

**T.C.  
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
2019-YL-098**

**ASPIR YAĞININ KIZARTMA STABİLİTESİNİN  
RAFİNE PİRİNA YAĞI İLAVESİ İLE  
GELİŞTİRİLMESİ**

**Ezgi GENÇ**

**Tez Danışmanı:  
Doç. Dr. Aşlı YORULMAZ**

**AYDIN**



**T.C.**  
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Ezgi GENÇ tarafından hazırlanan “Aspir Yağının Kızartma Performansının Belirlenmesi” başlıklı tez, 20.08.2019 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Doç. Dr. Mustafa KIRALAN	Balıkesir Üniversitesi	
Üye :	Doç. Dr. Aslı YORULMAZ	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Fatih Mehmet YILMAZ	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....Sayılı kararıyla .....(tarih) tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Gönül AYDIN  
Enstitü Müdürü



**T.C.**  
**AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

20/08/2019

İmza

Ezgi GENÇ



## ÖZET

### ASPIR YAĞININ KIZARTMA STABİLİTESİNİN RAFİNE PİRİNA YAĞI İLAVESİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

Ezgi GENÇ

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aslı YORULMAZ

2019, 78 sayfa

Bu çalışmanın amacı aspir yağını oleik asitçe zengin rafine pirina yağı ile karıştırarak kızartma performansını arttırmaktır. Bu amaçla rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımları (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) ile tekrarlı kızartma (180 °C, günde 8 saat boyunca, 3 gün) işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızartma yağı örnekleri serbest yağ asitliği, peroksit değeri, 232 ve 270 nm’de özgül soğurma değerleri, toplam polar madde miktarı, yağ asidi bileşimi, iyot sayısı, *p*-anisidin değeri, fotometrik renk indeksi ve tokoferol içeriği ile birlikte 3-MCPD ve glisidil esterleri yönünden analiz edilmiştir. Sonuçlar serbest yağ asitliği,  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerleri, toplam polar madde miktarı ve *p*-anisidin değerinin tüm yağ karışımlarında kızartma süresi ile arttığını; iyot sayısı ve  $\alpha$ -tokoferol içeriğinin azaldığını göstermiştir. Kızartma süresiyle aspir ve 80:20 aspir-pirina yağı karışımının fotometrik renk indeksinde artış tespit edilmiştir. Kızartma işlemi ile aspir yağı ve karışım yağlarında oleik asit, stearik asit ve palmitik asit miktarı artarken linoleik asit miktarı azalmıştır. Buna ek olarak 3-MCPD ester miktarının tekrarlı kızartma işlemi sonunda tüm yağ karışımları için azaldığı görülmüştür. Rafine aspir yağının 3-MCPD ve glisidil esterleri miktarı, rafine pirina yağına kıyasla daha düşük olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Aspir yağı, derin yağda kızartma, pirina yağı, stabilite, yağ asidi bileşimi





## ABSTRACT

### IMPROVEMENT OF FRYING STABILITY OF SAFFLOWER OIL BY BLENDING WITH REFINED OLIVE POMACE OIL

Ezgi GENÇ

M.Sc. Thesis, Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aslı YORULMAZ

2019, 78 pages

The aim of this study was to increase the frying stability of safflower oil by blending it with oleic acid rich refined olive pomace oil. For this purpose, repeated frying operations (180 °C 8 hours per day, 3 days) were carried out with refined safflower oil and refined olive pomace oil blends (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v). The frying oil samples were analyzed for their free fatty acids, peroxide value, specific extinctions at 232 and 270 nm, total polar compounds, fatty acid composition, iodine value, *p*-anisidine value, photometric color index and tocopherol composition as well as 3-MCPD and glycidyl esters. The results showed that free fatty acid content,  $K_{232}$  and  $K_{270}$  values, total polar compounds and *p*-anisidine values increased; iodine value and  $\alpha$ -tocopherol contents decreased for all oil blends with frying time. The increase in photometric color index of safflower oil and 80:20 safflower-oil pomace oils was detected with frying time. While the amount of oleic acid, stearic acid, and palmitic acid increased, the amount linolenic acid decreased with frying time for safflower oil and oil blends. Additionally, the amount of 3-MCPD esters was observed to decrease for all oil blends at the end of the repeated frying process. The amount of 3-MCPD and glycidyl esters of refined safflower oil was found lower than refined olive pomace oil.

**Key Words:** Deep fat frying, fatty acid composition, olive pomace oil, safflower oil, stability



## ÖNSÖZ

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi'ne lisans öğrencisi olarak başladığım ilk günden yüksek lisans eğitimimin son anına kadar bilgi ve tecrübesi ile beni yetiştiren, tez sürecim boyunca gerek ilimi gerekse sabır ve hoşgörüsüyle beni destekleyen ve cesaretlendiren, insani ve ahlaki değerleri ile kendime örnek edindiğim değerli danışmanım Doç. Dr. Aslı YORULMAZ'a (Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında karşılaştığım zorlukları aşarken gösterdiği destek ve güler yüz için Arş. Gör. Aslı YILDIRIM'a, bilgi ve tecrübelerini esirgemediği için Dr. Öğr. Üyesi Fatih Mehmet YILMAZ'a ve Arş. Gör. Aslı ZUNGUR BASTIOĞLU'na (Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü) minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında kullandığım pirina yağının temini sırasındaki yardımları için Öğr. Gör. Mücahit KIVRAK'a (Balıkesir Üniversitesi Edremit Meslek Yüksekokulu Zeytin Endüstrisi Programı), çalışmada kullanılan pirina yağını temin eden Orpir San. ve Tic. A.Ş.'ye ve aspir yağının temini sağlayan Reka Bitkisel Yağlar San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yanımda olan ve beni motive eden Şeyma Nur AKKAYA'ya ve eğitim hayatımın en büyük payına sahip kıymetli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından MF-18014 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Ezgi GENÇ



# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xxi
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	3
2.1. Kızartma İşlemi .....	3
2.2. Kızartma Sırasında Yağda Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar .....	5
2.2.1. Yağın Hidrolizi.....	5
2.2.2. Yağın Oksidasyonu .....	6
2.2.3. Yağın Polimerizasyonu .....	7
2.3. Oleik Asitin Kızartma Yağlarının Stabilitesi Üzerine Etkisi .....	8
2.4. Aspir Bitkisi ve Aspir Yağı.....	12
2.5. Pirina ve Pirina Yağı .....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	17
3.1. Materyal .....	17
3.2. Kızartma İşleminin Gerçekleştirilmesi.....	17
3.3. Analizler .....	18

3.3.1. Serbest Yağ Asitliği.....	18
3.3.2. Peroksit Değeri.....	18
3.3.3. Ultraviyole Işığında Özgül Soğurma ( $K_{232}$ ve $K_{270}$ ) Değerleri.....	18
3.3.4. <i>p</i> -anisidin Değeri .....	19
3.3.5. Toplam Polar Madde Miktarı .....	19
3.3.6. Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi.....	20
3.3.7. İyot Sayısı.....	20
3.3.8. Fotometrik Renk İndeksi .....	21
3.3.9. Tokoferol Bileşiminin Belirlenmesi .....	21
3.3.10. 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Miktarlarının Belirlenmesi .....	23
3.3.11. İstatistiki Değerlendirme .....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Kızartma İşleminin Serbest Yağ Asitliği Üzerine Etkisi.....	28
4.2. Kızartma İşleminin Peroksit Değeri Üzerine Etkisi .....	31
4.3. Kızartma İşleminin Ultraviyole Işığında Özgül Soğurma Değerleri Üzerine Etkisi.....	34
4.4. Kızartma İşleminin <i>p</i> -anisidin Değeri Üzerine Etkisi .....	38
4.5. Kızartma İşleminin Toplam Polar Madde Miktarı Üzerine Etkisi .....	40
4.6. Kızartma İşleminin Yağ Asidi Bileşimi Üzerine Etkisi .....	43
4.7. Kızartma İşleminin İyot Sayısı Üzerine Etkisi.....	48
4.8. Kızartma İşleminin Fotometrik Renk İndeksi Üzerine Etkisi .....	50

4.9. Kızartma İşleminin $\alpha$ -Tokoferol Üzerine Etkisi.....	52
4.10. Kızartma İşleminin 3-MCPD ve Glisidil Esterleri Üzerine Etkisi .....	55
5. SONUÇ .....	60
KAYNAKÇA.....	63
ÖZGEÇMİŞ .....	77





## KISALTMALAR DİZİNİ

3-MCPD	: 3-Monokloropropan-1,2-diol
AOCS	: Amerikan Yağ Kimyagerleri Derneği
GC	: Gaz Kromatografisi
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hidroliz reaksiyonu.....	6
Şekil 1.2. Oksidasyon mekanizması.....	7
Şekil 3.1. $\alpha$ - tokoferol kalibrasyon grafiği .....	22
Şekil 3.2. Tokoferol standartlarına ait HPLC kromatogramı .....	23
Şekil 3.3. İç standart (3-MCPD-d5) ve 3-MCPD'ye ait GC-MS örnek kromatogram .....	25
Şekil 3.4. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin kalibrasyon grafiği .....	26
Şekil 4.1. Serbest yağ asitliğinin kızartma işlemi süresince değişimi.....	30
Şekil 4.2. Peroksit değerinin kızartma işlemi süresince değişimi .....	33
Şekil 4.3. $K_{232}$ değerinin kızartma işlemi süresince değişimi.....	35
Şekil 4.4. $K_{270}$ değerinin kızartma işlemi süresince değişimi.....	37
Şekil 4.5. <i>p</i> -anisidin değerinin kızartma işlemi süresince değişimi .....	39
Şekil 4.6. Toplam polar madde miktarının kızartma işlemi süresince değişimi.....	42
Şekil 4.7. Linoleik asitin palmitik asite oranının kızartma işlemi süresince değişimi .....	47
Şekil 4.8. İyot sayısının kızartma işlemi süresince değişimi.....	49
Şekil 4.9. Fotometrik renk indeksinin kızartma işlemi süresince değişimi.....	51
Şekil 4.10. Kızartma işleminin tokoferol bileşimi üzerine etkisi .....	54
Şekil 4.11 Rafine aspir ve pirina yağlarının $\alpha$ - tokoferol HPLC kromatogramı .....	54
Şekil 4.12 Kızartma işleminin 3-MCPD ester içeriğine etkisi .....	57
Şekil 4.13 Kızartma işleminin glisidil ester içeriğine etkisi.....	59



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kızartma işlemiyle yağda meydana gelen değişiklikler.....	4
Çizelge 2.2. Türkiye’de yıllara göre aspir ekim alanı, üretim miktarı ve verimi .....	12
Çizelge 2.3. Farklı aspir çeşitlerinden elde edilen yağların fiziko-kimyasal özellikleri.....	14
Çizelge 4.1. Yağ asidi bileşiminin kızartma işlemi süresince değişimi .....	46



## 1. GİRİŞ

Derin yağda kızartma işlemi, gıda yüzeyinin yağ tarafından tümüyle sarıldığı, 150-200 °C’de gerçekleşen bir dehidrasyon ve pişirme işlemidir. Bu işlem basit, hızlı, düşük maliyetli olması ve sonuçta elde edilen ürünün tüketici tarafından yüksek beğeni görmesi ile hem endüstriyel olarak hem de mutfaklarda sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir.

Kızartma işleminde başlıca sorun, kızartma yağının yüksek sıcaklıklarda çabuk bozulmasıdır. Yağda oluşan fiziksel ve kimyasal değişiklikler son ürünün kalitesini olumsuz etkilemektedir. Kızartma yağının, düşük oranda çoklu doymamış yağ asidi, yüksek oranda tekli doymamış yağ asidi ve orta düzeyde doymuş yağ asidi bileşimine sahip olması yağda stabiliteyi arttırmaktadır. Kızartma yağının stabilitesi, yağın bir kısmının kızartılmış ürün tarafından emilmesi sebebiyle de önemlidir (Zribi vd., 2016).

Kızartma yağında oluşan en yaygın kimyasal reaksiyonlar hidroliz, oksidasyon ve polimerizasyondur. Kimyasal reaksiyonlar sonucunda yağda uçucu ve uçucu olmayan bileşikler oluşmaktadır. Oluşan bileşikler yağın ve kızartılmış ürünün kalitesini ve depolama sırasındaki lezzet stabilitesini etkilemektedir. Derin yağda kızartma işlemi, yağın doymamış yağ asidi miktarını azaltırken; viskozite, yoğunluk, özgül ısı, serbest asitlik, polar madde ve polimerik bileşik miktarını arttırmaktadır. Aynı zamanda yağda renk değişimine sebep olarak tüketici talebini düşürmektedir (Choe ve Min., 2007). Kızartmada kullanılacak yağın, yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalması sırasında termal oksidasyona mümkün olduğunca dirençli olması gerekmektedir. Bitkisel yağlar, depolanırken ve işlenirken yeterli oksidatif stabiliteye sahip olmayabilirler. Kızartma yağlarında tat, stabilite ve besinsel değerler bakımından tüketici taleplerine uygun olarak ayarlanabilmesi sebebiyle bitkisel yağlara alternatif olan yağ karışımlarına ilgi giderek artmaktadır (Hammouda vd., 2018).

Yağda çoklu doymamış yağ asitlerinin varlığı yüksek sıcaklık gerektiren kızartma işlemi sonucu oksidasyona neden olmaktadır. Aspir yağı gibi çoklu doymamış yağ asidi içeriği yüksek yağlar, yüksek sıcaklıklarda oksidasyona eğilimli olmaları sebebiyle derin yağda kızartma işlemi için pek uygun değildirler (Fuller vd., 1971).

Pirina, zeytinyağı üretim prosesinde ortaya çıkan bir yan ürün olup kabuk, çekirdek parçaları ve bir miktar yağdan oluşmaktadır. Pirina yağı, pirinadan çözücü ekstraksiyonu ile elde edilmektedir. Pirina yağı, zeytinyağına benzer şekilde yüksek oleik asit içeriğine sahiptir. Oleik asit içeriği yüksek yağlar, çoklu doymamış yağ asidi içeren yağlara göre kızartma sırasında oluşan oksidatif bozulmalara daha fazla direnç göstermekte, bozulmayı yavaşlatmaktadır. Yüksek oleik, düşük linoleik ve linolenik asit içeren yağların derin yağda kızartma işlemleri sırasında bozulmaya karşı diğer yağlardan daha stabil olduğu belirtilmektedir (Yaşdağ ve Tekin, 2017). Rafine pirina yağı, genellikle 200 °C'den yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun olmasıyla kızartma işleminde kullanımı uygun bir yağdır (Özdikicierler vd., 2016).

Günümüzde kızartma sırasında oluşacak reaksiyonları en aza indirmek için çeşitli kızartma yağı formülasyonları geliştirilmektedir. Kızartmalarda genel olarak stabilitesi ve dumanlanma noktası yüksek yağlar tercih edilmektedir. Tüketim için yağ çeşitliliği çok olsa da kızartma stabilitesi yüksek olan yağlar oldukça kısıtlıdır. Bu yüzden stabilitesi düşük yağlar, onlara kıyasla stabilitesi yüksek, oleik asit yönünden zengin yağlarla farklı oranlarda karıştırılarak modifiye edilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında aspir yağının oleik asitçe zengin rafine pirina yağı ile karıştırılarak kızartma performansının artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca literatürde kızartma performansına dair kısıtlı bilgi olan aspir yağının, bu tez kapsamında kızartma stabilitesi analiz edilmiştir. Bu amaçla serbest yağ asitliği, peroksit değeri, ultraviole ışığında özgül soğurma değerleri ( $K_{232}$ ,  $K_{270}$ ), toplam polar madde miktarı, yağ asidi bileşimi, iyot sayısı, *p*-anisidin değeri, fotometrik renk indeksi ve  $\alpha$ - tokoferol bileşimi analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kızartma işlemi sırasında aspir yağı ve karışımlarındaki 3-MCPD ve glisidil esterlerinin varlığı bu tez çalışması kapsamında ilk kez belirlenmiştir.



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Kızartma İşlemi

Kızartma işlemi, gıdanın yüksek sıcaklıktaki (150-200 °C) yağ içerisine daldırılması veya ısıtılan yüzey ile gıda arasına ince bir yağ tabakası eklenmesi sonucunda yağ, gıda ve ortamdaki hava arasında gerçekleşen bir ısı ve kütle transferidir (Farkas vd., 1995; Devseren vd., 2016).

Kızartma işlemi, derin yağda kızartma ve sığ (temaslı) kızartma olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Sığ kızartma işleminde pişirilecek gıda ince bir yağ tabakası ile ısıtıcı yüzey üzerinde kızartılır. Gıdanın tek bir yüzeyi yağ ile temas eder ve dolayısıyla homojen bir kızartma işlemi gerçekleşmez (Yılmaz, 2009; Devseren vd., 2016).

Derin yağda kızartma, kızartma sonrası elde edilen ürünün istenen lezzet, renk ve gevrek dokuya sahip olmasıyla sığ kızartmaya göre daha çok tercih edilen bir yöntemdir (Devseren vd., 2016). Derin yağda kızartma işleminde gıda yüzeyi yağ tarafından tümüyle sarıldığı için gıdanın her noktasında ısı transferi eşit olup, kızartma işlemi homojen olarak gerçekleşir (Yılmaz, 2009; Devseren vd., 2016). Gıda derin yağa daldırıldığında, yağ iyi bir ısı transfer ortamı oluşturarak gıdanın hızlı bir şekilde pişmesini sağlamaktadır (Alvis vd., 2009; Zhang vd., 2012).

Gıdadaki suyun yağa geçmesi sonucu ortamda oksijenin varlığı ve yağın yüksek sıcaklıklara sürekli olarak maruz bırakılması ile yağda termal oksidasyon, polimerizasyon ve hidroliz reaksiyonları gerçekleşmektedir. Su buharının etkisiyle trigliseritlerin hidrolizi sonucu serbest yağ asitleri, gliserol, mono- ve digliseritler oluşurken; oksijenin varlığı ise hidroperoksitlerin oluşumuna neden olmaktadır (Houhoula vd., 2003; Li vd., 2016). Bu reaksiyonlar sonucunda yağda uçucu ve uçucu olmayan bileşikler açığa çıkmaktadır. Uçucu bileşiklerin çoğu buharlaşarak atmosfere karışmakta; ancak yağda kalan bileşikler kimyasal reaksiyonlara girmeye devam etmekte veya kızartılan yiyecekler tarafından emilmektedir. Uçucu olmayan bileşikler, yağın ve kızartılan gıdanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler. Bunun sonucunda derin yağda kızartma, yağın doymamış yağ asitlerinde azalmaya sebep olurken; yağda köpüklenmeyi, renk oluşumunu, viskoziteyi, yoğunluğu, özgül ısıyı, serbest yağ asitlerini ve polar madde oluşumunu

arttırmaktadır (Choe ve Min, 2007). Çizelge 2.1’de kızartma işlemiyle meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Kızartma işlemiyle yağda meydana gelen değişiklikler (Uslu, 2014)

<b>Kimyasal Özellikler</b>	<b>Kızartma süresince değişim</b>	<b>Nedeni</b>
<i>p</i> -anisidin değeri	Artar	İkincil oksidasyon ürünlerinin oluşması
İyot sayısı	Azalır	Oksidasyon ürünlerinin oluşması
Peroksit değeri	Artar-Azalır	Birincil oksidasyon ürünlerinin oluşması
Petrol eterinde çözünmeyen okside yağ asitleri	Artar	Okside polimerizasyon ürünleri
Polar bileşikler	Artar	Okside ve polimerize bozulma ürünlerinin oluşması
Trigliserit polimerleri	Artar	Okside ve okside olmayan trigliserit polimerlerinin oluşması
Serbest yağ asitliği	Artar	Serbest karbonil grupları ile oksidasyon ürünlerinin oluşması
<b>Fiziksel Özellikler</b>		
Refraktif indeks	Artar	Konjuge yağ asitlerinin birikmesi
Yoğunluk	Artar	Trigliserit polimerleri
Dielektrik katsayısı	Azalır	Okside polar bileşenler
Renk	Daha koyu	Maillard reaksiyonu
İletkenlik	Artar	Polar bileşikler
Yüzey gerilimi	Azalır	Polar bileşikler
Dumanlanma noktası	Azalır	Uçucu okside bozulma ürünleri
Özgül ısı	Artar	Polar bileşikler
Viskozite	Artar	Trigliserit polimerleri

Bulut ve Yılmaz’ın (2010) ayçiçek yağı ve rafine pirina yağlarının kızartma işlemine karşı dayanıklılığını karşılaştırdıkları çalışmada yağların fiziksel (viskozite, bulanıklık, refraktif indeksi, dumanlanma noktası) ve kimyasal özellikleri (serbest yağ asitliği, peroksit değeri, konjugedienoik asitler) analiz edilmiştir. Buna göre yağların viskozitesi, bulanıklığı, refraktif indeks değeri, serbest yağ asitliği, peroksit değeri, konjugedienoik asit miktarı artarken;

dumanlanma noktası azalmıştır. Rafine fındık yağının tekrarlı derin yağda kızartma işleminde kullanılması ile fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimin incelendiği bir çalışmada (Koyuncu, 2018) rafine fındık yağının kırılma indisi, viskozitesi, toplam polar madde miktarı, serbest asitlik miktarı ve asit sayısının kızartma sayısındaki artış ile beraber arttığı bulgulanmıştır. Peroksit değeri ise 9. saate kadar artış göstermiş ve daha sonra azalmaya başlamıştır. Dumanlanma noktası 240 °C'den 211 °C'ye, toplam tokoferol içeriği 6. saat sonunda 406,22 ppm'den 0'a düşmüştür. Kızartma işleminin 6. saatinde alınan yağ örneğinde oleik asitin *trans* formu olan elaidik asit ortaya çıkmıştır ve kızartma süresi arttıkça elaidik asit miktarı da artış göstermiştir.

## **2.2. Kızartma Sırasında Yağda Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar**

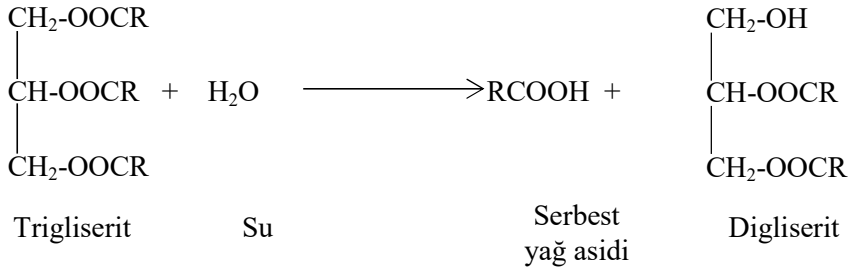
Kızartma işlemi yağda oksidasyon, hidroliz ve polimerizasyon gibi birçok karmaşık kimyasal reaksiyonu tetikler. Bu reaksiyonlar yağda istenmeyen bileşenlerin oluşumuna sebebiyet verir. Bozulma reaksiyonları temel olarak oksijenin varlığı, su ve yüksek sıcaklıkların tetiklemeyle oluşur ve yağın çeşidi ve kalitesinden etkilenir (Zribi vd., 2016).

Kızartma sırasında yağda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar temel olarak hidroliz, oksidasyon ve polimerizasyon başlıkları altında sınıflandırılmıştır.

### **2.2.1. Yağın Hidrolizi**

Gıdalar, yüksek sıcaklıktaki yağa daldırıldığında, gıdanın içerisinde bulunan nem yağda köpürme hareketi oluşturarak buharlaşır. Bu buharlaşma başta hızlı bir şekilde gerçekleşir; ancak gıdadaki su miktarı azaldıkça yavaş yavaş azalır. Su, buhar ve oksijen, kızartma yağında ve kızartılan gıdada kimyasal reaksiyonları başlatır. Zayıf bir nükleofil olan su, trigliseritlerin ester bağlantılarını parçalayarak mono ve digliseritler ile birlikte gliserol ve serbest yağ asitlerini oluşturur. Böylece kızartma yağlarının serbest yağ asitleri kızartma sayısı ile artış gösterir (Chung vd., 2004; Choe ve Min., 2007).

Hidroliz reaksiyonu, 1 mol trigliseritin 1 mol su ile parçalanması sonucunda 1 mol serbest yağ asidi ve 1 mol digliserite ayrılması şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.1). Eğer bu reaksiyon 2 mol su ile gerçekleşirse 2 mol serbest yağ asidi oluşur ve eğer trigliserit 3 mol su ile tam hidroliz olursa 3 mol serbest yağ asidi ile birlikte gliserin ortaya çıkar (Sarıkaya, 2010).



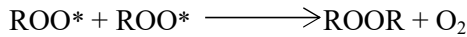
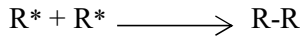
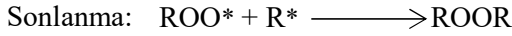
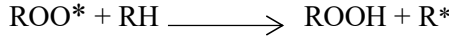
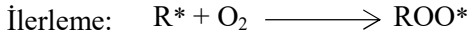
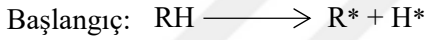
Şekil 2.1. Hidroliz reaksiyonu (Sarıkaya, 2010)

Doymamış yağ asidi içeren ve kısa zincirli yağların hidrolizi uzun zincirli ve doymuş yağlar ile kıyaslandığında daha hızlıdır. Bunun sebebi kısa zincirli yağ asitlerinin ve doymamış yağ asitlerinin suda daha iyi çözünmesidir ve gıdalardan gelen suyun, kısa zincirli yağ asitlerine daha kolay ulaşmasıdır (Nawar, 1969; Choe ve Min, 2007; Uslu, 2014). Örneğin; soya, pamuk, yer fıstığı ve palm yağları gibi laurik asit ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ ) içermeyen yağların serbest yağ asitliği en az %2 olana kadar gıdaların aroması olumsuz etkilenmez ve kötü koku oluşturmaz. Hindistan cevizi yağı gibi laurik asit içeren yağların serbest yağ asitliği ise %0,5 olduğunda bile sabunumsu bir tat oluşur. Yağ asitlerinin kısıllığı ve doymamışlığına ek olarak yağın serbest yağ asidi içeriği ne kadar yüksek olursa hidroliz sonucu oluşan serbest yağ asidi miktarı da o oranda yüksek olur (Fritsch, 1981).

### 2.2.2. Yağın Oksidasyonu

Derin yağda kızartma işleminde genellikle hidroliz sonucu oluşan serbest yağ asitlerinin miktarı gıdanın kalitesini etkilemeyecek kadar azdır. Meydana gelen olumsuz etkiler genellikle oksidasyon kaynaklıdır (Fritsch, 1981). Oksidasyon, derin yağda kızartma sırasında ortamda bulunan oksijenin yağ ile reaksiyona girmesi sonucunda gerçekleşir (Choe ve Min, 2007). Oksijen temel olarak yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri ile reaksiyona girer ve oksidasyon ürünlerini oluşturur. Bunun sonucunda yağlarda ransit tat oluşumu meydana gelir (Shyu vd., 1998). Kızartma sırasında gerçekleşen oksidasyon, yağ asitlerinin termal oksidasyonudur. Yüksek sıcaklık bir seri reaksiyonun gerçekleşmesini tetikleyerek serbest radikallerin, hidroperoksitlerin ve konjugedienoik asitlerin oluşmasına sebep olur (Yaşdağ ve Tekin, 2017). Termal oksidasyon ile otooksidasyonun mekanizması temel olarak aynıdır ancak termal oksidasyon otooksidasyondan daha hızlı gerçekleşmektedir (Choe ve Min, 2007).

