.

[64]Kumarasamy, Y., Cox, P.J., Jaspars, M., Rashid, M.A., & Sarker, S.D., (2003). Bioactive flavonoid glycosides from the seeds of Rosa canina. *Pharmaceutical biology*, 41(4), 237-242.

[70]Nowak, R., (2005). Chemical Composition of Hips Essential Oils of Some Rosa L. Species December 13, 2004. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 60(5-6), 369-378.

[71]Zlatanov, M.D., (1999). Lipid composition of Bulgarian chokeberry, black currant and rose hip seed oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79(12), 1620-1624.

[72]Szentmihályi, K., Vinkler, P., Lakatos, B., Illés, V., & Then, M., (2002). Rose hip (Rosa canina L.) oil obtained from waste hip seeds by different extraction methods. *Bioresource Technology, 82*(2), 195-201.

[73]Ghazghazi, H., Miguel, M.G., Hasnaoui, B., Sebei, H., Ksontini, M., Figueiredo, A.C., & Barroso, J.G., (2010). Phenols, essential oils and carotenoids of

Rosa canina from Tunisia and their antioxidant activities. *African Journal of Biotechnology*, *9*(18), 2709-2716.

[76]Maurin, R., (1992). L'huile d'argan Argania spinosa (L.) Skeels sapo-taceae. *Rev Fr Corps Gras. 39*, 139–146.

[77]Charrouf, Z., & Guillaume, D., (1999). Ethnoeconomical, ethnomedical, and phytochemical study of Argania spinosa (L.) Skeels. Journal of ethnopharmacology, 67(1), 7-14.

[78]Hilali, M., Charrouf, Z., El Aziz Soulhi, A., Hachimi, & L., Guillaume, D., (2005). Influence of origin and extraction method onargan oil physico-chemical characteristics and composition. *JAgric Food Chem*. 53, 2081–2087.

[79]Yazıcıoğlu, T., Karaali, A., (1983). Türk Bitkisel Yağlarının Yağ Asitleri Bileşimleri. Tübitak, *Mar. Bil. ve End. Araştırma Enst*., 70 (105): 42-45.

[80]Hutchins, M. G. K., & Swern, D., (1982). Generation of cyanonitrene: study of the reaction of sodium hydrogen cyanamide, tert-butyl hypochlorite and tertiary amines. *The Journal of Organic Chemistry*, 47(25), 4847-4850.

[82]URL-7, http://www.marmarabirlik.com.tr/zeytinyagi/ sitesinden 05/08/2018 tarihinde erişilmiştir.

[83]URL-8, http://www.lokman-hekim.net/bitkiler/zeytinyagi.asp adresinden 10/06/2018 tarihinde erişilmiştir.

[84]Dıeffenbacher, A., Pocklıngtonw, D., (1992). Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 1st Supplement to the 7th Edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford.

[85]Grettıe, D.P., Newton, R.C., (1938).Susceptibility of fats to oxidative rancidity. *Oil and fat Industry*, 8: 291-294, (1931).

[86]Pavlovska, G., Shurkova, N., & Jankuloska, V., (2017). Oxıdatıve Stabılıty Of Refıned Sunflower Oıl At Room Temperature And Durıng Conventıonal Fryıng. Journal homepage: www.fia.usv.ro/fiajournal,Journal of Faculty of Food Engineering, Ştefan cel Mare University of Suceava, Romania Volume XVI, Issue 1, pag. 29 – 33.

[87]IUPAC, (1992). Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. 1st Suppl. to 7th Edn. International Union of Pure and Applied Chemistry, Pergamon Press, Oxford (UK).

[88]Harvey, A.E., & Manning, D.L., (1950). Spectrophotometric Methods of Establishing Empirical Formulas of Colored Complexes in Solution. *J Am Chem Soc.* 72: 4488–4493.

[89]Mihaljevic, B., Katusin-Razem, B., & Razem, D., (1996). The Reevaluation of the Ferric Thiocyanate Assay for Lipid Hydroperoxides with Special Considerations of the Mechanistic Aspects of the Response. *Free Radic Biol Med*. 21(1): 53- 63.

[90]Ozilgen, S., & Ozilgen M., (1990). Kinetic Model of Lipid Oxidation in Foods. *J Food Sci*. 55: 498–536.

[91]Ohkawa, H., Ohishı, N., & Tagi, K., (1979). Assay for Lipid Peroxides in Animal Tissues by Thiobarbituric Acid Reaction. *Anal Biochem*. 95: 351-358.

[92]Yıldoğan-Beker, B., Bakır, T., Sonmezoğlu, İ., İmer, F. & Apak, R., (2011). Antioxidant protective effect of flavonoids on linoleic acid peroxidation induced by copper (II) / ascorbic acid system. *Chem Phys Lipids*. 164: 732-739.

