

## Fındık, Zeytin ve Pamuk Yağlarında Peroksit Oluşum Kinetiği

Sema Kaya, Emre Bakkalbaşı, İsa Cavidoğlu ✉

Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Van

Geliş Tarihi (Received): 10.07.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 31.03.2017

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): [isacavidoğlu@yyu.edu.tr](mailto:isacavidoğlu@yyu.edu.tr) (İ. Cavidoğlu)

☎ 0 432 444 50 65 / 21152 📠 0 432 225 17 30

### ÖZ

Bu çalışmada hızlandırılmış oksidasyon koşullarında (45, 60 ve 75°C sıcaklık, 1 mL/s hızında hava akımı) ticari fındık, pamuk ve zeytinyağı örneklerinde peroksit oluşumu araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan fındık ve zeytinyağlarının yağ asidi kompozisyonları analizinde yüksek düzeyde oleik asit içerdiği, pamuk yağının ise palmitik ve linoleik asit açısından zengin olduğu saptanmıştır. Fındık, pamuk ve zeytin yağlarının toplam tokoferol içeriklerinin ise sırasıyla, 101.14, 232.7 ve 37.93 mg/kg olduğu tespit edilmiştir. Verilerin kinetik değerlendirilmesi, sıcaklık artışıyla peroksit oluşumunun 0. dereceden reaksiyona yaklaştığını ve reaksiyon hız sabitinin artış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Fındık, zeytin ve pamuk yağlarında peroksit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla, 83.02, 80.85 ve 105.90 kJ/mol ve frekans faktörü değerleri sırasıyla,  $3.98 \times 10^{12}$ ,  $2.52 \times 10^{12}$  ve  $2.91 \times 10^{16} \text{ h}^{-1}$  olarak saptanmıştır. Çalışmada kullanılan yağlar arasında pamuk yağının peroksit oluşumu için en yüksek aktivasyon enerjisine gereksinim duyduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yağ asidi bileşimi, Tokoferol, Oksidasyon, Peroksit sayısı, Aktivasyon enerjisi

### Kinetics of Peroxide Formation in Hazelnut, Olive and Cottonseed Oils

#### ABSTRACT

In this study, peroxide formation in hazelnut, olive and cottonseed oils was determined under accelerated oxidation conditions (45, 60 and 75°C, 1 mL/s air flow velocity). While hazelnut and olive oils had high oleic acid contents, cottonseed was high in palmitic and linoleic acid contents. Total tocopherol contents of hazelnut, cottonseed and olive oils were 101.14, 232.7 and 37.93 mg/kg, respectively. The kinetic analysis of data showed that reaction order approached to zero with an increase in temperature, and reaction rate constants increased. The activation energies and frequency factors of hazelnut, olive, and cottonseed oils for peroxide formation were 83.02, 80.85 and 105.90 kJ/mol and  $3.98 \times 10^{12}$ ,  $2.52 \times 10^{12}$  and  $2.91 \times 10^{16} \text{ h}^{-1}$ , respectively. Among studied oils, cottonseed oil had a higher activation energy value for peroxide formation.

**Keywords:** Fatty acid composition, Tocopherol, Oxidation, Peroxide value, Activation energy

### GİRİŞ

Doğrudan tüketimi yanında, birçok gıdanın hazırlanmasında ve formülasyonunda kullanılan bitkisel yağların fiziksel, duyu ve besleyici özellikleri hidroliz, oksidasyon, polimerizasyon ve izomerizasyon gibi çeşitli reaksiyonlar sonucunda olumsuz yönde etkilenmektedir [1]. Bu reaksiyonlar içinde oksidasyon, yağların kalite ve

beslenme değerini olumsuz yönde etkileyerek istenmeyen tat ve kokunun oluşmasına neden olan en önemli bozulma reaksiyonlarından [2]. Sıcaklık, ısıya maruz kalma süresi, oksijenin varlığı, bulunduğu ambalajın yapısı, doymamışlık düzeyi, anti- ve pro-oksidanların varlığı gibi etmenler yağlardaki oksidasyon reaksiyonlarını etkileyen önemli faktörlerdir [3]. Oksidasyonun başlangıç mekanizmasında genellikle bir

