



**BAZI YEMEKLİK YAĞLARIN OKSİDASYON
KARARLILIĞININ ARTIRILMASINDA DOĞAL
ANTİOKSİDAN İÇEREN BAZI BİYOLOJİK
MATERYALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Büşra AYDIN

Danışman: Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

2026

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**BAZI YEMEKLİK YAĞLARIN OKSİDASYON KARARLILIĞININ
ARTIRILMASINDA DOĞAL ANTİOKSİDAN İÇEREN BAZI BİYOLOJİK
MATERYALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Investigation of the Effect of Some Biological Materials Containing Natural Antioxidants on
Increasing the Oxidation Stability of Some Edible Oils)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra AYDIN

Danışman: Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

Erzurum

Nisan, 2026

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Büşra AYDIN tarafından hazırlanan “BAZI YEMEKLİK YAĞLARIN OKSİDASYON KARARLILIĞININ ARTIRILMASINDA DOĞAL ANTİOKSİDAN İÇEREN BAZI BİYOLOJİK MATERYALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı çalışması 21/ 04 / 2026 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalar

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Tuba YETİM
Erzurum Teknik Üniversitesi

Aslı ıslak imzalar

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hatice Tuba DOĞAN
Atatürk Üniversitesi

Aslı ıslak imzalar

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

Enstitü Müdürü

Aslı ıslak imzalar

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2025-15756 ID

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK danışmanlığında sunulan “Bazı Yemeklik Yağların Oksidasyon Kararlılığının Artırılmasında Doğal Antioksidan İçeren Bazı Biyolojik Materyallerin Etkisinin Araştırılması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	15	30
Kuramsal Temeller	24	30
Materyal ve Metot	23	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	15	20
Sonuçlar	4	20
Tezin Geneli	24	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
BÜŞRA AYDIN	PROF.DR.SALİHA ERENTÜRK
21.4.2026	21.4.2026
İmza: Aslı ıslak imzalar	İmza: Aslı ıslak imzalar

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☒ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☒ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen ve Prof. Dr. Saliha Erentürk'ün yürütücülüğünü yaptığı FYL-2025-15756 ID numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın yürütülmesi sürecinde sağlanan maddi ve idari desteklerden dolayı Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle bana rehberlik eden, akademik katkıları ve yapıcı yönlendirmeleriyle çalışmanın şekillenmesinde önemli rol oynayan Prof. Dr. Saliha Erentürk'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların planlanması ve test süreçlerinin yürütülmesi aşamalarında sağladığı katkı ve desteklerden dolayı Prof. Dr. Salih Karasu'ya teşekkür ederim.

Ayrıca, lisansüstü eğitim sürecim boyunca manevi desteklerini her zaman hissettiren ve bu çalışmanın tamamlanmasında önemli pay sahibi olan aileme teşekkür ederim.

Büşra AYDIN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI YEMEKLİK YAĞLARIN OKSİDASYON KARARLILIĞININ ARTIRILMASINDA DOĞAL ANTIOKSİDAN İÇEREN BAZI BİYOLOJİK MATERYALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Büşra AYDIN

Danışman: Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

Bu çalışmada fındık yağı ve mısır yağının oksidatif stabilitesi üzerine doğal antioksidan kaynaklarının etkisi araştırılmıştır. Çalışmada doğal antioksidan kaynağı olarak zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı kullanılmış ve bu bitkisel materyaller belirli oranlarda yağ örneklerine ilave edilmiştir. Hazırlanan yağ örnekleri depolama süresinin oksidatif stabilite üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 1., 30. ve 90. günlerde analiz edilmiştir. Yağların oksidatif stabilitesi hızlandırılmış oksidasyon koşullarında Ransimat yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve indüksiyon periyodu değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. Bunun yanında örneklerin antioksidan kapasitesini belirlemek amacıyla DPPH serbest radikal giderme aktivitesi ve toplam fenolik madde analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yağ örneklerinin renk özellikleri kolorimetrik yöntemlerle incelenmiş ve yağ asidi kompozisyonu gaz kromatografisi yöntemi ile belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında, depolama süresinin yağların oksidatif stabilitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Depolama süresi arttıkça oksidatif bozulma eğiliminin arttığı belirlenmiş, ancak bitkisel yaprak ilavesi yapılan örneklerde bu etkinin daha sınırlı olduğu gözlenmiştir. Yaprak ilavesi yapılan örneklerde saf yağlara kıyasla indüksiyon periyodunun arttığı ve oksidatif stabilitenin iyileştiği tespit edilmiştir. Özellikle fenolik bileşikler bakımından zengin bitkisel materyallerin antioksidan özellikleri sayesinde lipid oksidasyonunu geciktirdiği belirlenmiştir. Fındık yağının yüksek oleik asit içeriği nedeniyle oksidatif stabilitesinin mısır yağına kıyasla daha yüksek olduğu ve depolama süresi boyunca daha stabil bir yapı sergilediği saptanmıştır.

Sonuç olarak, zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı gibi fenolik bileşikler bakımından zengin bitkisel materyallerin yemeklik yağların oksidatif stabilitesinin artırılmasında etkili doğal antioksidan kaynakları olduğu ortaya konulmuştur. Elde edilen bulgular, doğal antioksidan kullanımının sentetik antioksidanlara alternatif oluşturabilecek potansiyele sahip olduğunu ve gıda endüstrisinde daha doğal ve güvenli katkı maddelerinin geliştirilmesine katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Fındık yağı, mısır yağı, oksidatif stabilite, doğal antioksidanlar, depolama süresi, fenolik bileşikler, Ransimat.

Nisan 2026, 85 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOME BIOLOGICAL MATERIALS CONTAINING NATURAL ANTIOXIDANTS ON INCREASING THE OXIDATION STABILITY OF SOME EDIBLE OILS

Büşra AYDIN

Supervisor: Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

In this study, the effect of natural antioxidant sources on the oxidative stability of hazelnut oil and corn oil was investigated. Olive leaf, bay leaf, and willow leaf were used as natural antioxidant sources and added to the oil samples at specific ratios. In order to evaluate the effect of storage on oxidative stability, the prepared oil samples were analyzed at the 1st, 30th, and 90th days of storage. Oxidative stability of the oils was determined under accelerated oxidation conditions using the Ransimat method, and the results were evaluated based on the induction period values. In addition, DPPH radical scavenging activity and total phenolic content analyses were performed to determine the antioxidant capacity of the samples. Furthermore, the color properties of the oil samples were evaluated using colorimetric methods and fatty acid composition was determined by gas chromatography.

The findings indicated that storage duration had a significant effect on the oxidative stability of the oils. As the storage period increased, the tendency for oxidative deterioration also increased; however, this effect was less pronounced in samples containing plant leaves. Compared to the control oils, the samples supplemented with plant leaves exhibited longer induction periods and improved oxidative stability. The antioxidant activity of phenolic compounds present in the plant materials played a key role in delaying lipid oxidation. Hazelnut oil demonstrated higher oxidative stability than corn oil due to its higher oleic acid content and maintained a more stable structure throughout the storage period.

In conclusion, plant materials rich in phenolic compounds, such as olive leaf, bay leaf, and willow leaf, can be considered effective natural antioxidant sources for improving the oxidative stability of edible oils. The results of this study suggest that the use of natural antioxidants may provide a promising alternative to synthetic antioxidants and contribute to the development of safer and more natural additives in the food industry.

Keywords: Hazelnut oil, corn oil, oxidative stability, natural antioxidants, storage period, phenolic compounds, Ransimat.

April 2026, 85 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER VE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR	4
Yağların Tanımı ve Genel Özellikleri.....	4
Fındık Yağı Tanımı ve Genel Özellikleri.....	5
Mısır Yağı Tanımı ve Genel Özellikleri	5
Oksidasyon	6
Oksidasyonun gıda kalitesi üzerine etkileri	7
Bitkisel yağların yağ asidi bileşimi ve oksidatif stabilite ile ilişkisi.....	8
Bitkisel Yağların Oksidasyonu (Lipid Oksidasyonu) ve Antioksidan Mekanizması	8
Lipid oksidasyonu	9
Antioksidan mekanizması	10
Doğal Katkı Maddelerinin Önemi.....	11
Doğal katkı maddeleri	11
Zeytin yaprağı	11
Defne yaprağı	12
Söğüt yaprağı	13
MATERYAL VE METOD	15
Fındık Yağı	15
Mısır Yağı	15
Zeytin Yaprakı	16
Defne Yaprakı	16
Söğüt Yaprakı	16

Numune Hazırlama	17
%1,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı	
Numunelerinin Hazırlanması	17
%3 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı	
Numunelerinin Hazırlanması	18
%4,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı	
Numunelerinin Hazırlanması	18
Oksidatif Stabilitite	19
Ransimat metodu.....	20
p-Anisidin analizi	21
Renk analizi.....	22
DPPH serbest radikal giderme aktivitesi analizi	23
Toplam fenolik madde tayini	24
Peroksit değerinin belirlenmesi (PV analizi)	25
Yağ asidi kompozisyonu analizi	26
FTIR analizi	27
Toplam oksidasyon (Totox) değeri	27
Yağların oksidasyon kinetiğinin matematiksel modellenmesi.....	28
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	30
Oksidasyon Stabilitesi Analizi Sonuçları.....	30
Fındık yağı oksidasyon stabilitesi sonuçları (1 Günlük-30 Günlük-90 Günlük)	30
Mısır yağı oksidasyon stabilitesi sonuçları (1 Günlük-30 Günlük-90 Günlük).....	33
Sıcaklığın oksidatif stabilite üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi	36
P-Anisidin sonuçları.....	41
Renk analizi sonuçları	42
DPPH serbest radikal giderme aktivitesi analiz sonuçları	44
Toplam fenolik madde analizi sonuçları	45
Peroksit değerinin sonuçları.....	46
Yağ asidi kompozisyonu analizi sonuçları.....	47
FTIR analizi sonuçları.....	54
TOTOX değeri sonuçları.....	58
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
Oksidatif Stabilitite Analizi.....	59
p-Anisidin Değeri Analizi	60
Renk Analizi.....	60

DPPH Serbest Radikal Giderme Aktivitesi Analizi.....	61
Toplam Fenolik Madde Analizi	62
Peroksit Değerinin Analizi.....	62
Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi	63
FTIR Analizi	63
Toplam Oksidasyon (TOTOX) Değeri	64
Öneri.....	65
KAYNAKÇA	67
ÖZGEÇMİŞ.....	70



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Bazı Bitkisel Yağların Yağ Asidi Bileşimi	8
Tablo 2. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait 1 Günlük, 30 Günlük, 90 Günlük Analiz Sonuçları	30
Tablo 3. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	34
Tablo 4. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin Farklı Sıcaklıklarda (110-120-130°C) Ransimat İndüksiyon Süreleri Analiz Sonuçları. (1 Günlük)	37
Tablo 5. Farklı Yaprak İlaveli Fındık Yağı Örneklerinin Arrhenius Kinetik Parametreleri ve Aktivasyon Enerjisi Değerleri.....	38
Tablo 6. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin Farklı Sıcaklıklarda (110-120-130°C) Ransimat İndüksiyon Süreleri Analiz Sonuçları (1 Günlük)	39
Tablo 7. Farklı Doğal Antioksidan İlaveli Mısır Yağı Örneklerinin Arrhenius Kinetiğine Göre Hesaplanan Hız Sabiti ve Aktivasyon Enerjisi Değerleri	41
Tablo 8. Defne Yaprığı, Söğüt Yaprığı ve Zeytin Yaprığı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait p-Av Sonuçları	41
Tablo 9. Defne Yaprığı, Söğüt Yaprığı ve Zeytin Yaprığı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait p-Av Sonuçları	42
Tablo 10. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait Renk Analiz Sonuçları	42
Tablo 11. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait Renk Analiz Sonuçları	43
Tablo 12. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait DPPH Antioksidan Aktivite Değerleri	44
Tablo 13. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait DPPH Antioksidan Aktivite Değerleri	44
Tablo 14. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin Toplam Fenolik Madde İçerikleri (mg GAE/100 mL).....	45
Tablo 15. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin Toplam Fenolik Madde İçerikleri (mg GAE/100 mL)	45

Tablo 16. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin	
Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg yağ)	46
Tablo 17. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin	
Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg yağ)	46
Tablo 18. Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı	47
Tablo 19. Zeytin Yaprağı İlaveli Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve	
Yüzde (%) Dağılımı	48
Tablo 20. Söğüt Yaprağı İlaveli Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve	
Yüzde (%) Dağılımı	49
Tablo 21. Defne Yaprağı İlaveli Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve	
Yüzde (%) Dağılımı	50
Tablo 22. Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı	51
Tablo 23. Zeytin Yaprağı İlaveli Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve	
Yüzde (%) Dağılımı	52
Tablo 24. Söğüt Yaprağı İlaveli Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde	
(%) Dağılımı	53
Tablo 25. Defne Yaprağı İlaveli Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve	
Yüzde (%) Dağılımı	54
Tablo 26. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin	
TOTOX Sonuçları	58
Tablo 27. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin	
TOTOX Sonuçları	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Çalışmada kullanılan ticari fındık yağı örneği	15
Şekil 2. Çalışmada kullanılan ticari mısır yağı.....	15
Şekil 3. Zeytin yaprağı örneği	16
Şekil 4. Defne yaprağı örneği.....	16
Şekil 5. Söğüt yaprağı örneği	16
Şekil 6. Yaprak örneklerinin kurutulmasında kullanılan etüv (HONGJIN).....	17
Şekil 7. %1,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numuneleri.....	18
Şekil 8. %3 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numuneleri.....	18
Şekil 9. %4,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numuneleri.....	19
Şekil 10. Oksidatif stabilite ölçümünde kullanılan ransimat cihazının çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi	21
Şekil 11. Ransimat cihazının önden ve üstten gösterimi (Manual 743 Ransimat).....	21
Şekil 12. P-Anisidin analizinde kullanılan UV Spektrofotometre cihazı (UV 2600)	22
Şekil 13. Renk analizinde kullanılan CR-5 renk ölçer.(Kolorimetre- Konıca Mınolta).	23
Şekil 14. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Cihazı	27
Şekil 15. Aktivasyon enerji bariyeri.....	29
Şekil 16. Arrhenius eşitliğini ifade eden, $\ln k$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik	29
Şekil 17. Zeytin yaprağı katı/sıvı oranının fındık yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi	31
Şekil 18. Defne yaprağı katı/sıvı oranının fındık yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi	31
Şekil 19. Söğüt yaprağı katı/sıvı oranının fındık yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi	32
Şekil 20. Zeytin yaprağı katı/sıvı oranının mısır yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi	34
Şekil 21. Defne yaprağı katı/sıvı oranının mısır yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi.	35
Şekil 22. Söğüt yaprağı katı/sıvı oranının mısır yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi .	35
Şekil 23. Zeytin, defne ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı örneklerinin Arrhenius grafığı ($\ln k - 1/T$).....	38
Şekil 24. Zeytin, defne ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan mısır yağı örneklerinin Arrhenius grafığı ($\ln k - 1/T$).....	40

Şekil 25. Fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı	47
Şekil 26. Z.Y ilaveli F.Y. örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı	48
Şekil 27. Söğüt yaprağı ilaveli fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı	49
Şekil 28. D.Y. ilaveli fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı	50
Şekil 29. Mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonu ait GC kromatogramı.....	51
Şekil 30. Zeytin yaprağı ilaveli mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı	52
Şekil 31. Söğüt yaprağı ilaveli mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı	53
Şekil 32. Defne yaprağı ilaveli mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı	54
Şekil 33. Defne yaprağı örneğinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumu.....	55
Şekil 34. Zeytin yaprağı örneğinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumu	56
Şekil 35. Söğüt yaprağı örneğinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumu	57

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

a*	: Kırmızı (+) – Yeşil (–) Renk Parametresi
AOCS	: American Oil Chemists' Society
AOM	: Aktif Oksijen Metodu (Active Oxygen Method)
b*	: Sarı (+) – Mavi (–) Renk Parametresi
BHA	: Bütillenmiş Hidroksianisol
BHT	: Bütillenmiş Hidroksitoluen
CIELAB	: Commission Internationale de l'Éclairage Lab* Renk Sistemi
D.Y.	: Defne Yapağı
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
EDTA	: Etilendiamintetraasetik Asit
F.Y	: Fındık Yağı
FTIR	: Fourier Transform Infrared
IP	: İndüksiyon Periyodu
k	: Reaksiyon Hız Sabiti
L*	: Açıklık/Parlaklık Parametresi
p-AV	: p-Anisidin Değeri
PUFA	: Çoklu Doymamış Yağ Asitleri
R²	: Determinasyon Katsayısı
TBHQ	: Tersiyer Bütillhidrokinon
UV	: Ultraviyole
Z.Y.	: Zeytin Yapağı
ΔE	: Toplam Renk Farkı
ω-3	: Omega-3 Yağ Asitleri
ω-6	: Omega-6 Yağ Asitleri

GİRİŞ

Yağlar, insan beslenmesinin temel bileşenlerinden biri olup yaşamın sürdürülebilmesi açısından önemli fizyolojik işlevler üstlenmektedir. Bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen bu bileşikler yalnızca önemli bir enerji kaynağı olmakla kalmayıp aynı zamanda A, D, E ve K vitaminlerinin taşınmasına katkı sağlamakta, vücut tarafından sentezlenemeyen esansiyel yağ asitlerinin alınmasını mümkün kılmaktadır. Bunun yanında yağlar, gıdaların duysal özelliklerini iyileştirerek lezzet oluşumuna katkıda bulunmakta ve tokluk hissinin uzamasına yardımcı olmaktadır (Gül ve ark., 2016). Günümüzde gıda sektöründe bitkisel yağlara olan talebin giderek artması, bu ürünlerin üretimden tüketime kadar olan süreçte besin değerlerini koruyabilmesi ve uzun süre stabil kalabilmesi konusunu önemli bir araştırma alanı haline getirmiştir (Bodoira ve diğ., 2017).

Bitkisel yağların kalite ve raf ömrünü etkileyen en önemli faktörlerden biri lipid oksidasyonudur. Lipid oksidasyonu, yağlarda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucunda tat, koku, renk ve doku gibi duysal özelliklerde bozulmalara yol açmakta, aynı zamanda yağda çözünen vitaminlerin kaybına neden olmaktadır (Da Silva ve Jorge, 2014; Gallego ve diğ., 2013). Oksidatif reaksiyonlar sonucunda oluşan ikincil ürünler ise yağların besinsel değerinin azalmasına ve bazı durumlarda insan sağlığı açısından istenmeyen bileşiklerin oluşmasına neden olabilmektedir (Choe ve Min, 2006; Wasowicz ve ark., 2004). Bu nedenle lipid oksidasyonunun kontrol altına alınması ve yağların oksidatif stabilitesinin artırılması gıda teknolojisinde önemli bir araştırma konusudur.

Yağların oksidatif bozulmasını geciktirmek amacıyla gıda endüstrisinde antioksidan bileşikler kullanılmaktadır. Antioksidanlar, serbest radikal zincir reaksiyonlarını durdurarak veya yavaşlatarak lipid oksidasyonunu engelleyen bileşiklerdir. Düşük konsantrasyonlarda dahi etkili olmaları nedeniyle yenilebilir yağların stabilitesinin artırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte antioksidanların etkinliği bazı durumlarda sinerjist olarak adlandırılan yardımcı bileşiklerin varlığı ile artırılabilir (Keskin, 1981). Geleneksel olarak yağların stabilitesini artırmak amacıyla bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) ve bütillenmiş hidroksianisol (BHA) gibi sentetik antioksidanlar kullanılmaktadır. Ancak bu bileşiklerin uzun süreli kullanımının insan sağlığı üzerindeki potansiyel olumsuz etkilerine ilişkin ortaya çıkan endişeler, son yıllarda doğal antioksidan kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır (Sherwin, 1990; Fernandez-Lopez ve diğ., 2005). Bu gelişmeler doğrultusunda araştırmacılar, sentetik

antioksidanlara alternatif oluşturabilecek doğal bileşiklerin belirlenmesine yönelik çalışmalar yürütmektedir.

Doğal antioksidanlar arasında fenolik bileşikler önemli bir yer tutmaktadır. Fenolik bileşikler, serbest radikalleri etkisiz hale getirme ve lipid oksidasyonunu geciktirme özellikleri sayesinde gıdaların antioksidan kapasitesini artıran bileşikler olarak bilinmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin sağlık üzerindeki olumlu etkilerinin büyük ölçüde antioksidan özelliklerinden kaynaklandığının ortaya konması, fenolik bileşiklere yönelik bilimsel ilgiyi artırmıştır (Balasundram ve diğ., 2006). Kekik, biberiye, adaçayı, zeytin yaprağı, yeşil çay ve susam gibi bitkisel kaynaklardan elde edilen ekstraktlar fenolik bileşikler açısından zengin olup güçlü doğal antioksidanlar olarak değerlendirilmektedir. Yapılan birçok çalışmada bu doğal kaynakların yemeklik yağların oksidatif stabilitesini artırmada etkili olduğu ve bazı durumlarda sentetik antioksidanlara kıyasla daha yüksek antioksidan etkinlik gösterebildiği bildirilmiştir (Taghvaei ve Jafari, 2013; Kozłowska ve Gruczyńska, 2018).

Bununla birlikte literatürde doğal antioksidanların yağların oksidatif stabilitesi üzerindeki etkilerini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen, farklı bitkisel yaprakların, özellikle fındık yağı ve mısır yağı gibi farklı yağ asidi kompozisyonuna sahip yağlar üzerindeki etkilerinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesine yönelik çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir. Ayrıca depolama süresinin doğal antioksidan etkinliği üzerindeki etkisini inceleyen çalışmalar da nispeten sınırlıdır. Bu durum, farklı bitkisel kaynaklardan elde edilen doğal antioksidanların çeşitli yağ sistemlerindeki etkinliğinin daha ayrıntılı olarak araştırılmasını gerekli kılmaktadır. Bu bağlamda özellikle fenolik bileşikler bakımından zengin bitkisel materyallerin yemeklik yağların oksidatif stabilitesi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, gıda endüstrisi açısından önemli bilgiler sağlayacaktır.

Bu çalışmada yaygın olarak tüketilen fındık yağı ve mısır yağının oksidatif stabilitesi üzerine doğal bitkisel materyallerin etkisi incelenmiştir. Doğal antioksidan kaynağı olarak zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı seçilmiş ve bu materyaller belirli oranlarda yağ örneklerine ilave edilmiştir. Hazırlanan yağ örneklerinin oksidatif stabilitesi Ransimat yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve indüksiyon periyodu değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. Ayrıca oksidasyon sürecinin kinetik özelliklerini ortaya koymak amacıyla reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjisi gibi parametreler hesaplanmıştır. Bunun yanında örneklerin antioksidan kapasitesi DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) serbest radikal giderme aktivitesi ve toplam fenolik madde analizleri ile belirlenmiş, yağların yağ asidi kompozisyonu gaz kromatografisi yöntemi ile analiz edilmiştir. Çalışmada ayrıca depolama süresinin etkisini değerlendirmek amacıyla yağ örnekleri 1., 30. ve 90. günlerde analiz edilmiştir.

Bu çalışmanın özgün değeri, farklı fenolik bileşik kaynaklarına sahip bitkisel yaprakların (zeytin, defne ve söğüt) fındık yağı ve mısır yağı gibi farklı yağ asidi kompozisyonuna sahip iki ayrı yağ sistemi üzerindeki etkilerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesidir. Ayrıca depolama süresinin doğal antioksidan etkinliği üzerindeki etkisinin 1., 30. ve 90. gün analizleri ile değerlendirilmesi, çalışmanın literatüre katkı sağlayan önemli yönlerinden biridir. Bu kapsamda elde edilen bulguların, doğal antioksidanların lipid oksidasyonunu geciktirme potansiyelini ortaya koyarak yemeklik yağların raf ömrünün artırılmasına yönelik bilimsel veri sağlaması ve gıda endüstrisinde doğal katkı maddelerinin kullanımına katkıda bulunması hedeflenmektedir.



KURAMSAL TEMELLER VE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR

Yağların Tanımı ve Genel Özellikleri

Yağlar, lipit grubuna dahil olan ve canlı organizmalar için önemli biyolojik işlevlere sahip organik bileşiklerdir. Kimyasal olarak çoğunlukla gliserol ile yağ asitlerinin esterleşmesi sonucu oluşan trigliserit yapısında bulunurlar. Bu bileşikler organizmada başlıca enerji kaynağı olarak görev yapmakta, aynı zamanda hücre zarlarının yapısında yer almakta ve çeşitli metabolik süreçlerin düzenlenmesinde rol oynamaktadır. Bunun yanında yağlar, yağda çözünen A, D, E ve K vitaminlerinin taşınması ve Emilimi açısından da önemli bir fonksiyon üstlenmektedir. Bu özellikleri nedeniyle yağlar yalnızca enerji sağlayan besin öğeleri değil, aynı zamanda fizyolojik ve biyokimyasal süreçler açısından kritik öneme sahip bileşenlerdir (Mendil ve diğ., 2009).

Bitkisel yağlar, bitkilerin tohum, meyve veya çekirdeklerinden elde edilen ve beslenmede yaygın olarak kullanılan doğal yağlardır. Bu yağlar genellikle yüksek oranda doymamış yağ asitleri içermeleri nedeniyle beslenme açısından önemli avantajlara sahiptir. Özellikle oleik, linoleik ve linolenik asit gibi çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olmaları, kardiyovasküler hastalık riskinin azaltılmasına katkı sağlayabilmektedir. Bu nedenle bitkisel kökenli yağlar, hayvansal yağlara kıyasla daha sağlıklı yağ kaynakları olarak kabul edilmekte ve dengeli beslenme programlarında önemli bir yer tutmaktadır (Llorent-Martinez ve diğ., 2011).