Şekil 2.2’de termal oksidasyonun başlangıç, ilerleme ve sonlanma mekanizmaları gösterilmiştir. Oksidasyon yağ asidi zincirinden bir hidrojen atomunun ayrılması sonucu serbest radikallerin ( $R^*$ ) oluşması ile başlamaktadır. Serbest radikaller oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikallerini ( $ROO^*$ ) oluşturur. Reaksiyon peroksi radikallerinin doymamış yağ asitleri ile tepkime vermesi ve hidroperoksitleri ( $ROOH$ ) ve serbest radikalleri oluşturması ile ilerler (Şumnu ve Şahin, 2008; Uslu, 2014). Hidroperoksitler, kararsız yapıdadır ve oksidasyon devam ettiği sürece aldehit, keton, hidrokarbon, alkol ve daha birçok reaksiyon ürününe parçalanırlar (Gupta, 2005; Uslu, 2014). Reaksiyon serisi ortamda oksijen bulunduğu sürece serbest radikaller ve yağda bulunan doymamış yağ asitleri tükenene kadar devam eder. Sistemde doymamış yağ asitleri tükendiğinde serbest radikaller birbiri ile reaksiyona girerek dimerik ve polimerik bileşikleri oluştururlar, böylece reaksiyon sonlanır (Şumnu ve Şahin, 2008; Uslu, 2014).



Şekil 2.2. Oksidasyon mekanizması (Sarıkaya, 2010)

### 2.2.3. Yağın Polimerizasyonu

Polimerizasyon, yağda molekül ağırlığı ve polaritesi yüksek bileşiklerin oluşumu olarak ifade edilir (Gupta vd., 2004; Yaşdağ ve Tekin, 2017). Dimerler, trimerler ve oligomerler gibi trigliserit polimerleri termal okside ürünler olarak sınıflandırılırlar (Zhang vd., 2012). Polimerler, serbest radikallerden veya trigliseritlerden Diels-Alder reaksiyonuyla meydana gelmektedir (Yaşdağ ve Tekin, 2017). Polimerler kızartma yağlarında termal ve oksidatif polimerler olmak üzere iki şekilde oluşabilirler. Termal polimerler, ısının etkisi ile oluşurlar. Yağ

molekülleri veya yağ asitleri ısının etkisiyle ayrışır, daha sonra bu ayrılmış bileşikler reaksiyona girerek büyük molekülü bileşiklerin oluşumuna öncülük ederler. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kızartma işleminde sıcaklığın etkisi ile termal polimerler oluşmaktadır. Oksidatif polimerler ise otooksidasyon ile meydana gelen serbest radikallerin birbirini yok etmesi sonucu oluşurlar (Uslu, 2014). Yağda polimerlerin oluşumu, yağın kolayca bozulması, renk değişimi ve viskozite artışı gibi istenmeyen durumların oluşumu ile sonuçlanır (Tseng vd., 1966; Zhang vd., 2012).

Dimer ve polimer oluşumu kızartmada kullanılan yağın tipi, kızartma sıcaklığı ve kızartma süresi ile değişiklik gösterir. Kızartma süresi ve sıcaklığı polimer oluşumu ile doğru orantılıdır. Yağ tipi göz önüne alındığında ise linoleik asit içeriği yüksek olan yağlar oleik asit içeriği yüksek olan yağlara kıyasla daha kolay polimerize olmaktadır (Choe ve Min, 2007).

### **2.3. Oleik Asitin Kızartma Yağlarının Stabilitesi Üzerine Etkisi**

Kızartma yağının yağ asidi bileşimi, yağın kızartma koşullarına karşı direncini ve dolayısıyla kızartılan ürünün kalitesini etkileyen temel faktörlerden biridir. İdeal bir kızartma yağının uzun kızartma süresine dayanıklı olması, duyuşal özelliklerinin iyi olması, doymuş yağ asidi miktarının az, *trans* yağ asidi içeriğinin düşük ve çoklu doymamış yağ asidi miktarının az olması gerekmektedir (Kiatsrichart vd., 2003; Şirinyıldız, 2019). Yapılan çalışmalar oleik asitçe zengin yağların çoklu doymamış yağ asidi içeren yağlara göre kızartma koşullarına karşı daha dayanıklı olduğunu ortaya koymuştur (Yaşdağ ve Tekin, 2017).

Yaşdağ ve Tekin (2017) tarafından, rafine ayçiçek yağı ile pirina-rafine pirina yağı karışımı (50:50) kullanılarak, bu iki yağın kızartma performansı karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 180 °C'de 3 dakika toplamda 40 kez olacak şekilde tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda artan kızartma süresi ile yağların serbest yağ asitleri, *p*-anisidin, toplam polar madde ve renk değerlerinde artış, dumanlanma noktasında ise azalma tespit edilmiştir. Pirina yağının dumanlanma noktası ayçiçek yağından daha hızlı bir şekilde 170 °C'den daha düşük bir değere ulaşmıştır. Tüm parametreler göz önüne alındığında oleik asitçe zengin olan pirina yağının kızartma stabilitesinin ayçiçek yağından daha yüksek olduğu bildirilmiştir.

Warner ve Knowlton (1997) %65 oleik asit içerecek şekilde genetiği değiştirilmiş mısır yağlarının kızartma stabilitesini belirlemek için, geleneksel mısır yağı, hidrojene mısır yağı, yüksek oleik asitli ayçiçek yağı ve yüksek oleik asitli mısır yağı ile kızartma işlemi gerçekleştirmiştir. Yüksek oleik asitli mısır yağının geleneksel ve hidrojene mısır yağları ile kıyaslandığında en yüksek oksidatif stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Toplam polar madde miktarının ise yüksek oleik asitli mısır yağında kullanılan diğer tüm yağlardan daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Yüksek oleik asit içeriğine sahip *Moringa oleifera* yağı ile geleneksel kızartma yağları olan kanola yağı, soya yağı ve palm oleinin kızartma performansının karşılaştırıldığı bir çalışmada günde 6 saat, 5 gün süre boyunca tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yağlar renk, viskozite toplam polar madde, konjuge yağ asitleri, serbest yağ asitleri, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri ve iyot sayısı yönünden analiz edilmiştir. Serbest yağ asitliğindeki artış düşükten yükseğe doğru sırasıyla soya yağı (%60), palm oleini (%65), *M. oleifera* yağı (%66,6) ve kanola yağı (%71,4) şeklinde belirlenmiştir. Toplam polar madde miktarı, *p*-anisidin değeri,  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerleri ise en düşük *M. oleifera* yağında tespit edilmiştir. Sonuçlar *M. oleifera* yağının kızartma işlemi boyunca geleneksel kızartma yağlarından daha dayanıklı olduğunu göstermiştir ve bu durum *M. oleifera* yağının oleik asitçe zengin olması ile ilişkilendirilmiştir (Abdulkarim vd., 2007).

Smith vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada genetiği modifiye edilerek oleik asit içeriği %87'ye çıkarılmış ayçiçek yağının depolama (55 °C) ve kızartma (180 °C) sırasındaki oksidatif ve termal stabilitesi geleneksel ayçiçek yağı (%17 oleik asit), soya yağı, mısır yağı ve yer fıstığı yağı ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar yüksek oleik asitli ayçiçek yağının oksidatif stabilitesinin, geleneksel ayçiçek yağından ve soya yağından yüksek; mısır yağı ve yer fıstığı yağlarına benzer olduğunu göstermiştir. Yüksek oleik asitli ayçiçek yağının termal stabilitesi kıyaslanan diğer tüm yağlardan daha yüksek bulunmuştur. Yüksek oleik asitli ayçiçek yağı hem oksidatif hem de termal stabilite bakımından geleneksel ayçiçek yağından daha stabil olarak bildirilmiştir. Bu durum yüksek oleik asit içeriğinin daha yüksek oksidatif ve termal stabilite sağlaması ile ilişkilendirilmiştir.

Rafine pirina yağı ve ayçiçek yağının 5 günlük tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulduğu bir çalışmada bu yağların kızartma stabiliteyi karşılaştırılmıştır. Bu amaçla yağ örneklerinin fiziksel özellikleri (Viskozite, bulanıklık, kırılma indisi,

duman noktası), ve kimyasal özellikleri (Serbest asitlik, peroksit değeri, konjuge dienoik asitler, polar maddeler) analiz edilmiştir. Çalışmanın sonucunda rafine pirina yağının ayçiçek yağından daha yüksek kızartma stabilitesine sahip olduğu ortaya konulmuştur. Pirina yağının yüksek kızartma stabilitesi oleik asit içeriğinin yüksek olması ile açıklanmıştır (Bulut ve Yılmaz, 2010).

Kızartma işleminde kullanılacak yağın yağ asidi bileşimi, yağın kızartma performansını doğrudan etkilemektedir; ancak arzu edilen yağ asidi bileşiminin tek bir yağ tarafından sağlanması zor olabilmektedir (Hashempour-Baltork vd, 2018). Böylesi bir durumda kızartılmış üründe olması talep edilen tat, stabilite ve besinsel değerler bitkisel yağların uygun oranlarda karıştırıldığı karışım yağları tarafından sağlanabilmektedir (Hammouda vd., 2018). Kızartma koşullarında hızlıca bozulma reaksiyonu gösteren stabilitesi düşük yağlar, oleik asitçe zengin yağlar ile belirli oranlarda karıştırılarak termal stabiliteleri artırılabilir. Bu durum kızartma stabilitesi düşük yağların kızartma performansını arttırmayı ve bunu yaparken oleik asitçe zengin yağların genellikle yüksek olan fiyatlarını düşürerek ekonomik avantaj sağlamayı amaçlar. Örneğin Hammouda vd. (2017) oleik asitçe zengin rafine pirina yağı ve rafine palm yağını belirli oranlarda (100:0, 75:25, 50:50 ve 25:75) karıştırarak derin yağda kızartma işleminin bu yağların iyot sayısı, asit sayısı, renk değeri ve yağ asidi bileşimindeki değişimi üzerine etkilerini incelemiştir. Sonuçlar, 25:75 rafine pirina yağı-palm yağı karışımının diğer karışımlara kıyasla en yüksek stabiliteyi gösterdiğini ortaya koymuştur.

Başka bir çalışmada ise pamuk yağı ve yüksek oleik asitli (%78) ayçiçek yağının belirli oranlarda karışımları kullanılarak patates kızartması işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızartma sonrasında yağlarda oksidatif stabilite analizleri ve kızartılan patateslerde duyu analizi gerçekleştirilmiştir. Oksidatif stabilitedeki artış karışım yağında artan oleik asit miktarı ile doğrudan ilişkilendirilirken, oleik asit miktarının artışı duyu parametreleri olumlu etkilememiştir (Warner vd., 1997).

Chatzilazarou vd. (2006) tarafından, sızma zeytinyağı, rafine pirina yağı, mısır yağı ve 50:50 (v/v) sızma zeytinyağı-mısır yağı karışımı ile tekrarlı kızartma (5 gün, günde 2,5 saat) işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızartma işlemi ile yağlarda serbest yağ asitliği, peroksit değeri, polar madde miktarı, renk değeri ve viskozitenin arttığı, iyot sayısı, çoklu doymamış yağ asitleri içeriği ve tokoferol içeriğinin azaldığı bildirilmiştir. Çalışma sonuçları kızartma sırasında en düşük



termal ve oksidatif bozulmanın oleik asit ile karakterize edilen zeytinyağında tespit edildiğini göstermiştir. En yüksek bozulmanın ise mısır yağında olduğu görülmüştür. 50:50 (v/v) zeytinyağı/mısır yağı karışımının ise kızartma işlemi için zeytinyağına alternatif oluşturabileceği bildirilmiştir.

Anwar vd. (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ayçiçek yağı ve soya yağı oleik asitçe zengin *Moringa oleifera* yağı ile farklı oranlarda (%20, %40, %60, %80 w/w) karıştırılarak kızartma işlemine (42 saat boyunca, 180 °C, günde 6 saat) tabi tutulmuştur. Yağ asidi bileşimindeki değişimin oksidatif stabilite ve termal stabilite üzerine etkilerinin incelendiği çalışmada en stabil karışımın 80:20 *Moringa oleifera*-soya yağı olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmanın bulguları yüksek linoleik asitli yağların oleik asitçe zengin *Moringa oleifera* yağı ile uygun oranda karıştırılmasının derin yağda kızartma işlemi sırasında linoleik asitçe zengin yağların stabilitesini arttırdığını ortaya koymuştur.

Wang vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada soya yağı (%28,29 oleik asit), kamelya yağı (%80,68 oleik asit) ve bunların farklı oranlarda karışımları ile 5 gün süreyle 180 °C tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızartma işlemi sırasında çoklu doymamış yağ asitlerindeki azalma ve doymuş yağ asitlerindeki artış, kamelya yağı ve karışım yağlara göre soya yağında daha belirgin olarak bulgulanmıştır. Buna ek olarak kızartma süresince kamelya yağındaki serbest yağ asidi miktarı, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, toplam polar madde miktarı ve renk değerlerindeki artış soya yağından daha az olarak bulgulanmıştır. Kamelya yağındaki daha düşük degradasyon yüksek fenolik madde içeriği ve tekli doymamış yağ asidi içeriği ile ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, karışıma kamelya yağı ilavesi ile kızartma stabilitesinin artırılabilirliği bildirilmiştir.

Benzer şekilde Boukandoul vd. (2019) tarafından *Moringa oleifera* yağı ve 20:80 (v/v) *Moringa oleifera*-ayçiçek yağı karıştırılarak 5 gün tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayçiçek yağına %20 oranında *Moringa oleifera* yağının ilavesi ile okside trigliserit oluşumu, polimer trigliserit oluşumu, *p*-anisidin değeri ve uçucu aldehitlerde (özellikle alkadienler) önemli bir azalma görülmüştür. Sonuçlar az miktardaki *Moringa oleifera* yağının ilavesi ile ayçiçek yağının termo-oksidatif stabilitesinin ve besinsel değerlerinin geliştirilebileceğini ortaya koymuştur.

#### 2.4. Aspir Bitkisi ve Aspir Yağı

Aspir (*Carthamus tinctorius* L.), boyu yaklaşık 80-100 cm çiçekleri sarı, beyaz, krem, kırmızı ve turuncu renklerde olan bir bitkidir. Bu bitkinin tohumları kahverengi, beyaz renkte veya üzerinde koyu çizgiler olan beyaz (nadiren siyah) renkli olabilir. Bu tohumlar bitkinin her dalının ucundaki küçük tablalarda bulunmaktadır (Atabey, 2009). Aspir bitkisi, %20-45 oranında yağ içermektedir. Aspir bitkisi soğuk ve sıcak hava koşullarına karşı yüksek toleransı sebebiyle kurak tarım alanlarına uyum sağlayabildiği gibi tuzluluk ve yabancı otlara karşı toleransı sebebiyle nemli tarım alanlarında da yetiştirilebilmektedir. Yüksek adaptasyon özelliği bu bitkiye geniş uygulama alanı ve ekim potansiyeli kazandırmaktadır (Baydar vd., 2003; Uysal vd., 2006).

Çizelge 2.2. Türkiye’de yıllara göre aspir ekim alanı, üretim miktarı ve verimi (TÜİK, 2018)

Yıl	Ekilen alan (dekar)	Üretim (ton)	Verim (kg/dekar)
2006	4.305	395	92
2007	16.941	2.280	135
2008	54.021	7.068	131
2009	215.237	20.076	93
2010	135.000	26.000	193
2011	131.668	18.228	138
2012	155.918	19.945	128
2013	292.920	45.000	154
2014	443.050	62.000	140
2015	431.071	70.000	162
2016	395.710	58.000	147
2017	273.762	50.000	183
2018	246.932	35.000	142

Türkiye’deki yıllara göre aspir ekim alanı, üretimi ve verimi Çizelge 2.2’de verilmiştir. Ülkemizde tarımı yapılan Dinçer, Remzibey, Balcı, Yenice, Linas, Ayaz ve Olas olmak üzere yedi çeşit aspir bulunmaktadır (Camas, vd.,2007). Coşge vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada Dinçer, Remzibey-05 ve Yenice aspir çeşitlerinin ekildiği mevsimin yağ verimi üzerine etkisi incelenmiş ve ilkbaharda ekilmiş aspirlerin kış mevsiminde ekilenlerden daha fazla yağ verimi sağladığı bildirilmiştir. Dinçer, Remzibey-05 ve Yenice aspir çeşitlerinin yağ verimi sırası ile (ilkbahar-kış) %22,43-26,92, %25,76-27,48 ve %21,23-24,53

olarak tespit edilmiştir. Aydeniz vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada Dinçer çeşidi aspir yağının serbest yağ asitliği (%0,47), peroksit değeri (3,81 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ) ve iyot sayısı (146,55) belirlenmiştir. Eryılmaz vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada Remzibey çeşidi aspirlerden elde edilen yağın yağ asidi bileşimi %0,08 miristik %6,10 palmitik, %0,09 palmitoleik, %1,60 stearik, %10,54 oleik, %81 linoleik, %0,11 linolenik, %0,30 araşidik ve %0,15 eikosenik asitler olarak tanımlanmıştır. Matthäus vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada ise Remzibey çeşidinden elde edilen aspir yağının 61,48 mg/100g  $\alpha$ -tokoferol, 0,97 mg/100g  $\beta$ -tokoferol ve 0,42 mg/100g  $\gamma$ -tokoferol içerdiği bildirilmiştir. Bu yağın toplam tokoferol miktarı ise 62,87 mg/100g olarak bildirilmiştir. Ülkemizde aspir üretimi 2006 yılından itibaren uygulanmaya başlanılan prim desteği (kg başına fark ödemesi), mazot-gübre ve yurtiçi sertifikalı tohum kullanım desteği kapsamında desteklenmektedir (Anonim, 2017).

Aspir yağı, aspir bitkisinin tohumlarından elde edilen yağdır. Bu yağın fiziko-kimyasal özellikleri ve yağ asidi bileşimi yetiştirme koşulları ve aspir türüne göre değişim gösterebilmektedir (Al Surmi vd., 2015; Khalid vd., 2017). Aspir yağında tanımlanan yağ asitleri palmitik, stearik, oleik, linoleik, linolenik, araşidik ve eikosenoik asitlerdir (Şenkal vd., 2016). Kırılan ve Ramadan (2016) tarafından yapılan çalışmada aspir yağında lignoserik asit varlığı da bildirilmiştir. Aspir yağının oleik asit miktarı yaklaşık %8,24-21,3 iken linoleik asit miktarı %67,8-83,2'dir. Yüksek oleik asitli olarak tanımlanan %70,0-83,7 oleik ve %9,0-19,9 linoleik asit içeriğine sahip aspir yağı da piyasada mevcuttur. Aspir yağının %70'in üzerinde linoleik asit içermesi sebebiyle iyot sayısı yaklaşık olarak 144'tür (Fuller vd., 1966). Aspir yağı içerdiği yüksek linoleik asit miktarı ile diğer bitkisel yağlardan ayrılmaktadır. Ayrıca aspir yağı antioksidan etkisi ve E vitamini değeri yüksek olan tokoferolleri de içermektedir (Uysal vd., 2006). Çizelge 2.3'de farklı aspir çeşitlerinden elde edilen yağların fiziko-kimyasal özellikleri gösterilmektedir.

Linoleik asit (omega-6) insan sağlığı için esansiyel yağ asitlerindedir ve aspir yağı önemli bir linoleik asit (~ %75) kaynağıdır (Sales, 2005; Konar vd., 2010). Yüksek oranda çoklu doymamış yağ asidi içeren aspir yağı kandaki kolesterol seviyesinin düşürülmesine ve koroner kalp hastalıklarının azalmasına katkı sağlamaktadır (Capurso, 1997; Atabey, 2009).

Aspir yağı 1966 yılından beri yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır (Fuller vd., 1966). Yüksek doymamışlığı ve kalitesi sayesinde de bu kullanım giderek artmaktadır. Aspir yağı, günümüzde gıda endüstrisinde margarin üretimi için çeşitli hidrojene yağlar ile pastacılık ve kek ürünlerinde şorteningler ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Doğal aromasından ötürü farklı çeşnilerde ve kurutulmuş meyvelerde de kullanım alanı bulmaktadır (Khalid vd., 2017).

Çizelge 2.3. Farklı aspir çeşitlerinden elde edilen yağların fiziko-kimyasal özellikleri (Al Surmi vd., 2015; Khalid vd. 2017)

Fiziko-kimyasal özellik	Çeşit		
	Malavi	Gızal	Etiyopya
Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	0,92	0,92	0,92
İyot değeri (g/100 g yağ)	147	144	143
Peroksit değeri (meq/kg)	3,78	4,50	4,10
Sabunlaşma değeri (mg KOH/g)	211,5	215,5	218,4
Sabunlaşmayan madde (%)	1,2	1,5	1,3
Tiyobarbütirik asit (TBA) (mg/kg)	1,30	0,96	1,24
Özgül ağırlık (25 °C)	0,92	0,92	0,92
Refraktif indeks (25 °C)	1,47	1,47	1,48
Yağ Fraksiyonları			
Polar lipitler (%)	1,43	1,53	1,84
Monogliseritler (%)	1,86	2,18	2,13
Diğliseritler (%)	5,58	5,69	5,70
Trigliseritler (%)	85,34	81,70	84,63
Serbest steroller (%)	1,1	1,6	1,2
Serbest yağ asitliği (%oleik asit)	0,38	1,01	0,43
Sterol esterleri ve hidrokarbonlar (%)	4,31	5,34	4,67

Çoklu doymamış yağ asidi içeriği yüksek olan yağların iyi bir kızartma işlemi için gerekli olan yüksek oksidatif stabiliteye sahip olmadıkları belirtilmektedir. Geleneksel aspir yağı yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asidi içermesiyle kızartma işlemi için uygun bir yağ olarak nitelendirilmemektedir. Yüksek oleik asitli aspir yağının kızartma amacıyla kullanıldığı bir çalışma literatürde mevcuttur. Bu çalışma yüksek oleik asitli aspir yağının (%80,7), kıyaslandığı

pamuk yağından daha iyi bir kızartma performansı gösterdiğini ve kıyaslandığı hidrojene yağ ile eş değer bir kızartma stabilitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Böylece oleik asitçe zengin olan aspir yağı kızartma için uygun bir yağ olarak nitelendirilmektedir (Fuller vd., 1971).

## 2.5. Pirina ve Pirina Yağı

Pirina, zeytin meyvesi zeytinyağına işlenirken ortaya çıkan bir yan üründür. Pirinanın yağ oranı zeytinyağı üretim prosesine bağlı olarak değişmekle birlikte %5 ile %10 arasındadır. Pirinadan çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen pirina yağı Türk Gıda Kodeksi, Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne göre (TGK., 2017) aşağıda verildiği şekilde sınıflandırılmaktadır:

a) Ham pirina yağı: Pirinanın çözücülerle ekstraksiyonu veya diğer fiziksel işlemler sonucu elde edilen, reesterifikasyon işleminden geçmemiş, diğer yağlar ve karışımları ile karıştırılmamış, doğrudan tüketime uygun olmayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağı,

b) Pirina yağı: Rafine pirina yağı ve doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından oluşan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1,0 gramdan fazla olmayan yağı,

c) Rafine pirina yağı: Ham pirina yağının doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmesi sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0,3 gramdan fazla olmayan yağı ifade etmektedir.

Pirina yağının oleik asit miktarı zeytinyağında olduğu gibi yüksektir (Abdulkarim vd., 2007; Yaşdağ ve Tekin, 2017). Pirina yağı gibi oleik asit miktarı yüksek olan yağlar çoklu doymamış yağ asitleri içeren yağlara göre yüksek sıcaklıkta gerçekleşen kızartma işlemi sırasında oluşan oksidatif bozulmalara karşı daha dayanıklıdır. Yüksek oleik, düşük linoleik ve linolenik asit içeren modifiye edilmiş yağlar derin yağda kızartma işlemi sırasında oluşan bozulmalara karşı dirençlidir (Yaşdağ ve Tekin, 2017). Bununla birlikte pirina yağı Türkiye'de 2007 yılından itibaren yenilebilir yağ olarak kabul edildiği için, bu yağın kızartma işleminde kullanıldığı çalışmalar literatürde oldukça kısıtlıdır (TGK, 2003; Tekin vd., 2009).

Pirina yağının kızartma işlemi için kullanıldığı çalışmalar kısıtlı olsa da bu çalışmaların ortak sonucu bu yağın iyi bir kızartma yağı olduğu yönündedir. Tekin

vd. (2009) tarafından üzüm çekirdeği yağı, fındık yağı ve pirina yağının tekrarlı kızartma işlemine tabi tutularak kızartma performanslarının karşılaştırıldığı bir çalışmada ise üzüm çekirdeği yağının kızartma için uygun olmadığı ancak pirina ve fındık yağlarının yeni ve iyi birer kızartma yağı alternatifi oluşturabileceği rapor edilmiştir. Pirina yağı, oleik asitçe zengin olması ve 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanıklı bir yağ olması ile (Özdikicierler vd., 2016), kızartma için uygun olmayan yağların formülasyonlarına ilave edilerek bu yağların kızartma kalitesinin artırılması amacıyla da kullanılmaktadır. Bu amaçla gerçekleştirilen bir çalışmada (Hammouda vd., 2017), rafine pirina yağı ile rafine palm yağı belirli oranlarda karıştırılarak 16 saat tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar %75 palm yağı ve %25 rafine pirina yağından oluşan karışımın en yüksek kızartma stabilitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Dünya çapındaki önemli zeytinyağı üreticilerinden biri olan ülkemizde yıllık ortalama bir milyon ton zeytinden yağ üretimi yapılmaktadır. Bundan 450 bin ton pirina oluşmakta ve bu pirinalardan 20 bin ton pirina yağı üretilmektedir (Yaşdağ, 2018). Bu üretimin devlet tarafından sağlanan teşviklerle de artacağı öngörülmektedir. Ülkemizin yenilebilir yağ ihtiyacının büyük bir kısmını ithalat ile karşıladığı göz önüne alınırsa pirina yağının yemeklik olarak kullanımı bu açığın kapanmasına yardımcı olabilecektir. Buna ek olarak pirina yağının kızartma amacıyla kullanımı ile bu yağın kızartma koşullarına olan dayanıklılığı sayesinde daha sağlıklı kızartılmış ürünler elde edilebilecektir (Yaşdağ, 2018).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Çalışmada kızartma işlemleri için rafine aspir yağı (Reka Bitkisel yağlar San. ve Tic. A.Ş., Tekirdağ) ve rafine pirina yağı (Moliveys, Orpir, Balıkesir) ile yerel marketlerden temin edilen dondurulmuş patates (Superfresh, Ülker, Bursa) örnekleri kullanılmıştır.