radikal oluşumu yer alır ve oluşan serbest radikaller oksijen ile tepkimeye girerek peroksit ve hidroperoksitleri oluştururlar. Peroksitler daha sonra acılaşıma ve toksisiteye neden olan alkoller, ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitlere dönüşürler [4]. Yağların oksidatif stabilitesi veya yağlarda oksidasyonun gelişimi peroksit sayısı, tiyobarbiturik asit (TBA), anisidin ve hegzanal değerleri gibi çeşitli parametreler ile belirlenir. Peroksit sayısı yağların birincil oksidasyon ürünlerini belirlerken, TBA, anisidin ve hegzanal değerleri oksidasyonun ikincil ürünlerini temsil etmektedir [5, 6]. Yağlarda oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin oluşumu tespit edilerek yağların oksidatif stabiliteyi belirlemektedir. Farklı yağların oksidatif stabiliteyi belirlemek için Schaal hızlandırılmış oksidasyon yöntemi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde yağ örnekleri etüvde oda sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta belli bir süre tutularak yağ örneğinde oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin oluşumu izlenmek suretiyle yağların oksidatif stabilitesi değerlendirilmektedir [7]. Sıcaklık ile farklı oksidasyon ürünleri arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere bazı kinetik parametrelerden de yararlanılmaktadır. Kinetik analiz sonucu elde edilen veriler yağların ısı işlem, depolama ve dağıtımındaki oksidatif stabiliteyi belirlemek üzere kullanılmaktadır [2]. Gomez-Alonso ve ark. [8], Schaal yöntemini uygulayarak (25, 40, 50, 60 ve 75°C) zeytin yağında peroksit oluşumu için aktivasyon enerjisini 32.1 kJ/mol olarak saptamışlardır. Basturk ve ark. [9] kimyasal interesterifikasyonun pamuk, palm ve soya yağlarının oksidatif stabiliteyi üzerine etkisini saptamak üzere Schaal yöntemi ile yaptıkları çalışmada, peroksit ve anisidin oluşumunun reaksiyon derecelerinin sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini, interesterifiye edilmiş örneklerin reaksiyon hız sabitlerinin interesterifiye edilmemiş örneklerden daha düşük olduğunu ve sonuç olarak interesterifiye edilmiş örneklerin daha stabil olduklarını saptamışlardır. Farhoosh ve ark. [7], Ransimat yöntemi uygulayarak kanola, soya, ayçiçeği, mısırözü ve zeytinyağlarının farklı sıcaklıklardaki oksidatif stabiliteyi ile ilgili kinetik analizlerini gerçekleştirerek bu yağlar için frekans faktörü ve aktivasyon enerjisinin sırasıyla,  $6.38 \times 10^3$  ile  $28.03 \times 10^3$  h<sup>-1</sup> ve 86.86 ile 92.42 kJ/mol arasında değiştiğini saptamışlardır.

Bu çalışmada fındık, zeytin ve pamuk yağlarının yağ asidi dağılımları, tokoferol ve toplam karoten içerikleri belirlenmiştir. Ayrıca yağlar 45, 60 ve 75°C'de hava akımına maruz bırakılarak 32 saat süresince hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuş ve yağlarda birincil oksidasyon ürünü olan peroksit değerlerinin oluşumu izlenerek, kinetik parametreleri (reaksiyon derecesi ve reaksiyonun hız sabiti) ile aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri hesaplanmıştır.

## MATERYAL ve METOT

### Materyal

Çalışmada kullanılan rafine fındık, rafine pamuk ve sızma zeytinyağları Van ilinde bulunan marketlerden üretim tarihinin başlangıcında olan taze örneklerden temin edilmiştir. Araştırmada bilimsel hassasiyeti

sağlayacak saflıkta ve nitelikte kimyasal maddeler ve çözücüler (Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır.

### Metot

#### Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi

Yağ asitleri gaz kromatografisi (GC) ile tanımlanmıştır. Yağ asidi metil esterleri IUPAC Method No 2.301'e göre hazırlanmıştır [10]. Yağ asidi metil esterlerinin belirlenmesinde alev iyonizasyon dedektörüne sahip Agilent 6890 model gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Kromatografik ayırım için DB-23 (30m x 0.25mm x 0.25 µm, Agilent Technologies, J&W Scientific, ABD) kolon kullanılmıştır. Enjeksiyon'da 1/20 split oranı uygulanırken, taşıyıcı gaz olarak He (2.0 mL/dakika), H<sub>2</sub> (45 mL/dakika) ve hava (450 mL/dakika) kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 250°C; kolon sıcaklığı, 120°C'de 5 dakika, 15°C/dakika hızla 250°C'ye ve 250°C'de 15 dakika; dedektör sıcaklığı 260°C olarak ayarlanmıştır.