Enerji depolayan doğal kaynaklar arasında yer alan yağlı tohumlar, hem doğrudan tüketilebilmekte hem de yağ ve kütse üretimi amacıyla değerlendirilebilmektedir. Fındık, yer fıstığı ve ayçiçeği bu grupta öne çıkan önemli yağlı tohumlar arasındadır. Bitkisel yağların üretiminde genellikle mekanik presleme, çözücü ekstraksiyonu veya bu iki yöntemin birlikte kullanıldığı işlemler uygulanmaktadır. Mekanik presleme yönteminde tohumlardan fiziksel basınç uygulanarak yağ elde edilirken, çözücü ekstraksiyon yönteminde organik çözücüler kullanılarak yağın tohum yapısından ayrılması sağlanmaktadır. Bu yöntemler, yağ veriminin artırılması ve endüstriyel ölçekte üretimin gerçekleştirilmesi açısından önemli teknolojiler arasında yer almaktadır (Saraç, 2011).

Fındık Yağı Tanımı ve Genel Özellikleri

Fındık, farklı tüketim şekilleri bulunan değerli bir tarımsal üründür. İç fındığın yaklaşık %80'i çikolata, bisküvi, şekerleme, pasta ve dondurma gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Pazarlanamayan veya ihracata uygun olmayan fındıklar ise yağ elde edilmesi amacıyla değerlendirilmektedir. Yağ asidi bileşimi bakımından zeytinyağına benzer özellikler gösteren fındık yağı, beslenme açısından önemli bir yere sahip olup kullanım alanının artırılması hedeflenmektedir (Tunç ve diğ. 2014).

Yüksek oleik asit içeriğine sahip olan fındık yağı, oksidatif dayanımı görece yüksek bitkisel yağlar arasında değerlendirilmektedir. Yağ asidi kompozisyonunun büyük bölümünün tekli doymamış yağ asitlerinden oluşması, fındık yağının hem ısıl işlemlere karşı daha dirençli olmasına hem de raf ömrünün uzamasına katkı sağlamaktadır. Ayrıca tokoferoller ve fenolik bileşikler gibi doğal antioksidanlar bakımından zengin olması, yağın oksidatif bozulmaya karşı daha dayanıklı olmasına yardımcı olmaktadır. Literatürde yapılan araştırmalar, fındık yağının oksidatif stabilitesinin ayçiçeği ve mısır yağı gibi çoklu doymamış yağ asidi oranı yüksek yağlara kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir (Alasalvar ve diğ. 2009; Tunç ve diğ. 2014).

Mısır Yağı Tanımı ve Genel Özellikleri

Mısır (*Zea mays* L.), dünya genelinde yaygın olarak yetiştirilen ve hem doğrudan tüketim hem de endüstriyel kullanım bakımından önemli bir tarımsal üründür. Mısır tanesinin embriyo bölümünden elde edilen mısır yağı, bitkisel yağlar arasında üretim miktarı ve kullanım alanı açısından önemli bir yere sahiptir. Nötr lezzeti, açık renkli yapısı ve rafinasyon işlemlerine uygunluğu nedeniyle mısır yağı; özellikle gıda endüstrisinde kızartma yağlarında, margarin üretiminde ve çeşitli işlenmiş gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gunstone 2011).

Mısır yağı, doymamış yağ asitleri açısından zengin bir yağ olup özellikle yüksek linoleik asit (ω -6) içeriği ile öne çıkmaktadır. Yağ asidi bileşiminin önemli bir bölümünü çoklu doymamış yağ asitlerinin oluşturması, mısır yağını beslenme açısından değerli kılarken aynı zamanda oksidasyona karşı daha hassas hale getirmektedir (Choe ve Min 2006). Bu nedenle mısır yağının depolama koşulları ve ısıl işlemler sırasında oksidatif stabilitesinin dikkatli şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir.

Mısır yağı ayrıca tokoferoller ve fitosteroller gibi biyolojik açıdan aktif bazı minör bileşenleri de içermektedir. Özellikle γ -tokoferol, yağın doğal antioksidan kapasitesine katkıda bulunurken; fitosteroller ise kolesterol düşürücü etkileri nedeniyle sağlık açısından önemli bileşenler olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte rafinasyon sürecinde bu bileşenlerin bir

kısımında azalma meydana gelebilmekte ve bu durum yağın oksidatif stabilitesinin azalmasına yol açabilmektedir (Moreau ve diğ. 2002).

Yüksek oranda çoklu doymamış yağ asidi içermesi nedeniyle mısır yağı, oksidatif stabilite çalışmalarında sıklıkla model yağ olarak tercih edilmektedir. Literatürde mısır yağının oksidatif dayanımını belirlemek amacıyla peroksit değeri, p-anisidin değeri ve hızlandırılmış oksidasyon testleri gibi çeşitli analiz yöntemleri kullanılmakta; doğal veya ilave edilen antioksidanların indüksiyon süresi üzerindeki etkileri incelenmektedir (Shahidi ve Zhong 2010). Bu özellikleri nedeniyle mısır yağı, yağ oksidasyonu ve antioksidan etkinliğinin araştırıldığı tez ve bilimsel çalışmalarda uygun bir çalışma matrisi olarak değerlendirilmektedir.

Oksidasyon

Yenilebilir yağların bozulmasında en önemli süreçlerden biri oksidasyondur (Kıralan ve Bayrak 2005). Oksidasyon yalnızca yağlarda istenmeyen tat ve aroma oluşumuna neden olmakla kalmaz, aynı zamanda ürünlerin raf ömrünü kısaltarak besin değerinde azalmaya da yol açar. Yağların oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde peroksit değeri, konjuge çift bağ analizi, aktif oksijen yöntemi, Ransimat testi ve tepe boşluğu analizi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Şimşek 2008).

Atmosferde bulunan oksijen, özellikle yağlarla reaksiyona girerek “otooksidasyon” olarak adlandırılan kendiliğinden gelişen reaksiyonlara neden olabilmektedir. Bu süreç sonucunda yağlarda çeşitli kalite kayıpları meydana gelmektedir. Oksidasyonun başlıca etkileri şu şekilde sıralanabilir:

1. Ransit olarak tanımlanan acımsı tat ve kötü koku oluşumu,
2. Renk değişimleri ve pigmentlerin bozulması,
3. Zararlı veya toksik yan ürünlerin oluşması,
4. Tat ve aroma kaybı,
5. Doku özelliklerinde değişim,
6. A, D ve E vitaminleri ile linoleik asit gibi değerli bileşenlerin parçalanmasıyla besin değerinde azalma.

Oksidasyon hızını etkileyen başlıca faktörler arasında oksijen varlığı, ışık, yüksek sıcaklık, metal iyonları (örneğin demir ve bakır), bazı pigmentler ve yağın doymamışlık derecesi yer almaktadır. Bu faktörlerin tamamen ortadan kaldırılması mümkün olmadığından, oksidatif bozulmanın yavaşlatılması amacıyla çeşitli katkı maddelerinden yararlanılmaktadır (Çakmakçı ve Gökalp 1992).

Oksidasyon sürecinde hidroperoksit, malondialdehit, alkan ve alken gibi çeşitli bozunma ürünleri oluşabilmektedir. Bu bileşiklerin bazıları insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler gösterebilmekte ve kanser, kardiyovasküler hastalıklar, diyabet ve hücrel hasar gibi çeşitli sağlık sorunlarıyla ilişkilendirilmektedir. Bu nedenle yağlarda oksidatif bozulmayı geciktirmek amacıyla BHA, BHT ve TBHQ gibi sentetik antioksidanlar sıklıkla kullanılmaktadır (Dıraman ve Hışıl 2009).

Oksidasyonun gıda kalitesi üzerine etkileri

Oksidasyon, gıda kalitesi üzerinde hem duysal hem de besinsel açıdan olumsuz etkilere yol açan başlıca bozulma mekanizmalarından biridir. Özellikle yağ ve yağ içeren gıdalarda meydana gelen oksidatif reaksiyonlar, ürünlerin tat, koku, renk ve doku özelliklerinde istenmeyen değişimlere neden olmaktadır. Oksidasyon sonucu oluşan aldehytler, ketonlar ve kısa zincirli uçucu bileşikler, ransit olarak tanımlanan acımsı tat ve kötü aroma oluşumundan sorumludur. Bu durum, tüketici kabulünü doğrudan etkileyerek gıdanın pazarlanabilirliğini azaltmaktadır (Choe ve Min 2006).

Oksidatif bozulma yalnızca duysal özelliklerle sınırlı kalmayıp, gıdaların besin değerinde de önemli kayıplara yol açmaktadır. Yağda çözünen A, D, E ve K vitaminleri oksidasyon sürecinde parçalanarak biyoyararlılıklarını kaybetmekte; çoklu doymamış yağ asitleri, özellikle linoleik ve linolenik asitler, oksidatif hasara karşı yüksek hassasiyet göstermektedir. Bu durum, gıdanın fizyolojik değerini düşürmekte ve beslenme açısından olumsuz sonuçlar doğurmaktadır (Gallego ve diğ. 2013).

Oksidasyon ilerledikçe, primer oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitler, sekonder ve tersiyer oksidasyon ürünlerine dönüşerek daha kararlı fakat potansiyel olarak zararlı bileşiklerin oluşmasına neden olur. Malondialdehit gibi bazı oksidasyon ürünlerinin biyolojik sistemlerde oksidatif stres oluşturduğu, hücrel hasar ve çeşitli kronik hastalıklarla ilişkilendirildiği bildirilmektedir. Bu nedenle oksidatif bozulma, yalnızca kalite kaybı açısından değil, aynı zamanda gıda güvenliği açısından da önem taşımaktadır (Shahidi ve Zhong 2010).

Gıda endüstrisinde oksidasyonun kontrol altına alınması, ürünlerin raf ömrünün uzatılması ve besin değerinin korunması açısından kritik bir gerekliliktir. Uygun depolama koşulları, ambalajlama teknikleri ve antioksidan kullanımı, oksidatif bozulmanın yavaşlatılmasında etkili stratejiler olarak öne çıkmaktadır. Özellikle doğal antioksidanların kullanımı hem kaliteyi koruma hem de tüketici beklentilerine uygun daha güvenli ürünler geliştirme açısından giderek daha fazla önem kazanmaktadır (Taghvaei ve Jafari 2013).

Bitkisel yağların yağ asidi bileşimi ve oksidatif stabilite ile ilişkisi

Yağ asidi bileşimi, özellikle oleik ve linoleik asit oranları, bitkisel yağların oksidasyona karşı dirençlerini doğrudan etkilemektedir. İncelenen bazı bitkisel yağlara ait yağ asidi bileşimleri **Tablo 1**'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Bazı Bitkisel Yağların Yağ Asidi Bileşimi (Can, N. (2019))

Yağ Adı	C12:0 Laurik	C14:0 Miristik	C16:0 Palmitik	C16:1 Palmitol eik	C18:0 Stearik	C18:1 Oleik	C18:2 Linoleik	C18:3 Linoleni k	C20:1 Gadolei k
Zeytin yağı	–	–	13.0	1.0	3.0	71.0	10.0	1.0	1.0
Palm yağı	0.3	1.0	45.0	0.3	4.0	40.0	10.0	0.2	–
Hindistan ceviz yağı	47.0	18.0	9.0	–	3.0	6.0	2.0	–	–
Fıstık yağı	–	–	11.0	0.1	2.0	48.0	32.0	–	2.0
Pirinç kepeği yağı	–	0.4	20.0	0.3	1.4	39.0	37.0	1.0	0.5
Kanola yağı	–	0.1	4.1	0.3	2.0	62.0	22.0	10.0	1.5
Kolza yağı	–	0.1	4.0	0.3	1.0	19.0	15.0	11.0	7.0
Mısır yağı	–	–	11.0	0.1	2.0	28.0	58.0	1.0	0.2
Fındık yağı	–	–	5.0	0.1	2.0	75.0	8.0	–	–
Soya yağı	–	0.1	11.0	0.1	4.0	24.0	54.0	7.0	0.2
Saf çiçek yağı	–	0.1	7.0	0.1	2.0	13.0	78.0	0.1	0.2
Ayçiçek yağı	–	0.1	7.0	0.1	5.0	19.0	68.0	1.0	0.4

Zeytin, palm, Hindistan cevizi ve diğer yağlara ait veriler Can (2019)'dan alınmıştır. Fındık yağına ait yağ asidi bileşimi literatürden derlenmiş olup Alasalvar ve ark. (2006)'ya dayanmaktadır.

Tablo 1 incelendiğinde, fındık yağının yüksek oleik asit ve düşük çoklu doymamış yağ asidi içeriğiyle dikkat çektiği görülmektedir. Bu özellik, fındık yağının oksidasyona karşı daha dirençli olmasını açıklamaktadır. Buna karşılık mısır ve ayçiçeği yağı gibi linoleik asitçe zengin yağların oksidatif bozulmaya daha duyarlı olduğu bilinmektedir.

Bitkisel Yağların Oksidasyonu (Lipid Oksidasyonu) ve Antioksidan Mekanizması

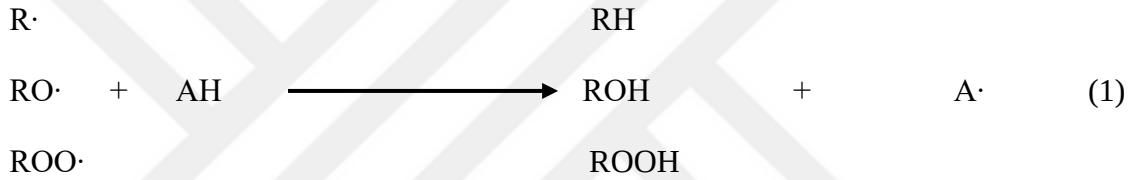
Lipitler, gıdaların önemli yapısal ve fonksiyonel bileşenleri arasında yer almaktadır. Gıdaların bileşiminde nispeten düşük oranlarda bulunsalar dahi, ürünün tat, aroma, besin değeri ve fiziksel özellikleri üzerinde belirleyici etkilere sahiptirler (Frankel, 2012). Bununla birlikte lipitlerin kimyasal yapıları, özellikle doymamış yağ asitleri içeren sistemlerde oksidatif reaksiyonlara karşı daha duyarlı olabilmektedir. Doymamış yağ asitlerinin yapısında bulunan çift bağlar, oksijen ile kolaylıkla reaksiyona girebildiğinden lipid oksidasyonu gerçekleşebilmekte ve bu durum gıdalarda kalite kayıplarına yol açabilmektedir. Bu nedenle

beslenme açısından önemli avantajlar sağlayan doymamış yağ asitleri, aynı zamanda oksidatif stabilite açısından yağların en hassas bileşenleri arasında yer almaktadır.

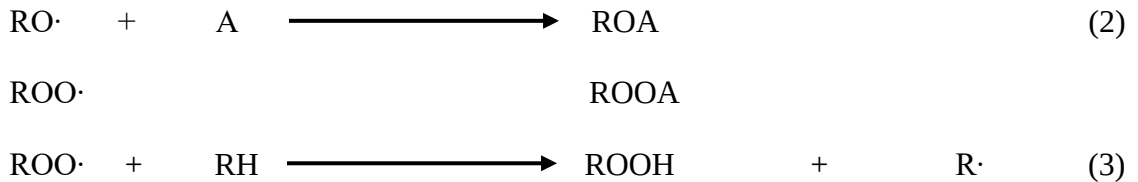
Lipid oksidasyonu

Lipid oksidasyonu, serbest radikallerin etkisiyle lipid moleküllerinin yapısının bozulduğu, zincirleme reaksiyonlarla ilerleyen karmaşık bir süreçtir. Bu süreç üç temel aşamada gerçekleşir: başlatma (initiation), ilerleme (propagation) ve sonlanma (termination).

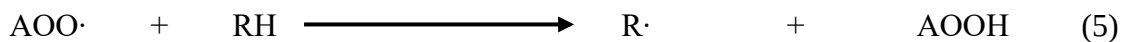
Başlatma: Bu aşama, serbest radikal oluşumuyla başlar. çoklu doymamış yağ asitleri ve açılgliserollerin yapısındaki hidrojen atomları; ısı, metal iyonları, oksijen ile ultraviyole ve görünür ışığın etkisi altında koparak serbest lipid alkil radikallerinin ($R\cdot$) oluşumuna neden olmaktadır. Hidrojen atomunun koparılması için gerekli olan enerji miktarı, molekül yapısında hidrojenin bulunduğu konuma bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Kayahan, 2003; Wasowicz, 2004; Choe ve Min, 2006; Yıldırım, 2009).



İlerleme: Lipid radikali ($R\cdot$), oksijen (O_2) ile birleşir. Bu birleşme sonucunda peroksil radikali ($ROO\cdot$) oluşur. Peroksil radikali, başka bir yağ molekülünden hidrojen çeker. Böylece hidroperoksit ($ROOH$) ve yeni bir lipid radikali oluşur.



Sonlanma: İki radikalin birleşerek stabil bir bileşik oluşturmasıyla reaksiyon sonlanır. Ancak bu aşamaya kadar geçen süreçte tat, koku ve besin değerinde ciddi bozulmalar meydana gelebilir. Lipid oksidasyonu sonucunda aldehitler, ketonlar, alkol türevleri gibi uçucu bileşikler ortaya çıkar ve bu maddeler oksidatif acılaşıma olarak bilinen kalite kaybına yol açar.



Reaksiyon 2.1-2.6'da da görüldüğü gibi, bu şekilde oluşturulan antioksidan radikali (A•), eşlenmemiş elektronun, aromatik halka üzerindeki oksijen atomu ile yer değiştirmesiyle dengelenir.

Antioksidan mekanizması

Antioksidanlar, lipid oksidasyonunu önleyebilen veya yavaşlatabilen bileşiklerdir ve oksidatif zincir reaksiyonlarını farklı mekanizmalar aracılığıyla baskılayarak etki gösterirler. Bu maddeler serbest radikallerle reaksiyona girerek zincir reaksiyonunun ilerlemesini engeller ve böylece yağların oksidatif stabilitesinin artmasına katkı sağlar. Antioksidanların etkinliği; kimyasal yapıları, çözünürlük özellikleri, ortam koşulları ve yağın bileşimi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Shahidi & Zhong 2010).

Etki mekanizmalarına göre antioksidanlar genellikle dört ana grupta değerlendirilmektedir. Radikal süpürücü antioksidanlar, serbest radikallere hidrojen atomu vererek onları daha kararlı bileşiklere dönüştürür ve zincir reaksiyonunun devam etmesini engeller. Bu gruba tokoferoller (E vitamini), askorbik asit (C vitamini) ve çeşitli fenolik bileşikler örnek olarak verilebilir.

Metal şelatörleri ise oksidasyon reaksiyonlarını hızlandıran demir ve bakır gibi geçiş metallerini bağlayarak bu iyonların prooksidan etkilerini ortadan kaldırır. Sitrik asit ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) bu grupta yer alan bileşikler arasında bulunmaktadır (Choe & Min 2006). Peroksit ayrıştırıcı antioksidanlar, oksidasyonun erken aşamalarında oluşan hidroperoksitleri daha kararlı ve daha az reaktif bileşiklere dönüştürerek oksidatif bozulmanın ilerlemesini sınırlamaktadır.

Sinerjist olarak adlandırılan bileşikler ise tek başlarına güçlü antioksidan özellik göstermeseler de diğer antioksidanların etkinliğini artırarak toplam antioksidan kapasitenin yükselmesine katkıda bulunurlar. Gallik asit türevleri ve askorbik asit, tokoferollerin yeniden indirgenmesini sağlayarak sinerjik etki gösteren bileşiklere örnek olarak verilebilir (Taghvaei & Jafari 2013).

Bitkisel yağların raf ömrünü uzatmak ve duyuşsal ile besinsel özelliklerini korumak amacıyla hem doğal hem de sentetik antioksidanların kullanımı yaygın bir uygulamadır. Bununla birlikte sentetik antioksidanların uzun süreli kullanımıyla ilgili ortaya çıkan güvenlik endişeleri, doğal kaynaklı antioksidanlara olan ilgiyi artırmıştır. Bitkisel kaynaklı fenolik bileşikler; rosmarinik asit, karnosik asit, flavonoidler ve fenolik asitler gibi yapıları sayesinde güçlü radikal süpürücü özellik göstererek lipid oksidasyonunun geciktirilmesinde etkili olmaktadır. Bu nedenle doğal antioksidanlar, günümüzde yemeklik yağların stabilitesinin

artırılmasında önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir (Balasundram ve diğ. 2006; Kozłowska & Gruczyńska 2018).

Doğal Katkı Maddelerinin Önemi

Doğal katkı maddeleri

Bitkiler, tarih boyunca çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılan doğal kaynaklar arasında yer almıştır. Dünya genelinde olduğu gibi ülkemizde de tıbbi değere sahip bitkiler uzun yıllardır geleneksel uygulamalarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Son yıllarda sentetik ilaçların bazı durumlarda yetersiz kalması ve yan etkilerinin belirlenmesi, doğal ürünlere olan ilgiyi artırmış; bu nedenle birçok bitki mikrobiyolojik ve farmakolojik açıdan ayrıntılı biçimde araştırılmaya başlanmıştır (Kırbağ ve Zengin, 2006). Bitkiler, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip fenolik bileşikler içermeleri nedeniyle önemli bir biyolojik potansiyel taşımaktadır. Bu biyoaktif maddeler, bitkiler tarafından mikroorganizmalara ve çevresel stres faktörlerine karşı bir savunma mekanizması olarak üretilmektedir. Fenolik bileşikler ve benzeri biyoaktif maddeler; antioksidan, antihipertansif, antimikrobiyal ve antitümör özellikler gösterebilmekte, bu nedenle çeşitli sağlık yararları ile ilişkilendirilmektedir. Bu özellikleri sayesinde bitkisel kaynaklı bileşikler, gıda, ilaç ve kozmetik endüstrilerinde farklı uygulamalar için giderek artan bir ilgi görmektedir (Cordell, 2000; Balasundram ve diğ. 2006; Hayouni ve diğ. 2007; Lee ve diğ. 2009; Berber ve diğ. 2013; Rahaiee ve diğ. 2015).

Bitkisel ekstraktlar, tıbbi özellikleri bilinen bitkilerin meyve, yaprak, çiçek, gövde, kök, reçine veya tohum gibi farklı kısımlarından elde edilen karmaşık doğal karışımlardır (Şahin ve Bilgin, 2017). Bitkinin hangi bölümünden elde edildiklerine bağlı olarak bu ekstraktların kimyasal bileşimi ve fonksiyonel özellikleri değişiklik gösterebilmektedir. Özellikle bitki tohumlarından elde edilen ekstraktların yağ asidi içeriklerinin, yaprak ve kök gibi diğer bitki kısımlarından elde edilen ekstraktlara kıyasla daha yüksek olduğu bildirilmektedir. Bununla birlikte bitkisel yaprak ekstraktları da fenolik bileşikler bakımından zengin olmaları nedeniyle çeşitli gıda sistemlerinde doğal antioksidan kaynakları olarak değerlendirilmektedir.

Zeytin yaprağı

Zeytin yaprağı, zeytin meyvesinin hasadı sırasında ortaya çıkan tarımsal bir yan ürün olup, zeytin ağacının diğer kısımlarına kıyasla yüksek miktarda biyofenolik bileşik içermektedir. Yaprakların rengi, kendine özgü aroma özellikleri ve içerdiği bileşiklerin yoğunluğu, meyvenin renk ve tat özellikleri üzerinde dolaylı etkiler oluşturabilmektedir. Zeytin yapraklarında bulunan biyofenolik bileşikler, meyve ve dallarda bulunan bileşiklerden hem içerik hem de miktar bakımından farklılık gösterebilmektedir.

Zeytin yaprağının tıbbi amaçlarla kullanımı oldukça eski dönemlere dayanmaktadır. Orta Doğu kültürlerinde zeytin yaprağından hazırlanan çayın öksürük, boğaz ağrısı, ateş ve çeşitli enfeksiyonlara bağlı rahatsızlıkların tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca zeytin yapraklarının bazı deri hastalıklarının tedavisinde de değerlendirildiğine dair bilgiler bulunmaktadır. Tarihsel kaynaklar incelendiğinde, zeytin yaprağının Antik Mısır döneminde de tıbbi amaçlarla kullanıldığı ve aynı zamanda güç ve kutsallığın sembolü olarak kabul edildiği ifade edilmektedir. Yapraklardan elde edilen yağın geçmişte mumyalama işlemlerinde kullanıldığına dair bilgiler de literatürde yer almaktadır.

Zeytin yaprağı özellikle Akdeniz bölgesinde; soğuk algınlığı, astım, ishal, kulak enfeksiyonları, idrar yolu enfeksiyonları ve bazı viral hastalıkların tedavisinde geleneksel olarak kullanılmıştır. Günümüzde ise zeytin yaprağından elde edilen sıvı veya tablet formundaki ekstraktlar; diyabet, hipertansiyon, kardiyovasküler hastalıklar, kronik yorgunluk sendromu gibi çeşitli sağlık durumlarında ve bağışıklık sisteminin desteklenmesinde değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra zeytin yaprağı ekstraktları, kozmetik endüstrisinde özellikle yaşlanma karşıtı ürünlerin formülasyonlarında da kullanılmaktadır.

Zeytin yaprağı ekstraktlarının güçlü antioksidan ve antiparaziter özellikler göstermesi, bu bileşiklerin yalnızca insan sağlığı alanında değil, aynı zamanda hayvan sağlığı uygulamalarında da kullanım potansiyelini artırmaktadır (Şahin & Bilgin 2017; Marsilio ve diğ. 2001; Gao ve diğ. 2008).

