



**YEŞİL ÇAY EKSTRAKTININ AYÇİÇEK, SOYA VE FINDIK YAĞINDA DOĞAL  
ANTIÖKSİDAN OLARAK KULLANIMININ OKSİDATİF STABİLİTE ÜZERİNE  
ETKİSİNİN KİNETİK VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARLA  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Cansu Ekin Gümüş-Bonacina\***

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

Geliş / *Received*: 31.01.2022; Kabul / *Accepted*: 27.04.2022; Online baskı / *Published online*: 11.05.2022

Gümüş-Bonacina, C.E. (2022). Yeşil çay ekstraktının ayçiçek, soya ve fındık yağında doğal antioksidan olarak kullanımının oksidatif stabilite üzerine etkisinin kinetik ve termodinamik çalışmalarla değerlendirilmesi. *GIDA* (2022) 47 (3) 502-517 doi: 10.15237/gida.GD22016

*Gümüş-Bonacina, C.E. (2022). Evaluation of the effect of green tea extract utilization as a natural antioxidant in sunflower, soybean and hazelnut oil on oxidative stability by kinetic and thermodynamic studies. GIDA (2022) 47 (3) 502-517 doi: 10.15237/gida.GD22016*

**ÖZ**

Tüketicilerin temiz etiketli gıdalara olan yöneliminin artmasıyla birlikte gıda endüstrisi sentetik gıda bileşenlerine alternatif olarak kullanılacak doğal içeriklerin arayışına girmiştir. Yemeklik yağlar ve yağlı gıdaların raf ömrünü kısıtlayan temel unsur lipit oksidasyonudur ve bunu engellemek için gıdalara antioksidanlar ilave edilmektedir. Gıdaların lipit oksidasyonuna dayanıklılıkları oksidatif stabiliteyi belirler ve bu özellik yüksek sıcaklıklarda hızlandırılmış yöntemlerle ölçülebilmektedir. Bu çalışmada, yeşil çay ekstraktının yaygın tüketilen bitkisel yemeklik yağlarda (Ayçiçek, soya ve fındık) doğal antioksidan olarak kullanımıyla oksidatif stabiliteyi belirleyen değişimler, kinetik yöntemler kullanılarak yüksek sıcaklıklarda elde edilen verilerin ortam sıcaklığına uyarlamalarına da değinilerek ele alınmıştır. Sonuçlara göre, yeşil çay ekstraktı (YÇE) eklenen örneklerde indüksiyon periyodu beklendiği şekilde daha yüksek bulunurken, YÇE eklenen örneklerde reaksiyon hız sabiti (k) ve Q<sub>10</sub> değerleri, YÇE eklenmemiş olan bitkisel yağlara kıyasla daha düşük çıkmıştır. YÇE eklenmiş bitkisel yağların aktivasyon enerjilerinin (E<sub>a</sub>) de arttığı görülmüştür. Yüksek E<sub>a</sub> değeri, lipit oksidasyonuna karşı direncin yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Yeşil çay ekstraktı, bitkisel yağ, lipit oksidasyonu, ransimat, indüksiyon periyodu, doğal antioksidan

**EVALUATION OF THE EFFECT OF GREEN TEA EXTRACT UTILIZATION  
AS A NATURAL ANTIOXIDANT IN SUNFLOWER, SOYBEAN AND  
HAZELNUT OIL ON OXIDATIVE STABILITY BY KINETIC AND  
THERMODYNAMIC STUDIES**

**ABSTRACT**

With the increasing attention of consumers for clean-label foods, the food industry has been in search of natural ingredients as alternatives to synthetic ones. The main factor limiting the shelf life of edible oils is lipid oxidation, and antioxidants are added to foods to prevent this. The resistance of foods to lipid oxidation determines their oxidative stability, which can be measured by accelerated methods at

\* Yazışmalardan sorumlu yazar / *Corresponding author*;

✉: cegumus@ankara.edu.tr

☎: (+90) 312 203 3680

☎: (+90) 312 212 7464

Cansu Ekin Gümüş-Bonacina; ORCID no: 0000-0003-3137-5617

elevated temperatures. In this study, the oxidative stability of widely consumed vegetable edible oils (sunflower, soybean and hazelnut) and the effect of green tea extract as a natural antioxidant were discussed, using exploration of data to ambient temperature by kinetic methods. As a result, the induction period was higher, and the reaction rate constant and  $Q_{10}$  values were lower in the samples with green tea extract (GTE). Moreover, the activation energies of vegetable oils with added GTE were higher.

**Keywords:** Green tea extract, vegetable oil, lipid oxidation, ransimat, induction period, natural antioxidant

### GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ile başa çıkmak adına gıda atığının minimum seviyeye indirilmesi amacıyla gıdaların raf ömürlerinin uzatılması oldukça önemli bir stratejidir. Yemeklik yağların raf ömrünü etkileyen en önemli unsur, birçok gıda maddesinin aksine mikrobiyolojik bozulma değil yağ acılaşması olarak da bilinen lipit oksidasyonudur. Günümüzde gıdaların temiz içerikli ve gıda bileşenlerinin doğal kökenli olması birçok tüketici için tercih sebebidir. Gıda endüstrisi de tüm gıda bileşenlerinde olduğu gibi, lipit oksidasyonunu geciktirmek amacıyla gıdalara katılan antioksidan maddelerin de doğal alternatiflerinin arayışı içerisinde.

Yüksek oranda çoklu doymamış yağ asidi içeren yağlar, kötü aroma oluşumu ve renk bozulmasına yol açan oksidatif bozulmaya karşı daha hassastır. Ayçiçek yağı, toplam yağ asidi içeriğinin %68-72'sini oluşturan linoleik asit (C18:2) başta olmak üzere yüksek çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) içeriği nedeniyle besleyici olarak kabul edilen bir bitkisel yağdır (Upadhyay ve Mishra, 2015a,b). Zayıf oksidatif stabiliteye sahip olan soya yağının linoleik asit (C18:2) içeriği ise, yaklaşık %48'dir (Ivanov vd., 2010; Gerde vd., 2021). Fındık yağı ise, %81 oleik asit (C18:1) ve yaklaşık %16 linoleik asit (C18:2) içeriğine sahiptir (Karabulut vd., 2005).

Lipit oksidasyonu, katı ve sıvı yağların bozulmasının önemli bir nedenidir. Lipit oksidasyonu sonucunda kalite ve besin değeri kayıpları ve hoş olmayan tatların gelişimi meydana gelir. Oksidatif stabilite, tanımlanmış koşullar altında oksidasyona karşı direnç olarak bilinir ve genellikle oksidasyon oranındaki ani bir artışa karşılık gelir. Oksidasyon normalde bu noktaya ulaşılan kadar çok yavaş ilerlediğinden, bu zaman periyodu indüksiyon periyodu (IP) olarak bilinir

(Velasco vd., 2004). İndüksiyon periyodu, oksidatif stabilitenin bir ölçüsüdür ve bileşiklerin antioksidan potansiyelini kanıtlamak için kullanılabilir (Upadhyay ve Mishra, 2015a,b).

Raf ömrü testleri, belirli gıda ürünlerine uygulanması gereken nispeten pahalı analizlerdir. Yağ stabilite indeksi (YSİ) yöntemi olarak da bilinen Ransimat yöntemi kullanılarak, yağların oksidatif stabilitesi, birkaç saat içinde yüksek sıcaklıklarda ve oksijen veya hava akışı varlığında değerlendirilebilir. Numunenin indüksiyon periyodunun bitiş noktasına ulaşması için gereken süre, Yağ Stabilite İndeksi (YSİ) olarak adlandırılır (Pike, 2001). Bitkisel yağların ve yağlı gıdaların YSİ değeri Ransimat cihazı ile ölçülebilmektedir. Ransimat cihazıyla elde edilen YSİ verilerinin, test koşullarındaki yüksek sıcaklıklara karşı doğal logaritmasının grafiği çizilerek ve oda sıcaklığına ekstrapolasyon yapılarak, örneklerin ortam koşulları da dahil farklı sıcaklık aralığındaki raf ömrü de tahmin edilebilmektedir (Farhoosh, 2007a; Farhoosh vd., 2008).

Tert bütül hidrokinon (TBHQ), bütül hidrokinon (BHT) ve bütül hidroksi anisol (BHA) gibi bileşikler, yağlı gıdaların raf ömürlerini artırmak için kullanımına izin verilmiş olan sentetik antioksidanlardır. Bununla birlikte, sentetik antioksidanların kullanımının insan sağlığıyla ilgili endişelere sebep olması nedeniyle, gıda endüstrisi sentetik antioksidanlar yerine genellikle daha güvenli olan doğal kaynaklı alternatifleri aramaktadır (Umeda ve Jorge, 2021). Gıda ürünlerinde uygulanabilecek potansiyel bir antioksidan kaynağı olarak baharat, çay ve tohumlar gibi bitkisel kaynaklardan elde edilen doğal ekstraktların değerlendirilmesiyle ilgili çalışmalar mevcuttur (Zhao vd., 2019; Tzima vd., 2020). Örneğin, sentetik antioksidanlara etkili bir alternatif olarak biberiye ekstraktının ve içeriğinde

bulunan karnosol ve karnosik asit bileşiklerinin potansiyel kullanımı soya, mısır, pirinç kepeği, yer fıstığı ve pamuk tohumu yağlarında belirlenmiştir (Frankel vd., 1996; Yang vd., 2016). Ayrıca, kekik yağı, flavonoidler (kersetin, kaemferol, mirisetin), kateşinler veya fenoller (rosmanol, rosamaridifenol) ve fenolik asitler (rosmarinik asit) gibi çeşitli bireysel antioksidanlar içeren bitki özleri farklı yemeklik yağların oksidatif stabilitesini arttırmada kullanılan doğal antioksidan alternatifleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Yanishlieva ve Marinova, 2001).