[93]Osawa, T., & Namiki, M., (1981). Agric. Biol. Chem., 45, 739.

[94]Salih, A.M., Smith, D.M., Price, J.F. & Dawson, L.E., (1987). Poultry Sci., 66, 1483.

[95]Yanishlieva, N.V., Popov, A., & Marinova, E.M., (1978). Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 31, 869.

[96]AOCS, (1990). Official Methods and Recommended Practices of the Ameri-can Oil Chemists' Society, 4th edn, Methods CD 8-53 and Cd 1890. *American Oil Chemists' Society*, Champaign.

[97]Mateos, R., Trujillo, M., Pérez-Camino, M.C., Moreda, W., & Cert, A., Agric, J., (2005). Food Chem., 53, 5766.

[98]Kowalski, R., (2007). GC Analysis Of Changes In The Fatty Acid Composition Of Sunflower And Olive Oils Heated With Quercetin, Caffeic Acid, Protocatechuic Acid, And Butylated Hydroxyanisole, Acta Chromatographica, No. 18.

[99]Ramachandra Prabhu, H., (2000). Lıpıd Peroxıdatıon In Culınary Oıls Subjected To Thermal Stress, *Indian Journal of Clinical Biochemist, 15 (1), 1-5*

[100]Symoniuk, E., Ratusz, K., Krygier, K., (2016). Comparison of the oxidative stability of linseed (Linum usitatissimum L.) oil by pressure differential scanning calorimetry and Rancimat measurements. *J Food Sci Technol* 53(11):3986–3995.

[101]Das, N.P., & Pereira, T.A., (1990). Effects of Flavonoids on Thermal Autoxidation of Palm Oil: Structure-Activin Relationships, JAOCS, VoL 67, No: 4.

[102]Gray, J.I., (1978). Measurement of Lipid Oxidation A Review, Journal of The Amerıcan Oil Chemısts' Socıety,55, 539-546.

[103]Bakır, T., Sönmezoğlu, İ., İmer, F., & Apak, R., (2013). Polar paradox revisited:antioxidant protective effect measured in an emulsified linoleic acid-copper(II) system using analogous pairs of hydrophilic and lipophilic antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93, 2478-2485.

[104]Bondet V., Cuvelier, M..E., & Berset, C., (2000). Behavior of Phenolic Antioxidants in a Partitioned Medium: Focus on Linoleic Acid Peroxidation Induced by Iron/Ascorbic Acid System. *Jaocs*, 77: 813–818.

[105]Min, D.B., & Bradley, G.D., (1992). Fats and Oils: Flavors. In Wiley Encyclopedia of Food Science and Technologhy; Hui, Y. H., Ed.; John Wiley and Sons, Inc: New York, 828–832.

[106]Wolfram, G., (2003). Dietary fatty acids and coronary heart disease. *European Journal of Medical Research*, 8, 321-324.

[107]Rael, L.T., Thomas, G.W., Craun, M.L., Curtis, C.G., Bar-Or, R., & Bar-Or, D., (2004). Lipid Peroxidation and the Thiobarbituric Acid Assay: Standardization of the Assay When Using Saturated and Unsaturated Fatty Acids. *Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 37, 749-752.

[108]Parker, T.D., Adams, D.A., Zhou, K., Harris, M., & Yu, L., (2003). Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *Journal of Food Science*, 68,1240–1243.

[109]Piers, L.S., Walker, K.Z., Stoney, R.M., Soares, M.J., & O'Dea1 K., (2002). The influence of the type of dietary fat on postprandial fat oxidation rates: monounsaturated (olive oil) vs saturated fat (cream). *International Journal of Obesity*, 26,814–821.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Reyhan ARABACIOĞLU

Doğum Yeri ve Yılı : ANKARA 1977

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : rayhanarabacioglu@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Hasanoğlan Atatürk Anadolu Öğretmen Lisesi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği

Yüksek Lisans : Kastamonu Üniversitesi

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Kastamonu Bilim ve Sanat Merkezi

Yayınları:

Bakır, T.K., Arabacıoğlu, R., Kandemirli, F., & Şener, İ., (2018). Bazı Endüstriyel ve Mutfak Yağlarının Peroksidasyon Hızı ve Antioksidan Direncinin Eğri Altı Alan Metodu ile İncelenmesi. *International Conference on Social Science Research (ICONST) Kongresi*, Kosova.

Şener, İ., Arabacıoğlu, R.,(2018). *Bazı Endüstriyel ve Mutfak Yağlarının Peroksidasyon Hızı ve Antioksidan Direncinin Eğri Altı Alan Metodu ile İncelenmesi*, KÜ-BAP01/2017-46, Kastamonu 2018.