Defne yaprağı

Defne yaprağı (*Laurus nobilis* L.), Akdeniz iklimine özgü aromatik bir bitkinin yapraklarından elde edilen ve hem tıbbi hem de aromatik özellikleriyle bilinen önemli bir bitkisel materyaldir. Defne ağacının yaprakları; uçucu yağlar, fenolik bileşikler ve çeşitli antioksidan bileşenler bakımından zengin bir içeriğe sahiptir. Bu özellikleri sayesinde defne yaprağı, hem geleneksel tıpta hem de gıda ve kozmetik sektörlerinde yaygın biçimde değerlendirilmektedir. Yapraklarda bulunan biyoaktif bileşiklerin miktarı ve bileşimi; bitkinin yetiştiği çevresel koşullar, hasat zamanı ve kullanılan ekstraksiyon yöntemlerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir.

Defne yaprağı, geleneksel tıpta uzun yıllardır sindirim sistemi rahatsızlıkları, solunum yolu enfeksiyonları, romatizmal ağrılar ve mikrobiyal kökenli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Antik Yunan ve Roma dönemlerinde defne yalnızca tıbbi bir bitki olarak değil, aynı zamanda güç, bilgelik ve zaferin sembolü olarak kabul edilmiştir. Bu dönemlerde

defne yapraklarından elde edilen yağların antiseptik ve koruyucu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli tedavi amaçlı uygulamalarda kullanıldığı bilinmektedir.

Defne yaprağından elde edilen ekstraktlar ve uçucu yağlar; antimikrobiyal, antiinflamatuvar ve antioksidan özellikleri nedeniyle günümüzde de bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutmaktadır. Fenolik bileşikler ve terpenoidler bakımından zengin olan defne yaprağı ekstraktlarının, lipid oksidasyonunu geciktirici etkiler gösterdiği ve yağların oksidatif stabilitesini artırabildiği bildirilmektedir. Bu özellikleri, defne yaprağını yemeklik yağların doğal yollarla stabilizasyonunda potansiyel bir antioksidan kaynağı haline getirmektedir.

Bunun yanı sıra defne yaprağı ekstraktları, kozmetik endüstrisinde cilt yenileyici ve yaşlanma karşıtı ürünlerin formülasyonlarında; gıda endüstrisinde ise doğal aroma verici ve koruyucu bileşen olarak kullanılmaktadır. Güçlü antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri sayesinde defne yaprağı, sentetik katkı maddelerine alternatif olabilecek doğal kaynaklar arasında önemli bir yer tutmaktadır (Kırbağ & Zengin 2006; Hayouni ve diğ. 2007; Berber ve diğ. 2013).

Söğüt yaprağı

Söğüt (Salix türleri), tarih boyunca tıbbi özellikleri ile bilinen ve özellikle yaprak ile kabuk kısımlarıyla öne çıkan bir bitkidir. Söğüt yaprakları; fenolik bileşikler, flavonoidler ve salisilat türevleri bakımından zengin bir içeriğe sahiptir ve bu biyoaktif bileşenler sayesinde antioksidan ve antiinflamatuvar özellikler gösterebilmektedir. Yapraklarda bulunan bu bileşiklerin miktarı ve bileşimi; bitkinin türüne, yetiştirme koşullarına ve hasat zamanına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Vlachojannis, Cameron & Chrubasik, 2011).

Söğüt bitkisinin tıbbi amaçlı kullanımı Antik Çağlara kadar uzanmaktadır ve özellikle ağrı kesici ile ateş düşürücü etkileriyle bilinmektedir. Tarihsel kaynaklarda, söğüt yaprağı ve kabuğundan elde edilen preparatların baş ağrısı, ateş, romatizmal rahatsızlıklar ve iltihaplı hastalıkların tedavisinde kullanıldığı belirtilmektedir. Söğüt bitkisinde bulunan salisin bileşiği ise günümüzde yaygın olarak kullanılan asetilsalisilik asidin doğal öncüsü olarak kabul edilmektedir. Günümüzde yapılan araştırmalar, söğüt yaprağı ekstraktlarının yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu ve serbest radikallerin neden olduğu oksidatif hasarın azaltılmasında etkili olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle söğüt yaprağı ekstraktlarının lipid oksidasyonunu geciktirici etkiler gösterebildiği ve yemeklik yağların oksidatif stabilitesinin artırılmasında doğal bir antioksidan kaynağı olarak değerlendirilebileceği bildirilmektedir. Fenolik yapıdaki bileşiklerin serbest radikalleri nötralize ederek oksidatif zincir reaksiyonlarını baskıladığı ifade edilmektedir.

Ayrıca söğüt yaprağı ekstraktları; antimikrobiyal, antipiretik ve antiinflatuar özellikleri nedeniyle farmasötik uygulamalarda kullanılabilmekte, cilt yatıştırıcı ve koruyucu etkileri sayesinde kozmetik ürünlerin formülasyonlarında da yer almaktadır. Doğal kökenli ve fonksiyonel özellikleri güçlü olan söğüt yaprağı, sentetik antioksidanlara alternatif olabilecek önemli bir biyolojik kaynak olarak hem gıda hem de sağlık alanında değerlendirilmektedir (Shara & Stohs 2015; Noletto-Dias ve diğ. 2017; Vlachoianis ve diğ. 2011).



MATERYAL VE METOD

Fındık Yağı

Bu çalışmada kullanılan fındık yağı örnekleri tüm çalışmalarda aynı örneğin kullanılmasını sağlamak için tek seferde yerel bir marketten alınmış olup ticari bir markanın ürünüdür. Test işlemi boyunca fındık yağı güneş görmeyen kuru ve serin yerde muhafaza edilmiştir.(Şekil 1.)



Şekil 1. Çalışmada kullanılan ticari fındık yağı örneği

Mısır Yağı

Bu çalışmada kullanılan mısır yağı örnekleri, tüm çalışmalarda aynı örneğin kullanılmasını sağlamak amacıyla tek seferde yerel bir marketten temin edilmiş olup ticari bir markaya ait üründür. Test işlemi boyunca mısır yağı, güneş görmeyen kuru ve serin bir ortamda muhafaza edilmiştir. (Şekil 2.)



Şekil 2. Çalışmada kullanılan ticari mısır yağı

Zeytin Yapağı

Zeytin yapağı rnekleri Marmara Bölgesinden alınmıştır. (şekil 3.)



şekil 3. Zeytin yapağı rneği

Defne Yapağı

Defne yapağı rnekleri Hatay ilinden temin edilmiştir. (şekil 4.)



şekil 4. Defne yapağı rneği

Söğüt Yapağı

Söğüt yapağı rnekleri Sakarya ili çevresinden temin edilmiştir. (şekil 5.)



şekil 5. Söğüt yapağı rneği

Numune Hazırlama

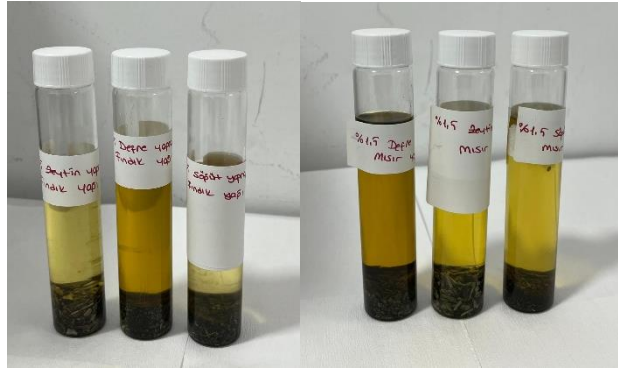
Çalışmada kullanılan zeytin, defne ve söğüt yaprağı örnekleri toplandıktan sonra yabancı maddelerden arındırılmıştır. Yapraklar, nem içeriğinin uzaklaştırılması amacıyla etüvde 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra yaprak örnekleri, homojen bir yapı elde edilmesi amacıyla havan yardımıyla parçalanmıştır. Elde edilen bitki materyalleri analizlerde kullanılmaya kadar ışık almayan, kuru ve serin bir ortamda muhafaza edilmiştir.



Şekil 6. Yaprak örneklerinin kurutulmasında kullanılan etüv (HONGJIN)

%1,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numunelerinin Hazırlanması

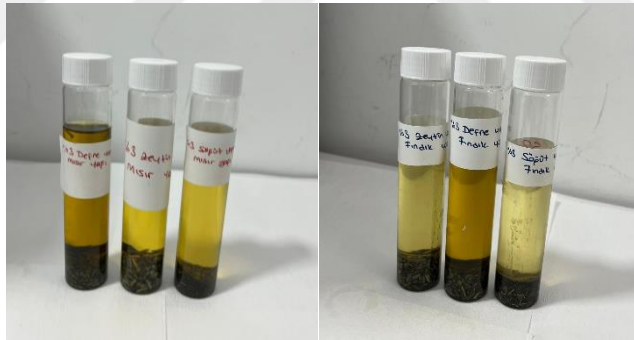
Bitki yapraklarının yağa ilave edilerek hazırlanacak %1,5 konsantrasyonlu karışımlar için öğütülmüş yaprak örneklerinden gerekli miktarlar hassas terazide tartılmıştır. Bu amaçla, %1,5 oranının sağlanabilmesi için 50 mL yağ örneği içerisine 0,75 g öğütülmüş yaprak örneği (Şekil 7) ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar homojen bir dağılım sağlamak amacıyla karıştırılmış ve analizler gerçekleştirilinceye kadar ışık almayan, kuru ve serin bir ortamda muhafaza edilmiştir.



Şekil 7. %1,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numuneleri

%3 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numunelerinin Hazırlanması

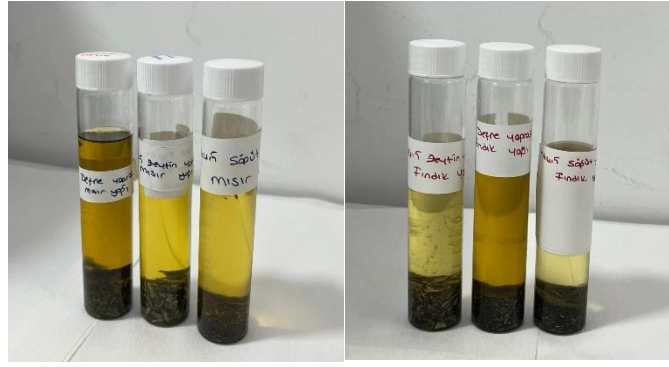
Bitki yapraklarının yağa ilave edilmesiyle hazırlanan %3 konsantrasyonlu numuneler için önceden kurutulmuş ve öğütülmüş yaprak örnekleri kullanılmıştır. %3 oranının sağlanabilmesi amacıyla 50 mL yağ örneği içerisine 1,50 g öğütülmüş yaprak örneği (Şekil 8) hassas terazide tartılarak ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar homojen bir dağılım elde edilmesi amacıyla karıştırılmıştır. Elde edilen numuneler analizler gerçekleştirilinceye kadar ışıktan almayan, kuru ve serin bir ortamda muhafaza edilmiştir.



Şekil 8. %3 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numuneleri

%4,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numunelerinin Hazırlanması

Bitki yapraklarının yağa ilave edilmesiyle hazırlanan %4,5 konsantrasyonlu numuneler için önceden kurutulmuş ve öğütülmüş yaprak örnekleri kullanılmıştır. %4,5 oranının sağlanabilmesi amacıyla 50 mL yağ örneği içerisine 2,25 g öğütülmüş yaprak örneği (Şekil 9) hassas terazide tartılarak ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar homojen bir dağılım elde edilmesi amacıyla karıştırılmıştır. Elde edilen numuneler analizler gerçekleştirilinceye kadar ışıktan almayan, kuru ve serin bir ortamda muhafaza edilmiştir.



Şekil 9. %4,5 Katı-Sıvı Oranında Bitki Yaprakları İlave Edilmiş Mısır ve Fındık Yağı Numuneleri

Oksidatif Stabilité

Yenilebilir yağların kalite düzeyi ve stabilitesi, ürünlerin tüketici tarafından kabulü ve ticari değerinin belirlenmesinde temel rol oynamaktadır. Bu nedenle yağ endüstrisinde, üretimden tüketime kadar olan tüm aşamalarda yağ kalitesinin korunması ve izlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Oksidatif stabilite, yenilebilir yağların kalite özelliklerini belirleyen en önemli kriterlerden biri olarak kabul edilmektedir. Yağlarda oksidasyon, serbest radikaller aracılığıyla ilerleyen zincirleme reaksiyonlar sonucunda meydana gelmektedir (Frankel, 1993; Coppin & Pike, 2001). Oksidatif süreç ilerledikçe yağ fazında aldehitler, ketonlar, furanlar, laktonlar, hidrokarbonlar, organik asitler ve polimerik yapılar gibi çok sayıda bozunma ürünü oluşmaktadır (Ostrowska-Ligeza ve diğ., 2010). Bu bileşikler, yağın tat ve aroma özelliklerinde belirgin değişimlere neden olmakta ve zamanla tüketici açısından kabul edilemez duyuşal kusurların ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

Oksidasyonun başlangıcından duyuşal bozulma belirtilerinin gözlemlenmesine kadar geçen süre, yağın oksidasyona karşı direncini ifade eden önemli bir parametre olup “indüksiyon periyodu” olarak tanımlanmaktadır (Souza ve diğ., 2004).

Oksidatif stabilitenin belirlenmesinde kullanılan klasik yöntemlerden biri Aktif Oksijen Metodu (AOM; AOCS Cd 12-57) olmakla birlikte, peroksit değerinin sürekli olarak ölçülmesini gerektirmesi nedeniyle uygulamada zaman alıcı ve maliyetli bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, yenilebilir yağların oksidatif stabilitesinin daha pratik ve hızlı biçimde değerlendirilmesine olanak sağlayan alternatif analiz teknikleri geliştirilmiştir (Tan ve diğ., 2002; Polavka ve diğ., 2005; Ostrowska-Ligeza ve diğ., 2010).

Bu yöntemler arasında yer alan Ransimat testi, titrasyon gibi ek analitik işlemler gerektirmemesi ve ölçümlerin otomatik olarak yürütülmesi sayesinde yaygın kullanım alanı bulmuş, güvenilir bir hızlandırılmış oksidasyon yöntemi olarak öne çıkmıştır. Ransimat

analizinde, numune miktarı, hava akış hızı ve uygulanan sıcaklık gibi parametreler kontrol edilerek yağların oksidatif stabilitesi belirlenebilmektedir. Yöntem, oksidasyon sırasında oluşan uçucu bileşiklerin kondüktometrik olarak tespit edilmesi esasına dayanmaktadır (Kurtuluş ve diğ., 2018).

Ransimat metodu

Ransimat yöntemi, yağların oksidatif stabilitesini belirlemek amacıyla kullanılan hızlandırılmış bir oksidasyon testidir. Bu yöntem, yağ örneklerinin yüksek sıcaklık ve kontrollü hava akışı altında oksidasyona maruz bırakılması prensibine dayanır. Oksidasyon sırasında oluşan uçucu asidik bileşikler hava akımı ile ölçüm hücresine taşınır ve burada bulunan saf suyun elektriksel iletkenliğinde artış meydana getirir. İletkenlikte meydana gelen ani artış noktası indüksiyon periyodu olarak tanımlanır ve yağın oksidatif stabilitesini gösterir. (Şekil 10)

Analizler Ransimat oksidatif stabilite analiz cihazı (Metrohm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Şekil 11). Cihaz; ısıtma blokları, cam reaksiyon kapları, hava akış sistemi ve iletkenlik ölçüm hücrelerinden oluşmaktadır.

Analiz için gerekli materyaller şunlardır:

Yağ numuneleri, saf su, Ransimat reaksiyon kapları ve ölçüm hücreleri.

Analiz prosedürü şu şekilde uygulanmıştır:

Öncelikle 3 mL yağ numunesi Ransimat cihazına ait cam reaksiyon kaplarına aktarılmıştır. Numuneler cihazın ısıtma bloklarına yerleştirilmiş ve analizler 110 °C, 120°C ve 130 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sürecini hızlandırmak amacıyla numunelerin içerisinden 20 L/h hızında hava akışı geçirilmiştir.

Numune içerisinden geçen hava akımı ile oluşan uçucu oksidasyon ürünleri ölçüm hücresine taşınmış ve burada bulunan saf su içerisinde çözünerek çözeltinin elektriksel iletkenliğinde artışa neden olmuştur. Ölçüm hücresindeki iletkenlik değişimi cihaz tarafından sürekli olarak kaydedilmiştir.

İletkenlik değerinde meydana gelen ani artış noktası cihaz tarafından otomatik olarak belirlenmiş ve bu süre indüksiyon periyodu olarak ifade edilmiştir.



Şekil 10. Oksidatif stabilite ölçümünde kullanılan ransimat cihazının çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi



Şekil 11. Ransimat cihazının önden ve üstten gösterimi (Manual 743 Ransimat).

p-Anisidin analizi

p-Anisidin değeri (p-AV), yağlarda oksidasyonun ileri aşamalarında meydana gelen sekonder oksidasyon ürünlerinin, özellikle aldehit bileşiklerinin miktarını belirlemek amacıyla kullanılan spektrofotometrik bir analiz yöntemidir (Choe & Min, 2006; Shahidi & Zhong, 2010). Genellikle ISO 6885 metoduna dayanır.

Analiz için gerekli kimyasallar şunlardır:

p-anisidine (analitik saflıkta), izooktan glasiyal asetik asit ve analiz edilecek yağ numuneleri. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup çözücü olarak izooktan kullanılmıştır.

Analizler UV-Vis spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir (ölçüm dalga boyu 350 nm). Ölçümler için kuvars küvetler kullanılmıştır. (Şekil 12)

Analiz prosedürü şu şekilde uygulanmıştır:

Öncelikle yaklaşık 0,5–2 g yağ numunesi tartılmış ve 25 mL izooktan içerisinde çözülmüştür. Elde edilen çözeltiden 5 mL alınarak spektrofotometrede 350 nm dalga boyunda absorbens değeri ölçülmüş ve bu değer A₁ olarak kaydedilmiştir.

Daha sonra aynı çözeltiden 5 mL alınmış ve üzerine 1 mL p-anisidin reaktifi (p-anisidine'nin %0,25'lik asetik asit çözeltisi) eklenmiştir. Karışım iyice homojen hale getirildikten sonra 10 dakika karanlık ortamda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltinin absorbensı tekrar 350 nm dalga boyunda ölçülmüş ve bu değer A₂ olarak kaydedilmiştir.

p-anisidin değeri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

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

25: İzooktan ile yapılan seyreltmeden gelen hacim faktörü

1.2: P-anisidin reaktifi eklenmesiyle oluşan hacim artışı düzeltmesi

A₂: Yağ örneğinin 350 nm deki ölçüm sonucu, nm

A₁: Referans okuma, nm

m: Tartılan örnek miktarı, g



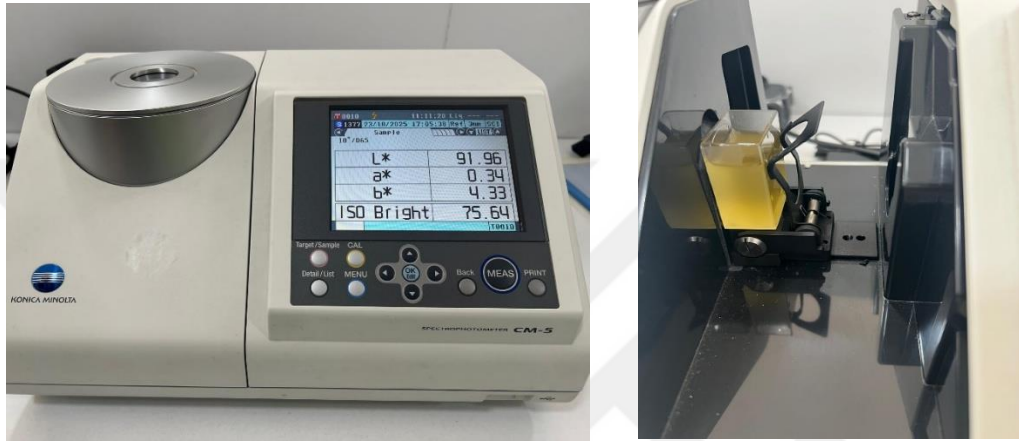
Şekil 12. P-Anisidin analizinde kullanılan UV Spektrofotometre cihazı (UV 2600)

Renk analizi

Yenilebilir yağların oksidatif bozulması sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin izlenmesinde renk parametreleri önemli kalite göstergeleri arasında yer almaktadır. Oksidasyon sürecinde pigmentlerin parçalanması, ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumu ve polimerleşme reaksiyonları, yağların renk özelliklerinde belirgin değişimlere neden olmaktadır. Bu nedenle renk analizi, oksidatif stabilitenin değerlendirilmesinde tamamlayıcı bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Hunter ve diğ., 1987).

Bu çalışmada yağ örneklerinin renk özellikleri, CIE Lab* (CIELAB) renk uzayına göre belirlenmiştir. CIELAB sisteminde L* değeri açıklık/parlaklığı, a* değeri kırmızı–yeşil eksenini ve b* değeri sarı–mavi eksenini ifade etmektedir. Ölçümler, standart aydınlatma koşullarında çalışan bir renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Şekil 13)

Analiz öncesinde cihaz, üretici talimatlarına uygun olarak beyaz ve siyah referans plakalarla kalibre edilmiştir. Yağ örnekleri ölçüm kabına hava kabarcığı oluşmayacak şekilde yerleştirilmiş ve her örnek için en az üç paralel ölçüm yapılmıştır. Elde edilen L*, a* ve b* değerlerinin ortalamaları hesaplanmıştır.



Şekil 13. Renk analizinde kullanılan CR-5 renk ölçer.(Kolorimetre- Konica Minolta).

DPPH serbest radikal giderme aktivitesi analizi

DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) serbest radikal giderme aktivitesi, yaprak ilave edilmiş yağlardan elde edilen ekstraktların antioksidan kapasitesini belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan spektrofotometrik bir yöntemdir. Bu yöntem, stabil bir serbest radikal olan DPPH molekülünün antioksidan bileşikler tarafından indirgenmesi prensibine dayanmaktadır (Brand-Williams, Cuvelier, & Berset, 1995; Prior, Wu, & Schaich, 2005). Antioksidan özellik gösteren bileşikler DPPH radikale elektron veya hidrojen vererek radikali indirgemekte ve bu durum çözeltinin mor renginin sarımsı bir renge dönüşmesine neden olmaktadır.

Analizde kullanılan kimyasallar DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), metanol ve analiz edilecek yaprak ilave edilmiş yağlardan elde edilen numune ekstraktlarından oluşmaktadır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup çözücü olarak metanol kullanılmıştır.

Analizler UV-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ölçümler 517 nm dalga boyunda yapılmıştır.

DPPH çözeltisi hazırlanırken 0,1 mM DPPH metanol içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin ışığa duyarlı olması nedeniyle analiz süresince karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.

Yaprak ilave edilmiş yağlardan elde edilen numune ekstraktından belirli hacimde alınarak metanol ile uygun konsantrasyona seyreltilmiştir. Hazırlanan numune çözeltisinden 1 mL alınmış ve üzerine 3 mL DPPH çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım vortex ile homojen hale getirildikten sonra karanlık ortamda 30 dakika inkübasyona bırakılmıştır.

Inkübasyon süresi sonunda karışımın absorbansı 517 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Kontrol örneği olarak numune yerine metanol kullanılarak aynı işlem uygulanmıştır.

DPPH serbest radikal giderme aktivitesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Radikal Giderme Aktivitesi (\%)} = \frac{A_{\text{kontrol}} - A_{\text{numune}}}{A_{\text{kontrol}}} \times 100$$

Burada;

A_kontrol = DPPH çözeltisinin numune eklenmeden ölçülen absorbansı
A_numune = numune içeren çözeltinin absorbansıdır.

Toplam fenolik madde tayini

Bitkisel yaprak ilave edilmiş yağlardan elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde içerikleri Folin–Ciocalteu yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntem fenolik bileşiklerin Folin–Ciocalteu reaktifi ile reaksiyona girerek mavi renkli kompleks oluşturması prensibine dayanmaktadır ve spektrofotometrik olarak ölçülmektedir (Singleton, Orthofer, & Lamuela-Raventós, 1999).

Analizde kullanılan kimyasallar Folin–Ciocalteu reaktifi, sodyum karbonat (Na₂CO₃), gallik asit standardı ve çözücü olarak metanoldür. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

Analizler UV-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ölçümler 765 nm dalga boyunda yapılmıştır.

Standart eğri hazırlanması amacıyla gallik asit stok çözeltisi hazırlanmış ve metanol kullanılarak farklı konsantrasyonlarda (örneğin 0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) standart çözeltiler elde edilmiştir.

Analiz prosedürü şu şekilde uygulanmıştır:

Yaprak ilave edilmiş yağlardan elde edilen numune ekstraktından 0,5 mL alınmış ve üzerine 2,5 mL %10'luk Folin–Ciocalteu reaktifi eklenmiştir. Karışım vortex ile homojen hale

getirildikten sonra 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra karışıma 2 mL %7,5'lik sodyum karbonat çözeltisi ilave edilmiştir.

Hazırlanan karışım karanlık ortamda yaklaşık 30 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda oluşan mavi renkli kompleksin absorbanşı 765 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Elde edilen absorbanş değerleri gallik asit standart eğrisi kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE) / g numune veya mg GAE / kg yağ olarak ifade edilmiştir.