Çay polifenolleri, özellikle flavonoidler, antioksidan özelliğe sahiptirler. Yeşil çay polifenollerinin antioksidan aktivitesi, kimyasal yapılarındaki aromatik halkalar ve hidroksil gruplarının kombinasyonuna ve ortamdaki serbest radikallerin bu hidroksil grupları tarafından bağlanmasına atfedilir (Senanayake, 2013). Ayrıca, çay kateşinleri prooksidan özelliğe sahip geçiş metal iyonlarını şelatlayarak lipit peroksidasyonunu engeller. Yeşil çayın antioksidan kapasitesi, siyah çaydan çok daha yüksektir, çünkü yeşil çayda epigallokateşin gallat gibi kateşinler çok daha yüksek miktarda bulunmaktadır (Lee vd., 2002). Bu nedenle, yeşil çay özütü, sürülebilir yağ ürünlerinde test edildiğinde geleneksel bir sentetik antioksidan olan TBHQ ile karşılaştırılabilir antioksidan performansı göstermiş, ayrıca diğer doğal antioksidan kaynaklarından daha uygun maliyetli olduğu bildirilmiştir (Senanayake, 2013). Yeşil çay özütü, yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitleri içeriğine sahip olan oksidasyona karşı duyarlı ürünler için ideal bir doğal antioksidan olarak kullanılabilir.

Ransimat test koşulları altında bir dizi kinetik parametre oldukça hızlı şekilde belirlenebilir. Kinetik veriler, her bitkisel yağlardaki oksidatif stabilite dahil bir takım farklılıkları veya benzerlikleri karakterize etmek için kullanılabilir (Farhoosh vd., 2008). Ancak, bu konu çok araştırılmamıştır ve kullanım kolaylığı, zaman tasarrufu ve uygun tekrarlanabilirlik sağlayan Ransimat testi ile yağlarda oksidatif bozulma kinetiğine ilişkin veriler azdır (Farhoosh vd., 2008; Gülmez ve Şahin, 2019). Özellikle fındık yağı ile

ilgili çok sınırlı veri bulunmaktadır. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, çeşitli bitki kaynaklarından elde edilen ve farklı yağ asidi profiline sahip bazı bitkisel yağların (Ayçiçek, soya ve fındık) nispi oksidatif stabiliteleri ve bunların oksidasyonunun kinetik parametreleri, Ransimat test koşulları altında belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, yeşil çay ekstraktının doğal bir antioksidan olarak yemeklik bitkisel yağlarda kullanımı da değerlendirilmiştir. Raf ömrü modeli, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak indüksiyon periyodu kullanılarak oluşturulmuştur.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Rafine fındık yağı ve ayçiçek yağı Ankara'daki bir marketten alınmıştır. Üretim tarihi en güncel olan yağlar tercih edilmiştir. Rafine soya yağı ise Dia Bakliyat (Çorum) tarafından sağlanmıştır. Ön deneme analizlerinde, eklenecek ekstraktın miktarını belirlemek için ayçiçek yağına 200, 400 ve 600 mg/kg yeşil çay ekstraktı katılmıştır. Çalışmada, yerel bir marketten alınmış olan sade yeşil çay örneği ve etanol (1:10) kullanılarak Mildner-Szkudlarz vd. (2009) tarafından belirtilen şekilde hazırlandıktan sonra dondurarak kurtulmuş yeşil çay ekstraktı kullanılmıştır. Toz ekstraktlar tartılarak 10 mL etanol içerisinde 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından üzerine bitkisel yağlar eklenerek 1 saat daha karıştırılmıştır. Etanol, rotary evaporatörde 60°C'de 20 dk süre ile uzaklaştırılmıştır. Örneklerin, renk (L, a\*, b\*) ve oksidatif stabilite (Ransimat) analizleri yapılmıştır.

### Yöntem

#### *Yağ asidi kompozisyonu*

Yağ asidi bileşimi, oda sıcaklığında metanol içinde 2 M KOH ile yağ asidi metil esterlerine türevlendirildikten sonra, gaz kromatografisi (GC-2010, Shimadzu, Kyoto; Japonya) kullanılarak analiz edilmiştir (Anonymous, 1987). Kromatografik analiz, 230 °C'de enjeksiyon bloğu, 1:1 bölme oranı ile çalışan split enjektör, DB-23 kapiler kolon (30 m, 0.25 mm i.d. ve film kalınlığı 0.25 µm) ve 240 °C'de bir alev iyonizasyon detektörü (FID) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum (33.3 mL/dk) kullanılmıştır ve 190 °C'de 25 dk'lık sıcaklık programı uygulanmıştır. Tanımlama

işlemi, yağ asidi metil esterlerinin alkonma süreleri ile referans standartların alkonma sürelerinin karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir ve analiz sonuçları, metil esterlerin yüzdesi olarak verilmiştir.

#### Peroksit değeri

Peroksit analizi AOCS Official Method Cd 8-53'e göre yapılmıştır ve sonuçlar meq O<sub>2</sub>/kg olarak verilmiştir (Anonymous 1989a).

#### Renk ölçüm tayini

Yağ örneklerinin renginde meydana gelen değişimler AOCS Official Method Cc 13e-92'ye uygun olarak ölçülmüştür (Anonymous, 1989b). Ölçümler, spektrofotometrik renk ölçer (PFXi-195/3, Lovibond, Birleşik Krallık) kullanılarak CIE L\*a\*b\* renk uzayına göre gerçekleştirilmiştir. Toplam renk farkı, tek bir değer kullanılarak bitkisel yağların renk yoğunluğundaki farklılıkları karşılaştırmak için şu şekilde hesaplanmıştır (McGuire, 1992):

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

*Ransimat yöntemi ile indüksiyon periyodunun belirlenmesi*  
Rafine bitkisel yağ numunelerinin indüksiyon süresini değerlendirmek için ransimat cihazı (Ransimat 743, Metrohm, İsviçre) kullanılmıştır. Denemeler, 3 g yağ numunesi ile 100, 110, 120 ve 130°C sıcaklıklarda, 20 L/h hava akış hızında gerçekleştirilmiştir.

#### Kinetik veri analizi

Ransimat yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda ( $\geq 100^\circ\text{C}$ ) elde edilen indüksiyon periyodu verilerini kullanarak düşük sıcaklıklardaki raf ömrünün tahminini yapabilmek için sıcaklığa ( $^\circ\text{C}$ ) karşı indüksiyon periyodunun (saat) doğal logaritmasının grafiği çizilmiştir. Böylece, ekstrapolasyon ile rafine bitkisel yağların düşük sıcaklıklardaki ( $20^\circ\text{C}$ ) raf ömürleri hesaplanabilmiştir. Çizgilerin eğimleri sıcaklık katsayılarını vermektedir. Q<sub>10</sub> sayıları, T ve T+10 sıcaklıklarındaki İP'ler kullanılarak, İP<sub>T</sub>/ İP<sub>T+10°C</sub> olarak hesaplanmıştır (Kaya vd., 1993; Farhoosh, 2007a,b).

Aktivasyon enerjileri (E<sub>a</sub>, kJ/mol), Arrhenius denklemi kullanılarak 1/T'ye karşı ln (k)

regresyonu ile oluşturulan çizgilerin eğimlerinden belirlenmiştir (Farhoosh vd., 2008):

$$\ln (k) = \ln (A) - (E_a/RT) \quad (2)$$

Burada, k, reaksiyon hızı sabiti (1/saat olarak İP<sup>-1</sup>) ve R, gaz sabitidir (8.3143 J/mol K).

Bir kimyasal sürecin termodinamiği, bir sistemin doğası hakkında bilgi sahibi olmak için bir zorunluluktur (Gülmez ve Şahin, 2019). Bu nedenle, entalpi ( $\Delta H^{++}$ ) ve entropi ( $\Delta S^{++}$ ), aktifleştirilmiş kompleks teorisinden türetilen Eyring denklemi kullanılarak 1/T'ye karşı ln (k/T) regresyonu yapılarak belirlenmiştir (Farhoosh vd., 2008; Gülmez ve Şahin, 2019):

$$\ln (k/T) = \ln (k_B/h) + (\Delta S^{++}/R) - (\Delta H^{++}/RT) \quad (3)$$

Burada k<sub>B</sub>, Boltzmann sabitidir (1.380658 x 10<sup>-23</sup> J/K) ve h, Planck sabitidir (6.6260755 x 10<sup>-34</sup> J s). Doğruların eğimlerinden ve kesişimlerinden sırasıyla  $\Delta H^{++}$  ve  $\Delta S^{++}$  hesaplanmıştır.