Analizler için kullanılan kimyasallardan dietil eter, etanol, fenolfitalein, sodyum hidroksit, izooktan, metanol, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, asetik asit (buzlu), kloroform, potasyum iyodür, nişasta, sodyum tiyosülfat, *n*-hekzan, izopropanol, toluen, sodyum klorür, sodyum bromür, *tert*-bütil metil eter, etil asetat ve sodyum sülfat Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Sodyum metoksit, sodyum hidroksit, sülfürik asit, *p*-anisidin, metil turuncusu,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferol standartları, yağ asidi metil esterleri standartı (Supelco 37 component FAME mix), izotop işaretli iç standart (3-MCPD-d5), glisidol ve 3-MCPD standartları ise Sigma-Aldrich (St-Louis, ABD) firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2. Kızartma İşleminin Gerçekleştirilmesi

Kızartma işlemini gerçekleştirmek üzere ilk olarak rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımları (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) hazırlanmıştır. Hazırlanan yağlar endüstriyel fritöz (Remta, Türkiye) yardımı ile tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulmuştur. 75 gram dondurulmuş patates 2 litre yağ ile  $180 \pm 5$  °C'de, 3 dakika, toplamda 3 gün süreyle kızartılmıştır. Günde 8, toplamda 24 kızartma döngüsü birer saat aralıklarla gerçekleştirilmiştir. İşlem süresince kızartma yağı değiştirilmemiş, yalnızca her gün kızartılan örneklerle uzaklaşan yağ miktarı kadar taze yağ günün başında fritöze ilave edilmiştir. Sıcaklık, sürekli olarak sıcaklık ölçme cihazı (Testo176 T4) ile ölçülmüştür. Analizlerde kullanılmak üzere 100 ml yağ örnekleri her gün 4. ve 8. kızartma döngülerinden alınmıştır. Gün sonunda kızartma yağları filtre edilerek ertesi güne kadar 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

### 3.3. Analizler

#### 3.3.1. Serbest Yağ Asitliği

Örneklerin serbest yağ asidi miktarı % oleik asit cinsinden AOCS Ca 5a-40 metoduna göre (AOCS, 2003) göre belirlenmiştir. Bu amaçla 3 g yağ örneği erlenmayer içerisine tartılmıştır. Örnek üzerine 30 ml dietil eter:etanol (1:1) karışımı ilave edilerek çözülmüştür. Ardından birkaç damla fenolfitalein ilave edilmiş ve 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Örneğin serbest yağ asidi miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{Serbest yağ asidi miktarı (\%oleik asit)} = \frac{\text{Harcanan NaOH miktarı} \times \text{NaOH için ayarlı normalite} \times 28,2}{\text{Örnek miktarı (g)}}$$

#### 3.3.2. Peroksit Değeri

Yağ örneklerinin peroksit değeri AOCS Cd 8-53 (AOCS, 2003) metoduna göre belirlenmiştir. Bu analiz için 1 gram yağ örneği erlenmayer içerisine tartılmıştır. Üzerine 25 ml asetik asit:kloroform (3:2) karışımı ilave edilerek yağ çözülmüştür. Ardından 0,5 ml potasyum iyodür ilave edilerek örnek karıştırılmış ve bir dakika boyunca karanlıkta bekletilmiştir. Bir dakikanın sonunda 30 ml saf su ile reaksiyon durdurulmuştur. Üzerine 2 ml nişasta (%1) çözeltisi eklenmiştir ve koyu lacivert renk gözlemlenmiştir. Koyu lacivert renk kaybolana kadar 0,01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Örneğin peroksit değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Peroksit değeri (miliekivalent O}_2 \text{ /kg yağ)} = \frac{S \times N \times 1000}{m}$$

S: Harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (ml)

N: Sodyum tiyosülfat için ayarlı normalite

m: Tartılan örnek miktarı (g)

#### 3.3.3. Ultraviyole Işığında Özgül Soğurma ( $K_{232}$ ve $K_{270}$ ) Değerleri

Örneklerin  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerleri AOCS Ch 5-91 (AOCS, 2003) resmi metoduna göre belirlenmiştir. Yağ örnekleri 25 ml'lik balon joje içerisine tartılmış ve  $n$ -



hekzan ile çözülmüştür. Çözeltinin absorbanası spektrofotometre (UV-1800-240V, Shimadzu, Japonya) kullanılarak 232 ve 270 nm’de ölçülmüştür. Ultraviyole ışığında özgül soğurma değerleri aşağıdaki formül baz alınarak hesaplanmıştır:

$$K_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{c}$$

$K_{\lambda}$ :  $\lambda$  dalga boyundaki spesifik soğurma

$A_{\lambda}$ :  $\lambda$  dalga boyunda ölçülen absorbanas

c: Çözelti konsantrasyonu (g/100ml)

### 3.3.4. *p*-anisidin Değeri

Yağ örneklerinin *p*-anisidin değeri AOCS Cd 18–90 (AOCS, 2003) resmi metodu kullanılarak belirlenmiştir. Yağ örnekleri (0,5-4 g) örnek balon joje içerisine tartılmış ve izooktan ile örnek çözülmüştür. Çözeltinin absorbanası spektrofotometrede (UV-1800-240V, Shimadzu, Japonya) 350 nm’de referansa karşı ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltiden 5 ml alınmış, üzerine 5 ml izooktan ve 1 ml *p*-anisidin çözeltisi (0,25 g/100 ml asetik asit) ilave edilerek 10 dakika bekletilmiştir. Ardından 350 nm’de ikinci okuma yapılarak örneklerin *p*-anisidin değeri aşağı verilen formüle göre hesaplanmıştır:

$$p - \text{anisidin değeri} = \frac{25 \times (1,2A_s - A_b)}{m}$$

$A_b$ : Yağ çözeltisinin absorbanası

$A_s$ : *p*-anisidin çözeltisiyle reaksiyon sonrası okunan absorbanas

m: Tartılan yağ miktarı (g)

### 3.3.5. Toplam Polar Madde Miktarı

Tekrarlı kızartma işlemleri sırasında yağ örneklerinin toplam polar madde miktarı, kızartma yağı test cihazı (Testo 270) kullanılarak her saat başı ölçülmüştür. Toplam polar madde miktarı, kızartma yağı test cihazının kızartma yağına

daldırılması ile cihaz üzerindeki göstergeden yüzde toplam polar madde şeklinde okunmuştur.

### 3.3.6. Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi

Yağ asidi metil esterleri analizi IUPAC metoduna göre (IUPAC, 1987) hazırlanmıştır. İlk olarak 0,4 g yağ örneği erlenmayer içerisine tartılmıştır. Örnek üzerine 4 ml izooktan ilave edilmiştir. Ardından 0,2 ml metanollü potasyum hidroksit (2 N) ilave edildikten sonra örnek 30 saniye çalkalanmış ve 6 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra üzerine 0,45 ml hidroklorik asit (1 N) ve birkaç damla metil turuncusu ilave edilerek 15 dakika boyunca yatay pozisyonda bekletilmiştir. Süre sonunda üst faz gaz kromatografi cihazında analiz edilmek üzere vialer aktarılmıştır. Sonuçlar yağ asitlerinin tüm yağ asitleri içerisinde yüzde dağılımı olarak belirtilmiştir. Yağ asitlerinin kromatografik ayrımı DB-23 silika kapiler kolon (60 m, 0,25 mm iç çap ve 0,25 µm film kalınlığı, J&W Scientific, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Gaz kromatografi (GC 2010, Shimadzu, Kyoto, Japonya) cihazının çalışma koşulları aşağıda verildiği gibidir:

Dedektör: Alev iyonlaştırılmalı dedektör

Taşıyıcı gaz: Azot

Split oranı: 80:1

Enjeksiyon bloğu sıcaklığı: 230 °C

Kolon sıcaklığı: 190 °C

Dedektör sıcaklığı: 240 °C

Enjeksiyon hacmi: 1 µl

### 3.3.7. İyot Sayısı

Kızartma yağlarının iyot sayıları AOCS Cd 1c-85 (AOCS, 2003) resmi metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Bu amaçla örneklerin gaz kromatografide belirlenen yağ asidi bileşimlerine göre iyot sayıları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

İyot sayısı = (%hekzadesenoik asit x 0,9976) + (%oktadesenoik asit x 0,8986) + (%oktadekadienoik asit x 1,810) + (%oktadekatrienoik asit x 2,735) + (%eikosenoik asit x 0,8175) + (%dokosenoik asit x 0,7497)

### 3.3.8. Fotometrik Renk İndeksi

Yağ örneklerinin renk indeksi AOCS Cc 13c-50 (AOCS, 2003) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yağ örneklerinin absorbansı spektrofotometre (UV-1800-240V, Shimadzu, Japonya) ile 460, 550, 620 ve 670 nm’de referansa karşı ölçülmüştür. Fotometrik renk indeksi aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{Fotometrik renk indeksi} = 1,29 * (\text{Abs } 460) + 69,7 * (\text{Abs } 550) + 41,2 * (\text{Abs } 620) - 56,4 * (\text{Abs } 670)$$

Abs: Okunan absorbans değeri

### 3.3.9. Tokoferol Bileşiminin Belirlenmesi

Kızartma yağlarına ait tokoferol bileşimini belirlemek için 1 gram yağ balon joje içerisine tartularak hekzan ile 10 ml’ye tamamlanmıştır. Yağların tokoferol bileşimi bir HPLC cihazı kullanılarak, InertSustain NH<sub>2</sub> kolon (250 mm x 4,6 mm, 5 µm parçacık büyüklüğü, GL Sciences, Tokyo, Japonya ) ile analiz edilmiştir. α-tokoferole ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.1’de, tokoferol standartlarına ait HPLC kromatogramı ise Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

HPLC (Shimadzu, Kyoto, Japonya) cihazının çalışma koşulları aşağıda verildiği gibidir:

Dedektör: UV dedektör - 20A, 290 nm

Kolon fırını: CTO-20A

Sistem kontrolör: CBM-20A

Degazör: DGU-20A5

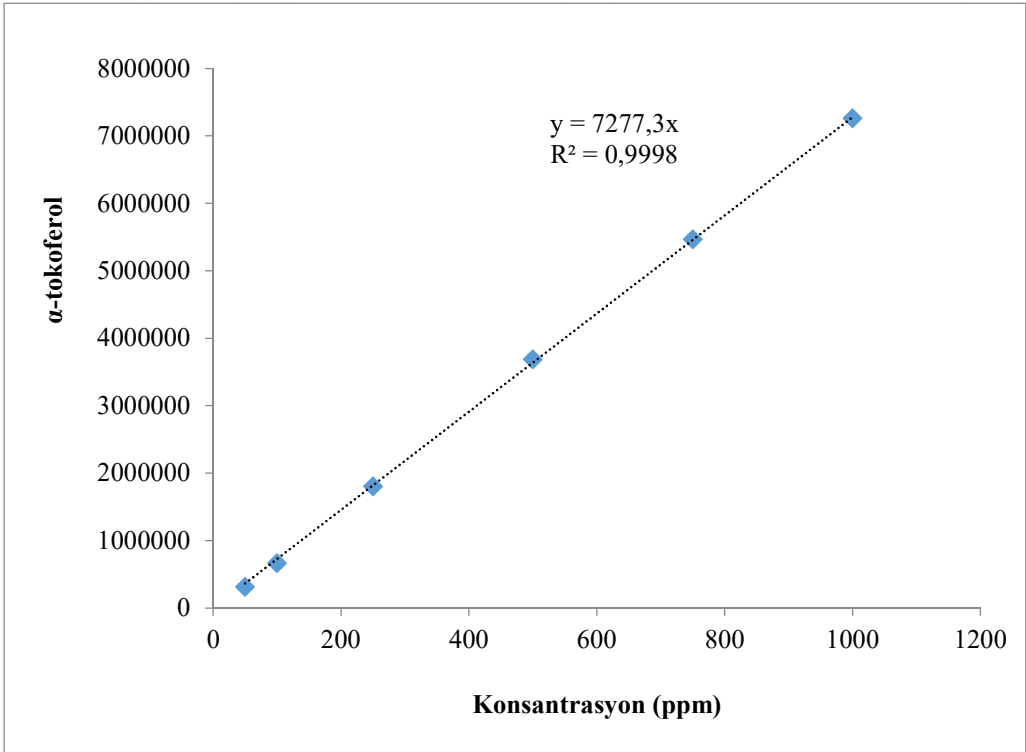
Pompa: LC-20AD

Mobil Faz: 99,5:0,5 v/v n-hekzan:izo-propanol

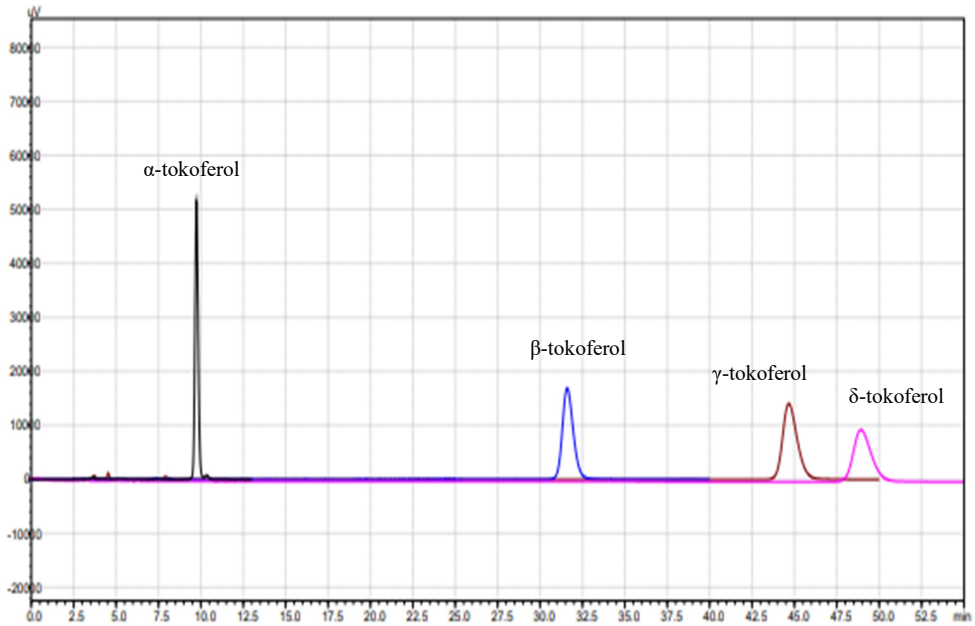
Akış hızı: 1,2 ml/dk, izokritik

Enjeksiyon hacmi: 20 µl

Fırın sıcaklığı: 40 °C



Şekil 3.1. α-tokoferol kalibrasyon grafiği



Şekil 3.2. Tokoferol standartlarına ait HPLC kromatogramı

### 3.3.10. 3-MCPD ve Glisidil Esterlerinin Miktarlarının Belirlenmesi

Örneklerin 3-MCPD ve glisidil esterlerinin miktarları DGF C VI 18-10 (DGF, 2009) standart metodu ile gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) kullanılarak belirlenmiştir.

3-MCPD ve glisidil esterlerinin belirlenmesi analizinde kullanılan çözeltiler aşağıda verildiği şekilde hazırlanmıştır.

İç standart stok çözeltisi: 25 mg 3-MCPD-d5 100 ml toluende çözülmüştür.

İç standart çalışma çözeltisi: İç standart stok çözeltisinden 2 ml alınarak 100 ml toluende (v/v) çözülmüştür.

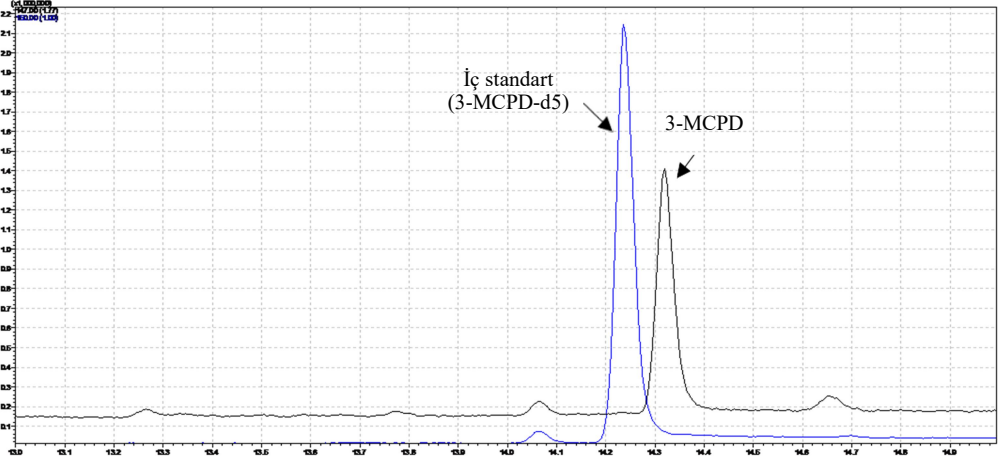
Sodyum metoksit çözeltisi: 25 g/L olacak şekilde metanolde çözülmüştür.

Asitlendirilmiş sodyum klorür çözeltisi: 200 g/L olacak şekilde hazırlanmış, sonrasında 35 ml %25'lik sülfürik asit çözeltisi (v/v) ile asitlendirilmiştir.

Asitlendirilmiş klorsuz tuz, sodyum bromür, çözeltisi: 600 g/L (w/v) olarak hazırlanmış ve 35 ml %25'lik sülfürik asit çözeltisi ile asitlendirilmiştir.

Türevlendirme çözeltisi: Fenil boronik asit ile dietileterde doygun çözelti oluşturacak şekilde (w/v) hazırlanmıştır.

Yağ örnekleri 2 adet kapaklı cam tüp içerisine 0,1'er gram olarak tartılmış, üzerlerine 100 µl iç standart çalışma çözeltisi ilave edildikten sonra 100 µl *tert*-bütil metil eter eklenerek örnekler çözülmüştür. Ardından örneklerin üzerine 200 µl sodyum metoksit çözeltisi ilave edilerek 5 dakika bekletilmiştir. Sürenin sonunda cam tüplerden birine 600 µl asitlendirilmiş sodyum klorür (Deney A) çözeltisi ilave edilirken, diğerine 600 µl asitlendirilmiş sodyum bromür (Deney B) çözeltisi ilave edilerek reaksiyonlar durdurulmuştur. Sonrasında her iki tüpe de 600 µl hekzan ilave edildikten sonra örnekler 5 dakika bekletilmiştir. Sürenin sonunda üst fazlar ayrılmış, ardından örneklere 600 µl hekzan ilave edilerek yeniden 5 dakika bekletilmiştir. Süre tamamlandığında üst fazlar yeniden ayrılarak atılmış ve tüplere 600 µl dietileter:etil asetat (3:2 v/v) karışımı ilave edilmiştir. Bu kez üst fazlar, öncesinde dibine sodyum sülfat ilave edilmiş viallere aktarılmış ve fazlar aktarıldıktan sonra üzerlerine 50 µl fenilboronik asit çözeltisi ilave edilerek örnekler türevlendirilmiştir. Ardından vial içeriği azot gazı altında tamamen uçurulmuştur. Sonrasında viallere 500 µl izooktan ilave edilerek örneklerin analizi GC-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin kromatografik ayrımı HP-5MS kapiler kolon (30 m uzunluk, 0.32 mm iç çap ve 0.25 µm film kalınlığı, J&W Scientific, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. İç standart (3-MCPD-d5) ve 3-MCPD GC-MS örnek kromatogramı şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. İç standart (3-MCPD-d5) ve 3-MCPD'ye ait GC-MS örnek kromatogram

GC-MS (GC-MS 2010, Shimadzu, Kyoto, Japonya) çalışma koşulları aşağıda verildiği gibidir:

Taşıyıcı gaz: Helyum

Enjeksiyon hacmi: 1  $\mu$ l

Taşıyıcı gaz akış hızı: 1,18 ml/dk

3-MCPD'nin kütle/yük (m/z) oranı: 147

İç standart (3-MCPD-d5) kütle/yük (m/z) oranı: 150

Enjeksiyon modu: Splitless

Fırın sıcaklık programı: Sıcaklık 80°C'den 155°C'ye 5 °C/dk artış ile yükseltilmiş; ardından 60 °C/dk artış ile 300 °C'ye çıkarılmış ve 5 dakika süreyle bekletilmiştir.

Kütle dedektörü: SIM modu

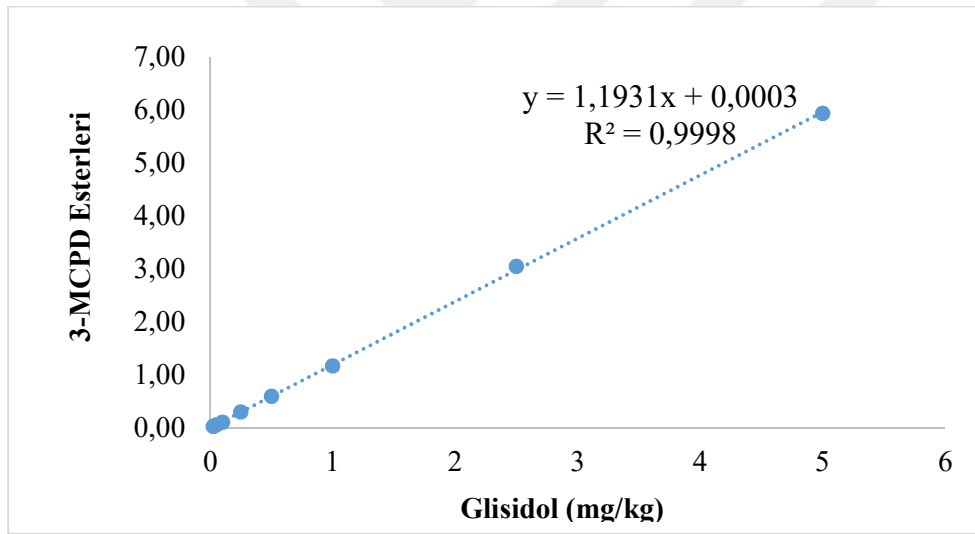
İyon ve arayüz sıcaklıkları: 200 °C ve 280 °C

İyonizasyon voltajı: 70 eV

Tespit limiti (LOD): 0,045

Tayin limiti (LOQ): 0,090

DGF C VI 18 (10) metodu iki farklı bölümden oluşmaktadır. Öncelikle 3-MCPD ve glisidil esterlerinin toplam miktarı belirlenmektedir. Daha sonra yalnızca 3-MCPD esterlerinin miktarı belirlenmektedir. Metodun ikinci aşamasında (B) sodyum içermeyen bir tuz çözeltisi (NaBr) eklenerek glisidolün 3-MCPD'ye dönüşümü engellenmektedir. Böylece metodun ikinci aşamasında saf 3-MCPD miktarı bulunmuş olur. Örneğin glisidol içeriği ise, glisidolün 3-MCPD'ye transformasyon oranı belirlenerek, deneyin her iki aşamasında elde edilen sonuçların farkı alınarak bulunur.



Şekil 3.4. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin kalibrasyon grafiği

Bağlı 3-MCPD miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$W3 - \text{MCPD (B)} = \frac{\text{SFB} \times \text{Wd5} - 3 - \text{MCPD(B)}}{\text{SFiB}}$$

W3-MCPD (B) = 3-MCPD'nin Deney B'ye ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

Wd5-3-MCPD (B) = 3-MCPD-d5'in Deney B'ye ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

SFB = Deney B'ye ait 3-MCPD'nin pik alanı

SFiB = Deney B'ye ait 3-MCPD-d5'in pik alanı



3-MCPD ve glisidil esterlerinin toplam miktarı ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$W3 - MCPD (A) = \frac{SFB \times Wd5 - 3 - MCPD(A)}{SFIA}$$

$W3-MCPD (A)$  = 3-MCPD'nin Deney A'ya ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

$Wd5-3-MCPD (A)$  = 3-MCPD-d5'in Deney A'ya ait kütle fraksiyonu (mg/kg)

$SFA$  = Deney A'ya ait 3-MCPD'nin pik alanı

$SFiA$  = Deney A'ya ait 3-MCPD-d5'in pik alanı

Örneğin glisidol miktarı ise aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir:

$$WGlisidol = t \times (W3-MCPD (A) - W3-MCPD (B))$$

$WGlisidol$  = Örnekte bulunan glisidolün kütle fraksiyonu (mg/kg)

$t$  = Kalibrasyon eğrisinden  $y=mx+n$  denklemine göre hesaplanan transformasyon oranı ( $1/m$ )

$y$  = W3-MCPD'nin kütle fraksiyonu

### 3.3.11. İstatistiki Değerlendirme

Çalışma sonunda elde edilen veriler SPSS 15.0 paket programı kullanılarak istatistiki analizi gerçekleştirilmiştir. Varyans analizi tekniği (ANOVA) kullanılarak grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiş ( $p<0,05$ ) ve farklılık Duncan çoklu karşılaştırma testi ile tespit edilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Kızartma İşleminin Serbest Yağ Asitliği Üzerine Etkisi

Serbest yağ asitliği, yağdaki trigliserit yapısına bağlı olmayan, serbest halde bulunan yağ asitlerinin bir göstergesidir. Serbest yağ asitliği kızartma sırasında çoğunlukla yağın hidrolizi sonucu oluşur. Üründe istenmeyen özelliklerin oluşumunu tetiklemesi sebebiyle yağ kalitesini olumsuz yönde etkiler ve endüstride bir kalite parametresi olarak kullanılır (Koh vd., 2011).

Gıdalar kızartma işlemi için kızgın yağa daldırıldığında gıda içerisindeki nem, ilk aşamada hızlı ve daha sonra yavaşlayan bir sıçrama eylemi göstererek buharlaşır. Su, buhar ve oksijen kızartılan gıdada ve kızartma yağında kimyasal reaksiyonları başlatır. Zayıf bir nükleofil olan su, trigliseritlerin ester bağlarını parçalar. Bunun sonucunda kızartma yağında mono ve digliseritler ile birlikte gliserol ve serbest yağ asitleri oluşur. Kızartma işlemi, kızartılan gıdadaki suyun yağa geçmesi ve yağda hidroliz tepkimesi oluşturması ile serbest yağ asitliği arttırmaktadır (Chung vd., 2004; Choe ve Min, 2007). Birçok ülkede katı ve sıvı yağlarda serbest yağ asitliği trigliseritlerin hidrolizine bağlı olarak bozulma derecesinin iyi bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Ayrıca yüksek serbest yağ asidi içeriği kızartma yağlarında ve kızartılmış gıdalarda istenmeyen tat ve aroma oluşuma sebep olabileceğinden yağ kalitesini gösteren bir indeks olarak görülmektedir (Debnath vd., 2012; Hammouda vd., 2017).

Tez çalışması kapsamında toplam 24 saatlik kızartma süresindeki kızartma yağlarının serbest yağ asitliği değerindeki değişim Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Serbest yağ asitliği değeri kontrol örneklerinin tümü için %0,18 olup, kızartma süresiyle birlikte önemli bir artış ( $p<0,05$ ) göstermiştir. Kızartma işleminin 4. saatinde aspir yağının serbest yağ asitliği artarak %0,27 değerine ulaşmıştır. Aynı sürede 80:20 aspir-pirina yağı karışımı, 50:50 aspir-pirina yağı karışımı ve pirina yağlarının serbest yağ asidi değerleri %0,18’de kalmıştır. Kızartma işleminin 8. saatinde kızartılan tüm yağların serbest yağ asitliği 4. saat ile aynı kalmıştır. Kızartma işleminin 12. saatine gelindiğinde pirina yağının serbest yağ asitliği (%0,18) hala değişmemesine rağmen 50:50 aspir-pirina 80:20 aspir-pirina ve aspir yağının serbest yağ asitliği sırasıyla %0,27, %0,20 ve %0,35 olarak belirlenmiştir. Kızartma işleminin 16. saatinin sonunda aspir yağının serbest yağ asitliği yükselmeye devam ederek %0,36’ya ulaşmıştır. Aynı saat aralığında 80:20 aspir-

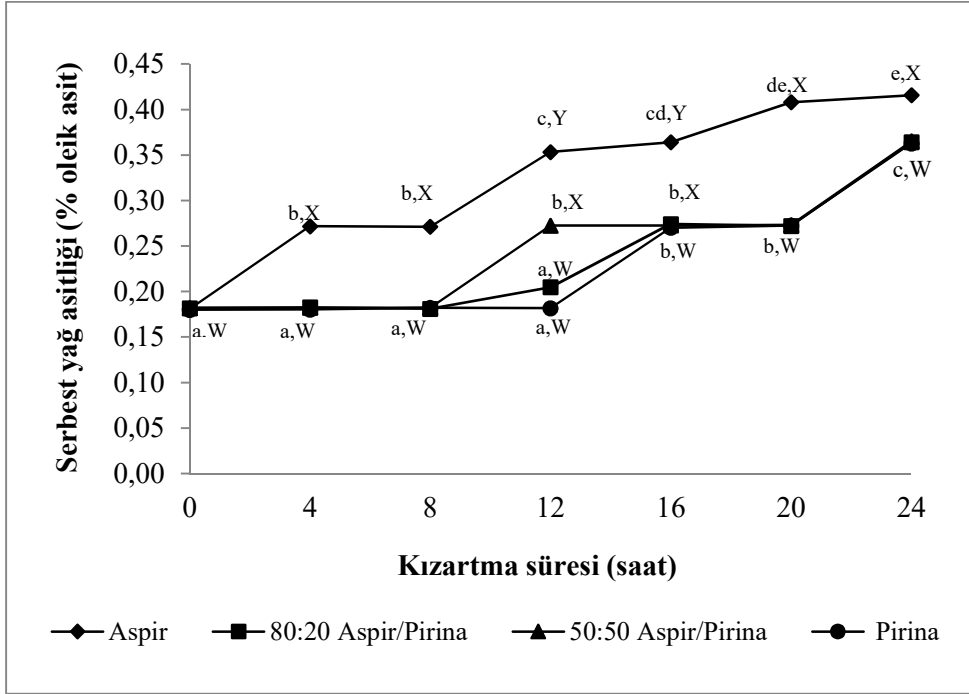
pirina yağı karışımının serbest yağ asitliği %0,27'ye artmıştır. Benzer şekilde 50:50 aspir-pirina yağ karışımının serbest yağ asitliği %0,27 olarak belirlenmiştir. Pirina yağının serbest yağ asitliği ilk kez 16. saatte artış (%0,27) göstermiştir. Kızartma işleminin 20. saatine gelindiğinde pirina ve karışım yağlarının serbest yağ asitliğinde önemli bir değişim görülmezken, aspir yağının serbest yağ asitliği %0,36'dan %0,41'e yükselmiştir. Kızartma sonunda serbest yağ asidi içeriği en fazla olan yağ aspir (%0,42) yağıdır. Formülasyona pirina yağının ilavesi ile yağ karışımları serbest yağ asitliği aspir yağına kıyasla daha düşük olarak bulunmuştur. Karışıma pirina yağının ilavesi serbest yağ asitliği yönünden aspir yağına göre daha olumlu sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır.