Toplam fenolik madde miktarı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Toplam Fenolik Madde (mg GAE/g)} = \frac{C \times V}{m}$$

Burada;

C = standart eğriden elde edilen konsantrasyon, mg/L

V = ekstrakt hacmi, L

m = analiz edilen numune miktarıdır, g

Peroksit değerinin belirlenmesi (PV analizi)

Peroksit değeri analizi, yağlarda oksidasyonun ilk aşamasında oluşan hidroperoksit bileşiklerinin miktarını belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu analiz, yağın oksidatif bozulma seviyesini değerlendirmede yaygın olarak kullanılan temel kalite parametrelerinden biridir.

Analiz için yaklaşık 5 g yağ numunesi tartılarak erlenmeyer içersine alınır. Numunenin üzerine asetik asit–kloroform karışımı (3:2) ilave edilerek yağ tamamen çözülene kadar karıştırılır. Daha sonra doymuş potasyum iyodür çözeltisi eklenir ve karanlık ortamda yaklaşık 1 dakika bekletilir. Ardından belirli miktarda distile su ilave edilir ve açığa çıkan iyot 0,01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sonuna yakın nişasta indikatörü eklenerek mavi rengin kaybolduğu nokta son nokta olarak kabul edilir.

Peroksit değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$\text{PV (meq O}_2\text{/kg yağ)} = (V - V_0) \times N \times 1000 / m$$

Burada;

V = Numune için harcanan Na₂S₂O₃ hacmi (mL)

V₀ = Kör deney için harcanan Na₂S₂O₃ hacmi (mL)

N = Na₂S₂O₃ çözeltisinin normalitesi

m = Numune miktarı (g)

Yağ asidi kompozisyonu analizi

Bu çalışmada kullanılan fındık yağı ve mısır yağı örneklerinin yağ asidi kompozisyonları gaz kromatografisi yöntemi ile belirlenmiştir. Yağ örneklerinde bulunan yağ asitleri öncelikle yağ asidi metil esterlerine (FAME) dönüştürülmüş ve daha sonra gaz kromatografisi (GC) cihazı ile analiz edilmiştir. Yağ asitlerinin metil esterlerine dönüştürülmesi işlemi uluslararası standart yöntemlere uygun olarak gerçekleştirilmiştir (AOCS, 2017).

Analizde kullanılan kimyasallar n-heksan, metanol, potasyum hidroksit (KOH) ve yağ asidi metil ester standart karışımıdır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Analizler gaz kromatografisi cihazı (GC-FID) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrım işlemi için kapiler kolon (örneğin 100 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.20 μ m film kalınlığına sahip CP-Sil 88 veya eşdeğeri) kullanılmıştır. Dedektör olarak alev iyonizasyon dedektörü (FID) tercih edilmiştir.

Analiz prosedürü şu şekilde uygulanmıştır:

Yağ numunesinden yaklaşık 0,1 g alınarak tüpe aktarılmıştır. Numunenin üzerine 2 mL n-heksan ilave edilerek yağın çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışıma 0,2 mL 2 N metanolik KOH çözeltisi eklenmiş ve vortex ile homojen hale getirilmiştir. Bu işlem sonucunda trigliserit yapısındaki yağ asitleri yağ asidi metil esterlerine (FAME) dönüştürülmüştür. Karışım faz ayrımı gerçekleşene kadar bekletilmiş ve üst fazdan alınan çözelti GC-FID cihazına enjekte edilmiştir.

Gaz kromatografisi analiz koşulları genel olarak şu şekilde uygulanmıştır:

Taşıyıcı gaz: Helyum veya azot

Enjeksiyon hacmi: 1 μ L

Enjektör sıcaklığı: 250 °C

Dedektör sıcaklığı: 260 °C

Kolon sıcaklık programı şu şekilde uygulanmıştır:

Başlangıç sıcaklığı 140 °C, bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiş, ardından sıcaklık 4 °C/dk hızla 240 °C'ye yükseltilmiş ve son sıcaklıkta 15 dakika tutulmuştur.

Yağ asitleri kromatogram üzerinde oluşan piklerin geliş zamanlarının standart yağ asidi metil ester karışımı ile karşılaştırılması ile tanımlanmıştır. Her bir yağ asidinin miktarı pik alanlarının toplam pik alanına oranlanmasıyla hesaplanmıştır.

Sonuçlar % yağ asidi kompozisyonu olarak ifade edilmiştir.

FTIR analizi

Numunelerin fonksiyonel grup yapılarının belirlenmesi amacıyla SHIMADZU marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler FTIR spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Analiz sırasında numuneler ATR (Attenuated Total Reflectance) modunda ölçülmüştür. Numune doğrudan ATR kristali üzerine yerleştirilmiş ve yüzey ile temas sağlandıktan sonra ölçüm gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

Her numune için spektrum elde edilmeden önce cihaz arka plan (background) ölçümü yapılmıştır. Ölçümler sırasında her spektrum için 32 tarama (scan) alınmış ve 4 cm^{-1} çözünürlük kullanılmıştır. Elde edilen FTIR spektrumları cihaz yazılımı kullanılarak kaydedilmiş ve karakteristik pikler incelenerek numunelerde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.



Şekil 14. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Cihazı

Toplam oksidasyon (Totox) değeri

TOTOX değeri yağlarda hem primer oksidasyon hem de sekonder oksidasyon ürünlerini birlikte değerlendiren bir parametredir. Genellikle peroksit değeri (PV) ve p-anisidin değeri (p-AV) kullanılarak hesaplanır. TOTOX değeri aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$\text{TOTOX} = (2 \times \text{PV}) + (\text{p-AV})$$

Burada;

PV = Peroksit değeri (meq O_2/kg yağ)

p-AV = p-anisidin değeri

Bu parametre yağın toplam oksidasyon seviyesini gösterir. Peroksit değeri yağın oksidasyonunun erken aşamasını (hidroperoksit oluşumu), p-anisidin değeri ise ileri aşamasını (aldehit oluşumu) temsil etmektedir. Bu nedenle TOTOX değeri yağın oksidatif bozulma durumunu daha kapsamlı şekilde değerlendirmek için kullanılmaktadır.

Yağların oksidasyon kinetiğinin matematiksel modellenmesi

Bu çalışmada fındık yağı ve mısır yağı örneklerinin oksidatif stabilitesinin sıcaklığa bağlı değişimi kinetik modelleme yaklaşımı kullanılarak değerlendirilmiştir. Yağların oksidasyon sürecinde meydana gelen değişimlerin belirlenebilmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen oksidasyon stabilitesi sonuçları kullanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler sıfırıncı dereceden ve birinci dereceden reaksiyon kinetiği modellerine uygulanmış ve oksidasyon sürecinin hangi kinetik modele daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğinde reaksiyon hızı zamanla doğrusal olarak değişmekte (2.7) olup reaksiyon aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$C = C_0 - kt \quad (7)$$

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

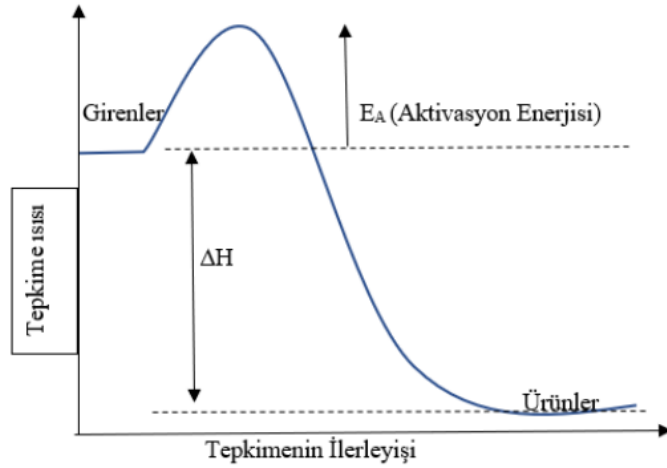
Birinci derece reaksiyon kinetiği için hesaplamalar için;

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (8)$$

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

Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Aktivasyon enerjisi, reaksiyon sırasında reaktanların ürüne dönüşebilmesi için, mutlaka aşılması gereken minimum enerji bariyeridir. Şekil 5’de reaktan enerji bariyeri ve ürünün konumları şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde y- eksen enerji düzeyini, x- eksen ise, reaktanların ürüne dönüşüncüye kadar aşmaları gereken süreci, yani reaksiyonun gelişimini temsil etmektedir. (Pilling, M.J., Sakins, P.W, 2009)



Şekil 15. Aktivasyon enerji bariyeri

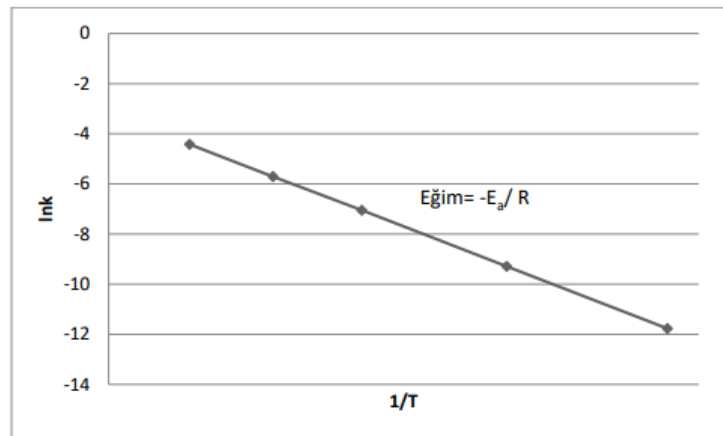
Reaksiyon hız sabitinin mutlak sıcaklık ile ilişkisi 8 nolu eşitlikte tanımlanmaktadır.

$$k = k_0 e^{-E_a / RT} \quad (8)$$

Burada k : reaksiyon hız sabiti, R : üniversal gaz sabiti (8,314 kJ/molK veya 1,987cal/molK), E_a : aktivasyon enerjisi (j/mol), T : mutlak sıcaklık (Kelvin), e : 2,718... doğal logaritma tabanı sayısıdır (Cemeroğlu, B., (2015)). Aktivasyon enerjisi reaksiyonun sıcaklığa karşı duyarlılığının ölçüsüdür. Sıcaklık yükseldikçe reaksiyonun ne kadar hızlanacağını gösterir. (Labuza, T.P.,1984).

Arrhenius eşitliğinde $\ln k$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik Şekil 6'de görülmektedir. (Cemeroğlu, B., (2015)).

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



Şekil 16. Arrhenius eşitliğini ifade eden, $\ln k$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Oksidasyon Stabilitesi Analizi Sonuçları

Fındık yağı oksidasyon stabilitesi sonuçları (1 Günlük-30 Günlük-90 Günlük)

Fındık yağına zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağının %1,50, %3 ve %4,50 oranlarında ilavesiyle elde edilen örneklerin 1, 30 ve 90 günlük depolama süresi sonundaki Ransimat sonuçları toplu olarak Tablo 2’de sunulmuştur. Buna göre tüm depolama sürelerinde yaprak ilavesi, saf fındık yağına kıyasla indüksiyon süresini artırmış; ancak depolama süresi uzadıkça tüm örneklerde oksidatif stabilitenin azaldığı görülmüştür.

Bu genel eğilim, doğal antioksidan ilavesinin koruyucu etkisinin zamana bağlı olarak devam ettiğini, fakat depolama boyunca oksidatif bozulmanın tamamen engellenemediğini göstermektedir.

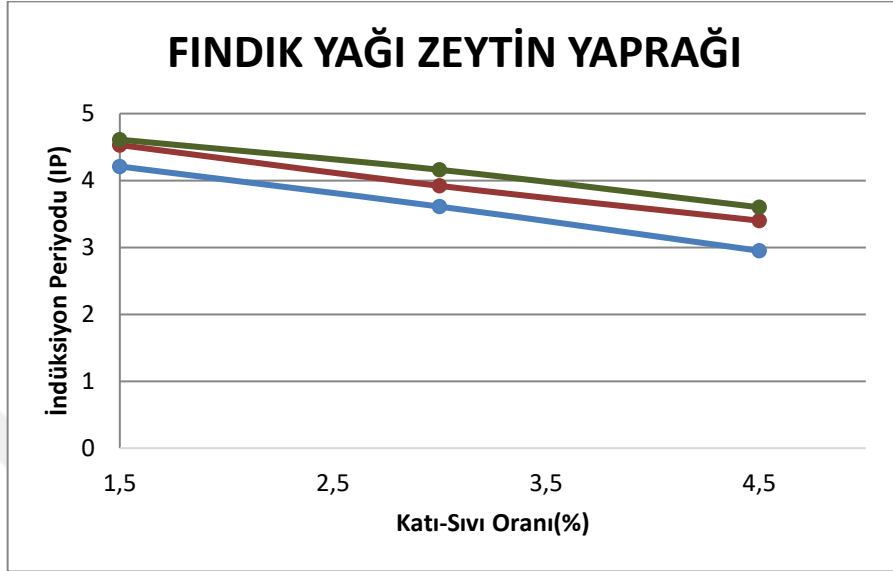
Tablo 2. Zeytin Yaprağı, Defne Yaprağı ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait 1 Günlük, 30 Günlük, 90 Günlük Analiz Sonuçları

Doğal Antioksidan	Fındık Yağı	Sıcaklık	1 Günlük	30 Günlük	90 Günlük
Zeytin Yaprağı	Saf	120°C	2,99 h	2,26 h	1,75 h
	1,50%	120°C	4,21 h	3,61 h	2,95 h
	3%	120°C	4,53 h	3,92 h	3,40 h
	4,50%	120°C	4,61 h	4,16 h	3,60 h
Defne Yaprağı	Saf	120°C	2,95 h	2,24 h	1,70 h
	1,50%	120°C	4,16 h	3,52 h	2,85 h
	3%	120°C	4,31 h	3,65 h	3,15 h
	4,50%	120°C	4,68 h	4,12 h	3,45 h
Söğüt Yaprağı	Saf	120°C	2,95 h	2,28 h	1,72 h
	1,50%	120°C	3,99 h	3,43 h	2,75 h
	3%	120°C	4,2 h	3,71 h	3,04 h
	4,50%	120°C	4,97 h	4,24 h	3,30 h

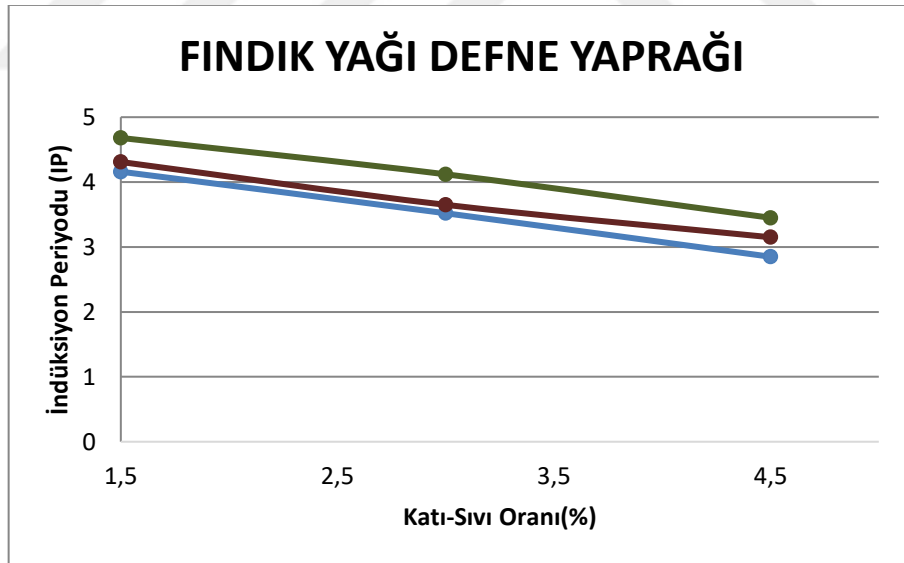
Farklı yaprak ilaveleri ve oranlarının fındık yağının kalite parametreleri üzerindeki etkilerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla sonuçlar aynı tabloda sunulmuştur.

1 günlük depolama sonuçları incelendiğinde, en yüksek indüksiyon sürelerinin tüm yaprak türlerinde %4,50 ilave oranında elde edildiği görülmektedir. Zeytin yaprağı ilaveli örneklerde indüksiyon süresi saf örnekte 2,99 saat iken %4,50 ilave oranında 4,61 saate

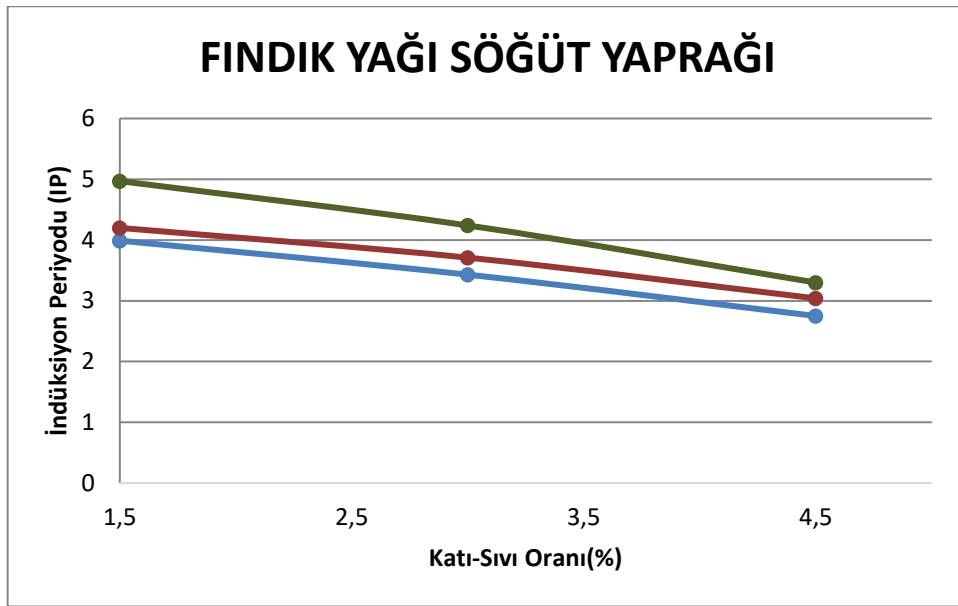
yükselmiştir. Benzer şekilde, defne yaprağında bu değer 2,95 saatten 4,68 saate, söğüt yaprağında ise 2,95 saatten 4,97 saate çıkmıştır. Bu bulgular, ilk gün sonunda özellikle yüksek ilave oranlarında doğal antioksidanların fındık yağının oksidatif stabilitesini belirgin biçimde artırdığını göstermektedir. Zeytin, defne ve söğüt yaprağına ait bu değişim eğilimleri sırasıyla Şekil 17, Şekil 18 ve Şekil 19’da gösterilmiştir.



Şekil 17. Zeytin yaprağı katı/sıvı oranının fındık yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi



Şekil 18. Defne yaprağı katı/sıvı oranının fındık yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi



Şekil 19. Söğüt yaprağı katı/sıvı oranının fındık yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi

Fındık yağının oksidatif davranışı, doğal bitkisel materyaller olan zeytin, defne ve söğüt yapraklarının farklı oranlarda ilavesiyle değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular, fındık yağının yüksek oleik asit içeriği sayesinde doğal olarak oksidasyona karşı görece dirençli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bitkisel yaprak ilavesi yapılan örneklerde saf fındık yağına kıyasla oksidatif stabilite parametrelerinde belirgin artışlar gözlenmiştir.

30 günlük depolama sonunda tüm örneklerde indüksiyon süresinde azalma meydana gelmiş, buna karşın yaprak ilaveli örnekler saf fındık yağına göre daha yüksek stabilite değerlerini korumuştur. Zeytin yaprağı ilaveli örneklerde indüksiyon süresi 2,26–4,16 saat, defne yaprağı ilaveli örneklerde 2,24–4,12 saat ve söğüt yaprağı ilaveli örneklerde 2,28–4,24 saat aralığında değişmiştir. Özellikle %4,50 ilave oranında söğüt yaprağının 4,24 saat ile en yüksek değeri vermesi, bu depolama süresinde söğüt yaprağının koruyucu etkisinin dikkat çekici olduğunu göstermektedir. Otuz günlük depolamaya ait eğilimler sırasıyla Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9’da ayrıntılı olarak sunulmuştur.

90 günlük depolama sonunda oksidatif stabilitedeki azalma daha belirgin hâle gelmiştir. Saf fındık yağında indüksiyon süresi 1,70–1,75 saat aralığına gerilerken, yaprak ilaveli örneklerde bu değerlerin 2,75–3,60 saat arasında kaldığı belirlenmiştir. Bu aşamada en yüksek indüksiyon süresi 3,60 saat ile %4,50 zeytin yaprağı ilavesinde elde edilmiş; bunu 3,45 saat ile defne yaprağı ve 3,30 saat ile söğüt yaprağı izlemiştir. Dolayısıyla uzun süreli depolama sonunda zeytin yaprağının fındık yağında oksidatif stabiliteyi korumada daha etkili olduğu belirlenmiştir. Doksan günlük depolamaya ilişkin eğilimler ise sırasıyla Şekil 17, Şekil 18 ve Şekil 19’da gösterilmiştir.

Depolama süreleri birlikte değerlendirildiğinde, artan yaprak ilave oranının indüksiyon süresini yükselttiği, buna karşılık depolama süresinin uzamasının tüm örneklerde indüksiyon süresini düşürdüğü açıkça görülmektedir. Başka bir ifadeyle, yaprak ilavesi ile sağlanan koruyucu etki miktara bağlı olarak güçlenirken, zaman faktörü oksidatif bozulmayı artırıcı yönde etkide bulunmaktadır. Fındık yağının yüksek oleik asit içeriği nedeniyle doğal olarak görece stabil bir yağ olması, elde edilen sonuçların yorumlanmasında dikkate alınmalıdır; buna rağmen doğal yaprak ilavesi ile sağlanan ilave koruma istatistiksel ve uygulamalı açıdan anlamlı bir düzeydedir.

Elde edilen veriler, uygulanan analiz yöntemlerinin tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar sunduğunu göstermektedir. Ölçümlere ait standart sapma değerleri kabul edilebilir sınırlar içerisinde bulunmuştur.

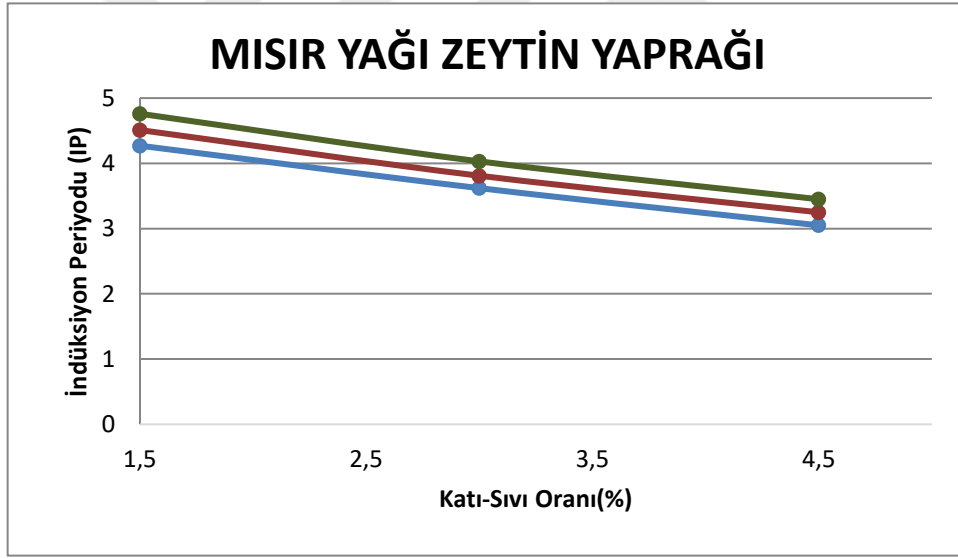
Genel olarak çalışma sonuçları değerlendirildiğinde, zeytin, defne ve söğüt yapraklarının fındık yağının Ransimat ile belirlenen oksidatif stabilitesini artırdığı görülmektedir. Kısa süreli depolamada söğüt yaprağı yüksek ilave oranında en yüksek indüksiyon süresini sağlarken, uzun süreli depolamada zeytin yaprağı daha sürdürülebilir bir koruyucu etki göstermiştir. Bu çalışma, doğal antioksidan kaynaklarının fındık yağında sentetik antioksidanlara alternatif olabilecek potansiyele sahip olduğunu ve optimum etkinin hem kullanılan yaprak türüne hem de depolama süresine bağlı olarak değişebildiğini göstermektedir. Literatürde sentetik antioksidanların bitkisel yağların oksidatif stabilitesi üzerindeki etkilerini inceleyen çalışmalarda da benzer şekilde stabilite artışları rapor edilmiştir. Örneğin, bitkisel yağlara ilave edilen sentetik antioksidanların indüksiyon süresini yaklaşık %5 ile %34 arasında artırabildiği bildirilmiştir (Büyükyılmaz ve Mutlu Keçeli, 2018).