#### İstatistiksel Analiz

Araştırmada iki tekerrürlü çalışılmış olup elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi bir istatistik programı (SPSS 25, IBM, ABD) kullanılarak yapılmıştır. Grup ortalamaları arasındaki farkın anlamlılığı tek yönlü Varyans Analiz Tekniği (ANOVA), farklılıkların hangi gruplardan kaynaklandığı ise (P < 0.05) Tukey testi kullanılarak araştırılmıştır.

## SONUÇ VE TARTIŞMA

### Bitkisel yağların fizikokimyasal özellikleri

Örneklere ait yağ asidi profilleri Çizelge 1'de verilmiştir. Fındık yağının toplam doymamış yağ asidince ayçiçek ve soya yağına göre önemli ölçüde daha zengin ve tekli yağ asidi: çoklu yağ asidi oranının (T:Ç) ise çok daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır (P < 0.05). Farhoosh ve Hoseini-Yazdi (2013), zeytinyağı örneklerinde oksidatif olarak kararlı olan yağ numunelerinin T:Ç oranının yüksek bulunduğunu vurgulamaktadır. Çalışma kapsamında temel yağ asidi oleik asit (C18:1) olan fındık yağı (%79.56) ile temel yağ asidi linoleik asit (C18:2) olan soya yağı (%54.39) ve ayçiçek yağı (%52.17), oksidatif stabilite ve sıcaklık parametreleri bakımından ele alınmıştır.

Çizelge 1. Bitkisel yağlara ait (a) Doymuş ve (b) Doymamış yağ asidi (y.a.) dağılımı ile (c) toplam yağ asidi oranları

Table 1. (a) Saturated and (b) Unsaturated fatty acid distribution and (c) total fatty acid (f.a.) ratios of vegetable oils

a.	C 14:0	C 16:0	C 17:0	C 18:0	C 20:0	C 22:0
Ayçiçek/ <i>Sunflower</i>	0.08±0.00 <sup>a</sup>	6.71±0.00 <sup>b</sup>	0.03±0.01 <sup>a</sup>	3.11±0.00 <sup>b</sup>	0.04±0.00 <sup>b</sup>	0.20±0.00 <sup>b</sup>
Soya/ <i>Soybean</i>	0.06±0.00 <sup>b</sup>	10.99±0.04 <sup>a</sup>	0.07±0.02 <sup>a</sup>	3.82±0.11 <sup>a</sup>	1.15±0.01 <sup>a</sup>	0.29±0.00 <sup>a</sup>
Fındık/ <i>Hazelnut</i>	0.03±0.00 <sup>c</sup>	5.48±0.02 <sup>c</sup>	0.02±0.03 <sup>a</sup>	2.02±0.04 <sup>c</sup>	0.03±0.00 <sup>b</sup>	0.10±0.01 <sup>c</sup>

Her sütun için farklı harflere sahip veri noktaları birbirinden önemli ölçüde farklıdır ( $P < 0.05$ ).

For each column, data points with different letters are significantly different from each other ( $P < 0.05$ ).

b.	C 16:1	C 17:1	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 22:1	C 20:1
Ayçiçek/ <i>Sunflower</i>	0.15±0.00 <sup>c</sup>	0.04±0.02 <sup>a</sup>	37.34±0.01 <sup>b</sup>	52.17±0.02 <sup>b</sup>	0.04±0.00 <sup>b</sup>	t.e./n.d.	0.09±0.00 <sup>a</sup>
Soya/ <i>Soybean</i>	0.06±0.00 <sup>b</sup>	0.05±0.02 <sup>a</sup>	23.61±0.20 <sup>c</sup>	54.39±0.16 <sup>a</sup>	5.24±0.02 <sup>a</sup>	0.07±0.01 <sup>b</sup>	0.10±0.02 <sup>a</sup>
Fındık/ <i>Hazelnut</i>	0.17±0.01 <sup>a</sup>	0.06±0.01 <sup>a</sup>	79.56±0.16 <sup>a</sup>	12.28±0.02 <sup>c</sup>	t.e./n.d.	0.14±0.00 <sup>a</sup>	0.11±0.02 <sup>a</sup>

t.e.:tespit edilemedi, n.d.:not detected

Her sütun için farklı harflere sahip veri noktaları birbirinden önemli ölçüde farklıdır ( $P < 0.05$ ).

For each column, data points with different letters are significantly different from each other ( $P < 0.05$ ).

c.	Toplam doymuş y.a. /Total saturated f.a.	Toplam doymamış y.a. /Total unsaturated f.a.	Toplam tekli doymamış y.a. /Total monounsaturated f.a.	Toplam çoklu doymamış y.a. /Total polyunsaturated f.a.	Tekli:Çoklu y.a. oranı /mono:poly unsaturated f.a.ratio
Ayçiçek/ <i>Sunflower</i>	10.18±0.01 <sup>b</sup>	89.82±0.01 <sup>b</sup>	37.62±0.03 <sup>b</sup>	52.20±0.02 <sup>b</sup>	0.72±0.00 <sup>b</sup>
Soya/ <i>Soybean</i>	16.38±0.03 <sup>a</sup>	83.62±0.03 <sup>c</sup>	23.98±0.15 <sup>c</sup>	59.65±0.18 <sup>a</sup>	0.40±0.00 <sup>c</sup>
Fındık/ <i>Hazelnut</i>	7.67±0.11 <sup>c</sup>	92.33±0.11 <sup>a</sup>	80.04±0.13 <sup>a</sup>	12.28±0.02 <sup>c</sup>	6.52±0.02 <sup>a</sup>

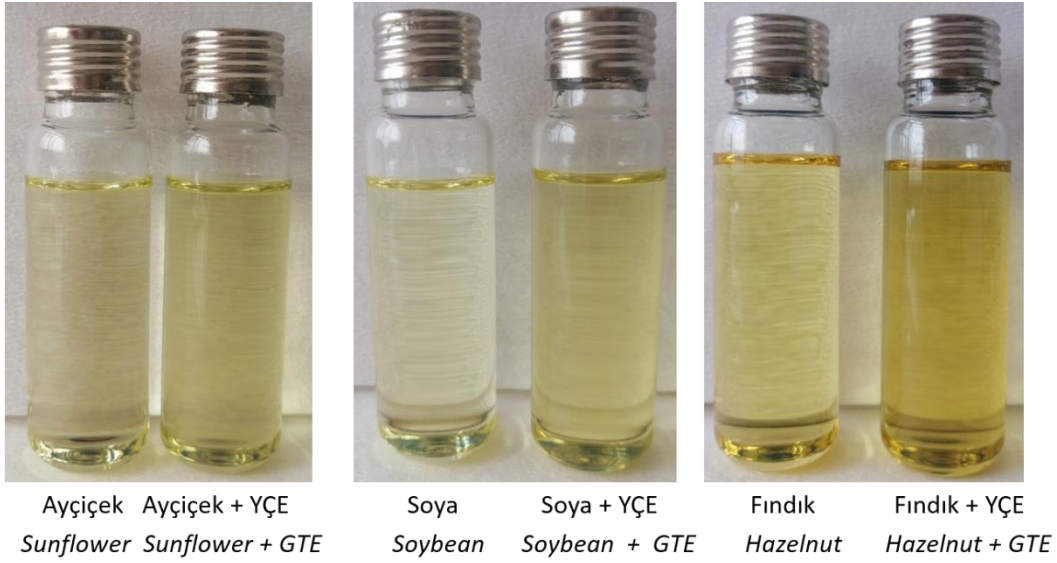
Her sütun için farklı harflere sahip veri noktaları birbirinden önemli ölçüde farklıdır ( $P < 0.05$ ).

For each column, data points with different letters are significantly different from each other ( $P < 0.05$ ).

Söz konusu bitkisel yağların başlangıç peroksit değerleri ayçiçek ve soya yağı için benzer şekilde ve 1 meq O<sub>2</sub>/kg'ın altında, sırasıyla, 0.97±0.02 ve 0.89±0.17 meq O<sub>2</sub>/kg olarak bulunmuştur ( $P > 0.05$ ). Fındık yağının peroksit değeri ise soya ve ayçiçek yağından önemli derecede yüksek ( $P < 0.05$ ), ancak yasal sınırın (10 meq O<sub>2</sub>/kg) oldukça altındadır (3.45±0.69 meq O<sub>2</sub>/kg).

Yeşil çay ekstraktının renginin koyu olması sebebiyle, çalışma öncesi ön denemelerle bu rengin yağı nasıl etkileyeceği değerlendirilmiştir. Bu amaçla ayçiçek yağına 200, 400 ve 600 mg/kg konsantrasyonlarda katılan çay özütünün meydana getirdiği toplam renk değişimi değeri ( $\Delta E$ ) giderek artmıştır (veriler gösterilmemiştir). Ancak, en düşük konsantrasyonda dahi ayçiçek yağının 100°C'deki indüksiyon periyodu %30'dan fazla artış göstermiştir (veriler gösterilmemiştir). Bu nedenlerle, çalışmada farklı yemeklik bitkisel yağlara (ayçiçek, soya ve fındık yağları) 200 mg/kg yeşil çay ekstraktı (YÇE) katılması uygun bulunmuştur.