Artan kızartma süresi ile serbest yağ asitliğinin arttığını ortaya koyan çalışmalar literatürde mevcuttur. Yaşdağ ve Tekin (2017) tarafından gerçekleştirilen ayçiçek yağı ve pirina yağının kızartma stabiliteilerinin karşılaştırılması amaçlanan çalışmada rafine ayçiçek yağı ile pirina-rafine pirina yağı karışımı (50:50) kullanarak 40 saat süre ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Buna göre pirina yağının başlangıçtaki serbest yağ asidi içeriği (~ %0,3) ayçiçek yağından (~ %0,1) daha yüksektir ve kontrol örnekleri ile son değerler arasında fark sırasıyla %0,06 ve %0,05'tir. Her iki yağ için de serbest yağ asitliğinde kızartma işlemi ile artış görülmektedir. Kızartma işleminin sonunda pirina yağının serbest yağ asitliği ~ %0,09 iken, ayçiçek yağının serbest yağ asitliği ~ %3,8 olarak tespit edilmiştir.

Uslu (2014) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada farklı bitkisel yağlar (ayçiçek yağı, mısır yağı, fındık yağı, palm yağı ve riviera zeytinyağı) ve farklı hammaddeler kullanılarak (patates ve biber) tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda serbest yağ asitliğinin kızartma süresi ile artmasına ek olarak kullanılan yağ ve kızartılan gıdanın serbest yağ asitliği etkilediği ortaya konulmuştur. Ayçiçek yağı serbest yağ asitliği bakımından kullanılan diğer yağlara kıyasla minimum artışı göstermiştir ve bu yağın serbest yağ asitliği %0,2'den %0,4'e ulaşmıştır.

Matthäus (2006) tarafından yapılan çalışmada yüksek oleik asitli kolza tohumu yağı, palm yağı, yüksek oleik asitli ayçiçek yağı ve kısmi olarak hidrojene edilmiş kolza yağlarına derin yağda kızartma işlemi uygulanmıştır. Kızartma işleminden önce yağların tümünde serbest yağ asitliği değeri tipik rafine yağlarda olduğu gibi %0,1 iken kızartma süresi ile birlikte artış göstermiştir. Kızartma işlemi sonunda

yüksek oleik asitli kolza tohumu yağının serbest yağ asitliği yaklaşık %0,3'e yükselirken, en yüksek asitlik değeri %0,6 ile palm yağında görülmüştür.



Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-e) kızartma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Y) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.1. Serbest yağ asitliğinin kızartma işlemi süresince değişimi

De Marco vd. (2007) kızartma performansı bakımından palm yağına alternatif oluşturabilecek bitkisel yağ formülasyonu üzerine yaptıkları çalışmalarında palm yağı ve formüle edilmiş yağ karışımı (ayçiçek/palm yağı 65:35 v/v) ile 8 saat tekrarlı kızartma işlemi uygulamışlardır. Serbest yağ asitliğinin kızartma süresince artış gösterdiği ve 8 saatlik kızartma periyodu sonunda formüle edilmiş yağda (~%1,8) palm yağından (~%2,5) daha düşük olduğu bulgulanmıştır.

Rafine pirina yağının kızartma performansı ve rafine hindistan cevizi yağı ile formüle edilmiş (80:20 pirina yağı/hindistan cevizi yağı) karışım yağının kızartma performansının karşılaştırıldığı bir çalışma kapsamında yağlar 180 °C'de sabit tutularak patates kızartması işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kızartma işleminin serbest yağ asitliği arttırdığını ortaya koyarken, rafine pirina yağındaki

serbest yağ asitliği artışının hindistan cevizi yağı ile formüle edilmiş yağdan daha belirgin olduğunu ortaya konmuştur (Hammouda vd., 2018).

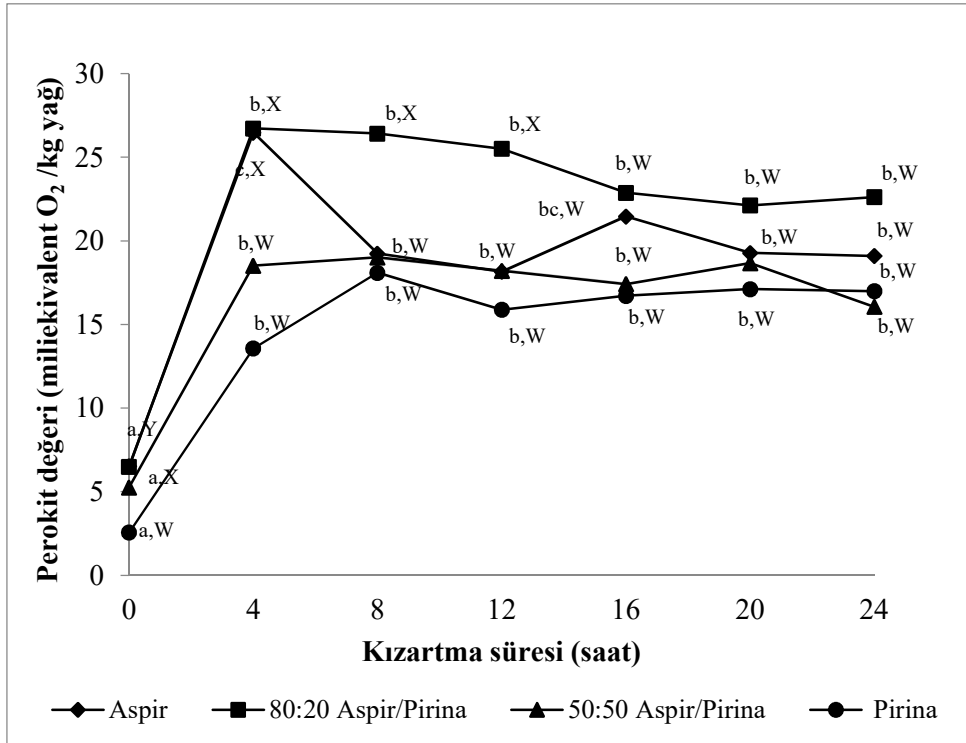
## 4.2. Kızartma İşleminin Peroksit Değeri Üzerine Etkisi

Peroksit değeri, lipit oksidasyonunun ilk aşamasında oluşan hidroperoksitleri ifade eden bir oksidasyon göstergesidir (Park ve Kim., 2016).

Kızartma süresi boyunca kızartma yağlarının peroksit değerindeki değişim Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Aspir yağının, 80:20 aspir-pirina, 50:50 aspir-pirina yağ karışımlarının ve pirina yağlarının başlangıçtaki ortalama peroksit değerleri sırasıyla 6,53, 6,49, 5,25 ve 2,56 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Kızartmanın 4. saatinde aspir, 80:20 aspir-pirina, 50:50 aspir-pirina ve pirina yağlarının peroksit değerleri sırasıyla 26,47, 26,72, 18,52 ve 13,56 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağa yükselerek istatistiki olarak önemli ( $p<0,05$ ) bir artış göstermiştir. Bu çalışmaya benzer şekilde sızma zeytinyağı, rafine pirina yağı, mısır yağı ve 50:50 sızma zeytinyağı-mısır yağı karışımı ile patates ve balık filetoları kullanarak 10 saatlik tekrarlı kızartma (5 gün, günde 2,5 saat) işlemi gerçekleştirilmiştir (Chatzilazarou vd., 2006). Çalışma sonuçları sızma zeytinyağı, mısır yağı ve 50:50 sızma zeytinyağı-mısır yağı karışımının peroksit değerinin artan kızartma süresi ile arttığını göstermiştir; ancak pirina yağında peroksit değeri 8. saatin ardından artış göstermeye başlamıştır. Mevcut tez çalışmasında kullanılan pirina yağı, hem kontrol örneği (2,56 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ) hem de kızartmanın 4. saatinin sonunda analiz edilen yağ örneğinde (13,56 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ) en düşük peroksit değerine sahip olan yağdır. Kızartmanın ilk 4 saati için aspir yağına pirina yağının ilavesi ile peroksit oluşumu aspir yağına kıyasla azalmıştır. Literatürde oleik asitçe zengin yağların oksidatif stabilitesinin linoleik asitçe zengin yağlara göre daha yüksek olduğu bildirilmektedir (Hammouda vd., 2017). Benzer şekilde Anwar vd. (2007) tarafından ayçiçek yağı ve soya yağı oleik asitçe zengin *Moringa oleifera* yağı farklı oranlarda (%20, %40, %60, %80 ağırlık/ağırlık) karıştırılarak tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonuçları peroksit değerinin kızartma süresince arttığını ve her %20 *Moringa oleifera* yağı ilavesinin peroksit değerinde azalmaya sebep olduğu bildirilmiştir. *Moringa oleifera* yağı kızartma süresince peroksit değeri (%3,24) en yavaş artan yağ olarak tespit edilmiştir. 80:20 *Moringa oleifera*-soya yağı karışımının peroksit değerindeki artış %4,67 olarak belirlenmiştir ki bu karışım yağları arasındaki en düşük değerdir.

Kızartma işleminin 4. ve 8. saat aralığında 50:50 aspir-pirina (18,52-19,01 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ) ve pirina (13,56-18,09 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ) yağlarında peroksit değeri artma eğilimi göstermiş ancak artış istatistiki olarak önemli ( $p>0,05$ ) bulunmamıştır. Bununla birlikte aspir yağında peroksit değeri 26,47'den-19,24 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağa düşmüştür. Benzer şekilde 80:20 aspir-pirina yağının peroksit değeri 26,72'dan 26,42 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağa düşmüştür. Kızartmanın 12. saatinde, peroksit değeri kullanılan tüm yağlar için azalma eğilimi göstermeye başlamıştır. Benzer sonuçlar Baltacıoğlu (2016) tarafından ayçiçek, kanola ve ticari kızartma yağı kullanılarak gerçekleştirilen tekrarlı kızartma işlemi sürecince peroksit değerinin tüm yağlar için kızartmanın başlangıcında artması ve daha sonra azalması ile görülmüştür. Peroksit değerinin kızartma işleminin ilk aşamalarında artması ve daha sonra azalma eğilimi göstermesi hidroperoksitlerin, oksidasyonun ilerlemesiyle birlikte ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanmaları ile açıklanabilmektedir (Oysun, 1984). Serjouie vd., (2010) yaptıkları çalışmada palm olein, susam yağı, kanola yağı ve bunların karışımları (1:1:1 w/w palm olein-susam yağı-kanola yağı, 1:1 w/w susam yağı-kanola yağı) kullanarak tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonuçları, tüm kızartma yağlarındaki peroksit değerinin kızartma işleminin ilk aşamalarında artarken daha sonra azaldığını göstermiştir. Kızartma işleminin 16. saatinde aspir yağı, 80:20 aspir-pirina ve 50:50 aspir-pirina yağı karışımları ve pirina yağı için peroksit değeri sırasıyla 21,46, 22,88, 17,41 ve 16,71 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ olarak belirlenmiştir. Kızartma işleminin 20. saatinde bu değerler sırasıyla 19,28, 22,12, 18,66 ve 17,12 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ olarak değişmiştir. Kızartma işleminin sonunda tüm yağ karışımlarının peroksit değeri kontrol örnekleri ile kıyaslandığında artış ( $p<0,05$ ) göstermiştir. 24 saatlik kızartma periyodunun sonunda aspir yağının peroksit değeri 19,09 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ olarak belirlenmiştir. 80:20 aspir-pirina yağı karışımının peroksit değeri 24 saatin sonunda 22,62 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağdır. Kızartmanın sonunda 50:50 aspir-pirina yağı karışımının peroksit değeri 16,05 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ olarak belirlenmiştir. Pirina yağı ise kızartma işleminin sonunda 16,99 miliekivalent O<sub>2</sub>/kg yağ peroksit değerine sahiptir. 24 saatin sonunda pirina yağının peroksit değeri aspir yağına göre daha düşük bulunmuştur. Bulut ve Yılmaz (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ayçiçek yağı ve pirina yağlarının kızartma performansları karşılaştırılmış ve her iki yağ ile 180 °C'de 5 saat, 5 gün süre ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Peroksit değerinin her iki yağ için de 2 gün boyunca arttığı ancak sonraki günlerde kademeli olarak azaldığı rapor

edilmiştir. Bu iki yağ kıyaslandığında kontrol örnekleri için pirina yağının peroksit değeri daha yüksek iken 5. günün sonunda, ayçiçek yağının peroksit değeri önemli ölçüde yüksek olarak bulgulanmıştır. Buna göre, pirina yağının termal oksidasyona ayçiçek yağından daha dayanıklı olduğu görülmüş ve bunun nedeni pirina yağının yüksek oleik asit içeriğine sahip bir yağ olması ile açıklanmıştır.



Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-c) kızartma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Y) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.2. Peroksit değerinin kızartma işlemi süresince değişimi

Tekin vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada fındık, pirina, üzüm çekirdeği ve ayçiçek yağlarının tekrarlı kızartma işlemi ( $175 \pm 5$  °C, 5 saat/5 gün) sırasındaki fizikokimyasal değişimleri incelenmiş ve peroksit değerinin yağın sıcaklığa maruz kalma süresi ile birlikte artış gösterdiği sonucu elde edilmiştir. Bu yağların analizi sonucunda elde edilen peroksit değerindeki en yüksek artış ayçiçek yağında (~2,40 kat) gözlenirken en düşük artış ise pirina ve üzüm çekirdeği yağlarında (~1,52 kat) gözlenmiştir.

Susam yağının soya yağı ile karıştırılarak (%0, %10, %20 ve %30 v/v), oksidatif stabilitesinin incelendiği bir çalışmada, peroksit değerinin hidroperoksitlerin oluşumuna bağlı olarak kızartma süresi ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Buna ek olarak, karışıma susam yağı ilavesi ile soya yağına kıyasla peroksit değerinde önemli bir farklılık tespit edilmemiştir (Chung vd., 2004). Wang vd. (2016) tarafından soya yağı (28,29 oleik asit), kamelya yağı (%80,68 oleik asit) ve bunların farklı oranlarda karışımları ile 5 gün süreyle 180 °C tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilen çalışma sonucunda peroksit değerinin tüm yağlarda kızartma süresince arttığı bildirilmiştir. Bu artışın soya yağında kamelya yağından daha fazla olduğu belirtilmiştir.

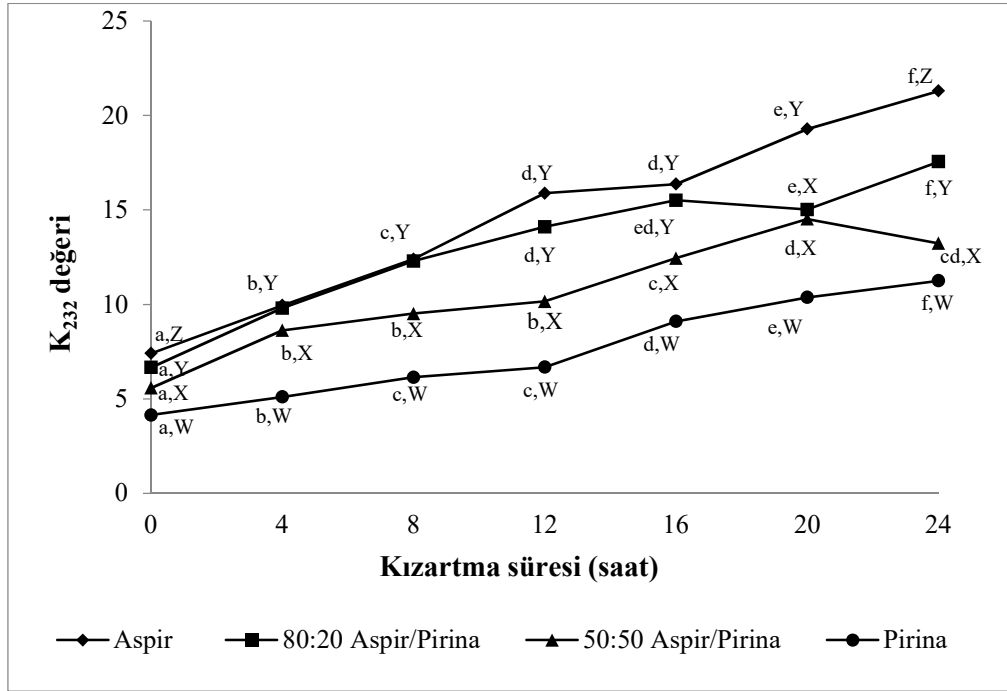
### 4.3. Kızartma İşleminin Ultraviyole Işığında Özgül Soğurma Değerleri Üzerine Etkisi

Çoklu doymamış yağ asitlerinin ısıya maruz kalması ile konjugedien ve trienlerin oluştuğu bilinmektedir (Kim ve LaBella, 1987; Poiana vd., 2016). Yapılan çalışmalar 232 nm ve 270 nm’de özgül absorbans değerleri ile varlığı ölçülebilen konjugedien ve konjugetrien oluşumunun ısıya maruz kalma ve dolayısıyla kızartma işlemi ile arttığını ortaya koymaktadır (Poiana vd., 2016).

232 nm’de ölçülen özgül absorbans değeri ( $K_{232}$ ) konjugedienlerin oluşumunu göstermektedir (Casal vd., 2010). Konjugedienler çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu ile oluşmaktadır (Casal vd., 2010). Kızartma süresince rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v)  $K_{232}$  değerindeki değişim Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) kontrol grubu örneklerine ait  $K_{232}$  değerleri sırasıyla 7,40; 6,66; 5,57 ve 4,14 olarak tespit edilmiştir. Artan kızartma süresiyle tüm yağ karışımlarının konjugedien miktarı önemli derecede ( $p<0,05$ ) artış göstermektedir. 24 saatlik kızartma periyodunun sonunda en yüksek  $K_{232}$  değeri aspir yağı için (21,29) elde edilirken, en düşük değere sahip olan yağ (11,25) pirina yağı olmuştur. 24 saatlik kızartma periyodunun sonunda 80:20 ve 50:50 aspir-pirina karışımlarının  $K_{232}$  değerleri sırasıyla 17,55 ve 13,23 olarak tespit edilmiştir. Karışıma ilave edilen pirina yağı miktarı arttıkça  $K_{232}$  değerinde belirgin bir azalma görülmüştür. Tekin vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada fındık, pirina, üzüm çekirdeği ve ayçiçek yağlarında 25 saat süreyle tekrarlı kızartma işlemi ( $175\pm 5^\circ\text{C}$ ) gerçekleştirilmiştir. Kızartılan yağların hepsinde, konjugedien miktarının kızartma süresi ile arttığı bildirilmiştir. Üzüm çekirdeği



yağında kızartma işleminin sonunda  $K_{232}$  değeri yaklaşık 8,2 kat artış göstermiştir. En az artış 3,04 kat ile pirina yağında görülmüştür. Çalışma sonuçları çoklu doymamış yağ asidi miktarı fazla olan kızartma yağlarında konjugedien oluşumunun daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Benzer şekilde tez çalışması kapsamında, aspir yağının  $K_{232}$  değerindeki hızlı artış çoklu doymamış yağ asidi içermesi ile ilişkilendirilebilmektedir.

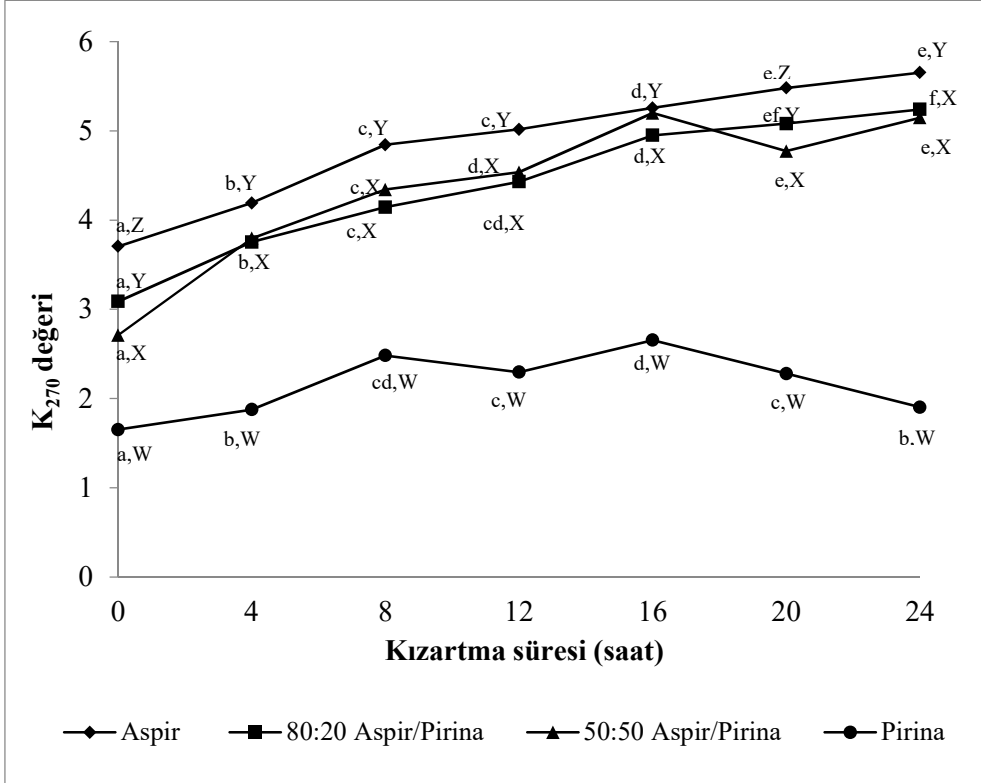


Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-f) kızartma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Z) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p<0,05$ ).

Şekil 4.3.  $K_{232}$  değerinin kızartma işlemi süresince değişimi

270 nm'de ölçülen özgül absorbans değeri ( $K_{270}$ ) karbonilli bileşikler ile konjugetrienleri de kapsayan oksidasyonun birincil ve ikincil ürünlerinin bir göstergesidir (Casal vd., 2010). 24 saatlik kızartma süresince rafine aspir ve rafine pirina karışımları (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) için 270 nm'de özgül absorbans değerindeki değişim grafiği Şekil 4.4'de verildiği gibidir. Kızartma işleminden önce aspir, 80:20 aspir-pirina 50:50 aspir-pirina ve pirina yağlar için  $K_{270}$  değeri sırasıyla 3,71; 3,09; 3,08 ve 1,65 olarak bulunmuştur. Artan kızartma süresi ile birlikte tüm yağ karışımlarının  $K_{270}$  değeri önemli ( $p<0,05$ ) bir artış göstermiştir.

Kızartma süresince aspir yağının  $K_{270}$  değeri düzenli bir artış göstererek 24 saatin sonunda 5,65 değerine ulaşmıştır. Aspir yağı hem kontrol örneği hem de kızartma sonrası için en yüksek  $K_{270}$  değerine sahip yağdır. 80:20 aspir-pirina yağ karışımı  $K_{270}$  değeri bakımından aspir yağına benzer şekilde kızartma süresi ile birlikte artış göstermiştir ve 24 saatin sonunda 5,24 değerine ulaşmıştır. Karışıma pirina yağının ilavesi ile 80:20 aspir-pirina karışımında aspir yağına kıyasla daha düşük  $K_{270}$  değeri elde edilmiştir. 50:50 aspir-pirina yağı karışımının  $K_{270}$  değeri 24 saatlik kızartma periyodunda 2,71'den 5,15'e yükselmiştir. Pirina yağının  $K_{270}$  değeri kızartmanın ilk 20 saatinde istatistiki olarak anlamlı bir artış göstererek 2,28'e ulaşmıştır; ancak bu değer 24. saatin sonunda azalma (1,9) göstermiştir. Pirina yağı hem kızartmadan önce (1,65) hem de sonra en düşük  $K_{270}$  değerine (1,90) sahip olan yağ olmuştur. Karışıma pirina yağının ilavesi ile kızartma süresince  $K_{270}$  değeri azalmaktadır. Kızartma yağında çoklu doymamış yağ asitlerinin varlığının konjugedien ve konjugetrien oluşumu tetiklediği bilinmektedir (Poiana vd., 2016). Benzer şekilde Abdulkarim vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada palm, kanola, soya yağı ve rafine *Moringa oleifera* yağı ile tekrarlı kızartma işlemi (6 saat, 5 gün) gerçekleştirilmiştir. Tüm yağlar için  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerleri kızartma süresi ile artış göstermiştir. Konjugedienlerin seviyesi en düşük palm ve onu takiben *Moringa oleifera* yağında tespit edilirken, konjugetrienlerin seviyesi *Moringa oleifera* yağında diğer tüm yağlara kıyasla daha düşük olarak bulgulanmıştır. *Moringa* yağında bu değerlerin düşük olmasının sebebi içerdiği yüksek oranda tekli doymamış yağ asidi içeriği ile açıklanmıştır. Mevcut tez çalışmasında kullanılan aspir yağının hem  $K_{232}$  hem de  $K_{270}$  değerleri bakımından kızartma periyodu boyunca en yüksek sonuçları vermesi çoklu doymamış yağ asidi içeriğinin yüksek olması ile ilişkilendirilebilmektedir. Diğer yandan pirina yağının  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerlerinin kızartma periyodu boyunca düşük olması tekli doymamış yağ asidi içeriğinin yüksek olması ile açıklanabilir. Benzer şekilde Boukandoul vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada *Moringa oleifera* yağı, ayçiçek yağı, zeytinyağı ve %20 oranındaki *Moringa oleifera* yağı ve %80 ayçiçek yağı karışımı ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilen çalışmada artan kızartma süresi ile  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerlerinin arttığı bildirilmiştir.  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerlerindeki en az artış *M. oleifera* ve zeytinyağında görülmüş ve bu durum tekli doymamış yağ asitlerinin oksidasyona karşı çoklu doymamış yağ asitlerinden daha dirençli olması ile açıklanmıştır.



Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-f) kızartma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Z) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.4.  $K_{270}$  değerinin kızartma işlemi süresince değişimi

Rafine zeytinyağı, rafine palm yağı ve soya yağı karışımlarının (80:20 rafine zeytinyağı/palm yağı ve rafine soya yağı/palm yağı) kızartma performansı bakımından incelendiği bir çalışmada, 50 patates kızartması döngüsü (180 °C) gerçekleştirilmiştir. İncelenen yağ karışımlarının  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerlerinde kızartma işlemi sonucu artış gözlenmiştir. Özellikle rafine soya yağı /rafine palm yağı karışımında yüksek miktarda konjugedien ve trien oluşumu görülmüştür (Zribi vd., 2016).

Casal vd. (2010) tarafından zeytinyağının derin yağda kızartma koşullarına dayanıklılığı (170 °C, 9 saat/gün, polar madde 25 olana kadar) üzerine yapılan çalışmada, kızartma işleminin  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerlerinde artışa neden olduğu bulgulanmıştır.