Mısır yağı oksidasyon stabilitesi sonuçları (1 Günlük-30 Günlük-90 Günlük)

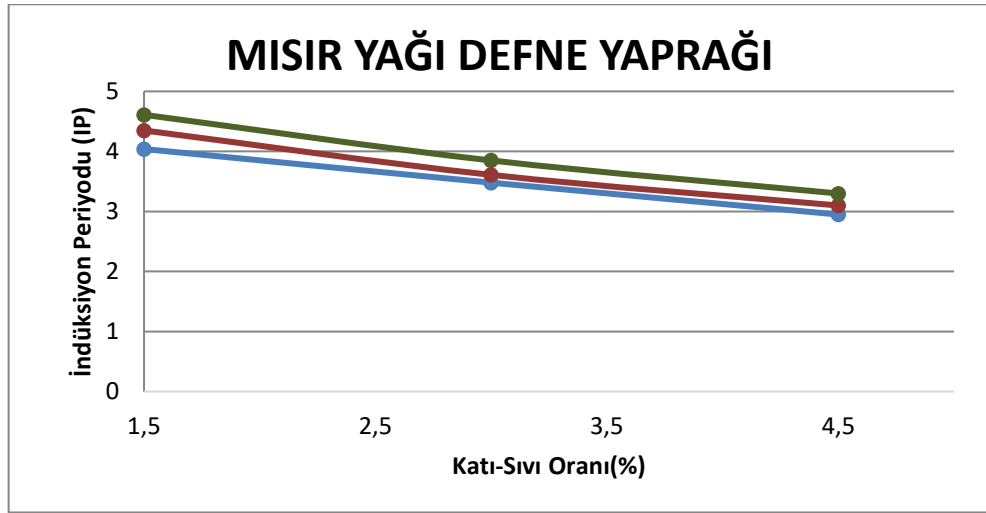
Bu çalışmada, mısır yağına zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı farklı oranlarda %1,50, %3 ve %4,50 ilave edilerek oksidatif stabilite üzerindeki etkileri Ransimat yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen indüksiyon periyodu değerleri, mısır yağının yüksek çoklu doymamış yağ asidi içeriği nedeniyle fındık yağına kıyasla oksidasyona daha duyarlı bir yapıya sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, doğal bitkisel yaprak ilavesi yapılan tüm örneklerde, saf mısır yağına göre oksidatif stabilitede belirgin artışlar tespit edilmiştir. 1 günlük, 30 günlük ve 90 günlük depolama süreleri için elde edilen indüksiyon periyodu değerleri ve karşılaştırmalı sonuçlar Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. Zeytin Yaprığı, Defne Yaprığı ve Söğüt Yaprığı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

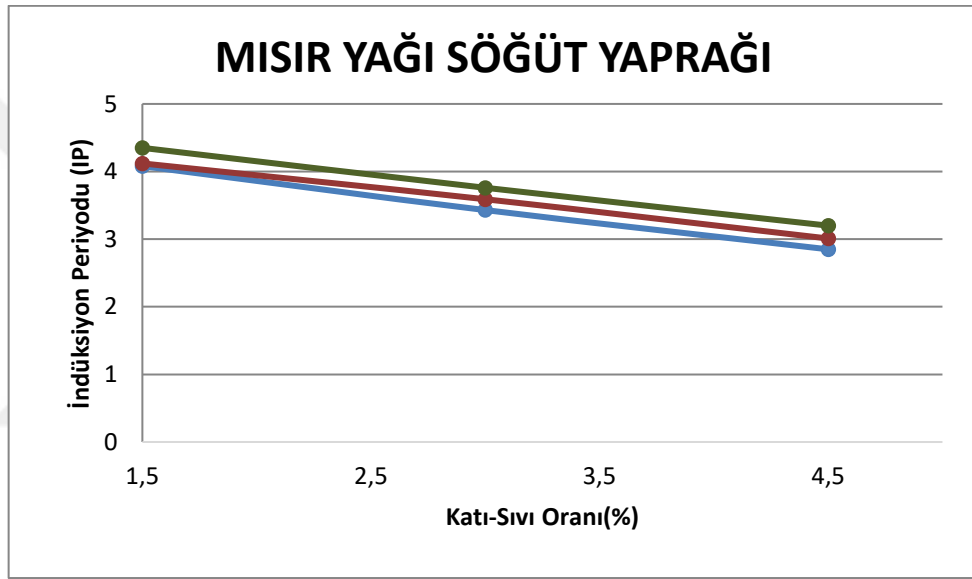
Doğal Antioksidan	Mısır Yağı	Sıcaklık	1 Günlük	30 Günlük	90 Günlük
Zeytin Yaprığı	Saf	120°C	3,86 h	3,10 h	2,60 h
	1,50%	120°C	4,27 h	3,62 h	3,05 h
	3%	120°C	4,51 h	3,81 h	3,25 h
	4,50%	120°C	4,76 h	4,03 h	3,45 h
Defne Yaprığı	Saf	120°C	3,73 h	2,95 h	2,45 h
	1,50%	120°C	4,04 h	3,48 h	2,95 h
	3%	120°C	4,35 h	3,61 h	3,10 h
	4,50%	120°C	4,61 h	3,85 h	3,30 h
Söğüt Yaprığı	Saf	120°C	3,86 h	3,05 h	2,55 h
	1,50%	120°C	4,08 h	3,43 h	2,85 h
	3%	120°C	4,12 h	3,59 h	3,01 h
	4,50%	120°C	4,35 h	3,76 h	3,20 h



Şekil 20. Zeytin yaprağı katı/sıvı oranının mısır yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi



Şekil 21. Defne yaprağı katı/sıvı oranının mısır yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi



Şekil 22. Söğüt yaprağı katı/sıvı oranının mısır yağının indüksiyon süresi üzerindeki etkisi

1 günlük depolama sonuçları incelendiğinde, tüm yaprak türlerinde ilave oranının artmasıyla birlikte indüksiyon süresinin düzenli olarak arttığı görülmektedir. Özellikle %4,50 oranında zeytin yaprağı ilave edilen örneklerde en yüksek indüksiyon süresi değerlerine ulaşılmıştır. Zeytin yaprağına ait bu artış eğilimi Şekil 20’de, defne yaprağına ait değişim Şekil 21’de ve söğüt yaprağına ait eğilim ise Şekil 22’de açıkça görülmektedir. Bu durum, yapraklardan yağa geçen fenolik bileşiklerin serbest radikal süpürücü etkileri ile oksidasyon zincir reaksiyonlarını baskılamasıyla açıklanabilir.

30 günlük depolama sonuçları, oksidatif stabilitenin zamana bağlı olarak azaldığını, ancak yaprak ilavesinin bu azalmayı önemli ölçüde sınırlandırdığını göstermektedir. Saf mısır yağı örneklerinde indüksiyon süresi belirgin şekilde düşerken, yaprak ilaveli örneklerde daha yüksek stabilite değerlerinin korunduğu görülmektedir. Bu durum, doğal antioksidanların depolama süresi boyunca kademeli olarak tüketilmesine rağmen, oksidatif bozulmayı

geciktirici etkilerini sürdürdüğünü ortaya koymaktadır. Şekil 20, Şekil 21 ve Şekil 22 incelendiğinde, ilave oranı arttıkça stabilite artışının devam ettiği, ancak artış hızının zamanla azaldığı dikkat çekmektedir.

90 günlük depolama sonuçları değerlendirildiğinde, tüm örneklerde oksidatif stabilitede daha belirgin bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Saf mısır yağında indüksiyon süresi en düşük değerlere gerilerken, yaprak ilavesi yapılan örneklerde bu değerlerin daha yüksek seviyelerde kaldığı belirlenmiştir. Bu aşamada en yüksek stabilite değerlerinin yine zeytin yaprağı ilavesi ile elde edildiği, defne ve söğüt yaprağının ise daha sınırlı bir koruyucu etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Uzun süreli depolama koşullarına ait eğilimler de Şekil 8, 9 ve 10'da sunulan grafiklerle uyumlu bir şekilde değişim göstermektedir.

Yaprak türleri karşılaştırıldığında, zeytin yaprağının mısır yağında oksidatif stabiliteyi artırmada en etkili doğal antioksidan kaynak olduğu belirlenmiştir. Bunu defne yaprağı ve söğüt yaprağı izlemektedir. Bu farklılıklar, yaprakların fenolik bileşen içerikleri ve bu bileşiklerin yağ matrisi içerisindeki etkileşim düzeyleri ile ilişkilendirilmektedir. Özellikle zeytin yaprağının oleuropein ve hidroksitirozol gibi güçlü fenolik bileşikler içermesi, daha yüksek stabilite değerlerinin elde edilmesinde belirleyici rol oynamaktadır.

Depolama süresi ve ilave oranı birlikte değerlendirildiğinde, artan yaprak oranının oksidatif stabiliteyi artırdığı, buna karşılık depolama süresinin uzamasının tüm örneklerde oksidatif stabiliteyi azaltıcı yönde etkide bulunduğu açıkça görülmektedir. Bu durum, doğal antioksidanların koruyucu etkisinin miktara bağlı olarak güçlendiğini, ancak zaman faktörünün oksidatif bozulma üzerinde baskın bir rol oynadığını göstermektedir.

Ölçümlere ait standart sapma değerlerinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde bulunması, elde edilen sonuçların tekrarlanabilir ve güvenilir olduğunu göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, doğal bitkisel yaprak ilavesinin mısır yağının oksidatif stabilitesini önemli ölçüde artırdığı ve bu etkinin yaprak türü, ilave oranı ve depolama süresine bağlı olarak değiştiği sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle zeytin yaprağı ilavesinin, mısır yağı gibi oksidasyona duyarlı yağlarda güçlü bir doğal antioksidan kaynağı olarak öne çıktığı belirlenmiştir. Bu bulgular, doğal antioksidanların sentetik katkı maddelerine alternatif olarak kullanılabileceğini ve özellikle çoklu doymamış yağ asidi içeriği yüksek yağlarda daha kritik bir rol oynayabileceğini göstermektedir.

Sıcaklığın oksidatif stabilite üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi

Sıcaklık, lipid oksidasyonunu etkileyen en önemli çevresel faktörlerden biri olup, oksidasyon reaksiyon hızını doğrudan belirlemektedir. Oksidasyon süreci serbest radikal zincir

reaksiyonları ile ilerlediğinden, sıcaklık artışı bu reaksiyonların hızını artırarak hidroperoksit oluşumu ve parçalanmasını hızlandırmaktadır. Buna bağlı olarak yağların oksidatif stabilitesi sıcaklık arttıkça azalmakta, daha düşük sıcaklıklarda ise oksidasyon reaksiyonları yavaşlayarak stabilite süresi uzamaktadır.

Literatürde de belirtildiği üzere, sıcaklığın etkisi özellikle oksidasyonun yayılma aşamasında daha belirgin olup, yüksek sıcaklıklarda serbest yağ asitlerinin oluşumu ve reaksiyon hızının artması gözlemlenmektedir. Ayrıca sıcaklık artışı, yağın oksijen ile temasını artırmakta ve doğal antioksidanların etkinliğini azaltarak oksidatif bozulmayı hızlandırmaktadır. (Özçelik & Evranuz, 1998). Bu nedenle, yağların depolanması ve işlenmesi sırasında sıcaklık kontrolü kritik öneme sahiptir.

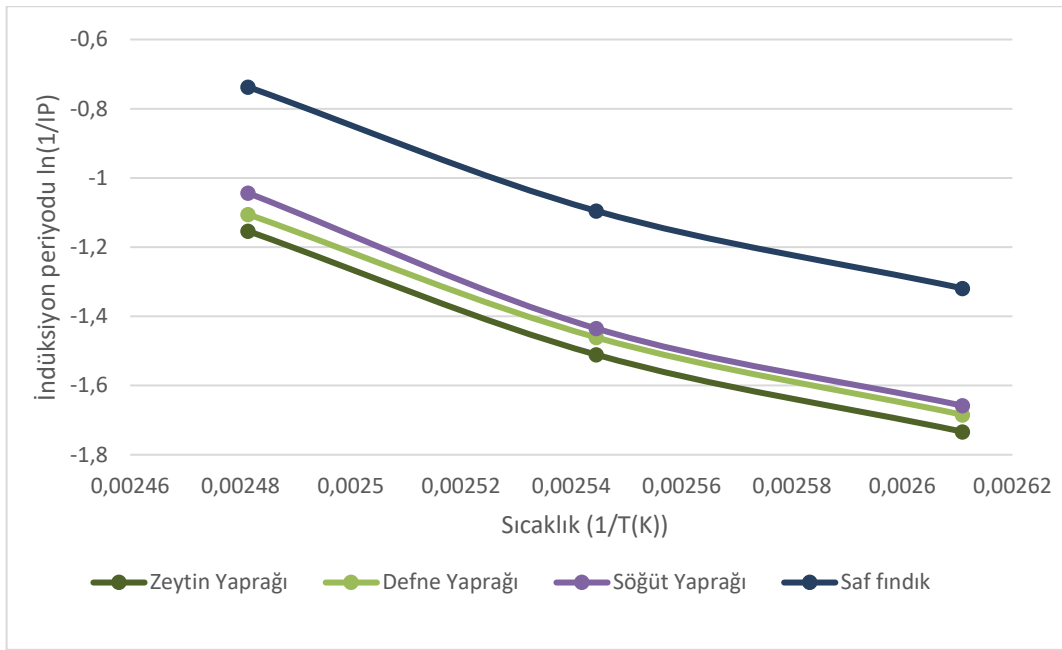
Sıcaklığın fındık yağının oksidatif stabilite üzerindeki etkisi

Tablo 4’ de elde edilen bulgular da literatür ile uyumlu olup, sıcaklık artışı ile birlikte oksidatif stabilite süresinin azaldığı görülmektedir.

Tablo 4. Zeytin Yapağı, Defne Yapağı ve Söğüt Yapağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin Farklı Sıcaklıklarda (110-120-130°C) Ransimat İndüksiyon Süreleri Analiz Sonuçları. (1 Günlük)

Doğal Antioksidan	Fındık Yağı	110°C	120°C	130°C
Zeytin Yapağı	Saf	3,74 h	2,99 h	2,09 h
	3%	5,66 h	4,53 h	3,17 h
Defne Yapağı	Saf	3,74 h	2,99 h	2,09 h
	3%	5,39 h	4,31 h	3,02 h
Söğüt Yapağı	Saf	3,74 h	2,99 h	2,09 h
	3%	5,25 h	4,20 h	2,84 h

Özellikle Ransimat yöntemi ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ölçümlerde indüksiyon süresinin kısa olması, oksidasyon reaksiyonlarının hızlandığını göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise reaksiyon kinetiği yavaşlamakta ve yağın oksidatif stabilitesi artmaktadır. Bu durum Arrhenius kinetiği ile açıklanabilmekte olup, sıcaklık ile reaksiyon hızı arasında üstel bir ilişki bulunmaktadır.



Şekil 23. Zeytin, defne ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı örneklerinin Arrhenius grafiği ($\ln k - 1/T$)

Fındık yağı için farklı sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Tablo 5. Farklı Yaprak İlaveli Fındık Yağı Örneklerinin Arrhenius Kinetik Parametreleri ve Aktivasyon Enerjisi Değerleri

Örnek	Sıcaklık, K	Hız Sabiti, $k=1/IP$	R^2	Reaksiyon Denklemleri	Aktivasyon enerjisi E_a , kJ/mol*
Saf fındık yağı	383	0.267	0.9826	$y = 0,291x - 1,6324$	37.3
	393	0.334			
	403	0.478			
Zeytin yaprağı	383	0.177	0.9824	$y = 0,2898x - 2,0457$	45.8
	393	0.221			
	403	0.316			
Defne yaprağı	383	0.191	0.9756	$y = 0,2896x - 1,9962$	43.4
	393	0.238			
	403	0.352			
Söğüt Yaprağı	383	0.185	0.9830	$y = 0,3072x - 1,9935$	47.2
	393	0.232			
	403	0.331			

*Aktivasyon enerjisi değerleri Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmış olup gaz sabiti $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak alınmıştır.

Sonuç olarak, sıcaklık artışı lipid oksidasyonunu hızlandırarak yağların raf ömrünü olumsuz yönde etkilerken, düşük sıcaklık koşulları oksidatif stabilitenin korunmasına katkı sağlamaktadır. Bu nedenle, özellikle bitkisel yağların depolanması ve işlenmesi sırasında uygun

sıcaklık koşullarının sağlanması, ürün kalitesinin korunması açısından büyük önem taşımaktadır.

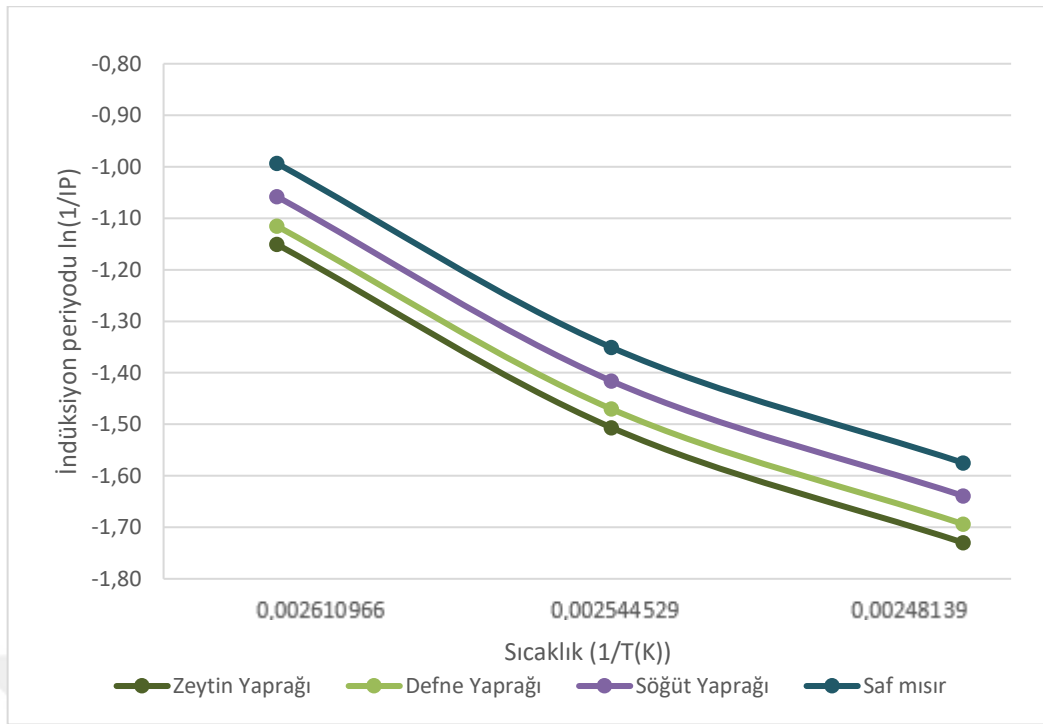
Arrhenius kinetik modeli kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 5 incelendiğinde, doğal yaprak ilavelerinin fındık yağının oksidatif stabilitesi üzerinde belirli düzeyde etkili olduğu görülmektedir. Saf fındık yağı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 37,3 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Yaprak ilaveli örneklerde ise aktivasyon enerjisinin arttığı ve özellikle söğüt yaprağı ilaveli örneklerde en yüksek değerin (47,2 kJ/mol) elde edildiği tespit edilmiştir. Defne yaprağı ve zeytin yaprağı ilaveli örneklerde de aktivasyon enerjisinin saf yağa göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Aktivasyon enerjisindeki bu artış, doğal yaprak ekstraktlarının oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli enerji bariyerini yükselttiğini ve bu nedenle yağın oksidatif bozunmaya karşı daha dirençli hale geldiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, doğal antioksidan kaynaklarının yağların oksidatif stabilitesinin artırılmasında potansiyel bir katkı sağlayabileceğini ortaya koymaktadır.

Sıcaklığın mısır yağının oksidatif stabilite üzerindeki etkisi

Tablo 5’de mısır yağı örneklerinin farklı sıcaklıklarda elde edilen Ransimat indüksiyon süreleri verilmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda sıcaklık artışı ile birlikte tüm örneklerde indüksiyon süresinin azaldığı görülmektedir. Özellikle 130 °C’de gerçekleştirilen ölçümlerde indüksiyon sürelerinin belirgin şekilde düştüğü, buna karşılık 110 °C’de daha yüksek stabilite değerlerinin elde edildiği dikkat çekmektedir. Bu durum sıcaklık artışı ile oksidasyon reaksiyonlarının hızlanması ve lipid oksidasyonunun daha kısa sürede gerçekleşmesi ile açıklanabilmektedir.

Tablo 6. Zeytin Yaprağı, Defne Yaprağı ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin Farklı Sıcaklıklarda (110-120-130°C) Ransimat İndüksiyon Süreleri Analiz Sonuçları (1 Günlük)

Doğal Antioksidan	Mısır Yağı	110°C	120°C	130°C
Zeytin Yaprağı	Saf	4,83 h	3,86 h	2,70 h
	3%	5,64 h	4,51 h	3,16 h
Defne Yaprağı	Saf	4,83 h	3,86 h	2,70 h
	3%	5,44 h	4,35 h	3,05 h
Söğüt Yaprağı	Saf	4,83 h	3,86 h	2,70 h
	3%	5,15 h	4,12 h	2,88 h



Şekil 24. Zeytin, defne ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan mısır yağı örneklerinin Arrhenius grafiği ($\ln k - 1/T$)

Doğal antioksidan ilavesi yapılan örnekler değerlendirildiğinde, %3 oranında zeytin yaprağı ilavesinin mısır yağının oksidatif stabilitesini artırmada en etkili uygulama olduğu görülmektedir. Zeytin yaprağı ilaveli örneklerde indüksiyon süresi değerlerinin hem 120 °C hem de diğer sıcaklık seviyelerinde saf yağ örneklerine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Defne ve söğüt yaprağı ilavelerinde de benzer bir stabilite artışı gözlenmekle birlikte, elde edilen değerlerin zeytin yaprağı ilavesine göre daha düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde doğal bitkisel yaprak ilavesinin mısır yağının oksidatif stabilitesini artırdığı, ancak sıcaklığın oksidasyon kinetiği üzerinde belirleyici bir faktör olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Sıcaklığın düşmesi ile stabilitenin artması Arrhenius kinetiği ile uyumlu olup, sıcaklık ile reaksiyon hızı arasında üstel bir ilişki bulunduğunu göstermektedir.

Mısır yağı için farklı sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Tablo 7. Farklı Doğal Antioksidan İlaveli Mısır Yağı Örneklerinin Arrhenius Kinetiğine Göre Hesaplanan Hız Sabiti ve Aktivasyon Enerjisi Değerleri

Örnek	Sıcaklık, K	Hız Sabiti, $k=1/IP$	R^2	Reaksiyon Denklemi	Aktivasyon enerjisi E_a , kJ/mol*
Saf mısır yağı	383	0,207	0.9828	$y = 0,2908x - 1,8878$	37.5
	393	0,259			
	403	0.370			
Zeytin yaprağı	383	0.177	0.9830	$y = 0,2897x - 2,0416$	37.2
	393	0.221			
	403	0.316			
Defne yaprağı	383	0.183	0.9831	$y = 0,2893x - 2,005$	37.1
	393	0.229			
	403	0.327			
Söğüt Yaprığı	383	0.194	0.9824	$y = 0,2906x - 1,9521$	37.4
	393	0.242			
	403	0.347			

*Aktivasyon enerjisi değerleri Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmış olup gaz sabiti $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak alınmıştır.

Mısır yağı örnekleri için Arrhenius kinetik modeli kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 7 incelendiğinde, saf mısır yağının aktivasyon enerjisinin 37.5 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Doğal yaprak ilaveli örneklerde aktivasyon enerjisi değerlerinin saf yağ örneğine oldukça yakın olduğu, bazı durumlarda ise daha düşük değerlere ulaştığı görülmektedir. Özellikle söğüt yaprağı ilaveli örneklerde aktivasyon enerjisinin 37.4 kJ/mol ile en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir.

P-Anisidin sonuçları

Tablo 8. Defne Yaprığı, Söğüt Yaprığı ve Zeytin Yaprığı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait p-Av Sonuçları

Yağ ve Yaprak (Oran)	p-Av
Saf Fındık Yağı	4,65
Fındık Yağı Söğüt Yaprığı (%3)	3,885
Fındık Yağı Defne Yaprığı (%3)	3,405
Fındık Yağı Zeytin Yaprığı (%3)	3,52

Tablo 9. Defne Yapağı, Söğüt Yapağı ve Zeytin Yapağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait p-Av Sonuçları

Yağ ve Yaprak (Oran)	p-Av
Saf Mısır Yağı	8,88
Mısır Yağı Söğüt Yapağı (%3)	8,67
Mısır Yağı Defne Yapağı (%3)	8,445
Mısır Yağı Zeytin Yapağı (%3)	8,21

p-Anisidin analizi sonuçları Tablo 8 ve Tablo 9 incelendiğinde, hem fındık yağı hem de mısır yağı örneklerinde doğal yaprak ilavesinin sekonder oksidasyon ürünlerinin oluşumunu sınırladığı görülmektedir. Saf fındık yağında p-anisidin değeri 4,65 olarak belirlenirken, yaprak ilavesi yapılan örneklerde bu değerin azaldığı tespit edilmiştir. Özellikle defne yapağı ilaveli örneklerde p-anisidin değerinin 3,405 ile en düşük seviyeye ulaştığı, bunu sırasıyla zeytin yapağı (3,52) ve söğüt yapağı (3,885) ilaveli örneklerin izlediği görülmektedir. Benzer şekilde mısır yağı örneklerinde de doğal yaprak ilavesinin p-anisidin değerini düşürdüğü belirlenmiştir. Saf mısır yağında p-anisidin değeri 8,88 iken, zeytin yapağı ilavesi ile bu değerin 8,21'e kadar azaldığı, defne yapağı ilaveli örneklerde 8,445 ve söğüt yapağı ilaveli örneklerde ise 8,67 olarak ölçüldüğü belirlenmiştir.