Örneklerin görünüşünde ve renginde çay özütü katıldıktan sonra meydana gelen değişim Şekil 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir. YÇE katıldıktan sonra yağ renginde meydana gelen değişimin karşılaştırılması adına, 200 mg/kg YÇE eklenmesi sonrası renk değişimi ( $\Delta E^*$ ) değeri hesaplanmıştır. Buna göre ayçiçek, soya ve fındık yağlarındaki renk değişimi sırasıyla, 23.5±0.6, 24.9±0.3 ve 23.3±0.9 olmuştur. Üç yağdaki  $\Delta E^*$  değerleri arasında istatistiki olarak anlamlı bir fark olmamasına rağmen ( $P > 0.05$ ), fındık yağında nispeten daha belirgin bir renk değişimi meydana gelmiştir. Fındık yağının karotenoid içeriğinin, soya ve ayçiçek yağlarına göre neredeyse 10 kat daha fazla olduğu bildirilmektedir (Nikolova vd., 2012). Fındık yağına eklenen YÇE sonucu optik görünümün karotenoid etkisiyle daha çok göze çarpmakta olduğu düşünülebilir. Ancak, üç yağda da ekstrakt eklenmesi sonucu herhangi bir bulanıklık, koku veya hoş olmayan görüntü meydana gelmemiştir.



YÇE: Yeşil çay ekstraktı, GTE: *Green tea extract*  
 Şekil 1. Yeşil çay ekstraktı (200 mg/kg) ekleme öncesi ve sonrası bitkisel yağlar  
 Figure 1. *Vegetable oils before and after the addition of green tea extract (200 mg/kg)*

Çizelge 2. Bitkisel yağların renk parametreleri  
 Table 2. *Color parameters for vegetable oils*

Bitkisel yağ/ <i>Vegetable oil</i>	L*	a*	b*
Ayçiçek/ <i>Sunflower</i>	92.6±0.1 <sup>a</sup>	-8.7±0.1 <sup>d</sup>	31.8±0.1 <sup>e</sup>
Soya/ <i>Soybean</i>	93.1±0.1 <sup>a</sup>	-10.3±0.0 <sup>e</sup>	42.3±0.1 <sup>d</sup>
Fındık/ <i>Hazelnut</i>	84.5±0.6 <sup>b</sup>	-4.4±0.1 <sup>b</sup>	73.6±0.3 <sup>a</sup>
Ayçiçek+ YÇE/ <i>Sunflower + GTE</i>	71.9±0.6 <sup>c</sup>	-5.8±0.2 <sup>c</sup>	42.5±0.0 <sup>d</sup>
Soya +YÇE/ <i>Soy + GTE</i>	69.7±0.5 <sup>d</sup>	-5.7±0.1 <sup>c</sup>	49.1±0.3 <sup>c</sup>
Fındık + YÇE/ <i>Hazelnut + GTE</i>	62.9±0.2 <sup>e</sup>	0.9±0.0 <sup>a</sup>	66.7±0.1 <sup>b</sup>

YÇE: Yeşil çay ekstraktı, GTE: *Green tea extract*

Her sütun için farklı harflere sahip veri noktaları birbirinden önemli ölçüde farklıdır ( $P < 0.05$ ).

*For each column, data points with different letters are significantly different from each other ( $P < 0.05$ ).*

### Ransimat yöntemi ile indüksiyon periyodunun belirlenmesi ve Kinetik veri analizi

İndüksiyon periyodu (İP), hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağların oksidatif stabilite değerlendirmesi için önemli bir parametredir. İP'nin Ransimat yöntemiyle ölçümü, katı ve sıvı yağlar yüksek sıcaklıklarda ( $\geq 100^\circ\text{C}$ ) ve hızlandırılmış havalandırma (20 L/saat) altında oksidasyona uğradığında kısa zincirli bileşiklerin oluşumuyla suyun elektriksel iletkenliğinde meydana gelen değişikliklerin ölçülmesine dayanır (Velasco vd., 2004; Upadhyay ve Mishra, 2015a,b). İP ne kadar yüksekse, oksidatif stabilite

de o kadar yüksektir. Yani, antioksidan madde ilave edilen yağların İP'sinde bir artış meydana gelir.

Numunelerin Ransimat cihazı ile farklı sıcaklıklarda elde edilen indüksiyon periyodu sonuçları Çizelge 3'te sunulmuştur. Buna göre tüm sıcaklıklarda İP şu sıra ile azalmaktadır: fındık+YÇE> soya+YÇE> ayçiçek+YÇE> fındık> ayçiçek> soya. Fındık yağının oksidatif stabilitesi daha önce de bahsedildiği gibi yüksek tekli: çoklu yağ asidi oranına bağlanabilir. Aynı şekilde fındık yağının daha az oranda çoklu doymamış yağ asidi içermesi de soya ve ayçiçek

yağına göre daha yüksek oksidatif stabiliteye sahip olmasının bir diğer sebebi olarak gösterilmektedir (Javidipour vd., 2017).

Çizelge 3. Yağ örneklerinin induksiyon periyotları (saat)  
Table 3. Induction periods of oil samples (hours)

	100°C	110°C	120°C	130°C
Ayçiçek/ <i>Sunflower</i>	13.79±0.52 <sup>cd</sup>	6.75±0.25 <sup>e</sup>	3.40±0.22 <sup>cd</sup>	1.89±0.04 <sup>c</sup>
Soya/ <i>Soybean</i>	11.30±0.22 <sup>c</sup>	5.42±0.11 <sup>f</sup>	3.04±0.25 <sup>c</sup>	1.65±0.17 <sup>c</sup>
Fındık/ <i>Hazelnut</i>	16.88±0.08 <sup>c</sup>	7.63±0.04 <sup>d</sup>	3.86±0.08 <sup>c</sup>	2.05±0.11 <sup>c</sup>
Ayçiçek+ YÇE/ <i>Sunflower</i> + GTE	23.01±0.19 <sup>b</sup>	10.88±0.12 <sup>c</sup>	5.17±0.13 <sup>b</sup>	2.58±0.03 <sup>b</sup>
Soya +YÇE/ <i>Soy</i> + GTE	25.49±1.00 <sup>b</sup>	11.81±0.04 <sup>b</sup>	5.82±0.12 <sup>b</sup>	2.92±0.16 <sup>b</sup>
Fındık + YÇE/ <i>Hazelnut</i> + GTE	41.49±2.11 <sup>a</sup>	19.25±0.20 <sup>a</sup>	8.95±0.29 <sup>a</sup>	4.38±0.05 <sup>a</sup>

YÇE: Yeşil çay ekstraktı, GTE: *Green tea extract*

Her sütun için farklı harflere sahip veri noktaları birbirinden önemli ölçüde farklıdır ( $P < 0.05$ ).

For each column, data points with different letters are significantly different from each other ( $P < 0.05$ ).

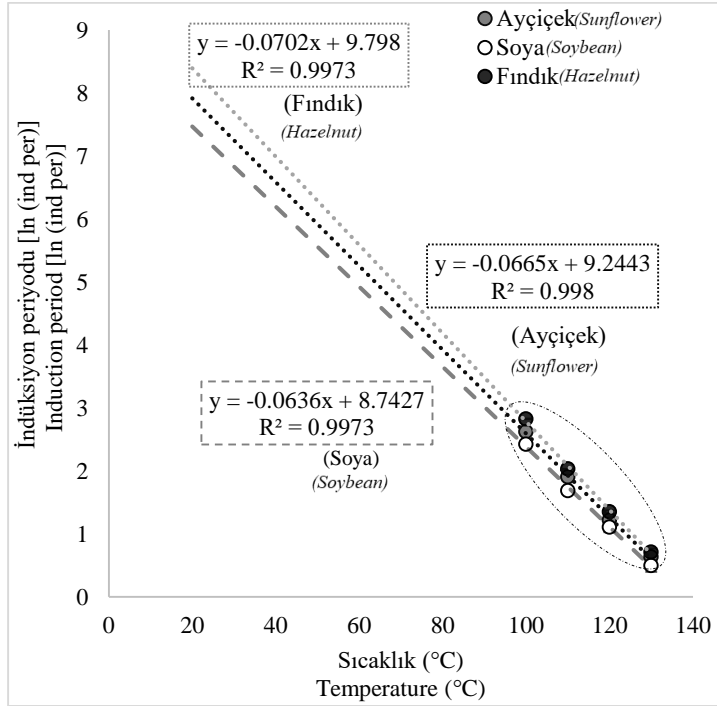
Literatür incelendiğinde, çalışmada kullanılan hava akış hızı (20 L/saat) koşullarında, ayçiçek yağı için İP 100°C'de 2 gram yağ örneği ile 11.95-12.90 saat olarak bulunmuştur (Velasco vd., 2004). Bu çalışmada ise aynı sıcaklıkta, 3 gram yağ örneği ile 13.79 saat bulunmuştur. Kaya vd. (1993), araştırmalarında 5 gram ayçiçek yağı örneğinin 100, 110 ve 120 °C'deki İP'lerini 8.95, 4.38 ve 2.21 saat bulmuştur. Diğer araştırmalarda, yine ayçiçek yağı için İP 5 gram yağ örneği ile 100, 110, 120 ve 130 °C'de sırasıyla 6.03, 2.74, 1.22 ve 0.54 saat (Upadhyay ve Mishra, 2015b) veya 2.5 gram yağ örneği ile 15.0, 7.1, 3.5 ve 2.0 saat olarak bulunmuştur (Kowalski vd., 2004). Bu çalışmada ise Kowalski vd. (2004) ile uyumlu olarak aynı sıcaklıklarda sırasıyla 13.79, 6.75, 3.40 ve 1.89 saat olarak bulunmuştur. Umeda ve Jorge (2021) 3 gram soya yağı için 110°C'de İP'yi 6.65 saat olarak raporlarken bu çalışmada 5.42 saat olarak bulunmuştur. Jebe vd. (1993) soya yağı için 110 ve 130°C'de farklı akış hızında (9 L/saat) İP'leri sırasıyla 8.18 ve 1.75 saat olarak tespit ederken, bu çalışmada kullanılan akış hızında (20 L/saat) bulunan değerler 5.42 ve 1.65 saattir. Çalışmada fındık yağının 100, 110, 120 ve 130°C'de İP'leri sırasıyla, 16.88, 7.63, 3.86 ve 2.05 saat olarak bulunmuştur ve bu değerler daha az miktarda yağ örneği (2.5 g) kullanılarak yapılan başka bir çalışmada sırasıyla, 20.41, 10.05, 5.19 ve 2.69 saatten fazla bulunmuştur (Ciemniewska-Zytkiewicz vd., 2014). Farklı örnek ağırlıklarının,