#### Karoten ve Tokoferol Tayini

Yaklaşık 1 g örnek cam tüpe konulup, sabunlaştırma için 1.25 mL %60 KOH ve pyrogallol (3:10 etanol) eklenmiş ve 30 dakika 70°C'de su banyosunda tutulmuştur. Daha sonra içerik soğutulup 7 mL %5'lik NaCl ve 5 mL heksan ilave edilerek karanlıkta 30 dakika buz dolu kap içerisinde tutulmuştur. Süre sonunda üst faz ayrılmış alt faza tekrar heksan ilave edilerek işlem iki kez daha tekrarlanmıştır. Üst fazlardan toplanan heksan 65°C'de azot gazı akışı altında uzaklaştırılmıştır. Kalıntı diklorometan:metanol (1:1 v/v) ile çözülmüş ve Shimadzu marka LC-20 AD pompa, SIL-20A HT otosampler ve CTO-10AS VP kolon fırınından oluşan HPLC sistemine (Shimadzu, Kyoto, Japonya) enjekte edilmiştir.

Tokoferol analizleri için ekstraktan 20 µL alınıp HPLC sistemine enjekte edilmiştir. 3-µ C18 (15 cm x 4.6 mm, Spherisorb ODS2, Phase Separation, Clwyd, UK) kolon ve mobil faz olarak metanol-distile su (97:3, v/v) kullanılarak izokratik akışta (1.05 mL/dakika) ayırım gerçekleştirilmiştir. Kromatogramlar floresan dedektörde (Shimadzu, Kyoto, Japonya) 295 nm ekstinksiyon ve 330 nm emisyon ile elde edilmiştir [11].

Toplam karoten miktarının tespiti ise aynı ekstraktan 10 µL'sinin HPLC sistemine enjeksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Kromatografik ayırım için Spherisorb S5NH2 (25 cm x 4.6 mm ve 5-µ; Phase Separation, Clwyd, Birleşik Krallık) kolonu ve 1.5 mL/min akış hızında metanol/su (97:3) mobil fazı kullanılmıştır. Toplam karoten 445 nm dalga boyunda tek bir pik olarak diod array-dedektörü ile tespit edilmiş ve toplam karoten miktarı lutein eşdeğeri olarak hesaplanmıştır [12].

#### Yağların Oksidatif Tepkimelerinin Hızlandırılması

Çalışmada kullanılan fındık, pamuk ve zeytinyağları hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuştur. Bu amaçla içinden 1 mL/s hava akımı geçirilen yağlar 32 saat boyunca 45, 60 ve 75°C'deki su banyolarında tutulmuş

ve 2 saat aralıklarla örneklerin peroksit sayıları ölçülmüştür.

### Peroksit Sayısı Tayini

Beklenen peroksit sayısına göre yeterli miktarda tartılmış örnek üzerine 30 mL asetik asit-kloroform çözeltisinden (3:2) eklenerek örnekler çözündürülmüştür. Çözeltiye 0.5 mL doymuş potasyum iyodür çözeltisi eklenerek erlenen ağız sıkıca kapatılıp, 1 dakika süreyle çözelti karıştırılmıştır. Karanlıkta 10 dakika bekletildikten sonra 30 mL saf su ve 1 mL %1'lik nişasta çözeltisi eklenerek, 0.1 N veya 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyon gerçekleştirilip peroksit sayısı hesaplanmıştır [13].

### Peroksit Oluşumunun Kinetiği

Yağ ihtiva eden sistemlerde farklı iç ve dış etmenler, oksidasyonun oldukça karmaşık reaksiyonlar şeklinde gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bütün bu karmaşık reaksiyonlara rağmen, çok yüksek derecelerde sıcaklık uygulanmadığı durumlarda yağların oksidatif stabilitelerinin belirlenmesinde, genelde birincil oksidasyon ürünü olan peroksit sayısı testi kullanılmaktadır. Bu çalışmada 45, 60 ve 75°C'de 1mL/s hava akımı altında 32 saat süreyle hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulan fındık, zeytin ve pamuk yağlarında 2 saatlik zaman aralıklarında peroksit sayısı tespit edilmiştir. Her bir yağ çeşidinde belirlenen koşullardaki peroksit oluşum hızları, indüksiyon döneminin bitiminden sonraki verilerin değerlendirilmesi ile Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{dC}{dt} = k.C^n \quad (1)$$

Eşitlik 1'deki "C" oluşan bileşik konsantrasyonunu ve "t" birim zamanı ifade etmektedir. Eşitlik 1'i doğrusallaştırmak üzere eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınarak Eşitlik 2 türetilmiştir.

$$\ln\left(\frac{dC}{dt}\right) = \ln(k.C^n) \quad (2)$$

Eşitlik 2 düzenlenerek  $y = ax + b$  doğrusal denklemine benzer şekilde Eşitlik 3 elde edilmiştir.

$$\ln\left(\frac{dC}{dt}\right) = \ln k + n \ln C \quad (3)$$

Eşitlik 3'teki "n" değeri doğrusal grafiğin eğiminden ve "k" değeri ise doğrunun y-eksenini kestiği noktanın ters logaritması alınarak bulunmuştur. "n" değeri reaksiyon derecesini ifade etmektedir ve reaksiyon hızı ile konsantrasyon (C) arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Reaksiyona giren maddenin konsantrasyonundaki değişme hızına hız sabiti denir ve "k" harfi ile ifade edilir.