Renk analizi sonuçları

Tablo 10. Zeytin Yapağı, Defne Yapağı ve Söğüt Yapağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait Renk Analiz Sonuçları

Yağ ve Yaprak (Oran)	L*	a*	b*
Saf Fındık Yağı	102,50	0,10	5,20
Fındık Yağı Söğüt Yapağı (%1,50)	91,96	0,34	4,33
Fındık Yağı Defne Yapağı (%1,50)	100,08	0,11	-0,71
Fındık Yağı Zeytin Yapağı (%1,50)	103,97	-2,06	0,03
Fındık Yağı Söğüt Yapağı (%3)	88,40	0,45	4,10
Fındık Yağı Defne Yapağı (%3)	96,30	0,20	-0,50
Fındık Yağı Zeytin Yapağı (%3)	100,80	-2,40	-0,10
Fındık Yağı Söğüt Yapağı (%4,50)	85,10	0,60	3,85
Fındık Yağı Defne Yapağı (%4,50)	92,70	0,35	-0,30
Fındık Yağı Zeytin Yapağı (%4,50)	97,40	-2,80	-0,25

Tablo 11. Zeytin Yapağı, Defne Yapağı ve Söğüt Yapağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait Renk Analiz Sonuçları

Yağ ve Yaprak (Oran)	L*	a*	b*
Saf Mısır Yağı	94,80	0,15	18,60
Mısır Yağı Söğüt Yapağı (%1,50)	90,20	0,30	16,90
Mısır Yağı Defne Yapağı (%1,50)	92,10	0,20	15,80
Mısır Yağı Zeytin Yapağı (%1,50)	93,40	-1,80	14,60
Mısır Yağı Söğüt Yapağı (%3)	87,10	0,45	15,40
Mısır Yağı Defne Yapağı (%3)	89,30	0,30	14,10
Mısır Yağı Zeytin Yapağı (%3)	91,20	-2,20	12,90
Mısır Yağı Söğüt Yapağı (%4,50)	83,90	0,60	13,80
Mısır Yağı Defne Yapağı (%4,50)	86,50	0,45	12,50
Mısır Yağı Zeytin Yapağı (%4,50)	88,70	-2,60	11,30

Fındık ve mısır yağlarına zeytin, defne ve söğüt yapraklarının farklı oranlarda ilavesinin yağların renk özellikleri üzerindeki etkisi CIELAB renk sistemi (L*, a*, b*) kullanılarak Tablo 10 ve Tablo 11’de değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yaprak türü ve ilave oranına bağlı olarak yağların renk parametrelerinde belirgin değişimlerin meydana geldiğini göstermektedir.

Fındık yağı örneklerinde, yaprak ilavesiyle birlikte L* değerlerinde genel olarak azalma eğilimi gözlenmiştir. Saf fındık yağında 102,50 olarak belirlenen L* değeri, özellikle söğüt ve defne yapağı ilavesiyle kademeli olarak düşmüş ve en düşük L* değeri %4,50 oranında söğüt yapağı ilave edilen örnekte 85,10 olarak ölçülmüştür. Bu durum, yaprak ilavesinin yağın rengini koyulaştırdığını ve ışık yansıtma özelliğini azalttığını göstermektedir. Zeytin yapağı ilaveli örneklerde ise L* değerlerinin görece daha yüksek seviyelerde kaldığı belirlenmiştir.

a* değerleri incelendiğinde, söğüt ve defne yapağı ilavesi yapılan örneklerde pozitif a* değerlerinin artma eğilimi gösterdiği, zeytin yapağı ilavesi yapılan örneklerde ise a* değerlerinin negatif yönde değiştiği görülmektedir. Bu durum, zeytin yaprağının klorofil ve fenolik bileşik içeriği nedeniyle yağ renginde yeşil tonlara doğru bir kaymaya neden olduğunu düşündürmektedir.

b* değerleri bakımından değerlendirme yapıldığında, fındık yağı örneklerinde sarı tonları temsil eden b* değerlerinin yaprak ilavesiyle birlikte genel olarak azaldığı belirlenmiştir. Saf fındık yağında 5,20 olarak ölçülen b* değeri, artan yaprak oranlarıyla birlikte düşmüş ve özellikle zeytin ve defne yapağı ilavesi yapılan örneklerde sıfıra yakın veya negatif değerlere yaklaşmıştır. Bu durum, yaprak ilavesinin yağın sarılık özelliğini azalttığını göstermektedir.

Mısır yağı örneklerinde de benzer eğilimler gözlenmiştir. Saf mısır yağında 18,60 olarak belirlenen b* değeri, yaprak ilavesiyle birlikte düzenli olarak azalmış ve %4,50 oranında zeytin

yaprağı ilave edilen örnekte 11,30 değerine kadar düşmüştür. L* değerlerinde de yaprak oranının artmasıyla birlikte belirgin bir azalma meydana gelmiş, bu durum mısır yağının da yaprak ilavesiyle daha koyu bir renk kazandığını ortaya koymuştur. a* değerlerinde ise zeytin yaprağı ilavesi yapılan örneklerde negatif yönde değişim gözlenmiş ve yeşil tonların belirginleştiği tespit edilmiştir.

DPPH serbest radikal giderme aktivitesi analiz sonuçları

Tablo 12. Zeytin Yaprağı, Defne Yaprağı ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerine Ait DPPH Antioksidan Aktivite Değerleri

Yağ ve Yaprak (Oran)	DPPH ($\mu\text{M TE}/100 \text{ mL}$)
Saf Fındık Yağı	0,91
Fındık Yağı Söğüt Yaprağı (%3)	7,12
Fındık Yağı Defne Yaprağı (%3)	13,44
Fındık Yağı Zeytin Yaprağı (%3)	7,81

Tablo 13. Zeytin Yaprağı, Defne Yaprağı ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerine Ait DPPH Antioksidan Aktivite Değerleri

Yağ ve Yaprak (Oran)	DPPH ($\mu\text{M TE}/100 \text{ mL}$)
Saf Mısır Yağı	2,14
Mısır Yağı Söğüt Yaprağı (%3)	9,12
Mısır Yağı Defne Yaprağı (%3)	6,63
Mısır Yağı Zeytin Yaprağı (%3)	5,79

Tablo 12 ve Tablo 13’de fındık yağı ve mısır yağı örneklerine farklı bitkisel yaprakların ilave edilmesi sonucu elde edilen DPPH serbest radikal giderme aktivitesi değerleri verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, yaprak ilavesi yapılan tüm örneklerde DPPH antioksidan aktivitesinin saf yağ örneklerine kıyasla belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, bitkisel yaprakların içerdiği fenolik bileşiklerin serbest radikalleri nötralize edebilme kapasitesine sahip olduğunu ve yağ sistemlerinde antioksidan etki gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Fındık yağı örnekleri değerlendirildiğinde, en düşük DPPH aktivitesinin saf fındık yağında ($0,91 \mu\text{M TE}/100 \text{ mL}$) olduğu görülmektedir. Yaprak ilavesi yapılan örneklerde ise antioksidan aktivitenin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. En yüksek DPPH aktivitesi %3 defne yaprağı ilavesi yapılan örneklerde ($13,44 \mu\text{M TE}/100 \text{ mL}$) elde edilmiştir. Bunu sırasıyla zeytin yaprağı ilavesi yapılan örnekler ($7,81 \mu\text{M TE}/100 \text{ mL}$) ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan örnekler ($7,12 \mu\text{M TE}/100 \text{ mL}$) takip etmektedir.

Mısır yağı örneklerinde de benzer bir eğilim gözlenmiştir. Saf mısır yağı örneklerinde DPPH aktivitesi 2,14 μ M TE/100 mL olarak belirlenirken, yaprak ilavesi yapılan örneklerde antioksidan kapasitenin arttığı görülmektedir. Mısır yağı örneklerinde en yüksek DPPH aktivitesi %3 söğüt yaprağı ilavesi yapılan örneklerde (9,12 μ M TE/100 mL) elde edilmiştir. Defne yaprağı ilavesi yapılan örneklerde 6,63 μ M TE/100 mL, zeytin yaprağı ilavesi yapılan örneklerde ise 5,79 μ M TE/100 mL değerleri belirlenmiştir.

Bu sonuçlar, çalışmada elde edilen toplam fenolik madde sonuçları ile de uyumlu olup, fenolik içerik arttıkça antioksidan aktivitenin de arttığını göstermektedir.

Toplam fenolik madde analizi sonuçları

Tablo 14. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin Toplam Fenolik Madde İçerikleri (mg GAE/100 mL)

Yağ ve Yaprak (Oran)	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/100 mL)
Saf Fındık Yağı	1,43
Fındık Yağı Söğüt Yaprağı (%3)	6,09
Fındık Yağı Defne Yaprağı (%3)	8,78
Fındık Yağı Zeytin Yaprağı (%3)	5,55

Tablo 15. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin Toplam Fenolik Madde İçerikleri (mg GAE/100 mL)

Yağ ve Yaprak (Oran)	Toplam Fenolik Madde (mg GAE/100 mL)
Saf Mısır Yağı	4,84
Mısır Yağı Söğüt Yaprağı (%3)	5,73
Mısır Yağı Defne Yaprağı (%3)	6,45
Mısır Yağı Zeytin Yaprağı (%3)	4,48

Tablo 14 ve Tablo 15’de zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı ve mısır yağı örneklerinin toplam fenolik madde içerikleri verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, yaprak ilavesi yapılan tüm örneklerde toplam fenolik madde miktarının saf yağ örneklerine kıyasla belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, bitkisel yaprakların fenolik bileşikler bakımından zengin olmasından kaynaklanmakta olup, yağ fazına geçen bu bileşiklerin antioksidan özellik göstermesi ile açıklanmaktadır.

Fındık yağı örnekleri değerlendirildiğinde, en yüksek toplam fenolik madde içeriğinin %3 defne yaprağı ilavesi yapılan örnekte (8,78 mg GAE/100 mL) elde edildiği görülmektedir. Bunu sırasıyla söğüt yaprağı (%3) ilavesi yapılan örnek (6,09 mg GAE/100 mL) ve zeytin yaprağı (%3) ilavesi yapılan örnek (5,55 mg GAE/100 mL) takip etmektedir. Saf fındık yağında ise toplam fenolik madde içeriğinin oldukça düşük olduğu (1,43 mg GAE/100 mL)

belirlenmiştir. Bu sonuçlar, özellikle defne yaprağının fenolik bileşikler bakımından daha zengin olması nedeniyle yağ sisteminde daha yüksek fenolik içerik oluşturduğunu göstermektedir.

Mısır yağı örnekleri incelendiğinde ise en yüksek toplam fenolik madde içeriğinin yine %3 defne yaprağı ilavesi yapılan örnekte (6,45 mg GAE/100 mL) olduğu belirlenmiştir. Söğüt yaprağı ilavesi yapılan örnekte toplam fenolik madde miktarı 5,73 mg GAE/100 mL olarak belirlenirken, zeytin yaprağı ilavesi yapılan örnekte ise bu değer 4,48 mg GAE/100 mL olarak tespit edilmiştir. Saf mısır yağının toplam fenolik madde içeriği ise 4,84 mg GAE/100 mL olarak belirlenmiştir.

Peroksit değerinin sonuçları

Tablo 16. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin Peroksit Değeri (meq O₂/kg yağ)

Yağ ve Yaprak (Oran)	Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg yağ)
Saf Fındık Yağı	9,40
Fındık Yağı Söğüt Yaprağı (%3)	5,60
Fındık Yağı Defne Yaprağı (%3)	5,30
Fındık Yağı Zeytin Yaprağı (%3)	4,85

Tablo 17. Zeytin, Defne ve Söğüt Yaprağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin Peroksit Değeri (meq O₂/kg yağ)

Yağ ve Yaprak (Oran)	Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg yağ)
Saf Mısır Yağı	10,13
Mısır Yağı Söğüt Yaprağı (%3)	5,88
Mısır Yağı Defne Yaprağı (%3)	5,52
Mısır Yağı Zeytin Yaprağı (%3)	5,26

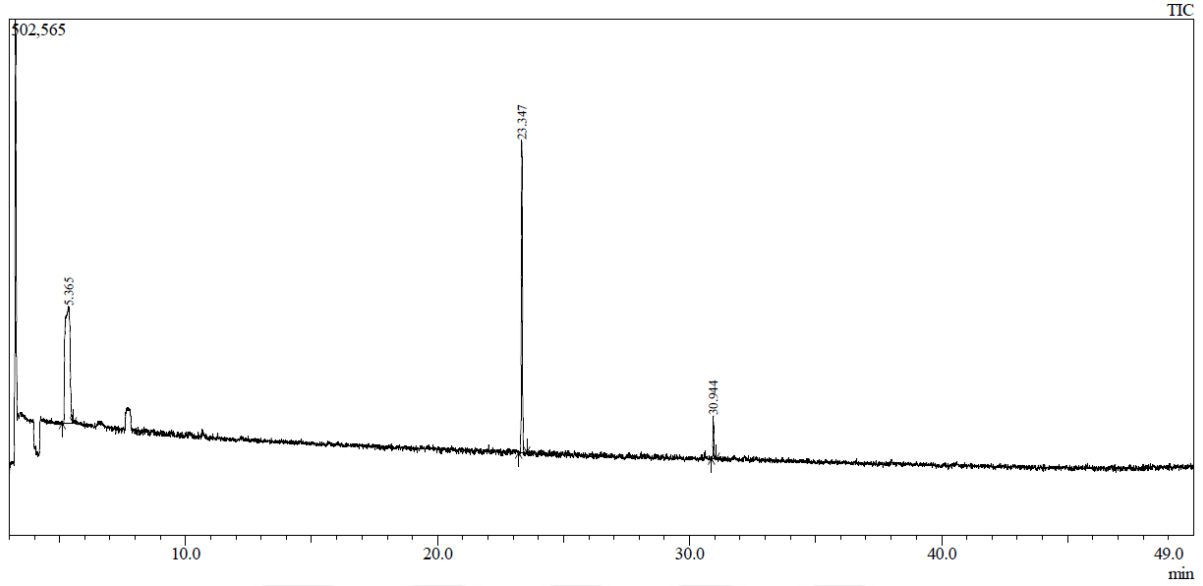
Peroksit değeri sonuçları Tablo 16 ve Tablo 17 incelendiğinde, hem fındık yağı hem de mısır yağı örneklerinde doğal yaprak ilavesinin oksidasyonun birincil ürünlerinin oluşumunu azalttığı görülmektedir. Saf fındık yağında peroksit değeri 9,40 meq O₂/kg yağ olarak belirlenirken, yaprak ilaveli örneklerde bu değer önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. En düşük peroksit değeri zeytin yaprağı ilaveli örnekte 4,85 meq O₂/kg yağ olarak belirlenmiştir. Defne yaprağı ve söğüt yaprağı ilaveli örneklerde ise peroksit değerleri sırasıyla 5,30 ve 5,60 meq O₂/kg yağ olarak ölçülmüştür.

Mısır yağı örneklerinde de benzer bir eğilim gözlenmiştir. Saf mısır yağında peroksit değeri 10,13 meq O₂/kg yağ olarak belirlenirken, doğal yaprak ilavesi ile bu değerlerin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Zeytin yaprağı ilaveli örneklerde 5,26 meq O₂/kg yağ ile en düşük

değer elde edilirken, defne yaprağı ilaveli örneklerde 5,52 ve söğüt yaprağı ilaveli örneklerde 5,88 meq O₂/kg yağ değerleri belirlenmiştir.

Yağ asidi kompozisyonu analizi sonuçları

Fındık yağı yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 25. Fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı

Şekil 25 incelendiğinde yağ asidi metil esterlerinin gaz kromatografisi analizi sonucunda numunede birkaç temel yağ asidine ait piklerin olduğu görülmektedir.

Tablo 18. Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

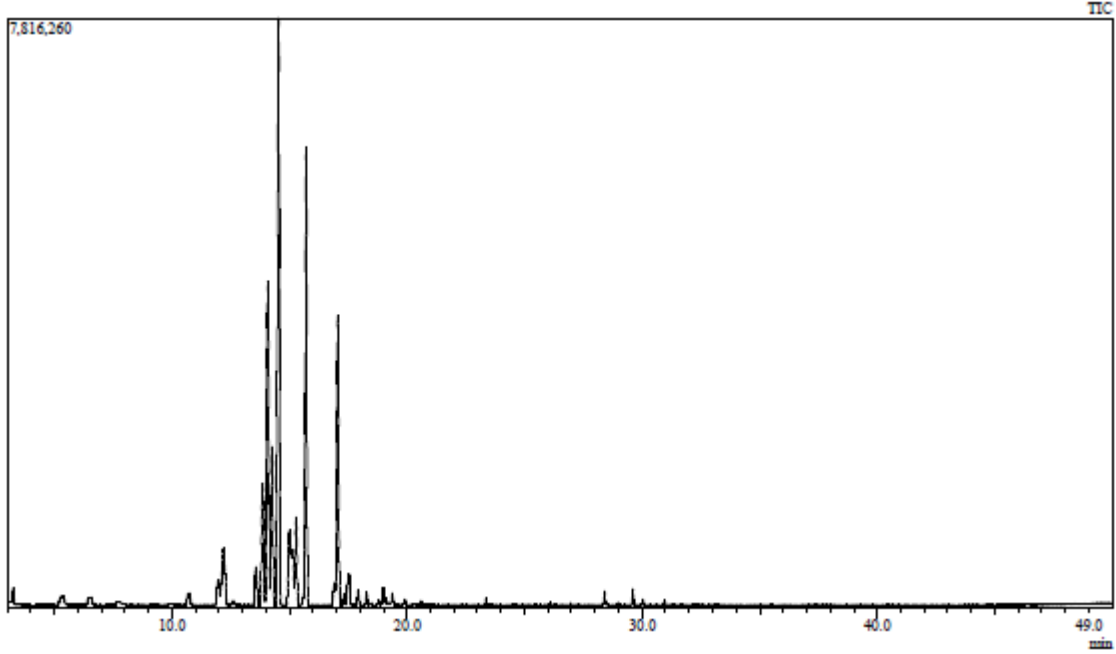
Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
5,365	Palmitik asit (C16:0)	11
23,347	Oleik asit (C18:1)	70
30,944	Linoleik asit (C18:2)	19

Bu pik numunedeki ana yağ asidi bileşenini temsil etmekte olup zeytinyağı ve benzeri bitkisel yağlarda genellikle baskın olan oleik asit (C18:1) ile ilişkilendirilmektedir. Bu durum numunenin yüksek oranda tekli doymamış yağ asidi içerdiğini göstermektedir. (Tablo 18.)

5,3 dakikada gelen pik doymuş yağ asitlerinden biri olan palmitik asit (C16:0) gibi bileşenlerle ilişkilendirilir. Daha uzun retansiyon süresine sahip yağ asitlerini temsil etmektedir. Bu bölgedeki pikler çoğunlukla çoklu doymamış yağ asitleri ile ilişkilendirilmektedir ve linoleik asit (C18:2) gibi bileşenlere karşılık gelmektedir.

Genel olarak kromatogram değerlendirildiğinde numunenin yağ asidi profilinde tekli doymamış yağ asitlerinin baskın olduğu, bunu çoklu doymamış yağ asitlerinin ve daha düşük oranlarda doymuş yağ asitlerinin takip ettiği görülmektedir.

Zeytin yaprağı ilaveli fındık yağı yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 26. Z.Y ilaveli F.Y. örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı

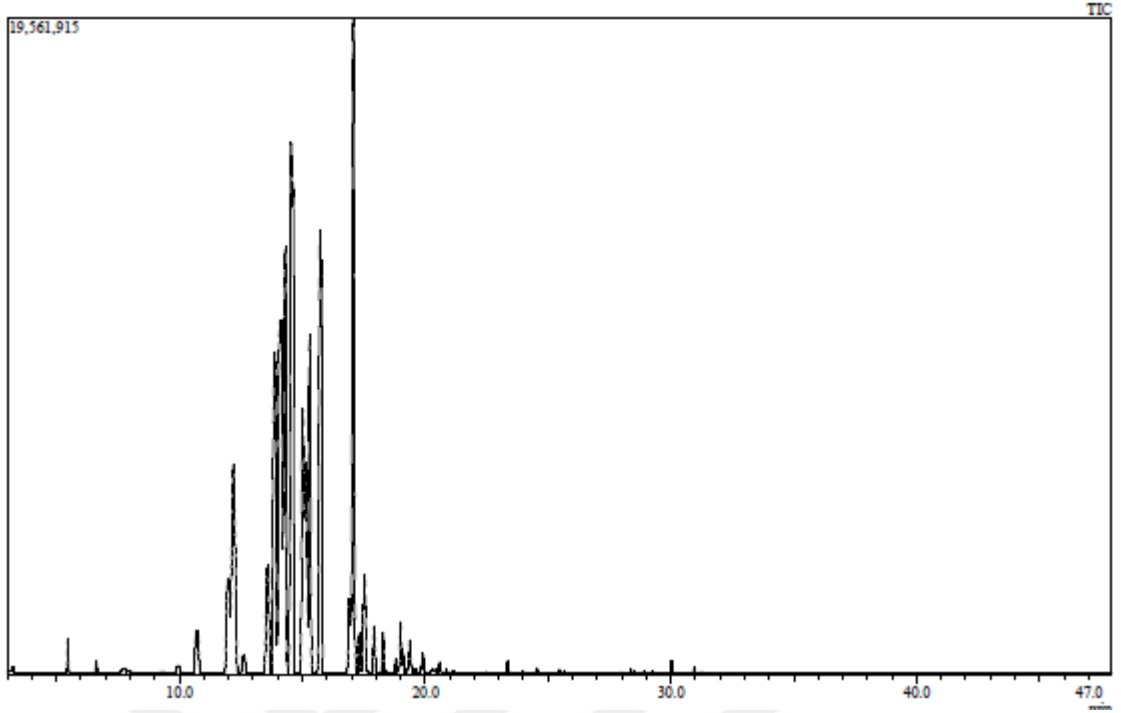
Şekil 26’da zeytin yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı örneğinin GC analizi sonucunda elde edilen yağ asidi kompozisyonuna ait kromatogram görülmektedir. Kromatogram incelendiğinde numunede birden fazla yağ asidine ait piklerin oluştuğu ve özellikle orta retansiyon zamanlarında yoğunlaşan belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir.

Tablo 19. Zeytin Yaprağı İlaveli Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
14,2-14,6	Palmitik asit (C16:0)	6
15,8-16,2	Oleik asit (C18:1)	75
16,8-17,3	Linoleik asit (C18:2)	16
17,5-18,0	Stearik asit (C18:0)	3

Tablo 19’da yer alan sonuçlar fındık yağının literatürde bildirilen yağ asidi kompozisyonu ile uyumlu olup tekli doymamış yağ asitlerinin baskın olduğunu göstermektedir. Zeytin yaprağı ilavesinin yağın temel yağ asidi kompozisyonunda belirgin bir değişikliğe neden olmadığı ve yağın doğal lipid profilinin korunduğu görülmüştür. Oleik asidin yüksek oranda bulunması yağın oksidatif stabilitesini artıran önemli bir faktör olarak değerlendirilmektedir.

Söğüt yaprağı ilaveli fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 27. Söğüt yaprağı ilaveli fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı

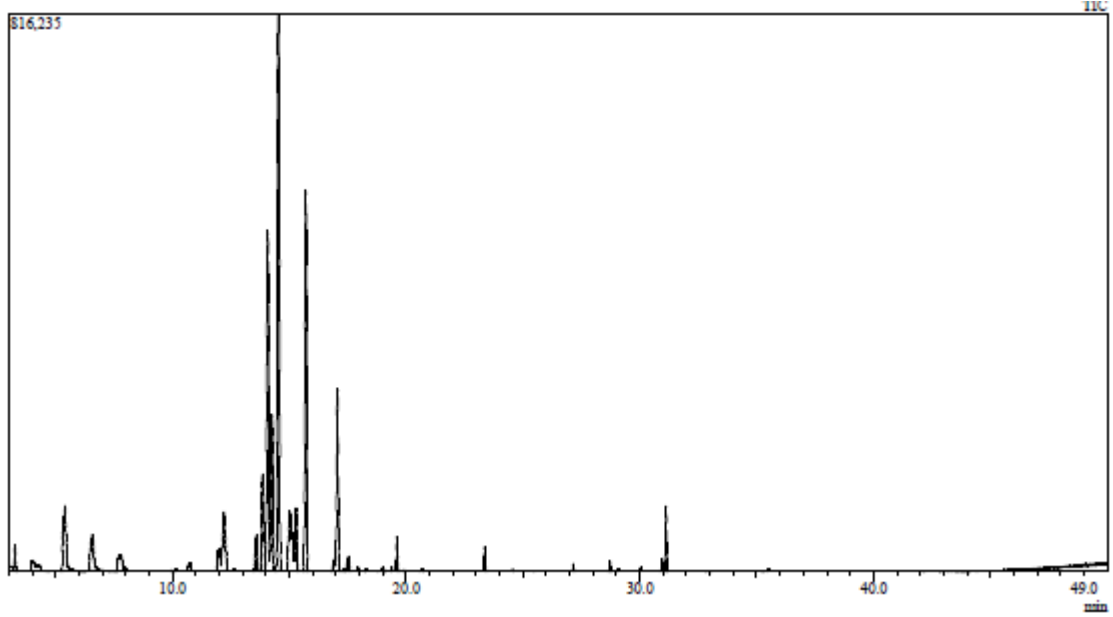
Şekil 27’de söğüt yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı örneğinin GC analizi sonucunda elde edilen yağ asidi kompozisyonuna ait kromatogram görülmektedir.