Ransimat yöntemi ile farklı İP ölçülerine sebep olduğu daha önce literatürde bildirilmiştir (Hill and Perkins, 1995; Farhoosh, 2007a). Araştırma sonuçları ile literatür arasındaki farklılıklar çalışılan örnek ağırlığından ötürü meydana gelmiş olabilir, çünkü çalışılan örnek ağırlığı oksijenle reaksiyonu etkileyen bir faktördür. Çalışmada soya yağının 100, 110 ve 120°C'de İP'leri sırasıyla, 11.30, 5.42 ve 3.04 saat olarak bulunmuştur ve bu değerler birebir aynı koşullarda Li vd. (2019) tarafından yapılan başka bir çalışmada da benzer şekilde sırasıyla, 11.80, 5.87 ve 3.07 saat olarak bulunmuştur.

Beklenildiği üzere, doğal antioksidan olarak YÇE eklenen örneklerin oksidatif stabilitesi daha yüksek bulunmuştur. Yeşil çayın antioksidan özelliği, bulundurduğu polifenollerin serbest radikalleri, demir ve bakır gibi porooksidanları bağlayarak etkisiz hale getirmesine atfedilmektedir (Senanayake, 2013). Literatürde mevcut benzer araştırmalar da, ayçiçek yağına yeşil çay polifenollerini (kateşin, epikateşin ve yeşil çay ekstraktı olarak) eklenmesinin Ransimat metoduyla induksiyon periyodunda önemli derecede bir artış meydana getirdiğini belirlemişlerdir (Gramza vd., 2006; Yin vd., 2012). Yakın zamanda, atık yemeklik yağlardan sentezlenen biyodizellere YÇE eklenmesiyle de İP'de benzer bir artış etkisi tespit edilmiştir (Bharti ve Singh, 2020).

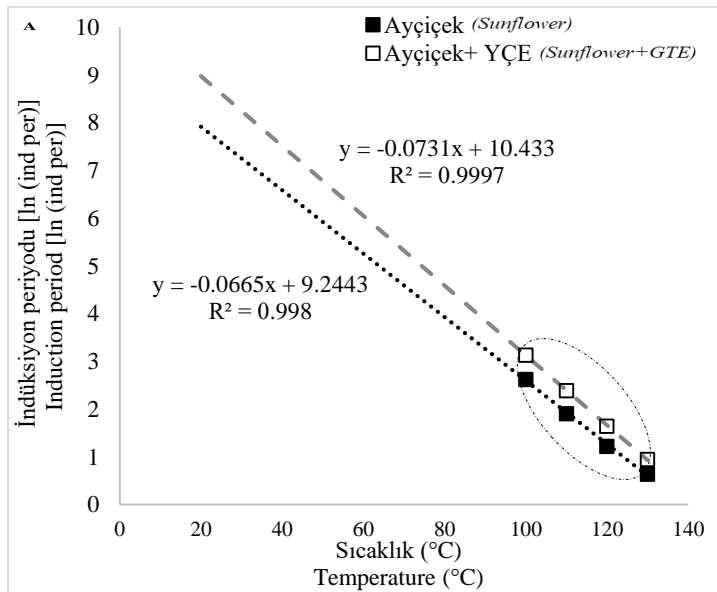
Şekil 2'de bitkisel yağlar için Ransimat cihazıyla yüksek sıcaklıklarda elde edilen YSİ verilerinin, sıcaklığa karşı doğal logaritması ve oda sıcaklığına ekstrapolasyonu görülmektedir. Şekil 3'te ise bitkisel yağlara YÇE ilavesi sonrasında grafikte

meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Çizelge 3'teki sonuçları yansıtan Şekil 2 ve 3 kullanılarak, örneklerin düşük sıcaklıklardaki İP'leri tahmin edilebilmektedir.

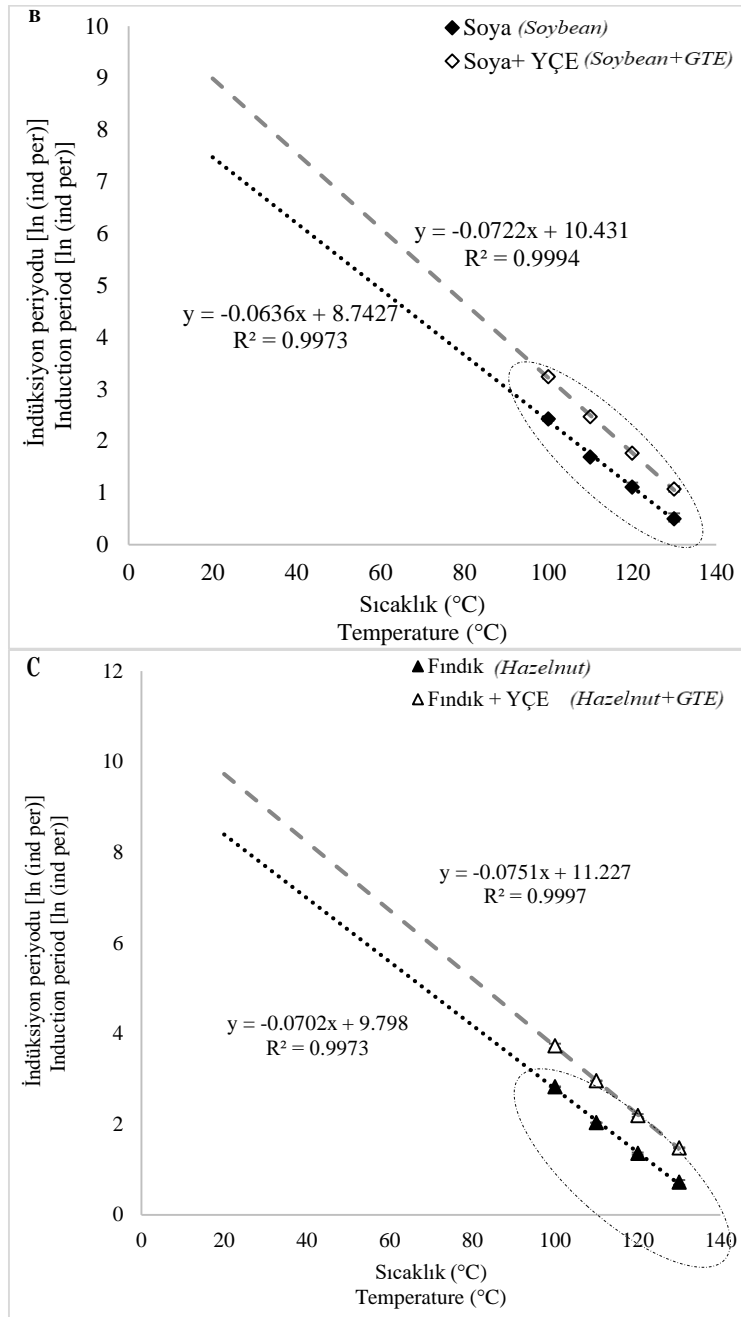


Şekil 2. Bitkisel yağların hızlandırılmış koşullardaki indüksiyon periyotlarının daha düşük sıcaklıklara ekstrapolasyonu

Figure 2. Extrapolation of induction periods of vegetable oils under accelerated conditions to lower temperatures







Şekil 3. Bitkisel yağların çay ekstraktı eklenmeden önce ve sonraki hızlandırılmış koşullardaki indüksiyon periyotlarının daha düşük sıcaklıklara ekstrapolasyonu (A. Ayçiçek yağı, B. Soya yağı, C. Fındık yağı)

Figure 3. Extrapolation of induction periods of vegetable oils under accelerated conditions to lower temperatures before and after tea extract is added (A. Sunflower oil, B. Soybean oil, C. Hazelnut oil)