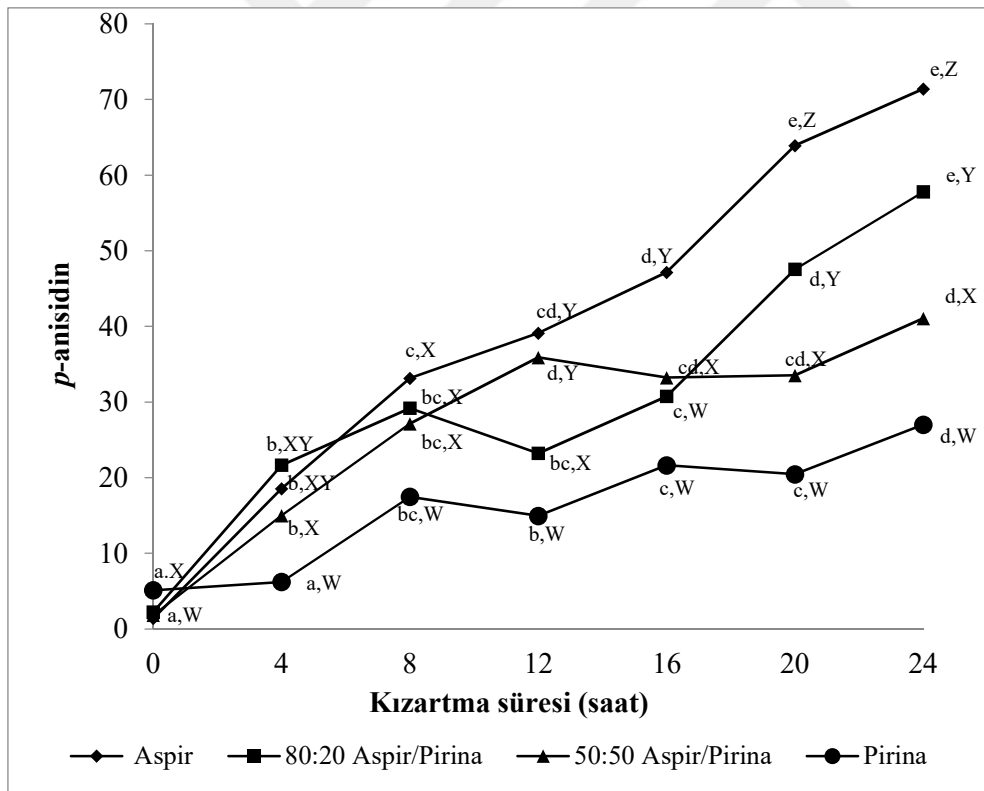
Rafine, ağartılmış ve deodorize soya yağı ile vanaspatinin 170, 180 ve 190 °C’de, 70 saat derin yağda kızartma işlemine tabi tutulduğu bir çalışmada; kızartma ile konjuge yağ asitlerinin miktarında artış görülmüştür. (Tyagi ve Vasishtha, 1996).

#### 4.4. Kızartma İşleminin *p*-anisidin Değeri Üzerine Etkisi

*p*-anisidin değeri, derin yağda kızartma işlemi sırasında yağın oksidasyon derecesini belirleyen bir parametredir. Bu değer, yağdaki yağ asidi hidroperoksitlerinin ısı ile ikincil oksidasyon ürünlerine ayrışması sonucu, temel olarak 2-alkenaller ve 2,4-dienallerden oluşan uçucu olmayan aldehytlerin tespit edilmesinde kullanılır (Zribi vd., 2014; Zribi vd., 2016; Hammouda vd., 2018).

Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) 24 saatlik kızartma periyodu boyunca *p*-anisidin değerindeki değişim Şekil 4.5’de gösterilmektedir. Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) kontrol örneklerinde *p*-anisidin değerleri sırasıyla 1,4; 2,23; 1,81 ve 5,12 olarak bulgulanmıştır. Kontrol örneklerindeki en yüksek *p*-anisidin değeri pirina yağında belirlenmiş olmasına rağmen 24 saatlik kızartma periyodu sonunda pirina (27,01) en düşük *p*-anisidin değerine sahip olan yağıdır. Kızartma periyodunun sonunda pirina yağını takiben 50:50 aspir-pirina yağı karışımı (41,06) ve 80:20 aspir-pirina karışımı (57,80) gelmektedir. Kızartmanın sonunda en yüksek *p*-anisidin değeri aspir yağında (71,41) belirlenmiştir. Kullanılan tüm yağ karışımlarının *p*-anisidin değerinde kızartma işlemi ile birlikte istatistiki olarak önemli ( $p<0,05$ ) bir artış görülmüştür. Karışıma oleik asitçe zengin rafine pirina yağının ilavesi ile *p*-anisidin değerindeki artış diğer yağlara kıyasla daha az bulunmuştur. Palm yağı, rafine kanola yağı ve bunların karışımının (1:1 ağırlık/ağırlık) kızartma işlemi sırasında stabilitesinin üzerine yapılan bir çalışmada, 170, 180 ve 190 °C’de 20 saat tekrarlı derin yağda kızartma işlemi yapılarak *p*-anisidin değeri belirlenmiştir. Çalışma sonuçları, yağlardaki *p*-anisidin değerinin artan kızartma süresi ve sıcaklık ile önemli derecede yükseldiğini göstermektedir. Bu çalışmada kızartma süresince kanola yağının (%41) *p*-anisidin değerindeki artış palm yağına (%5-18) kıyasla daha yüksek olarak bulgulanmıştır. Kanola yağının yüksek *p*-anisidin değeri yüksek linoleik ve linolenik asit içeriği ile ilişkilendirilmiştir (Mba vd., 2016). Buna göre, tez kapsamında kullanılan aspir yağının *p*-anisidin değerinin (1,4) yüksek olması yüksek linoleik asiti (%77,21) içeriği ile ilişkilendirilebilir.

Literatürde *p*-anisidin değeri kızırtma süresi ile arttığını destekleyen pek çok çalışma bulunmaktadır. Nayak vd., (2016) tarafından hardal yağı ile gerçekleştirilen 30 saatlik tekrarlı kızırtma işlemi boyunca *p*-anisidin değeri artış olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde Casal vd., (2010) tarafından zeytinyağının derin yağda kızırtma koşullarına dayanıklılığı (170 °C, 9 saat/gün, polar madde 25 olana kadar) üzerine yapılan bir çalışmada *p*-anisidin değerlerinin kızırtmanın tekrür sayısı ile uyumlu bir artış gösterdiği bulgulanmıştır. Benzer şekilde, pirinç kepeği yağı, ayçiçek yağı ve bunların karışımı ile tekrarlı kızırtma işlemi gerçekleştirilen bir başka çalışmada kızırtma süresi ile *p*-anisidin değeri artış gözlenmiştir. *p*-anisidin değeriindeki artış karışım yağı ile kıyaslandığında pirinç kepeğinde daha belirgin olarak tanımlanmıştır (Mishra ve Sharma, 2014).



Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-e) kızırtma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Z) ise kızırtma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.5. *p*-anisidin değeri kızırtma işlemi süresince değişimi

Zribi vd. (2016) tarafından, rafine zeytinyağı, rafine palm yağı ve soya yağı karışımları (80:20 rafine zeytinyağı/palm yağı ve rafine soya yağı/palm yağı) ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Üst üste 50 kez gerçekleştirilen tekrarlı kızartma işleminin sonunda *p*-anisidin değerindeki en anlamlı ( $p < 0,05$ ) artış, 27,56 ile 120,45 arasında değişen soya-yağı-palm yağı karışımında görülmüş, ardından 9,30 ile 144,53 arasında rafine zeytinyağı-palm yağı karışımında tespit edilmiştir. Abdulkarim vd. (2007) tarafından yüksek oleik asitli *Moringa oleifera* yağı ve geleneksel kızartma yağları (kanola yağı, soya yağı ve palm oleini) ile tekrarlı kızartma gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda *p*-anisidin değerindeki kızartma süresi ile birlikte en düşük artışın *Moringa oleifera* yağında ve ardından palm yağında olduğu bildirilmiştir. Bu durum *Moringa oleifera* ve palm yağlarının oksidasyona dirençli olması ile ilişkilendirilmiştir. Benzer şekilde Boukandoul vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada *Moringa oleifera* yağı, ayçiçek yağı, zeytinyağı ve %20 oranındaki *Moringa oleifera* yağı ve %80 ayçiçek yağı karıştırılarak 5 gün tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızartma süresince *p*-anisidin değerindeki artış yüksekte düşüğe doğru sırasıyla; ayçiçek yağı, *Moringa oleifera*-ayçiçek yağı karışımı, zeytinyağı ve *Moringa oleifera* yağında tespit edilmiştir. Karışıma oleik asit içeriğinin yüksek olduğu bilinen *Moringa oleifera* yağının ilavesi ile *p*-anisidin değerinde azalma olduğu bildirilmiştir. Wang vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada soya yağı, kamelya yağı ve bunların farklı oranlarda karışımları 5 gün süreyle 180 °C tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulmuştur. Soya ve kamelya yağların kızartma öncesi *p*-anisidin değeri sırası ile 2,72 ve 4,84 iken kızartma işleminden önce karışım yağların *p*-anisidin değeri 2,94 (90:10), 3,06 (80:20), 3,42 (70:30), 3,68 (60: 40) ve 3,76 (50:50) olarak tespit edilmiştir. Kızartma süresince yağların *p*-anisidin değerinde artış olduğu rapor edilmiştir. Toplam 5 günlük kızartma işleminin sonunda soya yağı (198,44) en yüksek, kamelya yağı ise en düşük (54,29) *p*-anisidin değerine sahip olarak bulunmuştur. Soya yağı, karışım yağlarına kıyasla daha yüksek *p*-anisidin değerine sahiptir ve bu durum daha yüksek çoklu doymamış yağ asidi içeriği ile ilişkilendirilmiştir.

#### 4.5. Kızartma İşleminin Toplam Polar Madde Miktarı Üzerine Etkisi

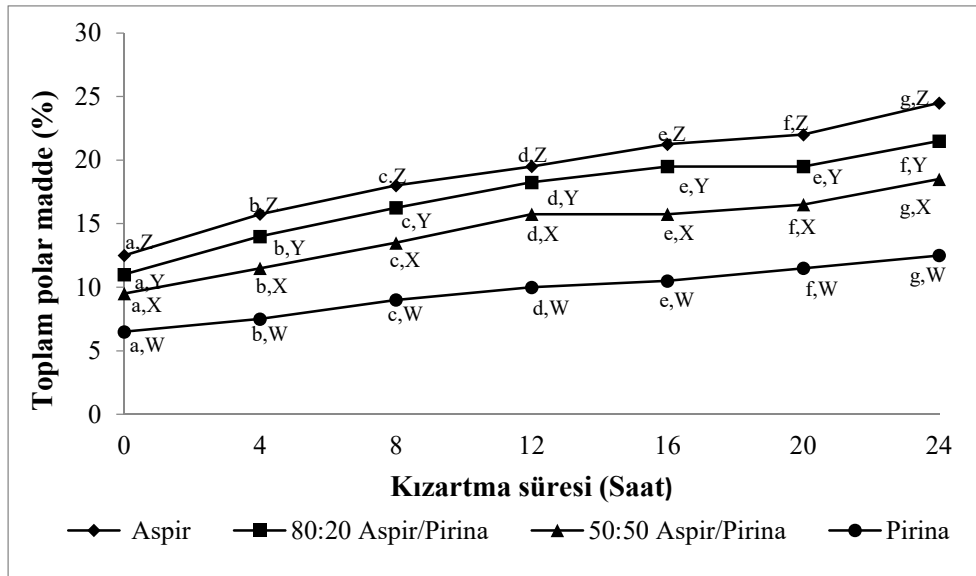
Toplam polar madde miktarı, kızartma yağında bozulma derecesinin en güvenilir göstergelerinden biridir (Fritsch, 1981). Polar maddeler, derin yağda kızartma sırasında oluşan parçalanma ürünlerini, uçucu olmayan oksidasyon ürünlerini, polimerik ve siklik bileşikler içerir (Frankel, 1998; De Marco vd., 2007).

Birçok Avrupa ülkesi kızartma yağlarında bu bileşiklerin yüksek miktarda bulunmasını kendi gıda düzenleme yasaları çerçevesinde sınırlamaktadır (Frankel, 1998; De Marco vd., 2007). Türk Gıda Kodeksi'nde, Kızartmada Kullanılmakta Olan Katı ve Sıvı Yağlar için Özel Hijyen Kuralları Yönetmeliğinde toplam polar madde miktarının üst limiti %25 olarak belirtilmiştir (TGK, 2012).

Toplam 24 saatlik kızartma süresi boyunca kızartma yağlarının toplam polar madde miktarındaki değişim Şekil 4.6'da verilmiştir. Toplam polar madde miktarı artan kızartma süresi ile birlikte kızartma yağlarının tümünde önemli ( $p<0,05$ ) bir artış göstermiştir. Aspir yağı polar madde miktarı bakımından en yüksek başlangıç değerine (%12,5) sahiptir. Kızartma işleminin sonunda aspir yağının toplam polar madde miktarı %24,5'e yükselerek en yüksek artışı göstermiştir. 80:20 aspir-pirina yağının başlangıçtaki toplam polar madde miktarı %11 iken kızartma işleminin sonunda % 21,5 olarak tespit edilmiştir. 50:50 aspir-pirina yağı karışımının toplam polar madde miktarı kızartma süresi ile birlikte %9,5'den 18,5'e yükselmiştir. Rafine pirina yağının kızartma öncesi toplam polar madde miktarı %6,5 olarak bulgulanmıştır ve kızartma işleminin sonunda %12,5'e yükselmiştir. Toplam polar madde miktarı en az olan yağ hem kontrol örneği (%6,5) hem de kızartma sonunda (%12,5) pirina yağıdır. Kızartma işleminin sonunda kızartılan hiçbir yağın toplam polar madde miktarı Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen üst limit olan %25'i aşmamıştır. Karışıma oleik asitçe zengin pirina yağının ilavesi ile polar madde oluşumu önemli ölçüde azalmıştır. Benzer şekilde Li vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada oleik asitçe zengin yağların kızartma işlemi sırasında daha az oleik asit içeren yağlara kıyasla daha az polar madde oluşuma sebebiyet verdiği bildirilmiştir. Warner ve Gupta (2005) tarafından yüksek oleik asitli soya yağı, düşük linoleik asitli soya yağları ve bu yağların 1:1 oranında pamuk yağı ile karışımı 25 saat tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma sonucunda toplam polar maddelerin kızartma süresi ile orantılı bir şekilde arttığı bildirilmiş, ancak oleik asitçe zengin yağlarda artışın daha yavaş gerçekleştiği vurgulanmıştır. Başka bir çalışmada (De Marco vd., 2007) palm yağına alternatif oluşturması amacıyla 65:35 ayçiçek-palm yağı karışımı 8 saat tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulmuş ve kızartma ile polar madde miktarında artış gözlemlenmiştir. Karışım yağı kızartmadan önce palm yağından daha az polar madde içerse de kızartma süresince daha hızlı bir artış göstermiştir. Kızartma sonunda iki yağ arasında polar madde bazında önemli bir farklılık bulgulanmamıştır. Karışım yağının polar

maddelerindeki hızlı artış yağın yüksek doymamış yağ asidi içeriği ile ilişkilendirilmiştir.

Toplam polar madde miktarının kızartma süresi ile birlikte arttığını ortaya koyan çalışmalar literatürde oldukça fazladır (Tekin vd., 2009; Casal vd., 2010; Uslu, 2014; Li vd., 2016; Hammouda vd., 2018). Li vd. (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 40 saat süren tekrarlı kızartma işleminin, polimerizasyon, oksidasyon, pirolitik ve hidrolitik reaksiyonlar ve diğer kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak, polar madde oluşumunu tetiklediği belirtilmektedir. Casal vd. (2010) tarafından farklı zeytinyağlarının derin yağda kızartma işlemine karşı dayanıklılığını belirlemek amacıyla yapılan çalışmada yağlar tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma verileri polar madde miktarının tüm yağlarda kızartma süresi ile arttığını ortaya koymaktadır. Farklı yağların kızartmaya uygunluğunun değerlendirildiği bir başka çalışmada pirina yağı, fındık yağı, üzüm çekirdeği yağı ve ayçiçek yağı kullanılarak 5 günlük (5 saat/gün) tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Toplam polar madde miktarı pirina yağı için %7,25'den %32,75'e yükselirken diğer tüm yağların da toplam polar madde miktarı kızartma süresi ile birlikte artış göstermiştir (Tekin vd., 2009).



Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-g) kızartma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Z) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.6. Toplam polar madde miktarının kızartma işlemi süresince değişimi



Uslu (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada polar maddelerin kızartma süresi ile birlikte artmasına ek olarak kullanılan gıdanın polar madde miktarını önemli ölçüde etkilemediği ancak polar madde oluşumunun farklı kızartma yağlarında farklılık gösterdiği bildirilmiştir.

Hammouda vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada rafine pirina yağı ve 80:20 pirina-hindistan cevizi yağı karışımı ile derin yağda kızartma işlemi gerçekleştirilmiş ve çalışma sonucunda kızartma işleminin toplam polar madde miktarında artışa sebebiyet verdiği görülmüştür. Bu çalışmada toplam polar madde miktarı yönünden karışım yağı pirina yağından daha stabil olarak ifade edilmiştir. Toplam polar madde miktarı kızartma sonunda karışım ve pirina yağları için sırasıyla %23,3 ve %30,6 olarak rapor edilmiştir.

Bulut ve Yılmaz (2010)'ın rafine pirina yağı ve ayçiçek yağını 5 günlük tekrarlı kızartma işlemine tabi tuttıkları çalışma kapsamında, bu iki yağın toplam polar madde miktarındaki değişim iki ayrı metotla (AOCS resmi metodu ve hızlı ölçüm cihazı) analiz edilmiştir. Buna göre pirina yağlarının polar madde miktarı hızlı ölçüm cihazı ile ölçülmüş ve kızartma süresince %4,75'den %21,63'e yükseldiği bildirilmiştir. Aynı şekilde ölçülen ayçiçek yağında polar madde miktarının %6,75 ile %27,38 arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir.

#### 4.6. Kızartma İşleminin Yağ Asidi Bileşimi Üzerine Etkisi

Kızartma süresince oksidatif bozulma hakkında fikir veren faktörlerden biri yağ asidi bileşimindeki değişimdir (Hammouda vd., 2018).

Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) yağ asidi bileşiminin kızartma sırasındaki değişimi Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Aspir yağında tespit edilen yağ asitleri başlıca miristik (C14:0), palmitik (C16:0), palmitoleik (C16:1), heptadekanoik (C17:1), heptadesenoik (C17:1), stearik (C18:0), oleik (C18:1), linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşidik (C20:0) ve eikosenoik (C20:1) asitlerdir. Temel yağ asidi ise linoleik asit (%76,21) olarak tespit edilmiştir. Kızartma işlemi ile aspir yağının linoleik asit içeriği %76,21'den %74,96'ya ( $p<0,05$ ) düşmüştür. Oleik asit içeriği ise %11,41'den %12,85'e ( $p<0,05$ ) yükselmiştir. Ayrıca kızartma süresi boyunca stearik asit miktarı (%2,27-%2,51) artma eğilimi göstermiştir. Başlangıçta %5,85 olarak tespit edilen palmitik asit miktarı ise işlem süresince istatistiki olarak önemli düzeyde ( $p<0,05$ ) artmış ve

kızartma sonunda %7,33 değerine ulaşmıştır. Buna ek olarak aspir yağında kızartma süresince miristik asit ve palmitoleik asit miktarı artmıştır. Kızartma süresinde heptadekanoik, heptadesenoik asit miktarı önemli bir değişim göstermemişken, linolenik asit miktarı kızartmanın ilk 20 saatinde değişmemiş 24. saatinde ise azalmıştır. Kızartma süresince aspir yağındaki araşidik asit miktarı dalgalanan bir değişim göstermiştir. Eikosenoik asit miktarında ise azalma tespit edilmiştir.

Kızartma süresi boyunca 80:20 aspir-pirina karışımı için linoleik asit içeriği %65-%63,06 arasında değişirken oleik asit içeriği %23,69-%24,40 arasında değişim ( $p<0,05$ ) göstermiştir. Buna ek olarak palmitik (%7,68-%8,80) ve stearik asit (%2,58-%2,68) miktarı da kızartma işlemi boyunca artmıştır ( $p<0,05$ ). Ayrıca 80:20 aspir-pirina karışım yağında kızartma süresince miristik asit artış göstermiştir. Kızartma süresince palmitoleik asit heptadekanoik, heptadesenoik asit ve linolenik asit miktarları önemli bir değişim göstermemiştir. Kızartma süresince 80:20 aspir-pirina karışım yağındaki araşidik asit miktarı dalgalanan bir değişim gösterirken eikosenoik asit miktarı azalmıştır.

50:50 aspir-pirina yağı karışımında linoleik asit miktarı %45,77'den %43,37'ye oleik asit miktarı %40,89'dan %42,04'e istatistiki olarak önemli ( $p<0,05$ ) bir değişim göstererek azalmıştır. Bu karışım için stearik (%2,61'den-%2,71'e) ve palmitik (%9,31'den-%10,43'e) asit miktarı artmıştır. Buna ek olarak 50:50 aspir-pirina karışım yağında kızartma süresince miristik asit ve palmitoleik asit miktarları da artış göstermiştir. Kızartma süresince bu karışımdaki heptadekanoik asit miktarı önemli bir değişim göstermemiştir. Heptadesenoik asit, linolenik asit, araşidik asit ve eikosenoik asit miktarları ise dalgalanan bir değişim göstermiştir.

Pirina yağında tespit edilen yağ asitleri, miristik (C14:0), palmitik (C16:0), palmitoleik (C16:1), heptadekanoik (C17:1), heptadesenoik (C17:1) stearik (C18:0), oleik (C18:1), linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşidik (C20:0) ve eikosenoik (C20:1) asitlerdir. Kızartma süresi ile pirina yağının stearik, oleik ve linoleik asit içeriği anlamlı ( $p>0,05$ ) bir değişim göstermemiştir. Ancak palmitik (%11,31-%12,19) asit oranı istatistiki olarak anlamlı ( $p<0,05$ ) bir artış göstermiştir. Buna ek kızartma süresince pirina yağının miristik asit miktarında artış tespit edilmiştir. Kızartma süresince pirina yağının palmitoleik asit, heptadekanoik asit, linolenik asit, araşidik asit ve eikosenoik asit miktarlarında

önemli bir değişim tespit edilmemiştir. Heptadesenoik asit miktarında ise dalgalanan bir değişim görülmüştür.

Pirina yağı oleik asit ile karakterize edilen bir yağdır. Dolayısıyla karışıma ilave edilen pirina yağı miktarı arttıkça yağlardaki oleik asit miktarı artarken linoleik asit miktarı azalmıştır.

Kızartma işleminin yağ asidi bileşimi üzerine etkilerini gösteren çalışmalar literatürde mevcuttur. Rafine zeytinyağı, rafine palm yağı ve soya yağı karışımlarının (80:20 rafine zeytinyağı/palm yağı ve rafine soya yağı/palm yağı) kızartma performansı bakımından incelendiği bir çalışmada, 180 °C’de 50 kızartma döngüsü gerçekleştirilmiştir. Kızartma sonrasında doymamış yağ asitlerinde kısmen bir azalma, doymuş yağ asitlerinde de kısmen bir artma görülmüştür. Bunun yanı sıra çoklu doymamış yağ asitlerinde linoleik ve linolenik asitin oksidasyonundan kaynaklı belirgin ( $p<0,05$ ) bir azalma bulgulanmıştır. Palmitik asitteki değişim incelendiğinde, tüm yağlar için kızartmanın tekrar sayısı ile palmitik asit miktarının kısmen arttıkça tespit edilmiştir. Kızartma işlemi tüm yağların oleik asit miktarında artışa sebebiyet vermiştir. (Zribi vd., 2016).

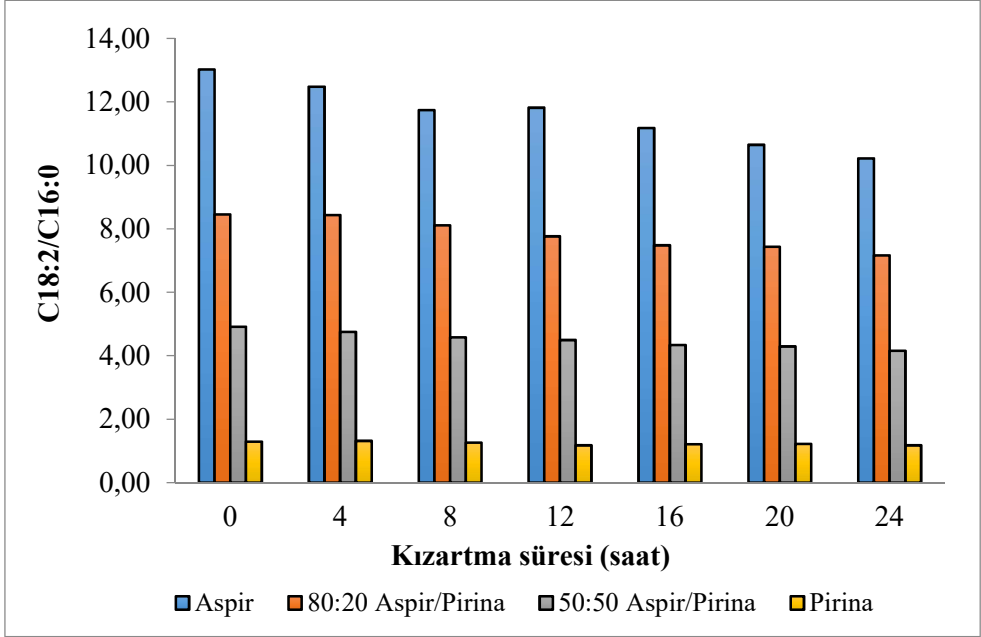
Dört farklı rafine pirina yağı ve rafine palm yağı karışımı (100: 0, 75:25, 50:50 ve 25:75) ile tekrarlı kızartma işleminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, kızartma ile tüm yağ karışımlarının palmitik stearik ve oleik asit miktarı artarken linoleik asit miktarında düşüş gözlenmiştir. Pirina yağının oleik asit miktarı %62,41-%63,36 arasında ve linoleik asit miktarı %17,61-%16,35 arasında değişim göstermiştir (Hammouda vd., 2017).

Hammouda vd. (2018) tarafından rafine pirina yağı ve 80:20 pirina-hindistan cevizi yağı karışımı ile derin yağda kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, kızartma öncesi pirina ve karışım yağı için baskın yağ asitleri sırasıyla palmitik (%15,5-%19,6), oleik (%56,9-%54,1) ve linoleik asit (%20,8-%15,1) olarak tanımlanmıştır. Kızartma sonunda her iki yağın da oleik asit miktarı artma, linoleik asit miktarı ise azalma eğilimi göstermiştir. Buna ek olarak kızartma ile *trans* yağ asitlerinde artış bildirilmiştir.

Çizelge 4.1. Kızartma süresince farklı yağların yağ asidi bileşimi (%)

Yağ asitleri	Kızartma süresi (Saat)						
	0	4	8	12	16	20	24
<b>Aspir</b>							
C14:0	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>ab,Y</sup>	0,09 <sup>ab,Y</sup>	0,09 <sup>ab,Y</sup>	0,10 <sup>b,Y</sup>	0,12 <sup>b,Y</sup>	0,10 <sup>c,Y</sup>
C16:0	5,85 <sup>a,W</sup>	6,06 <sup>ab,W</sup>	6,48 <sup>cd,W</sup>	6,26 <sup>bc,W</sup>	6,64 <sup>d,W</sup>	6,96 <sup>c,W</sup>	7,33 <sup>f,W</sup>
C16:1	0,37 <sup>ab,X</sup>	0,42 <sup>ab,Y</sup>	0,37 <sup>a,W</sup>	0,52 <sup>bc,X</sup>	0,61 <sup>c,X</sup>	0,42 <sup>ab,X</sup>	0,47 <sup>abc,Y</sup>
C17:0	0,02 <sup>a,W</sup>	0,03 <sup>a,W</sup>	0,03 <sup>a,W</sup>	0,02 <sup>a,W</sup>	0,03 <sup>a,W</sup>	0,03 <sup>a,W</sup>	0,03 <sup>a,W</sup>
C17:1	0,01 <sup>a,W</sup>	0,01 <sup>a,W</sup>	0,01 <sup>a,W</sup>	0,01 <sup>a,W</sup>	0,01 <sup>a,W</sup>	0,01 <sup>a,W</sup>	0,01 <sup>a,W</sup>
C18:0	2,27 <sup>ab,W</sup>	2,25 <sup>ab,W</sup>	2,02 <sup>a,W</sup>	2,29 <sup>ab,W</sup>	2,14 <sup>a,W</sup>	2,56 <sup>b,W</sup>	2,51 <sup>b,WX</sup>
C18:1	11,41 <sup>a,W</sup>	11,54 <sup>a,W</sup>	11,69 <sup>ab,W</sup>	11,87 <sup>bc,W</sup>	11,99 <sup>c,W</sup>	12,63 <sup>d,W</sup>	12,85 <sup>d,W</sup>
C18:2	76,21 <sup>b,Z</sup>	75,72 <sup>b,Z</sup>	76,15 <sup>b,Z</sup>	74,05 <sup>a,Z</sup>	74,20 <sup>a,Z</sup>	74,11 <sup>a,Z</sup>	74,95 <sup>ab,Z</sup>
C18:3	2,99 <sup>bc,Y</sup>	3,09 <sup>bc,Y</sup>	2,52 <sup>ab,X</sup>	3,84 <sup>c,Y</sup>	3,36 <sup>bc,Y</sup>	3,07 <sup>bc,Y</sup>	1,72 <sup>a,Y</sup>
C20:0	0,80 <sup>b,X</sup>	0,81 <sup>b,Y</sup>	0,31 <sup>a,WX</sup>	0,75 <sup>b,Y</sup>	0,76 <sup>b,Y</sup>	0,61 <sup>b,Y</sup>	0,20 <sup>a,W</sup>
C20:1	0,25 <sup>b,W</sup>	0,18 <sup>bc,X</sup>	0,20 <sup>bc,W</sup>	0,20 <sup>bc,W</sup>	0,16 <sup>bc,W</sup>	0,15 <sup>bc,W</sup>	0,07 <sup>a,W</sup>
<b>80:20 Aspir-Pirina</b>							
C14:0	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>b,Y</sup>	0,08 <sup>b,Y</sup>	0,09 <sup>c,Y</sup>	0,10 <sup>d,Y</sup>	0,10 <sup>d,XY</sup>	0,10 <sup>c,Y</sup>
C16:0	7,68 <sup>a,X</sup>	7,77 <sup>b,X</sup>	8,01 <sup>c,X</sup>	8,24 <sup>d,X</sup>	8,49 <sup>c,X</sup>	8,56 <sup>f,X</sup>	8,80 <sup>e,X</sup>
C16:1	0,16 <sup>a,W</sup>	0,15 <sup>a,W</sup>	0,15 <sup>a,W</sup>	0,16 <sup>a,W</sup>	0,20 <sup>b,W</sup>	0,16 <sup>a,W</sup>	0,16 <sup>a,W</sup>
C17:0	0,06 <sup>b,X</sup>	0,06 <sup>b,X</sup>	0,06 <sup>b,X</sup>	0,06 <sup>b,X</sup>	0,04 <sup>a,X</sup>	0,06 <sup>b,X</sup>	0,05 <sup>b,X</sup>
C17:1	0,05 <sup>a,X</sup>	0,04 <sup>a,X</sup>	0,04 <sup>a,X</sup>	0,04 <sup>a,X</sup>	0,04 <sup>a,X</sup>	0,04 <sup>a,X</sup>	0,05 <sup>a,X</sup>
C18:0	2,58 <sup>b,X</sup>	2,56 <sup>a,XY</sup>	2,57 <sup>ab,XY</sup>	2,61 <sup>c,Y</sup>	2,65 <sup>d,XY</sup>	2,65 <sup>d,W</sup>	2,68 <sup>e,XY</sup>
C18:1	23,69 <sup>b,X</sup>	23,06 <sup>a,X</sup>	23,44 <sup>b,X</sup>	24,14 <sup>c,X</sup>	24,29 <sup>c,X</sup>	24,14 <sup>c,X</sup>	24,40 <sup>c,X</sup>
C18:2	65,00 <sup>d,Y</sup>	65,59 <sup>c,Y</sup>	64,98 <sup>d,Y</sup>	63,98 <sup>c,Y</sup>	63,49 <sup>b,Y</sup>	63,63 <sup>b,Y</sup>	63,06 <sup>a,Y</sup>
C18:3	0,17 <sup>a,W</sup>	0,17 <sup>a,W</sup>	0,16 <sup>a,W</sup>	0,17 <sup>a,W</sup>	0,17 <sup>a,W</sup>	0,16 <sup>a,W</sup>	0,15 <sup>a,W</sup>
C20:0	0,36 <sup>a,W</sup>	0,37 <sup>ab,X</sup>	0,37 <sup>ab,WX</sup>	0,37 <sup>ab,X</sup>	0,37 <sup>ab,X</sup>	0,37 <sup>ab,X</sup>	0,38 <sup>b,Y</sup>
C20:1	0,16 <sup>c,W</sup>	0,15 <sup>abc,W</sup>	0,15 <sup>a,W</sup>	0,15 <sup>abc,W</sup>	0,16 <sup>bc,W</sup>	0,15 <sup>abc,W</sup>	0,15 <sup>abc,X</sup>
<b>50:50 Aspir-Pirina</b>							
C14:0	0,06 <sup>a,X</sup>	0,06 <sup>ab,X</sup>	0,07 <sup>cd,X</sup>	0,07 <sup>bc,X</sup>	0,07 <sup>cd,X</sup>	0,07 <sup>cd,X</sup>	0,08 <sup>d,X</sup>
C16:0	9,31 <sup>a,Y</sup>	9,52 <sup>b,Y</sup>	9,78 <sup>c,Y</sup>	9,90 <sup>d,Y</sup>	10,13 <sup>c,Y</sup>	10,20 <sup>f,Y</sup>	10,43 <sup>g,Y</sup>
C16:1	0,30 <sup>b,WX</sup>	0,30 <sup>ab,X</sup>	0,30 <sup>b,W</sup>	0,29 <sup>a,W</sup>	0,29 <sup>a,W</sup>	0,29 <sup>a,WX</sup>	0,30 <sup>ab,X</sup>
C17:0	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>
C17:1	0,10 <sup>ab,Y</sup>	0,12 <sup>bc,Y</sup>	0,09 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,13 <sup>c,Y</sup>	0,13 <sup>c,Y</sup>	0,14 <sup>c,Z</sup>
C18:0	2,61 <sup>a,X</sup>	2,61 <sup>a,Y</sup>	2,67 <sup>c,Y</sup>	2,64 <sup>b,Y</sup>	2,67 <sup>c,Y</sup>	2,67 <sup>c,W</sup>	2,71 <sup>d,Y</sup>
C18:1	40,89 <sup>a,Y</sup>	41,18 <sup>b,Y</sup>	41,33 <sup>c,Y</sup>	41,57 <sup>d,Y</sup>	41,84 <sup>c,Y</sup>	41,87 <sup>c,Y</sup>	42,04 <sup>f,Y</sup>
C18:2	45,77 <sup>f,X</sup>	45,27 <sup>e,X</sup>	44,80 <sup>e,X</sup>	44,50 <sup>d,X</sup>	43,93 <sup>c,X</sup>	43,82 <sup>b,X</sup>	43,37 <sup>a,X</sup>
C18:3	0,30 <sup>b,WX</sup>	0,28 <sup>a,WX</sup>	0,28 <sup>ab,W</sup>	0,27 <sup>a,W</sup>	0,26 <sup>a,W</sup>	0,26 <sup>a,W</sup>	0,27 <sup>a,W</sup>
C20:0	0,39 <sup>a,W</sup>	0,40 <sup>ab,X</sup>	0,40 <sup>ab,X</sup>	0,40 <sup>ab,X</sup>	0,40 <sup>b,X</sup>	0,40 <sup>ab,X</sup>	0,40 <sup>ab,Y</sup>
C20:1	0,20 <sup>b,W</sup>	0,20 <sup>ab,X</sup>	0,20 <sup>b,W</sup>	0,19 <sup>ab,W</sup>	0,19 <sup>a,X</sup>	0,19 <sup>ab,X</sup>	0,19 <sup>ab,Y</sup>
<b>Pirina</b>							
C14:0	0,01 <sup>a,W</sup>	0,02 <sup>ab,W</sup>	0,03 <sup>bc,W</sup>	0,03 <sup>c,W</sup>	0,04 <sup>cd,W</sup>	0,04 <sup>cd,W</sup>	0,05 <sup>d,W</sup>
C16:0	11,31 <sup>a,Z</sup>	11,37 <sup>a,Z</sup>	11,62 <sup>ab,Z</sup>	12,03 <sup>c,Z</sup>	11,88 <sup>bc,Z</sup>	11,94 <sup>bc,Z</sup>	12,19 <sup>c,Z</sup>
C16:1	1,14 <sup>a,Y</sup>	1,17 <sup>a,Z</sup>	1,20 <sup>a,X</sup>	1,18 <sup>a,Y</sup>	1,10 <sup>a,Y</sup>	1,34 <sup>a,Y</sup>	1,32 <sup>a,Z</sup>
C17:0	0,09 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>	0,09 <sup>a,Y</sup>	0,07 <sup>a,Y</sup>	0,08 <sup>a,Y</sup>
C17:1	0,13 <sup>b,Z</sup>	0,13 <sup>b,Y</sup>	0,13 <sup>b,Z</sup>	0,12 <sup>ab,Z</sup>	0,13 <sup>ab,Y</sup>	0,11 <sup>a,Y</sup>	0,12 <sup>ab,Y</sup>
C18:0	2,47 <sup>ab,X</sup>	2,43 <sup>a,X</sup>	2,46 <sup>ab,X</sup>	2,53 <sup>b,X</sup>	2,49 <sup>ab,X</sup>	2,46 <sup>ab,W</sup>	2,45 <sup>ab,W</sup>
C18:1	68,76 <sup>a,Z</sup>	68,42 <sup>a,Z</sup>	68,55 <sup>a,Z</sup>	68,78 <sup>a,Z</sup>	68,58 <sup>a,Z</sup>	68,15 <sup>a,Z</sup>	68,29 <sup>a,Z</sup>
C18:2	14,65 <sup>a,W</sup>	14,96 <sup>a,W</sup>	14,63 <sup>a,W</sup>	14,14 <sup>a,W</sup>	14,43 <sup>a,W</sup>	14,57 <sup>a,W</sup>	14,35 <sup>a,W</sup>
C18:3	0,96 <sup>a,X</sup>	0,96 <sup>a,X</sup>	0,84 <sup>a,W</sup>	0,65 <sup>a,X</sup>	0,84 <sup>a,X</sup>	0,87 <sup>a,X</sup>	0,97 <sup>a,X</sup>
C20:0	0,29 <sup>a,W</sup>	0,27 <sup>a,W</sup>	0,27 <sup>a,W</sup>	0,28 <sup>a,W</sup>	0,27 <sup>a,W</sup>	0,26 <sup>a,W</sup>	0,26 <sup>a,X</sup>
C20:1	0,20 <sup>a,W</sup>	0,18 <sup>a,X</sup>	0,18 <sup>a,W</sup>	0,18 <sup>a,W</sup>	0,16 <sup>a,W</sup>	0,17 <sup>a,WX</sup>	0,17 <sup>a,XY</sup>

Aynı satırdaki küçük harfler (a-f) kızartma süreleri arasındaki farkın, aynı sütündeki büyük harfler (W-Z) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).



Şekil 4.7. Linoleik asitin palmitik asite oranının (C18:2/C16:0) kızartma işlemi süresince değişimi

Linoleik ve palmitik asit yağda oksidasyonun bir göstergesi olarak kabul edilir. Bunun sebebi linoleik asitin oksidasyona karşı dayanıklılığının az ve palmitik asitin oksidasyona karşı dayanıklılığının daha fazla olmasıdır (Zribi vd., 2016). Kızartma yağlarında oksidatif degradasyonun bir ifadesi olarak linoleik asit-palmitik asit (C18:2/C16:0) oranı kullanılmaktadır (Aladedunye ve Przybylski, 2009; Serjouie vd., 2010; Marinova vd., 2012; Zribi vd., 2013; Zribi vd., 2016). Şekil 4.7’de rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v), 24 saatlik kızartma periyodunda, linoleik asit-palmitik asit (C18:2/C16:0) oranındaki değişim gösterilmektedir. Bu oran 24 saatlik kızartma süresince tüm yağlar için azalan bir grafik oluşturmaktadır. Aspir, 80:20 aspir-pirina, 50:50 aspir-pirina ve pirina yağları için bu oran başlangıçta sırasıyla 6,08, 4,39 3,08 ve 1,95 iken kızartmanın sonunda sırasıyla 5,60, 4,03, 2,77 ve 1,75 olarak değişmiştir. Bu değişim yüzde cinsinden ifade edildiğinde %10,26 ile en belirgin azalma aspir yağında tespit edilmiştir. Onu takiben 80:20 aspir-pirina (%10,06), 50:50 aspir-pirina (%8,2) ve pirina (%7,89) gelmektedir. Zribi vd. (2016) tarafından, rafine zeytinyağı, rafine palm yağı ve soya yağı karışımları (80:20 rafine zeytinyağı/palm yağı ve rafine soya yağı/palm yağı) ile tekrarlı

kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kızartma süresi ile tüm yağlarda bu oranın azaldığını göstermiştir.

Bir başka çalışmada dört farklı rafine pirina yağı ve rafine palm yağı karışımı (100:0, 75:25, 50:50 ve 25:75) ile 16 tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmada linoleik asit-palmitik asit oranının kızartmayla azaldığı bulunmuştur. Kızartma işleminin 16 saatinin sonunda C18:2/C16:0'daki minimum azalmanın 25:75 pirina yağı-palm yağı (0,44-0,39) karışımında olduğu bulgulanmıştır (Hammouda vd., 2017).

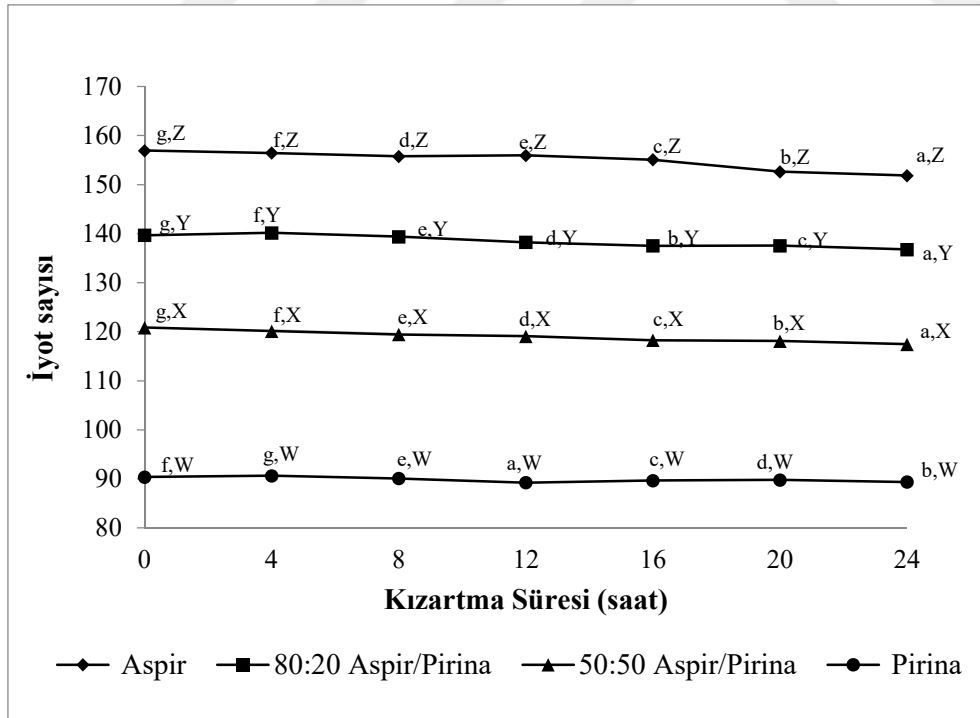
Alireza vd. (2010)'nin rafine edilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş palm, susam, kanola yağı ile bunların karışımlarını içeren 6 farklı yağ kullanarak tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirdikleri bir çalışmada tüm yağlar için linoleik asit-palmitik asit oranının kızartma ile azaldığı bildirmiştir. En belirgin azalma kanola yağında tespit edilmiş ve bu durum kanola yağının yüksek miktarda çoklu doymamış yağ asidi içermesi ile ilişkilendirilmiştir.

#### **4.7. Kızartma İşleminin İyot Sayısı Üzerine Etkisi**

İyot sayısı yağlarda doymamışlığın ölçüsü olup, 100 g yağın bağladığı iyot miktarıdır. Yağlardaki bozulma iyot sayısındaki azalma ile de ifade edilebilmektedir. İyot sayısı kızartma süresince çift bağların oksidasyonu ile paralel olarak azalmaktadır (Chebet vd., 2016).

Şekil 4.8'de rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) iyot sayılarının kızartma sırasındaki değişimi gösterilmektedir. Tüm yağlar için iyot sayısı kızartma süresiyle birlikte azalma göstermiştir. Linoleik asit içeriği yüksek olması sebebiyle en yüksek iyot sayısı hem kontrol örnekleri hem de kızartma sonunda alınan örnekler için aspir yağında tespit edilmiştir. Ancak iyot sayısında en hızlı azalma da yine aspir yağında (156,94-151,84 g/100 g yağ) görülmüştür. Pirina hem kontrol örneği (90,37 g/100 g yağ) hem de kızartma sonrası (89,38 g/100 g yağ) için iyot sayısı en az olan yağdır ancak iyot sayısındaki azalma da diğer yağlara kıyasla daha düşüktür. 80:20 aspir-pirina karışımının iyot sayısı 139,68 g/100 g yağ ile 136,77 g/100 g yağ arasında değişirken, 50:50 aspir-pirina karışımının iyot sayısı 120,86 g/100 g yağ ile 117,45 g/100 g yağ arasında değişim göstermiştir. Karışımındaki pirina oranı arttıkça iyot sayısı belirgin bir düşüş göstermiştir. Yapılan çalışmalar derin yağda kızartma

süresi ile yağın iyot sayısının azaldığını bildirmiştir (Réblová vd., 1999; Chebet vd., 2016). Hammouda vd. (2017) tarafından dört farklı rafine pirina yağı /rafine palm yağı karışımı (100:100, 75:25, 50:50, 25:75) ile 16 saat tekrarlı, derin yağda kızartma işleminin gerçekleştirildiği çalışmaya göre iyot sayısındaki azalma artan kızartma süresi ve yağın degradasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Pirina yağı en yüksek iyot sayısına sahiptir ve bu değer kontrol örneği için  $83,80 \pm 0,42$  g/100 g yağ iken 16 saatin sonunda  $59,10 \pm 0,29$  g/100 g yağa düşmüştür. Hammouda vd. (2018) tarafından rafine pirina yağı ve 80:20 pirina-hindistan cevizi yağı ile 60 saat tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçları iyot sayısının artan kızartma süresi ile düştüğünü ortaya koymuştur. Kızartma ile iyot sayısının düşmesi yağ asitlerinin oksidasyon ve polimerizasyon ile parçalanması ile ilişkilendirilmiştir. 80:20 pirina-hindistan cevizi yağı karışımında iyot sayısı düşüşü daha az olarak bildirilmiş ve bu durum tekli doymamış yağ asitlerince zengin olması ile açıklanmıştır.



Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-g) kızartma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Z) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.8. İyot sayısının kızartma işlemi süresince değişimi

Ramli vd. (2012) tarafından ayçiçek yağı, mısır yağı, palm yağı (rafine edilmiş, ağartılmış ve deodorize) ve bunların kombinasyonunu içeren 6 farklı yağ ile derin yağda kızartma işlemi (patates örnekleri kullanılarak, 180 °C'de) gerçekleştirilmiştir. Bu yağların iyot sayısı tekrar eden kızartma sayısı ile önemli bir azalma eğilimi göstermiştir. Bir başka çalışmada ise rafine edilmiş, ağartılmış ve deodorize edilmiş palm, susam, kanola yağı ile bunların karışımlarını içeren 6 farklı yağ kullanılarak tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 100 g dilimlenmiş patates, 180 °C'de 2,5 dakika boyunca, günde 3,5 saat beş gün süre ile kızartılmıştır. En düşük iyot sayısı hem kontrol örneği (57,27 g/100 g yağ) hem de kızartma sonrasında (52,81 g/100 g yağ) palm yağında görülmüştür. İyot sayısındaki azalmanın en az olduğu yağ ise susam ve kanola yağı karışımıdır (101,42-96,17g/100 g yağ) (Alireza vd., 2010). Mishra ve Sharma (2014) tarafından yapılan çalışmada pirinç kepeği yağı, ayçiçek yağı ve bunların karışımı ile hem kurutulmuş hem de nemli patates örnekleri kullanarak tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızartmanın tekrar sayısı ile iyot sayısının düştüğü saptanmıştır. Hardal yağının derin yağda 30 saat tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulduğu bir çalışmada, kızartma sırasında yağın iyot sayısında önemli bir azalma (109,43-88,3 g/100 g yağ) gözlemlenmiştir. Bu azalış yağda artan oksidasyonun bir göstergesi olarak nitelendirilmiştir (Nayak vd., 2016). Abdulkarim vd. (2007) tarafından yüksek oleik asitli *Moringa oleifera* yağı ve geleneksel kızartma yağları (kanola yağı, soya yağı ve palm oleini) günde 6 saat, 5 gün süre ile tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmanın sonucunda kanola ve soya yağlarının iyot sayısının tekrarlı kızartma işlemi ile düştüğü bildirilmiştir. Palm yağı ve *M. oleifera* yağının iyot sayılarında ise önemli bir değişim tespit edilmemiştir. Buna göre palm yağı ve *M. oleifera* yağının oksidasyona karşı daha dirençli olduğu ifade edilmiştir.

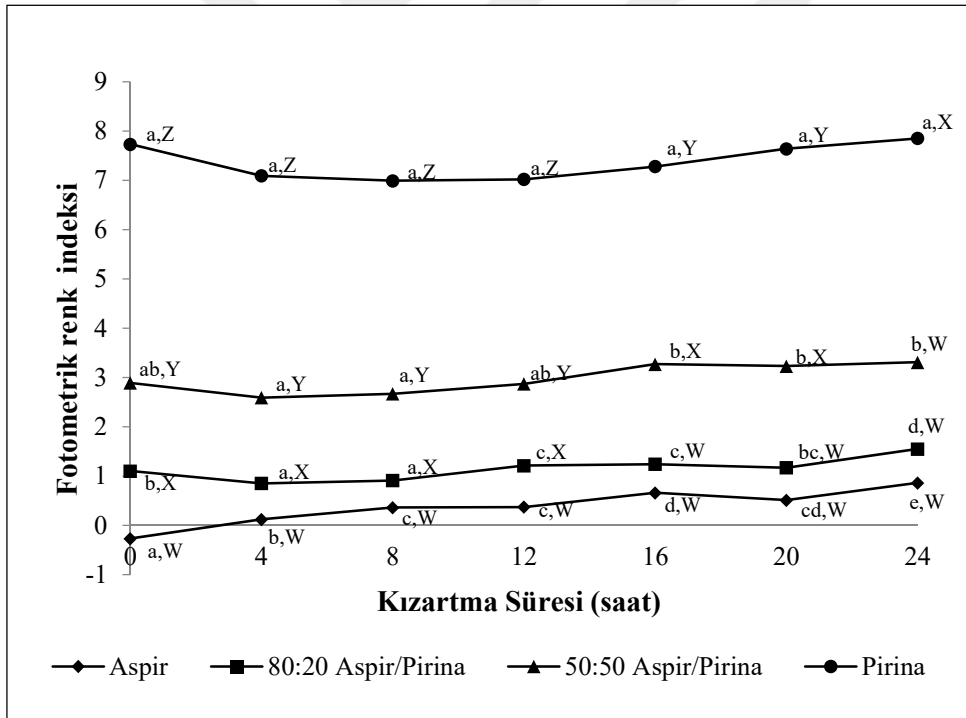
#### **4.8. Kızartma İşleminin Fotometrik Renk İndeksi Üzerine Etkisi**

Renk değişimi kızartma yağlarında oksidasyon sebebiyle oluşan bozulmanın bir göstergesidir (Abdulkarim vd., 2007). Kızartma işlemi ile yağda okside olmuş trigliseritler ve serbest yağ asitleri gibi uçucu olmayan bozulma ürünleri birikir ve bunun sonucunda kızartma yağında renk yoğunluğu artar (Abdulkarim vd., 2007).

Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) fotometrik renk indekslerinin kızartma periyodundaki değişimi Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Kızartma işlemine tabi tutulmadan önce rafine aspir yağında



tespit edilen fotometrik renk indeksi  $-0,27$ 'dir. Bu değer kızartma periyodu ile birlikte kademeli bir artış göstererek 24 saatin sonunda  $0,86$ 'ya ulaşmıştır. Artan kızartma süresi ile rafine aspir yağının fotometrik renk indeksinde belirgin ( $p < 0,05$ ) bir artış görülmüştür. 80:20 aspir-pirina yağ karışımında kızartma öncesi tespit edilen fotometrik renk indeksi  $1,1$ 'dir. 24 saatlik kızartma işlemi ile bu değer önemli ( $p < 0,05$ ) bir artış göstererek  $1,55$ 'e ulaşmıştır. 24 saatlik kızartma süresince 50:50 aspir-pirina yağ karışımındaki fotometrik renk indeksi  $2,89$ 'dan  $3,31$ 'e yükselmiştir. Pirina yağı en yüksek fotometrik renk indeksine sahip olan yağdır ve kızartma öncesi ölçülen renk değeri  $7,73$ 'dir. Bu değer kızartma boyunca önemli bir değişim göstermemiştir ( $p > 0,05$ ).



Aynı çizgi üzerindeki küçük harfler (a-e) kızartma süreleri arasındaki farkın, büyük harfler (W-Z) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistiki olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.9. Fotometrik renk indeksinin kızartma işlemi süresince değişimi

Yıldırım (2017) tarafından ayçiçek yağı kullanılarak 24 saat süre ile gerçekleştirilen tekrarlı kızartma işlemi sonunda renk indeksinin belirgin olarak arttığı bildirilmiştir. Benzer şekilde Sanibal ve Mancini-Filho (2004) tarafından soya yağı ve kısmen hidrojene edilmiş soya yağı ile 50 saatlik tekrarlı kızartma

işlemi yapılan çalışmada her iki yağ için de renk indeksinin artan kızartma süresi ile arttığı bulgulanmıştır. Baixauli vd. (2002) tarafından yüksek oleik asit içeriğine sahip rafine ayçiçek yağı ile 40 saat tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kızartmanın ilk 20 saatinde fotometrik renk indeksinde belirgin bir değişim olmadığı ancak 20-40 saat aralığında fotometrik renk indeksinin lineer bir artış gösterdiği bildirilmiştir. Farklı araştırmalarda da fotometrik renk indeksinin kızartma periyodunda artış gösterdiği bildirilmiştir (Takeoka vd., 1997; Maniak vd., 2009; Ghosh ve Bhattacharjee, 2013).

#### 4.9. Kızartma İşleminin $\alpha$ -Tokoferol Üzerine Etkisi

Tokoferoller yağlarda bulunan minör bileşenlerdir ve antioksidan görevi görerek oksidatif bozulmayı yavaşlatmaktadır. Tokoferol içeriği yüksek olan yağların oksidatif bozulmalara karşı direncinin yüksek olması beklenmektedir (Normand vd., 2001). Farklı formdaki tokoferollerin antioksidan özelliklerinin derecesinin farklı olduğu bilinmektedir. Antioksidan özellik çoktan aza doğru  $\delta$ -tokoferol,  $\gamma$ -tokoferol,  $\beta$ -tokoferol ve  $\alpha$ -tokoferol olarak sıralanabilmektedir (Madhavi vd., 1995; Normand vd., 2001).

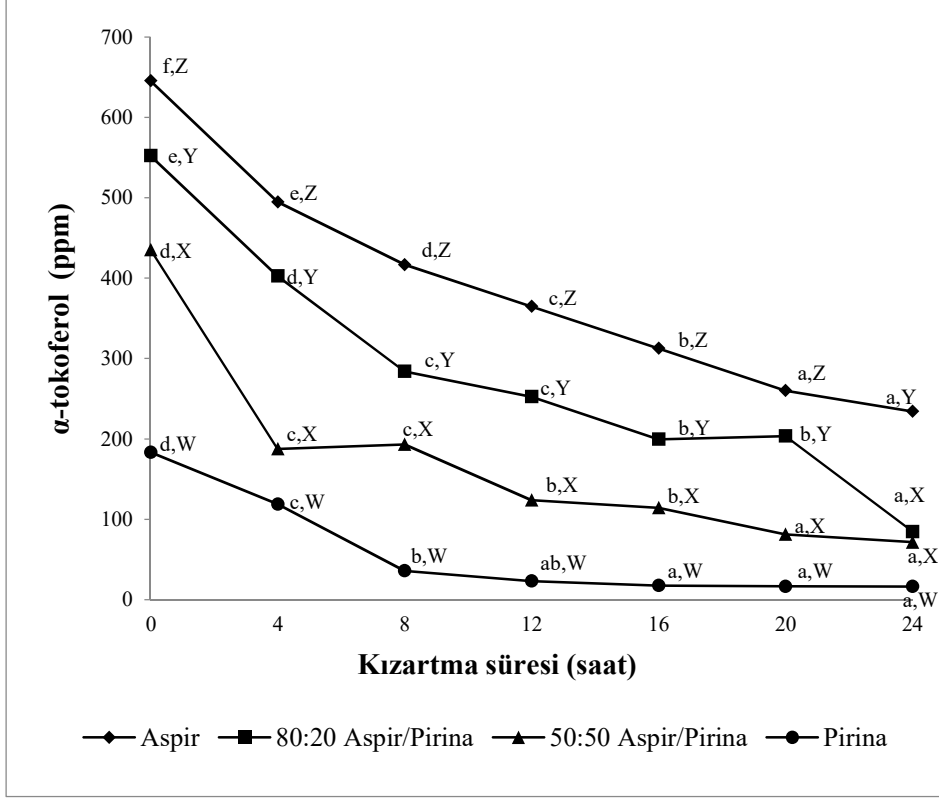
Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v)  $\alpha$ -tokoferol içeriğinin kızartma periyodundaki değişimi Şekil 4.10'de verilmiştir. Rafine aspir ve pirina yağlarında tespit edilen  $\alpha$ -tokoferol olup bu yağların  $\alpha$ -tokoferol HPLC kromatogramı Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Kızartma işlemi ile tüm yağların tokoferol içeriği önemli ( $p < 0,05$ ) derecede azalmıştır. Rafine aspir yağında kızartma işleminden önce  $\alpha$ -tokoferol miktarı 645,38 ppm olarak belirlenmiştir. Aspir yağı, kullanılan diğer kızartma yağı karışımları ve pirina yağına kıyasla en yüksek tokoferol içeriğine sahip olan yağdır. Aspir yağındaki  $\alpha$ -tokoferol miktarı kızartma işlemi ile önemli derecede azalarak 24 saatin sonunda 234,25 ppm'e düşmüştür. 80:20 aspir-pirina yağı karışımının kontrol örneğinde 552,29 ppm  $\alpha$ -tokoferol tespit edilmiştir. Kızartma işlemi ile 24 saatin sonunda 80:20 aspir-pirina yağı karışımının tokoferol içeriği 84,59 ppm'e kadar düşmüştür. 50:50 aspir-pirina yağı karışımında kızartma öncesi tespit edilen  $\alpha$ -tokoferol miktarı 435,32 ppm olup, 24 saatlik kızartma periyodunda azalarak 71,60 ppm'e ulaşmıştır. Rafine pirina yağında kızartma işleminde tespit edilen  $\alpha$ -tokoferol miktar 183,48 ppm'dir. Pirina yağı, aspir yağı ve karışım yağlarına kıyasla en düşük tokoferol içeriğine sahiptir. Toplam 24 saatlik kızartma işleminden sonra pirina yağının  $\alpha$ -tokoferol miktarı 18,98 ppm'e düşmüştür. Benzer şekilde

Aladedunye ve Przybylski (2013) tarafından yüksek oleik asitli ayçiçek yağı ile yapılan 14 günlük tekrarlı kızartma işleminde artan kızartma süresi ile tokoferollerde azalma tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada (Casal vd., 2010) zeytinyağının derin yağda kızartma koşullarına dayanıklılığı (170 °C, 9 saat/gün, polar madde 25 olana kadar) incelenmiş ve zeytinyağlarının tokoferol içeriğinin kızartma süresi ile birlikte azaldığı bildirilmiştir. Kızartma işlemi öncesinde zeytinyağlarının  $\alpha$ - tokoferol içeriği 179,9 ppm ile 136,8 ppm arasında iken kızartma işleminin sonunda  $\alpha$ - tokoferol tespit edilememiştir.

Prabsangob ve Benjakul (2018) tarafından çoklu doymamış yağ asitlerince zengin soya yağı, tekli doymamış yağ asitlerince zengin kamelya yağı ile karıştırılarak (70:30, 60:40, 50:50) soya yağının kızartma performansının geliştirilmesi amaçlanan çalışmada artan kızartma süresi ile tokoferol içeriğinin azaldığı bildirilmiştir. Soya ve kamelya yağında tespit edilen tokoferolün  $\alpha$ - tokoferol olduğu bildirilmiştir. Soya yağına oleik asitçe zengin kamelya yağının karıştırılması ile  $\alpha$ - tokoferol miktarının azaldığı saptanmıştır.

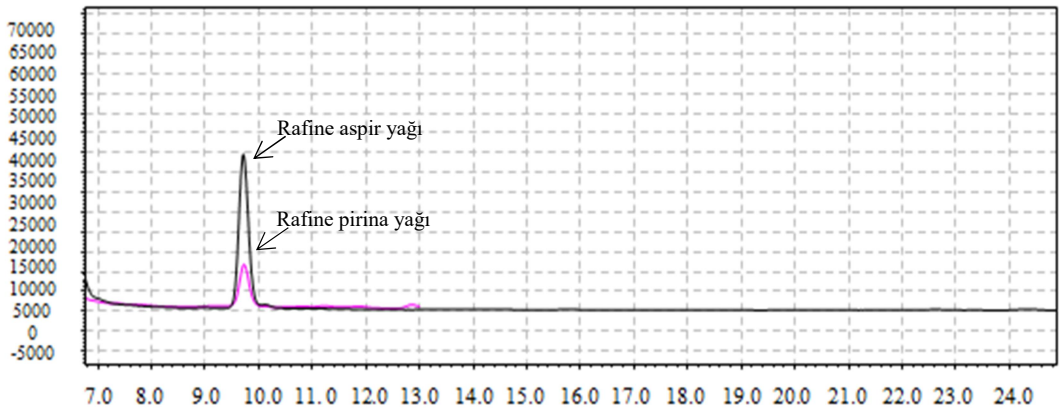
Benzer şekilde Boukandoul vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada *Moringa oleifera* yağı, ayçiçek yağı, zeytinyağı ve %20 oranındaki *Moringa oleifera* yağı ve %80 ayçiçek yağı karıştırılarak 5 gün tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiş ve kızartma ile tokoferollerde azalma saptanmıştır. En yüksek tokoferol içeriği ayçiçek yağında, ardından sırasıyla *Moringa oleifera*-ayçiçek yağı karışımında, *Moringa oleifera* yağında ve zeytinyağında tespit edilmiştir.

Mba vd. (2017) tarafından natürel palm yağı, rafine kanola yağı ve bunların karışımları ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilen çalışmada kızartma süresi ile tokoferollerde azalma bildirilmiştir. En yüksek tokoferol içeriği natürel palm yağında tespit edilmiştir. Kanola yağına palm yağının ilavesi ile kanola yağına kıyasla tokoferol içeriğinde artış saptanmıştır.



Aynı yağ adı ile ifade edilen küçük harfler (a-f) kızartma süreleri arasındaki farkın, farklı yağlar üzerinde ifade edilen büyük harfler (W-Y) ise kızartma yağları arasındaki farkın istatistik olarak önemini ifade etmektedir ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.10. Kızartma işleminin  $\alpha$ -tokoferol içeriğine etkisi



Şekil 4.11. Rafine aspir ve pirina yağlarının  $\alpha$ -tokoferol HPLC kromatogramı

Warner ve Fehr (2008) tarafından yapılan çalışmada orta-oleik asitli/aşırı düşük linolenik asitli soya yağı, hidrojene soya yağı ve aşırı düşük linoleik asitli soya yağı saat tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma sonuçları artan kızartma süresi ile tokoferol miktarının azaldığını göstermiştir. Tokoferol içeriği en yüksek yağ hidrojene soya yağı olarak bildirilmiştir.

De Marco vd. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada palm yağı ve ayçiçek/palm yağı (65:35) ile 8 saat tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Palm yağının kızartma öncesi tokoferol içeriği 583 ppm  $\alpha$ -tokoferol, 56 ppm  $\delta$ -tokoferol olarak bildirilmiş,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -tokoferol içeriği tespit edilememiştir. Bu yağın kızartma süresi ile  $\alpha$ -tokoferol içeriği 18 ppm'e  $\delta$ -tokoferol içeriği ise 51 ppm'e düşmüştür. Karışıma %35 oranındaki ayçiçek yağının ilavesi ile kontrol örneklerinin  $\alpha$ -tokoferol içeriği 483 ppm,  $\beta$ + $\gamma$ -tokoferol içeriği 14 ppm ve  $\delta$ -tokoferol içeriği 37 ppm olarak bildirilmiştir. 8 saatlik kızartma ile tokoferol  $\alpha$ -tokoferol içeriği 271 ppm'e,  $\beta$ + $\gamma$  tokoferol içeriği 16 ppm'e,  $\delta$ -tokoferol içeriği ise 17 ppm'e düşmüştür. Karışıma ayçiçek yağının ilavesi ile tokoferollerde belirgin bir artış görülmüştür.

Derin yağda kızartma işlemi sırasında tokoferollerin değişiminin incelendiği bir çalışmada (Gordon ve Kourimská, 1995) kolza yağı ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda artan kızartma süresi ile tokoferollerin azaldığı bildirilmiştir.  $\alpha$ - tokoferolün azalma hızının  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferolden daha hızlı olduğu bildirilmiştir. Kızartmanın ilk 4 saatinde  $\alpha$ -tokoferollerde %50 kayıp olduğu tespit edilmiştir.

Yuki ve Ishikawa (1976) tarafından 9 farklı bitkisel yağ kullanılarak 10 saat tekrarlı kızartma işlemi yapılan çalışmanın sonuçları kızartma ile tokoferol içeriğinin azaldığını göstermiştir.

#### **4.10. Kızartma İşleminin 3-MCPD ve Glisidil Esterleri Üzerine Etkisi**

3-MCPD esterleri yağların rafinasyonu sırasında, özellikle deodorizasyon aşamasında, yüksek sıcaklığın etkisi ile oluşan kimyasal kontaminantlardır (Zelinková vd., 2006). 3-MCPD esterleri rafine yağların tümünde görülmekle birlikte, ham yağlarda bu kontaminantlara yok denecek kadar az rastlanmaktadır (Pudel vd., 2011; Ergönül ve Göldeli, 2013).

3-MCPD, serbest formda bulunabildiği gibi yağ asitlerinin mono- ve diesterleri şeklinde bağlı formda da bulunabilmektedir (Seefelder ve ark., 2008; IARC, 2013;

Karl ve ark., 2016; Yıldırım ve Yorulmaz, 2017). Serbest halde bulunan 3-MCPD bileşikleri Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından Grup 2B olarak sınıflandırılmaktadır. (Paz ve Homonnai, 1982; Cho vd., 2008; Kim vd., 2015).

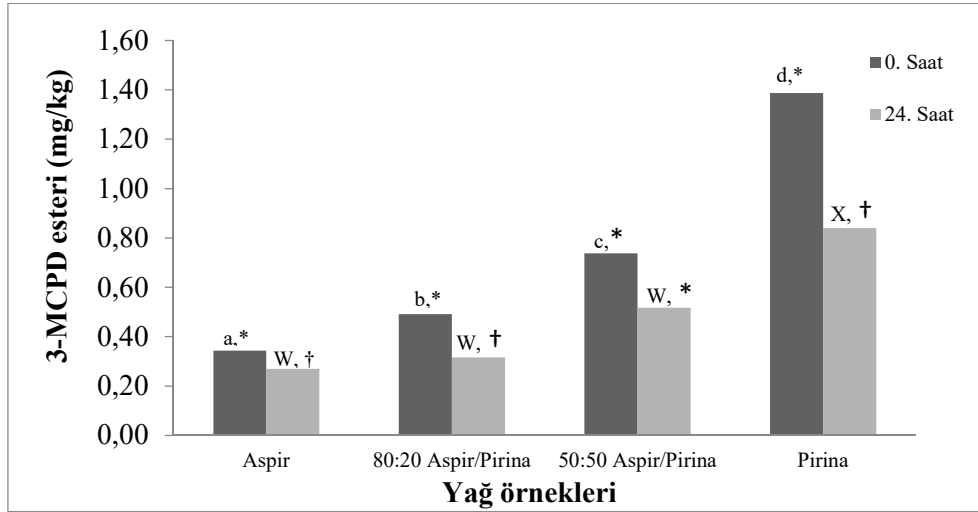
Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) kızartma öncesi ve sonrası 3-MCPD esterleri (mg/kg) içeriği Şekil 4.12'de verildiği gibidir. Aspir yağı hem kontrol örneği (0,34 mg/kg) hem de 24 saatlik kızartma döngüsünün sonunda 3-MCPD esterleri bakımından en düşük değere (0,27 mg/kg) sahiptir. Pirina ise en hem kontrol örneğinde (1,39 mg/kg) hem de kızartma işleminin sonunda (0,84 mg/kg) en yüksek 3-MCPD değerlerine sahip olan yağdır. Kızartma ile rafine aspir ve rafine pirina yağlarının 3-MCPD ester miktarında belirgin bir azalma görülmüştür ( $p<0,05$ ).

Zelinková vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada 25 farklı ham ve rafine yağ kullanılarak 3-MCPD esterleri analiz edilmiştir. 3-MCPD ham yağlar için 0,003-0,024 mg/kg arasında değişirken, rafine yağlar için 2,462 mg/kg'a varan düzeyde tespit edilmiştir. En yüksek 3-MCPD ester miktarı rafine pirina yağlarında (1,047-2,332 mg/kg) belirlenmiştir.

Wong vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmada rafine ağartılmış ve deodorize edilmiş palm yağında 25 saatlik tekrarlı kızartma işleminden sonra 3-MCPD esterlerinin azaldığı bildirilmiştir. Bu durum 3-MCPD esterlerinin yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtılması sırasında degrade olması ile açıklanmaktadır. Benzer sonuçlar dört farklı rafine pirina yağı ve rafine palm yağı karışımı (100: 0, 75:25, 50:50 ve 25:75) ile tekrarlı kızartma işleminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, 16 saatlik kızartma döngüsü sonunda yağların 3-MCPD esterlerinin önemli ölçüde azalması ile elde edilmiştir. (Hammouda vd., 2017). Palm yağında tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilen bir çalışmada (Zhou vd., 2014) 16 saatten fazla süren kızartma işleminin 3-MCPD miktarlarında azalmaya sebebiyet verdiği ortaya konulmuştur. Wong vd. (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ağartılmış ve deodorize edilmiş palm yağında 15 tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar 3-MCPD esterlerinin kızartma ile azaldığını ortaya koymuştur.

Mevcut tez çalışmasında analiz edilen 80:20 aspir-pirina yağ karışımındaki 3-MCPD ester miktarı 0,49 mg/kg'dan 0,32 mg/kg'a düşmüştür. 50:50 aspir-pirina

yağı karışımında 3-MCPD esterlerinin 0,74 mg/kg'dan 0,52 mg/kg'a düştüğü görülmüştür ancak bu değişim istatistiki olarak anlamlı bulunmamıştır. Benzer şekilde Dingel ve Matissek (2015) yüksek oleik asitli ayçiçek yağı ile gerçekleştirdikleri kızartma sırasında 3-MCPD esterleri ve glisidil esterlerinde önemli bir değişiklik olmadığını bildirmiştir. 3-MCPD esterlerinin miktarı, karışıma pirina yağının ilavesi ile artış ( $p<0,05$ ) göstermiştir.



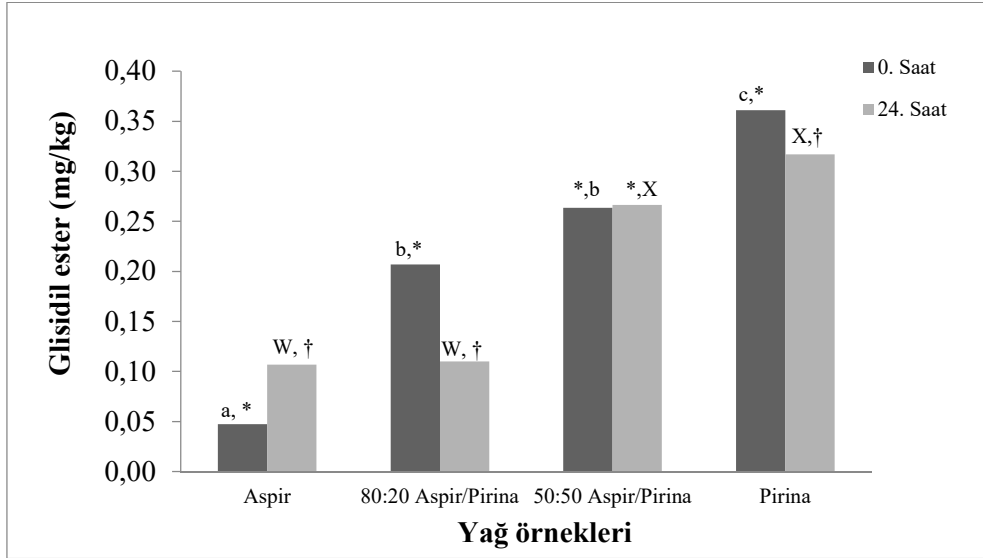
Kızartılmamış yağlar arasındaki fark küçük harfler ile (a-d), 24 saatlik kızartma sonunda yağlar arası fark büyük harfler ile (W-Z) ve aynı yağın kızartma süreleri arasındaki fark ise değişik simgeler ile (\*-†) ifade edilmiştir. ( $p<0,05$ ).

Şekil 4.12. Kızartma işleminin 3-MCPD ester içeriğine etkisi

Tekrarlı kızartma işlemine tabi tutulan rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) kızartma öncesi ve sonrası glisidil esterleri içerikleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Tez kapsamında kızartma işlemine tabi tutulan rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) kontrol örneklerindeki glisidil ester miktarları sırasıyla 0,05, 0,21, 0,26 ve 0,36 mg/kg'dır. Kızartma işlemi aspir yağında (0,11 mg/kg) glisidil ester oluşumunu arttırmıştır. Benzer şekilde Yıldırım (2017) tarafından ayçiçek yağı ile gerçekleştirilen tekrarlı kızartma işleminde sıcaklığın tetiklemesiyle glisidil esterlerde bir artış bildirilmiştir. Aksine mevcut tez çalışmasında analizi gerçekleştirilen pirina yağında tespit edilen glisidil esterler miktarında kızartma işlemi ile önemli bir azalma (0,26 mg/kg) görülmüştür. Aspir yağına pirina yağının ilavesi ile kontrol örneğindeki glisidil ester miktarı aspir yağına kıyasla daha fazla bulunmuştur ancak kızartma işlemi ile anlamlı bir azalma göstermiştir. Benzer

şekilde Aniołowska ve Kita (2015)'nın rafine kolza yağı, palm yağı ve yüksek oleik asitli ayçiçek yağı karışımı ile kızartma yaptıkları çalışmada artan kızartma süresi ile birlikte glisidil esterlerin azaldığı saptanmıştır. Ayrıca Aniołowska ve Kita (2016) başka bir çalışmada tekrarlı kızartma işlemi ile birlikte glisidil esterlerinin miktarının azaldığını ve bu azalmanın yağın bozulma derecesiyle ilişkili olduğunu bulgulamıştır. Glisidil esterlerdeki azalma bu esterlerin uzun ısıtma süresi ve yüksek sıcaklıklarda stabil olmamaları ile açıklanmıştır. Wong vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada artan kızartma süresi ile rafine, ağartılmış ve deodorize edilmiş palm oleinde glisidil ester oluşumunun azaldığı bildirilmiştir. 80:20 aspir-pirina yağı karışımında 24 saatin sonundaki glisidil ester miktarı 0,21 mg/kg'dan 0,11 mg/kg'a düşmüştür. Benzer şekilde Wong vd. (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ağartılmış ve deodorize edilmiş palm yağında 15 tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Glisidil esterlerinin kızartma ile azaldığı ortaya konulmuştur. Benzer sonuçlar dört farklı rafine pirina yağı ve rafine palm yağı karışımı (100:0, 75:25, 50:50 ve 25:75) ile tekrarlı kızartma işleminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, 16 saatlik kızartma döngüsü sonunda yağların glisidil esterlerinin önemli ölçüde azalması ile elde edilmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek glisidil esterleri miktarının 25:75 pirina-palm yağı karışımında olduğu tespit edilmiştir. Glisidil esterlerdeki bu azalma glisidolün yüksek sıcaklıklarda parçalanması ile açıklanmıştır (Hammouda vd., 2017). 50:50 aspir-pirina karışımında ise eklenen pirina yağı ile kontrol örneğindeki glisidil ester miktarı (0,26) aspir ve 80:20 aspir-pirina yağı karışımına kıyasla daha fazladır. 50:50 aspir-pirina yağı karışımında kızartmanın sonunda glisidil esterlerde anlamlı ( $p>0,05$ ) bir değişim görülmemiştir. Benzer şekilde Dingel ve Matissek (2015) yüksek oleik asitli ayçiçek yağı ile gerçekleştirdikleri kızartma sırasında glisidil esterlerinde önemli bir değişiklik olmadığını bildirmiştir.





Kızartılmamış yağlar arasındaki fark küçük harfler ile (a-c), 24 saatlik kızartma sonunda yağlar arası fark büyük harfler ile (W-Z) ve aynı yağın kızartma süreleri arasındaki fark ise değişik simgeler ile (\*-†) ifade edilmiştir. ( $p < 0,05$ ).

Şekil 4.14. Kızartma işleminin glisidil ester içeriğine etkisi

Rafine aspir yağı için hem kontrol örneklerinden hem de kızartılmış örneklerden elde edilen değerler, 3-MCPD ve glisidil esterleri bakımından, diğer karışım yağları ve rafine pirina yağına göre daha düşük olarak bulgulanmıştır. 3-MCPD ve glisidil esterlerinin varlığı karışımdaki rafine pirina yağı oranına bağlı olarak artış göstermektedir. Özellikle rafine edilmiş meyve yağlarının 3-MCPD ve glisidil ester oluşumuna diğer yağlardan daha yatkın olduğu bilinmektedir (Svejkovska vd., 2004; Zelinková vd., 2006; Weißhaar, 2008; Strijowski vd., 2011). Yan vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada zeytinyağı, pirina yağı ve bitkisel yağların 3-MCPD ve glisidil ester içerikleri incelenmiş; zeytinyağı ve pirina yağının 3-MCPD içeriği bitkisel yağlardan yüksek olarak tespit edilmiştir.

## 5. SONUÇ

Mevcut tez çalışmasının amacı aspir yağını oleik asitçe zengin rafine pirina yağı ile karıştırarak kızartma performansını arttırmaktır. Bu amaçla öncelikle rafine aspir/rafine pirina (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) yağ karışımları hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan yağ karışımları ile tekrarlı kızartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Dondurulmuş patates örnekleri 180 °C'de, 3 dakika, 3 gün (günde 8 kızartma, toplamda 24 kızartma), süre ile kızartılmıştır. Her gün 4. ve 8. kızartma döngüsünden alınan yağ örnekleri toplam serbest yağ asitliği, peroksit değeri, 232 ve 270 nm'de özgül soğurma değeri, toplam polar madde miktarı, yağ asidi bileşimi, iyot sayısı, *p*-anisidin değeri, fotometrik renk indeksi ve tokoferol bileşimi bakımından analiz edilmiştir. Buna ek olarak kontrol örnekleri ve 24. kızartma döngüsünden alınan yağ örnekleri 3-MCPD ve glisidil esterleri yönünden analiz edilmiştir.

Kızartma sırasında çoğunlukla yağların hidrolizi ile oluşan serbest yağ asitleri kızartmanın başında tüm yağlar için aynı olup (%0,18), kızartma süresince artış göstermiştir. Serbest yağ asitliğindeki artış aspir yağında (%0,42) pirina yağından (%0,36) daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Karışımda pirina yağı oranı arttıkça serbest asitlik düşmektedir.

Lipit oksidasyonun ilk aşamasında oluşan hidroperoksitleri ifade eden peroksit değerinin tüm yağlarda kızartmanın ilk 4 saatinde arttığı daha sonra hidroperoksitlerin ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanması ile azalma eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Çoklu doymamış yağ asitlerinin ısıya maruz kalması ile oluştuğu bilinen konjugedien ( $K_{232}$ ) ve konjugetrienler ( $K_{270}$ ) yüksek sıcaklıkta gerçekleşen kızartma işlemi ile tüm yağlarda artış göstermiştir.  $K_{232}$  ve  $K_{270}$  değerlerindeki en fazla artışlar aspir yağında görülmüştür. Karışıma pirina yağının ilavesi kızartma süresince konjugedien ve trienlerin oluşumunu azaltmıştır.

Oksidasyon göstergelerinden bir diğeri olan *p*-anisidin değeri kızartma süresince kullanılan tüm yağlarda artış göstermiştir. Kızartma işleminin başında en yüksek *p*-anisidin değeri pirina yağında (5,12) tespit edilmesine rağmen kızartma boyunca en az artışı (27,01) gösteren yağ pirina olmuştur. Aspir yağının *p*-anisidin değeri

kızartma süresince 1,4'ten 71,41'e yükselmiştir. Karışıma pirina yağının ilavesi *p*-anisidin değerinin aspir yağına kıyasla daha düşük olmasını sağlamıştır.

Polar maddeler kızartma sırasında oluşan parçalanma ve oksidasyon ürünlerini ifade etmektedir. Kızartma işlemi ile polar madde oluşumundaki artış sırasıyla en çok aspir yağında daha sonra 80:20 aspir-pirina yağı karışımında, 50:50 aspir-pirina yapı karışımında ve pirina yağında tespit edilmiştir. Toplam polar madde miktarı kızartma süresince artsa da, Türk Gıda Kodeksi'nde, belirtilen üst limit olan %25'i hiçbir kızartma yağında aşmamıştır (TGK, 2012).

Yağ asidi bileşimindeki değişim kızartma sırasında oluşan oksidatif bozulma hakkında bilgi veren parametrelerden biridir. Aspir ve pirina yağlarında tespit edilen yağ asitleri başlıca miristik (C14:0), palmitik (C16:0), palmitoleik (C16:1), heptadekanoik (C17:1), heptadesenoik (C17:1), stearik (C18:0), oleik (C18:1), linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), araşidik (C20:0) ve eikosenoik (C20:1) asitlerdir. Aspir yağının baskın yağ asidi linoleik asit, pirina yağının baskın yağ asidi ise oleik asit olarak belirlenmiştir. Kızartma işlemi ile tüm yağ karışımlarında oleik asit, stearik asit ve palmitik miktarı artarken linoleik asit miktarının azaldığı bulgulanmıştır. Kızartma işlemi aspir ve karışım yağları için linoleik asit miktarında azalmaya sebep olmuştur; ancak oleik, palmitik ve stearik asit miktarları artmıştır. Buna ek olarak C18:2/C16:0 oranının da kızartma süresince tüm yağ karışımlarında azaldığı görülmüş ve en belirgin azalma aspir yağında tespit edilmiştir.

İyot sayısındaki azalma yağlardaki bozulmuşluğun bir ifadesidir ve kızartma süresince tüm yağlarda iyot sayısı önemli derecede azalmıştır.

Yağlardaki oksidasyonun yağın renginin koyulaşmasına sebebiyet verdiği bilinmektedir. Fotometrik renk indeksi kızartma süresince sadece aspir ve 80:20 aspir-pirina yağı karışımında artış göstermiştir. Buna göre aspir yağının ve aspir yağının çoğunlukta olduğu karışım yağının daha fazla oksidatif bozulma gösterdiği düşünülmektedir.

Aspir ve pirina yağında tespit edilebilen tek tokoferol  $\alpha$ -tokoferoldür. Rafine aspir ve rafine pirina yağ karışımlarının (100:0, 80:20, 50:50, 0:100 v/v) kızartma öncesindeki  $\alpha$ -tokoferol içeriği sırasıyla 645,38, 552,29, 435,32 ve 183,48 ppm olarak tespit edilmiştir.  $\alpha$ -tokoferol içeriği en yüksek olan yağ aspir yağı iken en

düşük olan yağ pirinadır. Aspir, pirina ve karışım yağlarının tümünde artan kızartma süresi ile birlikte  $\alpha$ -tokoferol içeriğinde düşüş gözlenmiştir.

3-MCPD esterleri ve glisidil esterler yüksek sıcaklığın tetiklemesi ile oluşan kimyasal kontaminantlardır. Tüm yağ karışımlarında 3-MCPD ester miktarının tekrarlı kızartma işlemi sonunda azaldığı görülmüştür. Bu durum 3-MCPD ve glisidil esterin yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtılması sonucu degrade olması ile açıklanmıştır. Rafine aspir yağı için hem kontrol hem de kızartılmış örneklerden elde edilen değerler, 3-MCPD ve glisidil esterleri bakımından, diğer karışım yağları ve rafine pirina yağına göre daha düşük olarak bulgulanmıştır.

Sonuçların geneli oleik asit asitçe zengin pirina yağının kızartma süresince linoleik asitçe zengin aspir yağından daha stabil olduğunu göstermiştir. Aspir yağına pirina yağının ilavesi ile karışım yağlarının stabilitesinin aspir yağına kıyasla önemli derece arttığı bulgulanmıştır. Sonuç olarak tüm veriler göz önüne alındığında aspir yağının kızartma stabilitesinin oleik asitçe zengin rafine pirina yağının karışıma ilavesi ile arttırılabileceği görülmüştür.

## KAYNAKÇA

- Abdulkarim, S.M., Long, K., Lai, O.M., Muhammad, S.K.S., Ghazali, H.M. 2007. Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera* seed oil in comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, 105(4): 1382-1389.
- Al Surmi, N.Y., El Dengawi, R.A.H., Khalefa, A.H., Yahia, N. 2015. Characteristics and oxidative stability of some safflower (*Carthamus Tinctorius* L.). **Journal of Nutrition and Food Sciences**, 14: 1-6.
- Aladedunye, F., Przybylski, R. 2009. Degradation and nutritional quality changes of oil during frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 86(2): 149-156.
- Aladedunye, F., Przybylski, R. 2013. Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content. **Food Chemistry**, 141(3): 2373-2378.
- Alireza, S., Tan, C.P., Hamed, M., Che Man, Y.B. 2010. Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends. **International Food Research Journal**, 17(2): 295-302.
- Alvis, A., Velez, C., Rada-Mendoza, M., Villamiel, M., Villada, H.S. 2009. Heat transfer coefficient during deep-fat frying. **Food Control**, 20: 321-325.
- Aniołowska, M., Kita, A. 2015. The effect of type of oil and degree of degradation on glycidyl Esters content during the frying of French fries. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 92(11-12): 1621-1631.
- Aniołowska, M., Kita, A. 2016. The effect of frying on glycidyl esters content in palm oil. **Food Chemistry**, 203: 95-103.
- Anonim. 2017. Aspir (<http://www.harmanime.com.tr/haber/aspir>), Erişim tarih: 05.04.2019.

- Anwar, F., Hussain, A. I., Iqbal, S., Bhanger, M. I. 2007. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with *Moringa oleifera* oil. **Food Chemistry**, 103(4): 1181-1191.
- AOCS, 2003. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL
- Atabey, E. 2009. Farklı Ekim Zamanlarının Aspir Çeşitlerinde Bazı Tarımsal Özellikleri Ve Biyodizel Kalitesi Üzerine Etkisi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.
- Aydeniz, B., Güneşer, O., Yılmaz, E. 2014. Physico-chemical, sensory and aromatic properties of cold press produced safflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1): 99-110.
- Baixauli, R., Salvador, A., Fiszman, S.M., Calvo, C. 2002. Effect of oil degradation during frying on the color of fried, battered squid rings. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 79(11): 1127-1131
- Baltacıoğlu, C. 2016. Farklı Kızartma Yöntemlerinin Bitkisel Yağların Oksidatif Stabilitesi Üzerine Etkisi. **GIDA**, 41(6): 987-394.
- Baydar, H., Gökmen, O. Y., Friedt, W. 2003. Hybrid seed production in safflower (*Carthamus tinctorius*) following the induction of male sterility by gibberellic acid. **Plant Breeding**, 122(5): 459-461.
- Boukandoul, S., Santos, C.S., Casal, S., Zaidi, F. 2019. Oxidation delay of sunflower oil under frying by moringa oil addition: More than just a blend. **Journal of the Science of Food and Agriculture**.
- Bulut, E., Yılmaz, E. 2010. Comparison of the frying stability of sunflower and refined olive pomace oils with/without adsorbent treatment. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 87(10): 1145-1153.
- Camas, N., Cırak, C., Esendal, E. 2007. Kuzey Türkiye şartlarında yetiştirilen aspirin (*carthamus tinctorius* l.) tohum verimi, yağ oranı ve yağ asit kompozisyonu. *OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*. 22:98.

- Capurso, A. 1997. Biological Effects of Safflower Oil In Animals. **Potential Use in Human Diet**, 335-338.
- Casal, S., Malheiro, R., Sendas, A., Oliveira, B. P., Pereira, J.A. 2010. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, 48(10): 2972-2979.
- Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Zoidis, E., Tsaknis, J. 2006. Physicochemical changes of olive oil and selected vegetable oils during frying. **Journal of Food Lipids**, 13(1): 27-35.
- Chebet, J., Kinyanjui, T., Cheplogoi, P.K. 2016. Impact of frying on iodine value of vegetable oils before and after deep frying in different types of food in Kenya. **Journal of Scientific and Innovative Research**, 5(5): 193-196.
- Cho, W.S., Han, B.S., Nam, K.T., Park, K., Choi, M., Kim, S.H., Jang, D.D. 2008. Carcinogenicity study of 3-monochloropropane-1, 2-diol in Sprague–Dawley rats. **Food and Chemical Toxicology**, 46(9): 3172-3177.
- Choe, E., Min, D.B. 2007. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, 72(5): 77-86.
- Chung, J., Lee, J., Choe, E. 2004. Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. **Journal of Food Science**, 69(7): 574-578.
- Coşge, B., Gürbüz, B., Kiralan, M. 2007. Oil Content and Fatty Acid Composition of Some Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Varieties Sown in Spring and Winter. **International Journal of Natural & Engineering Sciences**, 1(3).
- De Marco, E., Savarese, M., Parisini, C., Battimo, I., Falco, S., Sacchi, R. 2007. Frying performance of a sunflower/palm oil blend in comparison with pure palm oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 109(3): 237-246.

- Debnath, S. Rastogi, N.K., Krishna A.G.G., Lokesh, B.R. 2012. Effect of frying cycles on physical, chemical and heat transfer quality of rice bran oil during deep-fat frying of poori: an Indian traditional fried food. **Food and Bioproduct Processing**, 90: 249–256.
- Devseren, E., Tomruk, D., Koç, M., Kaymak-Ertekin, F. 2016. Vakum altında kızartma işleminin gıda ve kızartma yağı kalitesi üzerine etkisi. **Akademik Gıda**, 14(1): 43-53.
- DGF, 2009. German Standard Methods for the Analysis of Fats and other Lipids: C-VI 18 (10) A & B, Ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3MCPDEsters) and glycidol (glycidyl esters): Determination in fats and oils by GC-MS, WVG.
- Dingel, A., Matissek, R. 2015. Esters of 3-monochloropropane-1, 2-diol and glycidol: no formation by deep frying during large-scale production of potato crisps. **European Food Research and Technology**, 241(5): 719-723.
- Ergönül, P. G., Göldeli, T. 2013. Gıdalarda 3-monokloropropan-1, 2-diol (3-MCPD) ve esterlerinin varlığı, oluşum mekanizmaları ve tespit yöntemleri. **Akademik GIDA**, 11(2): 102-109.
- Eryılmaz, T., Cesur, C., Yeşilyurt, M.K., Aydın, E. 2014: Aspir (*Carthamus tinctorius* L.), Remzibey-05 Tohum Yağı Metil Esteri: Potansiyel Dizel Motor Uygulamaları için Yakıt Özellikleri. **Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi**, 1 (1): 85-90.
- Farkas, B.E., Singh, R.P., Rurnsey T. R. 1995. Modelling heat and mass transfer in immersion frying model development. **Journal of Food Engineering**, 29: 227-248.
- Frankel, E. N. 1998. Lipid peroxidation. **The Oily Press**.
- Fritsch, C.W. 1981. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 58(3): 272-274.



- Fuller, G., Kohler, G.O., Applewhite, T.H. 1966. High oleic acid safflower oil: a new stable edible oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 43(7): 477-478
- Fuller, G., Guadagni, D.G., Weaver, M.L., Notter, G., Horvat, R.J. 1971. Evaluation of oleic safflower oil in frying of potato chips. **Journal of Food Science**, 36(1): 43-44..
- Ghosh, P., Bhattacharjee, P. 2013. Alternative methods of frying and antioxidant stability in sesame and mustard oils. **Acta Alimentaria**, 42(1): 109-123.
- Gordon, M. H., Kourimská, L. 1995. Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. **Food Chemistry**, 52(2): 175-177.
- Gupta, M.K., Warner, K., White, P.J. 2004. *Frying Technology and Practices*. AOCS press. Champaign, USA.
- Gupta, M. 2005. *Frying Oils*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Fereidoon Shahidi (editör), John Wiley & Sons, 5-14, New Jersey.
- Hammouda, I. B., Zribi, A., Mansour, A. B., Matthäus, B., Bouaziz, M. 2017. Effect of deep-frying on 3-MCPD esters and glycidyl esters contents and quality control of refined olive pomace oil blended with refined palm oil. **European Food Research and Technology**, 243(7): 1219-1227.
- Hammouda, I. B., Triki, M., Matthäus, B., Bouaziz, M. 2018. A comparative study on formation of polar components, fatty acids and sterols during frying of refined olive pomace oil pure and its blend coconut oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 66(13): 3514-3523.
- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S., Savage, G.P. 2018. Chemical, rheological and nutritional characteristics of sesame and olive oils blended with linseed oil. **Advanced Pharmaceutical Bulletin**, 8(1): 107.
- Houhoula, D.P., Oreopoulou, V., Tzia, C. 2002. A kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 79(2): 133-137.

- Houhoula, D.P, Oreopoulou V, Tzia C. 2003. The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cotton seed oil during deep-fat frying. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 83: 314–319
- IARC 2013. Working Group on the Evaluation of carcinogenic risks to humans. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 101: 9-549
- IUPAC, 1987. International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivates, 7th Edn, IUPAC Method 2.301, Blackwell Scientific Publications, Palo Alto, California, USA.
- Karl, H., Merkle, S., Kuhlmann, J., Fritsche, J. 2016. Development of analytical methods for the determination of free and ester bound 2-, 3-MCPD, and esterified glycidol in fishery products. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 118: 406-417
- Khalid, N., Khan, R.S., Hussain, M.I., Farooq, M., Ahmad, A., Ahmed, I. 2017. A comprehensive characterisation of safflower oil for its potential applications as a bioactive food ingredient-A review. **Trends in Food Science & Technology**, 66: 176-186.
- Kiatsrichart, S., Susan Brewer, M., Cadwallader, K. R., Artz, W. E. 2003. Pan-frying stability of NuSun oil, a mid-oleic sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 80: 479-484.
- Kim, R.S., LaBella, F.S. 1987. Comparison of analytical methods for monitoring autoxidation profiles of authentic lipids. **Journal of Lipid Research**, 28(9): 1110-1117.
- Kim, W., Jeong, Y. A., On, J., Choi, A., Lee, J. Y., Lee, J. G., Pyo, H. 2015. Analysis of 3-MCPD and 1, 3-DCP in various foodstuffs using GC-MS. **Toxicological Research**, 31(3): 313.

- Kıralan, M., Ramadan, M. F. 2016. Volatile oxidation compounds and stability of safflower, sesame and canola cold-pressed oils as affected by thermal and microwave treatments. **Journal of Oleo Science**, 65(10): 825-833.
- Koh, S. P., Arifin, N., Tan, C. P., Yusoff, M. S. A., Long, K., Lai, O. M. 2011. Deep frying performance of enzymatically synthesized palm-based medium-and long-chain triacylglycerols (MLCT) oil blends. **Food and Bioprocess Technology**, 4(1): 124-135.
- Konar, V., Aşkin, Y., Türkoğlu, İ. 2010. Yabani aspir (*Carthamus persicus Wild*) bitkisinin yağ asidi bileşiminin incelenmesi. **Firat University Journal of Science**, 22(1): 29-36.
- Koyuncu, G. 2018. Rafine fındık yağının kızartma performansının belirlenmesi. On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Li, J., Cai, W., Sun, D., Liu, Y. 2016. A quick method for determining total polar compounds of frying oils using electric conductivity. **Food Analytical Methods**, 9(5): 1444-1450.
- Li, X., Li, J., Wang, Y., Cao, P., Liu, Y. 2017. Effects of frying oils' fatty acids profile on the formation of polar lipids components and their retention in French fries over deep-frying process. **Food Chemistry**, 237: 98-105.
- Madhavi, D.L., Singhal, R.S., Kulkarni, P.R. 1995. Technological aspects of food antioxidants. In Food antioxidants, CRC Press, 173-280, Florida, ABD.
- Maniak, B., Szmigielski, M., Piekarski, W., Markowska, A. 2009. Physicochemical changes of post frying sunflower oil. **International Agrophysics**, 23(3): 243-248.
- Marinova, E.M., Seizova, K.A., Totseva, I.R., Panayotova, S.S., Marekov, I.N., Momchilova, S.M. 2012. Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperature. **Bulgarian Chemical Communications**, 44(1): 57-63.

- Matthäus, B. 2006. Utilization of high-oleic rapeseed oil for deep-fat frying of French fries compared to other commonly used edible oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 108(3): 200-211.
- Matthäus, B., Özcan, M.M., Al Juhaimi, F.Y. 2015. Fatty acid composition and tocopherol profiles of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) seed oils. **Natural product research**, 29(2): 193-196.
- Mba, O. I., Dumont, M. J., Ngadi, M. 2016. Deterioration kinetics of crude palm oil, canola oil and blend during repeated deep-fat frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 93(9): 1243-1253.
- Mba, O. I., Dumont, M. J., Ngadi, M. 2017. Thermostability and degradation kinetics of tocopherols and carotenoids in palm oil, canola oil and their blends during deep-fat frying. **LWT-Food Science and Technology**, 82: 131-138.
- Mishra, R., Sharma, H. K. 2014. Effect of frying conditions on the physico-chemical properties of rice bran oil and its blended oil. **Journal of Food Science and Technology**, 51(6): 1076-1084.
- Nawar, W.W., 1969, Thermal degradation of lipids, a review, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 17: 18-21.
- Nayak, P. K., Dash, U., Rayaguru, K. 2016. Quality assessment of mustard oil in deep fat frying. **Asian Journal of Dairy and Food Research**, 35(2): 168-171.
- Normand, L., Eskin, N.A.M., Przybylski, R. 2001. Effect of tocopherols on the frying stability of regular and modified canola oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 78(4): 369-373.
- Oysun, G. 1984. Kızartma işleminin yağın asit ve peroksit sayısına etkisi. **Gıda**, 9(5): 295-300.

- Özdikicierler, O., Yemişcioğlu, F., Gümüşkesen, A. S. 2016. Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of olive oil and olive pomace oil. **European Food Research and Technology**, 242(5): 805-813.
- Park, J. M., Kim, J. M. 2016. Monitoring of used frying oils and frying times for frying chicken nuggets using peroxide value and acid value. **Korean Journal For Food Science Of Animal Resources**, 36(5): 612.
- Paz, G.F., Homonnai, T.Z. 1982. A direct effect of  $\alpha$ -chlorohydrin on rat epididymal spermatozoa. **International Journal of Andrology**, 5(3): 308-316.
- Poiana, M. A., Trasca, T., Moigradean, D., Gaita, C. 2016. Study on thermo-oxidative stability of soybean oil during convective heating at simulated frying temperature. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, 22(2): 108-113.
- Prabsangob, N., Benjakul, S. 2018. Enhancement of thermal stability of soybean oil by blending with tea seed oil. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, 968-977.
- Pudel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Matthäus, B., Schwaf, A. 2011. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 113(3): 368-373.
- Ramli, N., Nafar, M., Jaswir, I. 2012. Oxidative stability of blend oil during deep-fat frying of potato chips. **Pakistan Journal of Nutrition**, 11(9): 730-734.
- Réblová, Z., Kudrnová, J., Trojáková, L., Pokornya, J. A. N. 1999. Effect of rosemary extracts on the stabilization of frying oil during deep fat frying. **Journal of Food Lipids**, 6(1): 13-23.
- Sales, R.L. 2005. The effects of peanut safflower and olive oil on body composition, energy metabolism, lipid profile and food intake of eutrophic, normolipidemic subjects. **Revista Nutrican**, 18(4): 499-511

- Sanibal, E. A.A., Mancini-Filho, J. 2004. Frying oil and fat quality measured by chemical, physical, and test kit analyses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 81(9): 847-852.
- Sarıkaya, İ. 2010. Ayçiçek, Mısır ve Kanola Yağlarının Kızartma Dayanıklılıklarının Karşılaştırılması. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne.
- Seefelder, W., Varga, N., Studer, A., Williamson, G., Scanlan, F.P., Stadler, R.H. 2008. Esters of 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD. **Food Additives and Contaminants**, 25(4): 391-400.
- Serjouie, A., Tan, C. P., Mirhosseini, H., Che Man, Y. B. 2010. Effect of vegetable-based oil blends on physicochemical properties of oils during deep-fat frying. **American Journal of Food Technology**, 5(5): 310-323.
- Shyu, S.L., Hau, L.B., Hwang, L.S. 1998. Effect of vacuum frying on the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 75(10): 1393-1398.
- Smith, S.A., King, R. E., Min, D.B. 2007. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. **Food Chemistry**, 102(4): 1208-1213.
- Strijowski, U., Heinz, V., Franke, K. 2011. Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. **European Journal Of Lipid Science And Technology**, 113(3): 387-392.
- Svejkovska, B., Novotny, O., Divinova, V., Reblova, Z., Dolezal, M. 2004. Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs. **Czech Journal of Food Sciences**, 22: 190-196.
- Şenkal, B. C., Kıralan, M., Ramadan, M. F. 2016. Impact of harvest times on the quality characteristics of oils recovered from different safflower (*Carthamus tinctorius*) cultivars sown in spring and autumn. **European Food Research and Technology**, 242(3): 371-381.

- Şirinyıldız, D.D. 2019. Sığ (temaslı) kızartma işleminin yemeklik yağlarda 3-mcpd ve glisidil ester içeriğine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Şumnu, S. G., Şahin, S. 2008. Advances in deep-fat frying of food, CRC Press, Florida, ABD.
- Takeoka, G.R., Full, G.H., Dao, L.T. 1997. Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45(8): 3244-3249.
- Tekin, L., Aday, M.S., Yilmaz, E. 2009. Physicochemical changes in hazelnut, olive pomace, grapeseed and sunflower oils heated at frying temperatures. **Food Science and Technology Research**, 15(5): 519-524.
- TGK. 2003. Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği. Türk Gıda Kodeksi, 33-1981 (Rev.2-2003)
- TGK. 2012. Kızartmada Kullanılmakta Olan Katı ve Sıvı Yağlar İçin Özel Hijyen Kuralları Yönetmeliği. Türk Gıda Kodelsi, sayı: 28290
- TGK. 2017. Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği. Türk Gıda Kodeksi, no: 2017/26.
- Tseng, Y.C., Moreira, R., Sun, X. 1996. Total frying-use time effects on soybean-oil deterioration and on tortilla chip quality. **International Journal of Food Science and Technology**, 31: 287-294.
- TÜİK. 2018. Yağlı tohumlar (<http://tuik.gov.tr/Start.do>)
- Tyagi, V.K., Vasishtha, A.K. 1996. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, 73(4): 499-506.
- Uslu, N. 2014. Kızartma Tekerrür Sayısının Farklı Bitkisel Yağların Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Uysal, N., Baydar, H., Erbaş, S. 2006. Isparta populasyonundan geliştirilen aspir (*Carthamus tinctorius* L.) hatlarının tarımsal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi. **SDÜ Ziraat Fakültesi Dergisi**, 11(1): 52-63.
- Wang, S.N., Sui, X.N., Wang, Z.J., Qi, B.K., Jiang, L.Z., Li, Y., Wei, X. 2016. Improvement in thermal stability of soybean oil by blending with camellia oil during deep fat frying. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 118(4): 524-531.
- Warner, K., Knowlton, S. 1997. Frying quality and oxidative stability of high-oleic corn oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 74(10): 1317-1322.
- Warner, K., Orr, P., Glynn, M. 1997. Effect of fatty acid composition of oils on flavor and stability of fried foods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 74(4): 347-356.
- Warner, K., Gupta, M. 2005. Potato chip quality and frying oil stability of high oleic acid soybean oil. **Journal of Food Science**, 70(6): 395-400.
- Warner, K., Fehr, W. 2008. Mid-oleic/ultra low linolenic acid soybean oil: A healthful new alternative to hydrogenated oil for frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 85(10): 945.
- Weißhaar, R. 2008. Determination of total 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 110(2): 183-186.
- Wong, Y.H., Muhamad, H., Abas, F., Lai, O.M., Nyam, K.L., Tan, C.P. 2017. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. **Food Chemistry**, 219: 126-130.
- Wong, Y.H., Goh, K.M., Nyam, K.L., Nehdi, I.A., Sbihi, H.M., Tan, C. P. 2019. Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in 3-MCPD esters and glycidyl ester in palm olein during deep-fat frying. **Food Control**, 96: 488-493.



- Yan, J., Oey, S. B., van Leeuwen, S. P., van Ruth, S. M. 2018. Discrimination of processing grades of olive oil and other vegetable oils by monochloropropanediol esters and glycidyl esters. **Food Chemistry**, 248: 93-100.
- Yaşdağ, T., ve Tekin, A. 2017. Ayçiçek ve pirina yağlarının kızartma stabiliteilerinin karşılaştırılması. **Gıda**, 42(2): 105-115.
- Yaşdağ, T. 2018. Pirina yağının kızartma stabilitesinin bazı bitkisel yağlarla karşılaştırılması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yıldırım, A. 2017. Biberiye ekstraktının Kızartma Sırasında Oluşan 3-MCPD ve Glisidil Esterleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Yıldırım, A., Yorulmaz, A. 2017. The analysis methods of 3-monochloropropane-1, 2-diol and glycidyl esters in foods, mitigation studies, and current developments about their effects on health. **Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology**, 5(12): 1497-1507.
- Yılmaz, E. 2009. Bazı bitkisel yağların derin-yağda kızartma performanslarının ve bunlara uygulanan adsorban tedavisinin etkenliğinin araştırılması, Tübitak Projesi, Proje No: 108O565.
- Yuki, E., Ishikawa, Y. 1976. Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 53(11): 673-676.
- Zelinková, Z., Svejková, B., Velišek, J., Doležal, M. 2006. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in edible oils. **Food Additives and Contaminants**, 23(12): 1290-1298.
- Zhang, Q., Saleh, A. S., Chen, J., Shen, Q. 2012. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: a review. **Chemistry and Physics of Lipids**, 165(6): 662-681.

- Zhou, H., Jin, Q., Wang, X., Xu, X. 2014. Effects of temperature and water content on the formation of 3-chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in palm oil under conditions simulating deep fat frying. **European Food Research and Technology**, 238: 495-501.
- Zribi, A., Gargouri, B., Jabeur, H., Rebaï, A., Abdelhedi, R., Bouaziz, M. 2013. Enrichment of pan-frying refined oils with olive leaf phenolic-rich extract to extend the usage life. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 115(12): 1443-1453.
- Zribi, A., Jabeur, H., Aladedunye, F., Rebai, A., Matthäus, B., Bouaziz, M. 2014. Monitoring of quality and stability characteristics and fatty acid compositions of refined olive and seed oils during repeated pan-and deep-frying using GC, FT-NIRS, and chemometrics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 62(42): 10357-10367.
- Zribi, A., Jabeur, H., Matthäus, B., Bouaziz, M. 2016. Quality control of refined oils mixed with palm oil during repeated deep-frying using FT-NIRS, GC, HPLC, and multivariate analysis. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 118(4): 512-523.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ezgi Genç

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul - 09.03.1994

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, 2017,  
Aydın, Gıda Mühendisliği Bölümü (İngilizce).

Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### A) Bildiriler

**Ulusal**, Sözel bildiri, Genç, E., Akkaya Ş. N., Deniz Şirinyıldız, D., Yorulmaz A.  
Zeytinyağı üretim teknolojisinde güncel gelişmeler **VI. Ulusal Zeytin  
Öğrenci Kongresi**, 09-11 Mayıs 2018, İzmir.

**Uluslararası**, Özet bildiri, Yıldırım A., Deniz Şirinyıldız D., Akkaya Ş. N., Genç  
E., Yorulmaz A. The changes in oxidative stability, fatty acid composition  
and quality parameters of **çekirdekte** olive oil during heating. **The 4th  
International Symposium on Traditional Foods from Adriatic to  
Caucasus**, 19-21 Nisan 2018, Girne, Kıbrıs.

**Uluslararası**, Özet bildiri, Yılmaz, F.M., Görgüç, A., Birişik, M., Genç, E.,  
Başkurt C. Enzymatic extraction of betalains from red beet. **Fifth  
International ISEKI Food Conference**, 05 Temmuz 2018, Stuttgart,  
Germany.

**Uluslararası**, Sözel bildiri, Genç, E., Yorulmaz, A. Determination of frying  
stability of safflower oil. **International Agriculture, Environment and  
Health Congress**, 26-28 Ekim 2018, Aydın.

**Ulusal, Özet bildiri, Genç, E., Yorulmaz, A. Kızartma işleminin aspir ve pirina yağı karışımlarının 3-MCPD ester içeriklerine etkisi YABİTED IV. Bitkisel Yağ Kongresi, 18-19 Nisan 2019, İstanbul.**

### **B) Dergilerde Yayımlanan Makaleler**

Gençdağ, E., Görgüç, A., Birişik, M., Genç, E., Başkurt, C., Yılmaz, F.M. 2019. Kırmızı pancar suyu üretiminde enzim ön uygulaması: işlem koşullarının meyve suyu verimi, betanin miktarı, toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite üzerine etkisi. **Gıda**, 44(4): 593-604.

Yıldırım, A., Deniz-Şirinyıldız, D., Akkaya, Ş. N., Genç, E., Yorulmaz, A. 2018. Isıtma işleminin çeğişte zeytinyağının kalite, oksidatif stabilite ve yağ asidi bileşimine etkisi, türk tarım – **Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi**, 6(9): 1154-1158.

### **C) Projeler**

Yorulmaz, A., Genç, E. 2019. Aspir Yağının Kızartma Performansının Belirlenmesi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, MF-18014 BAP Projesi, Aydın.

Birişik, M., Genç, E., Başkurt, C., Yılmaz, F.M. 2017. Kırmızı Pancardan Doğal Renk Maddesi Eldesinde Optimum İşlem Koşullarının Belirlenmesi, TÜBİTAK, 2209-Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Projeleri Destek Programı, Ankara.

## **İLETİŞİM**

E-Posta Adresi : e.genc94@gmail.com

Tarih :20/08/2019