Tablo 20. Söğüt Yapraklı İlaveli Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
14,3-14,7	Palmitik asit (C16:0)	7
16,0-16,3	Oleik asit (C18:1)	77
17,0-17,4	Linoleik asit (C18:2)	13
17,6–18,0	Stearik asit (C18:0)	3

Tablo 20’de yer alan sonuçlar fındık yağının literatürde bildirilen yağ asidi kompozisyonu ile uyumlu olup tekli doymamış yağ asitlerinin baskın olduğunu göstermektedir. Söğüt yaprağı ilavesinin yağın temel yağ asidi kompozisyonunda önemli bir değişikliğe neden olmadığı, ancak yağın doğal lipid profilinin korunduğu görülmüştür.

Defne yaprağı ilaveli fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 28. D.Y. ilaveli fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı

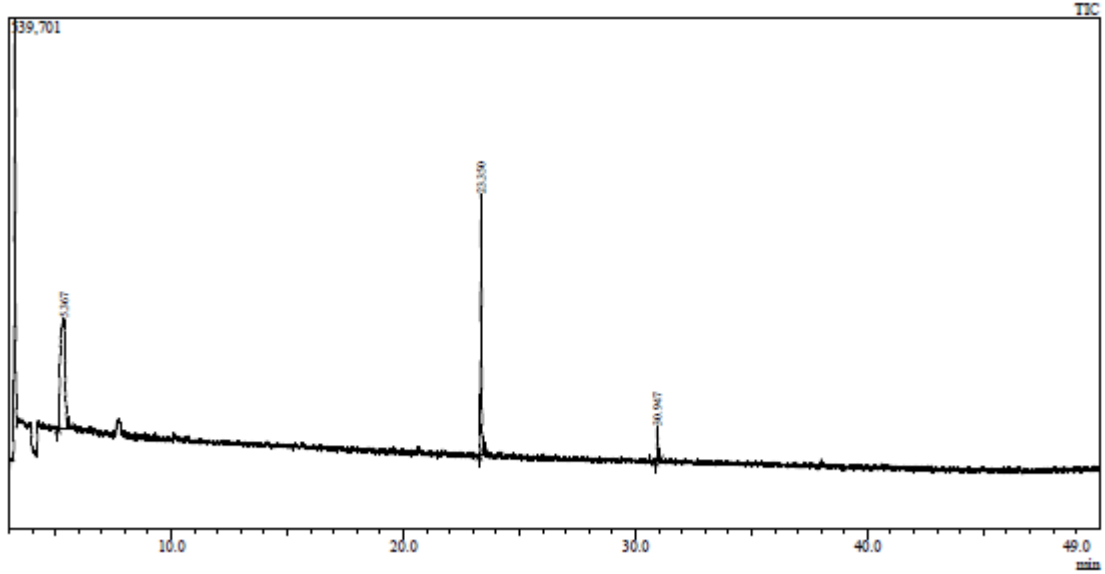
Şekil 28’de defne yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı örneğinin GC analizi sonucunda elde edilen yağ asidi kompozisyonuna ait kromatogram görülmektedir. Kromatogram incelendiğinde numunede birden fazla yağ asidine ait piklerin olduğu ve özellikle orta retansiyon zamanlarında belirgin piklerin yoğunlaştığı görülmektedir. Kromatogramda en yüksek piklerin özellikle oleik asit ve linoleik asit gibi doymamış yağ asitlerine karşılık gelen bölgelerde yoğunlaştığı dikkat çekmektedir.

Tablo 21. Defne Yaprağı İlaveli Fındık Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
14,3-14,7	Palmitik asit (C16:0)	6
16,2	Oleik asit (C18:1)	78
17,8	Linoleik asit (C18:2)	14
18,6	Stearik asit (C18:0)	2

Tablo 21’de sonuçlar defne yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonunun literatürde bildirilen fındık yağı yağ asidi profili ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Analiz sonuçlarına göre örneğin yağ asidi kompozisyonunda en yüksek oranın oleik aside ait olduğu belirlenmiştir. Oleik asidin yüksek oranda bulunması fındık yağının tekli doymamış yağ asitleri bakımından zengin olduğunu ve oksidatif stabilitesinin yüksek olabileceğini göstermektedir. (Tablo 15.)

Mısır yağı yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 29. Mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonu ait GC kromatogramı

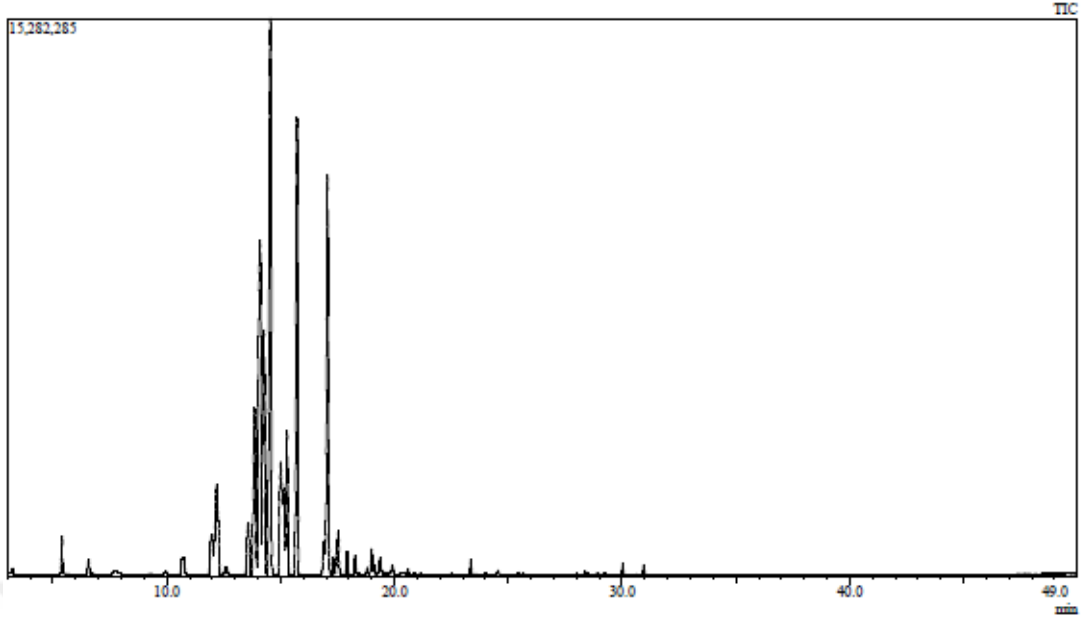
Şekil 29’da zeytin yaprağı ilavesi yapılan fındık yağı örneğinin GC analizi sonucunda elde edilen yağ asidi kompozisyonuna ait kromatogram görülmektedir. Kromatogram incelendiğinde numunede birden fazla yağ asidine ait piklerin oluştuğu ve özellikle orta retansiyon zamanlarında yoğunlaşan belirgin piklerin bulunduğu görülmektedir.

Tablo 22. Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
5,367	Palmitik asit (C16:0)	12
23,350	Oleik asit (C18:1)	33
30,947	Linoleik asit (C18:2)	55

Tablo 22’de sonuçlar mısır yağının literatürde bildirilen yağ asidi kompozisyonu ile uyumlu olup linoleik asidin baskın yağ asidi olduğunu, oleik asidin ise ikinci sırada yer aldığını göstermektedir. Bu durum mısır yağının yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitleri içermesi nedeniyle oksidatif stabilitesinin oleik asit açısından zengin yağlara kıyasla daha düşük olabileceğini göstermektedir. (Tablo 16.)

Zeytin yaprağı ilaveli mısır yağı yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 30. Zeytin yaprağı ilaveli mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı

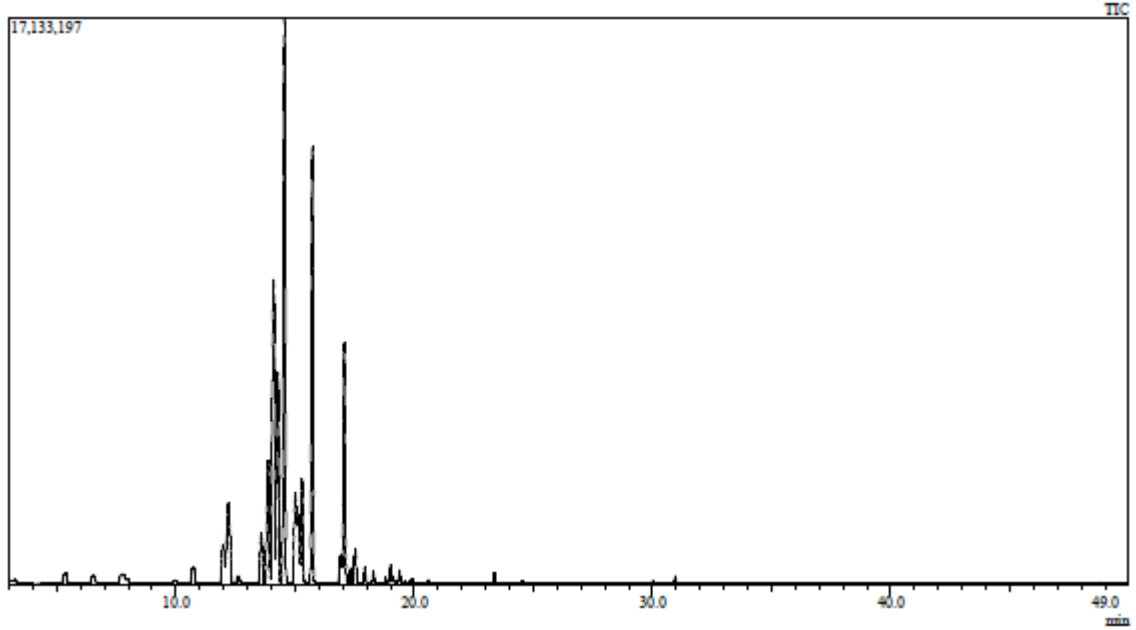
Şekil 30’da zeytin yaprağı ilavesi yapılan mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı görülmektedir.

Tablo 23. Zeytin Yapraklı İlaveli Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
14,5	Palmitik asit (C16:0)	12
16,2	Oleik asit (C18:1)	32
17,4	Linoleik asit (C18:2)	54
18,0	Stearik asit (C18:0)	2

Tablo 23’de yer alan sonuçlar zeytin yaprağı ilavesinin mısır yağının temel yağ asidi kompozisyonunda önemli bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Numunede linoleik asit baskın yağ asidi olarak belirlenmiş, bunu oleik asit ve palmitik asit takip etmiştir. Bu sonuçlar mısır yağının literatürde bildirilen yağ asidi kompozisyonu ile uyumlu olup, zeytin yaprağı ilavesinin yağın temel lipid profilini koruduğunu göstermektedir.

Söğüt yaprağı ilaveli mısır yağı yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 31. Söğüt yaprağı ilaveli mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı

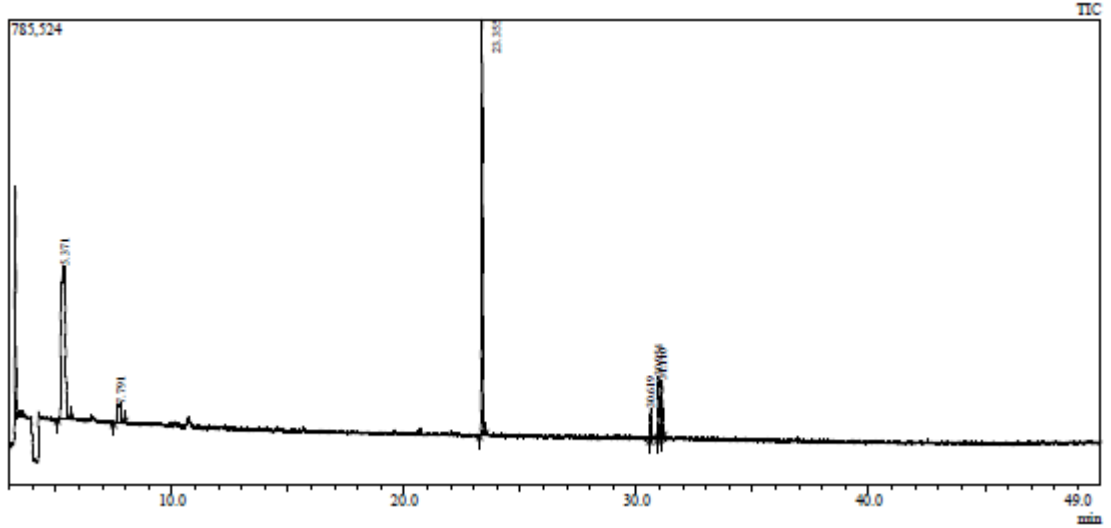
Şekil 31’de söğüt yaprağı ilavesi yapılan mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı görülmektedir.

Tablo 24. Söğüt Yapraklı İlaveli Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
14,4	Palmitik asit (C16:0)	11
16,1	Oleik asit (C18:1)	34
17,3	Linoleik asit (C18:2)	53
17,8	Stearik asit (C18:0)	2

Tablo 24’de yer alan sonuçlar söğüt yaprağı ilavesinin mısır yağının temel yağ asidi kompozisyonunda önemli bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Numunede linoleik asidin baskın yağ asidi olduğu, bunu oleik asit ve palmitik asidin takip ettiği görülmektedir. Bu durum mısır yağının çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olduğunu göstermektedir.

Defne yaprağı ilaveli mısır yağı yağ asidi kompozisyonu sonuçları



Şekil 32. Defne yaprağı ilaveli mısır yağı örneğinin yağ asidi kompozisyonuna ait GC kromatogramı

Şekil 32’de defne yaprağı ilavesi yapılan mısır yağı örneğinin GC kromatogramı görülmektedir.

Tablo 25. Defne Yaprağı İlaveli Mısır Yağı Örneğinin Yağ Asidi Kompozisyonu ve Yüzde (%) Dağılımı

Gelme Zamanı	Yağ Asidi	Sonuç (%)
5,3	Palmitik asit (C16:0)	12
23,3	Oleik asit (C18:1)	34
30,6	Linoleik asit (C18:2)	52
31,5	Stearik asit (C18:0)	2

Tablo 25’de sonuçlar defne yaprağı ilavesinin mısır yağının temel yağ asidi kompozisyonunda önemli bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Numunede linoleik asidin baskın yağ asidi olduğu, bunu oleik asit ve palmitik asidin takip ettiği görülmektedir. Bu durum mısır yağının çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olduğunu göstermektedir.

FTIR analizi sonuçları

FTIR analizi öncesinde bitki yaprakları (zeytin, defne ve söğüt) yabancı maddelerden arındırılmış ve etüvde 40 °C’de kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından yaprak örnekleri homojen bir yapı elde edilmesi amacıyla havan yardımıyla ince parçalar halinde öğütülmüştür. Öğütülen numuneler FTIR analizinde kullanılmak üzere uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 33. Defne yaprağı örneğinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumu

Defne yaprağı örneğine ait FTIR spektrumu Şekil 33 incelendiğinde, bitkisel yapıya özgü birçok karakteristik fonksiyonel grubun varlığı görülmektedir. Spektrumda yaklaşık 3000–2850 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bantlar, alifatik C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup bitkisel dokuda bulunan yağ asidi türevleri ve terpenik bileşiklerin varlığını göstermektedir.

Yaklaşık 1700–1600 cm^{-1} aralığında görülen pikler ise karbonil (C=O) ve aromatik halka C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. Bu bantlar, defne yaprağında bulunan fenolik bileşikler ve aromatik yapıdaki fitokimyasalların varlığını desteklemektedir.

Spektrumda 1500–1400 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkan pikler aromatik halka titreşimleri ve C–H bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. Bunun yanında 1200–1000 cm^{-1} bölgesinde gözlenen belirgin bantlar, fenolik bileşikler, alkol ve eter yapılarında bulunan C–O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

Daha düşük dalga sayılarında (900–600 cm^{-1}) görülen bantlar ise aromatik halkalara ait dış düzlem C–H titreşimleri ile ilişkilendirilmekte olup bitkisel fenolik yapıların varlığını doğrulamaktadır.

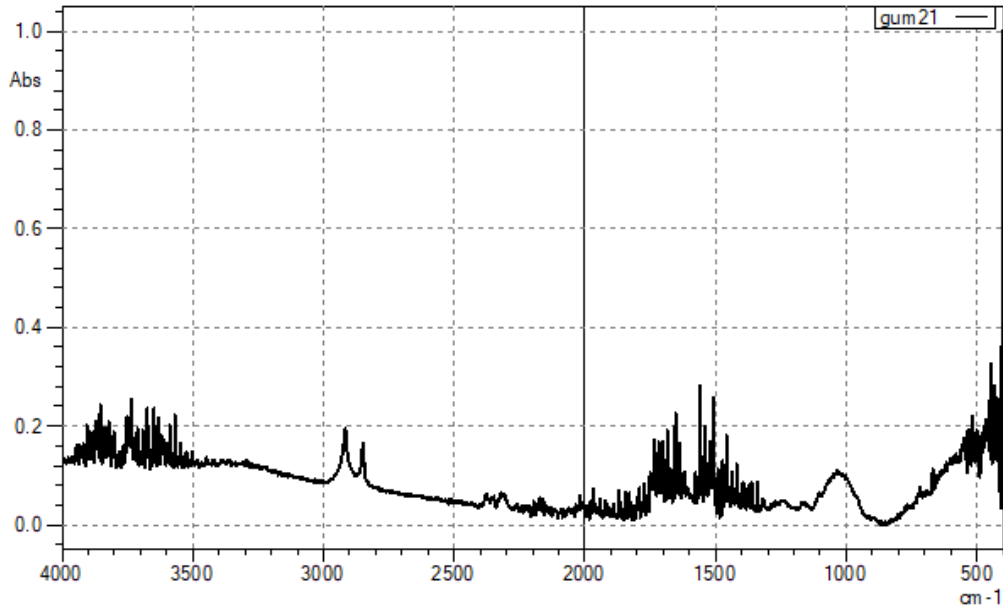


Şekil 34. Zeytin yaprağı örneğinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumu

Zeytin yaprağı örneğine ait FTIR spektrumu Şekil 34 incelendiğinde, bitkisel yapıya özgü çeşitli fonksiyonel grupların karakteristik titreşim bantları gözlenmektedir. Spektrumda yaklaşık 3300–3400 cm^{-1} bölgesinde görülen geniş bant, hidroksil (O–H) gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmekte olup fenolik bileşikler ve alkollerin varlığını göstermektedir. Bu bant, zeytin yaprağının yüksek fenolik bileşik içeriğine sahip olduğunu gösteren önemli bir spektral özelliktir.

Yaklaşık 3000–2850 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler alifatik C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup bitkisel yağ bileşenleri ve terpenik yapılarla ilişkilendirilmektedir. 1700–1600 cm^{-1} bölgesinde görülen bantlar karbonil (C=O) ve aromatik halka C=C gerilme titreşimlerini temsil etmekte olup fenolik yapılar ve aromatik bileşiklerin varlığına işaret etmektedir.

Spektrumda 1500–1400 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan pikler aromatik halka titreşimleri ve C–H bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. Bunun yanı sıra 1200–1000 cm^{-1} bölgesinde gözlenen belirgin bantlar, fenolik bileşikler ve polisakkarit yapılarında bulunan C–O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Daha düşük dalga sayılarında (900–600 cm^{-1}) görülen bantlar ise aromatik halkalara ait C–H dış düzlem titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir.



Şekil 35. Söğüt yaprağı örneğinin FTIR (Fourier Transform Infrared) spektrumu

Söğüt yaprağı örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde bitkisel materyallere özgü çeşitli fonksiyonel gruplara ait karakteristik titreşim bantlarının bulunduğu görülmektedir. (Şekil 35). Spektrumda yaklaşık $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen geniş bant, hidroksil (O–H) gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmekte olup fenolik bileşikler ve alkollerin varlığını göstermektedir. Bu bant, söğüt yaprağında bulunan fenolik yapıların ve flavonoid bileşiklerin varlığına işaret etmektedir.

Yaklaşık $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen pikler alifatik C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup bitkisel yağ bileşenleri ve terpenik yapılar ile ilişkilendirilmektedir. $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen bantlar karbonil (C=O) ve aromatik halka C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmekte olup fenolik bileşiklerin ve aromatik yapıli organik bileşiklerin varlığını göstermektedir.

Spektrumda $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler aromatik halka titreşimleri ve C–H bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen bantlar alkol, fenol ve eter yapılarında bulunan C–O gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. Daha düşük dalga sayılarında ($900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) görülen bantlar ise aromatik halkalara ait C–H dış düzlem titreşimlerini temsil etmektedir.

TOTOX değeri sonuçları

Tablo 26. Zeytin, Defne ve Söğüt Yapağı İlavesi Yapılan Fındık Yağı Örneklerinin TOTOX Sonuçları

Yağ ve Yaprak (Oran)	TOTOX Değeri
Saf Fındık Yağı	23,45
Fındık Yağı Söğüt Yapağı (%3)	15,09
Fındık Yağı Defne Yapağı (%3)	14,01
Fındık Yağı Zeytin Yapağı (%3)	13,22

Fındık yağı örneklerinin toplam oksidasyon düzeyini değerlendirmek amacıyla TOTOX değerleri Tablo 26’da hesaplanmıştır. Saf fındık yağında TOTOX değerinin 23,45 olduğu belirlenirken, bitkisel yaprak ekstraktı ilavesi yapılan örneklerde bu değer belirgin şekilde azaldığı görülmüştür. En düşük TOTOX değeri %3 zeytin yapağı ilaveli fındık yağı örneğinde 13,22 belirlenmiş olup bunu defne yapağı 14,01 ve söğüt yapağı 15,09 ilaveli örnekler takip etmiştir. Bu sonuçlar, doğal yaprak ekstraktlarının fındık yağında oksidatif bozulmayı sınırlayarak yağın oksidatif stabilitesini artırabileceğini göstermektedir.

Tablo 27. Zeytin, Defne ve Söğüt Yapağı İlavesi Yapılan Mısır Yağı Örneklerinin TOTOX Sonuçları

Yağ ve Yaprak (Oran)	TOTOX Değeri
Saf Mısır Yağı	29,14
Mısır Yağı Söğüt Yapağı (%3)	20,43
Mısır Yağı Defne Yapağı (%3)	19,49
Mısır Yağı Zeytin Yapağı (%3)	18,73

Mısır yağı örneklerinin toplam oksidasyon düzeyini değerlendirmek amacıyla TOTOX değerleri Tablo 27’de hesaplanmıştır. Saf mısır yağında TOTOX değerinin 29,14 olduğu belirlenmiş olup, yaprak ekstraktı ilavesi yapılan örneklerde bu değer önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. En düşük TOTOX değeri %3 zeytin yapağı ilaveli mısır yağı örneğinde 18,73 belirlenmiş, bunu defne yapağı 19,49 ve söğüt yapağı 20,43 ilaveli örnekler takip etmiştir. Bu sonuçlar, doğal bitkisel ekstraktların mısır yağında oksidatif bozulmayı sınırlayarak yağın oksidatif stabilitesini artırabileceğini göstermektedir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Oksidatif Stabilit  Analizi

Fındık yağı örneklerinin oksidasyon stabilitesi 1., 30. ve 90. günlerde incelenmiş ve depolama süresinin oksidatif değişimler üzerinde belirgin bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde depolama süresinin artmasıyla birlikte yağ örneklerinde oksidasyon göstergelerinde artış meydana geldiği g r lm ştir. Özellikle 30 ve 90 günlük depolama sürelerinde peroksit sayısı ve sekonder oksidasyon ürünleri ile ilişkili parametrelerde belirgin yükselmeler gözlenmiştir. Bu durum, yüksek oranda doymamış yağ asitleri içeren fındık yağının zamanla oksidatif bozulmaya uğradığını göstermektedir.

Bitkisel yaprak ilavesi yapılan örneklerde ise oksidasyon hızının kontrol örneklerine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Antioksidan içermeyen örneklerde depolama süresi boyunca oksidasyon parametrelerinde daha hızlı artış gözlenirken, doğal antioksidan içeren örneklerde bu değişimlerin daha sınırlı düzeyde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Özellikle 90 günlük depolama sonunda kontrol ve antioksidan ilaveli örnekler arasındaki farkın daha belirgin hale geldiği g r lm ştir. Bu sonuçlar, doğal antioksidan içeren bitkisel materyallerin fındık yağının oksidatif stabilitesini artırmada etkili olduğunu göstermektedir.

Mısır yağı örneklerinde de benzer şekilde depolama süresinin artmasıyla birlikte oksidasyon parametrelerinde artış meydana geldiği belirlenmiştir. Özellikle 30 ve 90 günlük depolama sürelerinde primer ve sekonder oksidasyon ürünleri ile ilişkili parametrelerde belirgin yükselmeler gözlenmiştir. Çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olan mısır yağının bu nedenle oksidatif bozulmaya daha duyarlı olduğu bilinmektedir.

Doğal bitkisel materyallerin ilave edildiği mısır yağı örneklerinde ise oksidasyon hızının kontrol örneklerine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı gibi doğal antioksidan kaynaklarının ilavesi, depolama süresi boyunca oksidatif değişimlerin daha sınırlı düzeyde gerçekleşmesini sağlamıştır. Bu durum, söz konusu bitkisel materyallerin içerdiği fenolik bileşiklerin serbest radikalleri nötralize ederek lipid oksidasyonunu geciktirici bir etki göstermesi ile ilişkilendirilmektedir.