İP'nin doğal logaritması ile sıcaklık arasındaki doğrusal ilişkiden hesaplanan veriler Çizelge 4'te gösterilmektedir. Oda sıcaklığındaki raf ömrünün tahminin yüksek sıcaklıklardaki verilerden ekstrapolasyonla yapılması zamandan oldukça fazla tasarruf sağlayan bir yöntem olarak kullanılsa da bu yönetime karşıt görüşler mevcuttur, çünkü Ransimat, oksidasyonu hızlandırmak için sabit bir hava akışı ve yüksek sıcaklıklar kullanarak ortam depolama koşullarından farklı bir ortamdaki İP'leri ölçmektedir. Bu sıcaklıklarda peroksidasyon mekanizmaları, düşük sıcaklıklardakilerden farklı olabilir (Mendez vd., 1996). Ayrıca, bu yaklaşım, stabilite testi, duyuusal yöntemlerle tespit edilen acılaşmanın ötesinde bir son noktaya dayanıyor olabileceğinden hatalara yol açabilir. Ayrıca, yağların yağ asidi bileşimine bağlı olarak da gerçek raf ömrünün fazla ya da eksik tahmin edilmesine neden olabilir (Kaya vd., 1993; Frankel, 2012; Upadhyay ve Mishra, 2015a). Bu hususlar dikkate alındığında, elde edilen sonuçların, normal olarak depolama koşullarında meydana gelenlerden farklı koşullar altında elde edildikleri için daha düşük sıcaklıklarda (40-60°C) ve daha uzun süre ile (21-30 gün) depolama

yapılan Schaal Fırın testi gibi diğer hızlandırılmış testlere kıyasla daha şüpheli değerlendirilmesi söz konusu olabilir. Kaya vd. (1993), yüksek sıcaklıktaki değerlerin oda sıcaklığına ekstrapolasyonu yaklaşımının, Ayçiçek yağı gibi linoleik asitçe zengin yağların raf ömrünün gerçekten daha düşük, zeytinyağı gibi oleik asitçe zengin yağlarda ise gerçekten daha yüksek tahmin edilmesine sebep olduğunu vurgulamaktadır. Önerildiği gibi, bu çalışmada ekstrapolasyon ile tahmin edilen İP, kontrol Ayçiçek, soya ve fındık yağlarında sırasıyla 3.8, 2.4 ve 6.1 ay olarak tahmin edilmiştir ve bu değerler, bitkisel yağ işleyen firma tarafından verilen Son Kullanma Tarihi (SKT)'nden oldukça düşüktür (18-24 ay). Kısacası, yağların gerçek raf ömrünü belirlemek için oda sıcaklığında depolama deneyleri atlanmamalıdır (Li vd., 2019). Ancak, bu çalışmanın amacı, yüksek sıcaklıklarda alınan İP değerleriyle ortam koşullarındaki raf ömrünün tahmininin yapıp yapılamayacağını tartışılması değil, farklı yağ asidi profiline sahip bitkisel yağların oksidatif stabilitelerinin ve doğal antioksidan varlığındaki değişimlerin tartışılmasıdır.

Çizelge 4. Ransimat testi ile değerlendirilen İP'nin doğal logaritması ile sıcaklık arasındaki doğrusal ilişkiden hesaplanan sonuçlar

Table 4. The results calculated from the linear relationship between the natural logarithm of the IP assessed by the Rancimat test and the temperature

Bitkisel yağ/ <i>Vegetable oil</i>	IP <sub>20</sub> (saat)	Q <sub>10</sub>	T <sub>C</sub> (x10 <sup>-2</sup> )
Ayçiçek/ <i>Sunflower</i>	2736.13	1.62	6.65
Soya/ <i>Soybean</i>	1755.84	1.73	6.36
Fındık/ <i>Hazelnut</i>	4420.46	1.59	7.02
Ayçiçek+ YÇE/ <i>Sunflower + GTE</i>	7871.47	1.50	7.31
Soya +YÇE/ <i>Soy + GTE</i>	7998.43	1.45	7.22
Fındık + YÇE/ <i>Hazelnut + GTE</i>	16730.69	1.36	7.51

YÇE: Yeşil çay ekstraktı, GTE: *Green tea extract*

Sıcaklık etkisinin bitkisel yağların oksidasyon hızı üzerindeki göstergesi olan Q<sub>10</sub> değerleri Çizelge 4'te gösterilmektedir. Daha önce soya yağı için Q<sub>10</sub> değeri ortalama 2.05 ve 2.18 olarak hesaplanmıştır (Farhoosh, 2007a; Farhoosh, vd. 2008). Bu çalışmada da benzer şekilde 1.73 olarak hesaplanan Q<sub>10</sub> değeri, sıcaklıktaki 10°C'lik bir artışın soya yağının İP'sini yaklaşık olarak yarıya indirdiği anlamına gelmektedir. Ayçiçek yağı için Q<sub>10</sub> değeri ise daha önce 2.0 ve 2.15 olarak

bildirilmekle beraber (Kaya vd., 1993; Farhoosh vd., 2008) bu çalışmada 1.62 olarak bulunmuştur. Fındık yağı için Q<sub>10</sub> değeri daha önce 2.05 olarak bildirilirken (Kochhar ve Henry, 2009) bu çalışmada 1.59 olarak hesaplanmıştır. Yağ numunesi örnek boyutu, hava akış hızı ve sıcaklık, Ransimat çalışmalarında Q<sub>10</sub> değerinin belirlenmesini etkileyen operasyonel parametrelerdir (Farhoosh, 2007b). Bu nedenle bu değerlerdeki farklılıklar çalışmalarda kullanılan

farklı parametrelerden kaynaklanıyor olabilir. Genel olarak, daha yüksek bir  $Q_{10}$  değeri, lipit oksidasyonu hızlandırmak için daha küçük bir sıcaklık değişikliğinin gerekli olduğu anlamına gelir (Farhoosh vd., 2008). YÇE eklenen örneklerle ait  $Q_{10}$  değerleri, YÇE eklenmemiş olan bitkisel yağlara kıyasla daha düşüktür.

Reaksiyon hız sabiti (k), indüksiyon süresinin tersi ile belirtilir, çünkü bitkisel yağların oksidasyonu, numunedeki yağ miktarına kıyasla oksijen konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle birinci dereceden bir reaksiyon olarak ele alınabilir (Tan vd., 2001; Kowalski vd., 2004). Çalışılan sıcaklıklarda bitkisel yağ örneklerinin lipit oksidasyonu için reaksiyon hız sabiti (k) değerleri Çizelge 5'te ve bitkisel yağların lipit oksidasyonu için k ve T değerleri arasındaki yarı logaritmik ilişki ise Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te gösterildiği gibi, tüm bitkisel yağlarda k ve T değerleri arasındaki yarı logaritmik ilişki, artan sıcaklıkla lipit oksidasyonu arasında doğrusal bir artış göstermiştir ( $R^2 > 0.99$ ). Sıcaklıktaki artış oksidasyon işleminin reaksiyon hızı sabitinde (k) artışa yol açar (Çizelge 5); yani bu iki değişken arasında doğrusal bir korelasyon mevcuttur

(Gülmez ve Şahin, 2019). Ancak, yüksek sıcaklıklardaki hızlandırılmış testlere dayalı olarak düşük sıcaklıklarda kinetik hız sabitlerinin tahmininin hatalara yol açabileceğini ve yalnızca yaklaşık değerler olarak kabul edilebileceğini unutmamak gerekir (Farhoosh vd., 2008).

Arrhenius denklemi, reaksiyon hız sabiti (k) ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılır (Gülmez ve Şahin, 2019). Çizelge 6, bitkisel yağlara ait Arrhenius değerleri ile hesaplanan aktivasyon enerjilerini ( $E_a$ ) göstermektedir.  $E_a$ , bir kimyasal reaksiyonun oluşması için gerekli olan minimum enerji miktarıdır. Ayçiçek yağı için bulunan  $E_a$  değeri yaklaşık 83.2 kJ/mol olup literatürde belirtilen aralıkla (86.8-90.7 kJ/mol) benzer şekildedir (Kaya vd., 1993; Kowalski vd.; 2004, Farhoosh vd., 2008). Soya yağı için bulunan  $E_a$  değeri yaklaşık 79.6 kJ/mol olup literatürde belirtilen aralıkla (78.2-92.4 kJ/mol) uyumludur (Tan vd., 2001; Kowalski vd.; 2004; Farhoosh vd., 2008). Fındık yağı için bulunan  $E_a$  değeri yaklaşık 87.8 kJ/mol olup literatürde belirtilen aralıktadır (84.7-94.8 kJ/mol) (Ciemniewska-Zytkiewicz vd., 2014; Gülmez ve Şahin, 2019).

Çizelge 5. Bitkisel yağların farklı sıcaklıklarda reaksiyon hız sabitleri (k) (saat<sup>-1</sup>)

Table 5. The reaction rate constants (k) of the vegetable oils at different temperatures (hr<sup>-1</sup>)

Bitkisel yağ/ Vegetable oil	100°C	110°C	120°C	130°C
Ayçiçek/ Sunflower	0.38	0.52	0.82	1.57
Soya/ Soybean	0.41	0.59	0.90	2.01
Fındık/ Hazelnut	0.35	0.49	0.74	1.40
Ayçiçek+ YÇE/ Sunflower + GTE	0.32	0.42	0.61	1.06
Soya +YÇE/ Soy + GTE	0.31	0.41	0.57	0.94
Fındık + YÇE/ Hazelnut + GTE	0.27	0.34	0.46	0.68

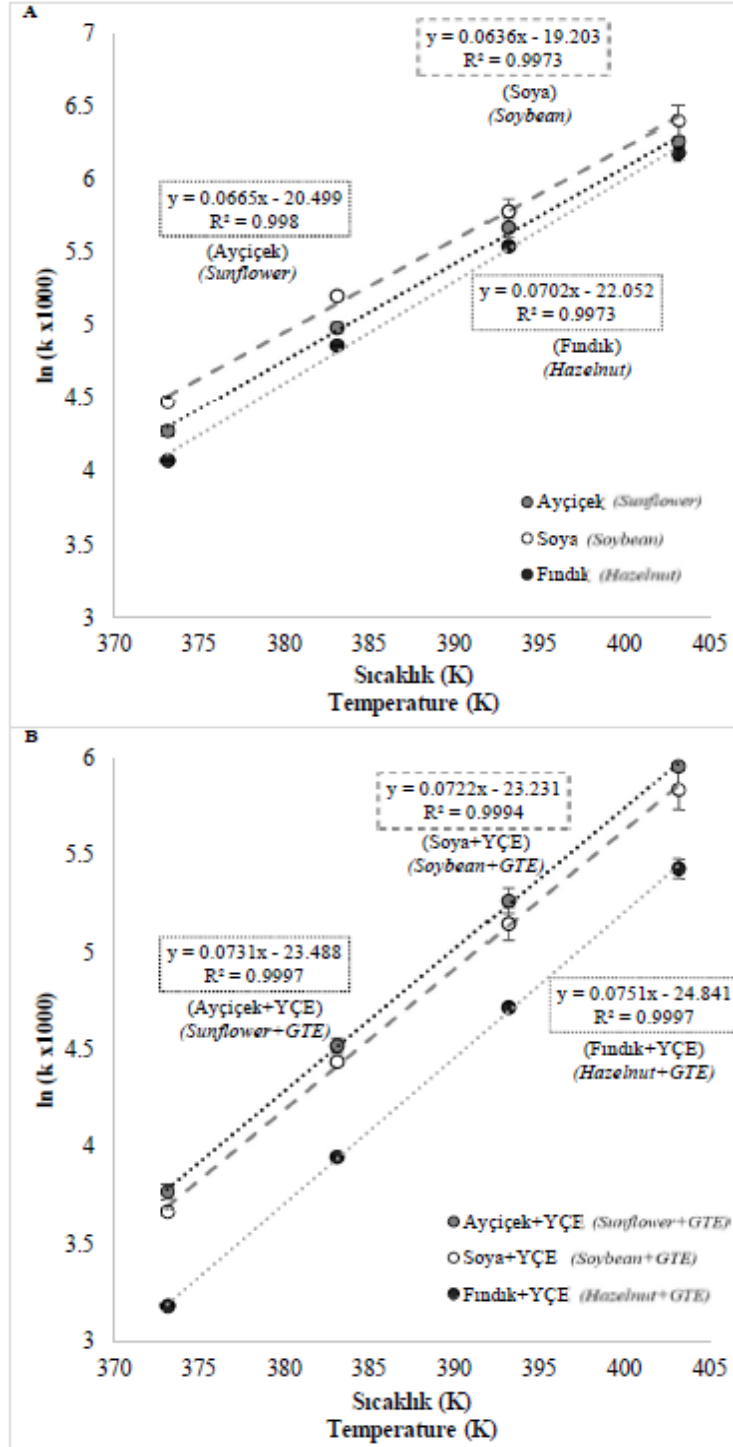
YÇE: Yeşil çay ekstraktı. GTE: Green tea extract

Çizelge 6. Arrhenius parametreleri

Table 6. Arrhenius parameters

Bitkisel yağ/ Vegetable oil	ln k= A (1/T) + B			$E_a$ (kJ/mol)
	A	B	$R^2$	
Ayçiçek/ Sunflower	-10009	31.118	0.9994	83.218
Soya/ Soybean	-9570.9	30.155	0.9988	79.575
Fındık/ Hazelnut	-10561	32.409	0.9992	87.807
Ayçiçek+ YÇE/ Sunflower + GTE	-10994	33.229	0.9999	91.407
Soya +YÇE/ Soy + GTE	-10856	32.765	1.0000	90.260
Fındık + YÇE/ Hazelnut + GTE	-11302	33.462	0.9999	93.968

YÇE: Yeşil çay ekstraktı. GTE: Green tea extract



Şekil 4. YÇE eklenmiş (A.) ve eklenmemiş (B.) bitkisel yağların lipit oksidasyonu için k ve T değerleri arasındaki yarı logaritmik ilişki.

Figure 4. Semi-logarithmic relationship between k and T values for lipid oxidation of the GTE added (A.) and pure (B.) vegetable oils.

$E_a$  değeri, bitkisel yağların doymamışlık derecesinden etkilenmektedir (Tan vd., 2001; Farhoosh vd., 2008). Yüksek oranda çoklu doymamış yağ asidi (ÇDYA) içeriğinin aktivasyon enerjisini düşürdüğü, yüksek oranda tekli doymamış yağ asidi (TDYA) ve doymuş yağ asidi (DYA) içeriklerinin ise lipit oksidasyonu aktivasyon enerjisini artırdığı bildirilmiştir (Adhvaryu vd., 2000). Benzer şekilde bu çalışmada da,  $E_a$  değeri fındık yağı > ayçiçek yağı > soya yağı olarak azalırken (Çizelge 6), ÇDYA fındık yağı < ayçiçek yağı < soya yağı olarak artmakta ve TDYA ve DYA da fındık yağı > ayçiçek yağı > soya yağı olarak azalmaktadır (Çizelge 1). Yüksek  $E_a$  değeri, lipit oksidasyonuna karşı direncin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Farhoosh vd., 2008). Bu nedenle YÇE eklenmiş bitkisel yağların aktivasyon enerjilerinin de arttığı görülmektedir.

Bitkisel yağların lipit oksidasyonu için aktifleştirilmiş kompleks teorisine ve karşılık gelen regresyon parametrelerine dayalı olarak tahmini yapılmış olan aktivasyon entalpileri ( $\Delta H^{++}$ ) ve

entropileri ( $\Delta S^{++}$ ) Çizelge 7'de verilmiştir. Belirlemenin yüksek korelasyonu ( $R^2 > 0.99$ ), aktifleştirilmiş kompleks teorisi kullanılarak lipit oksidasyonunun sıcaklığa bağımlılığını göstermektedir. Pozitif entalpi değişimi miktarı, kimyasal reaksiyonun endotermik olacağını göstermektedir. Diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar da farklı bitkisel yağların lipit oksidasyonu sırasında benzer bulgular gözlemlemiştir (Tan vd., 2001; Kowalski vd., 2004; Farhoosh vd., 2008; Gülmez ve Şahin, 2019). Ayrıca, Gülmez ve Şahin (2019)'in gallik asit ve  $\beta$ -karoten ilavesi yapılan bitkisel yağlarla yaptıkları çalışmalarına benzer şekilde, antioksidan özellikteki YÇE eklenmesi ile bitkisel yağların entalpilerinde artış meydana gelmiştir (lipit oksidasyonu yavaşlar). Pozitif entalpi ile birlikte entropinin negatif değerde olması, kendiliğinden gerçekleşmeyen reaksiyonun işaretidir. Tan vd. (2001)'in de belirttiği gibi, yüksek doymamışlık derecesine sahip bitkisel yağların entropi ve entalpileri daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 7. Bitkisel yağların lipit oksidasyonu için aktivasyon entalpileri ( $\Delta H^{++}$ ) ve entropileri ( $\Delta S^{++}$ )

Table 7. Activation enthalpies ( $\Delta H^{++}$ ) and entropies ( $\Delta S^{++}$ ) for lipid oxidation of the vegetable oils

Bitkisel yağ/ <i>Vegetable oil</i>	$\ln(k/T) = a(1/T) + b$			$\Delta H^{++}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{++}$ (J/mol K)
	a	b	$R^2$		
Ayçiçek/ <i>Sunflower</i>	-9621.3	17.249	0.9994	79.994	-54.13
Soya/ <i>Soybean</i>	-9183.2	16.287	0.9986	76.352	-62.13
Fındık/ <i>Hazelnut</i>	-10174	18.541	0.9991	84.590	-43.39
Ayçiçek+ YÇE/ <i>Sunflower + GTE</i>	-10607	19.360	0.9999	88.190	-36.58
Soya+YÇE/ <i>Soy + GTE</i>	-10468	18.896	1.0000	87.034	-40.44
Fındık + YÇE/ <i>Hazelnut + GTE</i>	-10941	19.594	0.9999	90.967	-34.64

YÇE: Yeşil çay ekstraktı. GTE: *Green tea extract*

Sonuç olarak, yeşil çay doğal bir antioksidan olarak yaygın tüketilen bitkisel yağlara doğal antioksidan olarak eklenerek yağların oksidatif stabilitelerini artırabilir. Bitkisel yağların, Ransimat yöntemiyle 100°C ve üzerindeki sıcaklıklarda hızlandırılmış şekilde elde edilen indüksiyon periyodu değerlerinin düşük sıcaklıklara ekstrapolasyonu, oda sıcaklığındaki indüksiyon periyodunun belirlenmesinde hatalara sebep olabilir. Ancak, bitkisel yağların lipit oksidasyonunun sıcaklığa bağımlılığı, Arrhenius

denklemini ve aktifleştirilmiş kompleks teorisinden mutlak reaksiyon oranları ile değerlendirilebilir.

### ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar, bu çalışmada başka kişi ya da kurum ve kuruluşlar ile bir çıkar çatışması olmadığını bildirmektedir.

### KAYNAKLAR

Adhvaryu, A. T. A. N. U., Erhan, S. Z., Liu, Z. S., Perez, J. M. (2000). Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential

- scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 364(1-2), 87-97, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00626-2.
- Anonymous. (1987). International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives. 7th ed. Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Anonymous. (1989a). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 8-53.
- Anonymous (1989b). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cc 13e-92.
- Bharti, R., Singh, B. (2020). Green tea (*Camellia assamica*) extract as an antioxidant additive to enhance the oxidation stability of biodiesel synthesized from waste cooking oil. *Fuel*, 262, 116658, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116658.
- Ciemińska-Żytkiewicz, H., Ratusz, K., Bryś, J., Reder, M., Koczoń, P. (2014). Determination of the oxidative stability of hazelnut oils by PDSC and Rancimat methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(2), 875-881, doi: 10.1007/s10973-014-3861-9.
- Farhoosh, R. (2007a). The effect of operational parameters of the Rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf-life prediction of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(3), 205-209, doi: 10.1007/s11746-006-1030-4.
- Farhoosh, R. (2007b). Shelf-life prediction of edible fats and oils using Rancimat. *Lipid technology*, 19(10), 232-234, doi: 10.1002/lite.200700073.
- Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., Sarabi, M. (2008). Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(6), 587-592, doi: 10.1002/ejlt.200800004.
- Frankel, E. N., Huang, S. W., Prior, E., Aeschbach, R. (1996). Evaluation of antioxidant activity of rosemary extracts, carnosol and carnosic acid in bulk vegetable oils and fish oil and their emulsions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72(2), 201-208, doi: 10.1002/(SICI)1097-0010(199610)72:2<201::AID-JSFA632>3.0.CO;2-Q.
- Frankel, E.N. (2012). Chapter 7 - Stability methods. In: *Lipid Oxidation*, Editor: Edwin N. Frankel, Second Edition, Woodhead Publishing, the UK, pp. 165-186, ISBN 9780953194988, doi: 10.1533/9780857097927.165.
- Gerde, J.A., Hammond, E. G., Johnson, L. A., Su, C., Wang, T., White, P. J. (2021). Soybean oil. In: *Bailey's industrial oil and fat products*, Editor: F. Shahidi, John Wiley Sons, Ltd. , pp. 1-68, ISBN: 9780471384601, doi: 10.1002/047167849X.bio041.pub2.
- Gramza, A., Khokhar, S., Yoko, S., Gliszczynska-Swiglo, A., Hes, M., Korczak, J. (2006). Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(4), 351-362, doi: 10.1002/ejlt.200500330.
- Gülmez, Ö., Şahin, S. (2019). Evaluation of oxidative stability in hazelnut oil treated with several antioxidants: Kinetics and thermodynamics studies. *LWT - Food Science and Technology*, 111, 478-483, doi: 10.1016/j.lwt.2019.05.077.
- Ivanov, D. S., Lević, J. D., Sredanović, S. A. (2010). Fatty acid composition of various soybean products. *Food and Feed Research*, 37(2), 65-70.
- Javidipour, I., Erinç, H., Baştürk, A., Tekin, A. (2017). Oxidative changes in hazelnut, olive, soybean, and sunflower oils during microwave heating. *International Journal of Food Properties*, 20(7), 1582-1592, doi: 10.1080/10942912.2016.1214963.
- Jebe, T. A., Matlock, M. G., Sleeter, R. T. (1993). Collaborative study of the oil stability index analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(11), doi: 1055-1061, 10.1007/BF02632142.
- Karabulut, I., Topcu, A., Yorulmaz, A., Tekin, A., Ozay, D. S. (2005). Effects of the industrial refining process on some properties of hazelnut

- oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(7-8), 476-480, doi: 10.1002/ejlt.200501147.
- Kaya, A., Tekin, A. R., Öner, M. D. (1993). Oxidative stability of sunflower and olive oils: comparison between a modified active oxygen method and long term storage. *LWT - Food Science and Technology*, 26(5), 464-468, doi: 10.1006/fstl.1993.1091.
- Kochhar, S. P., Henry, C. J. K. (2009). Oxidative stability and shelf-life evaluation of selected culinary oils. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60 (sup7), 289-296, doi: 10.1080/09637480903103774.
- Kowalski, B., Ratusz, K., Kowalska, D., Bekas, W. (2004). Determination of the oxidative stability of vegetable oils by differential scanning calorimetry and Rancimat measurement. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(3), 165-169, doi: 10.1002/ejlt.200300915.
- Lee, K. W., Lee, H. J., Lee, C. Y. (2002). Antioxidant activity of black tea vs. green tea. *Journal of Nutrition*, 132(4), 785-785, doi: 10.1093/jn/132.4.785.
- Li, X., Li, Y., Yang, F., Liu, R., Zhao, C., Jin, Q., Wang, X. (2019). Oxidation degree of soybean oil at induction time point under Rancimat test condition: Theoretical derivation and experimental observation. *Food Research International*, 120, 756-762, doi: 10.1016/j.foodres.2018.11.036.
- McGuire, R. G. (1992). Reporting of Objective Color Measurements. *HortScience*, 27(12), 1.
- Pike, O. A. (2001). Assessment of oxidative stability for lipids. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, (1), D2-3. 254-1255.
- Méndez, E., Sanhueza, J., Speisky, H., Valenzuela, A. (1996). Validation of the Rancimat test for the assessment of the relative stability of fish oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(8), 1033-1037, doi: 10.1007/BF02523412.
- Mildner-Szkudlarz, S., Zawirska-Wojtasiak, R., Obuchowski, W., Gośliński, M. (2009). Evaluation of antioxidant activity of green tea extract and its effect on the biscuits lipid fraction oxidative stability. *Journal of Food Science*, 74(8), S362-S370, doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01313.x.
- Nikolova, K., Eftimov, T., Perifanova, M., Brabant, D. (2012). Quick fluorescence method for the distinguishing of vegetable oils. *Journal of Food Science and Engineering*, 2, 674-684.
- Senanayake, S. N. (2013). Green tea extract: Chemistry, antioxidant properties and food applications—A review. *Journal of Functional Foods*, 5(4), 1529-1541, doi: 10.1016/j.jff.2013.08.011.
- Tan, C. P., Man, Y. C., Selamat, J., Yusoff, M. S. A. (2001). Application of Arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by isothermal differential scanning calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(11), 1133-1138, doi: 10.1007/s11746-001-0401-1.
- Tzima, K., Brunton, N. P., Choudhary, A., Rai, D. K. (2020). Chapter 10- Potential Applications of Polyphenols from Herbs and Spices in Dairy Products as Natural Antioxidants. In: Herbs, Spices and Medicinal Plants: Processing, Health Benefits and Safety, Editors: Hossain, M.B., Brunton, N.P., Rai, D.K., John Wiley Sons Ltd, pp. 283-299, ISBN 9781119036616, doi: 10.1002/9781119036685.ch10.
- Umeda, W. M., Jorge, N. (2021). Oxidative stability of soybean oil added of purple onion (*Allium cepa* L.) peel extract during accelerated storage conditions. *Food Control*, 127, 108130, doi: 10.1016/j.foodcont.2021.108130.
- Upadhyay, R., Mishra, H. N. (2015). Predictive modeling for shelf life estimation of sunflower oil blended with oleoresin rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and ascorbyl palmitate at low and high temperatures. *LWT - Food Science and Technology*, 60(1), 42-49, doi: 10.1016/j.lwt.2014.09.029.
- Upadhyay, R., Mishra, H. N. (2015). Multivariate analysis for kinetic modeling of oxidative stability and shelf life estimation of sunflower oil blended with sage (*Salvia officinalis*) extract under Rancimat conditions. *Food and Bioprocess Technology*, 8(4), 801-810, doi: 10.1007/s11947-014-1446-z.
- Velasco, J., Andersen, M. L., Skibsted, L. H. (2004). Evaluation of oxidative stability of

vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 85(4), 623-632, doi: 10.1016/j.foodchem.2003.07.020.

Yang, Y., Song, X., Sui, X., Qi, B., Wang, Z., Li, Y., Jiang, L. (2016). Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil oxidative stability. *Industrial Crops and Products*, 80, 141-147, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.11.044.

Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M. (2001). Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(11), 752-767, doi: 10.1002/1438-9312(200111)103:11<752::AID-EJLT752>3.0.CO;2-0.

Yin, J. I. E., Becker, E. M., Andersen, M. L., Skibsted, L. H. (2012). Green tea extract as food antioxidant. Synergism and antagonism with  $\alpha$ -tocopherol in vegetable oils and their colloidal systems. *Food Chemistry*, 135(4), 2195-2202, doi: 10.1016/j.foodchem.2012.07.025.

Zhao, C. N., Tang, G. Y., Cao, S. Y., Xu, X. Y., Gan, R. Y., Liu, Q., Mao, Q.Q., Shang, A. Li, H. B. (2019). Phenolic profiles and antioxidant activities of 30 tea infusions from green, black, oolong, white, yellow and dark teas. *Antioxidants*, 8(7), 215, doi: 10.3390/antiox8070215.