Her bir koşulda bekletilen yağ örneklerinde peroksitlerin oluşması için gerekli en düşük enerji miktarını

(aktivasyon enerjisi =  $E_a$ ) saptamak için *Arrhenius* eşitliğinden (Eşitlik 4) faydalanılmıştır.

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4)$$

*Arrhenius* eşitliğinin doğrusallaştırılması için yine eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alındığında eşitlik 5 elde edilir.

$$\ln k = \ln A + \left(-E_a / RT\right) \quad (5)$$

T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Buna göre 1/T'ye karşı  $\ln k$  grafiğe geçirilerek yağ örneklerinde peroksit oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi değeri hesaplanmıştır.  $y = ax + b$  doğrusal denklemine benzer şekilde elde edilen grafiğin eğimini ( $-E_a/R$ ); doğrunun y eksenini kestiği nokta ise  $\ln(A)$ 'yı vermektedir ( $A$ =frekans faktörü). R değeri 8.314 J/mol.K olarak alınmıştır [14].

### BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan bitkisel yağlara ait yağ asidi dağılımları ve yağların tokoferol ve toplam karoten içerikleri Tablo 1'de verilmektedir. Zeytinyağı, yüksek oleik asit (C18:1) içeriğiyle bilinmesine karşın, fındık yağının zeytinyağına göre yaklaşık %10 düzeyinde daha yüksek oleik asit içerdiği tespit edilmiştir. Pamuk yağı ise diğer yağlara oranla yüksek oranda palmitik asit (C16:0) ve linoleik asit (C18:2) içeriği ile dikkat çekmektedir. Bir yağın besinsel değerini belirlemede Doymuş yağ asitleri/Doymamış yağ asitleri oranı (DOY/DOYM) en sık kullanılan parametrelerden biridir. DOY/DOYM oranı düşük olan yağların yağ asidi içeriği açısından sağlık üzerine daha faydalı olduğu bildirilmektedir [15]. Çalışmada kullanılan fındık yağının düşük palmitik asit, yüksek oleik ve linoleik asit içeriği ile diğer yağlardan daha düşük DOY/DOYM oranına sahip olduğu ve bu açıdan fındık yağının pamuk ve zeytinyağından daha üstün niteliklere sahip olduğu ifade edilebilir. Bu çalışmada zeytin yağının yağ asidi dağılımı için elde edilen veriler Gunstone [16], tarafından bildirilen zeytin yağlarının yağ asidi dağılımları ile uyumlu iken, fındık yağı için bu çalışmada tespit edilen oleik ve linoleik asit oranları Gunstone'un [16] fındık yağı için bildirdiği oleik asit değerinden (%76.4) yüksek ve linoleik asit değerinden (%16.3) düşük bulunmuştur. Çalışmada belirlenen pamuk yağının yağ asidi dağılımı ise Kamal-Eldin ve Andersson'un [17] bildirdiği değerler ile uyumludur. Çalışmada kullanılan fındık, pamuk ve zeytin yağının  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - tokoferol içerikleri ise sırasıyla, 89.85 ve 11.29 mg/kg, 159.47 ve 73.23 mg/kg ve 35.6 ve 2.33 mg/kg olarak bulunmuştur. Kornsteiner ve ark. [18], fındık yağının  $\alpha$ -  $\beta$ - ve  $\gamma$ - tokoferol içeriklerinin sırasıyla, 157-421, 43-94 ve 1-3 mg/kg yağ arasında değiştiğini saptamışlardır. Gunstone [16] ham zeytin yağının  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - tokoferol içeriğinin sırasıyla, 93 ve 7.0 mg/kg yağ olduğunu belirtmiştir. Ranalli ve ark. [19] farklı yöntemlerle elde edilen natürel zeytinyağlarının  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - tokoferol içeriklerini sırasıyla, 74.5-125.2 mg/kg yağ ve 0.1-0.3 mg/kg yağ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Gunstone [16] ham pamuk yağının  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve  $\delta$ -

tokoferol içeriklerini sırasıyla 573, 40, 317 ve 10 mg/kg olarak bildirmiştir. Çalışmada fındık yağı için elde edilen tokoferol sonuçları literatürde verilen değerlerden yüksek iken zeytin ve pamuk yağı için tespit edilen değerler literatürde bildirilen değerlerden düşük bulunmuştur. Çalışmada kullanılan yağların toplam karoten içeriklerinin ise düşük ve birbirine yakın olduğu saptanmıştır. Kornsteiner ve ark. [18], fındık yağında  $\beta$ -

karoten saptanamadığını belirtirken, Ranalli ve ark. [19], natürel zeytinyağının  $\beta$ -karoten içeriğinin 0.65-1.29 mg/kg yağ arasında olduğunu bildirmişlerdir. Yağların yağ asidi ve antioksidan bileşimi toprak, iklim, çeşit, uygulanan tarım teknikleri ve işleme koşullarına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [20].

Tablo 1. Yağların yağ asidi, tokoferol ve karoten içerikleri

Bileşim	Fındık Yağı	Zeytinyağı	Pamuk Yağı
<b>Yağ Asitleri (%)</b>			
C14:0 (miristik asit)	-	-	0.70
C16:0 (palmitik asit)	4.79	12.2	21.21
C16:1 (palmitoleik asit)	-	0.8	0.50
C18:0 (stearik asit)	2.35	3.3	2.40
C18:1 (oleik asit)	82.14	73.5	18.71
C18:2 (linoleik asit)	10.71	9.9	56.22
DOY/DOYM	0.08	0.18	0.32
<b>Tokoferol (mg/kg)</b>			
$\alpha$ -tokoferol	89.85	35.6	159.47
$\gamma$ -tokoferol	11.29	2.33	73.23
Toplam Tokoferol	101.14	37.93	232.7
<b>Toplam Karoten (mg/kg)</b>			
	0.32	0.30	0.34

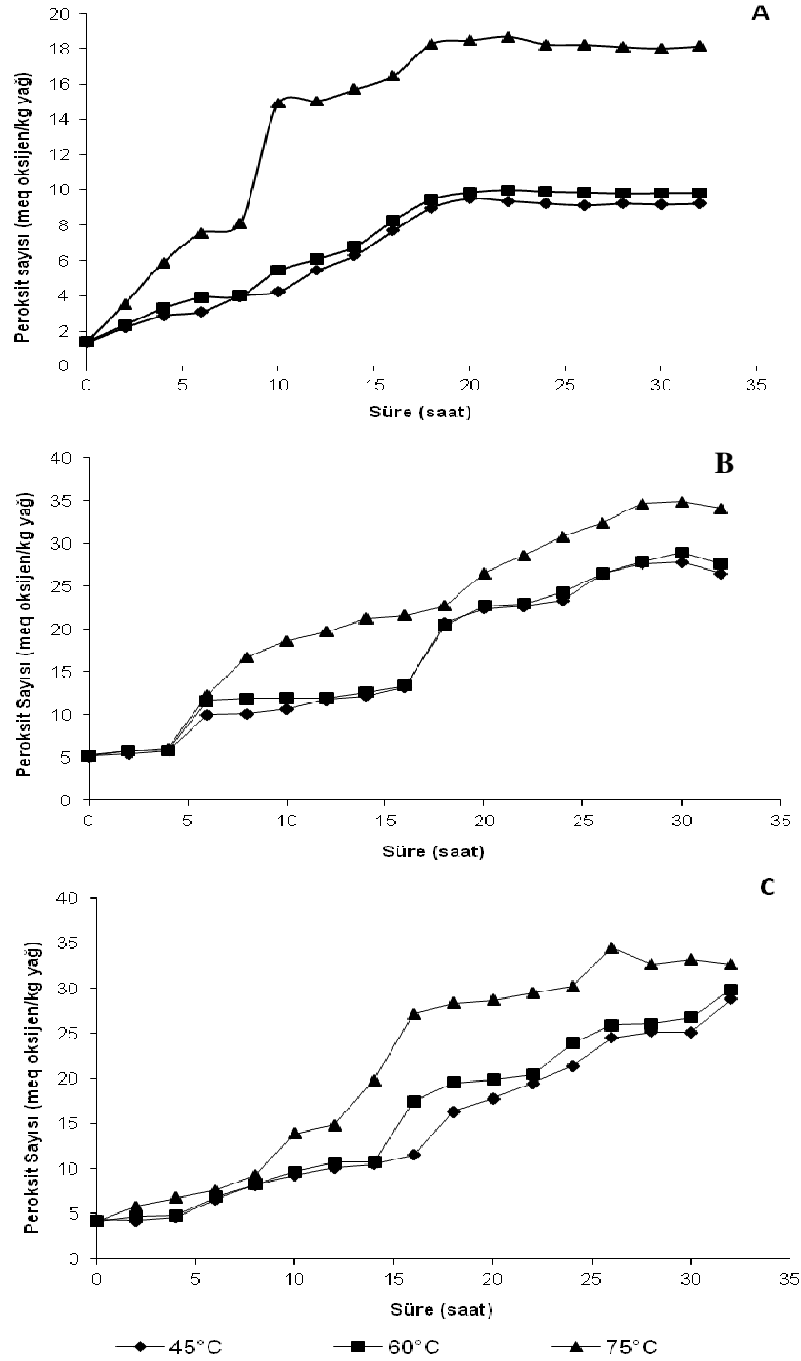
### Peroksit Sayısı

Hidroperoksitler oksidasyonun birincil ürünleri olup peroksit sayısı bunların derişimi hakkında bilgi vermektedir. Hidroperoksitler, yağ oksidasyonunun geçiş ara bileşenleridir ve bunların parçalanması, yağ oksidasyonunun dallanma reaksiyonlarının başlamasını ve hızlanmasını tetikleyen serbest radikallerin oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle peroksit sayısı, özellikle depolanan yağlarda en önemli kalite kriterleri arasında yer almaktadır [21]. Fındık yağı örneklerinin peroksit içerikleri 20. saate kadar düzenli bir artış gösterirken, zeytinyağı örnekleri 30. saate kadar belirgin bir artış, bu saatten sonra düşüş göstermişlerdir (Şekil 1). Pamuk yağında ise 32 saat boyunca peroksit değeri sürekli bir artış eğilimindedir. Çalışma süresince zeytin ve pamuk yağlarında maksimum peroksit değerleri yaklaşık 35 meq O<sub>2</sub>/kg yağ düzeyine ulaşmıştır. Fındık yağında ise ulaşılan maksimum peroksit sayısı 18.67 meq O<sub>2</sub> /kg yağ olmasına karşılık başlangıç değerine göre en yüksek artış bu yağda (75°C'de 12.9 kat) görülmüştür. 45 ve 60°C'de tutulan fındık, zeytin ve pamuk yağlarının peroksit sayıları yakın bir düzeyde seyrederken, 75°C'de tutulan örneklerin peroksit sayıları daha yüksek bulunmuştur.

### Peroksit Oluşumunun Kinetik Değerlendirilmesi

Belirlenen oksidasyon koşullarına maruz bırakılan yağlarının peroksit sayılarının doğrudan değerlendirilmesi bu yağların oksidatif stabilite ile ilgili yeterli bilgi vermemektedir. Peroksit sayıları dikkate alındığında en düşük değer fındık yağında görülmesine karşın (Şekil 1) en yüksek peroksit oluşum hızının fındık yağında olduğu saptanmıştır. 75°C'de tutulan fındık, zeytin ve pamuk yağı örneklerinin 32 saatlik hızlandırılmış oksidasyonu sonunda peroksit sayıları sırasıyla, 12.9, 6.5 ve 7.8 kat artış göstermiştir. Reaksiyon oluşum

hızının doğru yorumlanması için verilerin kinetik değerlendirmeye tabii tutulması gerekmektedir. Çalışmada kullanılan yağların oksidatif stabilite kinetik reaksiyon kinetiği açısından irdelemek üzere kinetik parametreler hesaplanmıştır (Tablo 2). Çalışmada kullanılan bitkisel yağlarda peroksit oluşum reaksiyonu 45°C'de birinci dereceye yakinen sıcaklık arttıkça reaksiyonun sıfırncı dereceden reaksiyon basamağına yaklaştığı belirlenmiştir. Benzer durum farklı sıcaklıklarda 21 gün süreyle hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulan pamuk, palm ve soya yağlarında birincil (peroksit sayısı) ve ikincil (anisidin sayısı) oksidasyon ürünlerinin oluşum kinetiği hesaplamalarında da tespit edilmiştir [9]. Bu durum, sıcaklık artışıyla reaksiyon hızı üzerinde reaksiyona giren maddelerin derişiminden çok reaksiyon hız sabitinin etkili olmaya başladığını göstermektedir ve reaksiyon hız sabiti de doğrudan sıcaklıktan etkilenmektedir. Labuza ve Bergquist [22] peroksit radikali ve hidroperoksitlerin oluşumu için oksijenin serbest radikal ile bağlanması aşamasında oksijen tüketiminin sıfırncı dereceden bir reaksiyon olduğunu bildirmiştir. Tüm yağların reaksiyon hız sabitleri sıcaklık arttıkça artmıştır (Tablo 2). 45-60°C'ler arasında reaksiyon hız sabitlerinde az bir artış yaşanırken, 60-75°C'ler arasındaki artışın daha fazla olduğu saptanmıştır. Çalışmada ayrıca Arrhenius eşitliği yardımıyla yağlarda peroksit oluşumu için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi reaksiyonun gerçekleşmesi için moleküllerin sahip olması gereken minimum enerji seviyesini göstermektedir ve bu değer reaksiyon mekanizması değişmediği sürece sabittir [23]. Sistemde antioksidan varlığı, çeşidi ve miktarı, oksijenin kısmi basıncı, yağ asitlerinin doymamışlık düzeyi ve diğer birçok faktör reaksiyon mekanizmasını ve dolayısıyla aktivasyon enerjisini etkilemektedir. Yağ oksidasyon ürünü için artan aktivasyon enerjisi düzeyi yağlarda oksidasyona karşı direnç artışını göstermektedir [24, 25].



Şekil 1. Yağlarda peroksit sayısı değişimi (A-Fındık yağı, B-Zeytin yağı, C-Pamuk yağı)

Bu çalışmada peroksit oluşumu için fındık, zeytin ve pamuk yağlarında aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla, 83.02, 80.85 ve 105.90 kJ/mol olarak hesaplanırken, frekans faktörleri sırasıyla,  $3.98 \times 10^{12}$ ,  $2.52 \times 10^{12}$  ve  $2.91 \times 10^{16} \text{ h}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Yağ örnekleri için hesaplanan frekans faktörü değerleri, hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile benzer değişim göstermiştir. Peroksit oluşumuna karşı dayanıklı olma durumuna göre örnekler arasında en dayanıklı olan pamuk yağı, en az dayanıklı olanın ise zeytinyağı olduğu gözlenmiştir. Yağların aktivasyon enerjileri

arasındaki farklılık, yağların içerdiği doymuş yağ asitleri oranı ve antioksidan bileşimindeki değişim ile önemli bir paralellik göstermektedir. Yağ asitlerinde doymamışlığın fazlalığı yağ oksidasyonunda aktivasyon enerjisini düşürdüğü, doymuşluk oranının ise yükselttiği bilinmektedir [24]. Pamuk yağının diğer yağlara oranla daha yüksek çoklu doymamış yağ asidi ve daha düşük oleik asit içermesine karşın yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması pamuk yağının, fındık yağından 2 ve zeytinyağından ise 6 kat daha fazla tokoferol içermesi ve aynı zamanda fındık yağından 4 ve zeytinyağından

yaklaşık 2 kat daha yüksek düzeyde palmitik asit içeriğine sahip olması ile açıklanabilir. Genel olarak yağ oksidasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi değerlerinin 63 ile 89 kJ/mol arasında değiştiği bildirilmiştir [24]. Bu çalışmada fındık ve zeytinyağları için tespit edilen aktivasyon enerjisi değerleri belirtilen aralıkta

bulunurken, pamuk yağında hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri bildirilen değer aralığından daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, pamuk yağının yüksek doymuş yağ asidi ve antioksidan içeriğinden kaynaklanabilir.

Tablo 2. Yağlarda peroksit oluşumuna ait hız sabitleri ( $k$ ), reaksiyon dereceleri ( $n$ ) ve aktivasyon enerjileri ( $E_a$ )

Yağ Çeşidi	$k$			$n$			$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (h <sup>-1</sup> )
	45°C	60°C	75°C	45°C	60°C	75°C		
Fındık	0.12	0.22	1.80	0.81	0.41	0.31	83.02	3.98x10 <sup>12</sup>
Zeytin	0.19	0.25	2.70	0.57	0.44	0.32	80.85	2.52x10 <sup>12</sup>
Pamuk	0.13	0.56	4.18	0.74	0.21	0.40	105.90	2.91x10 <sup>16</sup>

## SONUÇ

Oksidasyon yağların en önemli bozulma reaksiyonları olup, hidroperoksitler bu oksidasyonun birincil ürünleridir. Yağların peroksit sayısı üzerine birçok faktör etki etmesine karşın, doymamış yağ asitlerinin miktarı ve doymamışlık düzeyleri ile antioksidanların niteliği ve niceliği en önemli etmenlerdir. Çalışmada pamuk yağında peroksitlerin oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisinin zeytin ve fındık yağlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum pamuk yağının diğer iki yağ çeşidine oranla daha yüksek tokoferol ve palmitik asit içeriğine sahip olması ile ilişkilendirilmiştir. Sonuçlar, peroksit oluşumuna karşı pamuk yağının fındık ve zeytinyağından daha dirençli olduğunu göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Quiles, J.L., Ramirez-Tortosa, M.C., Gomez, J.A., Huertas, J.R., Mataix, J., 2002. Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying. *Food Chemistry* 76(4): 461-468.
- [2] Tan, C.P., Che Man, Y.B., Selamat, J., Yusoff, M.S.A., 2002. Comparative study of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index method. *Food Chemistry* 76: 385-389.
- [3] Andrikopoulos, N.K., Kalogeropoulos, N., Falirea, A., Barbagianni, M.N., 2002. Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science and Technology* 37(2): 177-190.
- [4] Kayahan, M., 2003. Yağ Kimyası. 1. Basım, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 220 s.
- [5] Shahidi, F., Wanasundara, U.N., 2002. Methods For Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils. In *Food Lipids-Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Edited by C.C. Akoh and D.B. Min, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker Inc., New York, USA, pp. 465-487.
- [6] Mao, J., Zhang, H., Luo, J., Li, L., Zhao, R., Zhang, R., Liu, G., 2006. New method for HPLC separation and fluorescence detection of malonaldehyde in normal human plasma. *Journal of Chromatography B* 832: 103-108.
- [7] Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., Sarabi, M., 2008. Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology* 110: 587-592.
- [8] Gomez-Alonso, S., Mancebo-Campos, V., Salvador, M.D., Fregapane, G., 2004. Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25-75°C). *European Journal of Lipid Science and Technology* 106: 369-375.
- [9] Basturk, A., Javidipour, I., Boyaci, I.H., 2007. Oxidative stability of natural and chemically interesterified cottonseed, palm and soybean oils. *Journal of Food Lipids* 14: 170-188.
- [10] IUPAC, 1991. Preparation of the fatty acid methyl esters (method no. 2.301). In *Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7<sup>th</sup> ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, Great Britain.
- [11] Surai, P.F., Noble, R.C., Speake, B.K., 1996. Tissue-specific differences in antioxidant distribution and susceptibility to lipid peroxidation during development of the chick embryo. *Biochimica et Biophysica Acta* 1304(1): 1-10.
- [12] Karadas, F., Wood, N.A.R., Surai, P.F., Sparks, N.H.C., 2005. Tissue-specific distribution of carotenoids and vitamin E in tissues of newly hatched chicks from various avian species. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* 140(4): 506-511.
- [13] AOAC, 1990. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA.
- [14] Fogler, H.S., 2005. Elements of Chemical Reaction Engineering. 4th ed., Pearson Education Inc., Massachusettes, USA.
- [15] Tsanev, R., Russeva, A., Rizov, T., Dontcheva, I., 1998. Content of trans fatty acids in edible margarines. *Journal of American Oil Chemists' Society* 75: 143-145.
- [16] Gunstone, F.D., 1995. Chemical Properties. In *Lipid Handbook*, Edited by F.D. Gunstone, J.L. Harwood, F.B. Padley, Chapman & Hall, London, United Kingdom, pp. 561-604.
- [17] Kamal-Eldin, A., Anderson, R., 1997. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of American Oil Chemists' Society* 74(4): 375-380.
- [18] Kornsteiner, M., Wagner, K.H., Elmadfa, I., 2006. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut

- types. *Food Chemistry* 98: 381-387.
- [19] Ranalli, A., Paolo, C., Iannucci, E., Contento, S., 2001. Lipochromes, vitamins, aromas and other components of virgin olive oil are affected by processing technology. *Food Chemistry* 73: 445-451.
- [20] Özrenk, K., Javidipour, I., Yarilgac, T., Balta, F., Gündođdu, M., 2012. Fatty acids, tocopherols, selenium and total carotene of pistachios (*P. vera* L.) from Diyarbakır (Southeastern Turkey) and walnuts (*J. regia* L.) from Erzincan (Eastern Turkey). *Food Science and Technology International* 18(1): 55-62.
- [21] Hamilton, R.J., Kalu, C., Prisk, E., Padley, F.B., Pierce, H., 1997. Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry* 60: 193-199.
- [22] Labuza, T.P., Bergquist, S., 1983. Lipid oxidation of potato chips stored under a fluctuating sine wave temperature. *Journal of Food Science* 48: 712-721.
- [23] Özkan, M., Cemerođlu, B., Toklucu, A.K., 2010. Gıda Mühendisliğinde Reaksiyon Kinetiği. Gıda Teknolojisi Derneđi Yayınları (No:42), Bizim Gurup Basımevi, Ankara, Türkiye, 174s.
- [24] Adhvaryu, A., Erhan, S.Z., Liu, Z.S., Perez, J.M., 2000. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta* 364: 87-97.
- [25] Piedrahita, A.M., Peñaloza, J., Cogollo, A., Rojano, B.A., 2015. Kinetic study of the oxidative degradation of choibá oil (*Dipteryx oleifera* Benth.) with addition of rosemary extract (*Rosmarinus officinalis* L.). *Food and Nutrition Sciences* 6: 466-479.
- 
-