Depolama süresi sonunda özellikle 90. günde kontrol örnekleri ile doğal antioksidan ilaveli örnekler arasındaki farkın daha belirgin hale geldiği g r lm ştir. Antioksidan içeren örneklerde oksidasyon parametrelerinin daha düşük seviyelerde kalması, bu doğal bileşenlerin

mısır yağının oksidatif stabilitesini artırmada etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen bulgular literatür ile uyumlu olup, fenolik bileşikler bakımından zengin bitkisel materyallerin lipid oksidasyonunu geciktirerek bitkisel yağların raf ömrünü uzatmada potansiyel doğal antioksidan kaynakları olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Farhoosh, 2007; Taghvaei & Jafari, 2013).

p-Anisidin Değeri Analizi

p-Anisidin değeri sonuçları, doğal bitkisel materyallerin ilavesinin sekonder oksidasyon ürünlerinin oluşumunu sınırladığını göstermiştir. p-Anisidin değeri, yağların oksidatif bozulmasının ileri aşamalarında oluşan aldehit ve keton gibi sekonder oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir göstergedir. Analiz sonuçlarına göre antioksidan içermeyen kontrol örneklerinde p-anisidin değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu durum oksidasyon ilerledikçe sekonder oksidasyon ürünlerinin miktarının arttığını göstermektedir. Buna karşılık defne, zeytin ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan örneklerde p-anisidin değerlerinin daha düşük seviyelerde kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, söz konusu bitkisel materyallerin içerdiği fenolik bileşiklerin serbest radikalleri nötralize etme ve metal iyonlarını şelatlama özellikleri ile uyumlu bulunmuştur. Ayrıca p-anisidin değerlerindeki azalmanın peroksit değerlerindeki düşüş ile birlikte değerlendirilmesi, doğal antioksidanların lipid oksidasyonunun hem primer hem de sekonder aşamalarını baskılayabildiğini göstermektedir. Yapılan analizler sonucunda bulgular, doğal fenolik bileşiklerin sekonder oksidasyon ürünlerinin oluşumunu sınırladığını bildiren literatür çalışmaları ile uyumlu bulunmuştur (Shahidi & Zhong, 2010; Choe & Min, 2006).

Renk Analizi

Renk analizi sonuçları incelendiğinde, fındık ve mısır yağı örneklerine zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağının farklı oranlarda ilave edilmesinin yağların renk parametreleri üzerinde belirgin bir etki oluşturduğu görülmüştür. CIELAB renk sistemi (L^* , a^* , b^*) kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde, yaprak türü ve ilave oranına bağlı olarak örneklerin renk değerlerinde farklılıklar meydana geldiği belirlenmiştir.

Fındık yağı örneklerinde yaprak ilavesi ile birlikte L^* değerlerinde kontrol örneğine kıyasla değişimler gözlenmiş olup, bu durum yağın açıklık ve parlaklık özelliklerinin kullanılan bitkisel materyallerin pigment bileşenlerinden etkilendiğini göstermektedir. Ayrıca a^* ve b^* değerlerindeki değişimler, yağ örneklerinde kırmızı–yeşil ve sarı–mavi tonlarında farklılıkların oluştuğunu ortaya koymuştur. Yaprak ilavesi yapılan örneklerde hesaplanan toplam renk farkı

(ΔE) değerlerinin kontrol örneğine kıyasla daha yüksek olması, bitkisel materyallerin yağın görsel özelliklerinde ölçülebilir bir değişime neden olduğunu göstermektedir.

Mısır yağı örneklerinde de benzer şekilde yaprak ilavesinin renk parametreleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Yaprak türüne ve ilave oranına bağlı olarak L^* , a^* ve b^* değerlerinde farklılıklar meydana gelmiştir. Bitkisel materyallerin içerdiği klorofil, karotenoid ve fenolik bileşikler gibi doğal pigmentlerin yağın renk özelliklerinde gözlenen bu değişimlerin temel nedeni olduğu düşünülmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, hem fındık yağı hem de mısır yağı örneklerinde bitkisel yaprak ilavesinin yağların renk özelliklerini etkilediği ve kontrol örneklerine kıyasla belirli düzeyde renk farklılıkları oluşturduğu belirlenmiştir. Bu değişimlerin kullanılan yaprak türü ve ilave oranına bağlı olarak değiştiği ve doğal bitkisel materyallerin yağların görsel özellikleri üzerinde etkili olabileceğini ortaya koyduğu görülmektedir.

DPPH Serbest Radikal Giderme Aktivitesi Analizi

DPPH serbest radikal giderme aktivitesi sonuçları incelendiğinde, bitkisel yaprak ilavesinin hem fındık yağı hem de mısır yağı örneklerinde antioksidan kapasiteyi artırdığı belirlenmiştir. Saf yağ örnekleri ile karşılaştırıldığında, yaprak ilavesi yapılan tüm örneklerde daha yüksek DPPH serbest radikal giderme aktivitesi değerleri elde edilmiştir. Bu durum, bitkisel yaprakların içerdiği fenolik ve antioksidan bileşiklerin serbest radikalleri nötralize edebilme yeteneğine sahip olmasıyla açıklanmaktadır.

Fındık yağı örnekleri değerlendirildiğinde, en yüksek DPPH serbest radikal giderme aktivitesinin defne yaprağı ilavesi yapılan örneklerde elde edildiği görülmüştür. Defne yaprağının içerdiği fenolik ve antioksidan bileşiklerin yağ ortamında daha etkili bir radikal giderme kapasitesi gösterdiği düşünülmektedir. Zeytin yaprağı ve söğüt yaprağı ilaveli örneklerde de kontrol örneğine kıyasla belirgin bir antioksidan aktivite artışı gözlenmiş, ancak bu değerlerin defne yaprağı ilaveli örneklerle göre daha düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, kullanılan bitkisel materyallerin fenolik içeriklerinin ve antioksidan bileşik profillerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

Mısır yağı örneklerinde ise en yüksek DPPH serbest radikal giderme aktivitesinin söğüt yaprağı ilavesi yapılan örneklerde elde edildiği belirlenmiştir. Söğüt yaprağının içerdiği fenolik bileşiklerin güçlü radikal süpürücü özellik göstermesi bu sonucun ortaya çıkmasının temel nedeni olarak değerlendirilmektedir. Diğer yaprak ekstraktlarının da saf mısır yağına kıyasla antioksidan aktiviteyi artırdığı görülmüş olup, bitkisel ekstraktların yağ sisteminde serbest radikal reaksiyonlarını baskıladığı anlaşılmaktadır.

Yapılan analizler sonucunda literatürde bildirilen çalışmalar ile uyumlu olup, bitkisel yaprak ekstraktlarının yağlarda doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Fenolik bileşikler bakımından zengin olan bu bitkisel materyallerin yağ sistemine ilavesi, serbest radikal reaksiyonlarını baskılayarak lipid oksidasyonunun ilerlemesini geciktirmekte ve yağların oksidatif stabilitesini artırmaktadır.

Toplam Fenolik Madde Analizi

Toplam fenolik madde analizi sonuçları incelendiğinde, bitkisel yaprak ilavesinin hem fındık yağı hem de mısır yağı örneklerinde fenolik bileşik miktarını belirgin şekilde artırdığı görülmüştür. Saf yağ örnekleri ile karşılaştırıldığında zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan örneklerde daha yüksek toplam fenolik madde değerleri elde edilmiştir. Bu durum, kullanılan bitkisel materyallerin fenolik bileşikler bakımından zengin olduğunu ve bu bileşiklerin yağ fazına belirli ölçüde geçerek toplam fenolik içeriğin artmasına katkı sağladığını göstermektedir.

Fındık yağı örnekleri değerlendirildiğinde, yaprak ilavesi yapılan tüm örneklerde saf fındık yağına kıyasla daha yüksek toplam fenolik madde değerleri belirlenmiştir. Özellikle daha yüksek oranda bitkisel materyal ilavesi yapılan örneklerde fenolik madde miktarının arttığı görülmüştür. Bu durum, bitkisel materyal miktarının artmasının fenolik bileşiklerin yağ ortamına geçişini artırdığını göstermektedir. Ayrıca kullanılan yaprak türüne bağlı olarak fenolik madde miktarında farklılıklar oluştuğu belirlenmiştir.

Mısır yağı örneklerinde de benzer bir eğilim gözlenmiştir. Saf mısır yağında fenolik madde miktarının daha düşük olduğu, buna karşılık bitkisel yaprak ilavesi yapılan örneklerde toplam fenolik madde miktarının arttığı tespit edilmiştir. Yaprak türüne bağlı olarak fenolik madde içeriğinde farklılıklar oluştuğu ve bazı bitkisel materyallerin diğerlerine kıyasla daha yüksek fenolik bileşik içeriği sağladığı belirlenmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, bitkisel yaprak ilavesinin yağ örneklerinin fenolik bileşik içeriğini artırarak antioksidan kapasite üzerinde olumlu bir etki oluşturduğu belirlenmiştir. Fenolik bileşiklerin serbest radikal süpürücü özellikleri göz önüne alındığında, bu bileşiklerin yağların oksidatif stabilitesinin artırılmasında önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

Peroksit Değerinin Analizi

Peroksit değeri sonuçları incelendiğinde, hem fındık yağı hem de mısır yağı örneklerinde depolama süresinin artmasıyla birlikte primer oksidasyon ürünlerinin miktarında artış meydana geldiği belirlenmiştir. Peroksit değeri, lipid oksidasyonunun ilk aşamalarında

oluşan hidroperoksitlerin miktarını gösteren önemli bir oksidasyon parametresi olup yağların oksidatif stabilitesinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çalışma sonuçları değerlendirildiğinde kontrol örneklerinde peroksit değerlerinin depolama süresi boyunca daha hızlı arttığı görülmüştür. Buna karşılık zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan örneklerde peroksit değerlerinin daha düşük seviyelerde kaldığı belirlenmiştir. Bu durum, bitkisel yaprakların içerdiği fenolik bileşiklerin serbest radikal reaksiyonlarını baskılayarak hidroperoksit oluşumunu sınırlandırdığı şeklinde açıklanabilir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, doğal antioksidan içeren bitkisel materyallerin yağların primer oksidasyon sürecini yavaşlattığı ve oksidatif stabiliteyi artırıcı bir etki gösterdiği belirlenmiştir.

Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi

Yağ asidi kompozisyonu analizleri, fındık ve mısır yağlarının temel yağ asidi profillerini ortaya koymuştur. Fındık yağında oleik asidin baskın yağ asidi olduğu, bunu linoleik ve palmitik asitlerin takip ettiği belirlenmiştir. Mısır yağı örneklerinde ise linoleik asidin yüksek oranda bulunduğu ve yağın çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olduğu görülmüştür.

Yağ asidi kompozisyonu, yağların oksidatif stabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tekli doymamış yağ asitleri bakımından zengin olan yağların oksidasyona karşı daha dayanıklı olduğu, buna karşılık çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin yağların oksidatif bozulmaya daha duyarlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle mısır yağının fındık yağına kıyasla oksidatif bozulmaya daha duyarlı olduğu değerlendirilmektedir.

Elde edilen sonuçlar, literatürde bildirilen bitkisel yağların yağ asidi profilleri ile uyumlu olup yağ asidi kompozisyonunun oksidatif stabilite üzerinde belirleyici bir faktör olduğunu göstermektedir.

FTIR Analizi

FTIR analiz sonuçları incelendiğinde, çalışmada kullanılan bitkisel yaprak örneklerinin karakteristik fonksiyonel gruplar bakımından zengin bir kimyasal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Defne yaprağı, zeytin yaprağı ve söğüt yaprağı örneklerine ait FTIR spektrumlarında özellikle hidroksil (O–H), alifatik C–H, karbonil (C=O) ve aromatik C=C bağlarına ait karakteristik bantlar gözlenmiştir. Bu bantlar, bitkisel materyallerin fenolik

bileşikler, flavonoidler ve diğer oksijen içeren organik bileşikler bakımından zengin olduğunu göstermektedir.

Defne yaprağına ait FTIR spektrumu incelendiğinde, özellikle hidroksil gruplarına ait geniş bantların ve aromatik yapıların varlığı dikkat çekmektedir. Bu durum, defne yaprağında fenolik bileşiklerin ve aromatik yapılu fitokimyasal bileşenlerin bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumda gözlenen C–O ve C–H titreşim bantları, bitkisel dokuda bulunan çeşitli organik bileşiklerin varlığı ile ilişkilendirilmektedir.

Zeytin yaprağına ait FTIR spektrumunda ise hidroksil gruplarına ait geniş bantların daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum, zeytin yaprağının fenolik bileşikler bakımından zengin bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde zeytin yaprağının özellikle oleuropein ve çeşitli flavonoid bileşikleri içerdiği belirtilmekte olup, FTIR spektrumunda gözlenen aromatik ve karbonil bantları bu bileşiklerin varlığı ile ilişkilendirilebilir.

Söğüt yaprağı örneklerinde elde edilen FTIR spektrumu da benzer şekilde hidroksil, karbonil ve aromatik yapıları temsil eden bantlar içermektedir. Bu bantlar, söğüt yaprağının fenolik bileşikler ve çeşitli oksijenli fonksiyonel gruplar bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Özellikle aromatik halka titreşimleri ve C–O bağlarına ait bantlar, bitkisel fenolik yapıların varlığını desteklemektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, FTIR analiz sonuçları kullanılan bitkisel yaprakların fenolik bileşikler ve çeşitli fonksiyonel gruplar bakımından zengin bir kimyasal yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu bileşiklerin doğal antioksidan özellikleri sayesinde yağ sistemlerinde oksidatif stabilitenin artırılmasına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu durum, bitkisel yaprakların doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılma potansiyelini destekleyen önemli bir bulgu olarak değerlendirilmektedir.

Toplam Oksidasyon (TOTOX) Değeri

TOTOX değeri, peroksit değeri ve p-anisidin değerinin birlikte değerlendirilmesiyle hesaplanan toplam oksidasyon göstergesidir ve yağların genel oksidatif durumunu ortaya koyan önemli bir parametredir. Bu çalışmada elde edilen TOTOX sonuçları incelendiğinde, bitkisel yaprak ilavesi yapılan örneklerde toplam oksidasyon seviyesinin kontrol örneklerine kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Saf yağ örneklerinde TOTOX değerlerinin daha yüksek bulunması, depolama süresi boyunca hem primer hem de sekonder oksidasyon ürünlerinin daha fazla oluştuğunu göstermektedir. Buna karşılık zeytin yaprağı, defne yaprağı ve söğüt yaprağı ilavesi yapılan örneklerde TOTOX değerlerinin daha düşük seviyelerde kalması, doğal antioksidanların lipid

oksidasyonunun hem başlangıç hem de ilerleyen aşamalarını baskılayabildiğini ortaya koymaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, bitkisel yaprak ekstraktlarının yağ örneklerinin oksidatif stabilitesini artırdığı ve toplam oksidasyon seviyesini düşürerek yağların raf ömrünün uzatılmasına katkı sağlayabileceği görülmektedir.

Öneri

Bulgular değerlendirildiğinde doğal bitkisel materyallerin yağların oksidatif stabilitesini artırmada potansiyel doğal antioksidan kaynakları olarak kullanılabileceği görülmüştür. Bu nedenle gıda endüstrisinde sentetik antioksidanlar yerine doğal kaynaklı antioksidanların kullanımına yönelik çalışmaların artırılması önerilmektedir. Özellikle zeytin yaprağı, söğüt yaprağı ve benzeri fenolik bileşikler açısından zengin bitkisel materyallerin farklı bitkisel yağlarda stabiliteyi artırıcı etkilerinin araştırılması önem taşımaktadır.

Bunun yanı sıra, farklı depolama koşullarının (ışık, sıcaklık ve oksijen varlığı gibi) yağların oksidasyon süreci üzerindeki etkilerinin daha kapsamlı şekilde incelenmesi önerilmektedir. Gelecek çalışmalarda farklı antioksidan konsantrasyonlarının kullanılması ve daha uzun depolama sürelerinde oksidasyon parametrelerinin değerlendirilmesi, doğal antioksidanların etkinliğinin daha ayrıntılı ortaya konmasına katkı sağlayacaktır.

Analiz verilerinde elde edilen bulgular, doğal bitkisel materyallerin yemeklik yağların oksidatif stabilitesini artırmada önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle zeytin, defne ve söğüt yapraklarının farklı oranlarda fındık ve mısır yağlarına ilavesiyle, yağların oksidatif bozulmaya karşı dirençlerinin artırılabilirdiği belirlenmiştir. Bu durum, doğal antioksidan kaynaklarının gıda sanayii açısından fonksiyonel ve sürdürülebilir çözümler sunabileceğine işaret etmektedir.

Gıda sanayii açısından değerlendirildiğinde, oksidatif stabilitenin artırılması yağların üretim, depolama ve dağıtım süreçlerinde kalite kaybının azaltılmasına katkı sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar, doğal bitkisel materyallerin kullanımıyla yağların raf ömrünün uzatılabileceğini ve ürünlerin duyuşal özelliklerinin daha uzun süre korunabileceğini göstermektedir. Bu bağlamda, doğal yaprak ilavesinin özellikle oksidasyona duyarlı yağlarda kaliteyi koruyucu bir uygulama olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Raf ömrü açısından ele alındığında, yaprak ilavesi yapılan örneklerin hem kısa süreli hem de uzun süreli depolama koşullarında saf yağlara kıyasla daha yüksek oksidatif stabilite değerleri sergilemesi, doğal antioksidanların depolama süresi boyunca koruyucu etkisini

sürdürebildiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, doğal antioksidanların yağların raf ömrünü uzatmada etkili bir araç olabileceğini göstermektedir.

Sentetik antioksidanların uzun süreli kullanımına ilişkin sağlık ve tüketici algısı kaynaklı endişeler göz önünde bulundurulduğunda, bu çalışmada incelenen doğal bitkisel materyallerin sentetik antioksidanlara alternatif olma potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle zeytin yaprağı ilavesinin oksidatif stabilite üzerindeki belirgin etkisi, doğal antioksidanların uygun oranlarda kullanıldığında sentetik katkı maddelerinin yerini alabilecek nitelikte olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma, kısa süreli (1 gün) ve orta süreli (30 gün) depolama koşullarına odaklanmış olup, elde edilen bulgular gelecekte yapılacak daha kapsamlı çalışmalar için bir temel oluşturmaktadır. İleriki çalışmalarda, farklı depolama sıcaklıkları ve ışık koşulları ile doğal antioksidanların etkinliğinin detaylı olarak incelenmesi önerilmektedir. Ayrıca, yaprakların farklı ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen formlarının yağların oksidatif stabilitesi üzerindeki etkilerinin araştırılması, doğal antioksidan kullanımına yönelik daha kapsamlı ve uygulanabilir sonuçlar sağlayabilir.

Lipid oksidasyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı değişimi Arrhenius yaklaşımı ile açıklanabilmektedir. Bu yaklaşıma göre sıcaklık artışı, reaksiyon hız sabitini artırarak serbest radikal oluşumunu hızlandırmakta ve oksidasyon sürecinin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bu durum, Ransimat yönteminin yüksek sıcaklık altında oksidasyonu hızlandırarak indüksiyon periyodunun belirlenmesi prensibini açıklamaktadır. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular, sıcaklığın oksidatif stabilite üzerindeki belirleyici etkisini destekler niteliktedir. Özellikle doğal bitkisel yaprak ilavesi yapılan örneklerde indüksiyon periyodunun artmasına rağmen, genel oksidasyon eğiliminin sıcaklık etkisi altında hızlandığı görülmektedir. Bu durum, antioksidan ilavesinin oksidasyonu geciktirici etkisine rağmen, sıcaklığın reaksiyon kinetiği üzerindeki baskın rolünü ortaya koymaktadır. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar, hem doğal antioksidanların koruyucu etkisini hem de sıcaklığın oksidatif stabilite üzerindeki temel belirleyici faktörlerden biri olduğunu birlikte göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Alasalvar, C., Amaral, J. S., & Shahidi, F. (2009). Functional lipid characteristics of Turkish tumbul hazelnut (*Corylus avellana* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(10), 4756–4763.
- AOCS. (2017). Official methods and recommended practices of the AOCS. American Oil Chemists' Society.
- Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99(1), 191–203.
- Bodoira, R. M., Penci, M. C., Ribotta, P. D., & Martínez, M. L. (2017). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Effect of natural antioxidants. *LWT – Food Science and Technology*, 75, 107–113.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Science and Technology*, 28(1), 25–30.
- Büyükyılmaz, N., & Mutlu Keçeli, T. (2018). Sentetik antioksidanların bitkisel yağların oksidatif ve termal stabilitesine etkisinin belirlenmesi. *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 36(2).
- Cemeroğlu, B., (2015), Reaksiyon Kinetiği (Gıdaların Bozulma Kinetiği). Ankara Bizim Grup Yayınevi, 321s.
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(4), 169–186.
- Duman, E., Türk Baydır, A., & Duman, S. (2015). Ayçiçek yağının oksidasyon kararlılığına retinol palmitat'ın etkisinin Ransimat metodu ile tespiti. *Kocatepe Veterinary Journal*, 8(1), 33–38.
- Farhoosh, R. (2007). The effect of operational parameters of the Ransimat method on oxidation stability and shelf-life prediction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(3), 205–209.
- Gunstone, F. D. (2011). *Vegetable oils in food technology* (2nd ed.). Wiley-Blackwell.
- Hayouni, E. A., Abedrabba, M., Bouix, M., & Hamdi, M. (2007). Phenolic contents and biological activities of *Laurus nobilis* extracts. *Food Chemistry*, 105(3), 1126–1134.
- Hunter, R. S., & Harold, R. W. (1987). *The measurement of appearance* (2nd ed.). Wiley-Interscience.
- Kıralan, M., & Bayrak, A. (2005). Bitkisel yağların stabilizasyonunda doğal antioksidanların rolü. *Gıda*, 30(4), 247–254.
- Kırbağ, S., & Zengin, F. (2006). Defne (*Laurus nobilis* L.) yapraklarının antimikrobiyal etkileri. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(2), 219–224.
- Kozłowska, M., & Gruczyńska, E. (2018). Oxidative stability of oils enriched with herbal extracts. *Chemické Zvesti*, 72(10), 2607–2615.
- Labuza, T.P., 1984, *Application of chemical kinetics to deterioration of foods.*, ACS Publications, New York, 457pp.

- Leon, K., Mery, D., Pedreschi, F., & Leon, J. (2006). Colour measurement in Lab* units from RGB images. *Food Research International*, 39(10), 1084–1091.
- Noletto-Dias, C., Wardell, J. L., Carvalho, E. M., & Monteiro, A. R. (2017). Phenolic composition and antioxidant activity of *Salix* species. *Industrial Crops and Products*, 95, 40–47.
- Pathare, P. B., Opara, U. L., & Al-Said, F. A. J. (2013). Colour measurement and analysis in foods: A review. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1), 36–60.
- Pilling, M.J., Sakins, P.W, 2009, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, 216pp.
- Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4290–4302.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2010). Lipid oxidation and improving oxidative stability. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4067–4079.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2015). Measurement of antioxidant activity in food and biological systems. *Journal of Functional Foods*, 18, 757–781.
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates by means of Folin–Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152–178.
- Taghvaei, M., & Jafari, S. M. (2013). Application of natural antioxidants in edible oils. *Journal of Food Science and Technology*, 52(3), 1272–1282.
- Tunç, B., Yılmaz, N., & İnan, S. (2014). Fındık yağı ve beslenmedeki önemi. *Gıda*, 39(3), 171–178.
- Tunç, İ., Çalışkan, F., Özkan, G., & Karacabey, E. (2014). Microwave-assisted Soxhlet extraction of hazelnut oil. *Akademik Gıda*, 12(1), 20–28.
- Velasco, J., & Dobarganes, M. C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9–10), 661–676.
- Vlachojannis, J. E., Cameron, M., & Chrubasik, S. (2011). Effectiveness of willow bark. *Phytotherapy Research*, 25(8), 1102–1109.
- Wasowicz, E., *et al.* (2004). Oxidation of lipids in food. *Journal of Food and Nutrition Sciences*, 13, 87–100.
- Akoh, C.C. (1994). Oxidative stability of fat substitutes and vegetable oils by the oxidative stability index method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(2): 211-216.
- Çakmakçı, S., Gökalp, H.Y., (1992). Gıdalarda kısaca oksidasyon; antioksidantlar ve gıda sanayiinde kullanımları. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 23(2): 174-192.
- Demirci, M., (2012). *Gıda Kimyası*, 292, Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No: 40, İstanbul.
- Dıraman, H., Türk Baydır, A. (2017). Yağların oksidasyon kararlılıklarının tespit edilmesinde kullanılan hızlandırılmış stabilite metotları ve bu metotların karşılaştırılması. *Gıda ve Yem Bilimi-Teknolojisi Dergisi*, 18: 34-41.
- Duru, S., Bozdoğan Konuşkan, D. (2014). Bitkisel yağlarda oleik asit miktarının artırılması ve yağ kalitesi üzerine etkileri. *Gıda*, 39(6): 1-7.
- Karaman, S., Toker, Ö.S., Öztürk, İ., Yalçın, H., Kayacier, A., Doğan, M., Sağdıç, O. (2014). A response surface methodology study on the effects of some phenolics and storage period length on vegetable oil quality: Change in oxidation stability parameters. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 38: 759-772.

- Martín-Polvillo, M., Márquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. (2004). Oxidative Stability of Sunflower Oils Differing in Unsaturation Degree During Long-Term Storage at Room Temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(6): 577-583.
- Méndez, E., Sanhueza, J., Speisky, H., Valenzuela, A. (1996). Validation of the rancimat test for the assessment of the relative stability of fish oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(8): 1033-1037.
- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M. (2001). Bitkisel yağ teknolojisi, 329. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayın No: 005, Denizli.
- Targan, Ş., Arısoy, K., Abalı, Y., Kaya, E. (2008). Ayçiçek yağının raf ömrünün uzatılmasında sitrik asit ve fosforik asidin antioksidan etkisi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1): 67-75.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Büşra AYDIN
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Bakırköy Anadolu İmam Hatip Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Yüksek lisans:	-
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi